

# EL ÁTOMO

ALBERTO GALINDO TIXAIRE \*

\* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Departamento de Física Teórica. Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense. 28040 MADRID. agt@fis.ucm.es.

## I. INTRODUCCIÓN

Se cumple en 2013 un siglo del modelo atómico de Bohr, esa impresionante creación intelectual con la que un joven físico danés, Niels Bohr (1885-1962), regula el movimiento de los electrones atómicos, permitiéndoles sólo unas órbitas acordes con un sencillo criterio de discretización o “cuantificación”. Su obtención consiguiente de la famosa fórmula del suizo Johann J. Balmer, profesor de instituto cautivado por la numerología, sería aclamada por Einstein como “forma suprema de la musicalidad en la esfera del pensamiento” (*Dies ist höchste Musikalität auf dem Gebiete des Gedankens*).

Veintitrés siglos antes, Demócrito (*ca.* 460-370 a.C.), el filósofo risueño de Abdera, había propuesto que todo ser consta de unidades indivisibles y eternas, de “átomos”, en infinidad de formas y tamaños, y todo lo que no es, de vacío, sin importarle demasiado la contradicción de que el vacío, por existir, también “sería”.

Con el descubrimiento del electrón en 1897 por Joseph J. Thomson, se alza el velo de la indivisibilidad atómica. Surgen modelos de átomos estructurados, como el del pudín de pasas de Thomson (1902), que pronto deja paso al planetario de Ernest Rutherford (1909). Es la inestabilidad clásica de este último modelo la que corrige Bohr, como decíamos antes, introduciendo en su análisis los conceptos de la “vieja” teoría cuántica.



**Figura 1.** Niels Bohr en 1922.

La “nueva” mecánica cuántica de Werner K. Heisenberg, Erwin Schrödinger, Max Born, Louis de Broglie, Paul A.M. Dirac y Wolfgang E. Pauli, desarrollada a partir de la década de los 1920, ejercitara con el átomo como campo de batalla, ofreciendo, con gran éxito, una visión nueva de su estructura, en la que las trayectorias clásicas de los electrones y del propio núcleo deben dejar paso a las distribuciones espacio-temporales de sus amplitudes de probabilidad.

Mas la complejidad de la física parece ilimitada incluso en los sistemas más simples, como el átomo de hidrógeno. Ni el protón es puntual, ni el electrón, revestido de pares virtuales, lo es tampoco. La electro-

\* Este texto fue esencialmente escrito en el primer semestre de 2013.

dinámica y la cromodinámica cuánticas convierten este “simple” sistema físico en uno de infinitos grados de libertad, afectando a los niveles de energía de ese átomo, a sus funciones de ondas, y a sus vidas medias en grados que cada vez resultan más difíciles de evaluar con la precisión necesaria. Y no digamos si los átomos son complejos. Los físicos se han visto obligados a ingeniar nuevos métodos computacionales y a usar superordenadores para calcular magnitudes de átomos con muchos electrones que es necesario conocer, por ejemplo, para estimar la inexactitud fraccionaria en los relojes óptico-cuánticos que serán patrones primarios de la próxima generación en la medida del tiempo.

Con esta charla nos uniremos al recuerdo universal de la proeza bohriana, y hablaremos de estas incursiones conceptuales por el interior del átomo.

## II. ATOMISTAS CLÁSICOS

Los nombres de Leucipo y Demócrito (ambos del siglo V a.C.), y de Epicuro (siglo IV-III a.C.), destacan en el atomismo helénico, mientras que Lucrecio (siglo I a.C.) sobresale en el romano.

De los primeros atomistas griegos tenemos referencia a través de Aristóteles (siglo IV a.C.), y sobre todo, del doxógrafo Diógenes Laercio (siglo III d.C.), que dedica las entradas 6 y 7 del libro 9 de su obra VIDAS, OPINIONES Y SENTENCIAS DE LOS FILÓSOFOS MÁS ILUSTRES a Leucipo y Demócrito. Todo el libro 10, último de la obra, versa sobre Epicuro.

Para Demócrito, “los principios de todas las cosas son los átomos y el vacío, siendo todo lo demás dudoso y opinable”. Esos átomos son “imperturbables e inalterables”.<sup>1</sup> Sexto Empírico (siglo II d.C.), en su obra CONTRA LOS MATEMÁTICOS, Libro VII,135, atribuye a Demócrito la afirmación “Por convenio dulce y por convenio amargo, por convenio caliente, por convenio frío, por convenio color; pero en realidad átomos y vacío”.

Epicuro acepta las ideas atómicas de Demócrito con una excepción: las trayectorias de los átomos entre sucesivas colisiones mutuas no siempre siguen “por necesidad”, sino que a veces son consecuencia del “azar” al experimentar alguna desviación (*clinamen*) en lugar e instante inciertos. De este modo se recorta el determinismo democrito y se salva el “libre albedrío”.

Tito Lucrecio Caro fue autor del poema épico-científico más grande de todos los tiempos: SOBRE LA NATURALEZA DE LAS COSAS. A Lucrecio se refería Virgilio cuando en sus GEÓRGICAS, libro II, verso 490, escribe: “*Felix qui potuit rerum cognoscere causas / atque metus omnes, et inexorabile fatum / subiecit pedibus, strepitumque Acherontis avari!*” (traducción de Eugenio de Ochoa: “!Feliz aquel a quien fue dado conocer las causas de las cosas, y hollar bajo su planta los vanos temores y el inexorable hado y el estrépito del avaro Aqueronte!”).<sup>2</sup> En su magna obra, el poeta y filósofo Lucrecio presenta su visión científica del mundo, desarrollando de modo magistral el atomismo de Leucipo, Demócrito y Epicuro en hermosos hexámetros dactílicos. Como escribió Ovidio en sus AMORES, “los versos del sublime Lucrecio sólo perecerán el día que acabe el mundo”.

<sup>1</sup> Así traduce al inglés Robert Drew Hicks (1925, Loeb Classical Library) los apartados 44 y 45 de la entrada 7 del libro 9 sobre las opiniones del filósofo:

44. *His opinions are these. The first principles of the universe are atoms and empty space; everything else is merely thought to exist. The worlds are unlimited; they come into being and perish. Nothing can come into being from that which is not nor pass away into that which is not. Further, the atoms are unlimited in size and number, and they are borne along in the whole universe in a vortex, and thereby generate all composite things - fire, water, air, earth; for even these are conglomerations of given atoms. And it is because of their solidity that these atoms are impassive and unalterable. The sun and the moon have been composed of such smooth and spherical masses [i.e. atoms], and so also the soul, which is identical with reason. We see by virtue of the impact of images upon our eyes.*

45. *All things happen by virtue of necessity, the vortex being the cause of the creation of all things, and this he calls necessity. The end of action is tranquillity, which is not identical with pleasure, as some by a false interpretation have understood, but a state in which the soul continues calm and strong, undisturbed by any fear or superstition or any other emotion. This he calls well-being and many other names. The qualities of things exist merely by convention; in nature there is nothing but atoms and void space. These, then, are his opinions.*

<sup>2</sup> Esta es una traducción en verso castellano por Juan de Guzmán, 1586: “Quan bienaventurado es el que pudo / conocer los secretos de las cosas, / y que ni al hado teme, ni amenazas, / ni de Aqueronte avaro se da un pelo”.

### III. UN PAR DE MODELOS DE ÁTOMO

Empezaremos pasando revista a dos modelos atómicos clásicos: el modelo “de pasas” de Thomson y el modelo “saturnino” de Nagaoka.

#### A. Modelo de Thomson

Propuesto en 1904, supone Thomson en su modelo<sup>3</sup> que el átomo consta de una distribución homogénea esférica de carga positiva, y en su interior un cierto número  $n$  de electrones, con carga total que neutraliza exactamente la carga positiva de la esfera citada. Los electrones están dispuestos en anillos coplanarios, con el mismo centro que la esfera; regularmente dispuestos sobre esos anillos, giran solidariamente los del mismo anillo, y se mantiene cada uno en equilibrio dinámico bajo la atracción de la carga positiva y la repulsión del resto de electrones.

Si  $n_1, n_2, \dots$  son los electrones en cada anillo (desde fuera hacia dentro), la estabilidad frente a pequeñas perturbaciones tanto en el plano del movimiento como perpendicularmente a él, lleva a un esquema de llenado del siguiente tipo:

- Mientras el número de electrones  $n$  en un anillo sea inferior a 6, el sistema es estable si gira suficientemente deprisa. Al aumentar  $n$ , la estabilidad se consigue introduciendo un cierto número mínimo  $p(n)$  de electrones en el centro de la esfera.<sup>4</sup> Cuando  $n$  sea 6, 7 u 8,  $p(n)=1$ . La cosa se va complicando al crecer  $n$ , pues  $p(n)$  tiende a crecer deprisa (esencialmente como  $n^3$ ). Así, para  $n=9, 10, 15, 20, 30, 40$  se tiene  $p(n)=2, 4, 15, 39, 141, 345$  electrones en el centro.<sup>5</sup>

<sup>3</sup> J.J. Thomson: *On the Structure of the Atom: an Investigation of the Stability and Periods of Oscillation of a number of Corpuscles arranged at equal intervals around the Circumference of a Circle; with Application of the Results to the Theory of Atomic Structure*, Philosophical Magazine Series 6, 7, 237-265 (1904).

<sup>4</sup> La función  $p(n)$  tiene esta expresión: para  $n$  par,  $p(n):=(L(0,n)-L(n/2,n)-3S(0,n)/4)/3$ , y para  $n$  impar,  $p(n):=(L(0,n)-L((n-1)/2,n)-3S(0,n)/4)/3$ , con

$$L(k,n):=\frac{1}{8} \sum_{r=1}^{n-1} \cos(2\pi rk/n) \left( \frac{1}{\operatorname{sen}(\pi r/n)} + \frac{1}{(\operatorname{sen}(\pi r/n))^3} \right), \text{ y } S(k,n):=\sum_{r=1}^{n-1} \cos(2\pi rk/n) / \operatorname{sen}(\pi r/n).$$

<sup>5</sup> Para altos valores de  $n$  el cálculo numérico de Thomson presenta errores (da, por ejemplo,  $p(30)=101$ ,  $p(40)=232$ ). El primero puede ser una errata de impresión, pero el segundo parece más bien que se trata de un error en el cálculo, lo cual es perfectamente comprensible pues en aquella época los cálculos había que hacerlos a mano, con el auxilio a lo sumo de tablas de logaritmos y de funciones trigonométricas. También hay discrepancia reseñable para  $n=10$ , pues Thomson obtiene  $p(10)=3$ , debiendo, estrictamente, ser  $p(10)=4$ ; la razón estriba en que con 3 electrones en el centro “casi” hay estabilización, pues el umbral está en 3.01242.

- Cuando  $p(n)>1$ , aparece un problema: la repulsión entre los  $p(n)$  electrones centrales es infinita, y los electrones tienden a separarse. Se disponen de modo regular en otro anillo, paralelo al anillo exterior, que también se desplaza un poco en la dirección opuesta.
- Sea  $n$  el número total de electrones. ¿Cómo se reparten? Según el autor del modelo, en anillos paralelos, perpendiculares a un diámetro de la esfera de carga positiva, y con centro en ese diámetro. Pero como el análisis general en el espacio escapa de las posibilidades computacionales de Thomson, éste limita la discusión al caso de electrones situados todos en un mismo plano central. Sean, en ese supuesto,  $n_1, n_2, \dots$  los números de electrones en los anillos coplanarios ordenados por radio decreciente. El número  $n-n_1$  de electrones interiores al anillo mayor habrá de ser suficiente para mantener la estabilidad de éste, y por tanto

$$n-n_1 = p(n_1). \quad (1)$$

Por razón similar, si  $n_2$  es el número de electrones en el siguiente anillo,

$$n-n_1-n_2 = p(n_2), \quad (2)$$

y así sucesivamente.

Supongamos, a modo de ejemplo,  $n=12$ . Se sabe que  $p(12)=7$ , y que  $p(7)=1$ . Luego para mantener 12 electrones en un anillo es preciso echar mano de 7 electrones internos estabilizadores; estos no pueden estar en un anillo (pues  $p(7)=1$ ), pero sí pueden repartirse en un anillo de 6 estabilizado por 1 electrón central.

La regla general para el reparto de  $n$  electrones sería esta:  $n_1$  es el mayor entero tal que  $n \geq n_1 + p(n_1)$ ; si  $n' := n - n_1$ ,  $n_2$  es el mayor entero tal que  $n' \geq n_2 + p(n_2)$ ; si  $n'' := n' - n_2$ ,  $n_3$  es el mayor entero tal que  $n'' \geq n_3 + p(n_3)$ ; y así sucesivamente. Por ejemplo, el reparto para  $n=100$  sería  $\{24, 22, 19, 16, 12, 6, 1\}$ . Thomson da varios ejemplos, en alguno de los cuales afloran las diferencias mencionadas de sus valores para  $p(n)$ . Así, para  $n=60$ , presenta el reparto  $\{20, 16, 13, 8, 3\}$ , frente a  $\{20, 17, 13, 8, 2\}$ .

Este modelo de Thomson sucumbió ante los experimentos de Rutherford sobre la deflexión de partículas  $\alpha$  por núcleos de Au, que mostraban sin lugar a dudas la concentración de toda la carga positiva del átomo y casi toda su masa en un núcleo diminuto.

## B. Un modelo atómico “saturnino”

En el mismo año (1904) que Thomson publicaba su modelo, el japonés Hantarō Nagaoka proponía el suyo, inspirado en los anillos del planeta Saturno.<sup>6</sup> El átomo, según Nagaoka, constaría de una esfera de carga positiva, rodeada, al estilo de Saturno, por un anillo formado por muchos electrones en giro alrededor de la esfera positiva. Se adelantó, por tanto, en unos años al tipo de estructura atómica que propondrían Rutherford y Bohr en 1911 y 1913, respectivamente.

