Alcuni dettagli matematici sull'equazione di Thomas-Fermi

Claudio Bonati

8 aprile 2022

La forma adimensionale standard dell'equazione di Thomas-Fermi è

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}\,, \quad \psi(0) = 1\,, \quad \lim_{x\to\infty} \psi(x) = 0\,, \tag{1}$$

vedi ad esempio [1] §70 o per maggiori dettagli [2] §22.7.1. Riassumiamo qui alcuni risultati relativi ad esistenza e unicità della soluzione di questo problema, nonchè alcune proprietà delle soluzioni del problema di Cauchy associato che risultano utili per una soluzione numerica del problema. Le dimostrazioni di questi risultati non sono particolarmente complicate dal punto di vista tecnico, tuttavia richiedono un minimo di cura e sono difficilmente rintracciabili in letteratura.

1 Esistenza ed unicità per il problema di Cauchy

Consideriamo in questa sezione il problema di Cauchy

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}\,, \quad \psi(0) = 1\,, \quad \psi'(0) = \psi_0'\,, \tag{2}$$

il cui studio risulterà utile per stabilire l'esistenza e unicità di una soluzione del problema in Eq. (1). In questa forma l'equazione di Thomas-Fermi non soddisfa i requisiti richiesti dai teoremi elementari di esistenza ed unicità, in quanto $1/\sqrt{x}$ non è lipschitziana in $(0,\infty)$. Per dimostrare che i risultati usuali valgono anche in questo caso senza fare uso di teoremi più raffinati è possibile effettuare un cambio di variabili che regolarizza l'equazione di Thomas-Fermi, che risulta utile anche ai fini di una soluzione numerica del problema.

Cambiamo variabile da x a t ed introduciamo le nuove funzioni $y(t)$ e $z(t)$ come segue:

$$x = t^2\,, \quad y(t) = \psi(x)\,, \quad z(t) = \frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x}\;. \tag{3}$$

Abbiamo

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}y(t) = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}\psi(x)}{\mathrm{d}x} = 2tz(t) \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}z(t) = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = 2t\frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}} = 2y^{3/2}(t)\;. \tag{5}$$

Il problema di Cauchy per l'equazione di Thomas-Fermi si riscrive quindi nella forma

$$\frac{\mathrm{d}y(t)}{\mathrm{d}t} = 2tz(t)\,, \quad \frac{\mathrm{d}z(t)}{\mathrm{d}t} = 2y^{3/2}(t)\,, \quad y(0) = 1\,, \quad z(0) = \psi_0'\,, \tag{6}$$

in cui tutti i secondi membri sono lipschitziani in un intorno della condizione iniziale. Di conseguenza il problema ha soluzione unica e che dipende con continuità dal parametro iniziale ψ_0'. In effetti i secondi membri non sono solo lipschitziani, ma anche analitici, quindi i risultati generali per i sistemi di equazioni differenziali ordinarie in forma normale con secondi membri analitici mostrano che la soluzione è sviluppabile in serie di potenze convergente di t. Da ciò si vede che la soluzione del problema nella formulazione originale Eq. (2) è sviluppabile in serie di potenze convergente di $\sqrt{x}$.

2 Esistenza ed unicità per il problema di Thomas-Fermi

Utilizzando i risultati della sezione precedente mostreremo ora che il problema di Thomas-Fermi Eq. (1) ammette soluzione unica, seguendo lo schema di [3] §XII.5 (che tratta in realtà un caso più generale).

2.1 Unicità

Supponiamo che $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ siano due soluzioni del problema

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}\,, \quad \psi(0) = 1 \tag{7}$$

associate a due valori diversi della derivata $\psi'(0)$ e mostriamo preliminarmente che se esiste un $a > 0$ per il quale si ha $\psi_1(a) = \psi_2(a)$ allora $\psi_1(x) = \psi_2(x)$ per $x \in [0, a]$. Supponiamo per assurdo che così non sia: allora esiste almeno un $\xi \in (0, a)$ tale che $\psi_1(\xi) > \psi_2(\xi)$ (eventualmente scambiando $1 \leftrightarrow 2$) e sia $\bar{x} \in (0, a)$ tale che $\psi_1(x) - \psi_2(x)$ assume il valore massimo in $\bar{x}$. Si ha allora

$$\psi_1(\bar{x}) - \psi_2(\bar{x}) > 0\,, \quad \psi_1'(\bar{x}) - \psi_2'(\bar{x}) = 0\,, \quad \psi_1''(\bar{x}) - \psi_2''(\bar{x}) \leq 0\,. \tag{8}$$

D'altra parte $x^{3/2}$ è una funzione crescente, quindi si ha anche

$$\psi_1''(\bar{x}) - \psi_2''(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{\bar{x}}}\Big[\psi_1^{3/2}(\bar{x}) - \psi_2^{3/2}(\bar{x})\Big] > 0\,, \tag{9}$$

da cui l'assurdo.

