



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Densità elettronica nell’atomo di elio: approccio  
perturbativo e funzionale densità di Thomas-Fermi

Relatore

Prof. Luca Salasnich

Correlatore

Prof.ssa Cinzia Sada

Laureando

Lorenzo Frigato

Anno Accademico 2022/2023



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Risultati sperimentali per lo stato fondamentale dell'atomo di Elio</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Problema dell'atomo di Elio</b>	<b>7</b>
3.1	Generalità sul problema dell'atomo di Elio . . . . .	7
3.2	Approssimazione di elettroni indipendenti . . . . .	8
3.3	Stato fondamentale dell'atomo di Elio . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Approccio perturbativo per il calcolo dell'energia dello stato fondamentale</b>	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>Funzionale densità Thomas-Fermi</b>	<b>13</b>
5.1	Metodo variazionale . . . . .	13
5.2	Gas di Fermi per elettroni non interagenti . . . . .	14
5.3	Funzionale di Thomas-Fermi . . . . .	15
5.4	Atomo di Thomas-Fermi . . . . .	17
5.5	Calcolo numerico densità elettronica tramite Thomas Fermi . . . . .	19
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>23</b>
	<b>Appendice A</b>	<b>25</b>



# 1 Introduzione

One thought [spectra are] marvelous, but it is not possible to make progress there. Just as if you have the wing of a butterfly then certainly it is very regular with the colors and so on, but nobody thought that one could get the basis of biology from the coloring of the wing of a butterfly.

Niels Bohr

Il progresso e lo sviluppo della fisica dipendono indissolubilmente dall'interpretazione, attraverso un opportuno modello teorico, dei dati sperimentali: tutto (o quasi) risiede perciò nella bravura e nell'originalità del fisico che, tramite un opportuno formalismo matematico, deve riuscire a sviluppare una teoria che permetta non solo di spiegare, ma anche di prevedere, i risultati sperimentali. In questo la meccanica quantistica non fa eccezione, ed è anch'essa indissolubilmente legata ai risultati, apparentemente paradossali, degli esperimenti.

Verso la fine dell'800<sup>[1]</sup> la meccanica classica, fondata da Isaac Newton con la pubblicazione nel 1687 dei *Principia*, subì un'inaspettata battuta d'arresto. L'impossibilità di risolvere, tramite essa, il problema del corpo nero, creava diversi problemi alla pretesa di generalità della teoria. La speranza di una teoria universale che la comunità scientifica riponeva in essa sarebbe stata destinata a vacillare, per poi a crollare definitivamente, con la scoperta e lo studio di nuovi fenomeni fisici. Tra i tanti si ricordano la scoperta della radioattività naturale (ad opera di Becquerel nel 1896), lo studio dell'effetto fotoelettrico ed inoltre la corretta interpretazione particellare dell'elettrone da parte di Thompson nel 1896 e dello studio di scattering di particelle  $\alpha$  da parte di Rutherford, che diedero inizio alla formulazione dei primi modelli atomici. L'interpretazione classica di questi fenomeni creava delle notevoli difficoltà, sia teoriche che sperimentali, che furono superate definitivamente con l'introduzione della meccanica quantistica.

Il primo a muoversi in questa direzione fu Planck che, il 14 dicembre del 1900, comunicò di aver risolto il problema del corpo nero (che definì "il più duro lavoro della mia vita"). La soluzione di Planck era ancora di carattere classico, ma introduceva una prima quantizzazione dell'energia: ipotizzò, infatti, che gli scambi di radiazione tra gli oscillatori armonici componenti la cavità del corpo nero potessero essere solamente multipli di una nuova costante fondamentale,  $h$ . Einstein, sfruttando questa idea, realizzò che era necessario quantizzare anche il campo elettromagnetico, riuscendo così a fornire una soddisfacente spiegazione teorica per l'effetto fotoelettrico nel 1905 e, un anno dopo, a fornire una prima spiegazione alle anomalie dei calori specifici. Ciò che però diede la spinta decisiva verso una formulazione teorica della meccanica quantistica fu lo studio degli spettri atomici e i conseguenti tentativi di formulazione di modelli atomici in grado di spiegare tali spettri.

Lo studio della luce e degli spettri prodotti dagli atomi iniziò però ben prima del '900: il primo a interessarsene in tempi moderni fu Newton, che può essere definito a tutti gli effetti il fondatore dell'analisi spettrale. Benché i suoi strumenti non avessero la risoluzione necessaria per individuare le linee spettrali atomiche, egli già si interrogava sull'origine dinamica degli spettri, postulando che dovesse essere dovuta in qualche modo alla vibrazione delle componenti del corpo. Con il passare dei secoli, si iniziarono ad osservare spettri atomici, in emissione ed in assorbimento, arrivando addirittura ad avere i dati sperimentali e la precisione necessaria per identificare il sodio all'interno dell'atmosfera solare, aprendo così un nuovo campo di studi per la astrofisica. Nondimeno, nonostante la grande mole di dati sperimentali, non esisteva una teoria atomica in grado di spiegare l'origine di questi spettri; si potevano al massimo trovare delle leggi spettrali empiriche, che descrivessero l'andamento delle linee spettrali. Di queste, la formula di Balmer per l'atomo di idrogeno ricoprì un ruolo fondamentale nello sviluppo della prima teoria quantistica dell'atomo di idrogeno da parte di Niels Bohr.

Nel 1913 Bohr propose la sua teoria sull'atomo di idrogeno. Numerosi ingegnosi tentativi classici erano stati fatti fino ad allora per spiegare l'apparentemente inspiegabile stabilità dei nuclei ato-

<sup>1</sup>Questo capitolo è frutto della rielaborazione personale <sup>[1]</sup> basata sul libro *A. Pais, Inward Bound* <sup>[2]</sup> con il fine di offrire una panoramica storica ai problemi fisici trattati in questo elaborato.

mici e l'emissione delle righe spettrali. Con l'avanzamento delle scoperte sperimentali e la scoperta dell'elettrone e del nucleo atomico, divenne chiaro che l'atomo doveva essere composto da un nucleo di carica positiva intorno a cui orbitavano gli elettroni. La meccanica classica però non riusciva a spiegarsi tutto ciò. Venuto casualmente a conoscenza della formula di Balmer durante una conversazione con un collega danese, Niels Bohr, già da tempo impegnato nello studio di modelli atomici per atomi non eccitati sulla falsa riga delle precedenti teorie atomiche di Rutherford, formulò due postulati tramite i quali derivò un modello atomico che non solo riproduceva la formula di Balmer ma permetteva inoltre di spiegare la stabilità dell'atomo di idrogeno. Il primo assumeva che l'equilibrio dinamico dei sistemi negli stati stazionari poteva essere discusso tramite la meccanica classica, mentre il passaggio dei sistemi tra due diversi stati stazionari non poteva essere trattato con la vecchia teoria. Il secondo affermava che quest'ultimo processo è seguito dall'emissione (o dall'assorbimento) di fotoni la cui frequenza è legata all'energia emessa (o assorbita) secondo la teoria di Planck. Da ciò Bohr derivò che il momento angolare dell'elettrone dovesse essere anch'esso quantizzato e multiplo di  $h$ .

Nonostante il grande successo della teoria di Bohr per l'atomo di idrogeno, l'applicazione di tale teoria a sistemi più complessi come l'atomo di elio neutro falliva come le precedenti teorie classiche. Per riuscire a risolvere teoricamente problemi quantistici a molti corpi si dovette aspettare una formalizzazione matematica accurata e generale della nuova teoria, cosa che avvenne in poco meno di un anno, dal 1925 al 1926, ad opera di Heisenberg (e poi Born e Jordan) e Schrödinger, che sancì la fine della vecchia meccanica quantistica e la nascita della meccanica quantistica moderna.

Partendo ancora una volta dalle regole spettroscopiche per l'atomo di idrogeno, Heisenberg postulò, in analogia con la meccanica classica, la forma che dovevano avere le osservabili quantistiche e le regole che esse dovevano rispettare in modo che fossero in grado di riprodurre le transizioni energetiche dell'atomo di idrogeno. Infatti, la somma di due frequenze permesse non sempre, come in meccanica classica, produceva un'altra frequenza appartenente allo spettro: un qualsiasi formalismo matematico autoconsistente adottato per la nuova meccanica doveva giustificare in maniera naturale tale fenomeno. Grazie al nuovo formalismo matematico, la cui algebra risultò essere la familiare algebra delle matrici, fu possibile derivare lo spettro di un oscillatore armonico quantistico e, grazie ai successivi lavori in collaborazione con Born e Jordan ed ai contributi di Dirac, si fondarono le basi della meccanica delle matrici, con l'introduzione delle relazioni di commutazione, la trattazione della teoria delle perturbazioni e lo studio di sistemi degeneri. Un primo immediato successo della nuova meccanica fu la derivazione tramite essa da parte di Pauli, nel 1926, dello spettro discreto dell'atomo di idrogeno.

Nonostante i successi della nuova teoria, essa sembrava ancora molto poco incline ad una interpretazione fisica, ed era inoltre di difficile manipolazione. La soluzione arrivò il 27 gennaio del 1926 ad opera di Schrödinger, con la pubblicazione del primo di una serie di articoli su una nuova formulazione della meccanica quantistica, ossia la cosiddetta meccanica ondulatoria. Tramite essa, Schrödinger riuscì a derivare non solo lo spettro discreto, ma pure quello continuo dell'atomo di idrogeno e a dimostrare l'equivalenza matematica tra le due nuove teorie quantistiche. Sebbene ci sarebbe voluto ancora del tempo per giustificare opportunamente dal punto di vista matematico il formalismo della nuova meccanica, le fondamenta della teoria erano state gettate.

Negli anni successivi il successo straordinario della nuova teoria divenne evidente a tutti: non solo permetteva di spiegare lo spettro dell'atomo di idrogeno, ma, con l'introduzione dello spin e del principio di esclusione di Pauli, fu possibile studiare atomi a più elettroni in maniera esaustiva. Le applicazioni della nuova teoria inoltre non si fermarono qui: essa trovò applicazioni, grazie a successive generalizzazioni ed alla scoperta di nuovi risultati teorici, alla fisica nucleare e sub-nucleare -portando alla formulazione del modello standard- nonché allo studio della materia, ed in particolare dei cristalli e delle loro proprietà, su cui si basa buona parte della moderna tecnologia.

In questo elaborato si vuole andare oltre i primi risultati della nuova teoria quantistica e approfondire ed applicare differenti approcci teorici per risolvere un problema quantistico a molti corpi: in particolare, si vuole stimare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di Elio, il più semplice

sistema quantistico atomico dopo l'atomo di idrogeno, ma non per questo di banale descrizione. Numerosi approcci teorici sono stati proposti nel corso degli anni, e la principale difficoltà è data dall'impossibilità di risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger per tale sistema. Ciò fa tendere essenzialmente verso due tipi di approccio: o l'applicazione di approssimazioni sensate, in modo da ricavarci una forma esplicita delle soluzioni, oppure il ricorso al calcolo numerico tramite metodi iterativi. I risultati teorici ottenuti verranno poi confrontati con i risultati sperimentali, al fine di testare la capacità della teoria di riprodurre i risultati degli esperimenti. Si partirà, quindi, da una semplice approssimazione di elettroni indipendenti, trovando autofunzioni e stimando l'energia per lo stato fondamentale, per poi passare ad una prima correzione al valore ottenuto tramite un approccio perturbativo. Infine, si utilizzerà un metodo più sofisticato, ovvero si utilizzerà il funzionale densità di Thomas-Fermi per ottenere numericamente un profilo di densità elettronica per lo stato fondamentale, da cui poi stimare l'energia.