La inestabilidad atómica provocada por la pérdida de energía por radiación, y por la repulsión electrostática entre los mismos electrones, llevaría a Nagaoka a renunciar a su modelo en 1908.

## IV. LA TRILOGÍA DE BOHR

El joven Bohr viaja a Inglaterra a finales de septiembre de 1911, tras doctorarse en Copenhague con una tesis sobre la teoría electrónica de los metales. En la Universidad de Cambridge entra en contacto con

Joseph John Thomson (Nobel en Física 1906, por su descubrimiento del electrón); sus relaciones no fueron muy cordiales, por el poco interés mostrado por Thomson en los trabajos daneses de Bohr sobre electrones, y por Bohr en el trabajo experimental que Thomson le propuso realizar bajo su supervisión. En marzo de 1912 Bohr deja Cambridge para trasladarse a Manchester, interesado por los resultados de Ernest Rutherford (Nobel en Química 1908) en radioactividad. Aquí permanece solo unos pocos meses, hasta su regreso a Dinamarca a finales de julio de ese mismo año 1912. Es ya en Copenhague cuando Bohr concluye la redacción final de sus históricos trabajos sobre la estructura de átomos y moléculas; estos trabajos habían sido iniciados en Manchester, y presentados en versión preliminar por Bohr a Rutherford, en forma de borrador, a primeros de julio de 1912.<sup>7</sup>

### A. Átomos hidrogenoides

El 6 de marzo de 1913 envía Bohr, desde Dinamarca, a publicar el primer escrito de su famosa trilogía, con el título *Part I.— On the Constitution of Atoms and Molecules*.<sup>8</sup> Es un largo manuscrito, presentado a la revista por Rutherford, quien intentó inútilmente, tras días de discusión, que Bohr lo acortase.

Presenta en él su modelo de átomos con un solo electrón. Acepta la validez del modelo de Rutherford<sup>9</sup>, con un núcleo prácticamente puntual y de carga positiva  $Ze$  que contiene casi toda la masa del átomo, y un electrón de masa  $m$  y carga  $-e$  girando en torno a él con velocidades no relativistas.

Si el electrón no pierde energía por radiación, podrá moverse sobre una órbita elíptica estacionaria, de energía constante  $E < 0$ ; conocida ésta, el semieje mayor  $a$  de esa órbita y la frecuencia media  $\nu$  del movimiento del electrón sobre ella quedan fijados. En unidades cgs-Gauss,

<sup>6</sup> H. Nagaoka: *Kinetics of a System of Particles illustrating the Line and the Band Spectrum and the Phenomena of Radioactivity*, Philosophical Magazine Series 6, 7, 445-455 (1904).

<sup>7</sup> A. Pais: NIELS BOHR'S TIMES, IN PHYSICS, PHILOSOPHY, AND POLITY, Oxford Univ. Press 1991.

<sup>8</sup> N. Bohr: *Part I.— On the Constitution of Atoms and Molecules*, Phil. Mag. S 6, 26, 1-23 (1913).

<sup>9</sup> E. Rutherford, *The Scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  Particles by Matter and the Structure of the Atom*, Phil. Mag. S 6, 21, 669-688 (1911).

$$a = \frac{Ze^2}{2|E|}, \quad \nu = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{|E|^{3/2}}{Ze^2 \sqrt{m}} \quad (3)$$

Ahora bien, siguiendo el argumento de Bohr, si el electrón (acelerado) radia como predice el electromagnetismo clásico, su órbita irá disminuyendo de tamaño hasta caer sobre el núcleo, emitiendo en el proceso una cantidad ingente de energía, mucho mayor que la energía típica de los procesos atómicos. Y esto no ocurre. En el mundo de los átomos y moléculas, los cambios de energía son finitos, y los electrones pasan de unos estados estacionarios a otros estados también estacionarios, manteniéndose por lo general en orden de magnitud las distancias entre las cargas. Las energías radiadas proceden de emisiones distintas, y en cada una de ellas, según Planck, la energía es emitida por un cierto vibrador atómico de frecuencia  $\nu_0$ , y es de la forma  $n\hbar\nu_0$ , donde  $\hbar$  una constante universal (la constante de Planck), y  $n$  un entero.

Supongamos que, en el caso considerado (una carga positiva  $Ze$  y de un electrón), estas partículas están inicialmente a gran distancia mutua, y prácticamente sin movimiento relativo. El electrón es capturado por el núcleo, y se coloca en una órbita estacionaria en torno a éste, de frecuencia  $\nu$ . En la captura se ha radiado energía; admitamos que esa energía es monocromática, con frecuencia intermedia entre la inicial del electrón (nula) y la final  $\nu$ , a saber,  $\frac{1}{2}\nu$ . Por tanto,

$$|E| = nh\frac{1}{2}\nu, \quad (4)$$

expresión que, junto con (3), conduce a

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{2}m(Z\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}, \quad a = \frac{\hbar}{m(Z\alpha c)} n^2, \\ \nu &= \frac{m(Z\alpha c)^2}{h} \frac{1}{n^3}, \end{aligned} \quad (5)$$

donde  $\alpha := e^2/(\hbar c) = 1/137.036$  es la constante de estructura fina, y  $\hbar := h/2\pi$ .

De acuerdo con lo expuesto, parece razonable pensar que estas configuraciones corresponden a aquellos estados estacionarios de nuestro átomo hidrogenoide en que el electrón no irradia, y por tanto

estables mientras no haya acciones exteriores sobre ellos. El estado más ligado corresponde a  $n=1$ ; para este estado en el hidrógeno se tiene, con los valores experimentales de la época ( $e=4.7 \times 10^{-10}$  cgs,  $e/m=5.31 \times 10^{17}$  cgs,  $\hbar=6.5 \times 10^{-27}$  cgs)

$$\begin{aligned} |E|/e &= -13 \text{ V}, \quad 2a = 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}, \\ \nu &= 6.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

cantidades que, como señala Bohr, son del orden de magnitud de los potenciales de ionización, del tamaño atómico y de las frecuencias ópticas.

Resumiendo, Bohr propone que mientras las órbitas estacionarias son calculables mediante la mecánica ordinaria, no lo es el tránsito de unas a otras, pues este va a acompañado de una radiación homogénea, con frecuencia relacionada con la energía radiada mediante la fórmula de Planck. Además, ha precisado de la hipótesis especial (4), una hipótesis un tanto extraña, que, como muestra después, le permite llegar a la fórmula de Balmer y así conseguir un fuerte respaldo experimental. Más adelante, reemplazará Bohr la hipótesis (4) por otra hipótesis equivalente y que nos será más familiar, como veremos.

## 1. Fórmula de Balmer

Según vimos antes, en la formación de un estado estacionario del átomo de hidrógeno ( $Z=1$ ) se ha desprendido una energía  $|E_n|$ , con

$$E_n = -\frac{1}{2}m(\alpha c)^2 \frac{1}{n^2}. \quad (7)$$

Si el electrón pasa espontáneamente de un estado estacionario  $n=n_1$  a otro  $n=n_2 < n_1$ , la diferencia de energías se transforma en pura energía electromagnética de radiación; suponiendo esta homogénea, es decir, de una sola frecuencia  $\nu_{n_1 \rightarrow n_2}$ , la conservación de la energía y la relación de Planck implican

$$\nu_{n_1 \rightarrow n_2} = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{h} = \frac{\frac{1}{2}m(\alpha c)^2}{h} \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right). \quad (8)$$

Para  $n_2=2$  y  $n_1=3, 4, 5, \dots$ , estas frecuencias constituyen la serie de Balmer. Si  $n_2=3$  y  $n_2=4, 5, 6, \dots$ , se obtienen las frecuencias de la serie de Paschen.

La aplicación del modelo de Bohr al  $\text{He}^+$  conduce a la serie de Pickering-Fowler ( $4 \rightarrow 5, 6, 7, \dots$ ) (la serie parcial ( $4 \rightarrow 6, 8, 10, \dots$ ) es coincidente con la del hidrógeno ( $2 \rightarrow 3, 4, 5, \dots$ ), salvo por correcciones isotópicas y de estructura fina).

## 2. Órbitas permitidas y momento angular

La hipótesis interpoladora (4) es una hipótesis de trabajo, provisional, que le permite a Bohr llegar a la fórmula de Balmer. En la sección 3 de este primer trabajo la sustituirá por otra puramente mecánica, que solo depende de la órbita del electrón (supuesta circular), y no de su historia anterior. Es la que se ofrece en los libros de texto cuando se explica el modelo bohriano: el módulo del momento angular  $L$  del electrón en su órbita circular es un múltiplo entero de  $\hbar := h/(2\pi)$  (cuantización del momento angular); en fórmula,

$$L = n\hbar. \quad (9)$$

En efecto, es fácil comprobar que las hipótesis (4) y (9) son equivalentes para órbitas circulares, conduciendo ambas a las relaciones (5). De todas esas órbitas circulares del modelo de Bohr, la más ligada corresponde a  $n=1$ , y Bohr se refiere al estado correspondiente como *estado permanentemente* del átomo (hoy diríamos *estado fundamental*).

## B. Átomos multielectrónicos

El segundo trabajo de la trilogía lleva por título *On the Constitution of Atoms and Molecules. Part II.—Systems containing only a Single Nucleus*.<sup>10</sup> Lo dedica a presentar sus ideas (que había anticipado ya en el primer trabajo) sobre átomos con varios electrones, a los que supone girando coaxialmente en torno al núcleo con órbitas circulares. Esos electrones están dispuestos según vértices de polígonos regulares con centros en un mismo eje que pasa por el núcleo, y con movimientos tales que en el estado fundamental sus momentos angulares son iguales a  $\hbar$ . Añadiendo un requerimiento de estabilidad (la energía deber ser

mínima entre las configuraciones muy próximas a la elegida y satisfaciendo la misma condición sobre los momentos angulares individuales de los electrones), quedan fijadas las órbitas de los electrones, para cada distribución prefijada de estos entre los diversos anillos de giro.

En el caso, por ejemplo, de  $k$  electrones, todos en el mismo anillo, en torno a un núcleo de carga  $Z$  (adoptaré en lo que sigue, con el fin de aligerar la notación, unidades atómicas:  $m=1$ ,  $\hbar=1$ ,  $c=1$ ), se obtiene, de forma análoga al caso del hidrógeno, las siguientes expresiones para la energía del sistema de electrones en el estado fundamental, el radio del anillo por el que circulan, y la frecuencia de sus órbitas, en el supuesto, tácitamente adoptado, de que los electrones son no relativistas y podemos ignorar la parte magnética de su interacción mutua:

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{1}{2}kZ_k^2, \quad a_0 = \frac{1}{Z_k}, \\ \nu_0 &= \frac{Z_k^2}{2\pi}, \end{aligned} \quad (10)$$

donde

$$Z_k := Z - \left( \delta Z_k := \frac{1}{4} \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi j}{k}} \right). \quad (11)$$

Este sistema es inestable bajo pequeños desplazamientos de los electrones en el plano del anillo. Bohr es consciente de esto, y resuelve la dificultad postulando que la estabilidad de estas órbitas estacionarias escapa de las competencias de la mecánica clásica. En cuanto a la estabilidad bajo desplazamientos de los electrones perpendiculares al plano de rotación, manteniendo el principio de que los momentos angulares deben valer  $\hbar$ , Bohr obtiene como condición de estabilidad el que se cumpla la desigualdad

$$Z > d_k := p_{k,0} - p_{k,k_0}, \quad (12)$$

donde

$$p_{k,j} := \frac{1}{8} \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\cos \left[ 2j \frac{i\pi}{k} \right]}{\sin^2 \frac{i\pi}{k}}, \quad (13)$$

<sup>10</sup> N. Bohr: *On the Constitution of Atoms and Molecules. Part II.—Systems containing only a Single Nucleus*, Phil. Mag. S 6, **26**, 476-502 (1913).

y  $k_0$  es un entero tal que  $0 \leq k_0 \leq k-1$ ,  $p_{k,k_0} \leq p_{kj}$  para todo  $0 \leq j \leq k-1$ .

$k$	$\delta Z_k$	$d_k$	$k$	$\delta Z_k$	$d_k$
1	0	0	9	3.32	13.1
2	0.25	0.25	10	3.86	18.1
3	0.58	0.58	11	4.42	23.6
4	0.96	1.41	12	4.98	30.8
5	1.38	2.43	13	5.57	38.6
6	1.83	4.25	14	6.16	48.4
7	2.30	6.35	15	6.76	58.8
8	2.80	9.56	16	7.38	71.7

Esta tabla de valores muestra que, de acuerdo con este simple modelo de átomos multielectrónicos, y por razones de estabilidad: 1/ El número máximo de electrones que pueden girar solidariamente en torno a un núcleo de carga  $Z$  crece lentamente con  $Z$ ; así, es 8 para  $Z=10$ , 10 para  $Z=20$ , 11 para  $Z=30$ , 13 para  $Z=40$ , etc. 2/ La mayor carga que puede tener el núcleo de un átomo neutro es  $Z=7$ .

Tras consideraciones muy generales y poco detalladas sobre configuraciones electrónicas en varios anillos, coplanarios o no, pasa Bohr a un análisis sistemáticos de átomos con pocos electrones, empezando por el hidrógeno, y suponiendo siempre que los electrones se distribuyen entre varios anillos coplanarios, con centro en el núcleo. Usaremos la notación de Bohr, denotando por  $Z(n_1, n_2, \dots)$  el caso de carga nuclear  $Z$ ,  $n_1$  electrones en el primer anillo (el de menor radio),  $n_2$  en el segundo, etc. Los radios serán  $a_1 < a_2 < \dots$ , y las frecuencias respectivas  $\nu_1, \nu_2$ , etc.

