

# Las Matemáticas de los Átomos

Luis A. Seco

*University of Toronto.*

El periodo que rodea el principio del siglo XX fue de una profunda transformación de la ciencia. El motor del cambio fue, sin duda alguna, la cantidad explosiva de preguntas sin respuesta y la aparición de fenómenos aparentemente paradójicos que amenazaron con sumir a la ciencia en un laberinto de consecuencias imprevisibles. Entre las cuestiones que izaron la bandera de la duda, podemos citar tres ejemplos; el concepto de *área*, manejado sin dificultades desde tiempos de Newton pero que empezaba a presentar problemas serios como la paradoja de Banach–Tarsky (ver [Fo]); la idea de *movimiento*, aparentemente en terreno sólido desde las teorías de Newton y Galileo, pero que ahora producía datos erróneos, como el experimento de Michelson–Morely ([MM]) entre otros; y, el tema que nos ocupa en este artículo, la idea del *átomo*, donde los resultados experimentales sobre líneas espectrales y la misma existencia de los átomos eran irreconciliables con la flamante teoría de Maxwell.

Es en este clima donde se incubaron los espectaculares avances posteriores que dieron lugar a la matemática contemporánea, a la teoría de la relatividad y a la mecánica cuántica, entre otras. Esos pasos de gigante tuvieron como pilares básicos los desarrollos

científicos y matemáticos de los siglos anteriores, (en las matemáticas, principalmente la geometría y el análisis), mezclados con el ingrediente fundamental: la duda.

## El Atomo de Hidrógeno.

La gestación de la mecánica cuántica fue relativamente corta. Apenas transcurrieron unos pocos años desde que las primeras teorías, simples pero absolutamente revolucionarias de Bohr, Planck y otros, cristalizaran en el modelo preciso de Heisenberg y sobre todo, de Schrödinger.

Para apreciar la belleza de la teoría cuántica, nos concentramos en el átomo de hidrógeno, consistente en un núcleo de masa nuclear  $m_n$ , y un electron de carga  $e$  y masa  $m_e$ . De acuerdo con el modelo clásico, la energía de dicho sistema es igual a

$$H = \frac{1}{2m_n} p_n^2 + \frac{1}{2m_e} p_e^2 - \frac{e^2}{|x - y|},$$

donde  $p_n$  y  $p_e$  representan el momento cinético del núcleo y del electrón, y  $x$  e  $y$  son sus posiciones en  $\mathbb{R}^3$ , respectivamente. El último término es el conocido potencial de Coulomb.

En la mecánica cuántica, la energía viene ahora descrita por el hamiltoniano cuántico

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_y - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_x - \frac{e^2}{|x - y|}, \quad (1)$$

donde recordamos que

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2},$$

y  $\hbar$  es la constante de Planck. El sistema de unidades no es relevante para la discusión matemática, por lo que comunmente se toma un sistema de unidades en el que  $\hbar = 1$ ,  $m_e = \frac{1}{2}$  y  $e = 1$ . Además, a menudo se considera la aproximación de Born–Oppenheimer  $m_n = \infty$ , que obedece al hecho de que en realidad los protones son mucho más pesados que los electrones, y suponemos que el núcleo se encuentra fijo en el origen  $y = 0$ .

Esta simplificación tiene como efecto la expresión siguiente, más compacta que (1) pero completamente equivalente

$$-\Delta_x - \frac{1}{|x|} \quad (2)$$

La principal analogía con el modelo clásico es que el término correspondiente a la energía cinética,  $\frac{p^2}{2m}$ , ha sido simplemente reemplazado por  $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ ; es decir, la transformación obedece al principio básico

$$p = -i\hbar\nabla_x.$$

La diferencia fundamental es que observables como el *momento* y la *posición* de la mecánica clásica, que eran funciones de la posición de las partículas han sido reemplazados por operadores, es decir, aplicaciones lineales en espacios de funciones.

Pero, ¿espacios de *qué* funciones? ¿Qué representan estas funciones?. En mecánica clásica, cada partícula viene caracterizada por su posición, es decir, por vectores en  $\mathbb{R}^3$ . Su velocidad (o momento) viene dada por la derivada temporal de su posición. Juntos determinan el espacio de fases. Sin embargo, en mecánica cuántica, la posición de una partícula viene descrita por funciones de fase, o estados,  $\Psi(x)$ , en el sentido de que la *probabilidad* de encontrar dicha partícula en la parte del espacio determinada por un conjunto  $\Omega$  viene dada por

$$\int_{\Omega} |\Psi(x)|^2 dx.$$

Dicho de otra manera, la densidad de probabilidad viene dada por  $|\Psi|^2$ . Debido a esto, es normal el suponer que las funciones  $\Psi$  en consideración satisfagan la condición de normalización

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(x)|^2 dx = 1.$$

Los hamiltonianos, y los observables en general, pasan a ser de esta manera operadores en espacios de funciones.

