

Física Atómica: evolución y algunas tendencias actuales

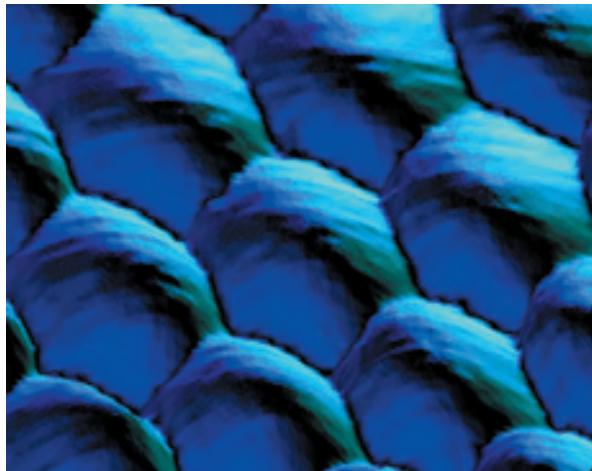
Luis Carlos Balbás

Tras un breve intento de trazar la evolución de la Física Atómica en el siglo XX, se bosqueja su intersección con otras áreas de la Física y se comentan algunos avances y aplicaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad.

1. Introducción

En primer lugar hay que destacar que gran parte de la evolución de la Física Atómica y Molecular (FAM) va unida a la evolución de la Química Cuántica (QC). Así se reconoce en las ponencias que sobre las respectivas áreas presentaron Angel Gonzalez-Ureña y Julio Alonso por un lado y Francisco J. Bermejo por otro, en el encuentro *Prospectiva en Física* (Betanzos, 1987) [1]. De hecho, la aparición más frecuente de la palabra *atomic* en el Physics and Astronomy Classification Scheme (PACS), se da en las secciones Atomic and Molecular Physics y Physical Chemistry and Chemical Physics, y luego en las secciones de Materia Condensada, Biología y Física Médica, Atmósfera, Astrofísica, Instrumentación, y Técnicas Computacionales. Por otra parte, los 88 capítulos del *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook* [2], se reparten en 8 Secciones: Unidades y Constantes (1), Métodos Matemáticos (2-9), Átomos (10-29), Moléculas (30-42), Teoría de Scattering (43-57), Scattering experimental (58-65), Optica Cuántica (66-67), y Aplicaciones (78-88), en las cuales se traza una amplia panorámica de la FAM.

La sección II de este trabajo la dedico a los Avances en Física Atómica tanto fundamental como aplicada. En la parte fundamental se actualiza el trabajo de J.A. Alonso y A. González Ureña [3], que a su vez se basaba, en parte, en un informe de 1986 preparado por un comité de expertos americanos [4]. Para la parte aplicada seguiré otros dos informes más recientes [5, 6]. En la sección III comento algunos desarrollos y aplicaciones de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El resto de esta sección I se divide en tres apartados donde se ofrecen algunos datos sobre la evolución de la Física Atómica. No intento, ni mucho menos, dar una panorámica de la FAM y la QC en España, pues seguro que desconozco más de un dato relevante. En otro artículo de esta publicación se trata más en detalle de la Física Molecular [7], una separación que tiene su origen en los trabajos de Born y Oppenheimer [8], por un lado, y de Heitler y London [9], por otro.



Átomos de cobre (111)

A. Física Atómica y Química Cuántica

Tanto la FAM como la QC se han beneficiado en su desarrollo de las fructíferas relaciones entre las comunidades de físicos y químicos. Si nos referimos a los Estados Unidos de Norteamérica (USA), baste recordar, entre los pioneros, al químico Mulliken, al físico Slater y al químico teórico Lennard-Jones, los cuales recibieron en sus laboratorios a gran número de físicos y químicos de todo el mundo. En 1932 se estableció el *Journal of Chemical Physics*, una de las revistas publicadas por la American Physical Society (APS) con más prestigio en ambas áreas. En 1943 se forma la primera División dentro de APS con el nombre "Electron and Ion Physics", actualmente denominada "Atomic, Molecular and Optical Physics". La División de Química Física de la APS se formó después, liderada por Mulliken. En la revista de física con más impacto, *Review of Modern Physics*, publicada por la APS, hay 6 artículos que han recibido más de 1000 citaciones en el periodo de 1955 a 1986 [10], de los que el segundo y el quinto (con 2430 y 1165 citaciones respectivamente) son de QC [11,12].

¿Y qué pasó en Europa las primeras décadas del siglo XX? En un libro reciente que recoge los artículos pioneros en QC [13], el núcleo principal está constituido por 26 artículos escritos en alemán, por 18 autores, entre 1926 y 1934 [14]. De ellos, 21 fueron publicados en *Zeitschrift für Physik*, que fue la revista de física más citada hasta 1931, año en que fue superada por *The Physical Review*. Según Hettema, en el ensayo introducción de [13], el centro de gravedad de la investigación en QC se desplazó en los años 30 desde Alemania a USA debido a las limitaciones que sufría la ciencia en la república de Weimar. La misma opinión mantiene Sánchez Ron [15], aunque más matizada y reconociendo que la física cuántica en USA no partía de cero: "En definitiva, físicos como Arthur Compton no caían del cielo" (Op. cit. pag. 382). En un estudio reciente [16], se dice que los científicos cuánticos de USA, ya que no pudieron participar más activamente en el desarrollo de la física atómica y la mecánica cuántica de los años 20, se pusieron en primera

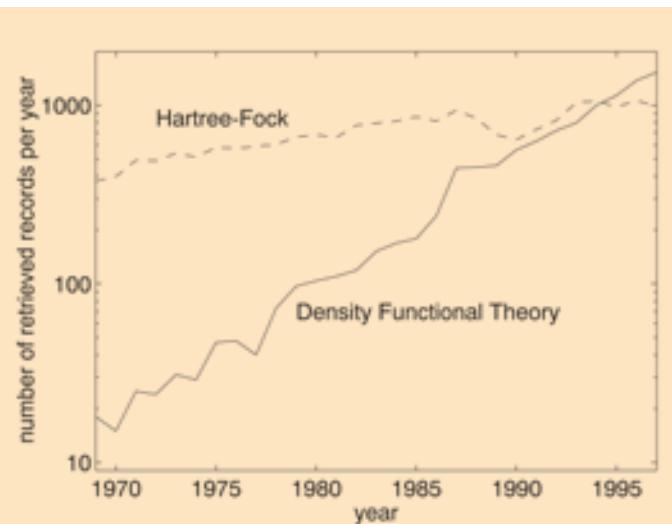


Figura 1. Número de artículos en la base de datos del INSPEC que tienen en el título las palabras "density", "functional", y "theory" (línea continua) comparado con el número de artículos que tienen las palabras "Hartree" y "Fock" (línea de trazos). Estos últimos aumentan al mismo ritmo que el total de artículos de la base INSPEC. Para un año dado los artículos Hartree-Fock son "0.3% del total INSPEC. Figura del trabajo de N. Argaman y G. Makov, Density Functional Theory: an introduction, *Am. J. Phys.* 68, 69 (2000).