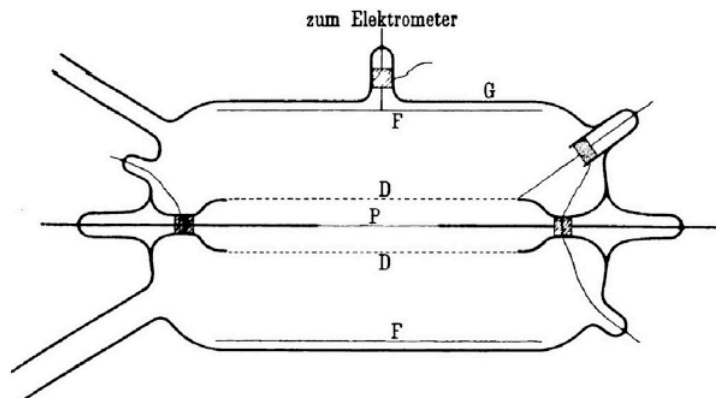




## 2 Risultati sperimentali per lo stato fondamentale dell'atomo di Elio

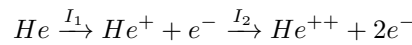
Come già detto, l'atomo di Elio è il più semplice atomo a molti elettroni possibile ed in quanto tale ha sempre richiamato verso di sé grande interesse sperimentale. Infatti, si è rivelato un eccellente laboratorio per testare sperimentalmente nuove teorie fisiche e per sviluppare o migliorare metodi computazionali atti a descrivere atomi più complessi. Non solo, come già accennato, è servito da punto di partenza per andare oltre la vecchia teoria quantistica di Bohr, ma ancora oggi, ad esempio, risulta di interesse sperimentale per la determinazione del valore della costante di struttura fine  $\alpha$ , che è il più importante parametro nella Quantum ElectroDynamics (QED), oltre che ad essere un test vero e proprio per le previsioni sugli stati legati della QED [3]. Inoltre, grazie allo studio di atomi esotici come  $\mu - He$  e al confronto con il normale  $e - He$  si può determinare la differenza del raggio di carica nucleare, che si spera possa dare informazioni sul raggio di carica del protone, un altro problema irrisolto della fisica [3]. Ad oggi l'Elio è inoltre molto investigato in astofisica e astronomia, in quanto principale prodotto delle radiazioni termonucleari nelle stelle e secondo elemento più abbondante nell'universo.

Nonostante ciò, fin dalla sua scoperta nello spettro solare nel 1868, l'Elio è sempre risultato un elemento problematico. Al contrario di molti altri atomi, nonostante il suo spettro fosse conosciuto e le lunghezze d'onda relative tabulate, non si conosceva la posizione in energia dello stato fondamentale [4]. Erano invece conosciute due serie di linee spettrali, che all'inizio furono identificate come appartenenti a due elementi diversi, l'ortoelio ed il paraelio (nomi ancora utilizzati per distinguere gli stati in singoletto da quelli in tripletto di spin). Partendo da queste due serie, nel 1911, Franck ed Hertz [4] furono i primi che si proposero di misurare l'energia di ionizzazione (che al tempo era sconosciuta) dell'Elio tramite collisioni con elettroni lenti che, per scattering Compton, avrebbero dovuto ionizzare il gas posto all'interno di una camera da vuoto (G) (si fa riferimento allo schema dell'apparato sperimentale della Fig.1). Gli elettroni erano prodotti per mezzo di un filamento metallico scaldato (P), ed erano accelerati da una griglia metallica portata ad un potenziale scelto dalla sperimentatore (D). Gli elettroni così accelerati collidevano con il gas, producendo ioni ed elettroni secondari, che venivano raccolti da una griglia (F), portata anch'essa a un potenziale noto in modo da raccogliere solo gli ioni positivi. Uno schema dell'apparato sperimentale è riportato nella Fig. 1. Aumentando il potenziale di accelerazione e quindi l'energia cinetica fornita agli elettroni per la ionizzazione, e confrontando ciò con la corrente ionica rilevata nella griglia di raccolta, una volta rilevato un improvviso aumento della corrente, si poteva essere certi di aver raggiunto il potenziale di (prima) ionizzazione: gli elettroni avevano abbastanza energia da ionizzare il gas e quindi produrre ioni ed elettroni in quantità molto maggiori che a potenziali minori. I livelli energetici e le transizioni permesse oggi conosciute sono raffigurate nella Fig. 2.



**Figura 1:** Apparato sperimentale usato da Franck ed Hertz nel 1911. Figura tratta da [4].

La difficoltà sperimentale, allora come oggi, oltre a distinguere e riuscire a raccogliere gli elettroni ionizzanti e gli ioni, è che l'Elio presenta due stati metastabili [3] [4], ovvero sia (in notazione spettroscopica) il  $2^1S_0$  che ha una vita media  $\tau \approx 20 \text{ ms}$  ed il  $2^3S_1$  che invece presenta  $\tau \approx 7800 \text{ s}$ , le cui transizioni allo stato fondamentale sono spin proibite. Lo stato  $2^1S_0$  invece può decadere nello stato fondamentale generando della radiazione nell'ultravioletto, che può portare alla produzione di fotoelettroni dalla griglia di raccolta. L'apparato sperimentale può quindi essere migliorato, per raccogliere separatamente o distinguere questi fotoelettroni dagli ioni ed elettroni prodotti dalla ionizzazione [4]. Al tempo queste proprietà dell'atomo di Elio non erano note, e quindi l'interpretazione dei dati sperimentali ottenuti risultava spesso erronea: ad esempio, nel 1911, credendo di misurare il potenziale di prima ionizzazione, Franck ed Hertz misurarono invece l'energia degli stati eccitati. Con la nuova teoria di Bohr nel 1913 per l'atomo di idrogeno, risultò chiaro che le transizioni energetiche tra i vari stati da parte degli elettroni, e le rispettive lunghezze d'onda dei fotoni emessi, erano collegate tra di loro ed in particolare collegate all'energia degli stati legati. Pertanto risultò chiaro che la misura dell'energia di prima e seconda ionizzazione dell'atomo di Elio avrebbe riprodotto indirettamente una misura dell'energia dello stato fondamentale [3] [4]. Infatti:



dove  $I_1$  e  $I_2$  sono rispettivamente le energie di prima e seconda ionizzazione, da cui si ricava che

$$E_0 = -(I_1 + I_2)$$

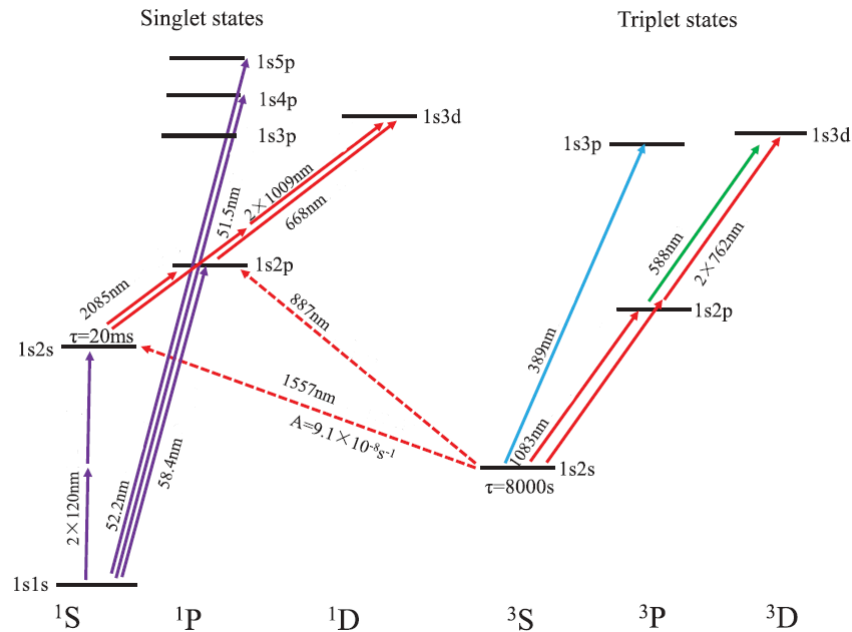
L'avanzare delle tecnologie e della conoscenza della meccanica quantistica (ad esempio l'introduzione delle regole di selezione) permise sofisticazioni ulteriori e quindi migliori risultati sperimentali. Ad oggi, i migliori risultati sperimentali tabulati nel "Basic Atomic Spectroscopy Data" del "National Institute of Standards and Technology" [5] riportano

$$I_1 = 24.587387 \text{ eV}$$

$$I_2 = 54.417760 \text{ eV}$$

ovvero un valore per l'energia dello stato fondamentale pari a

$$E_0^{SPER} = -79,005147 \text{ eV} \approx -79,00 \text{ eV}$$



**Figura 2:** Principali stati energetici e transizioni permesse nell'atomo di Elio. La figura è stata tratta da [3].

### 3 Problema dell'atomo di Elio

#### 3.1 Generalità sul problema dell'atomo di Elio

Si consideri un atomo di  ${}^4\text{He}$ . Attorno al nucleo di carica  $Z = +2e$ , formato da due protoni e due neutroni, orbiteranno quindi due elettroni, ciascuno di carica  $-e$ . Si consideri un sistema di riferimento inerziale (ad esempio il sistema di riferimento offerto dal laboratorio, Fig. 3): si definisce  $\vec{R}$  il vettore posizione del nucleo,  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$  i vettori posizione dei due elettroni. L'hamiltoniana non relativistica del sistema è quindi data da [1, 6]

$$H = T + U + V = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{R_M}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1N}} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2N}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1)$$

dove  $M$  è la massa del nucleo,  $m_1 = m_2 = m$  sono le masse degli elettroni,  $r_{1N} = |\vec{r}_1 - \vec{R}|$ ,  $r_{2N} = |\vec{r}_2 - \vec{R}|$  ed  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . L'hamiltoniana è formata da tre termini principali: un termine cinetico  $T$ , che racchiude il contributo all'energia dell'energia cinetica del nucleo e dei due elettroni, un termine che racchiude l'interazione nucleo-elettroni, che si conviene di indicare con  $U$ , ed infine un termine - che si conviene di denotare con  $V$  - che racchiude il contributo di interazione elettrone-elettrone. Per risolvere l'equazione di Schrödinger relativa ad  $H$  (espressa nella sua forma completa nell'equazione (1)), dal momento che se si trascura il termine  $V$  si trova l'hamiltoniana di un problema di campo centrale, conviene riscrivere l'hamiltoniana nel sistema di riferimento del centro di massa del sistema (Fig. 4) [1, 6, 7]. Dal momento che  $M \gg m$ , il centro di massa coincide con il nucleo dell'atomo in tale approssimazione. Si trascurano inoltre le correzioni di struttura fine. Si può quindi scrivere

$$H = T + U + V = -\frac{\hbar^2}{2m_{tot}}\nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M}\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (2)$$

dove  $m_{tot} = M + 2m$  è la massa totale del sistema, mentre  $\mu = 2mM/(2m + M) \approx m$  è la massa ridotta del sistema, che coincide in prima approssimazione con la massa dell'elettrone. In questo caso invece,  $\vec{r}_i$   $i=1,2$  è il vettore posizione dell'elettrone  $i$ -esimo rispetto al nucleo,  $\vec{R}_{CM}$  è il vettore posizione del centro di massa ed  $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  è il vettore posizione dell'elettrone 2 rispetto all'elettrone 1. Dal momento che  $M \gg m$  e  $M \gg \mu$ , è possibile trascurare il termine di polarizzazione di massa [1, 6, 7], in quanto il suo contributo all'energia è marginale in confronto agli altri termini dell'hamiltoniana. Si può dunque scrivere l'equazione di Schrödinger come

