



MIGUEL KATZ

**TEMAS DE
MECÁNICA
CUÁNTICA**



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

TEMAS DE MECÁNICA CUÁNTICA

MIGUEL KATZ

TEMAS DE MECÁNICA CUÁNTICA



ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

BUENOS AIRES

Katz, Miguel

Temas de Mecánica Cuántica / Miguel Katz – 1a ed. - Buenos Aires: Asociación Química Argentina, 2021

Sánchez de Bustamante 1749 C1425DUI

Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.

Tel-Fax (14 11) 4822 4886

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-47159-5-1.

Mecánica Cuántica. I. Título.

CDD 530.12

Agradecimientos:
*A la Asociación Química Argentina en las personas de
su Presidente, Dr. Carlos O. Cañellas,
su Vicepresidente Dr. Alberto L. Capparelli y de
su Responsable de la División de Educación, Dra. Sandra A. Hernández.*

*A Jimena Arrieta y Camila Pascua,
dos excelentes estudiantes,
dos excelentes personas.*

PRÓLOGO

El Profesor Miguel Katz, uno de los principales autores de textos de Química de nuestro país, presenta un nuevo libro en el área de Química Física: “Temas de Mecánica Cuántica”. La obra nos sumerge en el desarrollo histórico de la Mecánica Cuántica, el establecimiento de sus Postulados, la constitución de un modelo atómico (que básicamente provee herramientas para interpretar la Tabla Periódica y, finalmente, su uso para describir los enlaces moleculares. Ahora bien, hay que destacar que las obras de Katz llevan un sello personal muy definido. Es central la exposición de un desarrollo histórico, analizando y discutiendo los principales hitos que permitieron construir esa maravilla de la civilización que es la Mecánica Cuántica. Esta presentación es una huella digital del trabajo de Katz, pues no constituye meramente una enunciación de datos cronológicos. Por el contrario, la contextualización histórica cumple varias funciones en el libro. La primera es remarcar que los conceptos que utilizamos hoy en día, tienen un origen más antiguo de lo generalmente supuesto. El Profesor Katz presenta una continuidad en la elaboración de ideas y herramientas matemáticas, desde la Mecánica Clásica que, paradójicamente, se utilizan en la ruptura establecida por la Mecánica Cuántica. La segunda característica está marcada por el tipo de discusión histórica de los conceptos, que conduce a explicitar los conceptos centrales con mayor rigurosidad. Es decir, permite al lector comprender claramente los conceptos conducidos por Heisenberg, Schrödinger, y Born, si previamente nos tomamos un tiempo para reflexionar sobre los debates entre Bohr y Einstein. La tercera función es permitirnos ver que el establecimiento de los formalismos no se realizó de manera obvia una vez acumulados los datos experimentales. La elaboración de la Mecánica Cuántica implicó un proceso de contrapuntos y discusiones de la observación experimental a partir de las distintas visiones de la época, lo cual queda plasmado claramente a través del texto.

La otra impronta que Katz da a su obra, se relaciona con un aspecto esencial en Fisicoquímica y particularmente en Mecánica Cuántica; el énfasis en el planteo de modelos matemáticos que predicen las propiedades y el comportamiento de los sistemas estudiados. En la presente obra de Miguel Katz, la palabra “modelo” aparece significativamente a lo largo de la misma, reflejando una característica primordial de la Química-Física: el desarrollo de modelos predictivos. La Mecánica Cuántica es una teoría, es decir, constituida por sus Postulados, mientras que los modelos que la teoría utiliza dependen del sistema a estudiar y de las condiciones en que se encuentra. En el libro se presentan diferentes modelos: OM-CLOA, oscilador armónico, rotor rígido, etc. En todos ellos el contenido de matemática es importante debido a una razón fundamental: los modelos cuánticos deben generar predicciones cuantitativas del comportamiento atómico y molecular.

Agradecemos, por lo tanto, a Miguel Katz por ofrecernos su obra y a la Asociación Química Argentina por la posibilidad de acceder a ella. Estos hechos no son menores. En los difíciles tiempos que corren debemos apreciar que haya autores de libros de ciencia y que una institución haga el esfuerzo de publicarlo: valorar la existencia de un nuevo libro con las características del presente.

Dr. Martín Negri

Abril 2021.

PREFACIO

El presente trabajo es el resultado de las clases de Físico-Química y de Mecánica Cuántica que dicté durante más de veinte años en uno de los Profesorados más prestigiosos de la Argentina. La docencia en institutos educativos, no sólo requiere impartir conocimientos sino también contribuir con los contenidos de la asignatura a la formación del docente. Esto implica que más allá de las demostraciones matemáticas inherentes a los contenidos, el estudiante debe manejar los conceptos fundamentales, sus aplicaciones a diversos aspectos del conocimiento científico a la vez que poder trasladar esos conceptos a personas que no han cursado ni cursarán esa especialidad logrando que esa adaptación no desvirtúe el sentido de los conceptos que se transmiten.

En mi opinión, considero que además de dar los contenidos, es muy conveniente situar a aquellos profesionales que contribuyeron a su desarrollo en el tiempo y el espacio. Es por eso, que en el libro se incluyen breves resúmenes biográficos de esas personas.

En aras de la simplificación, muchas veces se termina tergiversando el contenido que se imparte. Suelo contar como anécdota, que cuando cursé Mecánica Clásica por primera vez, — hace más de sesenta años — me enseñaron que la segunda ley del movimiento de Newton establece “ $F = m \times a$ ”. Comentando esa “ley” con mi padre, me regaló un ejemplar de los *Principios matemáticos de Filosofía natural* y me explicó por qué Newton nunca podía haber escrito eso como un axioma válido para todos los casos que él analizó en su libro*.

En muchos libros de texto, el afán de simplificar ha llevado a sus autores a expresar conceptos que están en contradicción con los conceptos vertidos por los propios autores. Así tenemos el caso de que en muchos textos se dice que Niels Bohr desarrolló sus postulados simplemente para que su ecuación para el átomo de hidrógeno resultase similar a la ecuación de Balmer, cuando, en rigor, Bohr quería aplicar la cuantificación a los átomos de todos los elementos e, incluso, a las moléculas. Es por eso que he incluido traducciones al castellano, de los trabajos más relevantes sobre Mecánica cuántica.†

Si Bohr recurrió a trayectorias circulares para el movimiento del electrón y Sommerfeld comprobó que la teoría seguía vigente aún cuando la trayectoria fuese elíptica, eso no significaba que fuesen las únicas trayectorias posibles, sino que eran las que sus herramientas matemáticas les permitían usar. La pauta se da cuando ambos aplaudieron calurosamente el modelo de Landé según el cual cuando en un mismo nivel energético hay ocho electrones, se mueven desordenadamente orientándose hacia los vértices de un tetraedro, modelo que había sido propuesto en 1916 por Gilbert Newton Lewis para darle un cierto fundamento teórico a las estructuras electrónicas de los

* Muchos años después, encontré que la expresión $F = m \times a$ fue propuesta por Leonhard Euler, en 1757, treinta años después de la muerte de Newton, creyendo que había descubierto un cuarto axioma de la Mecánica para el caso en que la fuerza que provoca el cambio en el movimiento fuese constante.

† Con excepción del trabajo “Cuantización como un problema de valores propios” de Erwin Schrödinger, en el que hay ciertas formas gramaticales que podrían dar lugar a interpretaciones diferentes, por lo que utilicé la traducción al inglés que fue aprobada por el autor.

elementos y a las fórmulas de algunas sustancias, mediante lo que en la actualidad se enseña en la escuela secundaria como la “regla del octeto”.

El libro se completa con un capítulo dedicado a las uniones químicas y otro dedicado a la ecuación de Dirac.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a la Dra. Lydia Raquel Galagovsky quien, a lo largo de estos años, no sólo me estimuló para la concreción de mis libros, sino que colaboró en la discusión de ideas acerca de los temas a incluir, muchas veces actuó como correctora y sugirió modos de presentar contenidos y que, también, facilitó los trámites para las publicaciones.

Miguel Katz

Mayo de 2019

CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN		
1 – 1.-	El quantum elemental de acción.	1
1 – 2.-	Frecuencia, energía y efecto fotoeléctrico	2
1 – 3.-	El efecto Compton.	6
1 – 4.-	Niels Bohr y la cuantificación en sistemas materiales.	9
1 – 5.-	El desarrollo de la Mecánica Cuántica.	12
	APÉNDICE A. ON THE CONSTITUTION OF ATOMS AND MOLECULES. N. BOHR.	17
	PARTE I.— UNIÓN DE ELECTRONES MEDIANTE NÚCLEOS POSITIVOS.	18
	PARTE II. — SISTEMAS QUE CONTIENEN UN SOLO ELECTRÓN.	37
	PARTE III. —SISTEMAS QUE CONTIENEN VARIOS NÚCLEOS	60
	APÉNDICE B. INVESTIGACIONES SOBRE LA TEORÍA DE LOS CUANTOS. L. de Broglie.	76
	INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.	77
	CAPÍTULO I. La onda de fase	83
	CAPÍTULO II. Principio de Maupertuis y Principio de Fermat.	92
	CAPÍTULO III. Condiciones cuánticas de estabilidad de las trayectorias.	105
	CAPÍTULO IV. Cuantificación de los movimientos simultáneos de dos centros eléctricos.	110
	CAPÍTULO V. Los cuantos de luz.	115
	CAPÍTULO VI. La difusión de los rayos X y γ .	126
	CAPÍTULO VII. La Mecánica Estadística y los cuantos.	135
	APÉNDICE C. EL CONTENIDO FÍSICO DE LA CINEMÁTICA Y LA MECÁNICA CUÁNTICA. W. Heisenberg.	152
	II. OPERADORES Y FUNCIONES DE ONDA	175
2 – 1.-	Ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica.	175
2 – 2.-	Coordenadas generalizadas.	175
2 – 3.-	El principio de mínima acción.	176
2 – 4.-	Principio de la relatividad de Galileo.	179
2 – 5.-	Función de Lagrange de una partícula libre.	181
2 – 6.-	Función de Lagrange para un sistema de partículas.	182
2 – 7.-	Ecuaciones de Hamilton.	183
	Problemas.	185
2 – 8.-	Álgebra de operadores.	187
2 – 9.-	Valores propios y funciones propias.	189
	Problemas.	190
2 – 10.-	El operador hamiltoniano.	192
2 – 11.-	Operadores hermíticos.	194
2 – 12.-	Funciones de buen comportamiento.	195
2 – 13.-	El oscilador armónico.	197
2 – 14.-	Las formas de encarar la Mecánica cuántica.	200
2 – 15.-	Postulados de la Mecánica Cuántica.	200
2 – 16.-	Teorema del desarrollo.	202
2 – 17.-	Partícula en una caja unidimensional.	208
2 – 18.-	Postulado de Born.	215
	Problemas.	216
2 – 19.-	Principio de correspondencia de Bohr.	221
2 – 20.-	El efecto túnel.	225
2 – 21.-	Microscopios de sonda de barrido por efecto túnel.	231
2 – 22.-	El microscopio de fuerzas atómicas.	234
2 – 23.-	Degeneración de los niveles de energía.	235
	Problemas.	237

2 – 24.-	Funciones de onda del oscilador armónico.	242
2 – 25.-	Momento angular.	246
2 – 26.-	Momento angular y números cuánticos. Problemas.	253 256
2 – 27.-	El campo de fuerzas central.	258
2 – 28.-	El problema de dos cuerpos.	258
2 – 29.-	La ecuación de onda para el movimiento interno.	260
2 – 30.-	El rotor rígido.	263
2 – 31.-	Interpretación vectorial de las funciones de onda. Referencias bibliográficas Cuestionario. Ejercicios y problemas.	267 269 269 270
	APÉNDICE D. Las componentes del vector momento angular en coordenadas polares.	272
	III. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.	276
3 – 1.-	Dificultades de la teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno.	276
3 – 2.-	La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno.	276
3 – 3.-	Solución de la ecuación Θ .	280
3 – 4.-	Solución de la ecuación R .	282
3 – 5.-	Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno.	287
3 – 6.-	Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno.	290
3 – 7.-	Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno. Problemas	291 293
3 – 8.-	Representación espacial de los orbitales.	295
3 – 9.-	Valores medios en Mecánica Cuántica.	298
3 – 10.-	Funciones de distribución. Problemas: Referencias bibliográficas. Cuestionario. Ejercicios y problemas.	299 299 303 305 306
	APÉNDICE E. La energía en el átomo de hidrógeno.	309
	APÉNDICE F. Schrödinger. Cuantización como un problema de valores propios. (Parte I)	316
	Schrödinger. Cuantización como un problema de valores propios. (Parte II)	328
	Schrödinger. Cuantización como un problema de valores propios. (Parte III)	354
	Schrödinger. Cuantización como un problema de valores propios. (Parte IV)	398
	IV. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.	420
4 – 1.-	Introducción.	420
4 – 2.-	Métodos aproximados.	420
4 – 3.-	El método de variación o método variacional.	422
4 – 3.1-	Funciones variacionales lineales. Problemas	426 431
4 – 4.-	Método de perturbación.	434
4 – 5.-	Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios.	435
4 – 6.-	Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios no degenerados.	436
4 – 7.-	La energía del átomo de helio en su estado fundamental.	442
4 – 8.-	Espectros y teorías físicas.	446
4 – 8.1-	Números cuánticos de spin.	449
4 – 9.-	El principio de exclusión de Pauli.	451
4 – 10.-	Determinantes de Slater.	455
4 – 11.-	Acoplamiento $L - S$ en átomos polieletrónicos. Problemas	458 461
4 – 12.-	Regla de Hund (Máxima multiplicidad).	464

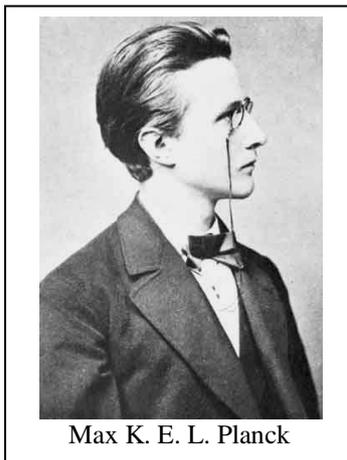
4 – 13.-	Regla del Aufbau.	465
4 – 14.-	Configuración electrónica y Tabla Periódica.	466
4 – 15.-	El método del campo autoconsistente de Hartree – Fock.	469
4 – 16.-	Interacción de configuraciones.	476
	Referencias bibliográficas	477
	Cuestionario	477
	Ejercicios y problemas	478
	APÉNDICE G: Cálculo de la energía perturbativa del átomo de helio en su estado normal	480
	V. UNIONES QUÍMICAS.	485
5 – 1.-	El enlace covalente.	485
5 – 2.-	Estructura electrónica de moléculas.	486
5 – 3.-	El método del orbital molecular.	489
5 – 4.-	Moléculas diatómicas homonucleares.	499
5 – 5.-	Moléculas diatómicas heteronucleares.	503
5 – 6.-	Métodos para estimar orbitales moleculares.	505
5 – 7.-	El método enlace – valencia.	506
5 – 8.-	El método del enlace - valencia y la molécula de hidrógeno	509
5 – 9.-	Comparación de los métodos del orbital molecular y de enlace – valencia.	510
5 – 10.-	Resonancia.	512
5 – 11.-	Electronegatividad.	515
5 – 12.-	Energías de ionización y electroafinidad.	522
5 – 13.-	Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace.	526
	Referencias bibliográficas.	527
	Cuestionario.	527
	Ejercicios y problemas.	529
	APÉNDICE H: El método del enlace de valencia para el ion–molécula de H₂ desarrollado por Heitler y London.	530
	VI. LA ECUACIÓN DE DIRAC PARA EL ELECTRÓN.	539
6 – 1.-	Introducción.	539
6 – 2.-	La ecuación de Dirac.	541
6 – 3.-	Operadores matriciales.	544
6 – 4.-	Las matrices de Dirac.	545
6 – 5.-	La ecuación de onda de Dirac para una partícula libre.	547
6 – 6.-	Partículas con energía total negativa.	556
6 – 7.-	La partícula de Dirac en una caja unidimensional.	557
6 – 8.-	Partículas de Dirac idénticas y el Principio de exclusión para electrones.	561
6 – 9.-	Los estados singlete y triplete.	566
6 – 10.-	Las funciones de onda de espín no relativistas.	571
	APÉNDICE I: Una teoría sobre los electrones y protones.	573

I. INTRODUCCIÓN

1 – 1.- El quantum elemental de acción.

La Mecánica Cuántica comprende un conjunto de dispositivos matemáticos tendientes a establecer la energía asociada a los átomos de los distintos elementos, a las especies que resultan del intercambio de electrones entre esos átomos y sus entornos o cuando esos átomos se descomponen. Cuando en vez de átomos individuales, se consideran asociaciones de átomos formando moléculas o iones, la disciplina que estudia las energías asociadas a esas partículas, así como las distancias y ángulos de sus componentes, se llama Química Cuántica.

Los nombres de estas disciplinas derivan de una magnitud que introdujo Max Planck en un trabajo¹ en el que intentó dar una interpretación teórica de la radiación del cuerpo negro y de la ley (empírica) de Wien sobre el desplazamiento con la temperatura de los valores de la longitud de onda



Max K. E. L. Planck

máxima de la radiación que emite un cuerpo negro. Mediante razonamientos termodinámicos, dedujo que la energía elemental ϵ asociada a la radiación debería ser proporcional a la frecuencia ν de la misma, $\epsilon = h\nu$ y que h debe ser una constante universal. Mediante esta interpretación, obtuvo una ecuación análoga a la ecuación de Wien. Dado que h representaba la medida de la acción (energía \times tiempo), le dio el nombre de "quantum elemental de acción". Durante varios años, Planck intentó vincular ese quantum elemental a la teoría física clásica pero su esfuerzo resultó infructuoso. Como él mismo reconoció en su autobiografía científica³, no pudo tomar parte del desarrollo de los métodos para aplicar el quantum elemental de acción

a los problemas atómicos, los que fueron impulsados, principalmente, por Niels Bohr y Erwin Schrödinger.

Max Karl Ernst Ludwig Planck, (1858 – 1947), nació en Kiel, en el seno de una familia académica. Su padre era profesor de Derecho Constitucional en la Universidad de Kiel, su abuelo y su bisabuelo fueron profesores en la Universidad de Göttingen. Planck estudió en el prestigioso Maximilian Gymnasium y en 1874 ingresó a la Universidad de Munich. Luego de tres años en Munich, fue a la Universidad de Berlín, donde estudió con los profesores Kirchhoff y von Helmholtz, doctorándose en 1879 al defender una tesis sobre Termodinámica. Entre 1880 y 1885 fue *Privatdozent* en la Universidad de Munich, luego *ausserordentlicher Professor* de Física Teórica en

¹ "Ueber das Gesetz der Energieverteilung in Normalspectrum", *Annalen der Physik* vol.4, p. 553 – 563, (1901).

²*Ibid.* página 561.

³**Max Planck**, (1948): *Wissenschaftliche Selbstbiographie: mit einem Bildnis und der von Max von Laue gehaltenen Traueransprache*, J. A. Barth, Leipzig. Página 9.

la Universidad de Kiel hasta 1889, año que sucedió a Kirchhoff en la Universidad de Berlín hasta su jubilación en 1926.

Entre las investigaciones que realizó se encuentran temas diversos, como la termodinámica de las soluciones, el descenso crioscópico de soluciones de electrolitos, un estudio sobre la escala natural no temperada, cálculos de las diferencias de potencial en el punto de contacto de dos soluciones electrolíticas. Pero el tema central de su actividad fue la búsqueda de un nexo entre el Segundo Principio de la Termodinámica y los procesos naturales. Sus ideas sobre Termodinámica fueron volcadas en su libro *Vorlesungen über Thermodynamik* publicado en 1897, libro del cual se hicieron múltiples ediciones, en diversos idiomas, hasta 1966. Pero es más conocido por su postulación sobre el quantum elemental de acción, tema por el que obtuvo el Premio Nobel de Física 1918.

En 1927 fue nombrado Presidente de la Kaiser Wilhelm Gesellschaft, cargo que ocupó hasta 1937. En ese cargo, durante el régimen nazi, tuvo la difícil tarea de defender la idoneidad de investigadores judíos, como Fritz Haber e, incluso ante el propio Hitler, la enorme contribución a la ciencia de Albert Einstein.

En 1894, fue admitido como miembro de la Academia Prusiana de Ciencias y en 1912, electo Secretario Permanente de esa Sociedad. En 1926 fue elegido "Miembro extranjero" de la Royal Society y galardonado por esta sociedad en 1928 con la Medalla Copley.

Su vida personal estuvo signada por las tragedias. Su primera esposa y amiga de la infancia Marie Merck, con la que se había casado en Kiel en 1885, falleció en 1909. De los cinco hijos que tuvo con ella, el mayor, Karl, murió en combate en 1916. Su hija Margarete, falleció al dar a luz en 1917. Su otra hija, Emma, falleció en 1919, también durante un parto. El menor, Erwin, fue implicado en el frustrado atentado a Hitler del 20 de julio de 1944. Fue brutalmente torturado por la Gestapo y ejecutado. En 1944, la casa de Planck en Berlín fue totalmente destruida durante un bombardeo.

A la finalización de la guerra, Planck se mudó a Göttingen con su segunda esposa, su prima Marga von Hösslin, donde falleció el 4 de octubre de 1947.

1 – 2.- Frecuencia, energía y efecto fotoeléctrico.

A principios de siglo XX se descubrió que al iluminar con luz ultravioleta una superficie metálica pulida encerrada en un tubo en el cual se ha hecho el vacío este metal emite electrones. Tal efecto se llamó *efecto fotoeléctrico*. La existencia de dicho fenómeno no era de sorprender. Se esperaba, dentro de la teoría clásica del comportamiento de la luz, que la energía de la onda electromagnética pudiera ser utilizada para extraer electrones de la superficie del metal. Pero la representación ondulatoria de la luz era totalmente incapaz para explicar los detalles del

experimento. Uno de los motivos era que los electrones no eran arrancados a menos que la frecuencia de la luz fuera mayor que un cierto valor crítico ν_0 , como lo muestra la Figura 1.1.a.

Otro de los motivos era que los electrones emitidos tenían energías cinéticas que aumentaban con la frecuencia tal como indica la Figura 1.1.b. Por último, aumentando la intensidad de la luz no variaba la velocidad de los electrones, aunque sí aumentaba el número de electrones emitidos por unidad de tiempo.

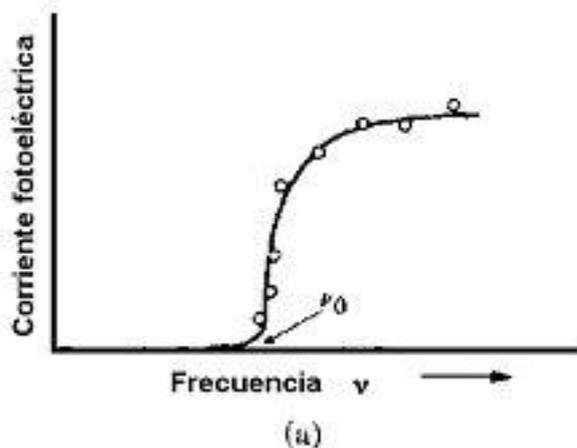


Figura 1.1.a.

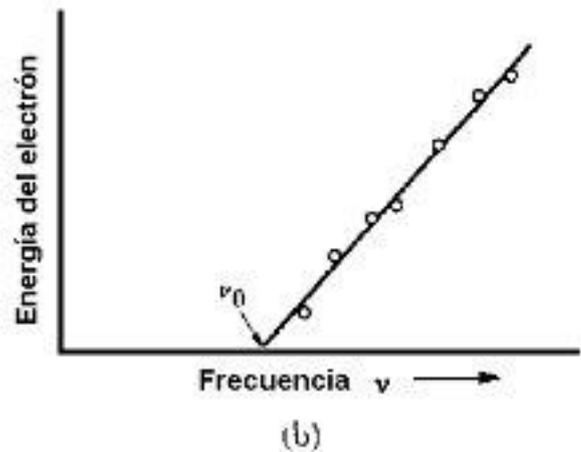


Figura 1.1.b.