línea de la física molecular y en el estudio de la estructura compleja de los sistemas de electrones [17-19]. Actualmente se estima (ver Figura C.2, p.162 de [6]) que autores de instituciones en USA publican 40% de los artículos relevantes en FAM y QC, seguida de Alemania con 9%, y otros países europeos y Japón entre 5% y 8% cada uno. España contribuyó con el 1% en 1981-83 y aumentó al 2% en 1989-91.

En ese periodo de posguerra muchos de los esfuerzos en física de vanguardia se canalizaron a través de la Junta de Energía Nuclear (JEN), actual CIEMAT

La Física Atómica y Molecular tuvo sus años de expansión entre 1920 y 1940 y se ha mantenido entre las principales áreas de investigación en Física [20]. De los premios Nobel de Física y Química entre 1964 y 1994, en trece ocasiones los temas galardonados fueron de las áreas de FAM, QC y/o Óptica, ver Apéndice A de Ref. [6]. En 1998 se galardonó con el Premio Nobel de Química al físico de origen austriaco Walter Kohn, por el desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), conjuntamente con el químico John A. Pople, por el desarrollo de programas de cálculo eficientes para resolver la estructura electrónica a partir de primeros principios [21]. En cierto sentido, Kohn y Pople representan los puntos de vista de la FAM y la QC respectivamente. En la figura 1 se ve una evolución del uso de los métodos típicos de QC (Hartree-Fock) y de FAM (DFT) hasta 1997. Otros premios Nobel recientes en las áreas de FAM y QC son el de Química de 1999, otorgado a A. H. Zewail "por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas por medio de la espectroscopía del femtosegundo" [22], y el Nobel de Física de 2001, otorgado

a E. Cornell, C. Wieman, y W. Ketterle por la creación del primer condensado atómico de Bose-Einstein [23].

B. La situación española en el contexto internacional

La situación de la física en España en los años 40 era desastrosa debido al impacto de la guerra civil, como se analiza en el libro de Valera Candel y López Fernandez [24]. Antes de la guerra civil, "eran muy pocos los científicos españoles de los años veinte y treinta capaces de entender bien las bases teóricas de la teoría atómica, la cual, sin embargo, ellos mismos estaban colaborando a esclarecer con sus logros experimentales" [15]. Las áreas que habían mantenido más relación con la Física Atómica y Molecular, eran las de Electricidad y Magnetismo y la de Espectroscopía, lideradas respectivamente por Blas Cabrera y Miguel Catalán. Ambos grupos se resintieron tras las depuraciones de la posguerra. En cuanto a Miguel Catalán vease el libro de Sanchez Ron [25]. Respecto a la línea de trabajo de Blas Cabrera, exiliado desde 1937, se dice en el libro de Valera y López (Ref. [24], p. 204) "... pudo ser continuada en condiciones más bien precarias por su discípulo Salvador Velayos en Valladolid, pero la ausencia del maestro y la pérdida de sus contactos internacionales, fueron hechos que lastraron definitivamente la línea investigadora más prestigiosa de la física española del siglo XX" [26].

Después de la guerra civil, la investigación en Física Atómica tardó en asentarse porque se requería un nivel de formación altamente especializado que se había perdido tras el exilio de los investigadores señeros de los años treinta y el aislamiento internacional vivido por España a partir de 1945 (Ref. [24], p. 357). En ese periodo de posguerra muchos de los esfuerzos en física de vanguardia se canalizaron a través de la Junta de Energía Nuclear (JEN), cuya historia y desarrollo, hasta desembocar en el actual CIEMAT, se estudian en una publicación reciente [27]. Aunque el interés inicial de la JEN se centraba en las aplicaciones de la Física Nuclear, poco a poco se fue creando un clima favorable a un tipo de investigaciones más fundamental. Hubo, pues, un pequeño espacio para la Física Atómica.

El Grupo Especializado de Física Atómica y Molecular (GEFAM) de la RSEF celebró su primera asamblea (constituyente) el 9 de Abril de 1988, presidida por el Profesor de la Universidad de Roma F. A. Gianturco, a la sazón presidente de la "Atomic and Molecular Physics Division" de la "European Physics Society". Cuenta con más socios químicos que físicos, reflejando la proporción de científicos en las áreas de QC y FAM respectivamente. Uno de los aspectos en que la colaboración entre las dos áreas es más efectiva es el de la computación, junto con grupos de física de la materia condensada, de las propiedades electrónicas y estructurales de átomos, moléculas, y sólidos [28]. Esta colaboración interdisciplinar se ha fortalecido en los últimos años debido en parte al reconocimiento de la DFT como una teoría unificada de los sistemas de electrones y núcleos cuyo antecedente es el modelo del gas de electrones. Creo oportuno destacar que Emilio Santos fué el pionero en introducir en España el uso de DFT, dirigiendo, en los primeros años 70, varias tesis doctorales sobre el tema [29]. En septiembre de 2001 tuvo lugar en San Lorenzo de El Escorial la "9th

International Conference on the Applications of the Density Functional Theory in Chemistry and Physics", organizada por científicos españoles de las áreas de FAM, QC, y Materia Condensada.