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_{tot}}\nabla_{R_{CM}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi(\vec{R}_{CM}, \vec{x}, \vec{\sigma}) = E_{tot}\psi(\vec{R}_{CM}, \vec{x}, \vec{\sigma}) \quad (3)$$

in cui si definiscono le coordinate generalizzate di posizione  $\vec{x} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  e di spin  $\vec{\sigma} = (\vec{s}_1, \vec{s}_2)$ . Siccome ogni termine dell'hamiltoniana nell'equazione (3) dipende solamente da  $\vec{R}_{CM}$  o da  $\vec{x}$ , e mai da entrambi contemporaneamente, l'equazione di Schrödinger (3) è un'equazione a variabili separabili. Una soluzione può essere cercata fattorizzando la funzione d'onda totale, dividendo la dinamica del nucleo da quella degli elettroni, ovvero cercando una soluzione del tipo [1, 6, 7]

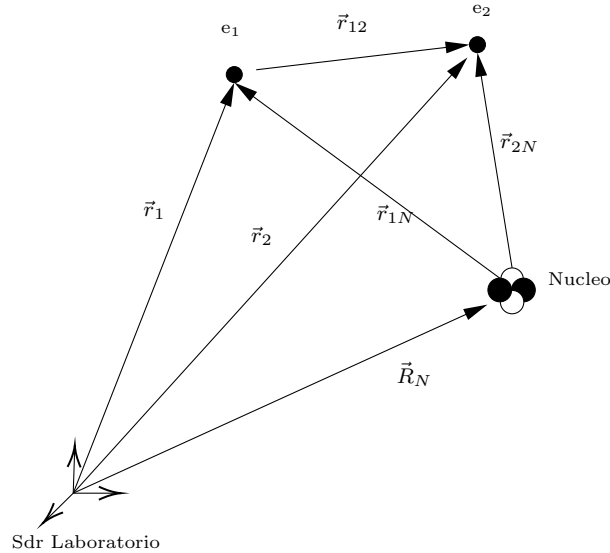
$$\psi(\vec{R}_{CM}, \vec{x}, \vec{\sigma}) = \phi(\vec{R}_{CM})\psi(\vec{x}, \vec{\sigma}) \quad (4)$$

Di conseguenza si ottiene

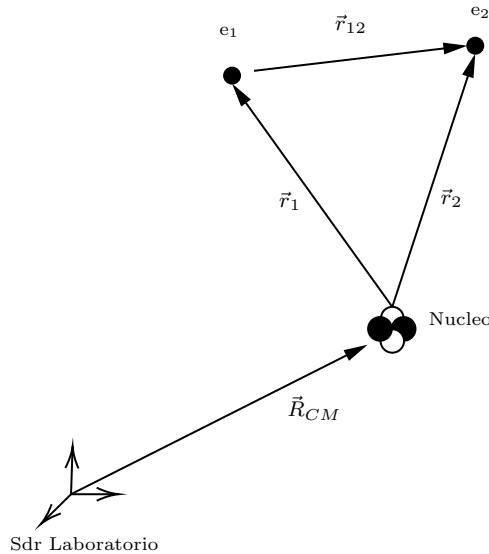
$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_{tot}}\nabla_{R_{CM}}^2\phi(\vec{R}_{CM}) = E_{CM}\phi(\vec{R}_{CM}) \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{r_2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi(\vec{x}, \vec{\sigma}) = E\psi(\vec{x}, \vec{\sigma}) \\ E + E_{CM} = E_{tot} \end{cases} \quad (5)$$

L'equazione agli autovalori per il nucleo corrisponde all'equazione agli autovalori per una particella libera. Considerando che le soluzioni per tale problema sono note, in questo caso ci si concentra sull'equazione agli autovalori per gli elettroni. Questo perché il termine cinetico del centro di massa esprime una traslazione rigida dell'atomo e non riguarda invece l'energia intrinseca del

sistema, ovvero ciò che si vuole determinare. L'equazione agli autovalori per gli elettroni descrive la dinamica di un sistema di due fermioni: pertanto dovrà essere antisimmetrica rispetto allo scambio di particelle per il principio di esclusione di Pauli. Poiché l'interesse ricade sullo stato fondamentale dell'atomo di Elio, si tratta fin da subito questo caso particolare.



**Figura 3:** Sistema di riferimento del laboratorio



**Figura 4:** Sistema di riferimento del centro di massa

### 3.2 Approssimazione di elettroni indipendenti

Per trovare una prima approssimazione delle autofunzioni dell'atomo di Elio per lo stato fondamentale, se si trascura il termine di interazione elettrone-elettrone si può notare che l'equazione (5) può essere riscritta -dal momento che essa dipende solo dalle coordinate dell'elettrone 1 o dell'elettrone 2 separatamente- come [1](#), [6](#), [7](#)

$$H = H_{01} + H_{02} + V = H_0 + V \quad (6)$$

dove

$$H_{0i} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_i}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad i = 1, 2$$

è un'hamiltoniana di un atomo idrogenoide con  $Z = 2$ . Come prima approssimazione è possibile trascurare il termine  $V$  di interazione coulombiana elettrone-elettrone, considerando solo  $H_0$  [1, 6, 7]. Tale approssimazione permette di descrivere il sistema come un problema di campo centrale, in cui gli elettroni orbitano indipendentemente l'uno dall'altro risentendo del potenziale centrale prodotto dal nucleo. Dal momento che  $H_0$  è somma di due hamiltoniane indipendenti tra di loro, che agiscono su coordinate diverse, si può cercare una soluzione fattorizzata dell'equazione di Schrödinger, ovvero una soluzione del tipo

$$\psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) = \psi_{01}(\vec{r}_1, \vec{s}_1)\psi_{02}(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \quad (7)$$

dove le  $\psi_{0i}$  sono autofunzioni idrogenoidi. Queste ultime sono ben conosciute, dal momento che il problema dell'atomo di idrogeno è risolvibile analiticamente. Esse allora risolveranno separatamente le equazioni di Schrödinger

$$H_{0i}\psi_{0i}(\vec{r}_i, \vec{s}_i) = E_i^{(0)}\psi_{0i}(\vec{r}_i, \vec{s}_i) \quad i = 1, 2$$

in modo tale che il prodotto fra le due è soluzione dell'equazione agli autovalori per  $H_0$ , e dove

$$E_i^0 = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(2\alpha)^2}{n_i^2} \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

sono gli autovalori dell'energia per un atomo idrogenoide (dove  $\alpha$  è la costante di struttura fine). L'energia totale sarà dunque data, in un'approssimazione di ordine zero, da

$$E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} = -\frac{1}{2}\mu c^2 (2\alpha)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1, n_2 = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Si è pertanto in grado di trovare in modo esatto un set di autofunzioni  $\{\psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma})\}$  corrispondenti agli autovalori  $E^{(0)}$  di  $H_0$ .

### 3.3 Stato fondamentale dell'atomo di Elio

Per poter avere un'autofunzione completa per l'atomo di Elio, va scritta anche un'autofunzione di spin [1, 6, 7]. Si nota che la funzione d'onda elettronica è fattorizzabile in una autofunzione spaziale ed in una autofunzione di spin

$$\psi(\vec{x}, \vec{\sigma}) = \psi(\vec{x})\chi(\vec{\sigma}) \quad (9)$$

Si cercano quindi funzioni  $\chi$  che siano autofunzioni simultanee degli operatori  $S^2$  e  $S_z$ . Tali autofunzioni è possibile costruirle a partire dalle autofunzioni di spin per la singola particella [1, 6, 7]. Esse dovranno poi essere combinate con le autofunzioni spaziali in modo da produrre una autofunzione  $\psi(\vec{x}, \vec{\sigma})$  antisimmetrica. Dal momento che (in approssimazione di elettroni indipendenti) nello stato fondamentale  $l = 0$  ed  $m = 0$ , si ha simmetria sferica delle autofunzioni spaziali le uniche autofunzioni di spin ammesse sono autofunzioni antisimmetriche. Definendo  $\alpha$  e  $\beta$  le autofunzioni di spin di singolo elettrone tali per cui

$$\alpha(\vec{s}_i) = \uparrow$$

$$\beta(\vec{s}_i) = \downarrow \quad i = 1, 2$$

allora una autofunzione di spin possibile è quella corrispondente ad uno stato di singoletto

$$\chi(\vec{\sigma}) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} \quad (10)$$

ed è antisimmetrica [1, 6, 7]. Per la parte spaziale, come visto nell'eq. (7), le autofunzioni sono quelle idrogenoidi. Esse sono esprimibili in coordinate sferiche come

$$\psi_{0i}(\vec{r}_i) = R_{n,i}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

dove  $Y_l^m(\theta, \phi)$  sono le armoniche sferiche ed  $R_{n,l}(r)$  sono le autofunzioni radiali per l'atomo di idrogeno. In approssimazione di elettroni indipendenti allora, ricordando l'eq. (7) e le eq. (9-10), per  $n = 1, l = 0, m = 0$  - ovvero per lo stato fondamentale - l'autofunzione elettronica all'ordine zero è data da

$$\psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) = \psi_{01}(\vec{r}_1)\psi_{02}(\vec{r}_2)\chi(\vec{\sigma}) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \frac{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}} e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}} \quad (12)$$

con  $Z = 2$  e dove  $a_0$  è il raggio di Bohr. Si noti che l'autofunzione è già normalizzata. L'energia dello stato fondamentale all'ordine zero sarà dunque

$$E_0^{(0)} = -\mu c^2 (2\alpha)^2 = -108.84 \text{ eV} \quad (13)$$

## 4 Approccio perturbativo per il calcolo dell'energia dello stato fondamentale

Per ottenere una stima più accurata degli autovalori di  $H$  associata all'atomo di  ${}^4\text{He}$  è necessario valutare gli effetti dei termini trascurati ed il relativo impatto sull'energia dello stato fondamentale del sistema. Ciò è possibile applicando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo. Il termine  $V$  di interazione coulombiana elettrone-elettrone può infatti essere visto come una perturbazione dell'hamiltoniana  $H_0$ , della quale si conosce il set di autofunzioni che risolvono l'equazione di Schrödinger [1, 6, 7]. Pertanto, la correzione al primo ordine dell'energia dello stato fondamentale sarà

$$E_0^{(1)} = \langle \psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) | V | \psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) \rangle \quad (14)$$

ovvero, esplicitamente (si passa in unità atomiche per alleggerire la notazione) bisogna risolvere l'integrale

$$E_0^{(1)} = \int \psi_0^*(\vec{x}, \vec{\sigma}) \frac{1}{r_{12}} \psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int |\psi_0(\vec{x}, \vec{\sigma})|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Scegliendo un opportuno sistema di riferimento (Fig.5) e passando in coordinate sferiche, è possibile riscrivere il termine  $1/r_{12}$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2 \quad (15)$$

dove si è utilizzata la legge del coseno. L'integrale da risolvere è dunque

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \int r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \int \frac{r_2^2 \sin \theta_2}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2} e^{-2Z(r_1+r_2)} dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (16)$$