Según la teoría ondulatoria, la energía de la radiación electromagnética depende de la intensidad y es independiente de su frecuencia y, por lo tanto, esa teoría no podía explicar ni la independencia de la velocidad con la intensidad ni la dependencia de la energía cinética de los electrones con la frecuencia y menos aún la existencia de una “frecuencia umbral”.

En 1905, Albert Einstein, tomando el concepto del quantum elemental de acción de Planck, señaló que el efecto fotoeléctrico podía ser explicado si se consideraba que la luz consiste en “partículas” discretas de energía, o fotones de energía $h\nu$. Einstein explicó que un fotón de frecuencia ν y energía $h\nu$ al incidir sobre la superficie metálica le entrega su energía al electrón. Una cierta cantidad ε de esta energía es utilizada para vencer las fuerzas atractivas que vinculan al electrón con el metal y el resto es utilizado por el electrón eyectado como energía cinética $\frac{1}{2}m\nu^2$

Aplicando el principio de la conservación de la energía a este caso

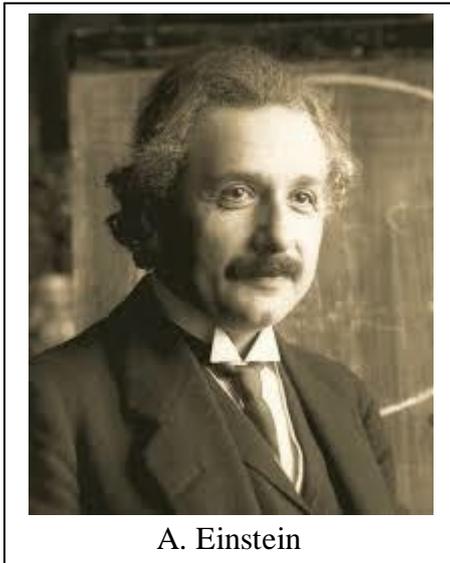
$$h\nu = \varepsilon + \frac{1}{2}m\nu^2$$

Resulta evidente que ε representa la energía mínima que debe tener el fotón para “arrancar” al electrón de la superficie. Expresada en función de la frecuencia umbral esta energía es $\varepsilon = h\nu_0$ y

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}m\nu^2 (1-1)$$

De esta manera, si se representa gráficamente la energía de los electrones “arrancados” en función de la frecuencia se debe obtener una recta de pendiente igual a h , la constante de Planck, y de valor $h\nu_0$ para $E = 0$.

Esta teoría coincide con los resultados empíricos y además explica el hecho experimental de que el número de electrones extraídos por unidad de tiempo aumenta con la intensidad: la intensidad luminosa es proporcional al número de fotones que llegan por unidad de tiempo a la superficie metálica. Cuanto mayor sea el número de fotones incidentes (de una determinada frecuencia) sobre la superficie, en la unidad de tiempo, mayor será el número de electrones extraídos de la misma en ese intervalo de tiempo.



Albert Einstein(1879 – 1955). Cursó sus estudios primarios en un colegio católico y los secundarios en el Luitpold Gymnasium de Munich, aunque no terminó sus estudios. Los retomó en Suiza, en una escuela cantonal de Aarau lo que le permitió ingresar a la Eidgenössische Technische Hochschule de Zurich, donde se graduó en 1900 como Profesor en Matemáticas y Física. En 1901 publicó su primer trabajo, que trata sobre la atracción capilar, "Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen" [*Annalen der Physik*, 309, 3, (1901): 513 – 523]. En 1905, publicó un trabajo sobre el movimiento browniano, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen" [*Annalen der Physik*, 322, 8, (1905): 549 – 560] En

ese año – conocido como el *annus mirabilis* de Einstein – publicó un trabajo sobre el "efecto fotoeléctrico": "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt" [*Annalen der Physik*, 322, 17, (1905): 132 – 148], por el cual la Academia Sueca le otorgaría el Premio Nobel de Física 1921. El más importante de sus trabajos de ese año, fue el desarrollo de la Teoría especial de la relatividad, "Zur Elektrodynamik bewegter Körper", [*Annalen der Physik*, 322, 17, (1905): 891 – 920]. También dedujo la relación entre la masa en reposo y la energía de un cuerpo, "Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?", [*Annalen der Physik*, 322, 17, (1905): 639 – 641], cuya fórmula $E = m_0c^2$ es una de las más conocidas fuera del ámbito de la Física.

En 1905, en la Facultad de Filosofía de la Universidad de Zurich, defendió su tesis doctoral "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen".

En 1907, Einstein envió a la Facultad de Filosofía de la Universidad de Berna su pedido de habilitación en Física Teórica en el Cantón de Berna, pedido que los directivos de la Universidad discutieron y rechazaron en la reunión del 27 de octubre, no porque su artículo en el *Annalen der Physik* sobre la relatividad fuese "más artístico que científico", – como circuló en un documento falsificado,– sino porque omitió enviar una tesis para la habilitación. Gustav Tobler, decano de la Facultad le comunicó que sólo podía habilitarlo una vez recibida su tesis de habilitación. Einstein la remitió y el 27 de febrero de 1908, fue invitado a exponerla ante los directivos de la Universidad. Luego de la exposición la Direktion des Unterrichtswessens del Cantón de Berna le otorgó la calificación docente (*Venia docendi*). Sin embargo, su trabajo en la Universidad de Berna, no duró

mucho: a fines de 1910 viajó con su familia a Praga donde obtuvo el cargo de *Privatdozent* en la Universidad Alemana de Praga. Al poco tiempo renunció el titular de la cátedra de Física Teórica y Einstein fue propuesto de una terna para ocupar el cargo. Pero surgió un problema: Praga era parte del Imperio Austro-húngaro y para ser Profesor en una de sus Universidades se requería jurar el cargo y lealtad al Emperador, por lo que debía ser ciudadano austríaco y Einstein tenía ciudadanía suiza. Por lo que para ocupar el cargo debía adoptar una nueva nacionalidad. Para que no quedara la cátedra sin Profesor a cargo, Einstein la asumió a principios de 1911 al mismo tiempo que comenzó los trámites para cambiar de ciudadanía. Pero antes que ese cambio se formalizara, Einstein fue convocado a Zurich para ser Profesor de Física Teórica en la Eidgenössische Technische Hochschule y el cambio de ciudadanía no se concretó. En la ETH de Zurich se hizo cargo de la cátedra de Física Teórica el 1º de octubre de 1912.

En 1911 fue invitado a participar en el Primer Congreso Solvay.

En 1913, fue electo miembro de la Königlich Preußische Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Ese año, a instancias de Fritz Haber, que era Director del *Kaiser Wilhelm Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie*, se creó el *Kaiser Wilhelm Institute für Physik*, nombrando a Einstein como su Director.

En 1915, Einstein produjo su obra más importante: La Teoría de la Relatividad Generalizada, cuya validez fue comprobada empíricamente en mayo de 1919 cuando dos expediciones dirigidas por el astrónomo Arthur Stanley Eddington viajaron, una hacia la Isla del Príncipe, en la costa occidental del África y la otra hacia la isla Sobral, en Brasil, para detectar si, durante un eclipse, la luz proveniente de una estrella era desviada al pasar tangente a la superficie del Sol. Las observaciones experimentales no sólo comprobaron que la luz se curva en presencia de cuerpos másicos sino que las desviaciones eran del orden previsto por la Teoría de Einstein

En 1923, viajó a España donde entabló amistad con Ortega y Gasset y, en Madrid, fue agasajado por el Rey Alfonso XIII, quien lo nombró miembro de la Real Academia de Ciencias. Su vuelta a Alemania lo enfrentó con la realidad del auge del nacionalsocialismo y la crítica a su obra por parte de científicos como los Premios Nobel de Física Johannes Stark, 1919 y Philipp Lennard, 1905, que fueron los más importantes exponentes de la *Deutsche Physik* del nazismo. Previendo que el nacionalsocialismo podría imponerse en las elecciones de 1933, Einstein abandonó Alemania en diciembre de 1932 para ir a los Estados Unidos donde comenzó a dar clases en el Institute of Advanced Study en Princeton, New Jersey.

En 1940, adoptó la ciudadanía estadounidense.

En 1938 Otto Hahn y Fritz Strassmann bombardearon uranio con neutrones lentos esperando encontrar isótopos del radio. Grandes fueron sus sorpresas cuando el análisis químicos les demostró que, en los productos no había radio ni alguno de sus isótopos, sino mayoritariamente bario y cantidades menores de otros elementos. Ambos eran químicos y al no poder determinar qué transformación se había producido, Hahn le escribió a Lise Meitner, a la sazón exiliada en Suecia, que había trabajado con él, en la Universidad de Berlín, durante más de 30 años, contándole su experimento. Tanto Lise Meitner como su sobrino Otto Robert Frisch, quien trabajaba con Bohr en

Copenhague, eran físicos. Luego de estudiar los datos suministrados por Hahn llegaron a la conclusión que en el proceso habían "partido" el núcleo del uranio. (el término fisión nuclear fue acuñado por Frisch). Meitner le escribió a Hahn: "Otto, partiste un átomo". La publicación del trabajo de Hahn y Strassman y el posterior trabajo de Bohr calculando la enorme energía asociada a ese proceso fueron las bases de los proyectos para la construcción de centrales atómicas que pudiesen aprovechar esa energía e incluso fabricar "bombas atómicas".

En 1939, Einstein, que era un pacifista, comenzó a preocuparse por la posibilidad que el Tercer Reich lograra producir "bombas atómicas" y le transmitió esa preocupación a muchos de sus amigos científicos. Por ello redactó su célebre carta al Presidente Roosevelt para promover el proyecto atómico y ganarles de mano a los "enemigos de la humanidad". Su prédica contribuyó a la concreción del Proyecto Manhattan⁴.

Luego de la Segunda Guerra Mundial, Einstein intentó, infructuosamente vincular las fuerzas gravitatorias con las electromagnéticas, las fuerzas nucleares fuertes – que son aquellas que mantienen unidos a los protones en el núcleo a pesar que llevan cargas eléctricas del mismo signo – y las fuerzas nucleares débiles – que son aquellas que intervienen en los procesos en los que partículas son eyectadas por el núcleo atómico, por ejemplo, en la emisión β .

En lo que respecta a su vida privada, en 1896 conoció y se enamoró de Mileva Marić una compañera serbia del ETH, con quien tuvo tres hijos, Se separaron en 1914 y se divorciaron en 1919. A cuatro meses de haberse divorciado, Einstein se volvió a casar con su prima Elsa Einstein. No tuvieron hijos.

Einstein falleció el 18 de abril de 1955 a los 76 años.

1 – 3. El efecto Compton.

Si bien las suposiciones de Planck y de Einstein daban una explicación teórica a los resultados experimentales, a principios del siglo XX ya hacía mucho tiempo que se había descartado por completo la hipótesis corpuscular de la luz de Newton⁵, por lo que la hipótesis del comportamiento corpuscular de la luz era tomada con mucha reticencia por los físicos.

⁴El proyecto alemán para construir una central nuclear y producir una bomba atómica fue encarado por la Uranverein una entidad que agrupaba a los mejores físicos de Alemania y dirigida por Werner Heisenberg quien le encargó a Wilhelm Bothe el diseño de una parte del reactor. Meses después, cuando Bothe le presentó su proyecto a Heisenberg, éste lo analizó y lo rechazó afirmando que los cálculos estaban mal hechos. El proyecto se demoró y en el interín, Alemania capituló ante los aliados, con lo que el proyecto quedó trunco. En 1954, los ex ayudantes de Bothe analizaron eso cálculos y comprobaron que eran correctos.

⁵La comprobación experimental de Newton de que la difracción de la luz "blanca" da lugar a un conjunto de haces de diversos colores que van desde el rojo al azul, lo llevó a razonar que siendo el color una *cualidad* y que sólo los

En 1923, Arthur Compton, hizo incidir un haz de rayos X sobre una de las caras de un cristal de carbono. Al impactar sobre el bloque de carbono los rayos X se dispersaban en varias direcciones. A medida que el ángulo de los rayos dispersados aumentaba, también se incrementaban sus longitudes de onda. Esto se puede interpretar como que, al incidir un fotón de los rayos X sobre un electrón en "reposo" del cristal, el fotón es dispersado en una dirección diferente de la que tenía antes de la colisión, mientras que el electrón, por efecto de la colisión, se pone en movimiento. Como resultado del choque, el fotón pierde una cierta cantidad de energía que es ganada por el electrón como energía cinética. Compton comprobó que la longitud de onda de la radiación dispersada depende únicamente del ángulo de dispersión. Esto sólo podía explicarse si el cuanto de la radiación al impactar sobre el electrón producía un "choque elástico" como si fuera una partícula material. Llamando λ a la longitud de onda inicial del fotón y λ' a su longitud de onda luego del choque y ϕ al ángulo de dispersión, Compton comprobó que

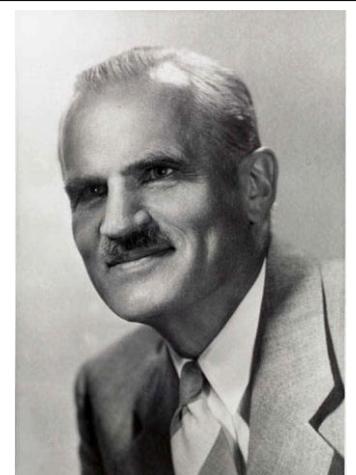
$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \phi)$$

donde m_0 es la masa en reposo del electrón y c la velocidad de la luz.

La expresión h/m_0c se conoce como *longitud de onda Compton* de la partícula dispersada. Para el caso en que la partícula dispersada es un electrón, esta longitud es $2,4 \times 10^{-12}m$. Observando la ecuación anterior se tiene que el cambio máximo de la longitud de onda ocurre cuando $\phi = 180^\circ$, por lo que la longitud de onda Compton es $4,8 \times 10^{-12}m$ la que se puede determinar con un espectrómetro de rayos X.

Esta comprobación experimental, constituyó una prueba muy fuerte de la teoría cuántica de la radiación y motivó el otorgamiento a Compton del Premio Nobel de Física 1927.

Arthur Holly Compton (1892 – 1962). Estudió en la Universidad de Princeton obteniendo el M.A. en 1914 y el Ph.D. en 1916. Al año siguiente fue instructor de Física en la Universidad de Minnesota y de 1917 a 1919 trabajó como Research engineer en la Westinghouse Lamp Company. En 1919 estudió en la Universidad de Cambridge como Fellow del National Research Council y en 1920 tomó la cátedra Wayman Crow y la Dirección del Departamento de Física en la Washington University, St. Louis. En 1923, fue contratado en la Universidad de Chicago. En 1945 volvió a la Washington University como Chancellor donde, en 1954, fue nombrado Distinguished



A. H. Compton

objetos poseen cualidades, la luz es de naturaleza material, consistente en pequeñísimas partículas materiales emitidas por los cuerpos luminosos.

Service Professor of Natural Philosophy, retirándose de la actividad en 1961.

En sus primeros tiempos en Princeton, desarrolló un método para demostrar la rotación de la Tierra. pero luego se interesó en el estudio del comportamiento de los rayos X, en particular el comportamiento de esos rayos al incidir sobre superficies materiales y la dispersión de los mismos lo que lo llevó a comprobar que al incidir la radiación X sobre electrones que podían desprenderse de los átomos superficiales, la longitud de onda de la radiación dispersada aumentaba. Ese comportamiento, conocido como *efecto Compton*, se puede interpretar como el comportamiento como partículas de la radiación electromagnética. Con A.W. Simon, comprobaron que la dispersión de la radiación y la expulsión del electrón ocurren en el mismo instante, contradiciendo las opiniones de algunos investigadores que sostenían la concepción clásica del comportamiento ondulatorio de las radiaciones electromagnéticas.

En 1927, compartió el Premio Nobel de Física con Charles Thomson Rees Wilson, a quien la Academia Sueca se lo adjudicó por su método de la cámara de niebla.

Con R. L. Doña, Compton desarrolló un método para calcular la frecuencia de los rayos X a partir de sus espectros.

Con Charles Frederick Háganos descubrió el fenómeno de reflexión total de los rayos X y su polarización, lo que permitió un cálculo más preciso del número de electrones en un átomo. También desarrolló un método para calcular las longitudes de onda de los rayos X, lo que le permitió calcular con más precisión las distancias interatómicas en los cristales. A partir de estas distancias pudo calcular con más precisión las dimensiones de la celdilla elemental y conociendo la densidad del cristal, obtener con más precisión el Número de Abogado y el valor de la carga del electrón que los que había obtenido Mullican, ya que eliminaba los errores en la determinación de la viscosidad del aire en el experimento de la gotita de aceite.

En la década de 1930, Compton dirigió un estudio sobre las variaciones geográficas de la intensidad de los rayos cósmicos, confirmando las observaciones realizadas por el físico holandés Jacob Cay⁶ quien, en sus viajes, había llegado a la conclusión de que la intensidad de la radiación cósmica a nivel del mar varía según la latitud geomagnética, siendo su valor mínimo el correspondiente al ecuador geomagnético.

Demas de UN grin numerous de investigations Scientifics, Compton public *Secondary Radiations Produced by X-rays* (1922), *X-Rays and Electrons* (1926), *X-Rays in Theory and Experiment* (con S. K. Allison, 1935), *The Freedom of Man* (1935) y *Human Meaning of Science* (1940).

Entre otras distinciones, en 1934 fue Presidente de la American Physical Society y en 1942 de la American Association for the Advancement of Science. En 1941, fue nombrado Chairman del Comité de la Academia de Ciencias de los EE.UU para evaluar el uso de la energía atómica en

⁶ J. Clay, Penetrating Radiation I. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 30, 1115 (1927); Penetrating Radiation II. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 31, 1091 (1927).

tiempos de guerra. Conjuntamente con Enrico Fermi, Leo Szilard y Eugene Paul Wigner, establecieron las bases para el primer reactor nuclear para la fisión del uranio y para la producción de plutonio en los reactores de Hanford, plutonio que se usó en la bomba arrojada en Nagasaki en 1945.

En 1916, Compton se casó con Betty Charity McCloskey, con quien tuvo dos hijos.

Compton falleció el 15 de marzo de 1962, en Berkeley, California.

1 – 4.- Niels Bohr y la cuantificación en sistemas materiales.

Niels Bohr tuvo el mérito de introducir la hipótesis de la cuantificación de la energía a sistemas materiales. Siendo ayudante de Ernest Rutherford, le envió tres trabajos, en los que aplicaba la cuantificación a la energía de los electrones en los átomos, además de pedirle ayuda con la gramática inglesa, idioma que él no dominaba muy bien. A Rutherford no le gustaron mucho esos trabajos y le planteó a Bohr diversas objeciones y le envió una carta en la que decía: "Sus ideas acerca del modo en que se origina el espectro [del hidrógeno] son muy ingeniosas y parecen funcionar muy bien, pero la mezcla de las ideas de Planck y la vieja Mecánica, hacen muy difícil la formación de una idea física sobre cuál es la base de todo eso ... Una grave dificultad ... ¿Cómo decide un electrón en qué frecuencia va a vibrar cuando pasa de un estado estacionario a otro?" Una buena pregunta, sin duda. Para defender su modelo, Bohr, que estaba en Copenhague, viajó a Manchester para discutir con Rutherford sobre ese tema. No se pusieron de acuerdo, pero igualmente Rutherford presentó ante la Royal Society el trabajo de Bohr⁷, con algunas pequeñas modificaciones gramaticales, el que fue publicado en el Philosophical Magazine en julio de 1913.⁸

Los textos de Física Moderna o de Física Atómica trasuntan la idea de que Bohr desarrolló su hipótesis acerca del comportamiento del electrón nada más que para el átomo de hidrógeno, que su postulación de que el momento angular del electrón debe ser un múltiplo de $h/2\pi$, que al desplazarse en una órbita "permitida" no gana ni pierde energía y que al pasar de una de esas órbitas a otra, la energía que emite o absorbe está cuantificada. Para muchos autores, estas postulaciones fueron una suerte de parche que introdujo para evitar que, al girar continuamente, el electrón, por la pérdida de energía, terminase cayendo sobre el núcleo, (modelo "saturniano" que, en 1904, había propuesto Hantaro Nagaoka) y que, además, le permitiese obtener una ecuación análoga a la empírica de Johann Jakob Balmer. Más aún, muchos autores dan a entender que la cuantificación del momento angular había sido salvada por Sommerfeld al hacerla extensiva a órbitas elípticas. ¡Nada más alejado de la realidad!. En su trabajo "Sobre la constitución de los átomos y las moléculas", Bohr desarrolló una teoría en la que la cuantificación se aplicaba a *todos* los átomos e

⁷ Bohr no era "Fellow" de la Royal Society, por eso los trabajos los presentó Rutherford.

⁸La segunda parte la tesis de Bohr, titulada "SystemsContainingOnly a Single Electron", fue publicada en septiembre de 1913 y la tercera y última parte, titulada "SystemsContainingSeveralNuclei," fue publicada dos meses después.

incluso a las moléculas. Por su importancia científica, la traducción de las tres partes de este trabajo, se incluye como anexo del presente capítulo.



N. H. D. Bohr

Niels Henrik David Bohr nació en København el 7 de octubre de 1885. Fue hijo de Christian Bohr, un luterano practicante, Profesor de Fisiología en la Universidad local y de Ellen Adler, integrante de una adinerada familia judía vinculada a la banca y a la política danesa.

Niels se matriculó en la Universidad local en 1903 donde estudió Física como materia principal, cursando Astronomía, Matemáticas y Química como materias secundarias. La falta de Laboratorios en la Universidad lo llevó a hacer investigación experimental en el laboratorio de su padre, donde elaboró su trabajo sobre el análisis de las vibraciones de los chorros de agua como medio para determinar la tensión superficial del líquido. Ese trabajo fue premiado con la Medalla de Oro de la Academia de Ciencias danesa de 1906.

En 1909, Niels obtuvo su Maestría y en 1911 su doctorado con su tesis "Estudios sobre la teoría electrónica de los metales".

En 1911, la Fundación Carlsberg le concedió una beca para estudiar en el extranjero, por lo que, en septiembre, viajó a Inglaterra para completar sus estudios con J. J. Thomson. El trabajo con Thomson no fue lo que Bohr imaginaba, de modo que fue a Manchester a trabajar con E. Rutherford.

A partir de las ideas acerca del cuanto de acción que desarrollaron Planck y Einstein, Bohr conjeturó que un átomo sólo podría existir en un conjunto discreto de estados de energía estacionarios, pero el 24 de julio de 1912, tuvo que abandonar el grupo de Rutherford para volver a Dinamarca ya que el 1° de agosto de ese año, se casaba con Margrethe Norlund, con quien tuvo seis hijos.⁹

En 1913, completó sus ideas sobre la estructura del átomo de hidrógeno, para luego hacerlas extensivas a otros átomos, en un trabajo que le envió a Rutherford para su aprobación. A pesar de las objeciones que le presentó, Rutherford hizo la presentación de sus ideas en tres trabajos que fueron publicados por el *Philosophical Magazine* con el título "On the Constitution of Atoms and

⁹Su cuarto hijo, Aage Niels Bohr, obtuvo el Premio Nobel de Física 1975, compartido con Ben R. Mottelson y James Rainwater, "por el descubrimiento de la conexión entre el movimiento colectivo y el movimiento de partículas en los núcleos atómicos y el desarrollo de la teoría de la estructura del núcleo atómico basado en esta conexión".

Moléculas"¹⁰. En estos trabajos, Bohr aplicó la teoría de Planck acerca de la cuantificación de la energía para diseñar su modelo atómico y para corroborar sus hipótesis usó la cuantificación de la energía para encontrar una ecuación similar a la fórmula empírica de Balmer para las líneas espectrales del hidrógeno. Inclusive, dentro del margen de error experimental, la constante hallada por Bohr para la relación entre las líneas del espectro es coincidente con la constante de Rydberg.

Al respecto la hipótesis que publicó en 1913 dice: "*En todo*"¹¹ *sistema molecular consistente en núcleos positivos y electrones, sistemas en los que los núcleos están en reposo relativo entre sí y los electrones se mueven en órbitas circulares, el momento angular de cada electrón alrededor del centro de su órbita — en el estado permanente del sistema — es igual a $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck*"¹²

En 1916, Bohr fue nombrado Profesor de Física Teórica en la Universidad de Copenhague. Estando a cargo de esa cátedra, consiguió fondos de la Cervecería Carlsberg para la creación, en 1920, del Nordisk Institut for Teoretisk (Atom)fysik¹³, donde se formaron Paul Dirac, Paul Ehrenfest, Erwin Schrödinger, Werner Heisenberg, Carl von Weizsäcker, George Gamow, Lev Davidovich Landau, Richard Chace Tolman, John Clarke Slater y otros científicos que hicieron grandes contribuciones al desarrollo de la Física durante el siglo XX. Bohr dirigió este Instituto hasta 1962, el año de su muerte.

