

EL PROBLEMA DE VARIOS ELECTRONES EN LA MECANICA CUANTISTA

por GUILLERMO KNIE

El problema del átomo pesado que implica la presencia de varios electrones, es demasiado complicado para ser resuelto exactamente.

Por eso, desde los principios de la mecánica cuantista, para su solución se han desarrollado métodos de aproximación. En lo que sigue examinaremos varios de estos y su fundamentación teórica, lo que servirá para aclarar las relaciones que existen entre dos de ellos. El primero y más conocido de todos es el del *self consistent field* de Hartree⁽¹⁾. Consiste en someter cada electrón separadamente a una ecuación ondulatoria, suponiendo que él se mueva independientemente de los otros en un campo que es el mismo para todos y para el cual, es característico la supresión del efecto que el electrón ejerce sobre sí mismo. El parámetro de energía en esta ecuación no es la energía total, sino que hay que restar de ésta, la energía debida al potencial de un electrón con respecto a otro tomada para todos los pares de electrones que se pueden formar exceptuando el uno del cual se trata. El ejemplo más sencillo está representado por el átomo de helio en el estado fundamental. Según Hartree tenemos la ecuación (en unidades atómicas $e = m = h = 1$)

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{r_1} + \int \frac{|\psi(x_2)|^2 dx_2}{r_{12}} \right\} \varphi(x_1) = \\ & = \left\{ E - \int \bar{\psi}(x_2) H_2 \psi(x_2) dx_2 \right\} \varphi(x_1). \end{aligned} \tag{1}$$

Aquí H_2 representa el operador de energía del segundo electrón: $-\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_2}$. Δ_1 es el operador de Laplace aplicado a las coordenadas del primer electrón, r_1 la distancia del primer electrón al núcleo, Δ_2 y r_2 las mismas cantidades para el segundo electrón. Como en el estado fundamental del helio ambos electrones tienen la misma función ondulatoria, la ecuación que resulta de cambiar los índices 1 y 2 será la misma. La idea de Hartree era un acierto. Esto se ha visto más tarde cuando se trató de ponerla sobre una base teórica. Schrödinger había deducido su ecuación por medio de un

(1) HARTREE, Proc. Cambr. Phil. Soc. vol. 24, p. 111 (1927).

principio de variación. Fock demostró en el año 1930⁽²⁾ que el mismo principio de variación usado por Schrödinger dá automáticamente las ecuaciones de Hartree, si se supone que la función ondulatoria del sistema se puede escribir como un producto de funciones de las cuales cada una contiene solamente las coordenadas de un solo electrón. Con esta restricción queda comprobado, pues, que el método de Hartree representa la mejor solución que se puede encontrar bajo la condición mencionada.

Veremos ahora en el ejemplo del átomo de helio como del principio de variación resultan las ecuaciones de Hartree. Poniendo $-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_1} = H_1$ y $-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_2} = H_2$ el operador de energía de nuestro problema es $L = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}$. Si la función ondulatoria total es ψ , tenemos: $\iint \delta \bar{\psi} (L - E) \psi dx_1 dx_2 = 0$ (hay que variar la parte real de ψ y la parte imaginaria o, lo que es lo mismo, $\bar{\psi}$ y ψ independientemente). Si ponemos $\psi = \psi(x_1) \psi(x_2)$, obtenemos $\int dx_1 \delta \bar{\psi}(x_1) \int \bar{\psi}(x_2) (H_1 + \frac{1}{r_{12}} + H_2 - E) \psi(x_1) \psi(x_2) dx_2 = 0$.

(Por la simetría completa del problema basta variar una de las funciones)

$$\int dx_1 \delta \bar{\psi}(x_1) [H_1 + \int \frac{|\psi(x_2)|^2 dx_2}{r_{12}} + \int \bar{\psi}(x_2) H_2 \psi(x_2) dx_2 - E] \psi(x_1) = 0$$

Como esto es válido para variaciones arbitrarias de $\bar{\psi}(x_1)$, se obtiene

$$\left\{ H_1 + \int \frac{|\psi(x_2)|^2 dx_2}{r_{12}} + \int \bar{\psi}(x_2) H_2 \psi(x_2) dx_2 - E \right\} \psi(x_1) = 0 \quad (2)$$