Isolando l'integrale su  $\theta_2$  e procedendo con la sostituzione  $\cos \theta_2 = x$  si ottiene:

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta_2}{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2} d\theta_2 = \left[ \frac{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \theta_2}{r_1r_2} \right]_0^\pi = \frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1r_2}$$

L'integrale (16) va perciò valutato distantamente nei due casi  $0 \leq r_2 \leq r_1$  e  $r_2 \geq r_1$ . L'integrale allora diventa, una volta integrato sull'angolo solido  $d\Omega_1 = \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$  e su  $d\phi_2$

$$E_0^{(1)} = I + J = 16Z^6 \int_0^{+\infty} r_1 dr_1 \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} dr_2 + 16Z^6 \int_0^{+\infty} r_1^2 dr_1 \int_{r_1}^{+\infty} r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} dr_2 \quad (17)$$

Ricordando che i seguenti integrali possono essere risolti per parti

$$\begin{aligned} \int x e^{-a(x+b)} &= e^{-a(x+b)} \left( -\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2} \right) \\ \int x^2 e^{-a(x+b)} &= e^{-a(x+b)} \left( -\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} - \frac{2}{a^3} \right) \\ \int x^3 e^{-a(x+b)} &= e^{-a(x+b)} \left( -\frac{x^3}{a} - \frac{3x^2}{a^2} - \frac{6x}{a^3} - \frac{6}{a^4} \right) \end{aligned}$$

è possibile svolgere l'integrale in  $r_2$ . Si arriva ad

$$E_0^{(1)} = 4Z^3 \int_0^{+\infty} r_1 [(-2Z^2 r_1^2 - 2Zr_1 - 1)e^{-4Zr_1} + e^{-2Zr_1}] dr_1 + 4Z^4 \int_0^{+\infty} r_1^2 (2Zr_1 + 1)e^{-4Zr_1} dr_1$$

I due integrali sono la somma di più integrali risolvibili per parti tramite gli integrali notevoli elencati sopra. Si ottiene

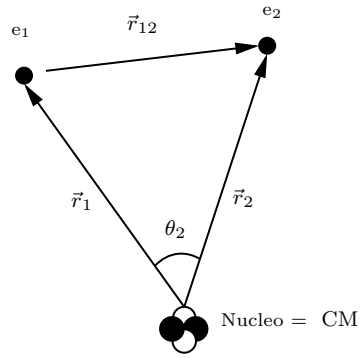
$$E_0^{(1)} = I + J = \frac{5}{16}Z + \frac{5}{16}Z = \frac{5}{8}Z \quad (18)$$

Per l'atomo di Elio, quindi, dal momento che  $Z=2$ , si ottiene

$$E_0^{(1)} = 34.01 \text{ eV}$$

Ovvero un valore dell'energia dello stato fondamentale pari a

$$E_0^{PERT} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -74.83 \text{ eV} \quad (19)$$



**Figura 5:** sistema di riferimento vantaggioso per svolgere l'integrale

Dato che il valore così ottenuto non è accurato, occorre investigare altri metodi che possano - almeno per il valore di energia dello stato fondamentale - fornire stime il più possibili compatibili con i valori sperimentali sin'ora ottenuti e presentati nel capitolo 2.



## 5 Funzionale densità Thomas-Fermi

### 5.1 Metodo variazionale

Data la difficoltà nel trovare forme esplicite per le autofunzioni in un problema a molti corpi e la tediosità dei conti (soprattutto per correzioni di ordine superiore al primo) spesso si ricorre ad un approccio variazionale [6, 7]. L'idea è quella di cambiare approccio risolutivo: invece di cercare una funzione d'onda a molti corpi si preferisce concentrarsi sul determinare la densità elettronica [1, 8, 12]. È noto infatti che per una particella, descritta da  $\psi(\vec{r})$ , la densità elettronica è data semplicemente dall'ampiezza di probabilità di trovare la particella nella posizione  $\vec{r} + d^3r$ . Per un sistema di N particelle tale densità è invece data dall'ampiezza di probabilità di trovare una qualsiasi particella nella posizione  $\vec{r} + d^3r$

$$n(\vec{r}) = N \int \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) d^3r_2 d^3r_3 \dots d^3r_N \quad (20)$$

Perciò per stimare l'energia dello stato fondamentale, invece di risolvere l'equazione (3) e cercare un'autofunzione a multicorpi (da cui la densità elettronica è facilmente ottenibile), in questo lavoro di tesi ci si propone di verificare la possibilità di descrivere l'energia del sistema tramite un funzionale dipendente dalla densità elettronica,  $E[n]$ . Minimizzando tale funzionale - tramite un principio variazionale - si spera di riuscire a determinare un'equazione differenziale la cui soluzione porti a calcolare un profilo di densità elettronica per lo stato fondamentale. Da quest'ultimo, infine, sarà possibile calcolarsi il valore dell'energia dello stato fondamentale, che corrisponderà al valore del minimo del funzionale.

Questo approccio presenta un notevole vantaggio: come già detto, non è più necessario manipolare una funzione d'onda a multicorpi (dal momento che la risoluzione analitica di un'equazione di Schrödinger a molti corpi non è in generale possibile) e quindi non è più necessario applicare delle approssimazioni restrittive per poterne trovare una forma esplicita con la quale svolgere i calcoli, né è più necessario applicare la teoria delle perturbazioni, i cui calcoli possono essere tediosi. Dopodiché, dal momento che si è interessati a stati legati (ed in particolare allo stato fondamentale) il metodo variazionale, per definizione, risulta il metodo più naturale con la quale valutarne l'energia. L'approccio qui introdotto infatti prevede di fare uso del seguente teorema:

**Teorema 1.** *Sia  $|\psi\rangle$  la funzione d'onda di un problema a molti corpi normalizzata opportunamente nello spazio di Hilbert in cui agisce  $H$ , hamiltoniana del sistema. Allora*

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0$$

dove  $E_0$  è l'energia dello stato fondamentale del sistema. L'uguaglianza vale solo se  $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle$ , dove  $|\psi_0\rangle$  è l'autofunzione per l'energia dello stato fondamentale, ovvero l'autofunzione tale che

$$H |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle$$

**Dimostrazione.** L'hamiltoniana a molti corpi soddisfa l'equazione agli autovalori

$$H |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

dove  $E_i$  sono generici autovalori tali che  $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$ , con  $E_0$  autovalore relativo allo stato fondamentale ed  $|\psi_i\rangle$  le corrispondenti autofunzioni ortonormalizzate, ovvero tali che  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Allora, la generica funzione d'onda a molti corpi può essere riscritta come

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$$

dove  $c_i = \langle \psi_i | \psi \rangle$  ed  $\sum_i |c_i|^2 = 1$ . Allora

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq \sum_i |c_i|^2 E_0 = E_0$$

È ovvio vedere che vale l'uguaglianza se  $c_0 = 1$  (di conseguenza  $c_1 = c_2 = \dots = 0$ ). □

Per migliorare ancora di più l'accuratezza di tale metodo è inoltre possibile utilizzarlo iterativamente e/o contemporaneamente a metodi perturbativi [1]. Il problema, quindi, si riconduce a scrivere un funzionale che riesca a descrivere in maniera accurata i contributi all'energia all'interno di un atomo dati dalla dinamica delle interazioni presenti in esso, minimizzare tale funzionale e, se il minimo esiste, riuscire a stimare la densità elettronica.

Nel prosieguo si cercherà quindi di dedurre la forma esplicita di tale funzionale, stimando i vari contributi dati all'energia del sistema dati dalle varie interazioni interne presenti nell'atomo. Il bilancio tra questi contributi di energia (e quindi l'equilibrio dinamico tra le varie interazioni presenti tra le componenti di un atomo) è ciò che permette all'atomo di rimanere stabile nel tempo: una loro corretta valutazione è importante sia da un punto di vista sperimentale che teorico. In particolare, si comincerà stimando l'energia cinetica degli elettroni presenti nel nucleo. Tale contributo però non può essere sufficiente a descrivere accuratamente da solo il sistema. In analogia con il problema a tre corpi della meccanica classica, andrà inoltre considerato il contributo dato dall'interazione coulombiana di ogni elettrone con il nucleo nonché il contributo dato dall'interazione coulombiana elettrone-elettrone. Il funzionale così costruito viene detto di Thomas-Fermi.

## 5.2 Gas di Fermi per elettroni non interagenti

L'energia cinetica del moto degli elettroni attorno al nucleo può essere valutata considerando gli elettroni come un gas di fermioni non interagenti tra di loro [1, 6, 8, 11, 12]. In questo modo si riesce a legare l'energia cinetica degli elettroni  $T$  alla loro densità numerica  $n$ . Si ricorda che un hamiltoniana per  $N$  particelle identiche non interagenti è data da

$$H_0(\vec{x}, \vec{\sigma}) = \sum_{i=1}^N h_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i)$$

dove  $h_i$  sono le hamiltoniane di singola particella

$$h_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}_i)$$

Trascurando il potenziale esterno confinante le particelle (ovvero il potenziale coulombiano del nucleo, si trattano quindi elettroni che non interagiscono né tra di loro né con il nucleo),  $U(\vec{r}) \approx 0$ , ed imponendo condizioni di continuità sulla funzione d'onda per la singola particella, in quanto il gas di fermioni è vincolato a stare all'interno di un volume  $V$ , si ottiene che la funzione d'onda per la singola particella deve risolvere l'equazione di Schrödinger di una particella libera [1, 6, 8]. La soluzione a tale equazione agli autovalori è nota, ed è pari ad un'onda piana moltiplicata da un opportuno spinore  $\chi_\sigma$  (per fermioni a spin 1/2 le possibilità sono  $\alpha(\vec{s}) = \uparrow$  o  $\beta(\vec{s}) = \downarrow$ )

$$\phi(\vec{r}_i, \vec{s}_i) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i} \chi_\sigma$$

Considerando un cubo di lato  $L$ , e imponendo condizioni periodiche al contorno, si ottiene una condizione sul momento che l'elettrone può assumere (ricordando che per De Broglie  $p = \hbar k$ )

$$e^{ik_x(x+L)} = e^{ik_x x} \implies k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad n_x = 0, 1, 2, \dots$$

ed analogamente per le altre componenti del momento. L'energia della particella (che è puramente cinetica) risulterà anch'essa vincolata da tali condizioni, e sarà data perciò da

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Si considera il limite termodinamico  $L \rightarrow \infty$ : dal momento che gli stati possibili nello spazio dei momenti formano un reticolo di passo  $L/h$  (ogni elemento di volume  $d^3p$  nello contiene al suo interno  $L^3/h^3 d^3p$  stati possibili) è quindi ragionevole approssimare gli stati possibili come punti di uno spazio continuo, passando quindi dalla somma sui valori di  $\vec{p}$  (o analogamente  $\vec{k}$ ) ad un

integrale di volume (in realtà la somma andrebbe fatta sui numeri quantici, ovvero su  $n_x, n_y, n_z$ . Grazie alle relazioni di De Broglie ed ai vincoli trovati per il momento - e dunque per l'energia delle particelle - è possibile svolgere la sostituzione  $\sum_{n_x n_y n_z} = \sum_{\vec{p}} \mapsto V/h^3 \int d^3p$  [8]. Il numero totale di fermioni (di spin 1/2) in un gas di Fermi completamente degenere è pertanto dato da

$$N = 2 \frac{V}{(h)^3} \int_0^{p_F} d^3p = V \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}$$

dove l'integrale è stato svolto passando in coordinate sferiche nello spazio dei momenti. Il fattore 2 è dato dalla somma sugli elettroni con spin up e down e  $p_F$  è il momento di Fermi, ovvero il massimo momento che le particelle possono avere. La densità numerica (uniforme) è pari a

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Invertendo quest'ultima relazione si ottiene il momento di Fermi in funzione della densità numerica

$$p_F = (3\pi^2 \hbar^3 n)^{\frac{1}{3}}$$

Allora è possibile calcolare l'energia totale di un gas di Fermi non interagente allo stato fondamentale, sapendo che il massimo dell'energia cinetica assunta da un elettrone è pari all'energia di Fermi  $E_F = p_F^2/2m$ , passando ancora una volta al limite continuo nello spazio dei momenti

$$T = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} d^3p = V \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}}$$

Si è dunque ottenuta l'energia nel gas in funzione della densità elettronica del gas stesso. La densità di energia cinetica è quindi data da [1, 8, 12]

$$\varepsilon = \frac{T}{V} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{3}} = C_F n^{\frac{5}{3}} \quad (21)$$

dove si è posto

$$C_F = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (22)$$

Questo modello per tener conto dell'energia degli elettroni è però un modello statistico: il passaggio al continuo che è stato effettuato è ben giustificato solamente se sono presenti un numero  $N$  sufficientemente grande di particelle. Per l'atomo di Elio, dove  $N = 2$ , questo non accade. Pertanto ci si aspetta che questo termine non riesca a descrivere accuratamente l'energia in un atomo di Elio. Maggiore è il numero degli elettroni in un atomo, più questa approssimazione risulterà accurata. Rimane comunque un utile approssimazione (e necessaria per i successivi calcoli) perché permette di legare la densità di energia alla densità elettronica  $n$ .

