

SOLUCIONES A LA ECUACION DE THOMAS-FERMI POR METODO VARIACIONAL Y DETERMINACIÓN DE LAS ENERGÍAS DE IONIZACIÓN DE LOS ATOMOS

Solutions to the Thomas- Fermi equation by variational method and determining of the ionization energies of atoms

David Sierra, Maria Chirinos, Maria J. Stock

¹ Centro de Modelado Científico (CMC). Facultad Experimental de Ciencias. ² Laboratorio de Astronomía y Física Teórica (LAFT). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo 4001, Venezuela. chirinos.mimi@gmail.com

RESUMEN

La ecuación de Thomas-Fermi es una ecuación diferencial ordinaria no lineal para modelar electrones en un átomo considerando que todos estos están sujetos a las mismas condiciones: cada electrón, sujeto a la ley de conservación de la energía, tiene una energía potencial $e\Phi(r)$, donde $\Phi(r)$ es el valor medio del potencial debido al núcleo y a todos los otros electrones. El objetivo de la presente investigación fue obtener soluciones para la ecuación de Thomas-Fermi haciendo uso del método variacional. Una manera diferente en la que puede verse la ecuación de Thomas-Fermi, pero a partir de un principio variacional, es expresando el Lagrangiano para la función $\varphi(r)$, con las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange; así, se tiene un principio variacional para una ecuación diferencial a la cual es asociado un Lagrangiano. Como resultado, se proponen varias funciones de prueba, construidas a partir de las funciones de Wu (1982) y Bougoffa (2014), resolviendo a través del método variacional, las cuales reproducen muy bien la solución numérica de la ecuación de Thomas-Fermi para átomos neutros. Además proporcionan resultados más precisos para la energía de ionización total de átomos pesados.

Palabras clave: Ecuaciones de Thomas Fermi, método variacional, Lagrangiano.

MFPR, MFT, MSPA, MSPR y MST, y el de 3CHE:1AR la mayor AF. Se concluye que los sustratos influyeron en la emergencia y el desarrollo inicial de la albahaca.

Palabras clave: aserrín, compost de hojas y estiércol de bovino, características morfológicas, *Ocimum basilicum*.

ABSTRACT

The Thomas-Fermi equation is a non-linear ordinary differential equation for modeling electrons in an atom, considering that all of these are subject to the same conditions: each electron, subject to the law of conservation of energy, has a potential energy $e\Phi(r)$, where $\Phi(r)$ is the average value of the potential due to the nucleus and all other electrons. The objective of the present investigation was to obtain solutions for the Thomas-Fermi equation using the variational method. A different way in which the Thomas-Fermi equation can be seen, but from a variational principle, is expressing the Lagrangian for the function $\varphi(r)$, with the corresponding Euler-Lagrange equations; thus, we have a variational principle for a differential equation to which a Lagrangian is associated. As a result, several test functions are proposed, constructed from the functions of Wu (1982) and Bougoffa (2014), solving through the variational method, which reproduce very well the numerical solution of the Thomas-Fermi equation for neutral atoms. They also provide more accurate results for the total ionization energy of heavy atoms.

Keywords: Thomas Fermi equations, variational method, Lagrangian.

INTRODUCCIÓN

La ecuación de Thomas-Fermi es una ecuación diferencial ordinaria no lineal para modelar electrones en un átomo considerando que todos estos están sujetos a las mismas condiciones: cada electrón, sujeto a la ley de conservación de la energía, tiene una energía potencial $e\Phi(r)$, donde $\Phi(r)$ es el valor medio del potencial debido al núcleo y a todos los otros electrones. La densidad de carga electrónica $\rho(r)$ y el potencial $\Phi(r)$ están relacionadas a través de la ecuación de Poisson:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi(r)) + 4\pi\rho(r) = 0 \quad (1)$$

asumiendo que $\rho(r)$ y $\Phi(r)$ esféricamente simétricos. En la ecuación anterior $\Phi(r)$ debe satisfacer las condiciones de contorno:

$$\Phi(R) = 0, \left(\frac{d\Phi(r)}{dr} \right)_R = \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{eZ}{r} \right) \right]_R = -\frac{eZ}{R^2}, \quad (2)$$

donde R es el radio de la esfera que representa el átomo. Considerando que la contribución de los electrones situados cerca del núcleo al potencial $\Phi(r)$ es nula, obtenemos otra condición de contorno:

$$\Phi(r) \rightarrow \frac{eZ}{r}, \text{ para } r \rightarrow 0. \quad (3)$$

La ecuación de Thomas-Fermi en su forma usual se presenta cuando realizamos un cambio de variable:

$$x = \frac{r}{a}, \Phi(r) = \frac{eZ\varphi(r)}{r}, a = a_0 \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

donde $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 5.2917721092 \cdot 10^{-11} m \approx 0.53 \text{ \AA}$ es

el primer radio de Bohr para el átomo de hidrógeno, a una distancia r desde el núcleo, m_e y e son la masa y la carga del electrón, respectivamente. Este cambio es además conveniente porque elimina todas las constantes numéricas en la ecuación (1) dando lugar a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden no lineal universal que describe todos los átomos sin distinguir su composición o el número de electrones. Sustituyendo los cambios descritos en la ecuación (4) en la ecuación (1), nos encontramos con la ecuación de Thomas-Fermi:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} = 0, \quad (5)$$

Haciendo uso de las condiciones de borde (2) y (3), la nueva ecuación (5) debe satisfacer

$$\varphi(x=0) = 1, \varphi(\infty) = 0, \frac{d^2\varphi}{dx^2} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (6)$$

OBJETIVOS

Objetivo General: Obtener soluciones para la ecuación de Thomas-Fermi haciendo uso del método variacional.

Objetivos Específicos:

1. Aplicar el cálculo de variaciones a la solución del problema de Thomas-Fermi.
2. Calcular la energía total de ionización para los átomos.
3. Comparar nuestros resultados con los de otros autores y el valor numérico de la ecuación original.

METODOLOGIA

Una manera diferente en la que puede verse la ecuación de Thomas-Fermi, pero a partir de un principio variacional, es expresando el Lagrangiano para la función $\varphi(r)$, como:

$$L := \frac{1}{2} (\varphi')^2 + \frac{2}{5} \frac{\varphi^{5/2}}{x^{1/2}} \quad (7)$$

con las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial L}{\partial \varphi} - \frac{d}{dx} \frac{\partial L}{\partial (d\varphi/dx)} = 0 \quad (8)$$

De esta manera uno tiene un principio variacional para una ecuación diferencial a la cual es asociado un Lagrangiano, tal que

$$P[u] = 0, \rightarrow \frac{\partial L}{\partial \varphi} - \frac{d}{dx} \frac{\partial L}{\partial (d\varphi/dx)} = 0 \quad (9)$$

Así, la función φ puede depender de x y de algunos otros parámetros, que llamaremos α_i , de tal manera que $\varphi = \varphi(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots)$. Luego, podemos insertar nuestra aproximación para la función u ,

bien específico, y resolver a través de una integral variacional

$$\phi := \int_a^b L[\phi(x; \alpha_1, \alpha_2, \dots)] dx, \quad (10)$$

la cual es independiente de x , pero que posee información de los parámetros de nuestra aproximación. Así la función Lagrangiana puede ser optimizada para cada parámetro α_i , a partir de una condición de optimización estándar

$$\frac{\partial \phi}{\partial \alpha_i} = 0, i := 1, 2, 3, \dots, \quad (11)$$

que determina soluciones estacionarias aproximadas a la solución real de la ecuación de Thomas-Fermi.