C. Del gas de Fermi a la Teoría del Funcional de la Densidad

El origen de la formulación DFT está en los trabajos de Fermi sobre el gas de electrones. Recientemente, Frank Wilczek [30] ha repasado, entre otros trabajos de Fermi, los que dieron lugar a la estadística de Fermi-Dirac [31] y al conocido método de Thomas-Fermi [32, 33]. Según Wilczek [30], Fermi motivó su concepto de "recuento de estados" (state-counting) [34] mediante algunas dificultades de la mecánica estadística clásica (el principio de Nernst y la paradoja de Gibbs) que indican que en un gas ideal hay muchos menos estados disponibles de los que la física clásica supone. Esto llevó a Fermi a generalizar el principio de exclusión de Pauli desde sus orígenes espectroscópicos a un principio universal, no sólo para electrones sino como un candidato a describir la materia en general [31]:

Debemos suponer en lo que sigue que, como mucho, sólo una molécula con números cuánticos dados puede existir en nuestro gas: como números cuánticos debemos tener en cuenta no sólo los que determinan los movimientos internos de la molécula, sino también los que determinan su movimiento de traslación.

Es de notar que Fermi usó los métodos de la antigua teoría cuántica para evaluar las propiedades de su gas ideal. Colocó sus moléculas en un pozo de oscilador, identificó los niveles de energía de partícula independiente por medio de las reglas de cuantificación de Bohr-Sommerfeld, y asignó un estado del sistema a cada distribución de partículas en esos niveles. (Claro está que tuvo cuidado de indicar que el resultado final no dependía de esos detalles). A partir de aquí, todos los resultados típicos sobre el gas ideal de Fermi-Dirac se deducen fácilmente. Destaquemos la siguiente interpolación [31]:

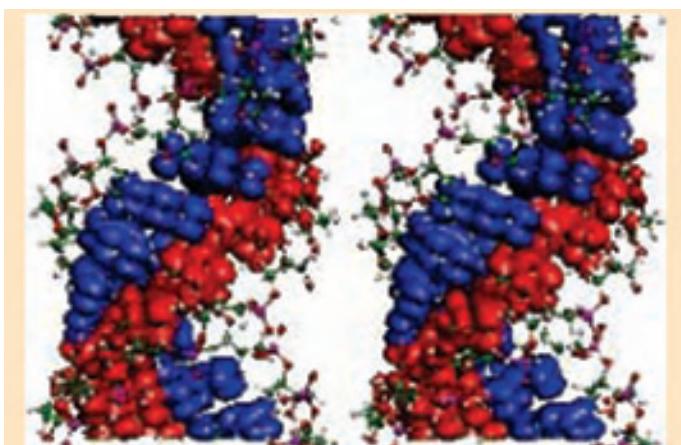


Figura 2. Estereograma en color mostrando las superficies de densidad constante ($1,5 \cdot 10^5 \text{ e-}/\text{\AA}^3$) para los estados correspondientes a la banda no ocupada de más baja energía (rojo), y la banda ocupada de más alta energía (azul), para la estructura ordenada pGpC (proteína-guanina-proteína-citosina) del DNA. Figura del trabajo de E. Artacho y colaboradores, Electrons in Dry DNA from Density Functional Calculations, Molecular Physics (en prensa).

En el cero absoluto, las moléculas de nuestro gas se disponen en una especie de estructura de capas que tiene cierta analogía con la ordenación de los electrones en un átomo con muchos electrones.

Podemos ver aquí el germen del modelo de Thomas-Fermi de los átomos [32, 33], naciendo directamente del tratamiento de Fermi del gas cuántico. También, el esquema general de fermiones en un pozo armónico es el punto de partida del modelo de capas nuclear [35]. La adaptación de la teoría del gas ideal de Fermi para describir los electrones en metales, a partir de los trabajos de Sommerfeld y Bethe [36], así como otras muchas aplicaciones, vindica el trabajo de Fermi. Por ejemplo, en DFT se usa el concepto de hueco de Fermi (Fermi hole) en torno a cada electrón de un gas de electrones homogéneo sin interacción, que excluye una unidad de carga electrónica con polarización de espín igual que el dado. La expresión exacta del hueco de Fermi en el gas de electrones fue dada por Dirac [37], y es la base de la aproximación de la densidad local (LDA) al funcional de intercambio en DFT, cuando se expresa en términos de la función de correlación de un par de electrones.

II. Avances en Física Atómica: fundamentos y aplicaciones

A. Física Atómica Fundamental

Algunos temas tratados en el artículo de Alonso y González Ureña [3], han sido actualizados por Alberto Galindo [38]. Una puesta al día de resultados precisos, teóricos y experimentales, sobre átomos hidrogenoides con valores pequeños de la carga nuclear Z , puede verse en la Ref. [39], donde se discuten varias comprobaciones a baja energía de la Electrodinámica Cuántica. Paso a comentar otros resultados novedosos.

1. Recientemente se han producido en el CERN suficiente número de átomos de antihidrógeno (un positrón orbitando en torno a un antiproton), H , como para hacer experimentos sobre la validez del Modelo Standar de las fuerzas y partículas elementales, según el cual los dos tipos de átomos, H y H , son equivalentes. Esta equivalencia supone que se verifica la conservación de CPT, según la cual, si en una pieza de materia se invierten simultáneamente todas las cargas de sus partículas elementales (C), la dirección del transcurrir del tiempo (T), y otra propiedad de las partículas llamada paridad (P), la pieza de materia resultante seguiría exactamente las mismas leyes de la física que la pieza original. Si se verifica CPT, el anti-hidrógeno se comportará como el hidrógeno, y, en particular, ambos absorberán y emitirán luz a las mismas frecuencias. La transición $1S-2S$ se ha medido en H con una precisión de 1.8 partes en 10^{14} , y se intentaría obtener una precisión similar en el H para comparar los resultados. Dos equipos trabajando en el CERN, las colaboraciones ATRAP [40] y ATHENA [41], compiten en este problema. En ATRAP han conseguido estudiar las propiedades de H en el rango de $n \sim 43-55$ (n = número cuántico principal).
2. La observación de la no conservación de la paridad en átomos, pudo hacerse recientemente [42] en un experi-

mento a bajas energías, detectando en cesio una transición $6s \rightarrow 7s$, la cual está "prohibida" a los fotones, pero es accesible a los bosones Z. Se puede así comprobar las predicciones cuantitativas de la teoría electrodébil.