### 5.3 Funzionale di Thomas-Fermi

Nel 1927 Thomas e Fermi, indipendentemente, proposero una prima espressione del funzionale  $E[n]$  per descrivere l'energia dello stato fondamentale di un atomo [8-12]

$$E_{TF}[n(\vec{r})] = T_{TF}[n(\vec{r})] + E_D[n(\vec{r})] + \int U(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \quad (23)$$

Il funzionale è costituito da tre termini. Il primo è detto energia cinetica di Thomas-Fermi

$$T_{TF}[n(\vec{r})] \approx \int \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3r = C_F \int n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3r \quad (24)$$

Esso corrisponde alla densità di energia cinetica di un gas di Fermi non interagente integrata sullo spazio in modo tale da restituire il contributo all'energia totale dello stato fondamentale dato dall'energia cinetica degli elettroni. Si noti che ora la densità numerica non è più uniforme, ma

dipende ora dalla posizione  $\vec{r}$ . Il secondo termine rappresenta invece l'energia diretta di interazione tra le densità elettroniche dei due elettroni

$$E_D[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int n(\vec{r}) V(|\vec{r} - \vec{r}'|) n(\vec{r}') d^3r d^3r' \quad (25)$$

Dove  $V(|\vec{r} - \vec{r}'|)$  è il potenziale coulombiano di interazione elettrone-elettrone già definito. Il terzo ed ultimo termine dell'equazione (23) rappresenta infine l'energia di interazione tra la densità elettronica e il nucleo, dove  $U(\vec{r})$  è il potenziale di interazione coulombiano nucleo-elettrone già definito. Va, per ultima cosa, imposto un vincolo di normalizzazione sulla densità elettronica: essa infatti deve essere tale che

$$\int n(\vec{r}) d^3r = N \quad (26)$$

In aggiunta dovranno valere le seguenti condizioni perché il risultato ottenuto tramite la minimizzazione del funzionale sia valido:  $E_{TF}[n(\vec{r})]$  deve esistere finito e le  $n(\vec{r})$  ammissibili devono essere non negative.

Si cerca allora la densità elettronica che minimizza il funzionale  $E_{TF}[n(\vec{r})]$ , tenendo conto che deve valere per la densità la condizione (27), la minimizzazione del funzionale porge (in u.a.)

$$\frac{\delta E_{TF}}{\delta n(\vec{r})}[n(\vec{r})] = \frac{5}{3} C_F n(\vec{r})^{\frac{2}{3}} + U(n(\vec{r})) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' = \mu \quad (27)$$

che viene detta equazione di Thomas-Fermi [8-10, 12], laddove l'ultimo termine del membro di sinistra viene detto potenziale di Hartree, ed indicato con  $V_H(\vec{r})$ , ed è il potenziale che viene sentito dal primo elettrone a causa dell'interazione coulombiana con il secondo elettrone, mentre  $\mu$  è il moltiplicatore di Lagrange che deve essere introdotto a causa della condizione (26). Ricordando che nel vuoto deve valere l'equazione di Poisson (in u.a)

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (28)$$

sostituendo l'equazione (28) nell'equazione di Thomas-Fermi, è possibile collegare il potenziale di Hartree alla densità elettronica [9-12]. Così facendo, si ottiene un'equazione differenziale in termini del potenziale, ovvero

$$-\nabla^2 V_H(\vec{r}) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (\mu - U(\vec{r}) - V_H(\vec{r}))^{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

a cui devono essere aggiunte le appropriate condizioni al contorno. Risolvendo l'equazione (29) è quindi possibile trovare la densità elettrica tramite l'equazione (28). Tale densità, per il Teorema (1), sarà proprio la densità elettronica dello stato fondamentale. Di conseguenza è possibile calcolare l'energia dello stato fondamentale, calcolando il valore esplicito del funzionale [8-12].

Si fa notare però, che tale funzionale non comprende tutti i termini per l'energia di interazione tra gli elettroni: mancano, ad esempio, i termini relativi all'energia di scambio e all'energia di sovrapposizione. Questi termini furono introdotti da Hartree e Fock e sono dovuti puramente da effetti quantistici, mentre i termini presenti nel funzionale di Thomas-Fermi sono deducibili anche tramite un'analogia semiclassica. Il funzionale di Thomas-Fermi è un primo tentativo a questo genere di approccio, ed implementazioni di questo funzionale sono state proposte successivamente, in particolare da Paul Dirac nel 1930 e Carl Friedrich von Weizsäcker nel 1953 [8, 13, 14]. Inoltre, vengono trascurate tutte le correzioni di struttura fine: gli elettroni vengono considerati non relativistici e puntiformi e non viene presa in considerazione l'interazione spin-orbita. Nonostante ciò, il vantaggio di quest'approccio è evidente: invece di risolvere l'equazione di Schrödinger per un sistema di  $N$  particelle, che va risolto in uno spazio di Hilbert di dimensione  $3N$ , un'approssimazione dell'energia dello stato fondamentale può essere ottenuta risolvendo l'equazione (29), che è una equazione alle derivate parziali in uno spazio 3-dimensionale.

## 5.4 Atomo di Thomas-Fermi

Si applica allora il funzionale di Thomas-Fermi al caso d'interesse, ovvero un atomo di  ${}^4\text{He}$ . Il potenziale di Hartree sarà ancora nella forma dall'equazione (27), mentre per il potenziale di interazione nucleo-elettrone  $U(\vec{r})$ , la forma esplicita è data da (in u.a.) [8-12]

$$U(\vec{r}) = -\frac{Z}{r}$$

Anche per esso deve valere l'equazione di Poisson, ovvero

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi Z\delta(\vec{r})$$

assumendo il nucleo come puntiforme. Si definisce allora una nuova grandezza fisica, che corrisponde al potenziale efficace generato su un elettrone dal nucleo e dal secondo elettrone

$$V_{eff}(\vec{r}) = U(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (30)$$

Si assume inoltre che la densità elettronica dipenda solamente dalla distanza  $r = |\vec{r}|$  dal nucleo; questa è un'approssimazione sensata se si considerano elettroni indipendenti, dal momento che il termine non centrale del potenziale rappresenta una piccola perturbazione, come si è visto nel capitolo precedente. Allora, dal momento che in un atomo neutro, all'infuori di un certo raggio  $R$  tale che  $n(r) = 0$  per  $r > R$  e  $n(r) \neq 0$  per  $0 < r < R$ , il campo medio elettrico generato dall'atomo è nullo per il teorema di Gauss, il potenziale deve perciò essere costante oltre questo raggio e può essere posto pari a 0. Ovvero

$$V_{eff}(r) = U(r) + V_H(r) = 0 \quad \text{per } r > R$$

Ciò significa che, per l'equazione (29), se  $V_{eff} = 0$ , allora anche  $n = 0$  e perciò deve essere  $\mu = 0$ . Ciò continua ad essere vero anche se  $R \rightarrow \infty$  [12]. Allora l'equazione (29) può essere riscritta in termini del potenziale efficace. Sapendo che

$$\nabla^2 V_{eff}(r) = -\nabla^2 V(r) - 4\pi Z\delta(r) = -4\pi n(r) \quad (31)$$

si ottiene

$$-\nabla^2 V_{eff}(r) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (-V_{eff}(r))^{\frac{3}{2}} - 4\pi Z\delta(r) \quad (32)$$

L'equazione tiene già conto al suo interno delle condizioni al contorno  $V_{eff} \rightarrow -Z/r$  per  $r \rightarrow 0$  (ovvero il campo deve ridursi a quello coulombiano del nucleo) e  $V_{eff} \rightarrow 0$  per  $r \rightarrow \infty$ , che sono limiti fisicamente sensati per un atomo neutro [8-12]. Riscrivendo l'operatore differenziale in coordinate sferiche, dal momento che la densità dipende solo da  $r$  si ha

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} V_{eff}(r) \right) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (-V_{eff}(r))^{\frac{3}{2}} \quad (33)$$

Notando che

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} f(r) \right) = \frac{2}{r} f'(r) + f''(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rf(r))$$

L'equazione può essere riscritta come

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rV_{eff}(r)) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (-V_{eff}(r))^{\frac{3}{2}} \quad (34)$$

Si introduce una nuova variabile  $x$  tale che  $x = \alpha r$  per semplificare l'equazione (34), con  $\alpha$  costante arbitraria. Con l'ansatz [9-12]

$$V_{eff} = -\frac{Z}{r} \chi(x) \quad (35)$$

(si noti che in questo modo il potenziale rispetta già le condizioni al contorno individuate dall'equazione (33)) l'equazione (34) diventa

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = \left[ \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} Z^{\frac{1}{2}} \alpha^{-\frac{3}{2}} \right] \frac{\chi(x)}{x^{\frac{1}{2}}}$$

Scegliendo  $\alpha = \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}Z^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{2}{3}}$  il termine tra parentesi quadre scompare e l'equazione da risolvere è finalmente

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi(x)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} \quad (36)$$

Dove le condizioni al contorno sono dettate dall'ansatz (35) e dall'equazione (31):  $\chi(x) \rightarrow 1$  per  $x \rightarrow 0$  e  $\chi(x) \rightarrow 0$  per  $x \rightarrow \infty$  [9-12]. Si osservi che quest'ultima equazione è indipendente dal numero  $Z$  dell'atomo. La densità elettronica è allora ottenibile dall'equazione di Poisson per il potenziale efface (31), sostituendovi la soluzione dell'equazione (35), ovvero

$$n(r) = \frac{Z\alpha^3}{4\pi} \left(\frac{\chi(\alpha r)}{\alpha r}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{32Z^2}{9\pi^3} \left(\frac{\chi(\alpha r)}{\alpha r}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (37)$$

Per il calcolo dell'energia dello stato fondamentale tramite il funzionale Thomas-Fermi sono quindi possibili due strade: la prima, più immediata, consisterebbe nella sostituzione nell'Eq. (23) dell'espressione della densità numerica ottenuta tramite l'equazione (37) e il calcolo degli integrali corrispondenti (ad esempio tramite metodi numerici). La seconda, che è quanto si propone qui, fa invece uso del teorema del Viriale [1] e di una proprietà matematica a cui obbedisce l'equazione di Thomas Fermi (32) enunciata nella proposizione 1 (si veda l'Appendice A) [15, 16].