Mientras que en mecánica clásica, los posibles valores de los observables son simplemente los valores del hamiltoniano en el espacio de fases, en mecánica cuántica, los valores observables pasan a ser los autovalores del operador hamiltoniano correspondiente. En el caso del hidrógeno, los autovalores vienen dados por los valores  $E$  tales que

$$H\Psi(x) = E\Psi(x). \quad (3)$$

De este modo, los números  $E$  que satisfagan esta ecuación representan los diferentes niveles de energías del hidrógeno, y las funciones correspondientes  $\Psi$  representan los posibles estados del sistema. El conjunto de dichos autovalores es lo que se denomina *espectro* del operador  $H$ . Esto coincide perfectamente con las líneas discretas de frecuencias (líneas espectrales) obtenidas por los radiotelescopios.

De hecho, quizá el primer éxito rotundo de esta teoría cuántica fue la obtención, por métodos puramente analíticos, de las energías de las distintas capas del átomo de hidrógeno: los autovalores de  $H$  vienen dados por los números

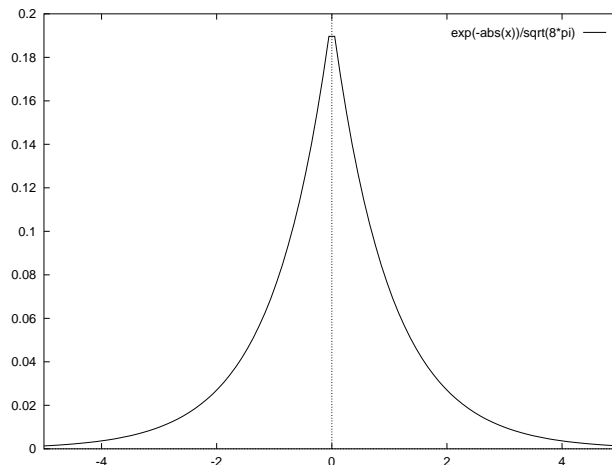
$$-\frac{1}{4(n + \ell)^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad \ell = 0, 1, \dots,$$

donde cada autovalor aparece  $2\ell + 1$  veces. En unidades cuánticas reales, el autovalor más bajo corresponde a  $-13.6$  eV, que era el valor observado en los laboratorios, pero no se había podido explicar hasta entonces. Dichos autovalores vienen asociados a invariantes algebraicos (representaciones del grupo de rotaciones), y corresponden, en definitiva, a los orbitales electrónicos de la química.

Las autofunciones (estados) son conocidos explícitamente, pero complicados de presentar aquí. Sin embargo, el estado que corresponde a la menor energía, el llamado estado fundamental, viene dado simplemente por

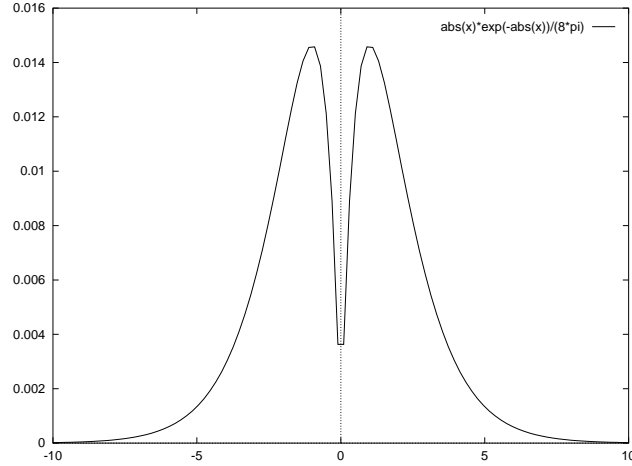
$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} e^{-|x|/2},$$

una función tridimensional. radial, cuyo perfil unidimensional viene dado por



De acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica, la densidad de probabilidad de la posición del electrón es

$$|x| \cdot |\Psi(x)|^2 = \frac{|x|}{8\pi} e^{-|x|},$$



y por tanto la distancia a la que se espera encontrar el electrón viene dada por el radio

$$\int_{\mathbb{R}^3} |x| \cdot |\Psi(x)|^2 dx = \frac{3}{2}.$$

## Otros Átomos.

El estudio de los átomos mayores, incluso el de helio, presentaba muchos más problemas. Ya no es posible un estudio explícito de las energías, y ni siquiera la estructura espectral completa del hamiltoniano estaba clara. De hecho, la teoría atómica de hoy en día contiene más interrogantes que respuestas.