Vediamo ora che anche nel caso in cui si richieda che $\lim_{x\to\infty}\psi_1(x) = \lim_{x\to\infty}\psi_2(x) = c$, con c un numero finito, si ottiene $\psi_1(x) = \psi_2(x)$. Supponiamo per assurdo che esista $\xi > 0$ per il quale si abbia $\psi_1(\xi) > \psi_2(\xi)$: per quanto appena visto si può supporre che sia $\psi_1(x) > \psi_2(x)$ per ogni $x > 0$, ma allora si avrebbe

$$\psi_1''(x) - \psi_2''(x) = \frac{1}{\sqrt{x}}\Big[\psi_1^{3/2}(x) - \psi_2^{3/2}(x)\Big] > 0\,, \tag{10}$$

quindi $\psi_1'(x) - \psi_2'(x)$ è una funzione crescente. Se fosse $\psi_1'(0) - \psi_2'(0) < 0$ si avrebbe $\psi_1(x) < \psi_2(x)$ per x sufficientemente piccoli (contrariamente alle ipotesi), mentre il caso $\psi_1'(0) - \psi_2'(0) = 0$ è escluso dall'unicità della soluzione del problema di Cauchy, quindi si deve avere $\psi_1'(0) - \psi_2'(0) > 0$ e integrando $\psi_1'(x) - \psi_2'(x) \geq \psi_1'(0) - \psi_2'(0)$ si trova

$$\psi_1(x) - \psi_2(x) \geq (\psi_1'(0) - \psi_2'(0))x \to \infty \tag{11}$$

contrariamente all'ipotesi che $\lim_{x\to\infty}\psi_1(x) = \lim_{x\to\infty}\psi_2(x) = c$.

2.2 Esistenza

Si vuole ricondurre l'esistenza della soluzione del problema di Thomas-Fermi all'esistenza di un valore iniziale per la derivata nel problema di Cauchy tale che la corrispondente soluzione soddisfi $\lim_{x\to\infty}\psi(x) = 0$.

Vediamo prima di tutto che se la derivata nell'origine è molto negativa la soluzione del problema di Cauchy si annulla in un punto finito: consideriamo le soluzioni del problema con condizioni iniziali $\psi(0) = 1$ e $\psi'(0) = \gamma$, con $\gamma < -5$. Sicuramente per x sufficientemente piccolo si ha $\psi(x) \leq 1$, inoltre fintantochè $\psi(x) \leq 1$ si ha

$$\psi'(x) - \gamma = \int_0^x \frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}\mathrm{d}s \leq \int_0^x \frac{1}{\sqrt{s}}\mathrm{d}s = 2\sqrt{x} \tag{12}$$

e per $x \leq 1/4$ abbiamo $\gamma + 2\sqrt{x} < -4$. Di conseguenza quando $\psi(x) \leq 1$ si ha $\psi(x) < 1 - 4x$ se $x \leq 1/4$. Da questa relazione si vede che per ogni $x \in [0, 1/4)$ per cui la soluzione esiste si deve avere $\psi(x) \leq 1$: indicando con $\bar{x} < 1/4$ il primo punto in cui $\psi(\bar{x}) = 1$, si dovrebbe avere $1 < 1 - 4\bar{x}$ che è chiaramente impossibile. Dalla relazione trovata si vede allora che $\psi(x)$ si deve annullare per $x < 1/4$.