Innanzitutto, si nota che si può riscrivere il funzionale energia cinetica di Thomas-Fermi in funzione di  $\chi(x)$  ricordando il cambio di variabili svolto per semplificare l'equazione (34). Allora, dato  $r = x/\alpha$  con  $\alpha = \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}Z^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{2}{3}}$  ed  $dr = dx/\alpha$ , svolgendo l'integrale sulle coordinate angolari (la densità elettronica è supposta essere sferica), esso diventa (in u.a)

$$T_{TF}[\chi(x)] = \frac{6}{5} \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{\frac{7}{3}} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx \quad (38)$$

Dal Teorema del Viriale inoltre è noto che l'energia totale di legame (media) di un sistema in cui agisce un potenziale di tipo coulombiano è pari a due volte l'energia cinetica totale media del sistema presa con il segno meno davanti [1, 6]

$$\langle U_{eff} \rangle = -2 \langle T_{TF} \rangle$$

dove  $U_{eff}$  è l'energia elettrostatica di legame efficace che consiste nei termini di interazione nucleo-elettrone ed elettrone-elettrone. Questo significa che l'energia totale del sistema può essere riscritta come

$$E_{TF}[\chi(x)] = T_{TF}[\chi(x)] - 2 T_{TF}[\chi(x)] = -T_{TF}[\chi(x)] \quad (39)$$

Questo permette dunque di semplificare i calcoli per l'energia dello stato fondamentale calcolando un solo integrale, invece che i tre originariamente previsti. L'integrale da calcolare risulta quindi il (38) [9-11, 17, 18]. Si può dimostrare dettagliatamente [15, 16] (si veda l'Appendice A) che tale integrale è pari a

$$\int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx = -\frac{5}{7} \frac{d\chi(0)}{dx} \quad (40)$$

Questo significa che l'equazione (38) può dunque essere espressa per  $Z=2$  nella sua forma finale

$$E_{TF}[\chi(x)] = \frac{6}{7} \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{\frac{2}{3}} 2^{\frac{7}{3}} \frac{d\chi(0)}{dx} \quad (41)$$

[15, 16, 18] Si fa notare, come ultima cosa, come l'atomo di Thomas-Fermi non prevede in nessun modo una struttura a shell, cosa che si sa essere vera sperimentalmente, ma, al contrario, esso è costituito da una densità elettronica a simmetria sferica che si estende fino all'infinito, dove si annulla.

## 5.5 Calcolo numerico densità elettronica tramite Thomas Fermi

Nel precedente capitolo si è visto, tramite una serie di passaggi matematici culminati con l'equazione (46), come è possibile riscrivere il funzionale di Thomas-Fermi per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di Elio, per cui  $Z = 2$ , in una forma comoda da un punto di vista computazionale. Infatti, a questo punto, tutto dipende dall'espressione funzionale di  $\chi(x)$  e della sua derivata, dal momento che sia l'energia che la densità elettronica sono espresse in loro funzione. L'equazione da risolvere è quindi

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{\chi(x)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}}$$

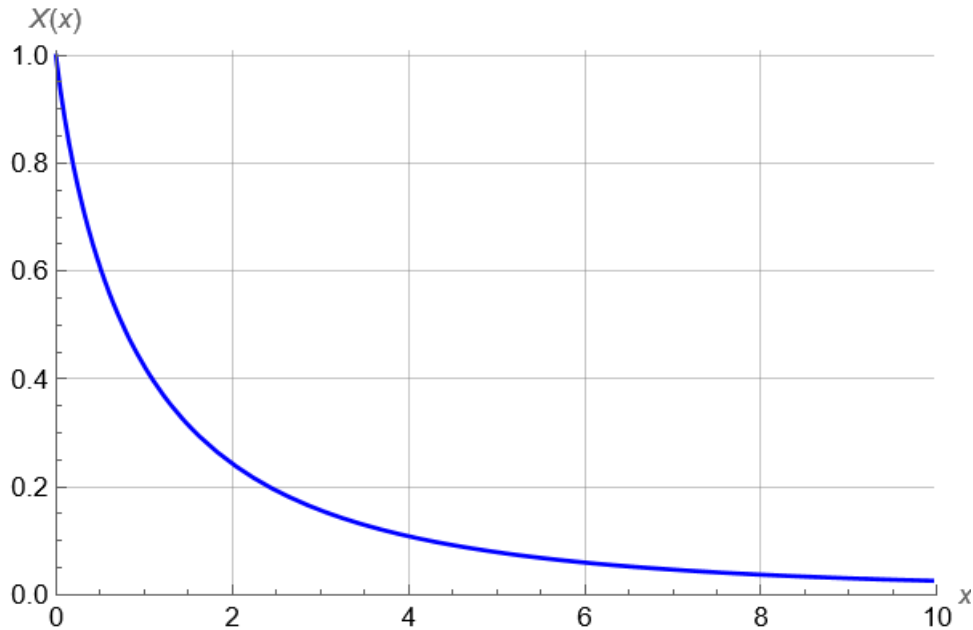
con condizioni al contorno  $\chi(0) = 1$  per e  $\chi(\infty) = 0$ . Quest'ultima è un'equazione differenziale non lineare del secondo ordine, e risulta irrisolvibile analiticamente. Si opta allora per il calcolo numerico [10, 11, 18] ed, in particolare, si utilizza il programma *Wolfram Mathematica* [19]. Essendo un'equazione differenziale del secondo ordine, per risolverla, oltre alla condizione sulla funzione stessa, va data una condizione iniziale anche alla derivata prima che è, in questo caso, a priori ignota. Un altro problema è dato dalla natura stessa dell'equazione: essa presenta infatti una singolarità per  $x \rightarrow 0$ . Risolvendo direttamente con le condizioni al contorno per  $x = 0$  il programma restituisce messaggi di errore, dati dal fatto che si valuta l'equazione direttamente nella singolarità. La soluzione numerica presenta inoltre problemi per  $x \gg 1$ : si trovano infatti soluzioni che non tendono a 0 andando all'infinito, ma al contrario divergono.

Per questi motivi si adotta la strategia seguente: si sceglie di valutare le condizioni iniziali per la funzione in un punto  $x$  arbitrariamente vicino allo zero, ma tale che si riesca ad ottenere una soluzione sensata fisicamente all'equazione. A questo proposito ci si aiuta con i valori numerici contenuti nell'articolo di Fermi del 1927 [10] e riportati nel Landau [10]. Dopodiché, si variano manualmente i valori delle condizioni iniziali, in modo da trovare in questo modo le condizioni iniziali tali per cui il programma restituisce il profilo della  $\chi(x)$  che più soddisfa le richieste fatte per il valore nell'origine e all'infinito. Di seguito sono riportati in tabella i valori numerici della  $\chi(x)$  calcolati numericamente con condizioni iniziali:  $\chi(0.02) = 0.971842$  ed  $\chi'(0.02) = -1.30906$ .

$x$	$\chi(x)$	$x$	$\chi(x)$
0.02	0.971475	0.9	0.452816
0.04	0.946762	1	0.423970
0.06	0.923692	2	0.243013
0.08	0.902031	3	0.156681
0.1	0.881579	4	0.108512
0.2	0.792957	5	0.079001
0.3	0.720550	6	0.059739
0.4	0.659462	7	0.046584
0.5	0.606916	8	0.037304
0.6	0.561100	9	0.030611
0.7	0.520736	10	0.025726
0.8	0.484883	20	0.021715

Di seguito è riportato il profilo della funzione restituito direttamente dal programma (Fig.6). Si noti come la funzione raggiunge il valore 1 per  $x \rightarrow 0$  e come tende a 0 per  $x \rightarrow \infty$ . Tramite *Mathematica* [19] è inoltre possibile calcolare numericamente il valore della derivata nello zero, previo l'inserimento di adeguate condizioni iniziali. Quest'ultimo risulta essere

$$\chi'(0) = -1.38425$$



**Figura 6:** Grafico soluzione numerica  $\chi(x)$  ottenuta tramite *Wolfram Mathematica* [19]

Tale valore è inferiore ad il valore calcolato dallo stesso Fermi nel 1927, e a valori calcolati successivamente [10, 11, 18]. Ciò è da ricercare nel fatto che il programma calcola la funzione per  $x < 0.02$  tramite estrapolazione (che può essere imprecisa e dipende in modo non banale dalle condizioni iniziali) sui valori ottenuti per  $x > 0.02$ , i quali però sono compatibili con i valori calcolati da Fermi. Per questo motivo, si cerca un'espansione in serie di una funzione che possa approssimare accuratamente i dati sperimentali ed allo stesso tempo approssimare una soluzione dell'equazione (36). In questo modo, oltre che a cercare di migliorare la stima del valore della derivata, si avrebbe l'indubbio vantaggio di possedere una forma analitica della  $\chi(x)$ , seppur approssimata. Da quest'ultima si potrebbe stimare un valore della derivata nello zero in modo più accurato, fermandosi all'ordine necessario nello sviluppo, a patto di trovare uno sviluppo in serie che converga e che risolva l'equazione (36). Prendendo spunto da [17], si sceglie come ansatz per lo sviluppo in serie

$$\chi(x) = \sum_{i=1}^N c_i \frac{1}{(1+x)^i} \quad (42)$$

dove  $c_i$  sono i coefficienti dei vari termini. Infatti, la serie converge e si dimostra risolvere l'equazione (36) [17, 20]. Inoltre, già al primo ordine, si può vedere che il termine  $1/(1+x)$  rispetta le condizioni al contorno per  $x \rightarrow 0$  e  $x \rightarrow \infty$ . Questa espansione, pertanto, risulta essere una buona candidata per approssimare la  $\chi(x)$ . Si fa comunque notare che tale espansione non è l'unica possibile che permette di risolvere l'equazione (36) ma, nel tempo, sono molte le soluzioni approssimate proposte dai vari fisici che si sono interessati al problema. Tra i tanti figurano anche nomi di spicco tra i quali, ad esempio, premi Nobel come Feynman e Kobayashi [18]. Tuttavia questa espansione ha il pregio di essere molto semplice e di non presentare una singolarità per  $x \rightarrow 0$ , il che la rende facile da manipolare da un punto di vista computazionale. Si stimano allora i coefficienti  $c_i$  eseguendo un fit con il programma *Wolfram Mathematica* [19] sui punti della funzione  $\chi(x)$  calcolata numericamente. In più, si aggiunge manualmente il punto (0;1), punto per cui si sa che la  $\chi(x)$  deve passare per non violare le condizioni al contorno. Si trova che fermandosi per  $i=6$  si ottiene un buon riscontro tra i punti della soluzione calcolati numericamente (dove il programma riesce ad operare correttamente) e la soluzione fittata. Di seguito si riportano i valori dei coefficienti trovati