La formulación cuántica de los átomos en general, con un núcleo de carga  $Ze$ , y  $N$  electrones viene dada por el complicado operador diferencial

$$H_{Z,N} = -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_y + \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{x_i} - \frac{Z e^2}{|x_i - y|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|x_i - x_j|} \quad (4)$$

El espacio de funciones  $\mathcal{H}$  sobre las que actúa  $H_{Z,N}$  es ahora relativamente más complicado: De un modo informal,  $\mathcal{H}$  contiene las funciones  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$  que son antisimétricas; es decir,  $\psi$  cambia de signo cuando se intercambian dos coordenadas,

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N).$$

Esto obedece al hecho que los electrones deben satisfacer la estadística de Fermi, lo que resulta estar en la base de otro de los paradigmas de la nueva teoría cuántica: el principio de exclusión de Pauli. Esta implicación se ve claramente pues la antisimetría implica que  $\psi$  se anula cuando dos de las componentes son las mismas. Para este tipo de estados, la densidad de probabilidad viene dada por la función

$$\rho(x) = N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \dots dx_N.$$

Esta teoría padece debilidades físicas evidentes, como es el hecho de que la relatividad no se tiene en cuenta. La física nuclear está también ausente en esta teoría, pues el núcleo ha sido reemplazado simplemente por un punto de determinada masa. Sin embargo, eso no es obstáculo para estudiar este modelo independientemente de su total relevancia física. Esta fue la actitud de E. Fermi y L. Thomas, en 1927, al poco tiempo de crearse la teoría cuántica. Sus trabajos han pasado a ser una de las piezas claves de gran parte de la física y matemáticas modernas. A pesar de ello, el entender la estructura de los átomos de acuerdo con este modelo cuántico es un problema matemático muy profundo, del que se hoy en día sabe asombrosamente poco.

## Teoría de Números.

Una de las claves en nuestra incursión por la matemática atómica reside en un problema que se remonta a Gauss, casi un siglo antes de la introducción de la mecánica cuántica. El lector puede encontrar otra discusión de este problema en otro contexto en el artículo del A. Córdoba en el mismo número de ésta misma revista.

El problema consiste en estimar el número  $N(R)$  de puntos del espacio con coordenadas enteras,  $\mathbb{Z}^3$ , que caen dentro de una bola de radio  $R$  centrada en el origen; nos interesan estimaciones en el límite cuando  $R \rightarrow \infty$ .

No es difícil ver, por consideraciones geométricas, que

$$N(R) \sim \frac{4}{3}\pi R^3. \quad (5)$$

Esto se debe a que cada punto del retículo llena un espacio de área 1, y el área total para repartir entre todos los puntos es  $\frac{4}{3}\pi R^3$ . De hecho, si escribimos

$$N(R) = \frac{4}{3}\pi R^3 + E(R), \quad (6)$$

es fácil ver que

$$|E(R)| \leq 4\pi R^2,$$

puesto que la manera anterior de contar áreas es incorrecta cerca del borde, que tiene área  $4\pi R^2$ . El interés de la estimación (6) es que el término que corresponde al volumen (llamado término principal) es mucho mayor que  $E(R)$ , llamado término de error, cuando  $R \rightarrow \infty$ . El obtener la estimación más precisa de este término de error continua siendo un problema abierto; los mejores resultados hoy se deben a Chamizo y Iwaniec.

La relación de este análisis con la mecánica cuántica se basa en la siguiente relación:

$$-\Delta\Psi(x_1, x_2, x_3) = E\Psi, \quad (7)$$

cuando

$$\Psi(x_1, x_2, x_3) = \sin(x_1 \cdot n_1) \cdot \sin(x_2 \cdot n_2) \cdot \sin(x_3 \cdot n_3), \quad E = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2. \quad (8)$$

Recordando (3), podemos por tanto concluir que los puntos del retículo se pueden asociar a los autovalores del laplaciano, y por tanto,  $N(R)$  en realidad está contando el número de autovalores del  $-\Delta$  que caen dentro de la bola de radio  $R$ . De acuerdo con los postulados anteriores, cada autofunción corresponde a un estado posible de cada electrón, y el autovalor es la energía correspondiente. Además, las funciones sinusoidales  $\Psi$  en (8) se anulan sobre el borde del cubo con vértices en los puntos 0 y  $\pi$ . La interpretación de este hecho es que los electrones citados están en una caja de lado  $\pi$ . Por tanto,  $N(R)$  estima el número de fermiones, con energía menor que  $R^2$ , que caben en dicha caja (sin interacciones). Obviamente, ésta es una pregunta muy restringida dentro de el campo de actuación de la mecánica cuántica: por una parte, las partículas no interactúan entre sí, y tampoco interactúan con campos externos. Sin embargo, es interesante preguntarse si esta relación entre problemas aritméticos similares tienen relación con fenómenos atómicos más complejos. La respuesta es sí.