Desde los primeros trabajos de Thomas - Fermi, han habido muchos intentos por construir una solución analítica aproximada de la ecuación de Thomas-Fermi para átomos. Wu(1982) sugirió una función de prueba de dos parámetros

$$\phi(x) = \left[(1 + m\sqrt{x} + nx) e^{-mx} \right]^2, \quad (12)$$

donde $m=1,14837$ y $n=4,0187 \cdot 10^{-6}$. Mas recientemente, Bougoffa(2014), resolvió la ecuación diferencial por medio de un método directo. Su método consiste en reducir la ecuación diferencial original a una ecuación equivalente, tal que la solución puede expresarse en forma logarítmica. Bougoffa(2014) propuso las siguientes soluciones

$$\phi_{p1}(x) = (1 + ax)^{-2} \quad (13)$$

y

$$\phi_{p2}(x) = (1 + ax)^{-3} \quad (14)$$

En este trabajo proponemos varias funciones de prueba, construidas a partir de las funciones de Wu (1982) y Bougoffa (2014), las cuales reproducen muy bien la solución numérica de la ecuación de Thomas-Fermi. Además proporcionan resultados mas precisos para la energía de ionización total de átomos pesados en comparación con las soluciones aproximadas propuestas previamente.

Sugerimos la siguiente solución de prueba variacional modificada de la función de Wu, para la ecuación de Thomas-Fermi agregando un nuevo parámetro:

$$\phi_p(x) = (1 + a\sqrt{x} + bx + c\sqrt{xx})^2 e^{-2a\sqrt{x}} \quad (15)$$

En el caso de Bougoffa(2014) nosotros proponemos las mismas funciones pero ahora resolviendo a través del método variacional. También calcularemos las energías totales de ionización una vez que obtengamos el valor de los parámetros de nuestra función. Recientemente ha habido un renovado interés en calcular correcciones principales para las energías de enlace del átomo de Thomas-Fermi. El problema de incorporar el primer factor de corrección en el modelo de Thomas-Fermi, fue predicho por Scott(1952), los valores para la segunda y tercera corrección fueron sugeridos por March y Paskett(1956) y Schwinger(1980). Fue Talan Levy(1982) quien sugirió que una expansión Z^{-1} puede llevar a obtener mejores ajustes para la energía de enlace total del átomo de Thomas-Fermi. De esta manera, Agil; Alharkan; Alhendi; Alnaghmoosh(1987) utiliza la expansión Z^{-1} para re-expresar la energía de ionización de un átomo con muchos electrones a segundas correcciones principales, en términos de la pendiente inicial de la solución variacional de prueba.

Una prueba para demostrar la eficiencia de las distintas soluciones puede hacerse calculando la energía total de ionización de átomos pesados siguiendo la relación

$$E(Z) = \frac{12 \times 2^{1/3} \times Z^{7/3}}{7x(9\pi^2)^{1/3}} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (16)$$

en Hartrees-Fock (HF)(S/F)(e^2/a_0). Esta expresión puede considerarse como corrección de orden cero para la energía de enlace total. La primera derivada de $\phi(x)$ evaluada en el origen, es la pendiente inicial de $\phi(x)$. Los cálculos numéricos dan un valor de $\phi(0) = -B = -1,588070972$, también llamada constante de Baker. Para los factores de corrección, Agil et al(1987) proporcionan una corrección para esta ecuación, ellos utilizan una técnica en la cual realizan una expansión sobre Z^{-1} , y se la aplican al modelo de Thomas-Fermi. La ecuación de segundo orden corregida que encontraron es

$$E(Z) \approx \left(\frac{12}{7}\right) \left(\frac{2}{9\pi^2}\right)^{1/3} Z^{7/3} \Phi'(0), \quad (17)$$

donde

$$\Phi'(0) = F(Z) \varphi'(0), \text{ y } F(Z) = 1 - 0,6504 Z^{-1/3} + 0,3 \quad (18)$$

Como puede verse, la ecuación resultante (17) para la energía de enlace se reduce a la energía de Thomas-Fermi de orden cero (16) para $u'(0) = -B$, y $F(Z) \rightarrow 1$ correspondiente a números atómicos grandes.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para el potencial inspirado en las soluciones de Bougoffa, nosotros proponemos estas mismas funciones pero ahora resolviendo a través del método variacional, encontrando que el coeficiente a toma el valor $a = 0,569270441723403$, en comparación con el valor encontrado por Bougoffa $a = 9^{-1/3}$ cuando este es calculado numéricamente, sin embargo, la solución también puede conseguirse de manera completamente analítica teniendo que el Lagrangiano correspondiente es, para $\varphi_{p1}(x) = (1+ax)^{-2}$:

$$L = \frac{2 \left(5a^2 + \frac{1+ax}{\sqrt{x}} \right)}{2(1+ax)^6}, \quad (19)$$

luego integrando en queda que

$$Ll = \frac{2a}{5} + \frac{7\pi}{64\sqrt{a}}, \quad (20)$$

de tal manera que optimizando

$$\frac{\partial Ll}{\partial a} = \frac{2}{5} + \frac{7\pi}{128\sqrt{a^3}} = 0, \quad (21)$$

encontrando al resolver la ecuación anterior que

$$a = \frac{(35\pi)^{2/3}}{(32)(2)^{1/3}} \quad (22)$$

Para la otra solución propuesta por Bougoffa llevamos a cabo el mismo procedimiento anterior y encontramos que $a = 0,35573513495039094$, en comparación con el valor encontrado por Bougoffa $a = 144^{-1/3}$. La derivada de la ecuación (13) en $x = 0$ por el método variacional es igual a -1.13854 igual para la función ecuación (14), mientras que el valor obtenido por el método directo es de -0.9615 para la ecuación (13) y para la ecuación (14) es igual a -0.572357 Podemos ver que nuestro valor esta mas cerca del valor numérico de la derivada: -1.58807102 .

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las funciones propuestas por Bougoffa usando el método directo (MD) y nuestras soluciones empleando el método variacional (MV). El superíndice a corresponde al método directo, mientras que el superíndice b corresponde al calculo variacional, es decir nuestras soluciones en el rango $0 \leq x \leq 50$.

Tabla 1. Comparación de soluciones por el MD y el MV

x	numérico	φ_{p1}^a	φ_{p2}^a	φ_{p2}^b	φ_{p2}^b
0	1	1	1	1	1
0.005	0.9925	0.9952	0.9971	0.9943	0.9946
0.01	0.9854	0.9904	0.9942	0.9887	0.9894
0.05	0.9352	0.9536	0.9719	0.9454	0.9484
0.1	0.8818	0.9103	0.9448	0.8951	0.9004
0.5	0.607	0.6499	0.7608	0.6059	0.6119
1	0.424	0.4560	0.5922	0.4060	0.4013
2	0.243	0.2599	0.3792	0.2186	0.1994
5	0.0788	0.0863	0.1340	0.0675	0.0466
10	0.0243	0.0296	0.0406	0.0223	0.0105
12	0.0171	0.0218	0.0280	0.0163	0.00683
15	0.0108	0.0148	0.0173	0.0109	0.00393
20	0.00578	0.0088	0.00895	0.00651	0.00187
25	0.00347	0.0059	0.00520	0.00431	0.00103
30	0.00226	0.00420	0.00329	0.00305	0.00062
35	0.00155	0.00314	0.00220	0.00228	0.00041

40	0.00111	0.00244	0.00155	0.00176	0.00028
45	0.000828	0.001952	0.001135	0.001411	0.000203
50	0.000632	0.001595	0.000854	0.001151	0.000150

Año: 2015

Comparando los resultados en la tabla 1, podemos ver que la ecuación (13) por el MV se acerca mas al valor numérico comparado con el correspondiente al MD en el rango medido. Esto no sucede con la ecuación (14), en la cual, los valores se acercan al valor numérico solamente en el intervalo medio $0 \leq x \leq 12$. El error calculado para las soluciones vía MD es de 25.47 % y 37.76 % para las ecuaciones (13) y (14) respectivamente, mientras que los errores para nuestras soluciones son de 4.16 % y 31.20 %, respectivamente, tomando en cuenta 67 puntos para los valores de x.

Con el fin de probar la eficiencia de las diferentes soluciones, dadas por las ecuaciones

(13) y (14) por el MD y MV respectivamente, hemos calculado la energía de ionización total de átomos pesados siguiendo las ecuaciones (16) y (17) y los resultados obtenidos, presentados en la tabla 2, son comparados con los de HF. La segunda columna representa la solución numérica de HF. Las tres columnas siguientes representan las energías de ionización para Bougoffa y nuestras soluciones. Ecorr y Euncorr representan las energías corregidas y sin corregir calculadas por medio de las ecuaciones (17) y (16), respectivamente. En este caso, los cálculos para y coinciden. Las últimas tres columnas representan el error asociado a cada energía calculado con respecto a la solución numérica de HF.