Dal teorema di unicità mostrato in Sez. (2.1) segue subito che se la soluzione del problema con condizione iniziale $\psi'(0) = \gamma$ ha uno zero al finito, allora anche la soluzione del problema con condizione iniziale $\psi'(0) = \gamma_1 < \gamma$ si annulla in un punto finito, quindi l'insieme dei valori di $\psi'(0)$ per i quali la soluzione del problema di Cauchy ha uno zero è un intervallo. Si vede inoltre facilmente che questo intervallo è limitato superiormente, infatti se $\psi'(0) = \gamma_2 > 0$, si ha (poichè $\psi''(x) \geq 0$) $\psi'(x) \geq \gamma_2 > 0$ e quindi $\psi(x) \geq 1 + \gamma_2 x$, che evidentemente non ha zeri. Sia ora $\bar{\gamma}$ l'estremo superiore dell'intervallo dei valori inziali di $\psi'(0)$ per cui la soluzione del problema di Cauchy ha uno zero (per quanto visto $-5 < \bar{\gamma} \leq 0$) e sia $\bar{\psi}(x)$ la soluzione del problema ai valori inziali con $\psi'(0) = \bar{\gamma}$. Mostreremo che $\bar{\psi}$ risolve il problema di Thomas-Fermi.

Vediamo che $\bar{\psi}(x) > 0$. Consideriamo a questo proposito il problema "esteso"

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{f(\psi(x))}{\sqrt{x}}\,, \quad f(y) = \begin{cases} y^{3/2} & \text{if } y \geq 0 \\ 0 & \text{if } y < 0 \end{cases}\,, \quad \psi(0) = 1\,, \quad \psi'(0) = \gamma\,, \tag{13}$$

per il quale vale ancora il risultato di esistenza ed unicità delle soluzioni del problema di Cauchy. Fintantochè $\psi(x) > 0$ questo problema è identico al problema iniziale di Thomas-Fermi ma ha il vantaggio di permettere di estendere la soluzione anche a $\psi(x) < 0$. Sia per assurdo $\xi > 0$ il più piccolo numero positivo per il quale si ha $\bar{\psi}(\xi) = 0$, dove $\bar{\psi}(x)$ è la soluzione con condizione iniziale $\psi'(0) = \bar{\gamma}$. Non può essere $\bar{\psi}'(\xi) > 0$ poichè altrimenti $\bar{\psi}(x)$ sarebbe negativa per $x < \xi$, inoltre non può neppure essere $\bar{\psi}'(\xi) = 0$ poichè altrimenti per il teorema di unicità si dovrebbe avere $\bar{\psi}(x) = 0$ per ogni x, mentre $\bar{\psi}(0) = 1$, quindi si deve avere $\bar{\psi}'(\xi) < 0$ e di conseguenza $\bar{\psi}(x) < 0$ per $x > \xi$. Ma allora dalla dipendenza continua delle soluzioni dai dati iniziali segue che la soluzione del problema con condizione iniziale $\psi'(0) = \bar{\gamma} + \epsilon$ ($\epsilon > 0$ piccolo) ha ancora uno zero, contraddicendo la definizione di $\bar{\gamma}$ come estremo superiore.

Vediamo che $\bar{\psi}'(x) \leq 0$: supponiamo per assurdo che esista uno $\xi > 0$ per il quale si ha $\bar{\psi}'(\xi) > 0$. Poichè $\bar{\psi}'$ è crescente si ha $\bar{\psi}'(x) > \bar{\psi}'(\xi)$ per $x > \xi$ e quindi $\bar{\psi}(x)$ è crescente per $x > \xi$. Di conseguenza $\bar{\psi}$ definita su $[0, \infty)$ ha un minimo assoluto in un punto η e per quanto visto prima si deve avere $\bar{\psi}(\eta) > 0$. Dal risultato di unicità in Sez. (2.1) segue che la soluzione $\psi_1(x)$ del problema con condizione iniziale con $\psi'(x) = \gamma_1 < \bar{\gamma}$ soddisfa su tutto il dominio di definizione comune la dieguaglianza $\psi_1(x) < \bar{\psi}(x)$, inoltre dalla dipendenza continua dai dati inziali segue che se γ_1 è abbastanza vicino a γ allora $\psi_1(x)$ non si annulla, contraddicendo la definizione di $\bar{\gamma}$.

Come conseguenza immediata si vede che è vera la diseguaglianza $\bar{\psi}'(x) < 0$: poichè $\bar{\psi}(x) > 0$ si ha $\bar{\psi}''(x) > 0$ e quindi $\bar{\psi}'$ è una funzione strettamente crescente. Non potendosi avere $\bar{\psi}'(x) > 0$ si deve allora sempre avere $\bar{\psi}'(x) < 0$.