A partir de 1930, sus investigaciones en el Institut estuvieron más orientadas a la constitución de los núcleos atómicos, sus transmutaciones y desintegraciones. Se ocupó de desarrollar el modelo nuclear de la gota líquida, que permitió entender el mecanismo de la fisión nuclear del uranio, realizada por Otto Hann y Fritz Strassmann y explicada por Lise Meitner en 1938.

Cuando los nazis estaban a punto de ocupar Dinamarca, Bohr – hijo de madre judía y esposo de una judía – emigró a Suecia y luego pasó los dos años finales de la Guerra en Inglaterra y en los Estados Unidos¹⁴ donde se asoció al proyecto "Atomic Energy Project".

En la década de 1920, incursionó en la Mecánica Cuántica. A él se debe el llamado "Principio de correspondencia" (1923) que puede sintetizarse: *En el límite de los números cuánticos altos, los resultados de la Mecánica Cuántica se aproximan a los de la Mecánica Clásica*. En 1927, con Max

¹⁰ Bohr, N., "On the Constitution of Atoms and Molecules", *Phil. Mag.*, Vol. XXVI, 6th. Ser., (1913), pp. 1 – 25. Part. II. pp. 476 – 502; Part III, pp. 857 – 875.

¹¹El resaltado es nuestro.

¹²**N. Bohr**: "On the Constitution of Atoms and Molecules", *Phil. Mag.*, Vol. XXVI, 151, 1 – 25, (1913), p. 24 – 25.

¹³Instituto Nórdico de Física Atómica Teórica.

¹⁴En 1998, el dramaturgo inglés Michael Frayn, publicó "Copenhague", una obra de teatro que trata acerca de un encuentro entre Niels Bohr y Werner Heisenberg en 1941, en la que el autor representa al físico alemán como un científico "democrático". Cabe mencionar que Heisenberg fue el Presidente de la Uranverein, un proyecto del Tercer Reich que involucraba a los físicos más prominentes de Alemania para desarrollar una central nuclear que, además de generar energía, permitiese producir bombas atómicas. A raíz de conocerse la obra teatral, la hija de Bohr publicó las cartas que intercambiaron Heisenberg y su padre. En ellas, Heisenberg le reprocha a Bohr y a otros físicos daneses que se opongan al Tercer Reich, que deben cooperar, porque Alemania va a ganar la guerra y dominará al mundo.

Born, Werner Heisenberg y otros científicos, se ocupó de la formalización de la Mecánica Cuántica a partir de siete postulados.

En reconocimiento a su contribución al entendimiento del comportamiento de los electrones en los átomos le fue otorgado el Premio Nobel de Física de 1922.

Publicó 115 trabajos de investigación y varios libros, entre los que se destacan: *The Theory of Spectra and Atomic Constitution*, (University Press, Cambridge, 1922 / 2nd. ed.), 1924; *Atomic Theory and the Description of Nature*, (University Press, Cambridge, 1934/reprint 1961); *The Unity of Knowledge*, (Doubleday & Co., New York, 1955).

Fue Presidente de la Real Academia Danesa de Ciencias, de la Comisión de Energía atómica de Dinamarca, Miembro de la Royal Society y otras 20 sociedades científicas, Doctor Honoris causa de 34 instituciones universitarias.

Bohr falleció en Copenhague el 18 de noviembre de 1962.

1 – 5. El desarrollo de la Mecánica Cuántica.

En 1922, Louis de Broglie, publicó un trabajo¹⁵ en el que utilizando los postulados de la Mecánica Estadística y de la Termodinámica, pudo encontrar una explicación teórica a la ley (empírica) de Wien sobre la radiación del cuerpo negro y llegar a la misma ecuación que había planteado Planck en 1900 utilizando la hipótesis de la cuantización de la energía. Para el cálculo de la energía de los "átomos de luz" (como él los llamó) también utilizó las fórmulas de la Dinámica de la relatividad.

El Príncipe Louis–Victor Pierre Raymond de Broglie, nació en Dieppe. Francia, el 15 de agosto de 1892. Fue hijo de Victor de Broglie, 5º Duque de Broglie, y de Pauline D'Armaillé. Estudió en

¹⁵Louis de Broglie: "Rayonnement noir et quanta de lumière", *J. Phys. Radium*, 1922, 3 (11), pp. 422 – 428.



Paris, en el Liceo Janson de Sailly, donde terminó sus estudios secundarios en 1909. Inició sus estudios universitarios en letras obteniendo su primer título en Historia en 1910. Pero interesado en las actividades de su hermano radiólogo, decidió estudiar Física en la Universidad de Paris, graduándose en 1913. Fue llamado al servicio militar y destinado a las comunicaciones inalámbricas cuando estalló la Primera Guerra Mundial, permaneciendo en la estación ubicada en la Torre Eiffel hasta la finalización de la contienda en 1918. Luego decidió profundizar sus estudios en Física teórica para tratar de obtener un doctorado, lo que logró en 1924 bajo la supervisión de Paul Langevin defendiendo su tesis *Recherches sur la Théorie des Quanta*, tesis que describía importantes conclusiones teóricas sobre el comportamiento del *quantum* de acción enfocado desde la

teoría la relatividad, conclusiones a las que había llegado al cabo de dos años de vincular la Mecánica Estadística, la Termodinámica y la concepción relativista hasta encontrar una base teórica que expresaba la ley (empírica) de Wien sobre la radiación del cuerpo negro. Entre las conclusiones por él obtenidas figura en comportamiento dual de los electrones, lo que sería comprobado experimentalmente, en 1927, por Davisson y Germer, al provocar la difracción de electrones en su paso a través de un cristal. Esa dualidad onda-corpúsculo generó un avance importante en el desarrollo de la Física.

Luego de su doctorado, durante dos años dio conferencias en la Sorbonne sobre distintos temas de Física Matemática y Física Teórica, fue nombrado Profesor de esa especialidad en el Instituto Henri Poincaré, que fue inaugurado en 17 de noviembre de 1928. En 1932, tomó la cátedra de Física Teórica en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Paris. Al igual que en el Instituto Henri Poincaré cada año desarrollaba un tema diferente y muchos graduados venían a cursarlos y a preparar sus tesis doctorales bajo su supervisión.

Entre 1930 y 1950, De Broglie estuvo dedicado al estudio de diversas derivaciones de la Mecánica ondulatoria, como la teoría relativista de Dirac, la teoría general del espín de las partículas, las aplicaciones de la Mecánica ondulatoria a la Física nuclear, etc. publicando una gran cantidad de trabajos y unos veinticinco libros, sobre diversos temas vinculados a la Mecánica ondulatoria.

A partir de 1951, reanudó un estudio que había abandonado en 1927 sobre la llamada "teoría de la doble solución" intentando dar una interpretación causal de la Mecánica ondulatoria en términos clásicos de espacio y tiempo, obteniendo nuevos resultados que publicó en *Comptes rendus* de la Académie des Sciences.

De Broglie recibió múltiples distinciones, entre ellas el Premio Nobel de Física 1929, "por su descubrimiento de la naturaleza ondulatoria de los electrones", la Medalla Henri Poincaré 1929 de la Académie des Sciences, en 1932, el Premio Albert I de Mónaco, en 1952, el Premio Kalinga de

la UNESCO, en 1956 recibió la Medalla de oro del Centre National de la Recherche Scientifique de Francia.

Desde 1933, fue miembro de la Académie des Sciences y del Institut de France y desde 1942, Secretario Permanente de la Sección de Ciencias matemáticas de la Académie.

Francia le otorgó la Gran Cruz de la Legión de Honor. Fue Doctor Honoris causa en una docena de Universidades y miembro de 18 Academias de Ciencias de distintos países.

Entre sus libros más importantes merecen destacarse: *Recherches sur la théorie des quanta*, (su tesis doctoral) Paris, 1924. *La mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1928. *Introduction à la nouvelle théorie des particules de M. Jean-Pierre Vigier et de ses collaborateurs*, Gauthier-Villars, Paris, 1961. *Étude critique des bases de l'interprétation actuelle de la mécanique ondulatoire*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

De Broglie, falleció en Paris el 19 de marzo de 1987.

Werner Karl Heisenberg nació el 5 de diciembre de 1901 en Würzburg. Fueron sus padres el Dr. August Heisenberg, Profesor de Griego en la Universidad de Munich y Annie Wecklein. Werner estudió en el Maximilians Gymnasium de Munich hasta 1920 y luego ingresó a la Universidad de Munich donde estudió Física con Arnold Sommerfeld, Wilhelm Wien, Ernst Pringsheim y Matemáticas con Arthur Rosenthal. A fines de 1922 fue a la Universidad de Göttingen donde estudió Física con Max Born, Física experimental con James Frank y Matemáticas con David Hilbert.

En 1923, Heisenberg obtuvo su doctorado en la Universidad de Munich bajo la supervisión de Sommerfeld. El tema de tesis versó sobre la estabilidad y turbulencia de las corrientes líquidas. En la parte experimental, Heisenberg falló en la explicación del funcionamiento del interferómetro, un dispositivo sobre el cual Wien había dado muchísimas explicaciones. Wilhelm Wien quiso aplazarlo, pero Sommerfeld fue en su auxilio y finalmente le aprobaron la tesis con la calificación más baja. En 1926, en una reunión de la Deutsche Mathematiker-Vereinigung, Fritz Noether, docente en Göttingen, que había hecho varias publicaciones sobre flujo turbulento, planteó serias objeciones sobre las conclusiones a las que llegó Heisenberg en su tesis.

Luego de aprobar su tesis doctoral, Heisenberg comenzó a trabajar como asistente de Max Born en Göttingen y en 1924 presentó una tesis de habilitación docente, consiguiendo la *venia legendi* para dar clases teóricas en esa universidad, ya que la Física experimental no era su fuerte¹⁶

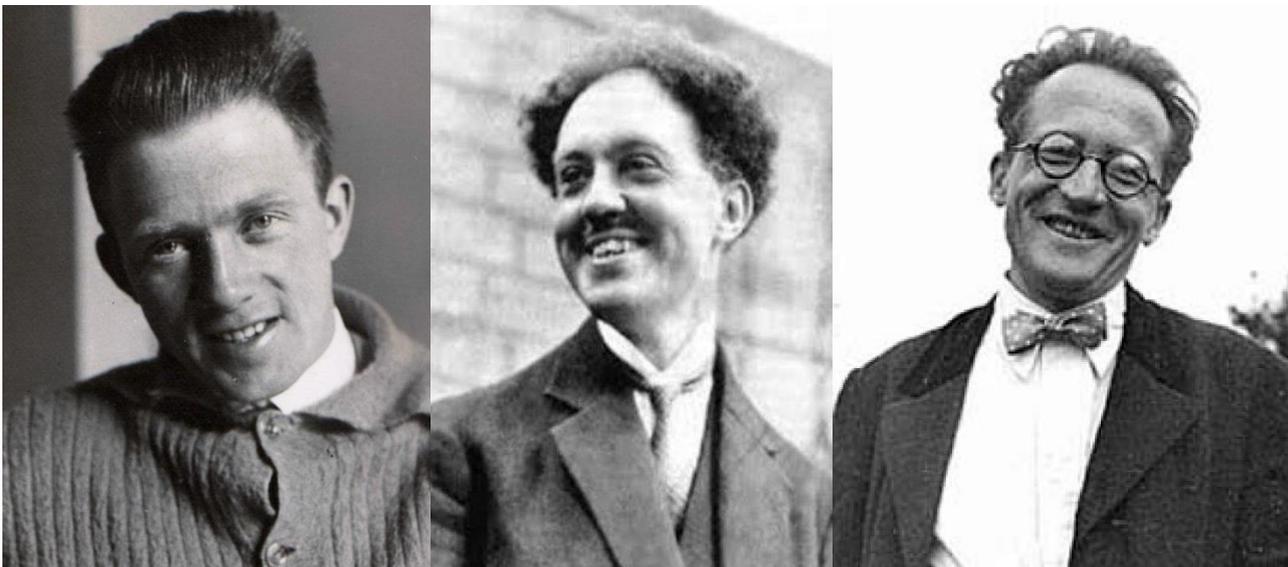
¹⁶El padre de Heisenberg le escribió James Franck pidiéndole que ayude a Werner en la parte experimental de la Física. Frank hizo lo que pudo, pero no pudo vencer la completa falta de interés de Werner Heisenberg y abandonó el intento. Años más tarde, cuando Heisenberg intentó comprobar experimentalmente algunas consecuencias de su principio de incertidumbre, cometió varios errores experimentales lo que motivó que Bohr se ocupara del tema, esto lo llevó a formular la llamada "Interpretación de Copenhague" de la Mecánica Cuántica. Más detalles sobre la inhabilidad empírica de Heisenberg, pueden consultarse en **David C. Cassidy**, *Uncertainty, The Life and Science of Werner Heisenberg*, W. H. Freeman and Co., New York, 1994.

En 1925, Werner Heisenberg desarrolló por primera vez los principios de la Mecánica Cuántica mediante un sistema que incluía matrices. Un año antes, Louis de Broglie había predicho que los electrones y otras partículas presentaban propiedades ondulatorias, — lo que sería confirmado en 1927 por los experimentos de Davisson y Germer sobre la difracción de electrones. Este concepto condujo a Erwin Schrödinger a desarrollar un sistema de Mecánica ondulatoria que posteriormente demostró que era matemáticamente equivalente a la Mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger utilizó un método más versátil al formular la Mecánica Cuántica basándose en diversos postulados que incluyen reglas para construir *operadores mecánico - cuánticos*. El más importante de estos es el operador que se relaciona con la energía y que se conoce como *operador hamiltoniano* y que se simboliza con \hat{H} . En este caso la energía E se obtiene resolviendo la ecuación diferencial

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Al aplicar esta ecuación a átomos o moléculas sólo es posible resolverla para ciertos valores de la energía E y por ello se dice que la energía está *cuantizada*. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden. Sólo ciertas funciones, llamadas funciones de onda, son sus soluciones posibles. De esta manera, como resultado de una ecuación aparece la cuantización. Las funciones que son soluciones de la ecuación de Schrödinger tienen un significado especial: al elevarlas al cuadrado (o si son complejas, al multiplicarlas por sus respectivos complejos conjugados), se obtiene la *densidad de probabilidad* de que la partícula a la cual la función de onda está asociada esté presente en una determinada región pequeña del espacio.

Los principios de la Mecánica Cuántica permiten resolver diversos problemas dinámicos de observables físicos que se estudian en los cursos de Física moderna: la partícula en una caja, el oscilador armónico, el electrón en el átomo de hidrógeno, etc.



Tres de los "padres" de la Mecánica Cuántica: Werner Karl Heisenberg (1901 - 1976), Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892 – 1987) y Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887 – 1961).

APÉNDICE A

ON THE CONSTITUTION OF ATOMS AND MOLECULES.

Por NIELS BOHR Ph. D. Copenhagen.*

(*Phil. Mag.*S. 6. Vol.26. N° 151. Julio de 1913.)

INTRODUCCIÓN

A fin de explicar los resultados de los experimentos de dispersión de rayos α por la materia, el Profesor Rutherford† ha presentado una teoría sobre la estructura de los átomos. De acuerdo con esta teoría, un átomo consiste en un núcleo cargado positivamente, rodeado por un sistema de electrones que se mantienen juntos por fuerzas atractivas del núcleo; la carga total negativa de los electrones es igual a la carga positiva del núcleo. Además, se supone que el núcleo es el asiento de la parte esencial del átomo y que tiene dimensiones lineales extremadamente pequeñas comparadas con las dimensiones lineales de todo el átomo. Se deduce que el número de electrones en un átomo es aproximadamente igual a la mitad del peso atómico. Se debe atribuir gran interés a este modelo atómico porque, como Rutherford ha demostrado, la suposición de la existencia de núcleos, como los en cuestión, parece ser necesaria para dar cuenta de los resultados de los experimentos sobre dispersión de los rayos α formando ángulos grandes.‡

Sin embargo, en un intento por explicar algunas de las propiedades de la materia sobre la base de este modelo atómico, nos encontramos con dificultades de naturaleza grave que surgen de la aparente inestabilidad del sistema de electrones: [p. 2] dificultades evitadas a propósito en modelos atómicos considerados anteriormente, por ejemplo, en el propuesto por Sir J. J. Thomson**. Según la teoría de este último, el átomo consiste en una esfera de electrificación positiva uniforme, dentro de la cual los electrones se mueven en órbitas circulares.

La principal diferencia entre los modelos atómicos propuestos por Thomson y Rutherford consiste en la circunstancia de que las fuerzas que actúan sobre los electrones en el modelo atómico de Thomson permiten ciertas configuraciones y movimientos de los electrones para los cuales el sistema se encuentra en un equilibrio estable; pero, aparentemente, tales configuraciones, no existen en el segundo modelo atómico. La naturaleza de la diferencia en cuestión tal vez se vea más claramente al notar que entre las cantidades que caracterizan al primer átomo aparece una cantidad, – el radio de la esfera positiva,– cuya longitud tiene el mismo orden de magnitud que la extensión lineal del átomo, mientras que tal longitud del radio no aparece entre las cantidades que caracterizan al segundo átomo, que son las cargas y masas de los electrones y del núcleo positivo; ni puede ser determinado únicamente con la ayuda de estas últimas cantidades.

* Comunicado por el Prof. El Rutherford. F. R. S.

† E. Rutherford, *Phil. Mag.* XXI, p. 669, (1911).

‡ Ver también Geiger & Marsden, *Phil. Mag.*, abril de 1913.

** J. J. Thomson, *Phil. Mag.* VII, p. 237, (1904).

Sin embargo, la forma de considerar un problema de este tipo ha sufrido alteraciones esenciales en los últimos años debido al desarrollo de la teoría de la radiación de energía y la afirmación directa de los nuevos supuestos introducidos por esta teoría, que fueron encontrados en experimentos sobre muy diferentes fenómenos tales como los de calores específicos, del efecto fotoeléctrico, de los rayos de Röntgen, etc. El resultado de la discusión de estas cuestiones parece ser un reconocimiento general de la insuficiencia de la electrodinámica clásica para describir el comportamiento de sistemas de tamaño atómico.† Cualquiera que sea la alteración en las leyes de movimiento de los electrones, parece necesario introducir en las leyes en cuestión una cantidad ajena a la electrodinámica clásica, a saber, la constante de Planck,— o como a menudo se la llama, el cuanto elemental de la acción. Mediante la introducción de esta cantidad, la cuestión de la configuración estable de los electrones en los átomos se modifica esencialmente, ya que esta constante es de tales dimensiones y magnitud que, junto con la masa y la carga de las partículas, puede determinar una longitud del orden de magnitud requerido.

Este artículo es un intento de demostrar que la aplicación de las ideas anteriores al modelo atómico de Rutherford proporciona una base para [p. 3] una teoría sobre la constitución de los átomos. Más adelante se mostrará que de esta teoría se nos lleva a una teoría de la constitución de las moléculas.

En la presente primera parte del artículo, se discute el mecanismo de unión de electrones mediante un núcleo positivo en relación con la teoría de Planck. Se mostrará que eso es posible desde un punto de vista que toma en cuenta, de manera simple, la ley del espectro de líneas del hidrógeno. Además, se dan razones para una hipótesis principal sobre la que se basan las consideraciones contenidas en las siguientes partes.

Deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Rutherford por su amable y alentador interés en este trabajo.

PARTE I.— UNIÓN DE ELECTRONES MEDIANTE NÚCLEOS POSITIVOS.

§ 1. *Consideraciones generales.*

La inadecuación de la electrodinámica clásica para explicar las propiedades de los átomos de un modelo atómico como el de Rutherford, aparecerá muy claramente si consideramos un sistema simple consistente en un núcleo cargado positivamente de dimensiones muy pequeñas y un electrón que describe órbitas cerradas a su alrededor. Para simplificar, supongamos que la masa del electrón es despreciablemente pequeña en comparación con la del núcleo, y además, que la velocidad del electrón es pequeña en comparación con la de la luz.

† Ver, porejemplo, "Théorie du rayonnement et les quanta.", *Rapports de la réunion à Bruxelles*, Nov. 1911, Publicadopor P. Langevin y L. de Broglie, Gauthier - Villars, Paris, 1912.

Asumamos al principio que no hay radiación de energía. En este caso, el electrón describirá órbitas elípticas estacionarias. La frecuencia de revolución ω y el eje mayor de la órbita $2a$ dependerán de la cantidad de energía W que debe transferirse al sistema para llevar al electrón a una distancia infinitamente grande, lejos del núcleo. Denotando la carga del electrón y la del núcleo por $-e$ y E respectivamente y a la masa del electrón por m , obtenemos

$$\omega = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{W^{\frac{3}{2}}}{eE\sqrt{m}}; \quad 2a = \frac{eE}{W} \quad (1)$$

Además, se puede demostrar fácilmente que el valor medio de la energía cinética del electrón, tomada para una revolución completa, es igual a W . Vemos que, si no se da el valor de W , no habrá valores de ω ni de a característica para el sistema en cuestión.

Sin embargo, ahora debemos tomar en cuenta el efecto de la radiación de energía, que se calcula de manera ordinaria a partir de la aceleración del electrón. En este caso el electrón [p. 4] ya no describe órbitas estacionarias. W aumentará continuamente y el electrón se acercará al núcleo describiendo órbitas de dimensiones cada vez más pequeñas, y cada vez con mayor frecuencia. En promedio, el electrón gana en energía cinética al mismo tiempo que todo el sistema pierde energía. Este proceso continuará hasta que las dimensiones de la órbita sean del mismo orden de magnitud que las dimensiones del electrón o de las del núcleo. Un simple cálculo muestra que la energía irradiada durante el proceso considerado, será enormemente grande en comparación con la irradiada en procesos moleculares ordinarios.

Es obvio que el comportamiento de tal sistema será muy diferente al comportamiento de un sistema atómico que ocurre en la naturaleza. En primer lugar, los átomos reales en su estado permanente parecen tener dimensiones y frecuencias absolutamente fijas. Además, si consideramos cualquier proceso molecular, el resultado siempre parece ser que después de que se irradia una cierta cantidad de energía característica de los sistemas en cuestión, los sistemas volverán a establecerse en un estado estable de equilibrio, en el cual las distancias que separan a las partículas son del mismo orden de magnitud que antes del proceso.

Ahora, el punto esencial en la teoría de la radiación de Planck es que la radiación de energía de un sistema atómico no ocurre de manera continua, como se supone en la electrodinámica ordinaria, sino que, por el contrario, tiene lugar en emisiones claramente separadas, la cantidad de la energía irradiada desde un vibrador atómico de frecuencia ν en una sola emisión es igual a $\tau h\nu$, donde τ es un número entero, y h es una constante universal*.

Volviendo al caso simple de un electrón y un núcleo positivo que hemos considerado anteriormente; supongamos que el electrón al comienzo de la interacción con el núcleo estaba a una gran distancia del núcleo y no tenía una velocidad sensible con respecto a este último. Supongamos además que el electrón después de la interacción se ha establecido en una órbita estacionaria

* Ver, por ejemplo, M. Planck, *Ann. d. Phys.* XXXI. p. 758 (1910); XXXVII, p. 642 (1912); *Verh. deutsch. Phys.Ges.* 1911, p. 138.

alrededor del núcleo. Asumiremos, por las razones que se mencionan más adelante, que la órbita en cuestión es circular; esta suposición, sin embargo, no hará ninguna alteración en los cálculos para los sistemas que contienen un solo electrón.

Supongamos ahora que, durante la vinculación del electrón con el núcleo, se emite una radiación homogénea de una frecuencia ν , igual a la mitad de la frecuencia de revolución del electrón en su órbita [p. 5] final; luego, según la teoría de Planck, podríamos esperar, que la cantidad de energía emitida por el proceso considerado sea igual a $\tau h\nu$, donde h es la constante de Planck y τ un número entero. Si asumimos que la radiación emitida es homogénea, la segunda suposición relativa a la frecuencia de la radiación se sugiere a sí misma, ya que la frecuencia de revolución del electrón al comienzo de la emisión es 0*. La cuestión de la rigurosa validez de ambos supuestos, y también de la aplicación hecha de la teoría de Planck, se discutirá más detalladamente en la § 3.

