
Il modello di Thomas - Fermi

Marcello Colozzo – <http://www.extrabyte.info>

Come è noto, i livelli energetici di un atomo, quale sistema quantistico non relativistico costituito da $Z \geq 1$ elettroni, costituiscono la soluzione di un problema agli autovalori che in generale, si esprime come

$$\hat{H}u_n = E_n u_n, \quad (1)$$

dove: \hat{H} è l'operatore hamiltoniano del sistema; u_n, E_n sono rispettivamente le autofunzioni e agli autovalori dell'energia; il pedice n denota un set di numeri quantici.

La (1) è la forma operatoriale dell'equazione differenziale di Schrödinger non dipendente dal tempo, che può essere integrata in forma chiusa solo nel caso $Z = 1$ (atomo di idrogeno). Per $Z > 1$ si ricorre a metodi approssimati, come ad esempio, il metodo autoconsistente di Hartree-Fock. Sfortunatamente, nel caso degli atomi pesanti ($Z \gg 1$) il predetto metodo esibisce un notevole peso computazionale, per cui viene utilizzato il *metodo di Thomas - Fermi*. Si tratta di un approccio il cui passo iniziale è dato dalla seguente considerazione:

$$Z \gg 1 \text{ (atomo pesante)} \implies n \gg 1 \text{ (approssimazione semi-classica)}$$

giacché nel limite dei grandi numeri quantici, un qualunque sistema quantistico si comporta *quasi* classicamente. Inoltre, dalla meccanica statistica quantistica, sappiamo che la massima energia di un sistema di elettroni liberi è nello stato fondamentale del sistema medesimo, pari alla cosiddetta *energia di Fermi*:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (2)$$

dove non dobbiamo confondere n con il set di numeri quantici precedentemente introdotto. Qui n è la densità del numero di elettroni del sistema, ed è manifestamente una funzione del posto, per cui anche l'energia di Fermi dipende dalle coordinate del punto considerato. Nella formula abbiamo la consueta costante di Planck ridotta, oltre alla massa dell'elettrone.

Ciò premesso, istituendo un sistema di coordinate sferiche (r, θ, φ) nel "centro" dell'atomo e assumendo una simmetria sferica del campo elettrostatico prodotto dalla carica nucleare $+Ze$ e dagli elettroni $-Ze$, il problema che si apre consiste nel determinare il potenziale $\varphi(r)$ del predetto campo. Abbiamo detto che il sistema è quasi in regime classico, per cui l'energia meccanica di singolo elettrone si scrive:

$$E = \frac{p^2}{2m_e} - e\varphi(r) \quad (3)$$

Si noti che ciò implica che il potenziale $\varphi(r)$ varia in maniera non apprezzabile per incrementi della coordinata radiale non superiore alla lunghezza di De Broglie di singolo elettrone.

Se l'atomo è nello stato fondamentale, in un qualunque punto di coordinata radiale r , l'energia cinetica di singolo elettrone non può superare il livello di Fermi:

$$\frac{p^2}{2m_e} \leq E_F(r), \quad \forall r \in [0, +\infty)$$

Ciò implica

$$E = \frac{p^2}{2m_e} - e\varphi(r) \leq E_F(r) - e\varphi(r),$$

onde la massima energia meccanica di singolo elettrone è

$$E_{\max} = E_F(r) - e\varphi(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e} [3\pi^2 n(r)]^{2/3} - e\varphi(r) \quad (4)$$

D'altra parte, ogni elettrone è in uno stato legato: $E_{\max} < 0$, ed è chiaro che tale termine non dipende da r , per cui

$$E_{\max} \stackrel{\text{def}}{=} -e\varphi_0$$

Ne consegue per la densità del numero di elettroni:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2m_e e}{\hbar^2} [\varphi(r) - \varphi_0] \right\}^{3/2} \quad (5)$$

Ma $\varphi(r)$ è una soluzione dell'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n(r) \quad (6)$$

Quindi

$$\nabla^2 \varphi = \frac{4e}{3\pi} \left\{ \frac{2m_e e}{\hbar^2} [\varphi(r) - \varphi_0] \right\}^{3/2}$$

che è la celebre *equazione di Thomas - Fermi*. Si tratta di un'equazione differenziale del secondo ordine e non lineare in $\varphi(r)$. Una soluzione particolare si ottiene applicando le opportune condizioni al contorno. A tale scopo osserviamo che per $r \rightarrow 0$, possiamo trascurare l'azione di schermo degli elettroni. In altri termini, nel predetto limite sperimentiamo la carica nucleare "nuda", per

$$\varphi(r) \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \frac{Ze}{r} \quad (7)$$

Ne limite opposto ($r \gg 1$) osserviamo innanzitutto

$$\begin{aligned} \exists R > 0 \mid \varphi(r) = \varphi_0 &\implies n(R) = 0 \\ n(r > R) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2m_e e}{\hbar^2} \underbrace{[\varphi(r > R) - \varphi_0]}_{<0} \right\}^{3/2} &\implies n(r > R) = 0 \end{aligned}$$

Ne consegue che l'equazione di TF si riscrive nella forma

$$\begin{cases} \nabla^2 \varphi = \frac{4e}{3\pi} \left\{ \frac{2m_e e}{\hbar^2} [\varphi(r) - \varphi_0] \right\}^{3/2}, & \text{per } 0 < r < R \\ \nabla^2 \varphi = 0, & \text{per } r \geq R \end{cases}$$

e le due soluzioni vanno raccordate in $r = R$.