Vediamo infine che $\lim_{x\to\infty} \bar{\psi}(x) = 0$: dai punti precedenti segue che $\bar{\psi}$ è monotona decrescente e positiva, quindi si ha

$$\lim_{x\to\infty} \bar{\psi}(x) = \inf_x \bar{\psi}(x) = c \geq 0\,. \tag{14}$$

Supponiamo per assurdo $c > 0$: si avrebbe allora

$$\bar{\psi}'(x) - \bar{\gamma} = \int_0^x \frac{\bar{\psi}^{3/2}(s)}{\sqrt{s}}\mathrm{d}s \geq c^{3/2} \int_0^x \frac{1}{\sqrt{s}}\mathrm{d}s = c^{3/2} 2\sqrt{x} \tag{15}$$

quindi si avrebbe sicuramente $\bar{\psi}'(x) > 0$ per x sufficientemente grande, contrariamente a quanto mostrato in precedenza.

3 Alcune altre proprietà utili

Nel corso della dimostrazione della esistenza ed unicità della soluzione del problema di Thomas-Fermi sono state ottenute anche alcune sue importanti proprietà: la soluzione è definita positiva e monotona decrescente, inoltre indicando con B il valore della sua derivata nell'origine, tutte le soluzioni del problema di Cauchy con condizione iniziale $\psi'(0) < B$ si annullano in un punto al finito.

Vediamo alcune proprietà delle soluzioni del problema iniziale con $y'(0) > B$: anche nel caso in cui $y'(0) < 0$ queste soluzioni non possono essere monotone decrescenti. Supponendo per assurdo che lo fossero si avrebbe infatti

$$\lim_{x\to\infty} \psi(x) = \inf_x \psi(x) = c > 0 \tag{16}$$

dove $c > 0$ a causa del teorema di unicità in Sez. (2.1). Di conseguenza

$$\psi'(x) - \psi'(0) = \int_0^x \frac{\psi^{3/2}(s)}{\sqrt{s}} \mathrm{d}s \geq c^{3/2} \int_0^x \frac{1}{\sqrt{s}} \mathrm{d}s = c^{3/2} 2\sqrt{x} \tag{17}$$

ed esiste un punto con x abbastanza grande per il quale si ha $\psi'(x) > 0$.

Mostriamo ora, seguendo [4], che se la soluzione del problema iniziale di Thomas-Fermi ha in un punto derivata positiva allora la soluzione diverge in un punto finito. Supponiamo quindi $\psi(a) = b_0$ e $\psi'(a) = b_1 > 0$ (con $a \geq 0$) e moltiplichiamo l'equazione di Thomas-Fermi per $2\psi'(x)$, ottenendo

$$2\psi'(x)\psi''(x) = \frac{2\psi'(x)\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}} \tag{18}$$

quindi integrando tra 0 e x otteniamo con una integrazione per parti

$$\begin{aligned} \big(\psi'(x)\big)^2 - b_1^2 &= 2\int_0^x \left[\frac{2}{5}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}s}\left(\frac{\psi^{5/2}(s)}{\sqrt{s}}\right) + \frac{1}{5}\frac{\psi^{5/2}(s)}{s^{3/2}} \right] = \\ &= \frac{4}{5}\frac{\psi^{5/2}(x)}{\sqrt{x}} - \frac{4}{5}\frac{b_0^{5/2}}{\sqrt{a}} + \frac{2}{5}\int_a^x \frac{\psi^{5/2}(s)}{s^{3/2}} \mathrm{d}s\,. \end{aligned} \tag{19}$$

Poichè $\psi''(x) > 0$, la funzione ψ' è crescente, quindi per $x \geq a$ si ha $\psi'(x) \geq \psi'(a) = b_1 > 0$ e di conseguenza $\psi(x) \geq b_0 + b_1(x-a)$. Usando questa stima nell'integrale che compare nell'uguaglianza precedente si vede che l'integrale diverge per x grande, quindi senza perdita di generalità si può supporre che a, b_0 e b_1 fossero tali che

$$\big(\psi'(x)\big)^2 > \frac{4}{5}\frac{\psi^{5/2}(x)}{\sqrt{x}}\,, \quad \text{quindi} \quad \psi^{-5/4}(x)\psi'(x) > \frac{2}{\sqrt{5}} x^{-1/4}\,. \tag{20}$$

Integrando questa equazione tra a e x si ottiene

$$-\psi^{-1/4}(x) + b_0^{-1/4} > \frac{2}{3\sqrt{5}}(x^{3/4} - a^{3/4})\,. \tag{21}$$

Poichè $\psi(x) \geq 0$ questa equazione ha senso solo fintantochè $b_0^{-1/4} \geq \frac{2}{3\sqrt{5}}(x^{3/4} - a^{3/4})$, quindi si vede che la soluzione non è estendibile a valori di x arbitrariamente grandi. Poichè la soluzione è monotona crescente per $x > a$, segue che la soluzione diverge per un valore finito di x.