## 1. $Z=1$ : Hidrógeno

a. **1(1)** Caso ya estudiado.

b. **1(2)** Se trata del ión negativo  $H^-$ . La fórmula (11) lleva a  $Z_2 = 3/4$ , con lo que las expresiones (10) conducen a

$$\begin{aligned} E_0(\mathbf{1}(2)) &= (9/8)E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(\mathbf{1}(2)) &= (4/3)a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(\mathbf{1}(2)) &= (9/16)\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (14)$$

Como la energía de enlace supera la del hidrógeno neutro, Bohr infiere, naturalmente, la tendencia del  $H$  a anexionar un nuevo electrón, tal como apuntaba ya entonces la experiencia.

c. **1(3)** Se trataría ahora del ión doblemente negativo  $H^{--}$ . La fórmula (11) lleva a  $Z_3 = 1 - 1/\sqrt{3}$ , y la primera de las expresiones (10) conduce a

$$E_0(\mathbf{1}(3)) = (4 - 2\sqrt{3})E_0(\mathbf{1}(1)). \quad (15)$$

Siendo la energía de enlace asociada menor que la del hidrógeno neutro, no parece posible que el hidrógeno pueda añadir al suyo dos electrones más, es decir, no es probable, según Bohr, que exista el ión  $H^{--}$ .

## 2. $Z=2$ : Helio

a. **2(1)** Ión  $He^+$ . Es un caso particular de átomo hidrogenoide, tratado en el primer trabajo. De las fórmulas (5) se desprende que

$$\begin{aligned} E_0(\mathbf{2}(1)) &= 4E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(\mathbf{2}(1)) &= (1/2)a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(\mathbf{2}(1)) &= 4\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (16)$$

A distancias grandes en relación a  $a_0(\mathbf{2}(1))$ , el ión  $He^+$  se comporta aproximadamente como un núcleo de carga unidad, que puede ligar a otro electrón en órbitas similares a las del hidrógeno. Ahora bien, esa configuración de dos electrones con el mismo momento angular en órbitas circulares distintas y muy próximas difícilmente podría mantenerse estable, debido a la repulsión culombiana entre dichos electrones. De ahí que Bohr adopte para el estado fundamental del  $He$  neutro la configuración **2(2)**.

b. **2(2)** Átomo  $He$ . Ahora  $Z_2 = 7/4$  y

$$\begin{aligned} E_0(\mathbf{2}(2)) &= (49/8)E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(\mathbf{2}(1)) &= (4/7)a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(\mathbf{2}(1)) &= (49/16)\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (17)$$

La primera energía de ionización  $|E_0(\mathbf{2}(2)) - E_0(\mathbf{2}(1))| = (17/8)|E_0(\mathbf{1}(1))| = 17/16$  u.a. es mayor que

la energía de ionización del hidrógeno; esto es, cada uno de los electrones del He está más ligado que el electrón del H. Bohr compara su resultado para el primer potencial de ionización del He ((17/16) $e$ ) u.a., que él calcula como 27 V) con el valor experimental de entonces de 20.5 V).

c. 2(3) Ión  $\text{He}^-$ . Ahora  $Z_3 = 2 - 1/\sqrt{3}$  y

$$E_0(2(3)) = (13 - 4\sqrt{3})E_0(1(1)). \quad (18)$$

La correspondiente energía de enlace es menor que la del He neutro, y por tanto no parece posible que el He pueda captar otro electrón más, es decir, que exista el ión  $\text{He}^-$ .

### 3. Z=3: Litio

a. 3(1) Ión  $\text{Li}^{++}$ . Ahora

$$\begin{aligned} E_0(3(1)) &= 9E_0(1(1)), \\ a_0(3(1)) &= (1/3)a_0(1(1)), \\ \nu_0(3(1)) &= 9\nu_0(1(1)). \end{aligned} \quad (19)$$

Por idénticas razones a las expuestas para el He, Bohr adopta para el  $\text{Li}^+$  una configuración electrónica con los dos electrones en el mismo anillo.

b. 3(2) Ión  $\text{Li}^+$ . Ahora  $Z_2 = 11/4$ , y

$$\begin{aligned} E_0(3(2)) &= (121/8)E_0(1(1)), \\ a_0(3(2)) &= (4/11)a_0(1(1)), \\ \nu_0(3(2)) &= (121/16)\nu_0(1(1)). \end{aligned} \quad (20)$$

La segunda energía de ionización  $|E_0(3(2)) - E_0(3(1))| = (49/8)|E_0(1(1))| = 49/16$  u.a. es mucho mayor que la energía de ionización del hidrógeno; esto es, cada uno de los dos electrones del  $\text{Li}^+$  está mucho más ligado que el electrón del H. Así mismo, también supera holgadamente en energías de enlace al He.

Al pasar al Li neutro, las propiedades químicas del Litio sugieren colocar el nuevo electrón fuera del primer anillo ocupado por los dos primeros electrones.

El análisis ahora es bastante más complejo; para estudiar el efecto dinámico sobre cada electrón del conjunto de electrones en otro anillo Bohr simplifica reemplazando esta colección discreta de electrones por una distribución circular uniforme de carga. Esta aproximación es aceptable siempre que los anillos no sean muy próximos entre sí. De este modo se estima que la fuerza radial que sobre un electrón del anillo  $i$ -ésimo (de radio  $a_i$  y con  $n_i$  electrones) ejerce el resto de electrones (tanto de su propio anillo como de los demás) viene dada por

$$F_i = \left( Z - \delta Z_{n_i} - \sum_{j \neq i} n_j Q(\alpha_{i,j}) \right) \frac{e^2}{a_i^2}, \quad (21)$$

donde:

$$\operatorname{tg}^2 \alpha_{i,j} := \frac{a_i}{a_j}, \quad (22)$$

y

$$Q(\alpha) := \frac{2}{\pi} \operatorname{sen}^4 \alpha [K(2\alpha) - \operatorname{cotg} \alpha K'(2\alpha)], \quad (23)$$

siendo  $K$  la integral elíptica

$$K(\alpha) := \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1 - \operatorname{sen}^2 \alpha \cos^2 \theta}}, \quad (24)$$

$$\text{y } K'(\alpha) := dK(\alpha)/d\alpha.$$

De la segunda ley de Newton con las fuerzas antes escritas y la condición de cuantización (momento angular de cada electrón, en el estado fundamental, igual a  $\hbar$ ) se obtiene inmediatamente (en unidades atómicas)

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{1}{Z_i}, \quad \text{con } Z_i := Z - \delta Z_{n_i} - \sum_{j \neq i} n_j Q(\alpha_{i,j}), \\ \nu_i &= \frac{Z_i^2}{2\pi}, \\ E_0 &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{n_i}{a_i^2}. \end{aligned} \quad (25)$$

A estas ecuaciones hay que añadir las relaciones (22). Nótese que  $a_i/a_j = Z_j/Z_i$  para todo par  $i, j$ , y por tanto la carga efectiva que atrae a cada electrón de un anillo es inversamente proporcional al radio de éste.

c. **3(2,1)** Ión Li<sup>+</sup>. Ahora tenemos dos anillos, el interior con dos electrones y el exterior con un solo electrón. Necesitamos calcular primero las cargas  $Z_1, Z_2$ . De lo anterior resulta

$$Z_1 = 3 - \frac{1}{4}Q(\alpha_{1,2}), \quad Z_2 = 3 - 2Q(\alpha_{2,1}), \quad (26)$$

que junto a  $\alpha_{1,2} = \text{arc tg} \sqrt{Z_2/Z_1} = 1/\alpha_{2,1}$ , lleva a la ecuación transcendente

$$x = \frac{11/4 - Q(\text{arc tg} \sqrt{1/x})}{3 - 2Q(\text{arc tg} \sqrt{x})} \quad (27)$$

para  $x := Z_1/Z_2$ ; esta ecuación tiene como solución única en la zona  $x > 1$  el valor  $x = 3.26911$ , con lo que  $\alpha_{1,2} = 0.505202$ ,  $\alpha_{2,1} = 1.06559$ , y  $Z_1 = 2.76598$ ,  $Z_2 = 0.846097$ . En consecuencia

$$\begin{aligned} a_1(3(2,1)) &= 0.361535 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_2(3(2,1)) &= 1.18190 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_1(3(2,1)) &= 7.65065 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_2(3(2,1)) &= 0.71588 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ E_0(3(2,1)) &= 16.0172 E_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (28)$$

Tanto los radios de los dos anillos como las frecuencias asociadas son muy distintos entre sí, por lo que las aproximaciones efectuadas son razonables. Y parece más probable, por lo que hemos apuntado, que la configuración del estado fundamental del Li sea **3(2,1)** en lugar de **3(3)**, aunque desde el punto de vista energético esta última configuración fuera más ligada:

$$\begin{aligned} E_0(3(3)) &= (28 - 6\sqrt{3})E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(3(3)) &= (3/(9 - \sqrt{3}))a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(3(3)) &= ((28 - 6\sqrt{3})/3)\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (29)$$

Como primera energía de ionización del estado fundamental del Li resulta  $|E_0(3(2,1)) - E_0(3(2))| = 0.892174 |E_0(\mathbf{1}(1))|$ , y por tanto menor que la del hidrógeno, lo que explica la tendencia del Li a ceder su electrón externo.

Finalmente, parece natural esperar para un ión Li<sup>-</sup> la configuración **3(2,2)**, con estos valores, deducidos de forma similar a los de la configuración fundamental **3(2,1)**:

$$\begin{aligned} a_1(3(2,2)) &= 0.361723 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_2(3(2,2)) &= 1.51600 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_1(3(2,2)) &= 7.64270 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_2(3(2,2)) &= 0.435113 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ E_0(3(2,2)) &= 16.1556 E_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (30)$$

Obsérvese la pequeñez de la primera energía de ionización según estos cálculos de Bohr: 1.9 eV.<sup>11</sup>

#### 4. Z=4: Berilio

Nos limitaremos a dar los resultados del análisis bohriano.

a. **4(1)** Ión Be<sup>+++</sup>. Ahora

$$\begin{aligned} E_0(4(1)) &= 16E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(4(1)) &= (1/4)a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(4(1)) &= 16\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (31)$$

b. **4(2)** Ión Be<sup>++</sup>.

$$\begin{aligned} E_0(4(2)) &= (225/8)E_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_0(4(2)) &= (4/15)a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_0(4(2)) &= (225/16)\nu_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (32)$$

c. **4(2,1)** Ión Be<sup>+</sup>.

$$\begin{aligned} a_1(4(2,1)) &= 0.263013 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_2(4(2,1)) &= 0.604503 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_1(4(2,1)) &= 14.4559 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_2(4(2,1)) &= 2.73654 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ E_0(4(2,1)) &= 31.6484 E_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (33)$$

<sup>11</sup> La afinidad electrónica del Li es 0.6180 eV.

d. **4(2,2)** Átomo Be.

$$\begin{aligned} a_1(4(2,2)) &= 0.261736 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_2(4(2,2)) &= 0.673157 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_1(4(2,2)) &= 14.5973 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_2(4(2,2)) &= 2.20682 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ E_0(4(2,2)) &= 33.6082 E_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (34)$$

e. **4(2,3)** Ión Be<sup>-</sup>.

$$\begin{aligned} a_1(4(2,3)) &= 0.262510 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ a_2(4(2,3)) &= 0.803447 a_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_1(4(2,3)) &= 14.5114 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ \nu_2(4(2,3)) &= 1.54912 \nu_0(\mathbf{1}(1)), \\ E_0(4(2,3)) &= 33.6702 E_0(\mathbf{1}(1)). \end{aligned} \quad (35)$$

La afinidad electrónica  $|E_0(4(2,3)) - E_0(4(2,2))| = 0.843175$  eV es muy pequeña.

También en esta ocasión las configuraciones con un solo anillo **4(3)** y **4(3)** son energéticamente mejores que las **4(2,1)** y **4(2,2)** antes presentadas, aunque estas últimas son las preferidas por otras razones de tipo químico.

## 5. Z>4

Bohr asigna configuraciones plausibles a los átomos más ligeros, hasta el Cromo (Z=24) inclusive. Se apoya en una periodicidad química de período 8, que desaparece al llegar al grupo del Hierro. Con argumentos muy cualitativos basados en estabilidad electrónica y en propiedades químicas de los elementos, adopta como probables configuraciones del estado fundamental de los átomos considerados las dadas en la tabla adjunta:

<b>1(1)</b>	<b>9(4,4,1)</b>	<b>17(8,4,4,1)</b>
<b>2(2)</b>	<b>10(8,2)</b>	<b>18(8,8,2)</b>
<b>3(2,1)</b>	<b>11(8,2,1)</b>	<b>19(8,8,2,1)</b>
<b>4(2,2)</b>	<b>12(8,2,2)</b>	<b>20(8,8,2,2)</b>
<b>5(2,3)</b>	<b>13(8,2,3)</b>	<b>21(8,8,2,3)</b>
<b>6(2,4)</b>	<b>14(8,2,4)</b>	<b>22(8,8,2,4)</b>
<b>7(4,3)</b>	<b>15(8,4,3)</b>	<b>23(8,8,4,3)</b>
<b>8(4,2,2)</b>	<b>16(8,4,2,2)</b>	<b>24(8,8,4,2,2)</b>

## C. Moléculas

El último trabajo de la trilogía se titula *On the Constitution of Atoms and Molecules. Part III.—Systems containing Several Nuclei*.<sup>12</sup> En él aborda la estructura de las moléculas más simples mediante argumentos similares a los empleados para los átomos. Ahora, sin embargo, ya no será posible considerar la formación de la moléculas por agregación sucesiva de electrones al conjunto de los núcleos, pues al no haber suficientes electrones al comienzo el sistema total sería evidentemente inestable. Así que la formación deberá empezarse a partir de átomos preexistentes.