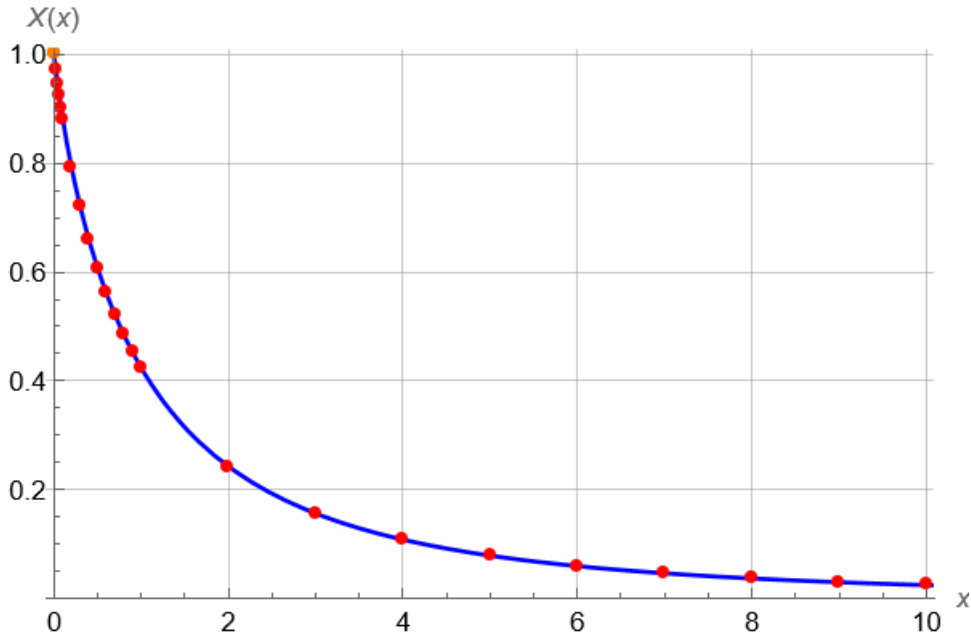


$c_1$	-0.07313481475037292
$c_2$	4.671771534458115
$c_3$	-10.187936096364803
$c_4$	12.808641493321177
$c_5$	-8.791240565348563
$c_6$	2.571197688547002

Calcolando la derivata nello zero si ottiene

$$\chi'(0) = -1.41215 \quad (43)$$

Il valore ottenuto con questo metodo è più vicino al valore ottenuto dallo stesso Fermi e confermato e perfezionato da studi successivi, che è pari a -1.588 [18], ed in questo senso si può ritenere migliore del valore precedentemente ottenuto tramite calcolo numerico.

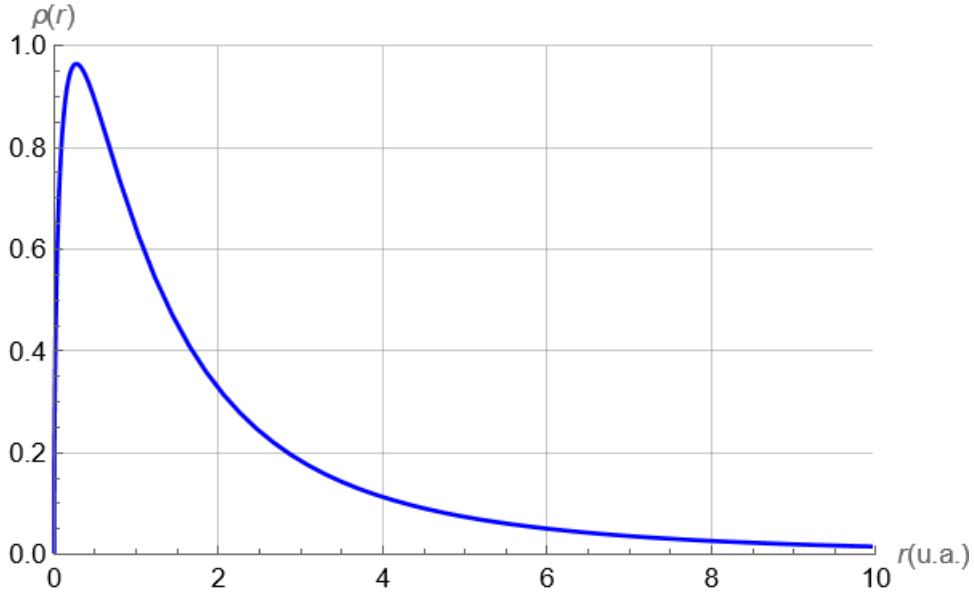


**Figura 7:** Grafico fit  $\chi(x)$  ottenuta tramite *Wolfram Mathematica* [19]. In blu la soluzione fittata, in rosso i punti ottenuti tramite calcolo numerico, in arancione il punto (0;1) inserito manualmente.

Avendo in mano una espressione analitica per la  $\chi(x)$  è possibile quindi, tramite l'equazione (37), trovare il profilo di densità elettronica in un atomo di Elio ( $Z = 2$ ). Si sceglie di plottare il profilo di densità elettronica radiale  $\rho(r)$ , definito come l'integrale sull'angolo solido di  $n(r)$ . Dal momento che si è assunta in precedenza - per semplicità - una simmetria sferica, tale profilo sarà pari a  $\rho(r) = 4\pi r^2 n(r)$ , dove è stato svolto l'integrale sull'angolo solido  $d\Omega$ . In particolare, grazie all'equazione (26), deve valere

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

Un modo per controllare se il risultato ottenuto è sensato fisicamente, oltre al rispetto da parte di quest'ultimo delle condizioni al contorno del problema (che si sono già verificate), è suggerito dal calcolo di questo integrale: esso deve infatti valere  $N = Z = 2$ . Se così non fosse, il profilo di densità calcolato sarebbe da scartare. Inserendo dunque il profilo di densità ottenuto precedentemente e calcolando l'integrale numericamente tramite *Wolfram Mathematica* [19], si ottiene che l'integrale converge verosimilmente a  $Z$  (considerando comunque l'estremo di integrazione superiore finito e nell'intervallo scelto per l'integrazione numerica. Come si sa, all'infuori di questo intervallo il programma ha difficoltà a risolvere l'equazione e in generale si è visto dare risultati non affidabili. Il fatto che l'integrale converga, e sia in prima approssimazione pari a  $Z$ , è comunque indicativo del fatto che il profilo di densità calcolato numericamente è un buon risultato teorico). Si ottiene dunque il seguente profilo di densità radiale elettronica di probabilità per l'atomo di Elio.



**Figura 8:** Densità radiale in un atomo di Elio calcolata con l'equazione di Thomas-Fermi.

Da questo profilo di densità è inoltre possibile trarre informazioni fisiche sulla dinamica degli elettroni attorno al nucleo. Tali risultati potrebbero essere verificati sperimentalmente, offrendo un'opportunità di validazione delle capacità predittive del modello teorico. Sfruttando quanto trovato sin'ora, si calcola quindi (numericamente, tramite *Wolfram Mathematica* [19]) il raggio medio dell'elettrone

$$\langle r \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \rho(r) r dr = 2.2987 \text{ u.a.}$$

mentre il massimo della densità radiale è stimato essere

$$\max_{r \in [0, \infty]} \{\rho(r)\} = 0.639013 \text{ u.a.}$$

Lo scarto quadratico medio invece risulta essere confrontabile con il valor medio radiale del singolo elettrone

$$\sigma_r = (E[r^2] - E[r]^2)^{\frac{1}{2}} = 2.79811 \text{ u.a.}$$

dove  $E$  è il valore d'aspettazione, ossia la speranza matematica. Infine è possibile, sfruttando l'equazione (41), dare una stima dell'energia dello stato fondamentale per l'atomo di Elio utilizzando il valore stimato in (43)

$$E_0^{TF} = \frac{6}{7} \left( \frac{4}{3\pi} \right)^{\frac{2}{3}} 2^{\frac{7}{3}} \frac{d\chi(0)}{dx} = -93.74 \text{ eV} \quad (44)$$

## 6 Conclusioni

Si riassume brevemente quanto ottenuto nei capitoli precedenti: partendo dai dati sperimentali per l'energia dello stato fondamentale (ottenuti tramite tecniche spettroscopiche), si sono poi proposti due metodi per il calcolo teorico del valore atteso per lo stato fondamentale. Il primo consisteva nell'applicazione di un metodo perturbativo per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger (5), mentre il secondo prevedeva la minimizzazione di un funzionale che dipendesse non dalla funzione d'onda a molti corpi, ma dalla densità elettronica, ovviando così al problema della risoluzione esatta dell'equazione (5). Si sono dunque ottenuti tre valori dell'energia dello stato fondamentale

$$E_0^{SPER} = -79.00 \text{ eV}$$

$$E_0^{PERT} = -74.83 \text{ eV}$$

$$E_0^{TF} = -93.74 \text{ eV}$$

Appare subito evidente che la stima perturbativa risulta essere nettamente migliore di quella ottenuta tramite il funzionale di Thomas-Fermi, con quest'ultima che si discosta del 18.75 % dal valore sperimentale di riferimento (utilizzando il valore della derivata nello zero calcolato, ad esempio, da Fermi,  $E_0^{TF} = -105.41 \text{ eV}$  e la differenza diventa del 33,44 %), mentre il valore perturbativo solo del 5.29 %. Come già evidenziato nel capitolo 5, questo è principalmente dovuto al fatto che il funzionale Thomas-Fermi è un funzionale che tiene conto solamente dei termini con analogo classico, mentre non tiene conto dei termini di interazione prettamente quantistici, introdotti ad esempio da Hartree-Fock nel 1928-1930 [1]. Inoltre questo modello è di tipo statistico, in quanto il termine di energia cinetica è stimato tramite l'energia di un gas di Fermi. Questo pone dei limiti di applicabilità all'atomo di Elio, per il quale gli elettroni sono solamente 2. In questo lavoro di tesi si è quindi testato il limite di applicabilità di questo metodo. Anche se si trovano soluzioni migliori dell'equazione di Thomas-Fermi in letteratura [18] (con particolare riguardo al valore della derivata prima), in questa tesi si è calcolata prima la densità elettronica con metodi numerici per poi eseguire un fit semi-analitico della stessa, tentando un approccio che non è presente, per quanto si sa, in letteratura, nonostante l'equazione di Thomas-Fermi sia molto studiata [18]. Si vuole però evidenziare la comodità di quest'ultimo metodo in confronto ad un approccio di tipo perturbativo: dal momento che l'equazione (36) è indipendente dal numero atomico  $Z$ , una volta trovato e tabulato il valore della derivata della  $\chi(x)$  nello zero (attraverso, ad esempio, metodi numerici) si trova che l'energia dello stato fondamentale per un atomo neutro caratterizzato da  $Z$  è espressa da (in u.a)

$$E_0^{TF}[\chi(x)] = \frac{6}{7} \left( \frac{4}{3\pi} \right)^{\frac{2}{3}} Z^{\frac{7}{3}} \frac{d\chi(0)}{dx}$$

Quindi, invece di risolvere l'equazione di Schrödinger ed applicare metodi perturbativi, il che può comportare calcoli tediosi, in cui si deve valutare un integrale in uno spazio  $3N$ -dimensionale (trascurando interazioni spin-orbita, in qual caso l'integrale si estenderebbe anche sulle coordinate di spin), in questo caso è presente un'unica formula che restituisce immediatamente l'energia per lo stato fondamentale. Ci si aspetta che questa formula sia più precisa con l'aumentare del numero atomico  $Z$ . Si trova infatti che tale metodo restituisce valori che si discostano di circa il 15 % per atomi pesanti (per cui  $Z$  è dell'ordine del centinaio) [12]. Nonostante quindi sia una formula approssimata e possa essere senz'altro migliorata per i motivi già citati, essa potrebbe costituire un ottimo metodo per avere delle stime verosimili dell'energia dello stato fondamentale per atomi più pesanti, nonostante esistano modelli e misure sperimentali molto più raffinati. Si vuole, per ultima cosa, evidenziare l'importanza dell'Appendice A. Senza tale dimostrazione non sarebbe stato possibile legare l'energia dello stato fondamentale  $E_0^{TF}$  alla derivata prima della  $\chi(x)$ , arrivando così ad avere l'equazione (41), che risulta essere una formula agile da utilizzare. Senza i passaggi matematici contenuti in Appendice si sarebbe dunque dovuto sostituire la densità radiale ottenuta direttamente dentro l'espressione (23) del funzionale Thomas-Fermi, rendendo la procedura per il calcolo dell'energia estremamente più laboriosa. Sebbene l'equazione (41) sia molto citata in letteratura [15-18], nessun articolo ne fornisce una dimostrazione dettagliata. Qualche spunto sui passaggi effettuati è contenuto nell'articolo originale in cui compare per la prima volta [16]. In questa tesi viene quindi proposta una dimostrazione all'equazione (41), che potrebbe servire

come ispirazione per la ricerca di relazioni simili per altre equazioni funzionali, anche se la loro ricerca potrebbe rivelarsi infruttuosa, date le peculiarità di questo particolare problema fisico e dalle approssimazioni utilizzate.