Riassumendo, le soluzioni del problema iniziale

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\psi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}}\,, \quad \psi(0) = 1\,, \quad \psi'(0) = \psi_0', \tag{22}$$

hanno quindi i seguenti andamenti:

$\psi_0' \geq 0$ la soluzione è monotona crescente e diverge per valori finiti di x

$0 > \psi_0' > B$ la soluzione è inizialmente decrescente, poi arriva ad un minimo in cui assume un valore strettamente positivo, quindi diventa monotona crescente e diverge per valori finiti di x

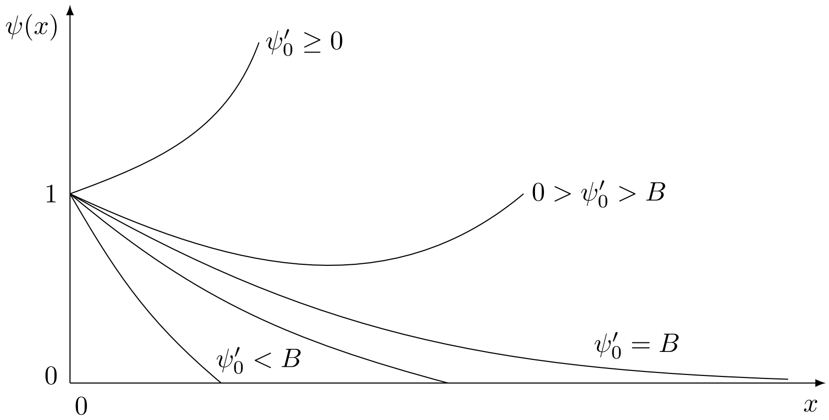

Figura 1: Andamento qualitativo delle soluzioni del problema iniziale in Eq. (2) al variare di ψ_0'.

$\psi_0' = B$ la soluzione è monotona decrescente e definita positiva, questo caso corrisponde alla soluzione del problema di Thomas-Fermi

$\psi_0' < B$ la soluzione è limitata dall'alto dalla soluzione con condizione iniziale B a causa dell'unicità mostrata in Sez. (2.1) e si annulla per un valore finito di x. Inoltre la soluzione è monotona decrescente perchè se così non fosse per quanto visto in questa sezione dovrebbe divergere, e divergendo intersecherebbe la soluzione del problema con $\psi_0' = B$, nuovamente violando l'unicità.

Vedi Fig. (3) per una rappresentazione grafica dei vari casi.

Da queste proprietà segue una possibile strategia per risolvere numericamente il problema di Thomas-Fermi: utilizzando un qualunque algoritmo numerico per la soluzione dei problemi di Cauchy (Eulero, Runge-Kutta, ...) si può integrare il problema iniziale regolarizzato [1] in Eq. (6) per un dato valore di ψ_0'. Se integrando si arriva ad un punto in cui $y(t)$ diventa crescente significa che $\psi_0' > B$, quindi è necessario diminuire la pendenza iniziale. Se invece si interseca l'asse delle ascisse significa che $\psi_0' < B$ e la pendenza iniziale deve essere aumentata. In questo modo, bisecando ad esempio a partire da $[-5.5, 0]$, si ottiene una stima via via sempre più precisa di B, che numericamente risulta valere approssimativamente $B \simeq -1.5880710226113$.

Riferimenti bibliografici

[1] L. D. Landau, E. M. Lifsits "Meccanica quantistica. Teoria non relativistica", Editori Riuniti (2003).

[2] K. Konishi, G. Paffuti "Quantum Mechanics. A New Introduction" Oxford University Press (2009).

[3] G. Sansone "Equazioni differenziali nel campo reale" Zanichelli (1941).

[4] E. Hille "Some aspects of the Thomas-Fermi equation" Journal d'Analyse Mathématique, **23**, 147 (1970).

[1] In linea di principio si potrebbe usare anche la forma Eq. (2) tuttavia la singolarità per $x = 0$ richiede più cura nella scelta dell'algoritmo di integrazione e tipicamente è necessario utilizzare metodi impliciti.