Empieza estudiando la estabilidad de sistemas muy simples, formados por dos núcleos fijos de cargas iguales Z, y un conjunto de k electrones que giran solidariamente sobre los vértices de un polígono regular en un plano perpendicular al eje que une ambos núcleos, centrado en este. Si a es el radio del anillo de electrones, y 2b la distancia entre los núcleos, el equilibrio dinámico del sistema exige, primero, que

$$b/a = \left( (4k/Z)^{2/3} - 1 \right)^{-1/2} \quad (36)$$

para que la fuerza sobre cada núcleo sea nula, y luego, que

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \omega^2 a &= \hat{Z} e^2 / a^2, \quad \text{donde} \\ \hat{Z} &\coloneqq (Z^2/2k) \left( (4k/Z)^{2/3} - 1 \right)^{3/2} - \delta Z_k, \end{aligned} \quad (37)$$

para que cada electrón se mueva sobre su órbita con frecuencia angular  $\omega$ .

Imponiendo luego la condición de cuantificación para el estado fundamental (momento angular de cada electrón igual a  $\hbar$ ), resulta, en unidades atómicas:

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{\hat{Z}}, \\ \nu_0 &= \frac{\hat{Z}^2}{2\pi}, \\ E_0 &= -\frac{1}{2} k \hat{Z}^2. \end{aligned} \quad (38)$$

<sup>12</sup> N. Bohr: *On the Constitution of Atoms and Molecules. Part III.—Systems containing Several Nuclei*, Phil. Mag. S 6, **26**, 857-875 (1913).

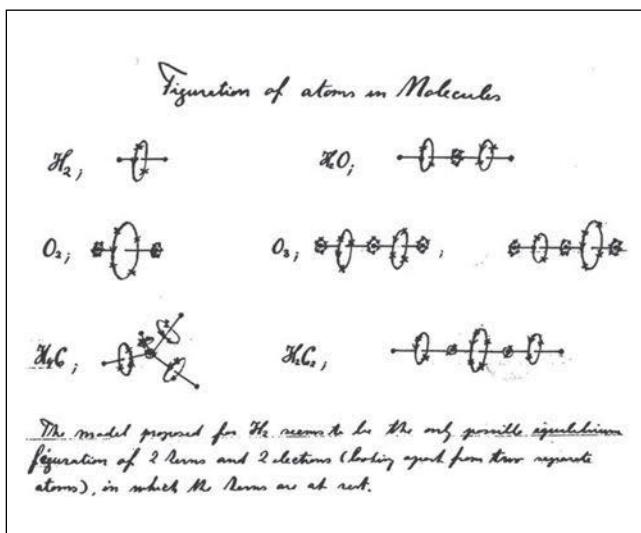
Como ocurría con los átomos, este sistema es clásicamente inestable bajo desplazamientos de los electrones en el plano anular, pero Bohr postula sin más su estabilidad declarando inaplicable la mecánica clásica para las órbitas estacionarias y con el momento angular de cada electrón cuantificado. En cuanto a la estabilidad bajo desplazamientos transversales al plano donde se suponen los electrones, de forma análoga a (12) Bohr obtiene como condición

$$(Z^2/2k) \left( (4k/Z)^{2/3} - 1 \right)^{3/2} \left( 1 - 3(Z/4k)^{2/3} \right) > p_{k,0} - p_{k,k_0}. \quad (39)$$

Esta condición solo se cumple si  $Z=1$  y  $k=2, 3$ , esto es, para la molécula  $H_2$  y el ión molecular  $H_2^-$ .

## 1. Molécula $H_2$

Para esta molécula en su estado fundamental, con dos núcleos de  $Z=1$  y un anillo de dos electrones, se tiene, en u.a., y según las fórmulas anteriores:



**Figura 2.** Gráficos de algunas moléculas, según Bohr (manuscrito no publicado), previstos para un apéndice a su trilogía. Moléculas  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_4C$ ,  $H_2C_2$ . Nótese que, erróneamente, la estructura bohriana del agua es lineal, así como la del ozono.

$$\begin{aligned} b_0/a_0 &= 1/\sqrt{3}, \quad \hat{Z} = (3\sqrt{3}-1)/4 = 1.04904, \\ a_0 &= 4/(3\sqrt{3}-1) = 0.953254, \\ \omega_0 := 2\pi\nu_0 &= 7/4 - (3\sqrt{3})/8 = 1.10048, \\ E_0 &= -7/4 + 3\sqrt{3}/8 = -1.10048. \end{aligned} \quad (40)$$

Como  $E_0 < -1$ , esta molécula está más ligada que el conjunto de dos átomos de hidrógenos separados. La energía desprendida en la formación de una molécula grammo de  $H_2$  a partir de hidrógeno atómico, según estos cálculos, sería 63 kcal (con los valores de las constantes fundamentales de la época, Bohr da 60 kcal), a comparar con el actual valor experimental de 104 kcal/mol.<sup>13</sup>

El anillo de dos electrones es el responsable, en este modelo, del enlace covalente entre los dos hidrógenos.

## 2. Ión molecular $H_2^-$

Ahora serían 3 los electrones en el anillo. Procediendo del mismo modo, resulta

$$\begin{aligned} b_0/a_0 &= 0.485558, \quad \hat{Z} = 0.878529, \\ a_0 &= 1.13827, \\ \omega_0 := 2\pi\nu_0 &= 0.771813, \\ E_0 &= -1.15772. \end{aligned} \quad (41)$$

Al ser  $-1.15772 < -1.10048$ , este estado está más ligado que el de la molécula  $H_2$ , y por tanto es posible su existencia (tal como J.J. Thomson había creído encontrar en sus estudios sobre rayos positivos).<sup>14</sup>

## 3. Molécula HHe

La molécula hidruro de helio es la molécula más simple heteronuclear (aparte de la HD): dos núcleos de cargas respectivas  $Z_1=1$ ,  $Z_2=2$ , y tres electrones. Siguiendo a Bohr, esa molécula sería estable si esos

<sup>13</sup> Según el químico Langmuir, en cita de Bohr, el valor experimental de entonces atribuido a esta energía era de 130 kcal. Más adelante, el propio Langmuir lo rebajaría a unos 78 kcal/mol.

<sup>14</sup> Hoy sabemos, sin embargo, que este anión fundamental es metaestable, con una vida media de  $8.2 \pm 1.5 \mu s$  (*Lifetimes of the negative molecular hydrogen ions:  $H_2^-$ ,  $D_2^-$ , and  $HD^-$* , O. R. Heber et al., Phys. Rev. A **73**, 060501(R) (2006) [4 pages]; *Structure and Stability of the Negative Hydrogen Molecular Ion*, B. Jordon-Thaden et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 193003 (2011) [4 pages].)

electrones estuvieran los tres en un anillo perpendicular y centrado en el eje que une los dos núcleos. Esta configuración resulta ser estable en el sentido bohriano, para su estado fundamental; si  $a_0$  es el radio del anillo,  $b_1, b_2$  las distancias, al plano del anillo, de los núcleos 1 y 2,  $d_1, d_2$  las distancias de éstos a los electrones, y  $\hat{Z}$  la carga efectiva

$$\hat{Z} = Z_1 (a_0/d_1)^3 + Z_2 (a/d_2)^3 - \delta Z_3 = 1.55180, \quad (42)$$

entonces, en u.a.,

$$\begin{aligned} b_1/a &= 1.44610, \quad b_2/a = 0.136789, \\ a_0 &= \frac{1}{\hat{Z}} = 0.644415, \\ \nu_0 &= \frac{\hat{Z}^2}{2\pi} = 2.40807, \\ E_0 &= -\frac{1}{2}k\hat{Z}^2 = -3.61210. \end{aligned} \quad (43)$$

A pesar de que la energía  $E_0$  es menor que la suma de las energías fundamentales de un átomo de H y otro de He, da luego argumentos Bohr para descartar la existencia de una molécula con tal configuración, debido a la imposibilidad de su formación por aproximación creciente de esos átomos constituyentes supuestos inicialmente muy separados entre sí.

Concluye Bohr su trilogía resumiendo los postulados básicos que la conforman. Son:

1. La energía de radiación no se emite o absorbe de forma continua como afirma la teoría clásica del electromagnetismo; solo lo hace cuando el sistema pasa de un estado estacionario a otro.
2. La dinámica clásica rige el movimiento en los estados estacionarios, pero no los tránsitos entre ellos.
3. La radiación emitida en una transición entre dos estados estacionarios es monocromática, con frecuencia  $\nu$  relacionada con la energía  $E$  emitida por la fórmula  $E = h\nu$ .

4. Los distintos estados estacionarios de un electrón girando en torno a un núcleo se obtienen exigiendo que su energía  $E$  de enlace dividida por su frecuencia  $\nu$  de giro es un múltiplo entero de  $\frac{1}{2}\hbar$ . Para órbitas circulares, esta hipótesis equivale a que el momento angular del electrón en su giro alrededor del núcleo sea un múltiplo entero de  $\hbar$ .
5. El estado fundamental de un sistema atómico cualquiera se caracteriza porque el momento angular de cada electrón en torno al centro de su órbita es  $\hbar$ .

## V. BOHR REDIVIVO

El viejo y olvidado modelo atómico y molecular de Bohr renació pujante a mediados de los 80 como un interesante límite de la ecuación mecanocuántica de Schrödinger para átomos multielectrónicos y moléculas en dimensión espacial  $D = \infty$ .

Witten se percató en 1979 que en ese límite los electrones atómicos se quedan “congelados” en los valles de un potencial atómico efectivo, y el valor de este potencial para esa configuración electrónica en reposo lleva a una primera aproximación a la energía del verdadero estado fundamental.<sup>15</sup> Por ejemplo, para un átomo hidrogenoide en dimensión  $D$  (pero sin cambiar la estructura del potencial culombiano), la ecuación de Schrödinger, en u.a.,

$$\left( -\frac{1}{2}\Delta_D - Z/r \right) \psi_D = E_D \psi_D \quad (44)$$

se convierte, para la parte radial  $R_D(r)$ , cuando el momento angular orbital es  $l$ , en

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{1}{2}\partial_r^2 - \frac{D-1}{2r}\partial_r + \frac{l(l+D-2)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) R_D \\ &= E_D R_D. \end{aligned} \quad (45)$$

Con el cambio  $u_D := r^{(D-1)/2} R_D$ , se tiene

<sup>15</sup> E. Witten: *The 1/N expansion in atomic and particle physics*, Lectures at Cargèse Summer School, RECENT DEVELOPMENTS IN GAUGE THEORIES, August 1979.

$$\left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 + \frac{\Lambda(\Lambda+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) u_D(r) = E_D u_D(r), \quad (46)$$

dónde  $\Lambda := l + \frac{1}{2}(D-3)$ . Y haciendo ahora el cambio de escala  $r = f := ((D-1)/2)^2 \rho$ ,  $v_D(\rho) := u_D(r)$ , queda

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{2}{(D-1)^2} \partial_\rho^2 + \frac{2\Lambda(\Lambda+1)}{(D-1)^2 \rho^2} - \frac{Z}{\rho} \right) v_D(\rho) \\ &= \hat{E}_D v_D(\rho), \end{aligned} \quad (47)$$

con  $\hat{E}_D := ((D-1)/2)^2 E_D$ .

Haciendo  $D \rightarrow \infty$  queda

$$\left( V_{\text{ef}} := \frac{1}{2\rho^2} - \frac{Z}{\rho} \right) v_\infty = \hat{E}_\infty v_\infty. \quad (48)$$

La ecuación diferencial ha desaparecido: la masa del electrón ha crecido sin límite ( $m \mapsto ((D-1)/2)^2 m$ ) y por eso el electrón no puede oscilar y se asienta en el fondo del potencial. El valor mínimo de  $\hat{E}_\infty$  (energía  $E_{\infty,0}$  del estado fundamental en dimensión infinita) es el valor mínimo del potencial  $V_{\text{ef}}$ , esto es,  $-\frac{1}{2}Z^2$ ; dividido por  $((D-1)/2)^2$ , debería ser una buena aproximación a  $E_{D,0}$  para grandes valores de  $D$ . De hecho, es el valor exacto; es decir,

$$E_{D,0} = -\frac{1}{2}Z^2 / ((D-1)/2)^2, \quad (49)$$

para todo  $D > 1$ .<sup>16</sup>

La solución  $v_{D,0}$ , para el estado fundamental, tiende a estar concentrada, para  $D \gg 1$ , en el conjunto de puntos  $\rho = 1/Z$ .

Inspirado por los éxitos en física estadística de los desarrollos en la dimensión del espacio como parámetro, el eminent químico Herschbach presentó en 1986 un seminal trabajo en el que aplica con enorme éxito esta filosofía de la dimensión variable y los desarrollos en potencias de  $1/D$  que aprende del magnífico artículo de Witten, al análisis de la energía de los átomos con dos electrones, concretamente, al pro-

blema del He, en el que tanto fracasó el ingenioso modelo de Bohr.

### A. De nuevo el hidrógeno

En dimensión  $D$ , la ecuación radial reducida para onda  $l$  de un átomo hidrogenoide es

$$\left( -\frac{1}{2} \partial_r^2 + \frac{\Lambda(\Lambda+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) u(r) = Eu(r), \quad (50)$$

con  $\Lambda := l + \frac{1}{2}(D-3)$ .