3. Los relojes atómicos cuentan ciclos de luz en una cavidad de microondas sintonizada con la energía de transición interna emitida por átomos confinados en una trampa. Como los átomos nunca absorben luz a la misma frecuencia exactamente, para aumentar la precisión del reloj se promedia sobre muestras grandes de átomos, o se les enfriá. Precisiones buenas se manifiestan en una anchura de línea estrecha en el espectro de microondas de absorción atómica. La pega de enfriar es que la propia longitud de onda de los átomos aumenta a temperaturas bajas, aumentando la sección eficaz de choque con otros átomos. Recientemente se ha podido reducir este problema con un nuevo diseño experimental para átomos de rubidio (en lugar de cesio) y la precisión conseguida es de 1 parte en 10^{16} [43].

B. Aplicaciones y relaciones interdisciplinarias de la FAM

Respecto a las aplicaciones recientes y los nuevos socios de la Física Atómica, hay que hacer notar que es a las distancias atómicas (10^{-8} cm) donde empiezan a ocurrir los fenómenos de la vida de cada día y donde, en las dos últimas décadas, los físicos atómicos, moleculares, de materia condensada y ópticos, han desarrollado técnicas muy finas para observar y controlar átomos [5,6]. Hoy día es imaginable diseñar circuitos manipulando la materia átomo por átomo; mediante lasers, se puede estirar una cadena individual de DNA y de otras macromoléculas para examinar sus propiedades físicas; manipular nuevos materiales, como los fulerenos, los superconductores de alta temperatura, y materiales magnéticos de baja dimensionalidad para memoria magnética de alta densidad. Estos sistemas ofrecen por igual tanto cuestiones fundamentales de física, como una pléyade de aplicaciones y oportunidades industriales. Una comprensión profunda de los efectos cuánticos, por ejemplo en el condensado de Bose-Einstein, podría llevarnos a una nueva generación de computadores, los cuánticos. Una segunda revolución está en marcha en la nano-escala, donde convergen los físicos de materia condensada y los atómicos y moleculares. Por otro lado, al enorme progreso actual de las ciencias de la vida han contribuido en parte la física, la química, las matemáticas y la ciencia de computadores. Desde los primeros tiempos del ciclotrón, la medicina y la física han estado ligadas, pero esta alianza es hoy día más profunda y va más allá de la radiografía o la radioterapia. Después de todo, los mecanismos biológicos esenciales dependen de las interacciones físicas entre moléculas, de modo que la física está en el centro de muchas de las claves de la biología. En la última década los físicos han empezado a ver la materia biológica como un territorio que, incluso al nivel de la estructura electrónica, puede explorarse átomo por átomo [44], ver figura 2.

De acuerdo con el documento [5], hay seis grandes campos de interés para el desarrollo de la física, donde convergen varias de las áreas clásicas y, en particular la FAM, la

QC, la Óptica y la Materia Condensada. Se listan a continuación sin un orden prefijado: 1) desarrollo de tecnologías cuánticas; 2) comprensión de sistemas complejos; 3) aplicación de la física a la biología; 4) fabricación de nuevos materiales; 5) la exploración del universo; y 6) unificación de las fuerzas de la naturaleza. En el citado documento [5], también se dan nueve recomendaciones, y las 4 primeras son: 1) más financiación a la investigación básica; 2) más y mejores esfuerzos en la enseñanza de la física desde el nivel secundario; 3) apoyo a pequeños grupos e investigadores individuales que trabajen en temas de frontera; 4) crear facilidades de colaboración internacional en los experimentos de gran enverga-dura.

III. El formalismo del funcional de la densidad y la era de la mecánica cuántica aplicada

Las propiedades de los materiales, incluyendo los estructurados artificialmente, pueden predecirse y explicarse enteramente mediante computación, con la única información inicial de los números atómicos [45]. Los métodos de computación que sólo necesitan esta información se denominan ab-initio (un término introducido por Robert Parr en 1950 [46] para referirse al método Hartre-Fock más Interacción de Configuraciones [47]), o bien, métodos de primeros principios, refiriéndose a diferentes aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad [48-50]. Se atribuye a Dirac el aserto "todas las respuestas a la química pueden darse resolviendo la ecuación de Schrödinger". Esta ecuación puede resolverse exactamente, o con mucha precisión, para sistemas con pocos electrones, pero para muchos cuerpos existe un límite sobre el tamaño de los sistemas que pueden computarse. Hohenberg y Kohn demostraron en 1964 [48] que la ecuación de Schrödinger, formulada como una ecuación para una función de onda de N electrones (con $3N$ variables), puede reformularse como una ecuación para la densidad electrónica (con sólo tres variables).

Una segunda revolución está en marcha en la nano-escala, donde convergen los físicos de materia condensada y los atómicos y moleculares.

El punto fuerte en DFT es que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones en un potencial externo es un funcional universal de la densidad electrónica, y el punto débil es que no se conoce tal funcional. En la formulación DFT de Kohn-Sham [49], la energía total tiene una parte conocida que contiene las energías cinéticas, de interacción con el potencial externo, y coulombiana clásica (término de Hartre) de un sistema ficticio de electrones sin interacción y con la misma densidad, $p(\mathbf{r})$, que el sistema real. La parte desconocida, que contiene el resto de la energía, incorpora los efectos de muchos cuerpos y cuánticos, y se conoce como funcional de intercambio y correlación [51], $E_{xc}[\rho]$. El primero y más usado de ellos es la aproximación de la densidad local (LDA) [49], que hace uso en cada punto \mathbf{r} de la energía de intercambio-correlación por partícula del gas de electrones uniforme [52]. La LDA predice bastante bien muchas propiedades energéticas y estructurales de áto-

mos, moléculas y sólidos. En general, los resultados LDA mejoran incorporando en E_{xc}^{LDA} los gradientes de $\rho(\mathbf{r})$ de acuerdo con la bien fundada aproximación de gradientes generalizados (GGA) [53]. Las varias GGA's en uso casi pueden alcanzar "precisiones químicas" (1 kcal/mol \sim 0.05 eV/mol), necesarias para una discusión cuantitativa del enlace químico en moléculas. Los cálculos en los sistemas de electrones más grandes y complejos usan DFT con pseudo-potenciales atómicos transferibles [54], que evitan recalcular la función de onda de los electrones internos de los átomos una y otra vez. Por otro lado, se están desarrollando métodos cuyo coste computacional escala linealmente con el número de átomos en la celda de simulación [55]. Estos métodos explotan el hecho de que las densidades electrónicas locales están determinadas básicamente por un entorno electrónico de unos pocos átomos [56], lo que permite usar bases eficientes de orbitales atómicos localizados [57]. Es posible calcular con gran aproximación las fuerzas y las tensiones lo que permite realizar la relajación estructural y simulaciones de dinámica molecular de primeros principios [58]. Hoy día es posible calcular las estructuras electrónica y geométrica de sistemas con miles de átomos en la celda de simulación [59]. Otros métodos de orden (N), menos desarrollados, se basan en la versión de la teoría DFT que no incluye orbitales electrónicos para calcular la energía cinética [60]. A continuación menciono brevemente algunos de los nuevos desarrollos y de los viejos problemas.