## Densidades Electrónicas.

Anteriormente hemos visto como la teoría de números esta íntimamente ligada, al menos en un caso en particular, con el problema de estudiar la localización de autovalores de determinados operadores. El propósito de esta sección es el de explicar la relación que la aritmética tiene con el problema de las densidades electrónicas.

En vez de estudiar el problema original con el hamiltoniano (4), utilizamos un modelo aproximado dado por

$$H = \sum_{i=1}^N -\Delta_{x_i} + V(x_i), \quad (9)$$

que describe un sistema de partículas que interactúan únicamente con un campo eléctrico fijo, dado por el potencial  $V(x)$ . Simplemente mencionamos que con una elección apropiada de  $V$  este problema guarda una estrecha relación con el problema original (4).

Denotamos por  $\phi_i$  los estados del operador  $-\Delta + V$ ,

$$(-\Delta + V) \phi_i = E_i \phi_i.$$

Los números  $E_i$  representan los distintos niveles de energía del sistema, y típicamente son un número finito. Como antes, suponemos que

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\phi_i(x)|^2 dx = 1. \quad (10)$$

Se puede ver que la densidad del estado fundamental de  $H$  viene dada por

$$\rho(x) = \sum |\phi_i(x)|^2. \quad (11)$$

Dicho esto, integrando la expresión (11) y utilizando la expresión (10), la integral de la densidad es justamente el número de autovalores de  $-\Delta + V$ ,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) dx = \text{número de niveles de energía.}$$

Como vimos antes, en el caso del laplaciano en un cubo, el problema de estimar sus autovalores era justamente el problema de los puntos del retículo. Resulta, por lo tanto,



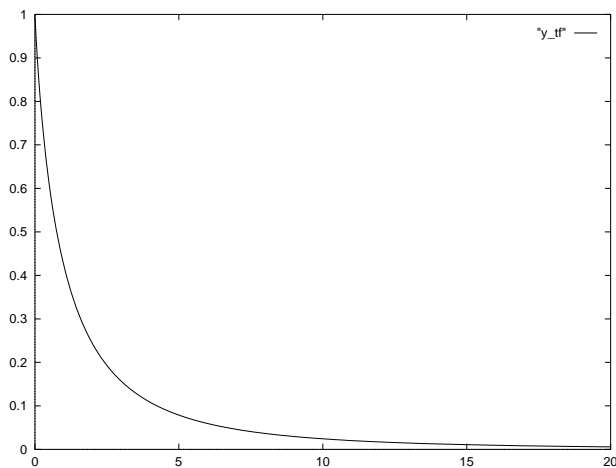
plausible que cuestiones similares aparezcan a la hora de estudiar las densidades del operador (9). La traducción del problema aritmético en este contexto, es la siguiente:

$$\rho(x) \sim \frac{1}{6\pi^2} V^{3/2},$$

es la versión de (5) en este contexto. Es una estimación puramente de volúmenes, que es de hecho la pieza fundamental en la teoría de Thomas–Fermi mencionada antes. Esta teoría proporciona un modelo atómico que explica, con determinada precisión y de manera muy simple, la distribución de la mayor parte de los electrones dentro del átomo. Una consecuencia de esta teoría es la fórmula aproximada