Los autovalores son

$$E_n(D) = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{(n_r + \Lambda + 1)^2}, \quad (51)$$

donde  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  es el número cuántico radial. Con  $n := n_r + l + 1 = 1, 2, 3, \dots$  como número cuántico principal, la fórmula anterior se puede reescribir como

$$E_n(D) = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{\left(n + \frac{1}{2}(D-3)\right)^2}. \quad (52)$$

Así como los niveles se deducen de los conocidos para  $D=3$  mediante el simple cambio  $n \mapsto n + \frac{1}{2}(D-3)$ , lo mismo ocurre con las autofunciones radiales asociadas. Para el estado fundamental en dimensión  $D$  la expresión normalizada es

$$\begin{aligned} u_{D,0}(r) &= \left[ \frac{2^{D+1} Z}{(D-1)\Gamma(D)} \right]^{1/2} \times \\ &\quad \left( \frac{2Zr}{D-1} \right)^{(D-1)/2} \exp\left(-\frac{2Zr}{D-1}\right) \end{aligned} \quad (53)$$

que, tras el cambio de escala  $r = f\rho$ , y renormalización, pasa a ser

$$\begin{aligned} v_{D,0}(\rho) &= \left[ \frac{(D-1)Z}{\Gamma(D)} \right]^{1/2} \times \\ &\quad ((D-1)Z\rho)^{(D-1)/2} \exp\left(-\frac{1}{2}(D-1)Z\rho\right). \end{aligned} \quad (54)$$

<sup>16</sup> Para el espectro del hidrógeno en dimensión arbitraria véase: M.M. Nieto, *Hydrogen atom and relativistic pi-mesic atom in N-space dimensions*, Am. J. Phys. **47**, 1067-1072 (1979); D.R. Herschbach, *Dimensional interpolation for two-electron atoms*, J. Chem. Phys. **84**, 838-851 (1986).

Los gráficos de los cuadrados de estas funciones  $v_{D,0}(\rho)$  encierran área unidad, y cuando  $D \rightarrow \infty$  tienden a concentrarse en  $\rho = Z^{-1}$ , lo que indica que

$$v_{D,0}^2(\rho) \xrightarrow[D \rightarrow \infty]{} \delta(\rho - Z^{-1}). \quad (55)$$

Esta concentración, y la ubicación en reposo del electrón en el fondo del potencial  $V_{\text{ef}}$ , podría llevarnos a pensar en una violación del principio de indeterminación. No es así; el cálculo explícito de las dispersiones  $\Delta r, \Delta p$  en el autoestado fundamental del átomo hidrogenoide en dimensión  $D$  muestra que, para toda  $D \geq 3$ ,

$$\Delta r \Delta p = \frac{1}{2} \sqrt{D/(D-2)} \geq \frac{1}{2}, \quad (56)$$

como tenía que ser.<sup>17</sup>

El análisis anterior falla para  $D=1$ . En este caso singular conviene repetir lo anterior pero con el cambio de escala  $r = ((D-1)/2)\rho$ , con lo que, en lugar de (47), resulta

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2} \partial_\rho^2 + \frac{\Lambda(\Lambda+1)}{2\rho^2} - \frac{(D-1)Z}{2\rho} \right) w_D(\rho) \\ & = ((D-1)/2)^2 E_D w_D(\rho), \end{aligned} \quad (57)$$

donde  $w_D(\rho) := u_D(((D-1)/2)\rho)$ .

La función  $w_{D,0}(\rho)$  para el estado fundamental, normalizada, es

$$w_{D,0}(\rho) = \left[ \frac{2^D Z}{\Gamma(D)} \right]^{1/2} (Z\rho)^{(D-1)/2} \exp(-Z\rho). \quad (58)$$

Para  $D \rightarrow 1$ , en el estado fundamental se anula  $\Lambda(\Lambda+1)$ , y  $((D-1)/2)^2 E_D = -\frac{1}{2} Z^2$ ; por otro lado, el límite de  $(D-1)/(2|x|)$  cuando  $D \downarrow 1$  es  $\delta(x)$ , como se ve teniendo en cuenta que, para cualquier función continua  $f(x)$ ,

$$\lim_{D \downarrow 1} \int_{\mathbb{R}} \frac{D-1}{2|x|} f(x) |x|^{D-1} dx = f(0). \quad (59)$$

La presencia del término  $|x|^{D-1}$  es necesaria como jacobiano radial en dimensión  $D$ .

En resumen, para  $D=1$  obtenemos como límite esta ecuación de Schrödinger para el átomo hidrogenoide unidimensional:

$$\left( -\frac{1}{2} \partial_x^2 - Z\delta(x) \right) w(x) = -\frac{1}{2} Z^2 w(x), \quad (60)$$

que tiene como solución normalizada (en la semirecta  $x \geq 0$  de distancias físicas) la que se obtiene de (58) tomando  $D=1$ :

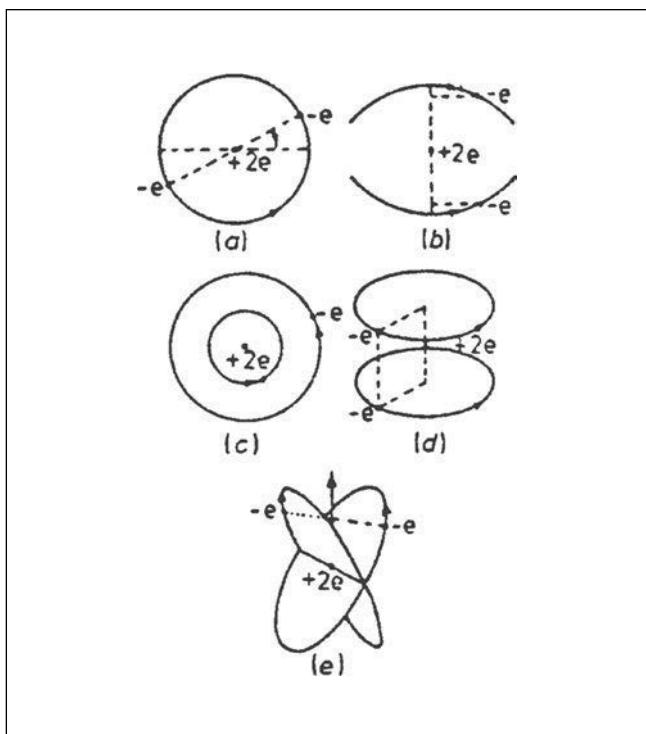
$$w(x) = \sqrt{2Z} e^{-Z|x|}. \quad (61)$$

## B. Y ahora el helio

La energía fundamental del átomo de He es  $E_0 = -2.90339$  u.a.; Bohr, con su modelo, obtiene  $E_{0,B} = -49/16$  u.a., que excede al valor experimental en un 5.5 %. El error se magnifica a un 18% cuando se comparan las energías de (primera) ionización. El átomo de He fue el muro con que se estrelló una y otra vez la “vieja teoría cuántica” de Bohr. Acomodar con más acierto la idea de Bohr, mejorada por Sommerfeld, se convirtió en todo un reto en el que compitieron muchos físicos teóricos de los años 1913-1923: Bohr, Landé, Langmuir, Van Vleck, Heisenberg, Kramers.<sup>18</sup> Fue Heisenberg (1922, en carta a Sommerfeld, sin publicar) quien más cerca anduvo, nada menos que evaluando  $|E_0|$  en 2.904 u.a. (!) En su modelo cada electrón se mueve sobre una elipse (ver fig. 4) y usa dos reglas de cuantificación; aparte de la Bohr-Sommerfeld para cada elipse, introduce otra para discretizar la acción asociada al movimiento del ángulo entre los planos de las elipses, y en esta se ve forzado a introducir una acción de valor  $\frac{1}{2}\hbar$ , con un número cuántico semi-impar, para mejorar su estimación de la energía de ionización y lograr el valor de 24.6 eV, frente a los 24.5 eV experimentales de entonces. Es una señal de la futura teoría semicásica, de la cuantificación de Einstein-Brillouin-Keller, en la que intervindrán los índices de Maslov.

<sup>17</sup> D.R. Herschbach, *Dimensional interpolation for two-electron atoms*, J. Chem. Phys. **84**, 838-851 (1986).

<sup>18</sup> J.H. Van Vleck: *The normal Helium Atom and its relation to the Quantum Theory*, Phil. Mag. **44**, 842-869 (1922); J.G. Leopold, I.C. Percival: *The semiclassical two-electron atom and the old quantum theory*, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13**, 1037-1047 (1980); G. Tanner, K. Richter, J.-M. Rost: *The theory of two-electron atoms: between ground state and complete fragmentation*, Rev. Mod. Phys. **72**, 497-544 (2000).



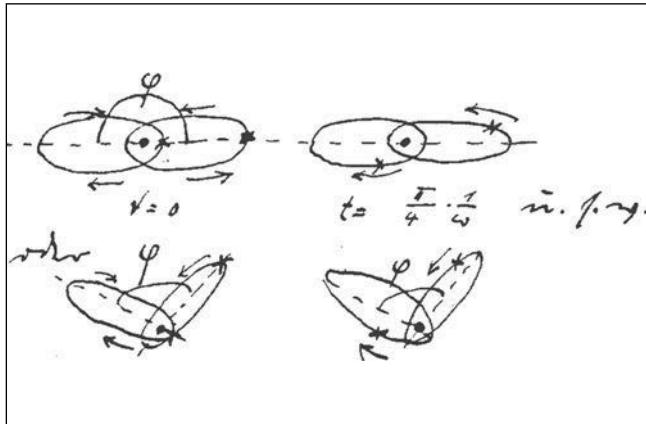
**Figura 3.** Algunos esquemas de las configuraciones de electrones para el He usadas por diversos autores: Bohr (a), Langmuir (b,d), Landé (c), Kemble, y Kramers (e). (Fuente: Leopold y Percival).

### 1. Modelo 1 de Langmuir (1921).<sup>19</sup>

Núcleo en el origen, órbitas circulares en planos paralelos y simétricamente dispuestos respecto del ecuador (plano  $z=0$ ), recorridas de acuerdo con la regla de cuantificación de Bohr, y con los electrones girando de modo que el segmento que los une es siempre paralelo al eje del átomo. El equilibrio dinámico electrostático exige que la latitud de las órbitas sea  $\pm 30^\circ$ . La regla de Bohr se encarga de proporcionarnos la energía, la frecuencia angular, y las dimensiones (que daremos en unidades atómicas):

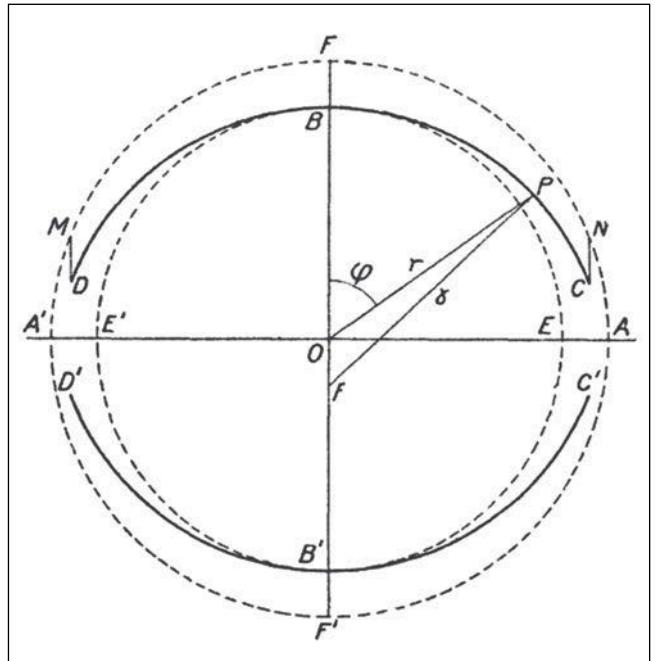
$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{27}{16}, \\ a_0 &= \frac{4}{3\sqrt{3}}, \\ \omega_0 &= \frac{27}{16}. \end{aligned} \quad (62)$$

La distancia núcleo-electrón es  $(2/\sqrt{3})a_0 = 8/9$ . Como  $E_0 \geq -2$ , este modelo es inestable frente a ionización, pasando espontáneamente al ión positivo  $\text{He}^+$ ; en otras palabras, su primera energía de ionización sería negativa ( $-5/16$  u.a., es decir,  $-8.50$  eV).



**Figura 4.** Esquemas de las configuraciones de electrones para el He consideradas por Heisenberg y Sommerfeld. (Fuente: carta de Heisenberg a Sommerfeld).

Resumimos a continuación las predicciones de algunos de estos modelos à la Bohr para el caso del He. Luego hablaremos de la contribución al estudio del He que aporta el cambio de escala dimensional.



**Figura 5.** Esquema original de Langmuir.

<sup>19</sup> I. Langmuir, *The Structure of the Helium Atom*, Phys. Rev. 17, 339-353 (1921).

## 2. Modelo 2 de Langmuir (1921).

Núcleo en el origen, órbitas “semi”-circulares en un mismo plano meridiano, y simétricamente dispuestas respecto del plano ecuatorial (plano  $z=0$ ), recorridas en sentidos opuestos por los electrones, y con los electrones girando de modo que el segmento que los une es siempre paralelo al eje del átomo. Con la geometría de la figura, el hamiltoniano para el electrón superior es

$$H = \frac{1}{2m} \left( p_r^2 + \frac{p_\phi^2}{r^2} \right) - \frac{e^2}{r} \left( 2 - \frac{1}{4\cos\phi} \right). \quad (63)$$

El movimiento regido por este hamiltoniano se halla numéricamente, y la órbita es, en muy buena aproximación, un arco de circunferencia con centro en el eje polar, por debajo del origen. La escala queda fijada imponiendo que el momento angular en el “peri-núcleo” ( $\phi=0$ ) valga  $\hbar$  (es la forma como Langmuir propone, con un razonamiento un tanto peregrino, interpretar en este modelo la condición de Bohr). Con todo esto, el autor obtiene como energía  $E_0$  del sistema, distancia  $r_0$  de máxima aproximación de cada electrón al núcleo y frecuencia angular máxima  $\omega_0$  en ese momento, estos valores numéricos (en u.a.):<sup>20</sup>

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{1}{2} \times 5.8911, \\ r_0 &= 0.4780, \\ \omega_0 &= 4.3765 \end{aligned} \quad (64)$$

En esta ocasión, la primera energía de ionización vale 0.94805, esto es, 25.80 eV, a comparar con el valor experimental 24.59 eV.