Los agregados metálicos muestran efectos cuánticos hasta varios miles de átomos y muchos físicos nucleares están contribuyendo muy activamente en su estudio.

1. Funcionales de Intercambio y correlación

Las dos estrategias para mejorar los funcionales E_{xc} son la tradicional "avanza paso a paso", y la "híbrida" [61]. La primera intenta mejorar los funcionales existentes manteniendo lo que funciona de ellos y tiene cinco pasos [62]. El primero es la LDA, que sólo usa la densidad electrónica, y el segundo, que además usa el gradiente de $\rho(\mathbf{r})$, es la GGA, que da buenos resultados para los enlaces iónicos, covalentes y metálicos, pero no para los de tipo van der Waals [63]. El tercer escalón es el usado actualmente, conocido como meta-GGA, que usa $\rho(\mathbf{r})$, $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, y la densidad de energía cinética [64]. El cuarto escalón trata el intercambio exactamente [65], pero deberá combinarse con un funcional de correlación compatible. En el último escalón se mantendría el intercambio exacto [51] y se refinaría la correlación, evaluando parte de ella exactamente. Por otro lado, la estrategia de la comunidad de química es el uso de funcionales híbridos especializados [66], que mezclan intercambio exacto y GGA en una proporción ajustada a las propiedades de un grupo de moléculas usado como banco de pruebas, y resultan diferentes mezclas óptimas para diferentes propiedades.

2. Magnetismo no colineal y extensiones relativistas

En aplicaciones prácticas se usa una extensión de DFT que emplea una densidad para cada tipo de espín, $\rho^{\uparrow}(\mathbf{r})$, y

$\rho^{\downarrow}(\mathbf{r})$, sobre cuya validez existe una controversia [67]. Si la dirección del espín no es uniforme en el espacio ("magnetismo no-colineal") se necesita una formulación en la que la magnetización de espín, $\mu_0[\rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho^{\downarrow}(\mathbf{r})]$, ya no es un escalar sino un vector de tres componentes [68]. Un mecanismo que puede dar el magnetismo no colineal es el acoplamiento espín-orbita, un efecto relativista aun no tratado consistentemente [69] en DFT.

3. Estados excitados y DFT dependiente del tiempo

La identificación *ad hoc* de los autovalores de Kohn-Sham con las verdaderas energías de excitación sólo está justificado para el último orbital ocupado. Usando la teoría *ab initio* de muchos cuerpos, y tomando DFT como orden cero, se han hecho cálculos de estados excitados para sólidos y para sistemas de baja dimensionalidad [70]. La generalización del teorema de Hohenberg y Kohn para incluir la dependencia con el tiempo permite estudiar estados excitados aunque no es trivial [71].

4. Agregados atómicos y átomos artificiales

Los agregados atómicos, tanto en fase gas como soportados o embebidos en matrices, han sido objeto en las dos últimas décadas de una atención creciente por parte de científicos atómicos y de materia condensada. Los agregados metálicos muestran efectos cuánticos hasta varios miles de átomos y muchos físicos nucleares están contribuyendo muy activamente en su estudio. El descubrimiento de los agregados de carbono de tipo fullereno y de los nanotubos de carbono ha originado un nuevo campo científico y tecnológico. En cuanto a los agregados atómicos soportados en superficies, merecen una atención muy especial los llamados "átomos artificiales" [72], una de cuyas múltiples aplicaciones, podría ser la realización de circuitos lógicos para computación cuántica [73].

IV. Resumen

Hace cien años, las concepciones atomistas de la materia de Boltzmann fueron combatidas por el "establishment" de la ciencia europea. Actualmente es posible "ver" átomos formando y deshaciendo enlaces, e incluso orbitales moleculares aparecen en las portadas de las revistas científicas más prestigiosas. Se puede manipular la materia átomo por átomo y las cuestiones a resolver, tanto fundamentales como tecnológicas, hacen de la Física Atómica y Molecular una de las materias imprescindibles para el avance de la ciencia. Una herramienta teórica importante, no sólo en estas disciplinas sino en otras ramas de la física, es la teoría del funcional de la densidad.

Este trabajo ha contado con la ayuda del Ministerio de Ciencia y Tecnología (PB98-0368-C02) y de la Junta de Castilla y León (VAO73/02). Agradezco también los comentarios y sugerencias de José Luis Sánchez Gómez.