Aquí la primera integral depende de las coordenadas del primer electrón y representa evidentemente la energía potencial mutua de los dos electrones. La segunda integral es una constante y debe entrar en el parámetro de energía. Se vé que (2) es idéntico a (1). El caso considerado es aquel en el cual el método del self consistent field da en cierto sentido su máximo de aproximación a la realidad. Esto se debe a la circunstancia de que la función ondulatoria del helio en su estado fundamental $\psi(x_1) \cdot \psi(x_2)$ ya es simétrica en

⁽²⁾ Fock, Zeitschr. für Phys. vol. 61, 126.

las coordenadas de los dos electrones. Si esto no es el caso, la verdadera función ondulatoria no puede ser un simple producto de funciones sino una suma de tales productos. En cuanto Hartree trabaja con funciones no simétricas, su método es defectuoso. El error cometido así consiste en no tomar en cuenta las fuerzas de intercambio.

Si el número de electrones es tres, se forman tres nuevos términos. A la energía potencial hay que agregar $\int \frac{|\psi(x^3)|^2 dx^3}{r_{13}}$ y al parámetro de energía $\int \bar{\psi}(x_3) H_3 \psi(x_3) dx_3$ y $\iint \frac{|\psi(x_2)|^2 |\psi(x_3)|^2 dx_2 dx_3}{r_{23}}$ y así sucesivamente. Además las funciones no pueden ser más todas iguales.

Si el número de electrones de un átomo es muy grande, el método del self consistent field resulta también pesado, entonces es más recomendable un procedimiento estadístico dado por Fermi⁽¹⁾. Consiste en una combinación de la ecuación del potencial con una relación entre la densidad de un gas de electrones y el potencial, obtenida por la aplicación del principio de Pauli a la estadística del gas de electrones. Si v es el potencial y n la densidad de los electrones, tenemos la ecuación de Poisson $\Delta v = 4\pi n e$ y

$$n = \frac{\frac{9}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{3}{2}}{3 h^3} \text{ lo cual en el caso de simetría esférica dá:}$$

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv}{dr} = \frac{\frac{13}{2} \frac{3}{2} \pi^2 \frac{5}{2} \frac{3}{2}}{3 h^3} \quad (3)$$

Esta ecuación junto con las condiciones en los límites determina completamente el potencial y el conocimiento del potencial como función de la distancia al núcleo es suficiente para calcular cualquier magnitud relacionada con el estado estacionario del átomo.

El método de más vasto alcance — en cuanto toma en cuenta también las fuerzas de intercambio — es el de Dirac⁽²⁾ que se basa sobre el empleo de la matriz de densidad. Como pensamos comparar este método con el de Fermi conviene describirlo brevemente. El forma a la vez un ejemplo excelente para los cálculos semi-clásicos que deben substituir frecuentemente el procedimiento riguroso cuántico que muy a menudo no puede llevarse a cabo por

(¹) Zeitschr. f. Phys. tomo 48 p. 73 (1928).

(²) Proc. Cambr. Phil. Soc. tomo 26, p. 376 (1930).

la gran complejidad de los cálculos. Sean $\psi_1(x_1), \psi_2(x_2) \dots$ las funciones ondulatorias del electrón 1, 2, ... Entonces $\bar{\psi}_1(x_1) \cdot \psi(x_1), \bar{\psi}_2(x_2) \cdot \psi(x_2) \dots$ son las densidades respectivas. La densidad total será: $\sum_r \bar{\psi}_r(x_r) \psi(x_r)$. Dirac considera esta suma como elemento diagonal de una matriz. Todos los elementos de esta matriz se obtienen substituyendo por $\bar{\psi}_r$ y $\psi(x)$ todas las funciones de un sistema ortogonal y completo que satisface las ecuaciones del «self consistent field» del átomo de que se trata. Si designamos la densidad con la letra ρ , esta matriz en la manera de escribir de Dirac es $(q'/\rho/q'')$. Ahora Dirac forma $i\hbar \frac{d}{dt} (q'/\rho/q'')$ y obtiene al efectuar esta operación una ecuación que formalmente es idéntica a la ecuación fundamental de la mecánica cuantista: $\frac{\hbar}{i} \dot{\rho} = H\rho - \rho H$.