De este acierto es responsable la manera con que Langmuir interpreta la condición de cuantificación de Bohr; de haberla mantenido más al pie de la letra, como, por ejemplo, exigiendo que

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_\phi d\phi = \hbar, \quad (65)$$

el resultado hubiera sido muy distinto,<sup>21</sup> pues conduce, igual que en el modelo 1 del mismo autor, a un potencial de ionización negativo (en este caso, -5.55 V). (Ver Langmuir para detalles.)

## 3. Modelo de órbitas cruzadas (1921-1923).

Corresponde al esquema (e) de la Fig. 3. Fue considerado por Kemble (1921), Van Vleck (1922), y Kramers (1923), este último bajo la dirección de Bohr. En aproximación de orden 0 (ausencia de repulsión electrónica), el modelo constaría de dos órbitas circulares iguales, que comparten un diámetro, y yacen en planos que se cortan formando un ángulo diédrico de 120°. De este modo se consigue que si los electrones las recorren en sentidos opuestos, cada uno con momento angular orbital igual a  $\hbar$ , su suma vectorial tenga también ese mismo módulo. Pensemos en el modelo básico de Bohr para el He, con electrones girando diametralmente opuestos en una órbita circular, y que giramos 120° el plano orbital de uno de los electrones a lo largo de un diámetro fijo. La situación en cada instante de los electrones es simétrica respecto del eje (dirección del momento angular total) que pasa por el núcleo, es perpendicular a la recta de intersección de los dos planos orbitales y yace en el plano bisector del diedro formado por dichos planos. Tomado ese eje como eje  $Oz$ , las coordenadas cilíndricas de los electrones son  $r, \phi, z$  y  $r, \phi + \pi, z$ , respectivamente.

El estudio de la dinámica completa lleva a un problema no separable, que Van Vleck analiza perturbativamente al estilo del problema astronómico de los tres cuerpos, mientras Kramers también recurre al cálculo de perturbaciones pero limitándose a estimar la influencia en la energía del estado fundamental del Helio de la repulsión  $e^2/2r$  entre los electrones tanto en primer como en segundo orden.

Van Vleck, tras un largo cálculo que le llevó 6 meses realizar, concluye que la energía del He según este modelo es

$$E_0 \approx -\frac{1}{2} \times 5.505 \text{ u.a.} \quad (66)$$

Según Kramers, la energía fundamental de un sistema con dos electrones, un núcleo de carga  $Z$ , y una geometría como la de este modelo que discutimos, es estimable como

<sup>20</sup> El ángulo  $\phi$  del punto extremo del arco recorrido es 1.3607 rad, es decir, 77°57'45".

<sup>21</sup> Kemble abunda en este tema: E.C. Kemble, *Helium and Hydrogen Models*, Science, New Series, **52**, 581-583 (1920).

$$\begin{aligned} E_0(Z) &= E_{0,0}(Z) + E_{0,1}(Z) + E_{0,2}(Z) + \dots \\ &= -\frac{1}{2}(2Z^2 - 1.37288Z + 0.27089 + \dots), \end{aligned} \quad (67)$$

y por tanto para el He ( $Z=2$ )

$$E_0 \approx -\frac{1}{2} \times 5.52513 \text{ u.a.} \quad (68)$$

una estimación que es compatible con la anterior.

El valor experimental es  $E_{0,\text{exp}} \approx -\frac{1}{2} \times 5.80677$ .

#### 4. El helio bajo cambio de escala dimensional

Veamos qué mejoras predictivas acerca de los átomos o iones con dos electrones (prototipo es el He) puede tener el método de cambio de escala en la dimensión  $D$ . Si se aplica a la ecuación 3D de Schrödinger para esos sistemas, en la aproximación en que despreciamos el movimiento del núcleo,

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{2}(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 - Z(r_1^{-1} + r_2^{-1}) + r_{12}^{-1})\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (69)$$

el cambio de escala  $D$ -dimensional, para luego hacer tender  $D \rightarrow \infty$ , se obtiene como potencial efectivo, cuando ambos electrones están en onda S, una función que solo depende de las variables  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $\theta$ , donde  $\rho_i$  es simplemente la distancia  $r_i$  escalada, y  $\theta$  el ángulo entre  $\boldsymbol{\rho}_1$ ,  $\boldsymbol{\rho}_2$ .

$$\begin{aligned} V_{\text{ef}}(\rho_1, \rho_2, \theta) &= \\ &\frac{Z}{2} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} \right) \frac{1}{\sin^2 \theta} - \frac{Z}{\rho_1} - \frac{Z}{\rho_2} + \frac{1}{|\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2|} \end{aligned} \quad (70)$$

El mínimo de este potencial se puede hallar analíticamente en el caso de configuración simétrica ( $\rho_1 = \rho_2$ ); este es forzosamente el caso cuando  $Z > Z_0 := 1/\left[2^{5/2}\left[\left(4/3\right)^{1/4} - \left(3/4\right)^{1/4}\right]\right] = 1.22791$ . El cálculo numérico es también sencillo, y se obtienen los valores que siguen:

$Z$	$\rho_1 = \rho_2$	$\theta$	$\hat{E}_\infty/Z^2$
1	1.53586	101.133°	-0.440352
$Z_0$	1.39952	98.8994°	-0.523073
2	1.21393	95.3006°	-0.684442
3	1.13339	93.4793°	-0.781346
4	1.09688	92.5896°	-0.832858
10	1.03665	91.0219°	-0.930843
30	1.01193	90.3386°	-0.976603
...	...	...	...
$\infty$	1	90°	-1

Cuando  $Z < Z_0$  el mínimo del potencial se alcanza para dos configuraciones asimétricas; así, por ejemplo, para  $Z=1.1$ , el mínimo,  $\hat{E}_\infty/Z = -0.504608$  se consigue bien con  $\rho_1 = 1.00138$ ,  $\rho_2 = 9.18601$ ,  $\theta = 90.5996^\circ$ , o bien con  $\rho_1 = 9.18601$ ,  $\rho_2 = 1.00138$ ,  $\theta = 90.5996^\circ$ , mientras que la configuración simétrica con potencial mínimo es  $\rho_1 = \rho_2 = 1.46617$ ,  $\theta = 100.028^\circ$ , y valor  $\hat{E}_\infty/Z = -0.479739$ . En el caso límite  $Z=1$ , el verdadero mínimo del potencial se alcanza cuando uno de los electrones está en el infinito, y el otro a distancia  $\frac{1}{2}$  del núcleo.

El otro caso extremo,  $D \rightarrow 1$ , exige un cambio de escala distinto (como en el caso de átomos con un solo electrón):  $r = ((D-1)/2)\rho$ . E igual que entonces, obtenemos como límite la ecuación

$$\begin{aligned} &\left( -\frac{1}{2}(\partial_{x_1}^2 + \partial_{x_2}^2) - Z(\delta(x_1) + \delta(x_2)) \right. \\ &\left. + \delta(x_1 - x_2) \right) w(x_1, x_2) = -\hat{E}w(x_1, x_2), \end{aligned} \quad (71)$$

con  $\hat{E} := ((D-1)/2)^2 E$ .

Esta ecuación para átomos con dos electrones en dimensión  $D=1$  tiene a lo sumo un estado ligado, ya que su hamiltoniano

$$\begin{aligned} H(Z) &:= \\ &-\frac{1}{2}(\partial_{x_1}^2 + \partial_{x_2}^2) - Z(\delta(x_1) + \delta(x_2)) + \delta(x_1 - x_2) \end{aligned} \quad (72)$$

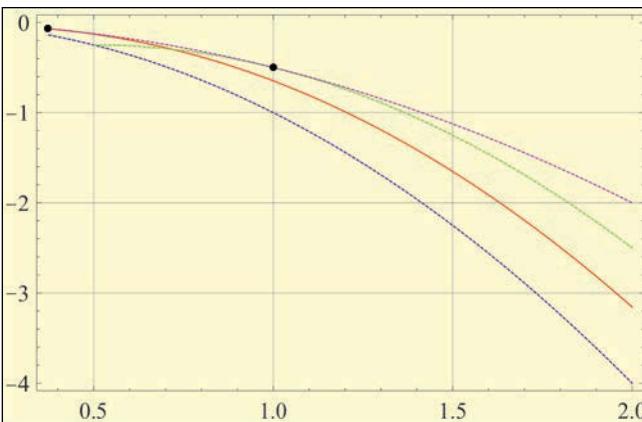
está minorado por aquél en el que se desprecia el término repulsión entre los electrones:

$$H_0(Z) := -\frac{1}{2}(\partial_{x_1}^2 + \partial_{x_2}^2) - Z(\delta(x_1) + \delta(x_2)). \quad (73)$$

Este hamiltoniano sin repulsión coulombiana es separable, y para  $Z > 0$  tiene un estado ligado, y solo uno, con energía  $-Z^2$ , y autoestado

$$w(x_1, x_2) := 2Ze^{-Z(|x_1|+|x_2|)}. \quad (74)$$

Por otro lado,  $H(Z)$  tiene algún estado ligado si  $Z > 1$ , porque está mayorado por  $H(Z) + \delta(x_1 + x_2)$ , y este último hamiltoniano, para  $Z > 1$ , posee al menos un estado ligado. En efecto, puede comprobarse directamente que



**Figura 6.** Energía  $E_0(Z)$  del ión 1D con dos electrones (rojo, línea continua), minorada por su energía en ausencia de repulsión coulombiana entre sus electrones (azul, línea de puntos), y mayorada por  $\bar{E}_0(Z)$  para  $Z \geq 1$  (línea verde de puntos), y por  $-\frac{1}{2}Z^2$  para  $Z \geq Z_c$  (magenta, línea de puntos).

$$w(x_1, x_2) := \sqrt{2(-1+Z)(-1+2Z)} \times \\ e^{-Z(|x_1|+|x_2|)+\frac{1}{2}(|x_1+x_2|+|x_1-x_2|)} \quad (75)$$

es autofunción normalizada en el cuadrante  $x_1 \geq 0$ ,  $x_2 \geq 0$  de  $H(Z) + \delta(x_1 + x_2)$  con valor propio  $\bar{E}_0(Z) = -\frac{1}{2}Z^2 - \frac{1}{2}(Z-1)^2$ .

En consecuencia,  $H(Z)$  posee exactamente un estado ligado, y su energía  $E_0(Z)$  está en el intervalo  $(-Z^2, -\frac{1}{2}Z^2)$ , para todo  $Z > 1$ .<sup>22,23</sup> El comportamiento de esa energía  $E_0(Z)$  según  $Z$  viene dado en la figura adjunta. Para  $Z \gg 1$  se comporta como  $-Z^2$ ; para  $Z=1$  la energía  $\bar{E}_0(1) = -\frac{1}{2}$ , y el estado fundamental del hamiltoniano  $H(Z) + \delta(x_1 + x_2)$  se sumerge en el continuo  $[\frac{1}{2}, \infty)$  (su autofunción deja de ser normalizable). Sin embargo,  $E_0(Z)$  continúa por debajo del umbral de ionización  $-\frac{1}{2}Z^2$  al ir disminuyendo  $Z$  dentro del intervalo  $(Z_0, 1]$ , donde  $Z_0 := 0.374903$ . Para  $Z \leq Z_0$  el ión con dos electrones deja de tener un estado ligado.

Para el cálculo de la función  $E_0(Z)$  hemos echado mano de los resultados de Rosenthal:

$$E_0(Z) \approx Z^2 \sum_0^{20} c_j / Z^j, \quad (76)$$

donde los coeficientes  $c_0 = -1$ ,  $c_1, \dots$  del desarrollo perturbativo Rayleigh-Schrödinger, numéricamente calculados (se conocen exactamente para  $j \leq 3$ ), son:

$j$	$c_j$	$c_{j+10}$
1	$0.5000000000 \times 10^0$	$0.1296950809 \times 10^{-7}$
2	$-0.1627934091 \times 10^0$	$-0.1250616476 \times 10^{-7}$
3	$0.1398914766 \times 10^{-1}$	$-0.4609442100 \times 10^{-8}$
4	$0.1642768530 \times 10^{-2}$	$-0.3301786254 \times 10^{-9}$
5	$0.1700913369 \times 10^{-4}$	$0.2872509602 \times 10^{-9}$
6	$-0.5274758623 \times 10^{-4}$	$0.1132884976 \times 10^{-9}$
7	$-0.1329105066 \times 10^{-4}$	$0.8610269419 \times 10^{-11}$
8	$-0.5185337783 \times 10^{-6}$	$-0.7538614284 \times 10^{-11}$
9	$0.6697904388 \times 10^{-6}$	$-0.3052989534 \times 10^{-11}$
10	$0.2167349914 \times 10^{-6}$	$-0.2268955848 \times 10^{-12}$

Una simple interpolación lineal en la variable  $1/D$  entre las energías fundamentales del átomo de He para dimensiones 1 e  $\infty$ , lleva a la siguiente estimación para su energía cuando  $D=3$ :

$$E_{0,\text{He}}(D=3) \approx \\ \frac{1}{3}E_{0,\text{He}}(D=1) + \frac{2}{3}E_{0,\text{He}}(D=\infty) = -2.87698, \quad (77)$$

cuyo error relativo es menor del 1 %.<sup>24</sup>

## VI. EL ÁTOMO DE H EN TODO SU ESPLENDOR

La aparente simplicidad del átomo de hidrógeno es un tanto engañosa. Ni su núcleo es puntual, ni su masa es infinita, ni el electrón se mueve a velocidad ignorable con relación a la de la luz, ni los espines de ambos actores (núcleo y electrón) son meros espectadores que no intervienen en el gobierno del sistema, ni la dinámica del átomo se reduce solo a la mera interacción culombiana. La precisión actual reclama la consideración de todos estos extremos, y en la compa-

<sup>22</sup> C.M. Rosenthal: *Solution of the Delta Function Model for He-liumlike Ions*, J. Chem. Phys. **55**, 2474-2483, (1971).