Tabla 2. Comparación de las energías de ionización total calculadas por medio de la ecuación (17) para el MD y el MV.

Z	HF	Ecorr (φ_{pl}^a)	Ecorr (φ_{p2}^a)	Ecorr (φ_{pl}^b)	Er (φ_{pl}^a)	Er (φ_{p2}^a)	Er (φ_{pl}^b)
92	28070	15539.57	9250.32	18400.86	19.0	67.05	34.45
93	28866	15943.66	9490.86	18879.35	19.49	67.12	34.60
94	29678	16353.75	9734.98	19364.95	44.90	67.20	34.75
95	30506	16769.86	9982.68	19857.68	45.03	67.28	34.91
96	31351	17192.01	10233.97	20357.56	45.16	67.36	35.07
97	32213	17620.23	10488.88	20864.62	45.30	67.44	35.23
98	33093	18054.53	10747.41	21378.90	45.44	67.52	35.40
99	33990	18494.95	11009.58	21900.41	45.59	67.61	35.57
100	34905	18941.50	11275.40	22429.18	45.73	67.70	35.74
101	35839	19394.21	11544.89	22965.25	45.89	67.79	35.92
102	36793	19853.10	11818.05	23508.63	46.04	67.88	36.11
103	37766	20318.18	12094.91	24059.35	46.20	67.97	36.29
104	38758	20789.49	12375.47	24617.44	46.36	68.07	36.48
105	39772	21267.05	12659.74	25182.93	46.53	68.17	36.68

Año: 2015

Tabla 3. Comparación de las energías de ionización total calculadas por medio de la ecuación (16) para el MD y el MV.

Z	HF	Euncorr (φ_{pl}^a)	Euncorr (φ_{p2}^a)	Euncorr (φ_{pl}^b)	Er (φ_{pl}^a)	Er (φ_{p2}^a)	Er (φ_{pl}^b)
92	28070	17790.17	10590.05	21065.86	36.62	62.27	24.95
93	28866	18244.65	10860.58	21604.01	36.80	62.38	25.16
94	29678	18705.68	11135.03	22149.94	36.97	62.48	25.37
95	30506	19173.30	11413.39	22703.67	37.15	62.59	25.58
96	31351	19647.54	11695.69	23265.22	37.33	62.69	25.79
97	32213	20128.40	11981.94	23834.62	37.51	62.80	26.01
98	33093	20615.92	12272.14	24411.91	37.70	62.92	26.23
99	33990	21110.12	12566.33	24997.10	37.89	63.03	26.46
100	34905	21611.02	12864.50	25590.23	38.09	63.14	26.69

101	35839	22118.64	13166.68	26191.32	38.28	63.26	26.92
102	36793	22633.01	13472.87	26800.40	38.49	63.38	27.16
103	37766	23154.15	13783.09	27417.19	38.69	63.50	27.40
104	38758	23682.07	14097.35	28042.63	38.90	63.63	27.65
105	39772	24216.81	14415.66	28675.83	39.11	63.75	27.90

Año: 2015

Se puede ver un margen de error mínimo, comparado con las soluciones encontradas utilizando el MD. Sin embargo, podemos ver también que los errores para ambos métodos, el directo y el variacional, incrementan con los átomos mas pesados y que nuestras soluciones tienen menor porcentaje de error tanto para la energía

calculada con la ecuación corregida como con la no corregida.

Ahora se presentan las energías de ionización en unidades calculadas para nuestra solución y la solución de Wu.

Tabla 4. Comparación de las energías de ionización para la solución de Wu y la nuestra.