Haciendo

$$W = \tau h \frac{\omega}{2} \quad (2)$$

Obtenemos mediante la ayuda de la fórmula (1)

$$W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2}; \quad \omega = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^3 h^3}; \quad 2a = \frac{\tau^2 h^2}{2\pi^2 m e E} \quad (3)$$

Si, en estas ecuaciones, le damos a τ diferentes valores, obtendremos una serie de valores para W , ω y a , correspondientes a una serie de configuraciones del sistema. Las consideraciones anteriores, nos llevan a suponer que estas configuraciones se corresponderán con los estados del sistema en los que no hay radiación de energía; estados que serán estacionarios siempre que el sistema no se vea afectado desde el exterior. Vemos que el valor de W es el mayor cuando τ tiene el valor más pequeño: 1. Por lo tanto, este caso corresponderá al estado más estable del sistema, es decir, corresponderá a la ruptura del átomo que requiere la mayor cantidad de energía.

Haciendo en las expresiones de más arriba $\tau = 1$ y $E = e$, e introduciendo los valores experimentales

$$e = 4,7 \times 10^{-10}; \quad \frac{e}{m} = 5,31 \times 10^{17}; \quad h = 6,5 \times 10^{-27}$$

encontramos que

*¿? En el original: If we assume that the radiation emitted is homogeneous, the second assumption concerning the frequency of the radiation suggests itself, since the frequency of revolution of the electron at the beginning of the emission is 0.

$$2a = 1,1 \times 10^{-8} \text{ cm}; \quad \omega = 6,2 \times 10^{15} \frac{1}{s}; \quad \frac{W}{e} = 13 \text{ volt}$$

Vemos que estos valores son del mismo orden de magnitud que las dimensiones lineales de los átomos, las frecuencias ópticas y los potenciales de ionización.

La importancia general de la teoría de Planck para la discusión del comportamiento de los sistemas atómicos fue señalada originalmente por Einstein*. Las consideraciones de Einstein fueron [p. 6] desarrolladas y aplicadas a varios fenómenos diferentes, especialmente por Stark, Nernst y Sommerfeld. La concordancia sobre el orden de magnitud entre los valores observados para las frecuencias y dimensiones de los átomos, y los valores para estas cantidades calculados por consideraciones similares a las dadas más arriba, ha sido objeto de mucha discusión. Fue señalado por primera vez por Haas**, en un intento por explicar el significado y el valor de la constante de Planck sobre la base del modelo atómico de J. J. Thomson, con la ayuda de las dimensiones lineales y la frecuencia de un átomo de hidrógeno.

Los sistemas del tipo considerados en este documento, en el que las fuerzas entre las partículas varían inversamente al cuadrado de la distancia, fueron analizados en relación con la teoría de Planck por J. W. Nicholson†. En una serie de artículos, este autor ha demostrado que parece posible explicar ciertas líneas, de origen hasta ahora desconocido, en los espectros de las nebulosas estelares y de la corona solar, asumiendo la presencia en estos cuerpos de ciertos elementos hipotéticos de constitución y forma indicadas con precisión. Se supone que los átomos de estos elementos consisten, simplemente, en anillos de unos pocos electrones que rodean a núcleos positivos de dimensiones insignificamente pequeñas. Las relaciones entre las frecuencias correspondientes a las líneas en cuestión fueron comparadas con las relaciones entre las frecuencias correspondientes a diferentes modos de vibración de los anillos de electrones. Nicholson ha obtenido una relación con la teoría de Planck que muestra que las relaciones entre las longitudes de onda de diferentes conjuntos de líneas del espectro de la corona solar se pueden explicar con gran precisión al suponer que la relación entre la energía del sistema y la frecuencia de rotación del anillo es igual a un múltiplo entero de la constante de Planck. La cantidad a la que Nicholson se refiere como la energía es igual al doble de la cantidad que hemos indicado por W. En el último artículo citado, Nicholson ha considerado necesario dar a la teoría una forma más complicada, aunque, sin embargo, representa la relación entre la energía y la frecuencia por una simple función de números enteros.

El excelente acuerdo entre los valores calculados y observados de las relaciones entre las longitudes de onda en cuestión, parece ser un fuerte argumento a favor de la validez de los fundamentos de los cálculos de Nicholson. Sin embargo, pueden plantearse [p. 7] serias objeciones contra la teoría. Estas objeciones están íntimamente relacionadas con el problema de la

*A. Einstein, *Ann. d. Phys.* XVII, p. 132, (1905); XX, p. 199, (1906); XXII, p. 180, (1907).

**A. E. Haas, *Jahrb. d. Rad. u. El.*, VII, p. 261, (1910), Ver también, A. Schidlof, *Ann. d. Phys.*, XXXV, p. 90, (1911); E. Wertheimer, *Phys. Zeitschr.*, XII, p. 409, (1911), *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, 1912, p. 431; F. A. Lindemann, *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, 1911, pp. 482, 1107; F. Haber, *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, 1911, p. 1117.

†J. W. Nicholson, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, LXXII, pp. 49, 139, 677, 693, 729, (1912).

homogeneidad de la radiación emitida. En los cálculos de Nicholson, la frecuencia de las líneas en un espectro de líneas se identifica con la frecuencia de vibración de un sistema mecánico en un estado de equilibrio claramente indicado. Como se usa una relación de la teoría de Planck, podríamos esperar que la radiación se envíe en cuantos; pero los sistemas como los considerados, en los que la frecuencia es una función de la energía, no pueden emitir una cantidad finita de una radiación homogénea; porque, tan pronto como se inicia la emisión de radiación, la energía y también la frecuencia del sistema se alteran. Además, según el cálculo de Nicholson, los sistemas son inestables para algunos modos de vibración. Aparte de tales objeciones, que pueden ser sólo formales (ver pág. 23), debe observarse que la teoría, en la forma dada, no parece ser capaz de explicar las conocidas leyes de Balmer y Rydberg que conectan las frecuencias de las líneas en los espectros de líneas de los elementos ordinarios.

Ahora se intentará demostrar que las dificultades en cuestión desaparecen si consideramos los problemas desde el punto de vista tomado en este documento. Antes de continuar, puede ser útil replantear brevemente las ideas que caracterizan los cálculos en la página 5. Los principales supuestos utilizados son:

(1) Que el equilibrio dinámico de los sistemas en los estados estacionarios se puede discutir con la ayuda de los equilibrios mecánicos ordinarios, mientras que el paso de los sistemas entre diferentes estados estacionarios no se puede tratar sobre esa base.

(2) A este último proceso le sigue la emisión de una radiación homogénea, para la cual la relación entre la frecuencia y la cantidad de energía emitida es la dada por la teoría de Planck.

El primer supuesto parece evidente; porque se sabe que la Mecánica ordinaria no puede tener validez absoluta, sino que sólo se mantendrá en los cálculos de ciertos valores medios del movimiento de los electrones. Por otra parte, en los cálculos del equilibrio dinámico en un estado estacionario, en el que no hay desplazamiento relativo de las partículas, no hay necesidad de distinguir entre los movimientos reales y sus valores medios. El segundo supuesto está en obvio contraste con las ideas ordinarias de la electrodinámica, pero parece ser necesario para dar cuenta de los hechos experimentales.

En los cálculos en la página 5, hemos hecho uso adicional de los supuestos [p. 8] más especiales, a saber, que los diferentes estados estacionarios corresponden a la emisión de un número diferente de cuantos de energía de Planck, y que la frecuencia de la radiación emitida durante el paso del sistema desde un estado en el que aún no se irradia energía a uno de los estados estacionarios, es igual a la mitad de la frecuencia de revolución del electrón en este último estado. Sin embargo, también podemos (ver § 3) llegar a las expresiones (3) para los estados estacionarios mediante el uso de supuestos de manera algo diferentes. Por lo tanto, posponemos la discusión de las suposiciones especiales, y primero mostraremos cómo, con la ayuda de las suposiciones principales anteriores y de las expresiones (3) para los estados estacionarios, podemos explicar las líneas del espectro del hidrógeno.

Espectro de hidrógeno. La evidencia general indica que un átomo de hidrógeno consiste simplemente en un único electrón que gira alrededor de un núcleo positivo de carga e^* . La reformación de un átomo de hidrógeno, cuando el electrón ha sido retirado a grandes distancias del núcleo – por ejemplo, por el efecto de la descarga eléctrica en un tubo de vacío, – corresponderá en consecuencia a la unión de un electrón a un núcleo positivo considerado en la página 5. Si en (3) ponemos $E = e$, obtenemos la cantidad total de energía irradiada por la formación de uno de los estados estacionarios,

$$W_{\tau} = \frac{2\pi^2 meE^4}{h^2 \tau^2}.$$

Por consiguiente, la cantidad de energía emitida por el paso del sistema desde un estado correspondiente a $\tau = \tau_1$ a uno correspondiente a $\tau = \tau_2$, es

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = \frac{2\pi^2 meE^4}{h^2} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right).$$

Si ahora suponemos que la radiación en cuestión es homogénea, y que la cantidad de energía emitida es igual a $h\nu$, donde ν es la frecuencia de la radiación, obtenemos

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = h\nu,$$

[p. 9] y, a partir de esto

$$\nu = \frac{2\pi^2 meE^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) \quad (4)$$

Vemos que esta expresión explica la ley que conecta las líneas en el espectro del hidrógeno. Si ponemos $\tau_2 = 2$ y dejamos que τ_1 varíe, obtenemos la serie ordinaria de Balmer. Si ponemos $\tau_2 = 3$ obtenemos la serie en el ultra-rojo observado por Paschen* y previamente sospechada por Ritz. Si ponemos $\tau_2 = 1$ y $\tau_1 = 4, 5, \dots$, obtendremos series respectivamente en el ultravioleta extremo y en el ultra-rojo extremo, que, si bien, no se observan, se puede esperar su existencia. El acuerdo en esta cuestión es tanto cuantitativo como cualitativo. Poniendo

$$e = 4,7 \times 10^{-10}, \frac{e}{m} = 5,31 \times 10^{17} \text{ y } h = 6,5 \times 10^{-27},$$

tenemos:

* Ver, por ejemplo, N. Bohr, *Phil Mag.* XXV, p. 24, (1913). La conclusión alcanzada en el artículo citado está fuertemente apoyada por el hecho de que, en los experimentos de Sir J. J. Thomson acerca de los rayos positivos, es el único elemento que nunca presenta una carga positiva correspondiente a la pérdida de más de un electrón [*Phil. Mag.* XXIV, p. 672, 1912)]

*F. Paschen; *Ann. d. Phys.*, XXVII, p. 565 (1908).

$$\frac{2\pi^2 meE^4}{h^3} = 3,1 \times 10^{15} .$$

El valor observado para el factor fuera del paréntesis en la fórmula (4) es

$$3,290 \times 10^{15}$$

El acuerdo entre los valores teóricos y los observados está dentro de la incertidumbre debido a errores experimentales en las constantes que entran en la expresión para el valor teórico. En la § 3 volveremos a considerar la posible importancia del acuerdo en cuestión.

Cabe destacar que el hecho de que no haya sido posible observar más de 12 líneas de la serie de Balmer en experimentos con tubos de vacío, mientras que se observan 33 líneas en el espectro de algunos cuerpos celestes, es justamente lo que debemos esperar de la teoría anterior. De acuerdo con la ecuación (3), el diámetro de la órbita del electrón en los diferentes estados estacionarios es proporcional a τ^2 . Para $\tau = 12$, el diámetro es igual a $1,6 \cdot 10^{-6}$ cm, o igual a la distancia media entre las moléculas en un gas a una presión de aproximadamente 7 mm de mercurio; para $\tau = 33$ el diámetro es igual a $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm., que corresponde a la distancia media de las moléculas a una presión de aproximadamente 0,02 mm de mercurio. Por lo tanto, según la teoría, la condición necesaria para la aparición de una gran cantidad de líneas, es una densidad muy pequeña del gas. Pero para obtener simultáneamente una [p. 10] intensidad suficiente para la observación, el espacio lleno con el gas debe ser muy grande.

Si la teoría es correcta, es posible que, en experimentos con tubos de vacío, nunca podamos observar las líneas correspondientes a números altos de la serie de Balmer del espectro de emisión de hidrógeno. Sin embargo, podría ser posible observar las líneas investigando el espectro de absorción de este gas (ver § 4).

Se observará que de la manera anterior no obtendremos otras series de líneas, generalmente atribuidas al hidrógeno; por ejemplo, la serie, primero observada por Pickering*, en el espectro de la estrella ζ Puppis, y el conjunto de series recientemente encontradas por Fowler† mediante experimentos con tubos de vacío que contienen una mezcla de hidrógeno y helio. Sin embargo, veremos que, con la ayuda de la teoría anterior, podemos explicar de manera natural estas series de líneas si las atribuimos al helio.

Según la teoría de Rutherford, un átomo neutro de este último elemento consiste en un núcleo positivo de carga $2e$ y dos electrones. Ahora, considerando la unión de un solo electrón por un núcleo de helio, obtenemos, poniendo $E = 2e$ en las expresiones (3) en la página 5, y procediendo exactamente de la misma manera que arriba,

*E. C. Pickering, *Astrophys. J.*, IV, p. 369 (1896); V, p. 92 (1897).

†A. Fowler, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, LXXIII, Dec. 1912.

$$\nu = \frac{8\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} + \frac{1}{\tau_1^2} \right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[\frac{1}{\left(\frac{\tau_2}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{\tau_1}{2}\right)^2} \right]$$

Si en esta fórmula ponemos $\tau_2 = 1$ o $\tau_2 = 2$, obtenemos series de líneas en el ultravioleta lejano. Si ponemos $\tau_2 = 3$, y dejamos que τ_2 varíe, obtenemos una serie que incluye 2 de las series observadas por Fowler y que denota como la primera y la segunda serie principal del espectro de hidrógeno. Si ponemos $\tau_2 = 4$, obtenemos la serie observada por Pickering en el espectro de ζ Puppis. Cada segunda de las líneas en esta serie es idéntica a una línea en la serie Balmer del espectro de hidrógeno; Por lo tanto, la presencia de hidrógeno en la estrella en cuestión puede explicar el hecho de que estas líneas sean de mayor intensidad que el resto de las líneas de la serie. La serie también se observa en los experimentos de Fowler, y se denota en su artículo como la serie *Sharp* del espectro de hidrógeno. Si finalmente en la fórmula anterior ponemos $\tau_2 = 5, 6, \dots$, obtendremos una serie, cuyas líneas intensas se deben esperar en el ultra-rojo.

La razón por la cual el espectro considerado no se observa en los tubos de [p. 11] helio ordinarios puede ser que en tales tubos la ionización del helio no es tan completa como en la estrella considerada o en los experimentos de Fowler, donde se envió una fuerte descarga a través de una mezcla de hidrógeno y helio. La condición para la aparición del espectro es, según la teoría anterior, que los átomos de helio están presentes en un estado en el que han perdido sus dos electrones. Ahora debemos suponer que la cantidad de energía que se debe utilizar para eliminar el segundo electrón de un átomo de helio es mucho mayor que la que se usará para eliminar el primero. Además, de los experimentos con rayos positivos, se sabe que los átomos de hidrógeno pueden adquirir una carga negativa; por lo tanto, la presencia de hidrógeno en los experimentos de Fowler puede hacer que se eliminen más electrones de algunos de los átomos de helio de lo que sería el caso si solo estuviera presente el helio.

Espectros de otras sustancias. En el caso de los sistemas que contienen más electrones, de conformidad con el resultado de los experimentos, para sus espectros de líneas debemos esperar leyes más complicadas que las consideradas. Trataré de demostrar que el punto de vista adoptado anteriormente permite, en cualquier caso, una cierta comprensión de las leyes observadas.

De acuerdo con la teoría de Rydberg, con la generalización dada por Ritz*, la frecuencia correspondiente a las líneas del espectro de un elemento se puede expresar mediante

$$\nu = F_r(\tau_1) - F_s(\tau_2),$$

donde τ_1 y τ_2 son números enteros, y F_1, F_2, F_3, \dots son funciones de τ que son aproximadamente iguales a $\frac{K}{(\tau+a_1)^2}, \frac{K}{(\tau+a_2)^2}, \dots$, donde K es una constante universal igual al factor que está fuera

*W. Ritz, *Phys. Zeitschr.*, IX, p. 521 (1908).

del paréntesis en la ecuación (4) del espectro del hidrógeno. Las diferentes series resultan si ponemos τ_1 o τ_2 igual a un número fijo y dejamos que el otro varíe.

La circunstancia de que la frecuencia puede ser escrita como la diferencia entre dos funciones de números enteros, sugiere un origen del espectro en cuestión similar al que hemos asumido para el hidrógeno, esto es, que las líneas corresponden a una radiación emitida durante el paso del sistema entre dos estados estacionarios diferentes. Para sistemas que contienen más de un electrón, la discusión detallada puede ser muy complicada, ya que habrá muchas configuraciones diferentes de los electrones que pueden considerarse como estados estacionarios. Esto puede explicar los diferentes conjuntos de series en los espectros de línea emitidos por las [p. 12] sustancias en cuestión. Aquí solo trataré de mostrar cómo, con ayuda de la teoría, se puede explicar simplemente que la constante K que integra en la fórmula de Rydberg es la misma para todas las sustancias.

Supongamos que el espectro en cuestión corresponde a la radiación emitida durante la unión de un electrón; y asumamos además que el sistema que incluye al electrón considerado es eléctricamente neutro. La fuerza que actúa sobre el electrón, cuando se encuentra a una gran distancia del núcleo y los electrones que se han unido previamente, será casi la misma que en el caso anterior de la unión de un electrón con un núcleo de hidrógeno. Por lo tanto, la energía correspondiente a uno de los estados estacionarios será muy parecida a la dada por la expresión (3) en la página 5, si ponemos $E = e$. En consecuencia, para τ grandes obtenemos

$$\lim(\tau^2 \times F_1(\tau)) = \lim(\tau^2 \times F_2(\tau)) = \dots = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3},$$

de acuerdo con la teoría de Rydberg.

§. Consideraciones generales. Continuación

Ahora volveremos a la discusión (ver página 7) de los supuestos especiales utilizados para deducir las expresiones (3) de la página 5 para los estados estacionarios de un sistema que consiste en un electrón que gira alrededor de un núcleo.

Por un lado, hemos asumido que los diferentes estados estacionarios corresponden a una emisión de un número diferente de cuantos de energía. Teniendo en cuenta los sistemas en los que la frecuencia es una función de la energía, esta suposición, sin embargo, puede considerarse improbable; porque tan pronto como se envía un cuanto, la frecuencia se altera. Ahora veremos que podemos dejar el supuesto utilizado y aún retener la ecuación (2) en la página 5, y por lo tanto la analogía formal con la teoría de Planck.

En primer lugar, se observará que para dar cuenta de la ley de los espectros con la ayuda de las expresiones (3), para los estados estacionarios, no ha sido necesario suponer que en cualquier caso se envía una radiación correspondiente de más de una única energía cuántica, $h\nu$. Se puede obtener información adicional sobre la frecuencia de la radiación comparando los cálculos de la radiación

de energía en la región de las vibraciones lentas sobre la base de los supuestos anteriores mediante los cálculos basados sobre la Mecánica ordinaria. Como se sabe, los cálculos sobre esta última base están de acuerdo con experimentos sobre la radiación de energía en la región mencionada.

Supongamos que la relación entre la cantidad total de [p. 13] energía emitida y la frecuencia de revolución del electrón para los diferentes estados estacionarios viene dada por la ecuación $W = f(\tau) \times h\omega$, en vez de por la ecuación (2). Procediendo de la misma manera que arriba, obtenemos en este caso en vez de (3)

$$W = \frac{\pi^2 m e^2 E^2}{2h^2 f^2(\tau)}, \quad \omega = \frac{\pi^2 m e^2 E^2}{2h^3 f^3(\tau)}.$$

Vemos que para obtener una expresión de la misma forma que la serie de Balmer debemos poner $f(\tau) = c\tau$.

Para determinar c , consideremos ahora el paso del sistema entre dos estados estacionarios sucesivos correspondientes a $\tau = N$ y $\tau = N - 1$; Introduciendo $f(\tau) = c\tau$, obtenemos la frecuencia de la radiación emitida.

$$\nu = \frac{\pi^2 m e^2 E^2}{2c^2 h^3} \times \frac{2N - 1}{N^2(N - 1)^2}.$$

Para la frecuencia de revolución del electrón antes y después de la emisión tenemos

$$\omega_N = \frac{\pi^2 m e^2 E^2}{2c^3 h^3 N^3} \quad \text{y} \quad \omega_{N-1} = \frac{\pi^2 m e^2 E^2}{2c^3 h^3 (N - 1)^3}.$$

Si N es grande, la relación entre la frecuencia antes y después de la emisión será muy cercana a 1; por lo tanto, y de acuerdo con la electrodinámica ordinaria, debemos esperar que la relación entre la frecuencia de radiación y la frecuencia de revolución también sea casi igual a 1. Esta condición solo se cumplirá si $c = 1/2$. Poniendo $f(\tau) = \tau/2$ llegamos nuevamente a la ecuación (2) y, consecuentemente, a la expresión (3) para los estados estacionarios.

Si consideramos el paso del sistema entre dos estados correspondientes a $\tau = N$ y $\tau = N - n$, donde n es pequeño en comparación con N , obtenemos la misma aproximación que antes, poniendo $f(\tau) = \tau/2$

$$\nu = n\omega$$

[p. 14] La posibilidad de una emisión de una radiación de tal frecuencia también se puede interpretar a partir de una analogía con la electrodinámica ordinaria, ya que un electrón que gira alrededor de un núcleo en una órbita elíptica emitirá una radiación que, según el teorema de Fourier, puede resolverse en componentes homogéneos, cuyas frecuencias son $n\omega$, si ω es la frecuencia de revolución del electrón.

Por lo tanto, esto nos lleva a suponer que la interpretación de la ecuación (2) no es que los diferentes estados estacionarios correspondan a una emisión de diferentes números de cuantos de energía, sino que la frecuencia de la energía emitida que acompaña al paso del sistema desde un estado en el que aún no se irradia energía a uno de los diferentes estados estacionarios, es igual a diferentes múltiplos de $\omega/2$, donde ω es la frecuencia de revolución del electrón en el estado considerado. De esta suposición obtenemos exactamente las mismas expresiones que antes para los estados estacionarios, y de éstas con la ayuda de las suposiciones principales de la página 7, la misma expresión para la ley del espectro de hidrógeno. Por consiguiente, podemos tomar nuestras consideraciones preliminares de la página 5 sólo como una forma simple de representar los resultados de la teoría.

Antes de terminar la discusión de esta cuestión, volvamos por un momento a la cuestión de la importancia del acuerdo entre los valores observados y los calculados de la constante que interviene en las expresiones (4) para la serie de Balmer del espectro de hidrógeno. De la consideración anterior se seguirá que, tomando el punto de partida en la forma de la ley del espectro del hidrógeno y asumiendo que las diferentes líneas corresponden a una radiación homogénea emitida durante el paso entre diferentes estados estacionarios, llegaremos exactamente a la misma expresión para la constante en cuestión que la dada por (4), si solo asumimos (1) que la radiación se envía en cuantos de energía $h\nu$, y (2) que la frecuencia de la radiación emitida durante el paso del sistema entre los estados estacionarios sucesivos coincidirán con la frecuencia de revolución del electrón en la región de vibraciones lentas.

Como todos los supuestos utilizados en esta última forma de representar la teoría son de un carácter que podríamos considerar cualitativo y, si esta consideración es sólida, podemos esperar un acuerdo absoluto entre los valores calculados y observados para la constante en cuestión, y no sólo un acuerdo aproximado. Por lo que la fórmula (4) puede ser valiosa en la discusión de los resultados de las determinaciones experimentales de las constantes e , m y h .