<sup>23</sup> R.J. White, F.H. Stillinger: *Analytic Approach to Electron Correlation in Atoms*, J. Chem. Phys. **52**, 5800-5814 (1970)

<sup>24</sup> Como valor teórico para el He en dimensión 3 podemos tomar  $E_{0,\text{He}}(D=3) = 2.903724377034119589(5)$ . Ver: J.D. Baker, D.E. Freund, R.N. Hill, J.D. Morgan III: *Radius of convergence and analytic behavior of the 1/Z expansion*, Phys. Rev. A. **41**, 1247-1273 (1990); A. Burgers, D. Wintgen, J.-M. Rost: *Highly doubly excited S states of the helium atom*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 3163-3183 (1995).

ración entre la teoría y el experimento se ha encontrado un excelente banco de pruebas para la física de vanguardia y sus posibles límites.

La versión no-relativista del átomo de hidrógeno presenta un espectro de niveles  $E_n$  dependientes solo del número cuántico principal  $n$  (estructura *gruesa* o *Rydberg*  $\Delta n \neq 0$ ): en lenguaje bohriano, las energías de las distintas órbitas estacionarias dependen solo del semieje mayor de la elipse, y no de su excentricidad. Esta “degeneración” teórica es debida tanto a la estructura no relativista de la energía cinética del electrón como a la forma  $1/r$  del potencial de interacción.

### A. Correcciones por retroceso del núcleo

La consideración del movimiento del núcleo en nuestro problema de dos cuerpos corrige la posición de los niveles  $E_n$  (efecto *isotópico*). El resultado exacto de este efecto en mecánica no-relativista (tanto clásica como cuántica) consiste simplemente en reemplazar la masa del electrón por la masa reducida del sistema:  $m_e \mapsto m_r := m_e m_N / (m_e + m_N)$ , siendo  $m_e, m_N$  las masas del electrón y del núcleo, respectivamente. Luego diremos qué ocurre en el caso relativista, mucho más complejo.

Este efecto tiende a subir ligeramente cada nivel  $E$  en  $(\Delta E)/|E| \approx m_e/m_N \approx 5 \times 10^{-4}/A$ , siendo  $A$  el número atómico del núcleo.

### B. Correcciones relativistas

La relatividad especial es responsable de la *estructura fina* ( $\Delta j \neq 0$ ), en la que cada línea “gruesa” de los niveles  $E_n$  se rompe en varias más “finas”, como observó Michelson por vez primera en 1891/92. Correspondió a Sommerfeld (1916) el sugerir una explicación de este desdoblamiento, mediante la consideración de la forma relativista de la energía cinética. Aplicando esto a su versión generalizada de la regla de cuantificación de Bohr, obtuvo como energías estacio-

narias posibles para los átomos hidrogenoides la expresión:

$$E_{n,n_\psi} / m_e c^2 = \left[ 1 + Z^2 \alpha^2 \left( n - n_\psi + \sqrt{n_\psi^2 - Z^2 \alpha^2} \right)^{-2} \right]^{-1/2} - 1, \quad (78)$$

donde  $\alpha := e^2/\hbar c = 1/137.035\,999\,1736(342)$  es la constante de estructura fina (introducida precisamente en ese trabajo de Sommerfeld de 1916),  $n = n_r + n_\psi$  es el número cuántico principal, siendo  $n_r = 0, 1, 2, \dots$  y  $n_\psi = 1, 2, \dots$  los números cuánticos radial y azimutal, respectivamente.<sup>25</sup> Esta fórmula, a pesar de que en su deducción no interviene el espín del electrón, reproduce cuantitativamente los subniveles finos, pero no sus multiplicidades. Coincide con el resultado obtenido a partir de la ecuación relativista de Dirac, que sí incorpora el espín electrónico; tras la sustitución  $n_\psi \rightarrow j + \frac{1}{2}$ , la fórmula anterior da la energía  $E_{n,j}$  del subnivel caracterizado por el número cuántico principal  $n = 1, 2, \dots$  y el momento angular total  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$ , del electrón. Para bajos valores de  $Z$ ,

$$E_{n,j} = -\frac{1}{2} m_e (Z\alpha c)^2 \frac{1}{n^2} \times \times \left[ 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + O((Z\alpha)^4) \right]. \quad (79)$$

El resultado de Dirac para la energía total del electrón (incluida la energía en reposo) cuando se desprecia el retroceso del núcleo es de la forma

$$E_D(n, j) = m_e c^2 \times f_D(n, j), \\ f_D(n, j) = \left( 1 + \frac{(Z\alpha)^2}{(n - \delta)^2} \right)^{-1/2}, \\ \delta := j + \frac{1}{2} - \sqrt{\left( j + \frac{1}{2} \right)^2 - (Z\alpha)^2}, \quad (80)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón.

Este resultado, hasta orden  $(Z\alpha)^4$  inclusive, consta de tres tipos de contribución: 1/ una parte proveniente

<sup>25</sup> El valor dado para  $\alpha$  es el más preciso en la actualidad, y proviene de la medida, por un grupo de Harvard, de la anomalía  $a_e$  en el factor  $g$  del electrón. Ver, por ejemplo, E. de Rafael, *Update of the Electron and Muon g-Factors*, Nuclear Physics B (Proc. Suppl.) **234**, 193198 (2013); arXiv:1210.4705v1 [hep-ph].

de la primera corrección relativista a la energía cinética del electrón; 2/ otra parte debida a la interacción espín-órbita propiciada por la energía de acople del momento magnético intrínseco del electrón con el campo magnético que el electrón, desde su sistema en reposo, ve generado por el campo eléctrico del núcleo con su movimiento relativo; y 3/ la parte asociada al hecho de que el electrón relativista ve un tanto difuminado el campo culombiano  $-Ze/r$  del núcleo debido al fenómeno llamado de *zitterbewegung* (movimiento de oscilación aleatoria del electrón en una región del orden de su longitud de onda Compton).

La estructura fina ( $\Delta j \neq 0$ ) presenta desdoblamientos muy pequeños y negativos (del orden a lo sumo de  $10^{-5}$  para el hidrógeno) en relación a los gruesos. Persiste la degeneración en el momento angular orbital, pues asigna la misma energía  $E_{n,j}$  a los niveles  $nlj$ , con  $l = j \pm 1/2$ ; por ejemplo, los subniveles  $ns_{1/2}$  y  $np_{1/2}$  ( $n \geq 1$ ), tienen idéntica energía, así como los  $np_{3/2}$  y  $nd_{3/2}$  ( $n \geq 2$ ), etc.

El orden de magnitud del desplazamiento fino era de esperar cualitativamente. Recordemos que la primera corrección relativista a la energía cinética es de orden fraccionario  $(v/c)^2$ , que, como  $v/c \sim (Z\alpha)/n$  para estados con número cuántico principal  $n$ , proporciona una estimación dada por  $(Z\alpha)^2/n^2$ .

La consideración del movimiento del núcleo en este problema relativista de dos cuerpos corrige la fórmula anterior. Como ya anticipamos, su inclusión en mecánica relativista es mucho más complicada; bástenos decir que hasta términos en  $(Z\alpha)^4$  inclusive, la energía total del problema estrictamente coulombiano de dos cuerpos es de la forma

$$\begin{aligned} E_M = & \\ & Mc^2 + [f_D(n, j) - 1]m_r c^2 - [f_D(n, j) - 1]^2 \frac{m_r^2 c^2}{2M} \\ & + \frac{1 - \delta_{l0}}{\kappa(2l+1)} \frac{(Z\alpha)^4 m_r^3 c^2}{2n^3 m_N^2} + O((Z\alpha)^5), \end{aligned} \quad (81)$$

donde  $l$  es el número cuántico orbital, y  $\kappa := (-1)^{j-l+1/2} (j + \frac{1}{2})$ .

Se conocen las expresiones analíticas de las correcciones en orden  $(Z\alpha)^5$  y  $(Z\alpha)^6$ , así como valores numéricos para la corrección total.<sup>26</sup>

Las correcciones relativistas para el estado fundamental hacen que la energía de éste disminuya, respecto de su valor bohriano, en unas 13 partes por millón, más concretamente, en 43.8 GHz.

## C. Correcciones por EDC

La electrodinámica cuántica (EDC) viene a enriquecer la situación, con la intervención de más diagramas de interacción entre el electrón y el protón del átomo de hidrógeno, que convierte a este sistema de dos cuerpos, inicialmente simple, en un problema de infinitos grados de libertad. Sin entrar en detalles, nos limitaremos a decir que los niveles sufren desplazamientos, y todos, salvo el fundamental, adquieren anchura, tornándose inestables. Sus desplazamientos se deben a muchos factores, que se engloban bajo la denominación genérica de efecto Lamb; de mayor a menor relevancia, están las correcciones debidas a la autoenergía del electrón, la asociada a la polarización del vacío, las correcciones por retroceso (masa finita del núcleo), las correcciones por intercambio de dos o más fotones, efectos del tamaño finito del protón y de la autoenergía de éste,... Total, el nivel fundamental experimenta por ello un aumento de energía estimable en 8.172894(51) GHz. Teoría y experimento están de acuerdo.<sup>27</sup>

## D. Estructura hiperfina

Ya incluso dentro de la aproximación no-relativista, la interacción entre los momentos magnéticos del núcleo y del electrón produce la llamada estructura

<sup>26</sup> P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell: *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006*, Rev. Mod. Phys. **80**, 633-730 (2008).

<sup>27</sup> M. Weitz et al.: *Precision measurement of the 1S ground-state Lamb shift in atomic hydrogen and deuterium by frequency comparison*, Phys. Rev. A **52**, 2664-2681 (1995); F. Biraben: *Spectroscopy of atomic hydrogen. How is the Rydberg constant determined?*, Eur. Phys. J. Special Topics **172**, 109-119 (2009); P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell: *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010*, Rev. Mod. Phys. **84**, 1527-1605 (2012).

*hiperfina* ( $\Delta F \neq 0$ ), que afecta fundamentalmente a los niveles  $s$ . Si  $\mathbf{F} := \mathbf{J} + \mathbf{I}$  es la suma del momento angular (orbital y de espín) del electrón ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) y del espín del núcleo ( $\mathbf{I}$ ), la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo  $\mu_N := g_N \mu_p \mathbf{I}/\hbar$  y el campo magnético producido tanto por el electrón en su movimiento orbital alrededor del núcleo como por su momento dipolar magnético  $\mu_e := -g_e \mu_e \mathbf{S}/\hbar$  produce un desplazamiento del nivel  $E_{n,l,j}$  dado esencialmente por este resultado debido a Fermi:

$$E_{n,l,j,F,\text{hfs}} = -\frac{4}{3} g_e g_N \mu_e \mu_p (na_0)^{-3} \langle \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \rangle_F \delta_{l0}, \quad (82)$$

donde  $a_0 := \hbar/(Z\alpha m_e c)$  es el radio Bohr para el electrón en el campo culombiano del núcleo, y

$$\langle \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \rangle_F = \begin{cases} I & \text{si } F = I + \frac{1}{2}, \\ -(I+1) & \text{si } F = I - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (83)$$

Estos desplazamientos son mucho más pequeños (en un factor del orden de  $m_e/(Zm_N) \lesssim 10^{-3}$ ) que los desplazamientos finos. Para el hidrógeno en su estado fundamental, la diferencia  $E_{1s_{1/2},F=1} - E_{1s_{1/2},F=0} = 5.9 \mu\text{eV}$  es unas 40 veces menor que el desplazamiento Doppler térmico debido al fondo cósmico de microondas ( $k_B T_0 = 0.23 \text{ meV}$ , para  $T_0 = 2.7 \text{ K}$ .) Por eso la famosa línea de 21 cm emitida por el hidrógeno atómico al pasar del estado  $E_{1s_{1/2},F=1}$  al  $E_{1s_{1/2},F=0}$ , se detecta incluso en regiones cósmicas sin estrellas ni gas caliente, porque el fondo cósmico de microondas, que permea todo el Universo, se basta por sí solo para excitar cualquier átomo de hidrógeno en cualquier rincón del cosmos. El polvo cósmico, que impide el paso de toda luz visible que intenta atravesarlo, apenas bloquea el paso de la radiación de 21 cm, pues el tamaño medio de los granos de polvo es despreciable frente a esa longitud de onda.

El orden de magnitud de los desplazamientos hiperfinos también es natural. La energía de interacción de dos dipolos magnéticos  $\mu_1, \mu_2$  a distancia mutua  $r$  es

del orden de  $\mu_1 \mu_2 / r^3$ . Por tanto el desplazamiento hiperfino es de orden  $\mu_e \mu_N / (\hbar / (m_e Z \alpha c / n))$ .