Z	HF	Euncorr φ_{wu}	Ecorr φ_{wu}	Euncorr φ_p	Ecorr φ_p
2	2.86	3.22	2.29	3.94	2.81
4	14.57	16.21	11.91	19.84	14.57
6	37.68	41.76	31.42	51.09	38.44
8	74.80	81.71	62.57	99.97	76.56
10	128.54	137.53	106.80	168.26	130.66
12	199.61	210.45	165.28	257.48	202.21
16	397.50	411.79	329.11	503.81	402.65
20	676.75	693.11	561.28	847.98	686.69
28	1506.87	1519.74	1254.22	1859.31	1534.47
36	2752.05	2731.74	2284.86	3342.13	2795.39
48	5465.13	5345.19	4535.90	6539.53	5549.42
54	7232.13	7035.89	6004.46	8608.01	7346.11
66	11641.45	11237.49	9679.39	13748.43	11842.17
72	14321.25	13767.11	11904.31	16843.27	14564.24

Año: 2015

Tabla 5. Errores de las energías de ionización para la solución de Wu y la nuestra.

Er(Eunc(φ_{wu}))	Er(Ecorr(φ_{wu}))	Er(Eunc(φ_p))	Er(Ecorr(φ_p))
12.520	19.977	37.680	1.806
11.233	18.273	36.142	0.020
10.805	16.630	35.561	1.996
9.224	16.360	33.632	2.340
6.988	16.917	30.983	1.643
5.428	17.200	28.988	1.300
3.593	17.206	26.743	1.294
2.416	17.063	25.300	1.467
0.854	16.766	23.388	1.831
0.738	16.976	21.441	1.574
2.194	17.002	19.659	1.542
2.713	16.975	19.024	1.575
3.470	16.854	18.098	1.724
3.869	16.876	17.610	1.696

Año: 2015

Se puede ver que nuestros errores son pequeños para varios átomos pesados, comparados con los errores para las soluciones encontradas por

Wu. Sin embargo, podemos ver también que los errores para las energías de ionización usando la ecuación (17) no solo reproduce mejor las energías

calculadas numéricamente por HF, pero además produce una mejor aproximación con nuestra solución. Sin embargo notamos que el resultado de los cálculos con la ecuación (16) son mejores para la solución de Wu que para la nuestra, al contrario que para las energías calculadas con la corrección sugerida por Agil.

CONCLUSIONES

Hemos propuesto una serie de funciones de prueba para encontrar soluciones a la ecuación de Thomas-Fermi, haciendo uso de técnicas variacionales, las cuales están inspiradas en unas funciones desarrolladas por otros autores. Se pudo observar que nuestras funciones de prueba proveen una aproximación mas satisfactoria para la solución de la ecuación de Thomas-Fermi para átomos neutros que las otras soluciones analíticas previamente propuestas en comparación con el valor numérico de la solución. Así como los resultados obtenidos para la energía total de ionización de átomos pesados están en concordancia con los de HF.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Mu-Shiang Wu. (1982). Modified variational solution of the Thomas-Fermi equation for atoms. *Phys. Rev. A* 26, 57.
- Lazhar Bougoffa, Randolph C. Rach. (2014). Approximate analytical solutions of the Thomas-Fermi equation by a direct method. *Rom. Journ. Phys.*, 7-8, Vol. 60, Nos.7-8, P. 1032-1039.
- J. M. C. Scott. (1952). The Leading Correction to the Thomas-Fermi Equation. *Philos Mag.* 43, 859
- N. H. March and J. S. Plasket. (1956). The relation between the Wentzel-Kramel-Brillouin and the Thomas-Fermi approximation. *Proc. Roy. Soc. A* 235, 419.
- Julian Schwinger. (1980). Thomas-Fermi model: The leading correction. *Phys. Rev. A* 22, 1827.
- Y. Tal and M. Levy. (1982). Recursion Theory for Nonrelativistic Ground-State Atomic Energies and Expectation Values of . *Phys. Rev. A* 23, 1838.
- I. Agil; A. Alharkan; H. Alhendi; A. Alnaghmoosh. Comparison of Variational Solutions of the Thomas - Fermi Model in Terms of the Corrected Ionization Energy. (1987). *Allemagne: 42(9); 943-947.*