[p. 15] Obviamente, si bien no puede haber duda desde una base mecánica de los cálculos dados en este documento, es posible, sin embargo, dar una interpretación muy simple del resultado del cálculo en la página 5 con ayuda de símbolos tomados de la Mecánica ordinaria. Denotando el momento angular del electrón alrededor del núcleo por M , tenemos inmediatamente para una órbita circular $\pi M = T/\omega$, donde ω es la frecuencia de revolución y T la energía cinética del electrón; para una órbita circular tenemos además $T = W$ (ver página 3) y de (2), página 5, en consecuencia, obtenemos

$$M = \tau M_0,$$

donde

$$M_0 = \frac{h}{2\pi} = 1,04 \times 10^{-27}.$$

Por lo tanto, si asumimos que la órbita del electrón en los estados estacionarios es circular, el resultado del cálculo en la página 5 puede expresarse mediante la simple condición: que el

momento angular del electrón alrededor del núcleo en un estado estacionario del sistema es igual a un múltiplo entero de un valor universal, independiente de la carga en el núcleo. Nicholson* enfatiza la posible importancia del momento angular en la discusión de los sistemas atómicos en relación con la teoría de Planck.

Excepto en la investigación de la emisión y absorción de la radiación, no observamos una gran cantidad de estados estacionarios diferentes. En la mayoría de los otros fenómenos físicos, sólo observamos los átomos de la materia en un solo estado distinto, por ejemplo, el estado de los átomos a baja temperatura. Las consideraciones anteriores, nos llevan de inmediato a la suposición de que el estado "permanente" es uno de los estados estacionarios durante cuya formación se emite la mayor cantidad de energía. De acuerdo con la ecuación (3) en la página 5, este estado es el que corresponde a $\tau = 1$.

§. Absorción de radiación.

Para tener en cuenta la ley de Kirchhoff, es necesario introducir supuestos sobre el mecanismo de absorción de radiación vinculados a los que hemos utilizado teniendo en cuenta la emisión. Por lo tanto, debemos asumir que un sistema formado por un núcleo y un electrón que gira alrededor de él en ciertas circunstancias puede absorber una radiación de una frecuencia igual a la frecuencia de la radiación homogénea emitida durante el [p. 16] paso de ese sistema entre diferentes estados estacionarios. Consideremos la radiación emitida durante el paso del sistema entre dos estados estacionarios A_1 y A_2 que corresponden a valores para τ igual a τ_1 y τ_2 , con $\tau_1 > \tau_2$. Como la condición necesaria para la *emisión* de la radiación en cuestión es la presencia de sistemas en el estado A_1 , debemos suponer que la condición necesaria para la *absorción* de la radiación es la presencia de sistemas en el estado A_2 .

Estas consideraciones parecen estar en conformidad con los experimentos de absorción en gases. Por ejemplo, en el gas hidrógeno en condiciones ordinarias, no hay absorción de radiación de una frecuencia correspondiente al espectro de líneas de este gas; Tal absorción solo se observa en gas de hidrógeno excitado a un estado luminoso. Esto es lo que debemos esperar de acuerdo con lo anterior. En la página 9 hemos asumido que la radiación en cuestión se emitió durante el paso de los sistemas entre estados estacionarios correspondientes a $t > 2$.

En las condiciones ordinarias, el estado de los átomos del gas hidrógeno debería corresponder a $\tau = 1$; además, los átomos de hidrógeno en condiciones normales se combinan formando moléculas, o sea, formando sistemas en los que los electrones tienen frecuencias diferentes de las de los átomos (ver Parte III.). De la circunstancia de que ciertas sustancias en un estado no luminoso, como, por ejemplo, el vapor de sodio, absorben radiación correspondiente a líneas del espectro de líneas de las sustancias, podemos concluir que las líneas en cuestión son emitido durante el paso del sistema entre dos estados, uno de los cuales es el estado permanente.

*J. W. Nicholson, *loc. cit.* p. 679.

El hecho de que nos hemos visto obligados a asumir, que un sistema de electrones absorberá una radiación de una frecuencia diferente de la frecuencia de vibración de sus electrones, muestra cuánto se diferencian las consideraciones anteriores de una interpretación basada en la electrodinámica ordinaria y calculada de manera ordinaria. A este respecto, puede ser interesante mencionar una generalización de las consideraciones a las que nos guían los experimentos sobre el efecto fotoeléctrico y que pueden arrojar algo de luz sobre el problema en cuestión. Consideremos un estado del sistema en el cual el electrón es libre, o sea, en el cual el electrón posee energía cinética suficiente para alejarse a infinitas distancias del núcleo. Si suponemos que el movimiento del electrón está regido por la Mecánica ordinaria y que no hay radiación de energía (sensible), la energía total del sistema, como en los estados estacionarios considerados anteriormente, será constante. Además, habrá una continuidad perfecta entre los dos tipos de estados; ya que la diferencia entre la [p. 17] frecuencia y las dimensiones de los sistemas en estados estacionarios sucesivos disminuirá sin límite si τ aumenta. En aras de la brevedad, en las siguientes consideraciones nos referiremos a los dos tipos de estados en cuestión como estados "mecánicos"; con esta notación sólo se enfatiza la suposición de que el movimiento del electrón, en ambos casos, puede ser explicado por la Mecánica ordinaria.

Al encontrar la analogía entre los dos tipos de estados mecánicos, ahora podemos esperar la posibilidad de que ocurra una absorción de radiación, que no solo corresponda al paso del sistema entre dos estados estacionarios diferentes, sino que también corresponda al paso entre uno de los estados estacionarios y un estado en el que el electrón es libre; y como se indicó anteriormente, podemos esperar que la frecuencia de esta radiación esté determinada por la ecuación $E = h\nu$, donde E es la diferencia entre la energía total del sistema en los dos estados. Como se verá, tal absorción de radiación es la misma que se observa en experimentos de ionización mediante luz ultravioleta y rayos Röntgen. Obviamente, obtenemos de esta manera la misma expresión para la energía cinética de un electrón expulsado de un átomo por efecto fotoeléctrico, tal como lo dedujo Einstein*, o sea $T = h\nu - W$, donde T es la energía cinética del electrón expulsado y W la cantidad total de energía emitida durante la unión original del electrón al núcleo.

Las consideraciones anteriores pueden explicar, también, el resultado de algunos experimentos de R. W. Wood† sobre la absorción de luz por vapor de sodio. En estos experimentos, se observa una absorción que corresponde a un gran número de líneas en la serie principal del espectro de sodio y, además, una absorción continua que comienza en la cabeza de la serie y se extiende hasta el extremo ultravioleta. Esto es exactamente lo que deberíamos esperar de acuerdo con la analogía en cuestión, y, como veremos, una consideración más detallada de los experimentos anteriores nos permite encontrar aún más aspectos de la analogía. Como se menciona en la página 9, para estados estacionarios correspondientes a valores altos de τ , los radios de las órbitas de los electrones serán muy grandes en comparación con las dimensiones atómicas ordinarias. Esta circunstancia se utilizó para explicar por qué en los experimentos con el espectro del hidrógeno en tubos de vacío no aparecían líneas correspondientes a los números más altos de la serie de Balmer. Esto también está de acuerdo con los experimentos sobre el espectro de emisión de sodio; en la serie principal del

*A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, XVII, p. 146, (1905).

†R. W. Wood, *Physical Optics*, p. 513, (1911).

espectro de emisión de esta sustancia se observan pocas líneas. [p. 18] Ahora, en los experimentos de Wood, la presión no era muy baja y, por lo tanto, no podían aparecer los estados correspondientes a valores altos para τ ; sin embargo, en el espectro de absorción se detectaron alrededor de 50 líneas. En los experimentos en cuestión observamos una absorción de radiación que no está acompañada por una transición completa entre dos estados estacionarios diferentes. De acuerdo con la teoría actual, debemos suponer que esta absorción va seguida de una emisión de energía durante la cual los sistemas vuelven al estado estacionario original. Si no hay colisiones entre los diferentes sistemas, esta energía se emitirá como una radiación de la misma frecuencia que la absorbida, y no habrá una absorción real, sino solo una dispersión de la radiación original; no ocurrirá una verdadera absorción a menos que la energía en cuestión sea transformada, por colisiones, en energía cinética de partículas libres. Por analogía, ahora podemos concluir que los experimentos anteriores muestran que un electrón unido, también en los casos en que no hay ionización, tendrá una influencia absorbente (dispersión) en una radiación homogénea, tan pronto como la frecuencia de la radiación sea más grande que la W/h , donde W es la cantidad total de energía emitida durante la unión del electrón al núcleo. Esto estaría altamente a favor de una teoría de la absorción como la que se esbozó anteriormente, ya que en tal caso no se trata de una coincidencia entre la frecuencia de la radiación y una frecuencia característica de vibración del electrón. Además, se verá que la suposición de que habrá una absorción (dispersión) de cualquier radiación correspondiente a una transición entre dos estados mecánicos diferentes, está en perfecto acuerdo con la suposición generalmente usada de que un electrón libre tendrá una influencia en la absorción (dispersión) de la luz de cualquier frecuencia. Consideraciones análogas serían válidas para la emisión de radiación.

Análogamente a la suposición utilizada en este documento de que la emisión de espectros de línea se debe a la formación de nuevos átomos después de que se eliminan uno o más electrones débilmente ligados, podemos suponer que la radiación de Röntgen homogénea se emite durante la estabilización de los sistemas después de que uno de los electrones firmemente unidos escapa, por ejemplo, por impacto de las partículas catódicas*. En la siguiente parte de este documento, que trata de la constitución de los átomos, consideraremos la cuestión más detenidamente y trataremos de demostrar que un cálculo basado en este supuesto está en acuerdo cuantitativo con los resultados de los experimentos: aquí solo mencionaremos brevemente un problema con el que nos encontramos en dicho cálculo.

[p. 19] Los experimentos sobre los fenómenos de los rayos X sugieren que no sólo la emisión y la absorción de la radiación no pueden tratarse con la ayuda de la electrodinámica ordinaria, sino que tampoco se puede obtener el resultado correcto de una colisión entre dos electrones, de los cuales uno está enlazado en un átomo. Tal vez esto se vea más claramente en algunos cálculos muy instructivos sobre la energía de las partículas β emitidas por sustancias radiactivas, recientemente publicadas por Rutherford‡. Estos cálculos sugieren fuertemente que un electrón de gran velocidad al pasar a través de un átomo y colisionar con los electrones unidos perderá energía en un número finito de cuantos. Como se observa inmediatamente, esto es muy diferente de lo que podríamos esperar si el resultado de las colisiones estuviera regido por las leyes mecánicas usuales. El fracaso

*Comparar con, J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, XXIII, p. 456, (1912).

‡E. Rutherford, *Phil. Mag.*, XXIV, pp. 453 & 893, (1912).

de la mecánica clásica en resolver un problema de este tipo también podría esperarse de antemano por la ausencia de algo así como una equipartición de energía cinética entre electrones libres y electrones unidos a átomos. Sin embargo, desde el punto de vista de los estados "mecánicos", vemos que la siguiente suposición, que está de acuerdo con la analogía anterior, podría ser capaz de explicar el resultado del cálculo de Rutherford y la ausencia de equipartición de energía cinética: dos electrones en colisión, unidos o libres, estarán, tanto antes de la colisión como después de la misma, en estados mecánicos. Obviamente, la introducción de tal suposición no haría necesaria ninguna alteración en el tratamiento clásico de una colisión entre dos partículas libres. Pero, considerando una colisión entre un electrón libre y uno unido, se seguiría que, por la colisión, el electrón unido no podría adquirir una cantidad de energía menor que la diferencia en energía correspondiente a dos estados estacionarios sucesivos y, en consecuencia, que el electrón libre que colisiona con él, no podía perder una cantidad de energía menor.

El carácter preliminar e hipotético de las consideraciones anteriores no necesita ser enfatizado. La intención, sin embargo, ha sido mostrar que la generalización de la teoría de los estados estacionarios esbozada, posiblemente pueda proporcionar una base simple para representar una serie de hechos experimentales que no pueden explicarse con la ayuda de la electrodinámica ordinaria y que los supuestos utilizados no parecen ser inconsistentes con los resultados de los experimentos sobre fenómenos sobre los cuales la Dinámica clásica y la teoría ondulatoria de la luz han dado una explicación satisfactoria.

[p. 20]

§ 5. *El estado permanente de un Sistema Atómico.*

Ahora volveremos al objeto principal de este documento: la discusión del estado "permanente" de un sistema que consiste en un núcleo y electrones vinculados. Para un sistema que consiste en un núcleo y un electrón que gira alrededor de él, este estado, según lo anterior, está determinado por la condición de que el momento angular del electrón alrededor del núcleo sea igual a $h/2\pi$

En la teoría expuesta en este artículo, el único átomo neutro que contiene un solo electrón es el átomo de hidrógeno. El estado permanente de este átomo debe corresponder a los valores de a y ω calculados en la página 5. Desafortunadamente, sabemos muy poco del comportamiento de los átomos de hidrógeno debido a la pequeña disociación de las moléculas de hidrógeno a temperaturas normales. Para obtener una comparación más cercana con los experimentos, es necesario considerar sistemas más complicados.

Teniendo en cuenta los sistemas en los que hay más electrones que están ligados a un núcleo positivo, una configuración de los electrones que se presenta como un estado permanente, es aquella en la que los electrones están dispuestos en un anillo alrededor del núcleo. En la discusión de este problema sobre la base de la electrodinámica ordinaria, nos encontramos, aparte de la cuestión de la radiación de energía, con nuevas dificultades debido a la cuestión de la estabilidad del anillo. Sin considerar por un momento esta última dificultad, primero consideraremos las dimensiones y la frecuencia de los sistemas en relación con la teoría de la radiación de Planck.

Consideremos un anillo que consiste en n electrones que giran alrededor de un núcleo de carga E , estando los electrones dispuestos a intervalos angulares iguales alrededor de la circunferencia de un círculo de radio a .

La energía potencial total del sistema, que consiste en los electrones y el núcleo, es

$$P = -\frac{ne}{a}(E - es_n)$$

donde

$$s_n = \frac{1}{4} \sum_{s=1}^{s=n-1} \operatorname{csc} \frac{s\pi}{n}$$

Para la fuerza radial ejercida sobre un electrón por el núcleo y los otros electrones obtenemos

$$F = -\frac{1}{n} \frac{dP}{da} (E - es_n)$$

[p. 21] Denotando la energía cinética de un electrón mediante T y descuidando las fuerzas electromagnéticas debidas al movimiento de los electrones (ver Parte II), obtenemos, poniendo la fuerza centrífuga sobre un electrón igual a la fuerza radial,

$$\frac{2T}{a} = \frac{e}{a^2} (E - es_n)$$

$$T = \frac{e}{2a} (E - es_n)$$

A partir de esto obtenemos la frecuencia de revolución

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e(E - es_n)}{ma^3}}$$

La cantidad total de energía W transferida al sistema necesaria para llevar a los electrones a distancias infinitas entre sí y del núcleo es

$$W = -P - nT = \frac{ne}{2a} (E - es_n) = nT .$$

igual a la energía cinética total de los electrones.

Vemos que la única diferencia en la fórmula anterior y las que se mantienen para el movimiento de un solo electrón en una órbita circular alrededor de un núcleo, es el intercambio de E por $E - es_n$. También se ve inmediatamente que, correspondiendo al movimiento de un electrón en una órbita elíptica alrededor de un núcleo, habrá un movimiento de los n electrones en el que cada uno gira en

una órbita elíptica con el núcleo en el foco, y los n electrones en cualquier momento se sitúan a intervalos angulares iguales en un círculo, con el núcleo como el centro. Para este movimiento, el eje mayor y la frecuencia de la órbita de los electrones individuales estarán dados por las expresiones (1) de la página 3 si se reemplaza E por $E - es_n$ y W por W/n . Supongamos ahora que el sistema de n electrones que giran en un anillo alrededor de un núcleo se forma de manera análoga al supuesto para un solo electrón que gira alrededor de un núcleo. Por lo tanto, se asumirá que los electrones, antes de ligarse al núcleo, están a una gran distancia de este último y no poseen velocidades sensibles, además que durante la unión se emite una radiación homogénea. Como en el caso de un solo electrón, aquí tenemos que la cantidad total de energía emitida durante la formación del sistema es igual a la energía cinética final de los electrones. Si ahora suponemos que durante la [p. 22] formación del sistema, en todo momento, los electrones están situados a intervalos angulares regulares sobre una circunferencia con el núcleo en el centro, a partir de la analogía con las consideraciones de la página 5, podemos asumir la existencia de una serie de configuraciones estacionarias en las que la energía cinética por electrón es igual a $\tau h\omega/2$, donde τ es un número entero, h la constante de Planck y ω la frecuencia de revolución. La configuración en la que la mayor cantidad de energía se emite es, como antes, aquella para la cual $\tau = 1$. Esta configuración la asumiremos como un estado permanente del sistema si en este estado los electrones están dispuestos en un solo anillo. En cuanto al caso de un solo electrón, obtenemos que el momento angular es igual a $h/2\pi$.

Puede observarse que, en lugar de considerar los electrones individuales, podríamos haber considerado el anillo como una entidad. Sin embargo, esto llevaría al mismo resultado, ya que en este caso la frecuencia de revolución ω será reemplazada por la frecuencia $n\omega$ de la radiación de todo el anillo calculada a partir de la electrodinámica ordinaria y T por la energía cinética total nT .

Puede haber muchos otros estados estacionarios correspondientes a otras maneras de formar el sistema. El supuesto de la existencia de tales estados parece necesario para dar cuenta de los espectros de líneas de sistemas que contienen más de un electrón (página 11). Esto también se sugiere, por la teoría de Nicholson mencionada en la página 6, a la que volveremos en un momento. Sin embargo, hasta dónde he podido ver, la consideración de los espectros no da ninguna indicación acerca de la existencia de estados estacionarios en los que todos los electrones están dispuestos en un anillo y que corresponden a valores mayores de la energía total emitida que el que nosotros antes hemos considerado como siendo el estado permanente.

Además, puede haber configuraciones estacionarias de un sistema de n electrones y un núcleo de carga E en el que los electrones no están dispuestos en un solo anillo. Sin embargo, la cuestión de la existencia de tales configuraciones estacionarias no es esencial para nuestra determinación del estado permanente, siempre y cuando asumamos que los electrones en este estado del sistema están dispuestos en un solo anillo. Los sistemas correspondientes a configuraciones más complicadas se tratarán en la página 24.

Usando la relación $T = h\omega/2$ encontramos, con la ayuda de las expresiones de más arriba para T y ω , los valores para a y ω correspondientes al [p. 23] estado permanente del sistema, que sólo difieren de los dados por las ecuaciones (3) de la página 5, al cambiar E por $E - es_n$.

La cuestión de la estabilidad de un anillo de electrones girando alrededor de una carga positiva fue discutida con gran detalle por Sir J. J. Thomson*. Nicholson† hizo una adaptación del análisis de Thomson para el caso aquí considerado de un anillo que gira alrededor de un núcleo de dimensiones lineales insignificantemente pequeñas. La investigación del problema en cuestión se divide naturalmente en dos partes: una relacionada con la estabilidad de los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo y una relativa a los desplazamientos perpendiculares a este plano. Como muestran los cálculos de Nicholson, la respuesta a la cuestión de la estabilidad difiere mucho en los dos casos en cuestión. Mientras que el anillo para los desplazamientos del último tipo son, en general, estables, si el número de electrones no es grande; en ningún caso los desplazamientos de los electrones del anillo del primer tipo son considerados estables por Nicholson.

Sin embargo, según el punto de vista adoptado en este trabajo, la cuestión de la estabilidad para los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo está más íntimamente relacionada con la cuestión del mecanismo de unión de los electrones, y como este mecanismo no puede ser tratado sobre la base de la dinámica ordinaria. La hipótesis que utilizaremos a continuación es que la estabilidad de un anillo de electrones que gira alrededor de un núcleo está asegurada a través de la condición anterior de la constancia universal del momento angular, junto con la condición adicional de que la configuración más estable de las partículas es aquella en cuya formación se emite la mayor cantidad de energía. Con respecto a la cuestión de estabilidad para un desplazamiento de los electrones en dirección perpendicular al plano del anillo, se mostrará que esta hipótesis es equivalente a la que se ha utilizado en cálculos mecánicos ordinarios.

Volviendo a la teoría de Nicholson sobre el origen de las líneas observadas en el espectro de la corona solar, veremos ahora que las dificultades mencionadas en la pág. 7, puede ser sólo formales. En primer lugar, desde el punto de vista considerado anteriormente, la objeción en cuanto a la inestabilidad de los sistemas para los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo puede no ser válida. Además, la objeción en cuanto a la emisión de la radiación mediante cuantos no tendrá referencia a los cálculos en cuestión, si asumimos que en el espectro coronal no estamos tratando con una verdadera emisión sino solo con una dispersión de radiación. Este supuesto parece probable si consideramos las [p. 24] condiciones en que se encuentra el cuerpo celeste en cuestión; ya que, debido a la enorme rarefacción de la materia, puede haber comparativamente pocas colisiones para perturbar los estados estacionarios y causar una verdadera emisión de luz correspondiente a la transición entre diferentes estados estacionarios. Por otra parte, en la corona solar habrá una intensa iluminación con luz de todas las frecuencias que puede excitar las vibraciones naturales de los sistemas en los diferentes estados estacionarios. Si la suposición anterior es correcta, entendemos de inmediato la forma completamente diferente de las leyes que conectan las líneas discutidas por Nicholson y las que conectan los espectros de líneas comunes considerados en este documento.

Procediendo a considerar sistemas de una constitución más complicada, haremos uso del siguiente teorema, que puede comprobarse de manera muy simple: —

*Loc. cit.

†Loc. cit.

"En todo sistema que consta de electrones y núcleos positivos, en el que los núcleos están en reposo y los electrones se mueven en órbitas circulares con una velocidad pequeña en comparación con la velocidad de la luz, la energía cinética será numéricamente igual a la mitad de la energía potencial".

Con la ayuda de este teorema obtenemos, — como en los casos anteriores de un solo electrón o de un anillo que gira alrededor de un núcleo, — que la cantidad total de energía emitida, por la formación de los sistemas a partir de una configuración en la que las distancias que separan a las partículas son infinitamente grandes y en las que las partículas no tienen velocidades relativas entre sí, es igual a la energía cinética de los electrones en su configuración final. La analogía con el caso de un solo anillo, nos hace suponer que, para cualquier configuración de equilibrio, existirá una serie de configuraciones estacionarias del sistema que son geoméricamente similares y en las que la energía cinética de cada electrón es igual a la frecuencia de revolución. multiplicado por $\tau h/2$ donde τ es un número entero y h la constante de Planck.

En cualquiera de tales series de configuraciones estacionarias, la correspondiente a la mayor cantidad de energía emitida será aquella en la que τ para cada electrón es igual a 1. Considerando que la relación de energía cinética a frecuencia para una partícula que gira en una órbita circular es igual a τ veces el momento angular alrededor del centro de la órbita, esto nos lleva a la siguiente generalización simple de las hipótesis mencionadas en las páginas 15 y 22. "*En todo sistema molecular consistente en núcleos positivos y electrones, sistemas en los que los núcleos están en reposo relativo entre sí y los electrones se mueven en órbitas circulares, el momento angular de [p. 25] cada electrón alrededor del centro de su órbita — en el estado permanente del sistema — es igual a $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck*"*.

En analogía con las consideraciones de la página 23, asumiremos que una configuración que satisface esta condición es estable si: la energía total del sistema es menor que la de cualquier configuración vecina que satisfaga la misma condición para el momento angular de los electrones.

Como se mencionó en la introducción, la hipótesis anterior se usará en la próxima comunicación como base para una teoría de la constitución de átomos y moléculas. Se mostrará que conduce a resultados que parecen estar en conformidad con los experimentos en varios fenómenos diferentes.

El fundamento de la hipótesis se ha buscado enteramente en su relación con la teoría de la radiación de Planck; Con la ayuda de consideraciones que daremos más adelante, se intentará arrojar algo más de luz sobre su fundamento desde otro punto de vista.

5 de abril de 1913.

* En las consideraciones que llevaron a esta hipótesis, hemos supuesto que la velocidad de los electrones es pequeña comparada con la velocidad de la luz. Los límites de validez de esta suposición serán discutidos en la Parte II.

ON THE CONSTITUTION OF ATOMS AND MOLECULES

By. N. Bohr, Dr. Phil., Copenhagen*

Parte II. Sistemas que contienen un solo electrón. [p.476]

§ 1. Suposiciones generales

Siguiendo a la teoría de Rutherford, supondremos que los átomos de un elemento, consisten en un núcleo cargado positivamente, rodeado por un grupo de electrones. El núcleo es el asiento de la parte esencial de la masa del átomo y sus dimensiones lineales son excesivamente pequeñas comparadas con las distancias que lo separan de los electrones en el grupo que lo rodea.