Ahora bien, la frecuencia de la transición hiperfina  $\Delta\nu_{\text{hfs}}(1s)$  en el estado  $1s_{1/2}$  del hidrógeno fue durante muchos años la cantidad mejor medida de toda la física; en la actualidad su valor experimental es

$$\Delta\nu_{\text{hfs}}(1s) = 1420\,405\,751\,768(1) \text{ kHz}. \quad (84)$$

De este valor la fórmula (82) solo reproduce las tres primeras cifras significativas.<sup>28</sup>

Las correcciones relativistas y de electrodinámica cuántica para estados ligados mejoran algo el ajuste, pero no del todo; con dichas correcciones se consigue

$$\Delta\nu_{\text{hfs}}(1s, \text{rel. + EDC}) = 1420\,452 \text{ kHz}, \quad (85)$$

que sobrepasa en 33 ppm al valor experimental. Este exceso debe ser compensado por las correcciones nucleares, debidas al tamaño finito del núcleo.

En resumen, la interacción entre los momentos magnéticos del electrón y del protón produce una nueva bajada del nivel fundamental en  $(3/4)\Delta\nu_{\text{hfs}} = 1.0653 \text{ GHz}$ .

Con todo esto, el nivel fundamental del átomo de hidrógeno se sitúa en

$$E_0 = -13.598\,434\,005\,136(12) \text{ eV} \\ = -\frac{1}{2} \times 0.999\,466\,508\,343\,45(90) \text{ u.a.} \quad (86)$$

o, equivalentemente, en términos de número de ondas, y de frecuencias,

$$|E_0| = 109\,678.771\,743\,07(10) \text{ cm}^{-1} \\ = 3.288\,086\,857\,1276(31) \text{ PHz.} \quad (87)$$

## VII. EL ÁTOMO CON DOS ELECTRÓNES Y LA APROXIMACIÓN SEMICLÁSICA

Hoy sabemos que el fracaso del modelo de Bohr con el átomo de Helio se debió más a unas reglas de

<sup>28</sup> Hacemos los cálculos con los valores actuales  $g_e = 2 \times (1 + 1159\,652\,180.73(0.28) \times 10^{-12})$ ,  $g_p = 5.585\,694\,713(46)$ ; con esto,  $\Delta\nu_{\text{hfs}}(1s) \approx 1421 \text{ MHz}$ . Nótese, por tanto, que el efecto de EDC sobre el electrón como si fuera una partícula libre ha sido ya tenido en cuenta a través de su anomalía  $a_e = \alpha/2\pi + \dots$  en el momento magnético: el factor  $g$  giromagnético del electrón, de valor exacto 2 en la teoría de Dirac, pasa a ser  $g_e = 2 \mapsto 2(1 + a_e)$ .

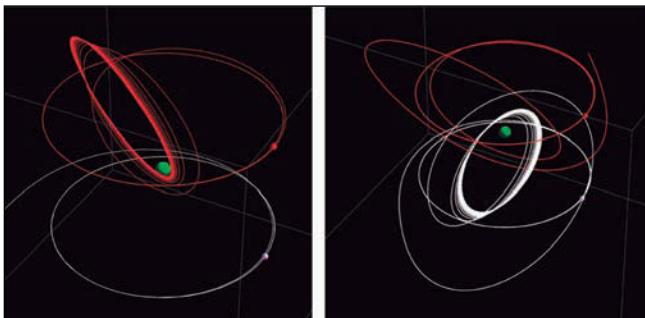
cuantificación inadecuadas que al propio espíritu del modelo bohriano. Tanto para Bohr como para Sommerfeld en su generalización de las reglas de aquél, las integrales de acción en cada una de las variables de separación del hamiltoniano (en ausencia de repulsión interelectrónica) eran un múltiplo entero  $n\hbar$  de  $\hbar$ . Aprendimos años después, gracias a Einstein,<sup>29</sup> Brillouin,<sup>30</sup> Keller<sup>31</sup> y Maslov,<sup>32</sup> que dichas integrales debían más bien satisfacer las condiciones

$$\frac{1}{2\pi} \left( I_j := \oint p_j dq_j \right) = \left( n_j + \frac{1}{4} \alpha_j \right) \hbar, \quad (88)$$

donde  $\alpha_j$ , índice topológico o índice de Maslov, debía valer 0 para órbitas de rotación (caso del ángulo azimutal  $\phi$ ) y 2 para órbitas de oscilación o libración (caso del ángulo polar  $\theta$  o de la distancia  $r$ ). En cualquier caso, como para átomos hidrogenoides la energía es  $\propto (I_r + I_\theta + I_\phi)^{-\frac{1}{2}}$ , y

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint \sum_j p_j dq_j = \left( n_r + \frac{1}{2} + n_\theta + \frac{1}{2} + n_\phi \right) \quad (89)$$

los niveles siguen siendo  $\propto n^{-2}$ , con  $n=1, 2, \dots$ . Pero cuando pasamos a átomos con repulsión entre los electrones, los índices de Maslov pasan a adquirir mucha importancia.



**Figura 7.** Cambio producido al variar muy poco las condiciones iniciales en las órbitas del primer modelo de Langmuir.

Casi sesenta años después de la citada aportación de Heisenberg al estudio del He con el modelo de Bohr, se ofrece un tratamiento perturbativo y otro variacional de los efectos de la repulsión electrónica sobre la energía del estado fundamental del He. Se obtienen así las estimaciones  $E_0 \approx -2.7410$  u.a., y  $E_0 \approx -2.8407$  u.a., respectivamente, a comparar con el valor experimental  $E_0 \approx -2.90339$  u.a.<sup>33</sup> Como modelo no perturbado se toma uno parecido al de Kramers: electrones en órbitas elípticas iguales, de excentricidad  $\epsilon := (1 - I_l^2/I_n^2)^{1/2} = \sqrt{3}/2$ , en planos que se cortan formando un ángulo de  $120^\circ$  entre sí. Los números cuánticos (en esquema de cuantificación EBK) son  $n_r = (n_l := n_\theta + n_\phi) = \frac{1}{2}$ ,  $n := n_r + n_l = 1$ .

## A. El Helio como problema clásico de tres cuerpos

Consideremos el He descrito por el siguiente hamiltoniano:

$$H = \frac{1}{2} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) - \frac{2}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|}, \quad (90)$$

donde suponemos el núcleo de masa infinita, en el origen, y los electrones con posiciones  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ , posición relativa  $\mathbf{r}_{12} := \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ , y momentos  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ . Usamos unidades atómicas.

La interacción entre ambos electrones impide la integrabilidad (en sentido Louville) de este problema:<sup>34</sup> no existen 6 constantes del movimiento  $\{I_1, \dots, I_6\}$  en involución, esto es, 6 funciones de  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  tales que los siguientes paréntesis de Poisson sean nulos

$$\{H, I_j\}_p = \{I_j, I_k\}_p = 0. \quad (91)$$

<sup>29</sup> A. Einstein, *Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein*, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **19**, 82-92 (1917); A. Douglas Stone, *Einstein's unknown insight and the problem of quantizing chaos*, Phys. Today **58**(8), 37-43 (2005).

<sup>30</sup> L. Brillouin, *Remarques sur la mécanique ondulatoire*, J. Phys. Radium **7**, 353-368 (1926).

<sup>31</sup> J.B. Keller, *Corrected Bohr-Sommerfeld quantum conditions for nonseparable systems*, Ann. Phys. (N.Y.) **4**, 180-188 (1958).

<sup>32</sup> V.P. Maslov, *THÉORIE DES PERTURBATIONS ET MÉTHODES ASYMPTOTIQUES*, Dunod Gauthier-Villars, Paris, 1972.

<sup>33</sup> J.G. Leopold, I.C. Percival, A.S. Tworkowski: *Semiclassical perturbation theory for energy levels of planetary atoms*, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13**, 1025-1036 (1980); J.G. Leopold, I.C. Percival, loc. cit.

<sup>34</sup> T.J. Stuchi, A. López-Castillo, M.A. Almeida: *Nonintegrability of the three-body problems for the classical helium atom*, J. Math. Phys. **47**, 093506 (2006).

La Fig. 7 muestra cuán complejas pueden ser las órbitas clásicas de los electrones en este sistema, así como su gran sensibilidad ante cambios pequeños de las condiciones iniciales. Son cambios en las velocidades iniciales de los electrones que son de unas partes en  $10^{10}$ , en u.a.

En cuanto a la ergodicidad, se sabe que el He, como sistema dinámico, no es ergódico, pues la órbita periódica dada por el modelo segundo de Langmuir es linealmente estable en todas las direcciones.<sup>35</sup>

## B. Átomo de He colineal

Cuando los dos electrones se mueven sobre el eje  $Oz$  (con el núcleo en el origen) la discusión del sistema se simplifica enormemente, aunque sigue conservando su importancia a efectos de la aproximación semicásica que discutiremos un poco más adelante.

En el caso colineal, hay dos configuraciones muy distintas: 1/ una, que denotaremos por  $Zee$  o  $\theta=0$ , en que ambos electrones están en la misma zona del eje, bien ambos con  $z \geq 0$ , bien ambos con  $z \leq 0$ ; y 2/ otra, configuración  $eZe$  o  $\theta=\pi$ , en que los electrones se hallan en zonas opuestas, uno con  $z \geq 0$ , y el otro con  $z \leq 0$ .

En las configuraciones  $Zee$  la repulsión entre los electrones impide que estos colisionen entre sí. Hay unas órbitas periódicas, en las que el electrón interior rebota una y otra vez, incesantemente, contra el núcleo, mientras el electrón exterior está casi “congelado”, oscilando, con igual frecuencia que el anterior, entre dos posiciones radiales determinadas y próximas entre sí. Estas órbitas periódicas  $Zee$  son linealmente estables bajo pequeños cambios (longitudinales y/o transversales) en las condiciones iniciales.

Por contra, en las configuraciones  $eZe$  ambos electrones pueden colisionar con el núcleo. Toda la información numérica disponible sobre estas configuraciones apunta a que el He es caótico en la zona del espacio de fases en torno a estas disposiciones  $eZe$ :

hay un número exponencialmente creciente (con la acción) de órbitas periódicas, bien conocidas, todas ellas linealmente inestables.

## C. Fórmula semicásica de Gutzwiller

Es una importante fórmula que relaciona, en la aproximación semicásica, el espectro de autovalores del hamiltoniano cuántico con el conjunto de órbitas periódicas cuando el sistema clásico es caótico. Permite estimar los niveles cuánticos a través de información arrancada a la dinámica clásica. Son cálculos complejos, llenos de dificultades numéricas (series divergentes que hay que sumar adecuadamente) pero que han permitido estimar, con aceptable precisión (del orden de un 1%), los niveles del He en el sector  $L=0$ , tanto con espín electrónico total  $S=0$  como  $S=1$  (es decir, en configuraciones espaciales tanto simétricas como antisimétricas).

## VIII. EL ÁTOMO CON DOS ELECTRONES Y LA MECÁNICA CUÁNTICA ORDINARIA

Cuando se analiza el problema espectral del átomo de Helio con la mecánica cuántica convencional, se empieza generalmente por olvidar la repulsión entre los electrones, y luego tenerla en cuenta perturbativa o variacionalmente. Se parte del estado  $1s1s$ , se le añaden unos cuantos términos de capas superiores, y se calculan sus amplitudes minimizando la energía. La sorpresa surge al constatar que por muchos términos (de estados ligados en ausencia de repulsión) que se tomen en cuenta, nunca nos aproximamos lo suficiente a la energía fundamental de He. En realidad, no habría por qué extrañarse, ya que el conjunto de los estados ligados del átomo de He sin repulsión no es completo en el espacio de Hilbert, ya que nos olvidamos de la parte del continuo, en que el He está simple o doblemente ionizado. El cálculo revela que el estado  $1s1s$  tiene una probabilidad de presencia de aproximadamente un 91% en el verdadero estado fundamental del He, y que la consideración de todos los  $n_1l_1n_2l_2$  no

<sup>35</sup> K. Richter, D. Wintgen: *Analysis of classical motion on the Wannier ridge*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, L197-L201 (1990).

llega al 99 %, haciendo necesaria la intervención de los estados hidrogenoideos del continuo para cubrir el 1% restante.<sup>36</sup>

Para apreciar hasta qué grado de precisión se realizan algunos cálculos, he aquí el valor de la energía  $E_0$  del estado fundamental del He, en unidades atómicas, y suponiendo que su hamiltoniano es el hamiltoniano ideal

$$H_{\text{He}} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) - \frac{2}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} \quad (92)$$

Se sabe<sup>37</sup> que

$$E_0 = -2.90372\ 43770\ 34119\ 59831\ 11592\ 45194\ 40444\ 66969\ 25310\ 5... \quad (93)$$

Cuando se considera el átomo de He en toda su complejidad física (masa finita del núcleo, correcciones relativistas, EDC,...), se tiene este resultado:<sup>38</sup>

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{1}{2} \times 5.806\ 771\ 7521(30) \text{ u.a.} \\ &= -79.005\ 151\ 042(40) \text{ eV} \end{aligned} \quad (94)$$

o, equivalentemente, en términos de número de ondas, y de frecuencias,

$$\begin{aligned} |E_0| &= 637\ 219.544\ 87(30) \text{ cm}^{-1} \\ &= 19.103\ 361\ 364(10) \text{ PHz.} \end{aligned} \quad (95)$$

<sup>36</sup> J. Hutchinson, M. Baker, F. Marsiglio: *The spectral decomposition of the helium atom two-electron configuration in terms of hydrogenic orbitals*, Eur. J. Phys. **34**, 111-128 (2013).

<sup>37</sup> Ch. Schwartz: *Experiment and Theory in Computations of the He Atom Ground State*, International Journal of Modern Physics E vol. **15**, 877-888 (2006); *Further Computations of the He Atom Ground State*, arXiv:math-ph/0605018v1.

<sup>38</sup> A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2013): *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2014, April 17]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.; V.A. Yerokhin, K. Pachucki: *Theoretical energies of low-lying states of light helium-like ions*, Phys. Rev. A **81**, 022507 (2010).