Referencias

- [1] Prospectiva en Física, ANEP/CSIC, Madrid, (1988).
- [2] G.W. F. DRAKE: Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook, American Institute of Physics, AIP press, Woodbury, NY, (1996).
- [3] J. A. ALONSO Y A. GONZÁLEZ UREÑA, Avances en Física Atómica Fundamental, *Revista Española de Física* (REF) 5, 15 (1991).
- [4] PHYSICS TROUGH THE 1990s. ATOMIC, MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS, National Academy Press, Washington DC (1986).
- [5] Physics Survey Overview Committee of the National Research Council (NRC) (U.S.A.), PHYSICS IN A NEW ERA: AN OVERVIEW, National Academy Press, Washington DC (2001). Puede obtenerse en "www.nap.edu". Ver también el resumen preparado por T. Appelquist y D. Shapero, Physics in a New Era, *Physics Today* 54, 34 (2001).
- [6] Panel on the Future of Atomic, Molecular, and Optical Sciences, PHYSICS IN A NEW ERA: ATOMIC, MOLECULAR, AND OPTICAL SCIENCE: AN INVESTMENT IN THE FUTURE, National Academy Press, Washington DC (1994).
- [7] G. DELGADO BARRIO Y P. VILLARREAL, en este N0 de REF.
- [8] M. BORN Y R. OPPENHEIMER, Zur Quantentheorie der Moleküle, *Ann. Physik* 84, 457 (1927). Este trabajo sienta las bases para prácticamente todos los estudios teóricos y computacionales del enlace químico y la reactividad, y también justifica la imagen universal de "bolas y palitos" de las moléculas como centros atómicos mantenidos a distancias fijas por pegamento electrónico.
- [9] W. HEITLER Y F. LONDON, Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Binding nach der Quantenmechanik, *Z. Physik*. 44, 455-472 (1927). Este trabajo fué el primer estudio cuántico que explica la naturaleza del enlace covalente, y contiene el germen de la regla de no cruce entre dos curvas electrónicas de la misma simetría" (lo que valida el concepto de curva de energía potencial dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer).
- [10] E. GARFIELD, *Current Comments*, 26, 3 (1988).
- [11] C. C. ROTHHAAM, New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.* 15, 1-89 (1943).
- [12] C. C. ROTHHAAM, Self-consistent field theory for open shells of electronic systems, *Rev. Mod. Phys.* 32, 179-185 (1960).
- [13] H. HETTEMA, Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers. World Scientific, River Edge N.J. (2000).
- [14] Gran parte de esos artículos, junto con otros trabajos del siglo XX relevantes para las áreas de FAM y QC, hasta un total de 66, han sido comentados por diversos especialistas en un número especial de *Theoretical Chemistry Accounts*: 103 (2000), Ed. D. G. Thrular. Otra buena selección de artículos originales y comentarios útiles se da en el libro: *The world of the Atom*, 2 Volúmenes, Eds. H. Boorse y L. Motz (Basic Books, 1966).
- [15] J. M. SÁNCHEZ RON, Historia de la Física Cuántica. I. El periodo fundacional (1860-1926), Drakontos, Crítica (2001) Barcelona.
- [16] Science and Society. The history of Modern Physical Science in the Twentieth Century, Eds. P. Galison, M. Gordón, D. Kaiser, Routledge, New York/London (2001). Ver la sección del libro titulada The americanization of the molecular Physics.
- [17] Esto es particularmente visible en el caso de J. C. Slater. Ver, S. Schweber, The Young John Clarke Slater and the Development of Quantum Chemistry, *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences* 20, 339 (1990); K. Sopka, Quantum Physics in America: The Years through 1935, New York: AIP, (1988).
- [18] R. G. PARR, *Physics Today*, 54, 63 (2001). Sostiene Parr que el desplazamiento del centro de gravedad de la QC desde Europa a USA en los años 30, fue debido a la tradición de Gilbert Lewis y Linus Pauling, junto al liderazgo de científicos como Robert Mulliken, John Slater, John Van Vleck, Henry Eyring, John Lennard-Jones (Inglaterra) y Gerhard Herzberg (Canadá), de los que sólo el último era un inmigrante, aunque otros inmigrantes jugaron papeles importantes19.
- [19] J. MEHRA Y H. RECHENBERG, THE HISTORICAL DEVELOPMENT OF QUANTUM THEORY, 6 Volúmenes. Springer (1982-2001). Ver Volumen 6 Parte 1, apartado The fundation of Quantum Chemistry: 1 928-1932, p. 552-563. Ver también, G. Holton, *Physics Today*, 55, 78 (2002): Comentario al libro Hitler's Gift: The True Story of the Scientists Expelled by the Nazi Regime, de J. Medawar y D. Pyke, Arcade Publishing, New York, (2000).
- [20] W. ZHANG AND R. G. FULLER, Nobel prize winners in physics from 1901 to 1990: simple statistics for physics teachers, *Phys. Educ.* 33, 196 (1998).
- [21] W. KOHN, Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253 (1999); J. A. Pople, Nobel Lecture: Quantum chemical models, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1267 (1999). Ver la reseña de M. Yañez, La Química Cuántica como motor de la Química moderna, *REF* 12, 7 (1998).