Como en el artículo anterior, supondremos que el grupo de electrones está formado por la unión sucesiva de los electrones con el núcleo, estando inicialmente casi en reposo, al mismo tiempo que la energía es irradiada al exterior del átomo. Esto continuará hasta que, cuando la carga negativa total en los electrones enlazados sea numéricamente igual a la carga positiva en el núcleo, el sistema sea neutral y ya no podrá ejercer fuerzas sensibles sobre electrones a una gran distancia del núcleo comparada con las dimensiones de las órbitas de los electrones enlazados. Podemos considerar la formación de helio a partir de un rayo α como un ejemplo observado [p. 477] de un proceso de este tipo, y una partícula, en esta representación, es idéntica a la del núcleo de un átomo de helio.

Debido a las pequeñas dimensiones del núcleo, su estructura interna no tendrá una influencia sensible en la constitución del grupo de electrones y, por lo tanto, no tendrá ningún efecto en las propiedades físicas y químicas ordinarias del átomo. En esta teoría, las propiedades últimas dependerán completamente de la carga total y la masa del núcleo; La estructura interna del núcleo solo influirá en los fenómenos de la radiactividad.

A partir del resultado de experimentos sobre la dispersión con ángulos grandes de los rayos- α , Rutherford** encontró, en el núcleo de un átomo, una carga eléctrica correspondiente a una cantidad de electrones aproximadamente igual a la mitad del peso atómico del elemento. Este resultado, también parece estar de acuerdo con la cantidad de electrones por átomo calculada a partir de experimentos de dispersión de las radiaciones de Röntgen†. Toda la evidencia experimental apoya la hipótesis‡ de que el número real de electrones en un átomo neutro, con algunas excepciones, es igual al número que indica la posición del elemento correspondiente en la serie de elementos dispuestos en el orden que aumentar el peso atómico. Por ejemplo, en esta representación, el átomo de oxígeno, que es el octavo elemento de la serie, tiene ocho electrones y un núcleo que lleva ocho cargas unitarias.

Supondremos que los electrones están dispuestos a intervalos angulares iguales en anillos coaxiales que giran alrededor del núcleo. Para determinar la frecuencia y las dimensiones de los

*Comunicado por el Prof. E. Rutherford, F.R.S.

** Ver también Geiger y Marsden, *Phil. Mag.*, XXV, p. 604, (1913).

†Ver C. G. Barkla, *Phil. Mag.*, XXI, p. 648, (1911).

‡A. v. d. Broek, *Phys. Zeitschr.*, XIV, p. 32, (1913).

anillos usaremos la hipótesis principal del primer artículo, a saber: que en el estado permanente de un átomo, el momento angular de cada electrón alrededor del centro de su órbita es igual al valor universal $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck.

Tomaremos como condición de estabilidad, que la energía total del sistema en la configuración en cuestión es menor que en cualquier configuración vecina que satisfaga la misma condición del momento angular de los electrones.

Si se conoce la carga en el núcleo y el número de electrones en los diferentes anillos, la condición con respecto al momento angular de los electrones, como se muestra en la § 2, determinará completamente la configuración del sistema, es decir, la frecuencia de revolución y las dimensiones lineales de los anillos. Sin embargo, correspondiendo a diferentes [p. 478] distribuciones de los electrones en los anillos, habrá, en general, más de una configuración que satisfará la condición del momento angular junto con la condición de estabilidad.

En las secciones § 3 y § 4 se mostrará que, la representación general de la formación de los átomos, nos llevan a indicaciones de la disposición de los electrones en los anillos que son consistentes con los sugeridos por las propiedades químicas del elemento correspondiente.

En la § 5 se mostrará que es posible, a partir de la teoría, calcular la velocidad mínima necesaria para que los rayos catódicos puedan producir la radiación de Röntgen característica del elemento, y que este cálculo coincide, aproximadamente, con los valores experimentales.

En la § 6, se considerarán brevemente los fenómenos de la radiactividad en relación con la teoría.

§ 2. Configuración y estabilidad de los sistemas.

Consideremos un electrón de carga e y masa m que se mueve en una órbita circular de radio a con una velocidad v , pequeña en comparación con la velocidad de la luz. Denotemos la fuerza radial que actúa sobre los electrones por $\frac{e^2}{a^2}F$; F dependerá en general de a . La condición de equilibrio dinámico da

$$\frac{mv^2}{a} = \frac{e^2}{a^2}F$$

Introduciendo la condición de la constancia universal del momento angular del electrón tenemos

$$mva = \frac{h}{2\pi}$$

de estas dos condiciones obtenemos

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m F} \quad \text{y} \quad v = \frac{2\pi e^2}{h} F, \quad (1)$$

y, en consecuencia, la frecuencia de revolución ω

$$\omega = \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} F^2 \quad (2)$$

Si se conoce F , las dimensiones y frecuencia de la órbita correspondiente está determinada simplemente por (1) y (2). [p.479] Para un anillo de n electrones que giran alrededor de un núcleo de carga Ne tenemos (Conf. Parte I, p. 20)

$$F = N - s_n, \text{ donde } s_n = \frac{1}{4} \sum_{s=1}^{s=n-1} \text{csc} \frac{s\pi}{n}$$

Los valores para s_n desde $n = 1$ hasta $n = 16$ se dan en la Tabla de la página 482.

Para sistemas que consisten en núcleos y electrones en los que los primeros están en reposo y los últimos se mueven en órbitas circulares con una velocidad pequeña en comparación con la velocidad de la luz, hemos demostrado (ver Parte I, p. 24) que la energía cinética total de los electrones son iguales a la cantidad total de energía emitida durante la formación del sistema desde una configuración original en la que todas las partículas están en reposo y a infinitas distancias entre sí. Denotando esta cantidad de energía por W , consecuentemente obtenemos

$$W = \sum \frac{m}{2} v^2 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \sum F^2 \quad (3)$$

Poniendo en (1), (2) y (3) $e = 4,7 \times 10^{-10}$; $e/m = 5,31 \times 10^{17}$ y $h = 6,5 \times 10^{-27}$ tenemos

$$\left. \begin{aligned} a &= 0,55 \times 10^{-8} F^{-1}, v = 2,1 \times 10^8 F, \omega = 6,2 \times 10^{15} F^2 \\ &\text{y} \quad W = 2,0 \times 10^{-11} \sum F^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Hemos despreciado las fuerzas magnéticas debidas al movimiento de los electrones y al igual que en la Parte I supusimos que las velocidades de las partículas son pequeñas en comparación con la velocidad de la luz. Los cálculos anteriores muestran que para que esto se mantenga, F debe ser pequeño en comparación con 150. Como se verá, esta última condición se cumplirá para todos los electrones en los átomos de elementos de bajo peso atómico y para una gran parte de los electrones presentes en los átomos de los otros elementos.

Si la velocidad de los electrones no es pequeña en comparación con la velocidad de la luz, [p. 480] la constancia del momento angular ya no implica una relación constante entre la energía y la frecuencia de revolución. Por lo tanto, sin introducir nuevos supuestos, en este caso no podemos determinar la configuración de los sistemas sobre la base de las consideraciones de la Parte I. Las

consideraciones dadas más adelante sugieren, sin embargo, que la constancia del momento angular es la condición principal. Aplicando esta condición para velocidades que no son pequeñas en comparación con la velocidad de la luz, obtenemos la misma expresión para v que la dada por (1), mientras que la cantidad m en las expresiones para a y ω se reemplaza por $\frac{m}{\sqrt{(1-v^2/c^2)}}$ y en la expresión para W por

$$m \times 2 \frac{c^2}{v^2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

Como se ha indicado en la Parte I., un cálculo basado en la mecánica ordinaria da como resultado que, en general, un anillo de electrones que gira alrededor de un núcleo positivo es inestable para los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo. Para evadir esta dificultad, hemos asumido que los principios ordinarios de la mecánica no se pueden usar en la discusión del problema en cuestión, como tampoco en la discusión del problema conectado del mecanismo de unión de los electrones. También hemos asumido que la estabilidad para tales desplazamientos se asegura a través de la introducción de la hipótesis de la constancia universal del momento angular de los electrones.

Esta última suposición se incluye, en la § 1, como condición de estabilidad. Considere un anillo de electrones que gira alrededor de un núcleo, suponga que el sistema se encuentra en equilibrio dinámico y que el radio del anillo es a_0 , la velocidad de los electrones es v_0 , la energía cinética total es T_0 y la energía potencial es P_0 . Como se ha mostrado en la Parte I. (página 21) tenemos $P_0 = -2T_0$. Luego, considere una configuración del sistema en la cual los electrones, bajo la influencia de fuerzas externas, giran con el mismo momento angular alrededor del núcleo en un anillo de radio $a = \alpha a_0$. En este caso tenemos $P = \frac{1}{\alpha} P_0$, y debido a la uniformidad del momento angular $v = \frac{1}{\alpha} v_0$ y $T = \frac{1}{\alpha^2} T_0$. Usando la relación $P_0 = -2T_0$, obtenemos

$$P + T = \frac{1}{\alpha} P_0 + \frac{1}{\alpha^2} T_0 = P_0 + T_0 + T_0 \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^2$$

Vemos que la energía total de la nueva configuración es mayor que la de la original. Por consiguiente, de acuerdo con la condición de estabilidad dada en la § 1, el sistema es estable para el desplazamiento considerado. A este respecto, se puede observar que en la Parte I, hemos asumido que la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por los sistemas no puede determinarse a partir de las frecuencias de vibración de los electrones en el plano de las órbitas, calculada con la ayuda de Mecánica ordinaria. [p. 481] Por el contrario, hemos asumido que la frecuencia de la radiación está determinada por la condición $h\nu = E$, donde ν es la frecuencia, h la constante de Planck y E la diferencia de la energía correspondiente a dos estados estacionarios diferentes del sistema.

Al considerar la estabilidad de un anillo de electrones que giran alrededor de un núcleo cuando los desplazamientos de los electrones son perpendiculares al plano del anillo, imagine una

configuración del sistema en el que los electrones se desplazan mediante $\delta z_1, \delta z_2, \dots, \delta z_n$, respectivamente, y supongamos que los electrones, bajo la influencia de fuerzas externas, giran en órbitas circulares paralelas al plano original con los mismos radios y el mismo momento angular que antes, alrededor del eje del sistema. La energía cinética no se altera por el desplazamiento, y despreciando las potencias de las cantidades $\delta z_1, \delta z_2, \dots, \delta z_n$, más altas que las segundas, el aumento de la energía potencial del sistema viene dado por

$$\frac{1}{2} \frac{e^2}{a^3} N \sum (\delta z)^2 - \frac{1}{32} \frac{e^2}{a^3} \sum \sum \left| \csc^3 \frac{\pi(r-s)}{n} \right| (\delta z_r - \delta z_s)^2,$$

donde a es el radio del anillo Ne la carga del núcleo y n el número de electrones. De acuerdo con las condición de estabilidad dada en la §1, el sistema es estable para el desplazamiento considerado si la expresión anterior es positiva para valores arbitrarios de $\delta z_1, \delta z_2, \dots, \delta z_n$. Mediante un simple cálculo se puede demostrar que la última condición es equivalente a la condición

$$N > p_{n,0} - p_{n,m}, \quad (5)$$

donde m designa al número entero (menor que n) para el cual

$$p_{n,k} = \frac{1}{8} \sum_{s=1}^{s=n-1} \cos 2ks \frac{s\pi}{n} \csc^3 \frac{s\pi}{n}$$

tiene el valor más pequeño. Esta condición es idéntica a la condición de estabilidad para los desplazamientos de los electrones, perpendiculares al plano del anillo, deducida con la ayuda de consideraciones mecánicas comunes.*

Se obtiene una ilustración sugestiva imaginando que los desplazamientos considerados se producen por el efecto de fuerzas externas que actúan sobre los electrones en una dirección paralela al eje del anillo. Si los desplazamientos se producen de forma infinitamente lenta, el movimiento de los electrones será, en cualquier momento, paralelo al plano original del anillo, y el momento angular de cada uno de los electrones [p. 482] alrededor del centro de su órbita será obviamente igual a su valor original; el aumento en la energía potencial del sistema será igual al trabajo realizado por las fuerzas exteriores durante los desplazamientos. A partir de tales consideraciones, podemos suponer que la mecánica ordinaria se puede utilizar para calcular las vibraciones de los electrones perpendiculares al plano del anillo, al contrario de las vibraciones en el plano del anillo. Este supuesto está respaldado por el aparente acuerdo con las observaciones obtenidas por Nicholson en su teoría del origen de las líneas en los espectros de la corona solar y las nebulosas estelares (ver Parte I. pp. 6 y 23). Además, se demostrará más adelante que el supuesto parece estar de acuerdo con los experimentos de dispersión.

La siguiente Tabla da los valores de s_n y $p_{n,0} - p_{n,m}$ desde $n = 1$ hasta $n = 16$.

*Cf. J. W. Nicholson, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.*, 72, p. 52, (1912).

n	$S_n,$	$P_{n,0} - P_{n,m}$	$n,$	$S_n,$	$P_{n,0} - P_{n,m}$
1	0	0	9	3,328	13,14
2	0,25	0,25	10	3,863	18,13
3	0,577	0,58	11	4,416	23,60
4	0,957	1,41	12	4,984	30,80
5	1,377	2,43	13	5,565	38,57
6	1,828	4,25	14	6,159	48,38
7	2,305	6,35	15	6,764	58,83
8	2,805	9,56	16	7,379	71,65

En la tabla, vemos que el número de electrones que pueden girar en un solo anillo alrededor de un núcleo de carga Ne aumenta sólo muy lentamente ya que al aumentar N desde $N = 20$, el valor máximo es $n = 10$; para $N = 40$, $n = 13$; para $N = 60$, $n = 15$. Vemos, además, que un anillo de n electrones no puede girar en un solo anillo alrededor de un núcleo de carga ne a menos que $n < 8$.

En lo anterior, hemos supuesto que los electrones se mueven bajo la influencia de una fuerza radial estacionaria y que sus órbitas son exactamente circulares. La primera condición no se cumplirá si consideramos un sistema que contiene varios anillos de electrones que giran con diferentes frecuencias. Sin embargo, si la distancia entre los anillos no es pequeña en comparación con sus radios, y si la relación entre sus frecuencias no es cercana a la unidad, la desviación de las órbitas circulares puede ser muy pequeña y el movimiento de los electrones, en una aproximación cercana, puede ser idéntico al obtenido suponiendo que, en los electrones, la carga se distribuye uniformemente a lo largo de la circunferencia de los anillos. Si la relación entre los radios de los anillos no es cercana a la unidad, [p. 483] las condiciones de estabilidad obtenidas mediante este supuesto también pueden considerarse suficientes

En la § 1 hemos asumido que los electrones en los átomos giran en anillos coaxiales. El cálculo indica que solo en el caso de los sistemas que contienen un gran número de electrones, los planos de los anillos se separarán; En el caso de sistemas que contienen un número moderado de electrones, todos los anillos estarán situados en un solo plano a través del núcleo. Por lo tanto, atendiendo a razones de brevedad, aquí solo consideraremos este último caso.

Consideremos una carga eléctrica E distribuida uniformemente a lo largo de la circunferencia de un círculo de radio a .

En un punto distante z del plano del anillo, y a una distancia r del eje del anillo, el potencial electrostático viene dado por

$$U = -\frac{1}{\pi} E \int_0^\pi \frac{d\vartheta}{\sqrt{(a^2 + r^2 + z^2 - 2ar \cos \vartheta)}}$$

Colocando en esta expresión $z = 0$ y $r/a = \tan^2 \alpha$ y usando la notación

$$K(\alpha) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{\sqrt{(1 - \sin^2 \alpha \cos^2 \vartheta)}}$$

encontramos que la fuerza radial ejercida sobre un electrón en un punto del plano del anillo es

$$e \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{Ee}{r^2} Q(\alpha)$$

donde

$$R(\alpha) = \frac{2}{\pi} \sin^6 \alpha [K(2\alpha) + \tan(2\alpha)K'(2\alpha)]$$

En la página 485 se muestra una breve Tabla de las funciones $Q(\alpha)$ y $R(\alpha)$.

Luego considere un sistema consistente en un número de anillos concéntricos [p. 484] de electrones que giran en el mismo plano alrededor de un núcleo cuya carga es Ne . Sean $a_1, a_2, \dots, a_n, \dots$ y los números de electrones en los diferentes anillos $n_1, n_2, \dots, n_n, \dots$

Poniendo $\frac{a_r}{a_s} = \tan^2(\alpha_{r,s})$ tenemos, para la fuerza radial que actúa sobre un electrón en el anillo r -ésimo, $\frac{e^2}{a_r^2} F_r$, donde

$$F_r = N - s_n - \sum n_s Q(\alpha_{r,s})$$

La sumatoria se debe considerar sobre todos los anillos excepto el considerado.

Si conocemos la distribución de los electrones en los diferentes anillos, a partir de la relación (1) de la página 478, podemos, con la ayuda de lo anterior, determinar a_1, a_2, \dots . El cálculo se puede realizar por aproximaciones sucesivas, a partir de un conjunto de valores para las α , y a partir de ellos calcular las F y luego volviendo a determinar las α por la relación (1) que da $F / F_r = a_r/a_s = \tan^2(\alpha_{r,s})$, y así sucesivamente.

Como en el caso de un solo anillo, se supone que los sistemas son estables para los desplazamientos de los electrones en el plano de sus órbitas. En un cálculo como el de la página 480, la interacción de los anillos debe tomarse estrictamente en cuenta. Esta interacción implicará que las cantidades F no sean constantes, como para el caso de un solo anillo que gira alrededor de un núcleo, sino que variará con los radios de los anillos. Sin embargo la variación de F , si la relación entre los radios de los anillos no está muy cerca de la unidad, será demasiado pequeña para influir en el resultado del cálculo.

Teniendo en cuenta la estabilidad de los sistemas para un desplazamiento de los electrones en forma perpendicular al plano de los anillos, es necesario distinguir entre los desplazamientos en los que los centros de gravedad de los electrones en los anillos individuales no se alteran, y los desplazamientos en los que todos los electrones dentro del mismo anillo se desplazan en la misma dirección. La condición de estabilidad para los desplazamientos del primer tipo, está dada por la condición (5) en la página 481, si para cada anillo reemplazamos N por una cantidad G_r , determinada por la condición de que $\frac{e^2}{a_r^3} G_r \delta_z$ sea igual a la componente perpendicular al plano del anillo de la fuerza debida al núcleo y a los electrones de los otros anillos que han provocado un pequeño desplazamiento δ_z . Usando la misma notación que antes, encontramos

$$G_r = N - \sum n_s R(\alpha_{r,s})$$

[p. 485] Si todos los electrones de uno de los anillos, se desplazan en la misma dirección por la ayuda de fuerzas externas, el desplazamiento producirá desplazamientos correspondientes de los electrones en los otros anillos. Y esta interacción influirá en la estabilidad del sistema. Por ejemplo, consideremos un sistema de m anillos concéntricos que giran en un plano alrededor de un núcleo de carga Ne , y supongamos que los electrones en los diferentes anillos están desplazados perpendicularmente a los respectivos planos por $\delta z_1, \delta z_2, \dots, \delta z_m$. Con la notación anterior, el aumento de la energía potencial del sistema viene dado por

$$\frac{1}{2} N \sum n_r \frac{e^2}{a_n^3} (\delta z_r)^2 - \frac{1}{4} \sum \sum n_r n_s \frac{e^2}{a_r^3} R(\alpha_{r,s}) (\delta z_r - \delta z_s)^2 .$$

La condición de estabilidad es que esta expresión sea positiva para valores arbitrarios de $\delta z_1, \delta z_2, \dots, \delta z_m$. Esta condición se puede resolver simplemente de la manera habitual. No tiene una influencia sensible en comparación con la condición de estabilidad de los desplazamientos considerados anteriormente, excepto en los casos en que el sistema contiene varios anillos de pocos electrones.

La siguiente tabla, que contiene los valores de $Q(\alpha)$ y $R(\alpha)$ para cada cinco grados desde $\alpha = 20^\circ$ hasta $\alpha = 70^\circ$, ofrece una estimación del orden de magnitud de estas funciones

α	$\tan^2 \alpha$	$Q(\alpha)$	$R(\alpha)$
20	0,132	0,001	0,002
25	0,217	0,005	0,011
30	0,333	0,021	0,048
35	0,490	0,080	0,217
40	0,704	0,373	1,549
45	1,000
50	1,420	1,708	4,438
55	2,040	1,233	1,869
60	3,000	1,093	1,301
65	4,599	1,037	1,115
70	7,548	1,013	1,041

$\tan^2\alpha$ indica la relación entre los radios de los anillos [$\tan^2(\alpha_{r,s}) = a_r/a_s$]. Los valores de $Q(a)$ muestran que, a menos que la proporción de los radios de los anillos sea casi unitaria, el efecto de los anillos externos sobre las dimensiones de los anillos internos es muy pequeño, y que el efecto correspondiente de los anillos internos [p. 486] sobre los externos es neutralizar, aproximadamente, el efecto de una parte de la carga nuclear correspondiente al número de electrones en el anillo. Los valores de $R(\alpha)$ muestran que el efecto de los anillos externos sobre la estabilidad de los internos, — si bien mayor que el efecto sobre las dimensiones, — es pequeño pero, a menos que la relación entre los radios sea muy grande, el efecto de los anillos internos sobre la estabilidad de los externos es considerablemente mayor que el que neutraliza una parte correspondiente a la carga del núcleo.

El número máximo de electrones que puede contener el anillo más interno sin ser inestable es aproximadamente igual al calculado en la página 482 para un solo anillo que gira alrededor de un núcleo. Sin embargo, para los anillos externos, obtenemos números considerablemente más pequeños que los determinados por la condición (5) si reemplazamos Ne por la carga total en el núcleo más la de los electrones de los anillos internos.

Si un sistema de anillos gira alrededor de un núcleo en un solo plano es estable para pequeños desplazamientos de los electrones perpendiculares a este plano. Pero, si no todos los anillos están situados en el mismo plano, en general, no habrá configuraciones estables para esos anillos que satisfagan la condición de la constancia del momento angular de los electrones. Se produce una excepción en el caso específico de dos anillos que contengan números iguales de electrones; en este caso, la configuración puede ser estable si los dos anillos tienen radios iguales y giran en planos paralelos a distancias iguales del núcleo y los electrones de un anillo están situados justo frente a los intervalos que median entre los electrones del otro anillo. Sin embargo, esta última configuración, sería inestable en el caso en que fuera estable una configuración en la que todos los electrones de ambos anillos estuvieran dispuestos en un solo anillo.

§ 3. Constitución de los átomos que contienen muy pocos electrones.

Como se ha indicado en el § 1, la condición de la constancia universal del momento angular de los electrones, junto con la condición de estabilidad, en la mayoría de los casos no es suficiente para determinar completamente la constitución del sistema. Sin embargo, a partir de la idea general sobre la formación de átomos, y haciendo uso del conocimiento de las propiedades de los elementos correspondientes, en esta sección y en la siguiente, se intentará obtener indicaciones de qué configuraciones de los electrones pueden esperarse que ocurran en los átomos. En estas consideraciones, asumiremos que el número de electrones en el átomo es igual al número que indica la posición del elemento correspondiente en la serie de elementos dispuestos en orden de pesos atómicos crecientes. [p. 487] Se supondrá que las excepciones a esta regla solo ocurrirán en los lugares de la serie de los elementos donde se observan desviaciones de la ley periódica de las propiedades químicas de los elementos. Para mostrar claramente los principios utilizados, primero consideraremos con algún detalle los átomos que contienen muy pocos electrones.

En aras de la brevedad, representaremos mediante el símbolo $N(n_1, n_2, \dots)$ a un sistema plano de anillos de electrones que giran alrededor de un núcleo cuya carga es Ne , satisfaciendo la condición del momento angular de los electrones con la aproximación usada en la § 2. n_1, n_2, \dots ,

son los números de los electrones en los anillos contados desde el interior. Mediante a_1, a_2, \dots , y $\omega_1, \omega_2, \dots$, denotaremos los radios y las frecuencias de los anillos tomados en el mismo orden. La cantidad de energía W emitida por la formación del sistema se denotará, simplemente, por $W[N(n_1, n_2, \dots)]$.

$$N = 1.$$

Hidrógeno.