Esto le permite identificar H con el operador de la energía del sistema. En el estado estacionario $\dot{\rho} = 0$, tenemos pues: $H\rho - \rho H = 0$. El análogo clásico de esto es: $\frac{\delta H}{\delta r} \cdot \frac{\delta \rho}{\delta p} - \frac{\delta H}{\delta p} \cdot \frac{\delta \rho}{\delta r} = 0$ (1) siendo p el impulso conjugado a r y todas las cantidades conmutables. En el estado fundamental del átomo para cualquier valor de r el espacio está saturado en una región para la cual el momento p es menor que cierto valor P . En el punto $p = P$ ρ salta de repente de un valor finito a 0. Resulta pues que $\frac{\delta \rho}{\delta r} = 0$ y $\frac{\delta \rho}{\delta p}$ muy grande para $p = P$. Por consiguiente debe ser $(\frac{\delta H}{\delta r}) = 0$. Esto nos da inmediatamente la relación siguiente entre P — el momento máximo electrónico — y r : $\frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr} (\frac{\mathcal{P}^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi h} \mathcal{P})) = \frac{4e^2}{3\pi h^3} r^2 \mathcal{P}^3$ (4) (2).

Debo observar todavía que en el transcurso del cálculo Dirac ha conseguido hacer invariante la ecuación para transformaciones ortogonales de las funciones ondulatorias del sistema. Como la simetrización de la función ondulatoria es una transformación ortogonal, esto significa la introducción de las fuerzas de intercambio. Estas están representadas por el término lineal en P . Queremos demostrar ahora que si prescindimos de este término, el resultado de Dirac es equivalente al de Fermi. Se trata, pues, de demostrar la identidad de (3) con $\frac{d}{dr} (r^2 \frac{d\mathcal{P}^2}{dr}) = \frac{8e^2 m}{3\pi h^3} r^2 \mathcal{P}^3$. Por de pronto el h de Dirac es la constante de Planck dividida por 2π , lo que nos dá en el

(1) Ver DIRAC: Die Prinz. der Quantenmechanik, pr. E, p. 98.

(2) En el citado trabajo de DIRAC h tiene por error el exponente 2.

numerador un factor $8\pi^3$, así que ahora tenemos $\frac{d}{dr}(r^2 \frac{d\mathcal{P}^2}{dr}) = \frac{12}{3} \frac{e^2 \pi^2 m r^2}{h^3} \mathcal{P}^3$. Por otra parte (3) puede escribirse así: $\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dv}{dr}) = \frac{13}{2} \frac{e^2 \pi^2 m}{2} \frac{v}{r^2} \frac{3}{v^2} r^2$. La identificación completa la conseguimos ahora

por un teorema que se encuentra en una forma primitiva en el primer trabajo de Bohr (1). Cuando un electrón se mueve en una órbita circular en un campo central de fuerza de atracción inversamente proporcional a r^n con una velocidad pequeña en comparación con la velocidad de la luz, se tiene la relación $E_{cin} = \frac{n+1}{2} E_{pot}$. Si la órbita no es circular, la relación es válida todavía para los valores medios \bar{E}_{cin} y \bar{E}_{pot} . (para la generalización de este teorema vea Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* 4. ed. p. 771). En nuestro caso el electrón con el momento máximo P se mueve todavía con una velocidad bastante inferior con respecto a la de la luz (en la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno la velocidad es 3.10^7 cm) y las condiciones para la aplicación del teorema son dadas. Tenemos pues: $\frac{\mathcal{P}^2}{2m} = \frac{n+1}{2} v e$. Como n es siempre negativo, para $|n| > 1$ podemos escribir en lugar de éso: $\mathcal{P}^2 = (|n+1| v e m)^2$ ó $\mathcal{P} = (|n+1| v e m)^{\frac{1}{2}}$. Si substituímos este valor en la ecuación de Dirac, obtenemos una concordancia perfecta de las dos fórmulas si tomamos $n = -3$. El significado físico de ésto es que el resto del átomo tiene sobre el electrón de momento máximo el efecto de un dipolo la fuerza del cual como se sabe decrece con la tercera potencia de la distancia.

En cuanto a la magnitud del efecto de intercambio, se vé que la razón del coeficiente de P al coeficiente de P^2 es $\sim \frac{e^2 m}{h}$ lo que tiene la dimensión de un momento. Si se considera que para la primera órbita de Bohr en el átomo de hidrógeno se tiene: $pr = h$ y $\frac{e^2}{r^2} = \frac{p^2}{m r}$ resulta que $\frac{e^2 m}{h}$ representa el momento de un electrón de la primera órbita de Bohr. Como esta cantidad $\sim 3.10^{-21}$ resulta que el efecto de intercambio no es muy importante en un átomo pesado en el cual P es grande.

(1) Phil. Mag. vol. 26, p. 24 (1913).