- [22] Veasé la reseña de Luis Bañares, *REF* 13, 6 (1999).
- [23] W. KETTERLE, Nobel Lecture: When atoms behave as waves; Bose-Einstein condensation and the laser atom, *Rev. Mod. Phys.* 74, 1131-1151 (2002). Ver la reseña de L. L. Sánchez-Soto, *REF* 15, 5 (2001).
- [24] M. VALERA CANDEL Y C. LÓPEZ FERNÁNDEZ, LA FÍSICA EN ESPAÑA A TRAVES DE LOS ANALES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FÍSICA Y QUÍMICA. 1903-1965. Universidad de Murcia, Servicio de publicaciones (2001), Capítulo 3. Ver, para una opinión diferente, el artículo de C. Sánchez del Río, La enseñanza de la Mecánica Cuántica en España, en el N0 especial CIEN AÑOS DE QUANTA, *REF* 14, 4 (2000): "La historia de la física en España durante este siglo no tuvo ni edad de plata ni interrupción".
- [25] J.M. SÁNCHEZ RON, MIGUEL CATALÁN y su mundo. Fundación Menéndez Pidal/CSIC, Madrid 1994. Del mismo autor ver también Miguel Catalán y Arnold Sommerfeld, *REF* 8, 52 (1994).
- [26] SALVADOR VELAYOS, estuvo alejado de Madrid en los años posteriores a la guerra civil y desempeñando una Cátedra de Física en Valladolid con muchas dificultades de medios materiales y humanos. Pudo, sin embargo, realizar una estancia de dos años en diversos centros de investigación de USA (cursos 1945-46 y 1946-47). Dio el discurso de apertura del curso 1951-52 con el título LAS PARTÍCULAS ELEMENTALES DE LA FÍSICA. Permaneció en Valladolid hasta noviembre de 1955, año en que concursa y obtiene una Cátedra de Física en la Universidad Central de Madrid. Ya en Madrid, dirigió el grupo de magnetismo que en 1989 logró la creación del Instituto de Magnetismo Aplicado que lleva su nombre. Ver A. Hernando, *REF* 5, 7 (1991).
- [27] A. ROMERO DE PABLOS Y J. M. SÁNCHEZ RON, ENERGÍA NUCLEAR EN ESPAÑA. DE LA J.E.N. AL CIEMAT, Ciemat, Madrid (2001). En el capítulo V se estudia el papel del Instituto de Estudios Nucleares (IEN), creado en 1964, en el impulso dado a los estudios teóricos. La implicación de España en el CERN, su salida durante los años 70 y 80 y su reingreso a finales de los 80, está muy bien documentada.
- [28] Organizadas por diversos grupos españoles de FAM, QC y Materia Condensada, se han celebrado dos reuniones internacionales, en San Sebastián (2000) y Sevilla (2002), sobre Electronic Structure Predictions and Applications (ESPA). La próxima será en Valladolid (2004). En estas reuniones, varios grupos nacionales han presentado códigos ab-initio originales para el cálculo de la estructura electrónica y atómica de sistemas complejos de electrones.
- [29] Para una aproximación a la trayectoria en Física de Emilio Santos veasé el libro FOUNDATIONS OF QUANTUM PHYSICS, Eds. R. Blanco, A. Mañanes, S. Marcos, L. Pesquera y M. A. Rodríguez. Anales de Física, Monografías. R.S.E.F, Madrid (2002). La contribución de Emilio Santos a la FAM y la QC se reseña en la Laudatio: J. A. Alonso y A. Mañanes, La carrera científica del Profesor Emilio Santos Corchero, p. 7. Aunque Emilio Santos se ha dedicado más a los fundamentos de la Física Cuántica, su propia tesis doctoral fue sobre un tema propuesto por C. A. Coulson, uno de los padres de la química cuántica. En el mismo libro, ver: L. C. Balbás, Electronic correlations from exactly solvable models for two electron systems: an earlier study of Emilio Santos revisited, p. 303.
- [30] FRANK WILCZEK, Fermi and the Elucidation of Matter, Opening talk at the celebration of Fermi's 100th birthday, Chicago, September 29, 2001. To be published in Fermi Remembered, Ed. J. Cronin (University of Chicago Press); arXiv:physics/0112077.
- [31] E. FERMI, Zur Wellenmechanik des Stossvorganges, *Z. Phys.* 40, 902-912 (1926); Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico, *Rend. R. Accad. Lincei* 3, 145-149 (1926).
- [32] E. FERMI, Un metodo statistico per la determinazione di alcuna propieta del l'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6, 602-607 (1927).
- [33] E. H. LIEB, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, *Rev. Mod. Phys.* 53, 603-641 (1981); 54, 311 (1982) erratum.
- [34] The advent of Fermi Statistic, en 19: Vol.5, Part 2 THE CREATION OF WAVE MECHANICS: EARLY RESPONSE AND APPLICATIONS: 1925-1926, p. 746-757.
- [35] M. GÖPPER-MAYER, Elementary Theory of Nuclear Shell Structure, Wiley (1955). El éxito del modelo de partícula independiente de Göpper-Mayer estimuló mucho trabajo de base en el problema cuántico de muchos cueros. También creó la base intelectual para el modelo de quark, por un lado, y ha hecho que muchos físicos nucleares se hayan interesado por las nanopartículas metálicas descritas como un superátomo en el modelo de jellium 36.
- [36] Veasé en Ref.19, Vol.7 Part 2 NEW AMERICAN AND EUROPEAN SCHOOLS OF SOLID STATE PHYSICS: 1933-1937, p. 840-857. También, J. C. Slater, The Electronic Structure of Metals, *Rev. Mod. Phys.*