$$\rho_{\text{atomo}}(x) = Z^2 \frac{y\left(Z^{-1/3}x\right)}{|x|},$$

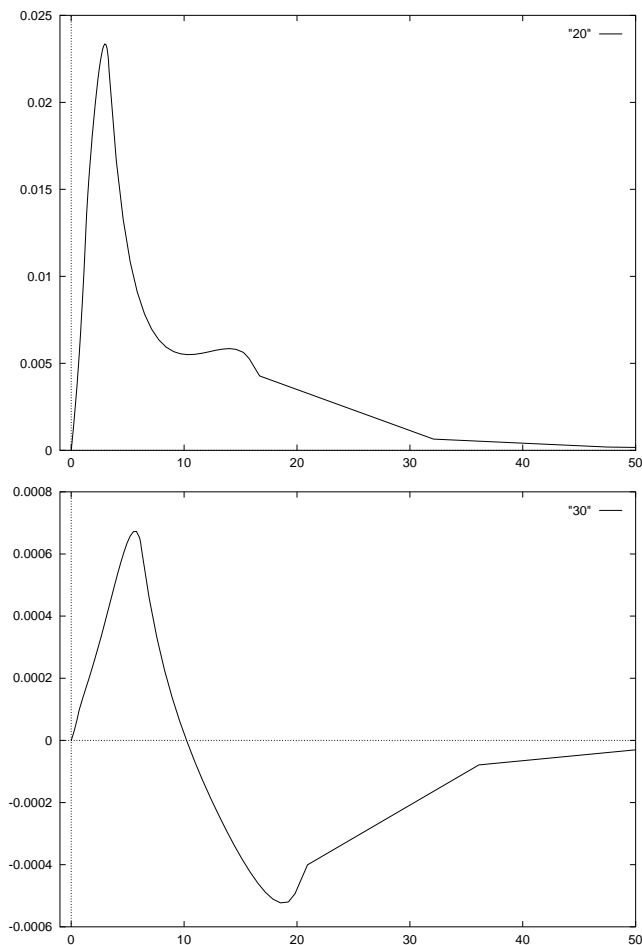
donde la función  $y$  tiene la forma siguiente:

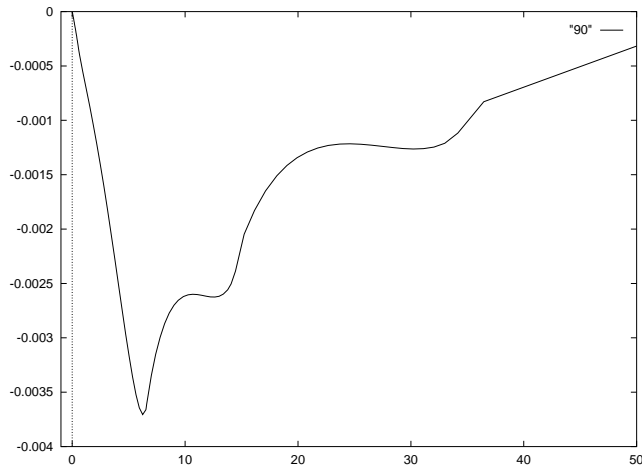


Entre las deficiencias de esta teoría está el hecho de que, esencialmente, predice que todos los átomos son iguales, no existen orbitales electrónicos, y los átomos no forman moléculas. Esto guarda similitudes con el problema de los puntos del retículo, donde aproximábamos un número entero, (el número de puntos del retículo), por  $\pi R^2$ , que en general no es entero. Ambas son fórmulas simples, aproximadas, pero que no consiguen capturar algunos de los efectos fundamentales del problema original.

Del mismo modo que estudiábamos el término de error en el problema del retículo (6), uno se puede plantear el encontrar correcciones a la teoría de Thomas–Fermi, que,

todavía dentro de un determinado grado de simplicidad, logre capturar algunas de las propiedades físicas ausentes. Un resultado estudiado en colaboración del autor con A. Córdoba y C. Fefferman apunta a una corrección que guarda similitudes con la fórmula del error (4). De acuerdo con esta nueva teoría, el gráfico de la función  $y$  anterior debe ser modificado por otro, que esta vez sí depende del átomo bajo consideración, y por tanto distingue unos átomos de otros. Presentamos a continuación algunos de los gráficos para los átomos con carga nuclear 20, 30 y 90:





El interés de los gráficos anteriores radica también en que las oscilaciones que se pueden observar aparecen justamente donde uno esperaría encontrar los orbitales electrónicos, y por tanto bien pudieran corresponder a regiones del espacio donde los electrones tienen a agruparse en nubes de mayor o menor densidad.

Todo esto forma parte, sin embargo, de una larga lista de propiedades que despiertan la curiosidad matemática hacia los átomos, que está siendo objeto de estudios exhaustivos, pero cuya respuesta última no se encuentra de momento en el horizonte del futuro próximo. La esperanza es que, de un modo similar a la aplicación del problema de Gauss a la teoría de Thomas–Fermi, el estudio de cuestiones fundamentales como éstas no sea más que el preámbulo de un estudio más profundo y revelador, y quizá inusitado, de éstas u otras cuestiones físicas u otras ciencias. El motor de la dinámica científica y matemática con el que empezábamos este artículo es precisamente ése, el moverse por los cauces de la lógica interna de los problemas fundamentales, permaneciendo en todo momento alerta del paisaje científico que nos rodea.

`seco@math.toronto.edu`