En la Parte I, hemos considerado la unión entre un electrón y un núcleo positivo de carga e y hemos mostrado que es posible vincularlo al espectro de Balmer para el hidrógeno sobre la suposición de la existencia de una serie de estados estacionarios en los cuales el momento angular del electrón alrededor del núcleo es igual a múltiplos enteros del valor $h/2\pi$, donde h es la constante de Planck. la fórmula encontrada para esas frecuencias del espectro es

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right)$$

donde τ_1 y τ_2 son números enteros. Introduciendo los valores para e, m y h , empleados en la página 479, encontramos para el factor que precede al paréntesis el valor $3,1 \times 10^{15}$ *; el valor observado para la constante en la fórmula de Balmer para el espectro es $3,290 \times 10^{15}$ [p. 488]

Para el estado permanente de un átomo de hidrógeno neutro, de las fórmulas (1) y (2) de la § 2, haciendo $F=1$, obtenemos

$$1 (1). \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} = 0,55 \times 10^{-8}, \quad \omega = \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} = 6,2 \times 10^{15}, \quad W = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} = 2,0 \times 10^{-11}.$$

Estos valores son del orden de magnitud esperado.

Para W/e encontramos el valor 0,043, que corresponde a 13 volt; el valor para el potencial de ionización del átomo de hidrógeno, calculado por Sir J. J. Thomson a partir de experimentos con rayos positivos es 11 volt.** No hay disponibles otros datos precisos para los átomos de hidrógeno. En aras de la brevedad, en lo siguiente indicaremos los valores de a, ω y W , correspondientes a la configuración 1 (1) mediante a_0, ω_0 y W_0 .

A distancias respecto del núcleo, comparativamente grandes con a_0 , el sistema 1 (1) no ejercerá fuerzas sensibles sobre electrones libres. Sin embargo, la configuración:

$$1 (2) \quad a = 1,33 a_0, \quad \omega = 0,563 \omega_0, \quad W = 1,13 W_0$$

* Este valor es el calculado en la primera parte de este trabajo. Usando los valores $e = 4,78 \times 10^{-10}$ (ver R. A. Millikan, BritAssoc. Rep., 1912, p. 410), $e/m = 5,31 \times 10^{17}$ (ver P. Gmelin, Ann. d. Phys., XXVIII, p. 1086, (1909) y A. H. Bucherer, Ann. d. Phys., XXVII, p. 597, (1912) y $e/h = 7,27 \times 10^{16}$ [calculado a partir de la teoría de Planck por los experimentos de E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka y C. Müller, Ann. d. Phys., XL, p. 611, (1913)] obtenemos $2\pi^2 e^4 m/h^3 = 3,26 \times 10^{15}$ que es muy aproximada a las observaciones.

**J. J. Thomson, Phil. Mag., XXIV, p. 218, (1912).

corresponde a un valor mayor de W que la configuración 1 (1), por lo que podemos esperar que un átomo de hidrógeno, bajo ciertas condiciones, pueda adquirir una carga negativa. Esto está de acuerdo con experimentos realizados sobre rayos positivos. Dado que $W[1 (3)]$ es sólo 0,54, no es de esperar que un átomo de hidrógeno adquiriera una doble carga negativa.

$$N = 2$$

Helio

Como hemos mostrado en la Parte I., usando las mismas suposiciones que para el hidrógeno, debemos esperar que al unirse un electrón a un núcleo con carga $2e$, se emita un espectro expresado por

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[\frac{1}{\left(\frac{\tau_2}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{\tau_1}{2}\right)^2} \right]$$

Este espectro incluye el espectro observado por Pickering en la estrella ζ Puppis y el espectro recientemente observado por Fowler en experimentos en tubos de vacío cargados con una mezcla de hidrógeno y helio. Estos espectros eran, generalmente, asignados al hidrógeno.

Para el estado permanente de un átomo de helio cargado positivamente, tenemos

$$2 (1) \quad a = \frac{1}{2} a_0, \quad \omega = 4 \omega_0, \quad W = 4 W_0.$$

[p. 489] A distancias grandes del núcleo, comparadas con el radio del electrón unido, el sistema 2 (1), en una aproximación cercana, actuará sobre un electrón como un simple núcleo de carga e . Para un sistema que consta de dos electrones y un núcleo de carga $2e$, podemos suponer la existencia de una serie de estados estacionarios en los que el electrón más débilmente unido se mueve aproximadamente de la misma manera que el electrón en los estados estacionarios de un átomo de hidrógeno. Tal suposición ya se ha utilizado en la Parte I. en un intento de explicar la aparición de la constante de Rydberg en la fórmula del espectro de líneas de cualquier elemento. Sin embargo, apenas podemos suponer la existencia de una configuración estable en la que los dos electrones tengan el mismo momento angular alrededor del núcleo y se muevan en órbitas diferentes, una externa a la otra. En tal configuración, los electrones estarían tan cerca uno del otro que las desviaciones de las órbitas circulares serían muy grandes. Por lo tanto, para el estado permanente de un átomo de helio neutro, adoptaremos la configuración

$$2(2) \quad a = 0,571 a_0, \quad \omega = 3,06 \omega_0, \quad W = 6,13 W_0.$$

Dado que

$$W [2(2)] - W [2(1)] = 2,13 W_0$$

observamos que, en un átomo neutro de helio, ambos electrones están más firmemente unidos que el electrón en un átomo de hidrógeno. Usando los valores de la página 488, encontramos que

$$2,13 \times \frac{W_0}{e} = 27 \text{ volt} \quad \text{y} \quad 2,13 \times \frac{W_0}{h} = 6,6 \times 10^{15} \frac{1}{s}$$

estos valores son del mismo orden de magnitud que el valor observado para el potencial de ionización en helio, 20,5 volt* y el valor para la frecuencia de la absorción ultravioleta en helio, determinada por experimentos en dispersión $5,9 \times 10^{15} s^{-1}$.†

La frecuencia en cuestión puede considerarse como correspondiente a las vibraciones en el plano del anillo (ver p. 480). La frecuencia de vibración, perpendicular al plano, de todo el anillo, calculada de la manera usual (ver página 482), [p. 490] viene dada por $\nu = 3,27 \omega_0$. El hecho de que la última frecuencia sea grande en comparación con la observada, podría explicar que el número de electrones en un átomo de helio, calculado con la ayuda de la teoría de Drude a partir de los experimentos sobre dispersión, es sólo de alrededor de dos tercios del número esperado (usando $e/m = 5,31 \times 10^{17}$ el valor calculado es 1,2.)

Para una configuración de un núcleo de helio y tres electrones, encontramos

$$2(3)a = 0,703 a_0, \quad \omega = 2,02 \omega_0, \quad W = 6,07 W_0$$

Como, para esta configuración, W es más pequeña que para la configuración 2 (2), la teoría indica que un átomo de helio no puede adquirir una carga negativa. Esto está de acuerdo con la evidencia experimental, que muestra que los átomos de helio no tienen "afinidad" por los electrones libres.**

En un artículo posterior se demostrará que la teoría ofrece una explicación simple de la marcada diferencia en la tendencia de los átomos de hidrógeno y de helio a unirse para formar moléculas.

$N = 3$ Litio

En analogía con los casos del hidrógeno y del helio, debemos esperar que durante la unión de un electrón con un núcleo de carga $3e$, se emita un espectro, dado por

*J. Franck y G. Hertz, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* XV. p. 34 (1913).

† C. y M. Cuthbertson, *Proc. Roy Soc. A.* LXXXIV, pág. 13, (1910). (En un artículo anterior (*Phil. Mag.* Jan. 1913) el autor tomó los valores para el índice de refracción en helio, dado por M. y C. Cuthbertson, como corresponde a la presión atmosférica; Sin embargo, estos valores se refieren al doble de la presión atmosférica. En consecuencia, el valor dado para el número de electrones en un átomo de helio calculado a partir de la teoría de Drude tiene que dividirse por 2.

** Ver J. Franck, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* XII, p. 613, (1910).

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[\frac{1}{\left(\frac{\tau_2}{3}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{\tau_1}{3}\right)^2} \right]$$

Debido a la gran cantidad de energía que insumirá la remoción de todos los electrones unidos en un átomo de litio (ver más abajo), el espectro considerado sólo se puede observar en casos extraordinarios.

En una nota reciente, Nicholson† ha llamado la atención sobre el hecho de que en los espectros de ciertas estrellas, que muestran el espectro de Pickering con brillo especial, se producen algunas líneas cuyas frecuencias pueden expresarse, de modo muy aproximado, mediante la fórmula

$$\nu = K \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\left(m \pm \frac{1}{3}\right)^2} \right)$$

donde K es la misma constante que en el espectro de Balmer del hidrógeno. Por su analogía con los espectros de Balmer y de Pickering, Nicholson ha sugerido que las líneas en cuestión se deben al hidrógeno.

[p. 491] Si ponemos $\tau_2 = 6$, se ve que las líneas analizadas por Nicholson se corresponden con la fórmula anterior. Las líneas en cuestión corresponden a $\tau_1 = 10, 13$ y 14 ; si para $t_2 = 6$ ponemos $\tau_1 = 9, 12$ y 15 , obtenemos líneas que coinciden con las líneas del espectro ordinario de Balmer del hidrógeno. Si en la fórmula anterior ponemos $\tau = 1, 2$ y 3 , obtenemos series de líneas en el ultravioleta. Si ponemos $\tau_2 = 5$ obtenemos una sola línea en el espectro visible, a saber: para $\tau_1 = 5$ que da $\nu = 6,662 \times 10^{14}$, o una longitud de onda $\lambda = 4503 \times 10^{-8}$ cm, que coincide estrechamente con la longitud de onda 4501×10^{-8} cm de una de las líneas de origen desconocido en la tabla citada por Nicholson. Sin embargo, en esta tabla, no aparecen líneas correspondientes a $\tau_2 = 5$.

Para el estado estable de un átomo de litio con dos cargas positivas, obtenemos una configuración

$$3(1) \quad a = \frac{1}{3}a_0, \quad \omega = 9\omega_0, \quad W = 9W_0.$$

La probabilidad de una configuración estable en la que dos electrones se mueven en órbitas diferentes uno alrededor del otro, debe considerarse aún menos probable que para el helio, ya que la relación entre los radios de las órbitas estaría aún más cerca de la unidad. Por lo tanto, para un átomo de litio con una sola carga positiva adoptaremos la configuración:

$$3(2) \quad a = 0.364a_0; \quad \omega = 7,56\omega_0; \quad W = 15,13 W_0$$

†J. W. Nicholson, *Month. Not. Roy. Astr. Soc.* LXXIII, p. 382, (1913).

Como $W[3_2(2)] - W[3(1)] = 6,13 W_0$, resulta que los primeros dos electrones del átomo de litio están unidos muy firmemente, en comparación con el electrón en un átomo de hidrógeno; además, están más fuertemente enlazados que los electrones en un átomo de helio.

A partir de la consideración de las propiedades químicas, deberíamos esperar la siguiente configuración para los electrones en un átomo de litio neutro:

$$\begin{aligned} 3(2,1) \quad a_1 &= 0,362 a_0; & \omega_1 &= 7,655 \omega_0; \\ W &= 16,02 W_0 \\ a_2 &= 1,182 a_0; & \omega_2 &= 0,716 \omega_0; \end{aligned}$$

Esta configuración, también puede ser considerada altamente probable desde un punto de vista dinámico. Para el electrón más externo, su desviación de una órbita circular será muy pequeña, en parte debido a los grandes valores de las relaciones entre los radios, de la relación entre las frecuencias de las órbitas de los electrones internos y externos y en parte, también, debido a la disposición simétrica de los electrones internos. De acuerdo con esto, parece probable que los tres electrones [p. 492] no se van a disponer en un único anillo y formen el sistema:

$$3(3) \quad a = 0,413 a_0; \quad \omega = 5,87 \omega_0; \quad W = 17,61 W_0$$

si bien, para esta configuración W es mayor que para $3(2,1)$.

Como $W[3(2,1)] - W[3(2)] = 0,89 W_0$, vemos que el electrón más externo de la configuración $3(2,1)$ está unido más débilmente que el electrón en un átomo de hidrógeno. La diferencia de la firmeza en la unión corresponde a una diferencia de 1,4 volt en el potencial de ionización. La marcada diferencia entre el electrón en un átomo de hidrógeno y el electrón más externo de un átomo de litio, también radica en la mayor tendencia de este último electrón a abandonar el plano de las órbitas. La cantidad G considerada en la § 2, que da una suerte de medida de la estabilidad ante los desplazamientos perpendiculares a ese plano es de solo 0,55 para el electrón externo del litio, mientras que para el electrón en el átomo de hidrógeno es 1. Esto puede conducir a la explicación de la aparente tendencia de los átomos de litio a quedar cargados positivamente en sus combinaciones químicas con otros elementos.

Para un posible átomo de litio cargado negativamente, podríamos esperar la configuración:

$$\begin{aligned} a &= 0,362 a_0; & \omega &= 7,64 \omega_0; \\ 3(2,2) & & W &= 16,16 W_0. \\ a &= 1,516 a_0; & \omega &= 0,436 \omega_0. \end{aligned}$$

Debemos hacer notar que no tenemos un conocimiento detallado de las propiedades en el estado atómico ni del litio ni del hidrógeno, así como de la mayoría de los elementos que se consideran a continuación.

$N = 4$ Berilio.

Por razones análogas a las consideradas para helio y litio, para la formación de un átomo de berilio neutro, podemos asumir las siguientes etapas:

$$4 (1) \quad a = 0,25 \quad a_0 \omega = 16 \quad \omega_0 W = 16 W_0,$$

$$4 (2) \quad a = 0,267 \quad a_0 \omega = 14,06 \quad \omega_0 W = 28,13 W_0,$$

$$4 (2,1) \quad a_1 = 0,263 \quad a_0 \omega_1 = 16 \quad \omega_0 \quad W = 31,65 W_0,$$

$$a_2 = 0,605 \quad a_0 \omega_2 = 2,74 \quad \omega_0$$

$$4 (2,2) \quad a_1 = 0,262 \quad a_0 \omega_1 = 14,60 \quad \omega_0 \quad W = 33,61 W_0,$$

$$a_2 = 0,673 \quad a_0 \omega_2 = 2,21 \quad \omega_0$$

Aunque las configuraciones:

$$4 (3) \quad a = 0,292 \quad a_0 \omega = 11,71 \quad \omega_0 W = 35,14 W_0,$$

$$4 (4) \quad a = 0,329 \quad a_0 \omega = 9,26 \quad \omega_0 W = 37,04 W_0,$$

[p. 493] corresponden a valores menores para la energía total que las configuraciones 4 (2,1) y 4(2,2).

Por analogía, llegamos también, para la configuración de un posible átomo cargado negativamente,

$$4 (2,3) \quad a_1 = 0,263 \quad a_0 \omega_1 = 14,51 \quad \omega_0 \quad W = 33,66 W_0,$$

$$a_2 = 0,803 \quad a_0 \omega_2 = 1,55 \quad \omega_0$$

Al comparar el anillo externo del átomo considerado con el anillo de un átomo de helio, vemos que la presencia del anillo interno con dos electrones en el átomo de berilio cambia notablemente las propiedades del anillo externo; en parte porque los electrones externos en la configuración adoptada para un átomo de berilio neutro están más débilmente unidos que los electrones en un átomo de helio, y en parte porque la cantidad G , que para helio es igual a 2, para el anillo externo en la configuración 4 (2,2) es solo igual a 1,12.

Como $W [4 (2,3)] - W [4 (2,2)] = 0,05 W_0$, el átomo de berilio tendrá una afinidad definida, aunque muy pequeña, por los electrones libres.

§ 4. *Átomos que contienen un mayor número de electrones.*

A partir de los ejemplos discutidos en la sección anterior, parecerá que el problema de la disposición de los electrones en los átomos está íntimamente relacionado con la cuestión de la confluencia de dos anillos de electrones que giran alrededor de un núcleo, uno fuera del otro, y satisfacen condición de la constancia universal del momento angular. Además de las condiciones necesarias de estabilidad para los desplazamientos de los electrones perpendiculares al plano de las órbitas, la presente teoría proporciona muy poca información sobre este problema. Sin embargo, con la ayuda de consideraciones simples, parece posible arrojar un poco de luz sobre la cuestión.

Consideremos dos anillos que giran alrededor de un núcleo en un solo plano, un anillo fuera del otro. Supongamos que los electrones en un anillo actúan sobre los electrones en el otro como si la carga eléctrica estuviera distribuida uniformemente a lo largo de la circunferencia del anillo, y que los anillos con esta aproximación satisfacen la condición del momento angular de los electrones y de la estabilidad para desplazamientos perpendiculares a su plano.

Ahora supongamos que, con la ayuda de fuerzas exteriores imaginarias adecuadas que actúan paralelas al eje de los anillos, inclinamos lentamente del anillo interior hacia un lado. Durante este proceso, debido a la repulsión que provoca el anillo interno, el externo se moverá hacia el lado opuesto del plano original de los dos anillos. [p. 494] Desafiando los desplazamientos de los anillos, el momento angular de los electrones alrededor del eje del sistema permanecerá constante, y el diámetro del anillo interno aumentará mientras que el del exterior disminuirá. Al comienzo del desplazamiento, la magnitud de las fuerzas exteriores que se aplicarán al anillo interno original aumentarán, pero luego disminuirán, y a cierta distancia entre el plano de los anillos, el sistema estará en una configuración de equilibrio. Este equilibrio, sin embargo, no será estable. Si dejamos que los anillos regresen lentamente, alcanzarán su posición original o llegarán a una posición en la que el anillo, que originalmente era el exterior, ahora es el interior, y viceversa.

Si la carga de los electrones se distribuyera uniformemente a lo largo de la circunferencia de los anillos, por el proceso considerado podríamos obtener, como máximo, un intercambio de los anillos pero, obviamente, no una unión de ellos. Sin embargo, teniendo en cuenta la distribución discreta de los electrones, se puede demostrar que, en el caso especial cuando el número de electrones de los dos anillos es igual, y cuando los anillos giran en la misma dirección, los anillos se unirán por el proceso, siempre que la configuración final sea estable. En este caso, los radios y las frecuencias de los anillos serán iguales en la configuración inestable de equilibrio anteriormente mencionada. Además al alcanzar esta configuración, los electrones en un anillo se situarán justo enfrente de los intervalos entre los electrones en el otro, ya que tal disposición corresponderá a la menor energía total. Si ahora dejamos que los anillos regresen a su plano original, los electrones en un anillo pasarán a los intervalos entre los electrones en el otro, y formarán un solo anillo. Obviamente, el anillo así formado satisfará la misma condición del momento angular de los electrones que los anillos originales.

Si los dos anillos contienen números desiguales de electrones, durante un proceso como el que se considera, el sistema se comportará de manera muy diferente y, al contrario del caso anterior, no podemos esperar que los anillos fluyan juntos, si con la ayuda de fuerzas exteriores que actúan

paralelas al eje del sistema los anillos se desplazan lentamente de su plano original. A este respecto, puede notarse que la característica de los desplazamientos considerados no se deben a la suposición especial sobre las fuerzas exteriores, sino sólo a la invariancia del momento angular de los electrones alrededor del centro de los anillos; En la presente teoría, los desplazamientos de este tipo toman una posición similar a los desplazamientos arbitrarios en la mecánica ordinaria.

[p. 495] Las consideraciones anteriores pueden tomarse como una indicación de que existe una mayor tendencia a la confluencia de dos anillos cuando cada uno contiene el mismo número de electrones. Considerando la unión sucesiva de electrones por un núcleo positivo, concluimos de esto que, a menos que la carga en el núcleo sea muy grande, los anillos de electrones sólo se unirán si contienen números iguales de electrones; y que, en consecuencia, el número de electrones en los anillos internos solo será 2, 4, 8, Si la carga del núcleo es muy grande, los primeros anillos de electrones que están unidos, si son pocos, estarán muy juntos, y debemos esperar que la configuración sea muy inestable, y que pueda producirse con más facilidad un intercambio gradual de electrones entre los anillos.

Esta suposición, con respecto al número de electrones en los anillos, está fuertemente respaldada por el hecho de que las propiedades químicas de los elementos de bajo peso atómico varían periódicamente con una frecuencia de 8 elementos. Además, se deduce que el número de electrones en el anillo más externo siempre será impar o par, según que el número total de electrones en el átomo sea impar o par. Esto tiene una relación sugerente con el hecho de que la valencia de un elemento de bajo peso atómico siempre es impar o par, según que el número del elemento en la serie periódica sea impar o par.

Para los átomos de los elementos considerados en la sección anterior, hemos supuesto que los dos electrones unidos en primer lugar están dispuestos en un solo anillo y, además, que los dos electrones siguientes están dispuestos en otro anillo. Si $N > 4$, la configuración $N(4)$ corresponderá a un valor más pequeño para la energía total que la configuración $N(2,2)$. Cuanto mayor sea el valor de X , tanto más cercana será la relación entre los radios de los anillos en la configuración $N(2,2)$ que se aproxima a la unidad, y mayor será la energía emitida por una eventual confluencia de los anillos. La teoría no puede determinar el miembro particular de la serie de elementos para el cual los cuatro electrones más internos estarán dispuestos por primera vez en un solo anillo. A partir de una consideración de las propiedades químicas, apenas podemos esperar que haya tenido lugar antes del boro ($N = 5$) o el carbono ($N = 6$), debido a la trivalencia y tetravalencia observadas, respectivamente, de estos elementos; Por otro lado, el sistema periódico de los elementos sugiere fuertemente que ya en el neón ($N = 10$) se producirá un anillo interno de ocho electrones. A menos que $N \geq 14$, a la configuración $N(4,4)$ le corresponderá un valor para la energía total menor que la configuración $N(8)$. Sin embargo, [p. 496] para $N \geq 10$ la última configuración será estable para los desplazamientos de los electrones perpendiculares al plano de sus órbitas. Un anillo de 16 electrones no será estable a menos que N sea muy grande; pero en tal caso las consideraciones simples mencionadas anteriormente no se aplican.

Debe esperarse que la confluencia de dos anillos de igual número de electrones, que giran alrededor de un núcleo de carga Ne ocurra con más facilidad que la confluencia de dos anillos similares rotando alrededor de un núcleo con carga $(N - n)e$, ya que la estabilidad de los anillos para

un desplazamiento perpendicular a su plano será (ver § 2) más pequeño en el primer caso que en el último caso. Esta tendencia a la disminución de la estabilidad para desplazamientos perpendiculares al plano del anillo estará especialmente marcada para los anillos externos de electrones de un átomo neutro. En el último caso, debemos esperar que la confluencia de los anillos se facilite enormemente e, incluso, en ciertos casos puede ocurrir que el número de electrones en el anillo externo sea mayor que en el siguiente, y que el anillo externo pueda mostrar desviaciones de la suposición de 1, 2, 4, 8 electrones en los anillos, por ejemplo, que se observen las configuraciones 5 (2, 3) y 6 (2, 4) en lugar de las configuraciones 5 (2,2,1) y 6 (2,2,2). Aquí no discutiremos más la intrincada cuestión de la disposición de los electrones en el anillo exterior. En el esquema dado a continuación, el número de electrones en este anillo se pone arbitrariamente igual a la valencia normal del elemento correspondiente; es decir, para elementos electronegativos y electropositivos, respectivamente, el número de átomos de hidrógeno y el doble del número de átomos de oxígeno con los que se combina un átomo del elemento.

Tal disposición de los electrones externos es sugerida por consideraciones de volúmenes atómicos. Como es bien sabido, el volumen atómico de los elementos es una función periódica de los pesos atómicos. Si se organizan de la manera habitual de acuerdo con el sistema periódico, los elementos dentro de la misma columna tienen aproximadamente el mismo volumen atómico, mientras que este volumen cambia considerablemente de una columna a otra, siendo mayor para las columnas correspondientes a elementos con la valencia más pequeña 1 y más pequeñas para elementos con la mayor valencia 4. Se puede obtener una estimación aproximada del radio del anillo exterior de un átomo neutro suponiendo que la fuerza total debida al núcleo y los electrones internos es igual a la de un núcleo de carga ne , donde n es el número de electrones en el anillo. Poniendo $F = n - s_n$ en la ecuación (1) de la página 478, y denotando el valor de a para $n = 1$ por a_0 , obtenemos para $n = 2$, $a = 0,57 a_0$; para $n = 3$, $a = 0,41 a_0$; y para $n = 4$, $a = 0,33 a_0$. En consecuencia, la disposición elegida para los electrones [p. 497] implicará una variación en las dimensiones del anillo exterior similar a la variación en los volúmenes atómicos de los elementos correspondientes. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las determinaciones experimentales de los volúmenes atómicos en la mayoría de los casos se deducen de la consideración de las moléculas en lugar de los átomos.