- 6, 209-280 (1934). Un heredero reciente de esa saga es el modelo de jellium para describir los agregados atómicos metálicos (superátomos), que explica algunos efectos cuánticos observados en nanopartículas metálicas. Ver p. ej. W. Eckart, *Metal Clusters*, Wiley Series in Theoretical Chemistry, Wiley (1999).
- [37] P. A. M. DIRAC, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, 376 (1930). Ver también: E. Wigner y F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933); J. C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [38] A. GALINDO, Cien años de quanta, *REF* **14**, 1 (2000).
- [39] S. G. KARSHENBOIM, Precise Physics of Simple Atoms, *Atomic Physics* 17, edited by E. Arimondo et al. (AIP conference proceedings 551, AIP, 2001), p. 238-253; arXiv:hepp/0007278. Del mismo autor, ver también: Hyperfine structure of the ground and first excited states in light hydrogen-like atoms and high-precision tests of QED, *Europhys. J. D* **19**, 13-23 (2002); Precision study of positronium and precision tests of the bound state QED, *Appl. Surf. Sci.* **194**, 307-311 (2002).
- [40] G. GABRIELSE et al., Driven Production of Cold Antihydrogen and the First Measured Distribution of Antihydrogen States, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213401 (2002).
- [41] M. AMORETTI et al., Production of cold antihydrogen atoms, *Nature* **419**, 456 (2002).
- [42] S. C. BENNET Y C. E. WIEMAN, Measurement of the 6s ® 7s Transition Polarizability in Atomic Cesium and an Improved Test of the Standard Model, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2484 (1999); *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4153 (1999), erratum; *Phys. Rev. Lett.* **83**, 889 (1999), erratum.
- [43] C. FERTIG Y K. GIBBLE, Measurement and Cancelation of the Cold Collision Frequency Shift in an 87Rb Fountain Clock", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1622 (2000).
- [44] E. ARTACHO et al, Electrons in Dry DNA from Density Functional Calculations, *Molecular Physics* (en prensa); arXiv:cond-mat/0209563.
- [45] J. BERNHOLC, Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics, *Phys. Today* **52**, 30 (1999).
- [46] R. G. PARR, D. P. CRAIG, Y I. G. ROSS, Molecular Orbital Calculations of the lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction Included, *J. Chem. Phys.* 18, 1561 (1950). Ver también, R. G. Parr, On the Genesis of a Theory, *Internat. J. Quantum Chem.* XXXVII, 327-347 (1990), Figure 3.
- [47] Ver, por ejemplo, F. C. SANDERS, An Introduction to High-precision Computational Methods for Simple Atomic and Molecular Systems, en RECENT DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS OF MODERN DENSITY FUNCTIONAL THEORY, p. 99, Ed. J. M. Seminario, Elsevier (1996).
- [48] P. HOHENBERG Y W. KHON, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, B864-B871 (1964). La generalización al conjunto gran canónico a temperatura finita fue dada por N. D. Mermin, Termal properties of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **137**, A1441-A1443 (1965).
- [49] W. KOHN AND L. J. SHAM, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138 (1965).
- [50] Un breve repaso y una actualización bibliográfica sobre DFT puede verse en K. Capelle, A bird's-eye view of density-functional theory, cond-matt/0211443. Ver también L. C. Balbás en 29. Para estudiantes tanto de física como de química recomiendo el libro DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF ATOMS AND MOLECULES, de R. G. Parr y W. Yang (Oxford University Press, New York, 1989). Para estudiantes avanzados: DENSITY FUNCTIONAL THEORY: AN APPROACH TO THE QUANTUM MANY BODY PROBLEM, de R. M. Dreizler y E. K.U. Gross (Springer, Berlin, 1990). Un libro reciente es DENSITY FUNCTIONALS: THEORY AND APPLICATIONS, Ed. D. P. Jouvert, *Lecture Notes in Physics*, Vol. 500 (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [51] El término intercambio-correlación proviene del estudio de la ecuación de Schrödinger para N electrones en términos de diagramas de Feynman, pero no tiene un significado fundamental en DFT. De hecho, cuando se habla de intercambio exacto en DFT no es lo mismo que el intercambio de HF que aparece al estudiar la ecuación de Schrödinger.
- [52] D. M. CEPERLEY AND B. J. ALDER, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980); J. P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* **45**, 13244-13249 (1992).
- [53] J. P. PERDEW Y W. WANG, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986); J. P. Perdew et al, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); ibid 78, 1396(E) (1997).
- [54] M. C. PAYNE et al, Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045-1097 (1992).
- [55] S. GOEDECKER, Linear scaling electronic structure methods, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1085 (1999).
- [56] W. KOHN, Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3168 (1996).
- [57] E. ANGLADA et al, Sistematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations, arXiv:cond-matt/0207548.
- [58] Para cada configuración de los nucleos, se calcula la energía electrónica total y las fuerzas usando DFT con aproximación Born-Oppenheimer. La dinámica del sistema se genera por integración de las ecuaciones del movimiento mediante algoritmos típicos de dinámica molecular clásica. Para una auténtica dinámica molecular cuántica aun no se tienen buenas aproximaciones (es un problema computacional prohibitivo, por ejemplo, para una trayectoria de 1 nanosegundo con pasos de un femtosegundo). Para una aproximación que va más allá de la muy conocida de R. Car y M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985), vease: M. C. Bohm et al, *Chem. Phys.* **264**, 371 (2001); T. Kreibich et al, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 103901 (2001).
- [59] J. M. SOLER et al, The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation, *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 2745-2779 (2002).
- [60] Algunos de estos funcionales se basan en la extensión Thomas-Fermi-Weizsäcker, como el de F. Perrot, *J. Phys.: Cond. Matt.* **6**, 431 (1994). Otros se basan en la "Weighted Density Approximation" de J. Alonso y L. Giralfalco, *Phys. Rev. B* **17**, 3735 (1978), como los de P. García-González et al, *Phys. Rev. B* **57**, 4857 (1998); *Phys. Rev. A* **62**, 14501 (2000).
- [61] A. E. MATTSON, Density Functional Theory: In Pursuit of the "Divine"Functional, *Science* 298, 759 (2002). Workshop on Quantum Mechanical Techniques: Exchange Correlations Functionals in Density Functional Theory. Albuquerque, NM, 14-16 (2002). Ver: www.cs.sandia.gov/dft/index.htm.
- [62] J. P. PERDEW Y K. SCHMIDT, Density Functional Theory and Its Applications to Materials, V. Van Doren et al., Eds. CP577, American Institute of Physics, Melville, NY, (2001).
- [63] Para el enlace de van der Waals, que es mucho más débil, se están desarrollando funcionales especializados. Por ej., W. Kohn et al, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4153 (1998); M. Lein et al, *J. Comp. Chem.* **20**, 12 (1999).
- [64] J. P. Perdew et al, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2544 (1999); S. Kurth et al, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 899 (1999).
- [65] A. GÖRLING, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5459 (1999); **85**, 4229 (2000); Y.-H. Kim, et al, arXiv:condmat/0202214.
- [66] A. D. BECKE, *J. Chem. Phys.* 107 8554 (1997); *J. Comp. Chem.* **20**, 63 (1999); C. Adamo et al, *J. Chem. Phys.* **112**, 2643 (2000). El funcional más popular en química es el B3LYP, que combina la correlación GGA de LYP (C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)) con el funcional híbrido de tres parámetros B3 para intercambio (A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993)). El funcional B3 mezcla una parte del intercambio de Hartree-Fock en el funcional de intercambio DFT.
- [67] B. N. STAROVEROV Y E. R. DAVIDSON, A density functional method for degenerate spinmultiplet components, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 142 (2001); **330**, 161 (2000). N. Argaman y G. Makov, Thermodynamics as an alternative foundation for zero-temperature density functional theory and spin density functional theory, arXiv:cond-mat/0207081.
- [68] K. CAPELLE Y L. N. OLIVEIRA, *Phys. Rev. B* **61**, 15228 (2000); L. M. Sandratskii, *Adv. Phys.* **47**, 91 (1998); T. Oda et al, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3622 (1998).
- [69] P. STRANGE, Relativistic Quantum Mechanics with Applications in Condensed Matter and Atomic Physics, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [70] P. GARCÍA-GONZÁLEZ et al, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056406 (2002).
- [71] Un buen review es: E. K. U. GROSS et al, en R. F. Nalewajski (Ed.), Density Functional Theory 1-IV, Springer, Topics in Current Chemistry, Vols. 180-183 (1996). Para aplicaciones en física del estado sólido ver: G. Onida, L. Reining, y A. Rubio, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 601 (2002).
- [72] M. A. KASTNER, Artificial atoms, *Physics Today* **46**, 24 (1993); S. M. Reimann y M. Manninen, Electronic Structure of Quantum Dots, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 1221-1342 (2002).
- [73] D. D. AWSCHALON, D. LOSS, Y N. SAMARTH, Semiconductor Spintronics and Quantum Computing, Springer, New York, 2002; S. A. Wolf et al, *Science* **294**, 1488 (2001).

Luis Carlos Balbás

está en el Dpto. de Física Teórica, Atómica y Nuclear.
Universidad de Valladolid