## Appendice A

Si enuncia la seguente proposizione, al fine di riuscire a dimostrare l'equazione (40)

**Proposizione 1.** *L'integrale*

$$I_a^b = \int_a^b \phi^{n+1}(\xi) \xi^2 d\xi$$

dove la funzione  $\phi(\xi)$  soddisfa l'equazione differenziale di Thomas-Fermi generalizzata

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\phi}{d\xi} \right) = \phi^n \quad (*)$$

(nel caso particolare d'interesse  $n=3/2$ ) ha come soluzione

$$I_a^b = \frac{n+1}{n-5} \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi}{d\xi} + \xi^3 \left( \frac{d\phi}{d\xi} \right)^2 - \frac{2}{n+1} \phi^{n+1} \xi^3 \right]_a^b$$

**Dimostrazione.** Utilizzando (\*) è possibile scrivere l'integrale  $I_a^b$  come

$$I_a^b = \int_a^b \phi(\xi) \frac{d}{d\xi} \left( \xi^2 \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} \right) d\xi$$

Integrando per parti si ottiene

$$I_a^b = \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} \right]_a^b - \int_a^b \xi^2 \frac{d^2 \phi(\xi)}{d^2 \xi} d\xi$$

Riscrivendo il secondo termine tramite l'identità

$$\int_a^b \xi^2 \frac{d^2 \phi(\xi)}{d^2 \xi} d\xi = \int_a^b \frac{1}{\xi^2} \left( \xi^2 \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} \right)^2 d\xi$$

si può nuovamente integrare per parti. Questa integrazione porge

$$I_a^b = \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} + \xi^3 \left( \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} \right)^2 \right]_a^b - 2 \int_a^b \frac{d}{d\xi} \left[ \xi^2 \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} \right] \xi \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} d\xi \quad (**)$$

Si considera ora solamente l'ultimo integrale. Utilizzando (\*) è possibile riscriverlo come

$$\int_a^b \xi^3 \phi^n \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} d\xi$$

che integrato per parti porge

$$\int_a^b \xi^3 \phi^n \frac{d\phi(\xi)}{d\xi} d\xi = \left[ \xi^3 \frac{\phi^{n+1}}{n+1} \right]_a^b - \frac{3}{n+1} \int_a^b \phi^{n+1}(\xi) \xi^2 d\xi = \left[ \xi^3 \frac{\phi^{n+1}}{n+1} \right]_a^b - \frac{3}{n+1} I_a^b$$

dove di è riconosciuto l'integrale  $I_a^b$ . Sostituendo ciò nell'equazione originale (\*\*), ed esprimendo  $I_a^b$  in funzione di  $\xi$  e  $\phi(\xi)$ , si ottiene ciò che si voleva dimostrare

$$I_a^b = \frac{n+1}{n-5} \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi}{d\xi} + \xi^3 \left( \frac{d\phi}{d\xi} \right)^2 - \frac{2}{n+1} \phi^{n+1} \xi^3 \right]_a^b$$

□

È necessario ora legare il potenziale  $V_{eff}(r)$  che soddisfa l'equazione (33) ed la funzione generica  $\phi(\xi)$ , per poi trovare il legame con la  $\chi(x)$ . Partendo, per l'appunto dall'equazione (33), ci si convince abbastanza facilmente che, a patto di avere  $n = 3/2$ , si ha che l'equazione (33) e la (\*) sono equivalenti con il cambio di variabili

$$\begin{cases} \phi = -V_{eff} \\ r = \left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \xi \end{cases} \quad (45)$$

Ricordando l'equazione (34) ed il cambio di variabili (35) appare evidente che

$$\begin{cases} \phi = \frac{Z}{r} \chi(x) \\ \xi = \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\alpha} x \end{cases} \quad (46)$$

Pertanto, l'integrale  $I_a^b$  diventa, operando il cambio di variabili

$$I_0^\infty = \int_0^\infty \phi^{\frac{5}{2}}(\xi) \xi^2 d\xi = \frac{Z^{\frac{5}{2}}}{\alpha^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx \quad (47)$$

Per le proposizione precedente l'integrale  $I_0^\infty$  vale

$$I_0^\infty = -\frac{5}{7} \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi}{d\xi} + \xi^3 \left(\frac{d\phi}{d\xi}\right)^2 - \frac{1}{5} \phi^{\frac{5}{2}} \xi^3 \right]_0^\infty \quad (48)$$

Sapendo che  $\phi(\xi) = -V_{eff}(r)$ , risulta chiaro (come già discusso) che il termine valutato all'infinito deve essere nullo. Rimane quindi da valutare il termine per  $\xi \rightarrow 0$ . Per piccoli valori di  $\xi$ , dal momento che  $\phi$  in qualche modo è un riscaldamento del potenziale efficace, deve valere l'espansione

$$\phi(\xi) \approx \frac{Z}{\xi} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} + V_0 \quad (49)$$

perché si deve avere che per piccoli valori di  $r$  il potenziale  $V_{eff} \approx -Z/r + V_0$ , dove  $V_0$  è un termine di campo medio generato dalla distribuzione di carica. Sostituendo tale sviluppo si ottiene allora

$$I_0^\infty = \lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{5}{7} \left[ \xi^2 \phi \frac{d\phi}{d\xi} + \xi^3 \left(\frac{d\phi}{d\xi}\right)^2 - \frac{1}{5} \phi^{\frac{5}{2}} \xi^3 \right] = -\frac{5}{7} Z V_0 \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

ovvero

$$I_0^\infty = -\frac{5}{7} Z V_0 \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{Z^{\frac{5}{2}}}{\alpha^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx \quad (51)$$

Il termine di campo medio può essere valutato come l'integrale esteso in tutto lo spazio del potenziale generato dalla distribuzione di carica

$$V_0 = - \int_0^\infty \frac{n(r)}{r} d^3r = - \int_0^\infty \frac{n(r)}{r} 4\pi r^2 dr = -\frac{128Z^2}{9\pi^2\alpha^2} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx \quad (52)$$

dove nell'ultimo passaggio si è espresso il tutto in funzione di  $\chi(x)$  ricordando l'equazione (37). Tuttavia, si sa che  $\chi(x)$  soddisfa l'equazione di Thomas-Fermi (36), pertanto l'integrale può essere scritto come

$$V_0 = -\frac{128Z^2}{9\pi^2\alpha^2} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx = -\frac{128Z^2}{9\pi^2\alpha^2} \int_0^\infty \frac{d^2\chi(x)}{d^2x} dx = \frac{128Z^2}{9\pi^2\alpha^2} \frac{d\chi(0)}{dx} \quad (53)$$

perché, dal momento che la funzione all'infinito si annulla, anche la derivata deve essere nulla. Pertanto, sostituendo nell'equazione (51)

$$I_0^\infty = -\frac{5}{7} Z \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{128Z^2}{9\pi^2\alpha^2} \frac{d\chi(0)}{dx} = \frac{Z^{\frac{5}{2}}}{\alpha^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx \quad (54)$$

Si può verificare agilmente che i termini numerici si semplificano, e si ottiene infine

$$I_0^\infty = \int_0^\infty \frac{\chi(x)^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx = -\frac{5}{7} \frac{d\chi(0)}{dx} \quad (55)$$

ovvero ciò che si voleva dimostrare.

## Bibliografia

- [1] “Appunti personali delle lezioni tenute dalla Prof.ssa Sada del corso Istituzioni di Fisica della Materia”. In: (a.a. 2021/22).
- [2] A. Pais. *Inward Bound: Of Matter And Forces in the Physical World*. Oxford University Press, 1988.
- [3] Yu R. Sun; Shui-Ming Hu. “Precision spectroscopy of atomic helium”. In: *Natl. Sci.* **7**.12 (2020), pp. 1818–1827.
- [4] C. A. Gearhart. “James Franck, the ionization potential of helium, and the experimental discovery of metastable states”. In: *Stud. Hist. Philos. Sci.* **60** (2017), pp. 95–109.
- [5] P.J. Linstrom; W.G. Mallard. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards e Technology, 2022.
- [6] A.F. Borghesani. *Istituzioni di Fisica della materia*. Edizioni Libreria Progetto, 2017.
- [7] A. Flores-Riveros; N. Aquino; H.E. Montgomery Jr. “Spherically compressed helium atom described by perturbative and variational methods”. In: *Phys. Lett. A* **374** (2010), pp. 1246–1252.
- [8] L. Salasnich. *Quantum Physics of Light and Matter*. Springer Cham, 2017.
- [9] L. H. Thomas. “The calculation of atomic fields”. In: *Math. Proc. Camb. Philos. Society* **23** (1927), pp. 542–548.
- [10] E. Fermi. “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell’Atomo”. In: *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** (1927), pp. 602–607.
- [11] L. D. Landau; E. M. Lifshits. *Meccanica quantistica. Teoria non relativistica*. Editori Riuniti University Press, 2010.
- [12] H. Eschrig. *The Fundamentals of Density Functional Theory (revised and extended version)*. Institute for Solid State, Materials Research Dresden e University of Technology Dresden, 2003.
- [13] P. A. M. Dirac. “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”. In: *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930), p. 376.
- [14] C. Von Weizsacker. “Zur Theorie der Kernmassen”. In: *Z. Phys.* **96** (1935), p. 431.
- [15] J. Schwiager. “Thomas-Fermi model The leading correction”. In: *Phys. Rev. A* **22**.5 (1980), pp. 1827–1832.
- [16] E. A. Milne. “The total energy of binding of a heavy atom”. In: *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23** (1927), pp. 794–799.
- [17] S. Liao. “An explicit analytic solution to the Thomas–Fermi equation”. In: *Appl. Math. Comput.* **144** (2003), pp. 495–506.
- [18] M. Delkhosh; K. Parand. “Accurate solution of the Thomas–Fermi equation using the fractional order of rational Chebyshev functions”. In: *J. Comput. Appl. Math.* **317** (2017), pp. 624–642.
- [19] Stephen Wolfram. *The Mathematica Book, Fifth Edition*. Publisher Wolfram Media Inc, 2003.
- [20] Ji-Huan He. “The total energy of binding of a heavy atom”. In: *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **178** (1999), pp. 257–262.