Lo anterior nos conduce al siguiente esquema posible para la disposición de los electrones en átomos de bajo número atómico:

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

Aun sin una discusión más completa, no parece improbable que esta constitución de los átomos corresponda a propiedades de los elementos similares a las observadas.

En primer lugar, habrá una marcada periodicidad, con un período de 8 elementos. Además, la unión de los electrones externos en cada serie horizontal del esquema anterior se debilitará con el aumento del número de electrones por átomo, correspondiente al aumento observado del carácter electropositivo para un aumento del peso atómico de los elementos en cada grupo individual del sistema periódico. Se mantiene un acuerdo correspondiente para la variación de los volúmenes atómicos.

En el caso de átomos de mayor peso atómico, los supuestos simples utilizados no se aplican. Sin embargo, se sugieren algunas indicaciones a partir de la consideración de las variaciones en las propiedades químicas de los elementos. Al final del tercer período de 8 elementos nos encontramos con el grupo de hierro. Este grupo toma una posición particular en el sistema de los elementos, ya que es la primera vez que elementos de pesos atómicos vecinos muestran propiedades químicas similares. Esta circunstancia indica que las configuraciones de los electrones en los elementos de este grupo difieren solo en la disposición de los electrones internos. El hecho de que el período en el que se observan las propiedades químicas similares de los elementos después del grupo de hierro ya no sea 8, sino 18, sugiere que los elementos de mayor peso atómico contienen una configuración recurrente de 18 electrones en los anillos más internos. La desviación [p. 498] de 2, 4, 8, 16 puede deberse a un intercambio gradual de electrones entre los anillos, como se indica en la página 495. Dado que un anillo de 18 electrones no será estable, los electrones pueden estar dispuestos en dos anillos paralelos (ver página 486). Tal configuración de los electrones internos actuará sobre los electrones externos de una manera muy similar a la de un núcleo de carga $(N - 18)e$. Por lo tanto, podría ser posible que con el aumento de N se forme otra configuración del mismo tipo fuera del primero, como lo sugiere la presencia de un segundo período de 18 elementos.

En la misma línea, la presencia del grupo de las tierras raras indica que para valores aún mayores de N se producirá otra alteración gradual de los anillos más internos. Sin embargo, dado que para los elementos de mayor peso atómico que los de este grupo, las leyes que conectan la variación de las propiedades químicas con el peso atómico son similares a las que existen entre los elementos de bajo peso atómico, podemos concluir que la configuración de los electrones más internos se repetirán nuevamente. La teoría, sin embargo, no es lo suficientemente completa como para dar una respuesta definitiva a tales problemas.

§ 5. Rayos Röntgen característicos.

Según la teoría de emisión de la radiación dada en la Parte I, el espectro ordinario de líneas de un elemento se emite durante el cambio de forma de un átomo cuando se eliminan uno o más electrones de los anillos exteriores. En analogía, se puede suponer que la radiación característica de Röntgen se emite durante el asentamiento del sistema si algún agente elimina los electrones en los anillos internos, por ejemplo, por impacto de partículas catódicas. Esta visión del origen de la radiación característica de los rayos Röntgen ha sido propuesta por Sir J. J. Thomson*.

Sin ningún supuesto especial con respecto a la constitución de la radiación, desde este punto de vista podemos determinar la velocidad mínima de los rayos catódicos necesaria para producir la

*Conforme, J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, XXIII. p. 456 (1912).

radiación Röntgen característica de un tipo especial calculando la energía necesaria para eliminar uno de los electrones de los diferentes anillos. Incluso si supiéramos el número de electrones en los anillos, un cálculo riguroso de esta energía mínima aún podría ser complicado, y el resultado dependería en gran medida de los supuestos utilizados; como se menciona en la Parte I., p. 19, el cálculo de esa energía mínima no podría realizarse enteramente sobre la base de la mecánica ordinaria. Sin embargo, podemos obtener una comparación aproximada con los resultados [p. 499] experimentales si consideramos el anillo más interno y, como primera aproximación, despreciamos la repulsión de los electrones en comparación con la atracción del núcleo. Consideremos un sistema simple consistente en un electrón que gira en una órbita circular alrededor de un núcleo positivo de carga Ne . De las expresiones (1) en la p. 478 obtenemos la velocidad del electrón, poniendo $F = N$,

$$v = \frac{2\pi e^2}{h} N = 2,1 \times 10^8 N$$

La energía total que se transferirá al sistema para llevar al electrón a una distancia infinita del núcleo es igual a la energía cinética del electrón unido. Por lo tanto, si el electrón es removido llevándolo a una gran distancia del núcleo por el impacto de otro electrón que se mueve rápidamente, la menor energía cinética que posee este último cuando se encuentra a una gran distancia del núcleo debe ser necesariamente igual a la energía cinética del electrón unido, antes de la colisión. La velocidad del electrón libre, por lo tanto, debe ser al menos igual a v .

Según los experimentos de Whiddington*, la velocidad de los rayos catódicos capaces de producir la radiación Röntgen característica del llamado tipo K, – el tipo de radiación más fuerte observado, – de un elemento de peso atómico A es para elementos de Al al Se aproximadamente igual a $A \times 10^8 \text{ cm/s}$. Como se ve, esto es igual al valor calculado anteriormente para v , si hacemos $N = A/2$.

Dado que hemos obtenido un acuerdo aproximado con los experimentos al atribuir la radiación Röntgen característica del tipo K al anillo más interno, es de esperar que no exista ningún tipo de radiación característica más fuerte. Esto está fuertemente indicado por observaciones del poder de penetración de los rayos γ^\dagger .

Es digno de mención que la teoría da no sólo el valor correcto de la energía requerida para eliminar un electrón del anillo externo, sino también la energía requerida para eliminar un electrón del anillo más interno. El acuerdo aproximado entre los valores calculados y experimentales es aún más sorprendente cuando se recuerda que las energías requeridas en los dos casos para un elemento de peso atómico 70 difieren en una relación de 1000.

En relación con esto, debe enfatizarse que [p. 500] la notable homogeneidad de la radiación característica de Röntgen, indicada por el experimento sobre la absorción de los rayos, así como por la interferencia observada en experimentos recientes sobre la difracción de los rayos de Röntgen en cristales, está de acuerdo con el supuesto principal utilizado en la Parte I. (ver página 7) al

*R. Whiddington, *Proc. Roy. Soc.*, A. LXXXV, p. 323 (1911).

†Conforme, E. Rutherford, *Phil. Mag.*, XXIV, p. 453 (1912).

considerar la emisión de espectros de línea, a saber: que durante el paso de los sistemas entre dos estados estacionarios, la radiación emitida es homogénea.

Al poner en la (4) $F = N$, obtenemos el diámetro del anillo más interno, aproximadamente, $2a = \frac{1}{N} 10^{-8} \text{ cm}$. Para $N = 100$, esto da $2a = 10^{-10} \text{ cm}$, un valor que es muy pequeño en comparación con las dimensiones atómicas ordinarias, pero aún muy grande comparado con las dimensiones esperadas para el núcleo. De acuerdo con los cálculos de Rutherford, las dimensiones de este último son del orden de magnitud de 10^{-12} cm .

§. Fenómenos radiactivos.

De acuerdo con la presente teoría el grupo de electrones que rodea a un núcleo se forma con emisión de energía y la configuración queda determinada por la condición de que la energía emitida sea un máximo. La estabilidad que implican estos supuestos parece estar de acuerdo con las propiedades generales de la materia. Sin embargo, se encuentra en una llamativa oposición a los fenómenos de la radiactividad, y de acuerdo con la teoría, el origen de estos últimos fenómenos debe buscarse en otro lugar que no sea la distribución electrónica alrededor del núcleo.

Una consecuencia necesaria de la teoría de Rutherford sobre la estructura de los átomos es que las partículas α tienen su origen en el núcleo. Según la teoría actual, también parece necesario que el núcleo sea el asiento de la expulsión de las partículas β de alta velocidad. En primer lugar, la expulsión espontánea de una partícula β del grupo de electrones que rodea el núcleo sería algo bastante extraño a las propiedades asumidas para el sistema. Además, difícilmente se pueda esperar que la expulsión de una partícula α produzca un efecto duradero sobre la estabilidad del grupo de electrones. El efecto de la expulsión será de dos tipos diferentes. En parte, la partícula puede colisionar con los electrones ligados al núcleo durante su paso por el átomo. Este efecto será análogo al producido por el bombardeo de átomos de otras sustancias por rayos α y no puede esperarse que provoque una posterior expulsión de rayos β . En parte, la expulsión de la partícula implicará una [p. 501] alteración en la configuración de los electrones ligados al núcleo, ya que la carga que queda en el núcleo es diferente de la original. Para analizar este último efecto, consideremos un solo anillo de electrones que gira alrededor de un núcleo de carga Ne , y supongamos que una partícula α es expulsada del núcleo en una dirección perpendicular al plano del anillo. La expulsión de la partícula obviamente no producirá ninguna alteración en el momento angular de los electrones; y si la velocidad de la partícula α es pequeña en comparación con la velocidad de los electrones, – como lo sería si consideramos los anillos internos de un átomo de alto peso atómico,– durante la expulsión, el anillo se expandirá continuamente y, después de la expulsión, tomará la posición que la teoría reivindica para un anillo estable que gira alrededor de un núcleo de carga $(N - 2)e$. La consideración de este caso simple indica fuertemente que la expulsión de una partícula α no tendrá un efecto duradero sobre la estabilidad de los anillos internos de los electrones en el átomo residual.

La cuestión del origen de las partículas β también puede considerarse desde otro punto de vista, basándose en una consideración de las propiedades químicas y físicas de las sustancias radiactivas.

Como es bien sabido, varias de estas sustancias tienen propiedades químicas muy similares y hasta ahora han resistido todo intento de separarlas por medios químicos. También hay alguna evidencia de que las sustancias en cuestión muestran el mismo espectro de líneas*. Varios autores han sugerido que esas sustancias son diferentes sólo en sus propiedades radioactivas y en sus pesos atómicos, pero idénticas en todos los demás aspectos físicos y químicos. Según la teoría, esto significaría que la carga en el núcleo, así como la configuración de los electrones circundantes, es idéntica en algunos de los elementos, siendo la única diferencia la masa y la constitución interna del núcleo. A partir de las consideraciones de la § 4, este supuesto queda fuertemente sugerido por el hecho de que el número de sustancias radiactivas es mayor que el número de lugares a nuestra disposición en el sistema periódico. Sin embargo, si la suposición es correcta, el hecho de que dos elementos aparentemente idénticos emitan partículas β de diferentes velocidades, muestra que los rayos β y los rayos α tienen su origen en el núcleo.

Esta visión del origen de las partículas α y β explica muy simplemente la forma en que el cambio en las propiedades químicas de las sustancias radiactivas está conectado [p. 502] con la naturaleza de las partículas emitidas. Los resultados de los experimentos se expresan mediante las dos reglas*: –

1. Cuando se expulsa una partícula α , el grupo en el sistema periódico al que pertenece el producto resultante es dos unidades menor que aquel al que pertenece el cuerpo primario.
2. Siempre que se expulsa una partícula β , el grupo del cuerpo resultante es 1 unidad mayor que el del origen.

Como se verá, esto es exactamente lo que se espera de acuerdo con las consideraciones de la § 4.

Al escapar del núcleo, cabría esperar que los rayos β choquen con los electrones ligados en los anillos internos. Esto dará lugar a una emisión de una radiación característica del mismo tipo que la radiación Röntgen característica, emitida por elementos de menor peso atómico por el impacto de los rayos catódicos. La suposición de que la emisión de rayos γ se debe a colisiones de rayos β con electrones ligados en el átomo, fue propuesta por Rutherford† para dar cuenta de los numerosos grupos de rayos β homogéneos expulsados de ciertas sustancias radiactivas.

En el presente trabajo se ha intentado demostrar que la aplicación de la teoría de la radiación de Planck al modelo atómico de Rutherford a través de la introducción de la hipótesis de la constancia universal del momento angular de los electrones ligados en el átomo, conduce a resultados que parecen estar en acuerdo con los experimentos. En un artículo posterior, esta teoría se aplicará a los sistemas que contiene más de un núcleo.

*Ver A. S. Russell y R. Rossi, *Proc. Roy. Soc.*, A. LXXXVII, p. 478, (1912).

* Ver A. S. Russell, *Chem. News*, CVII, p. 49 (1913); G. v. Hevesy, *Phys. Zeitschr.*, XIV, p. 49 (1913); K. Fajans, *Phys. Zeitschr.* XIV, pp. 131 & 136, (1913); *Verh. d. deutsch. Phys. Ges.* XV, p. 240, (1913); F. Soddy, *Chem. News*, CVII, p. 97, (1913).

†E. Rutherford, *Phil. Mag.*, XXIV, pp. 453 & 893, (1912).

La conexión íntima entre la teoría actual y la teoría moderna de la radiación de un cuerpo negro y del calor específico es evidente; de nuevo, dado que en la electrodinámica ordinaria el momento magnético debido a un electrón que gira en una órbita circular es proporcional al momento angular, debemos esperar una estrecha relación con la teoría de los magnetones propuesta por Weiss. El desarrollo de una teoría detallada de la radiación de calor y del magnetismo sobre la base de la presente teoría requiere, sin embargo, la introducción de supuestos adicionales sobre el comportamiento de los electrones ligados en un campo electromagnético. El autor espera volver a estas cuestiones más adelante.

LXXIII. *On the Constitution of Atoms and Molecules.*

por N. Bohr, Dr. Phil. Copenhagen*.

Part III.

SISTEMAS QUE CONTIENEN VARIOS NÚCLEOS†.

§ 1. Preliminar.

Según la teoría de Rutherford sobre la estructura de los átomos, la diferencia entre un átomo de un elemento y una molécula resultante de una combinación química es que el primero consiste en un grupo de electrones que rodean a un único núcleo positivo de dimensiones extremadamente pequeñas y una masa grande en comparación con la de los electrones, mientras que este último contiene al menos dos núcleos a distancias entre sí comparables con las distancias de los electrones en el grupo circundante.

La idea principal utilizada en los trabajos anteriores era que los átomos se formaron a través de la unión sucesiva, por el núcleo, de varios electrones inicialmente casi en reposo. [p.858] Tal concepción, sin embargo, no puede utilizarse al considerar la formación de un sistema que contiene más de un núcleo; porque en el último caso no habrá nada que mantenga unidos a los núcleos durante la unión de los electrones. A este respecto, puede notarse que, si bien un solo núcleo que lleva una carga positiva grande es capaz de unir una pequeña cantidad de electrones, por el contrario, dos núcleos altamente cargados obviamente no pueden mantenerse juntos con la ayuda de unos pocos electrones. Por lo tanto, debemos suponer que las configuraciones que contienen varios núcleos se forman por la interacción de varios sistemas, cada uno de los cuales contiene un solo núcleo, que ya ha unido una cierta cantidad de electrones.

La § 2 trata de la configuración y la estabilidad de un sistema ya formado. Consideraremos sólo el caso simple de un sistema que consta de dos núcleos y de un anillo de electrones que gira alrededor de la línea que los conecta; el resultado del cálculo. No obstante, dará una indicación de qué configuraciones son de esperar en casos más complicados. Como en los escritos anteriores, asumiremos que las condiciones de equilibrio pueden deducirse con la ayuda de la mecánica ordinaria. Sin embargo, al determinar las dimensiones absolutas y la estabilidad de los sistemas, utilizaremos la hipótesis principal de la Parte I. De acuerdo con esto, el momento angular de cada electrón respecto del centro de su órbita es igual a un valor universal $h/2\pi$ donde h es la constante de Planck. Además, la estabilidad está determinada por la condición de que la energía total del sistema es menor que la de cualquier configuración vecina que satisfaga la misma condición del momento angular de los electrones.

En la § 3, se discute con cierto detalle, la configuración que se espera para una molécula de hidrógeno.

*Comunicado por el Prof. E. Rutherford, F.R.S.

† La Parte I y la Parte II, fueron publicadas en el *Phil. Mag.*, XXVI, p. 1 y p. 476, (1913).

La § 4, trata del modo de formación de los sistemas. Se indica un método simple de procedimiento, mediante el cual es posible seguir, paso a paso, la combinación de dos átomos para formar una molécula. Se demostrará que la configuración obtenida satisface las condiciones utilizadas en la § 2. El papel desempeñado en las consideraciones por el momento angular de los electrones respalda firmemente la validez de la hipótesis principal.

El § 5 contiene algunas indicaciones de las configuraciones que se esperan para los sistemas que contienen un mayor número de electrones.

[p. 859] § 2. *Configuraciones y estabilidad de los sistemas*

Consideremos un sistema que consta de dos núcleos positivos de cargas iguales y un anillo de electrones que giran alrededor de la línea que los conecta. Sea n el número de electrones en el anillo, $-e$ la carga de un electrón y Ne la carga en cada núcleo. Como puede fácilmente demostrarse, el sistema estará en equilibrio si los núcleos están a la misma distancia del plano del anillo y si la relación entre el diámetro del anillo $2a$ y la distancia entre los núcleos $2b$ viene dada por

$$b = a \left(\left(\frac{4n}{N} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

siempre que la frecuencia de revolución ω sea de una magnitud tal que para cada uno de los electrones la fuerza centrífuga equilibra la fuerza radial debido a la atracción de los núcleos y la repulsión de los otros electrones. Denotando esta fuerza por e^2F/a^2 , obtenemos de la condición de la constancia universal del momento angular de los electrones, como se muestra en la Parte II página 478,

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} F^{-1} \quad \text{y} \quad \omega = \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} F^2 \quad (2)$$

La energía total necesaria para llevar a todas las partículas cargadas a distancias infinitas entre sí, es igual a la energía cinética total de los electrones y está dada por

$$W = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \sum F^2 \quad (3)$$

Para el sistema en cuestión tenemos

$$F = \frac{N^2}{2n} \left(\left(\frac{4n}{N} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} - s_n, \quad (4)$$

donde

$$s_n = \sum_{s=1}^{s=n-1} csc \frac{s\pi}{n};$$

Una tabla de valores de s_n está dada en la página 482 de la Parte II.

Para probar la estabilidad del sistema, tenemos que considerar los desplazamientos de las órbitas de los electrones en relación con los núcleos, y también los desplazamientos de estos últimos entre sí.

Un cálculo basado en la mecánica ordinaria da que [p. 860] los sistemas son inestables para los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo. Sin embargo, en cuanto a los sistemas considerados en la Parte II, supondremos que los principios ordinarios de la Mecánica no se pueden utilizar para discutir el problema en cuestión, y que la estabilidad de los sistemas para los desplazamientos considerados se garantiza mediante la introducción de hipótesis de la constancia universal del momento angular de los electrones. Este supuesto se incluye en la condición de estabilidad establecida en la § 1. Debe notarse que en la Parte II, la cantidad F se tomó como una constante, mientras que para los sistemas considerados aquí, F , para posiciones fijas de los núcleos, varía con el radio del anillo. Sin embargo, un cálculo simple, similar al dado en la Parte II, en la pág. 480, muestra que el aumento en la energía total del sistema para una variación del radio del anillo de a hasta $a + \delta a$, descuidando las potencias de δa mayores que la segunda, está dada por

$$\delta(P + T) = T \left(1 + \frac{a}{F} \frac{\partial F}{\partial a} \right) \left(\frac{\delta a}{a} \right)^2,$$

donde T es la energía cinética total y P la energía potencial total del sistema. Dado que para posiciones fijas de los núcleos F aumenta al aumentar a ($F = 0$ para $a = 0$; $F = 2N - s_n$ para $a = \infty$), el término dependiente de la variación de F será positivo, y, consecuentemente, el sistema será estable para el desplazamiento en cuestión.

A partir de consideraciones exactamente correspondientes a las dadas en la Parte II en la página 481, obtenemos la condición de estabilidad para los desplazamientos de los electrones perpendiculares al plano del anillo.

$$G > p_{n,o} - p_{n,m}, \tag{5}$$

donde $p_{n,o} - p_{n,m}$ tiene el mismo significado que en la Parte II y $e^2 G \delta z / a^3$ denota a la componente, perpendicular al plano del anillo, de la fuerza debida al núcleo que actúa sobre uno de los electrones del anillo cuando ese electrón ha sufrido un pequeño desplazamiento δz perpendicular al plano del anillo. Como en los sistemas considerados en la Parte II, se puede imaginar que los desplazamientos se producen por el efecto de fuerzas exteriores que actúan sobre los electrones en una dirección paralela al eje del sistema.

Para un sistema de dos núcleos cada uno de carga Ne y con un anillo de n electrones, encontramos

$$G = \frac{N^2}{2n} \left(\left(\frac{4n}{N} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - 3 \left(\frac{N}{4n} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (6)$$

[p. 861] Con la ayuda de esta expresión y usando la tabla para $p_{n,o} - p_{n,m}$ dada en página 482 en la Parte II, se puede demostrar, simplemente, que el sistema en cuestión no será estable a menos que $N = 1$ y n sea igual a 2 ó 3.

Al considerar la estabilidad de los sistemas para un desplazamiento de los núcleos entre sí, supondremos que los movimientos de los núcleos son tan lentos que el estado de movimiento de los electrones en cualquier momento no diferirá sensiblemente del calculado con la suposición de que los núcleos están en reposo. Esta suposición es permisible si se tiene en cuenta la gran masa de los núcleos en comparación con la de los electrones, lo que implica que las vibraciones resultantes de un desplazamiento de los núcleos son muy lentas en comparación con las debidas a un desplazamiento de los electrones. Para un sistema que consiste en un anillo de electrones y dos núcleos de igual carga, supondremos que los electrones en cualquier momento, desafiando el desplazamiento de los núcleos, se mueven en órbitas circulares en el plano de simetría de los núcleos.

Imaginemos ahora que, con la ayuda de fuerzas exteriores que actúan sobre los núcleos, variamos lentamente la distancia entre ellos. Durante el desplazamiento, el radio del anillo de electrones variará como consecuencia de la alteración de la fuerza radial debido a la atracción de los núcleos. Durante esta variación, el momento angular de cada uno de los electrones alrededor de la línea que conecta los núcleos permanecerá constante. Si la distancia separada de los núcleos aumenta, el radio del anillo obviamente también aumentará; Sin embargo, el radio aumentará a una velocidad menor que la distancia entre los núcleos. Por ejemplo, imagine un desplazamiento en el que la distancia y el radio se incrementan a veces sus valores originales. En la nueva configuración, la fuerza radial que actúa sobre un electrón, desde los núcleos y por los otros electrones, es $1/a^2$, multiplicada por la configuración original. De la constancia del momento angular de los electrones durante el desplazamiento, se deduce que la velocidad de los electrones en la nueva configuración es $1/a$ veces, y la fuerza centrífuga es $1/a^3$ veces mayor que la del original. En consecuencia, la fuerza radial es mayor que la fuerza centrífuga.

Debido a que la distancia entre los núcleos aumenta más rápidamente que el radio del anillo, la atracción de uno de los núcleos debido al anillo será mayor que la repulsión debida al otro núcleo. Por lo tanto, el trabajo realizado durante el desplazamiento por las fuerzas exteriores que actúan sobre los núcleos será positivo, [p. 862] y el sistema será estable para el desplazamiento. Obviamente, el mismo resultado se mantendrá en el caso de que la distancia entre los núcleos disminuya. Puede observarse que en las consideraciones anteriores no hemos utilizado ninguna nueva suposición sobre la dinámica de los electrones, sino que solo hemos utilizado el principio de la invariancia del momento angular, que es común tanto para la Mecánica ordinaria como para la hipótesis principal de la § 1.

Para un sistema que consiste en un anillo de electrones y dos núcleos de carga desigual, la investigación de la estabilidad es más complicada. Como antes, encontramos que los sistemas son

siempre estables para los desplazamientos de los electrones en el plano del anillo; para desplazamientos perpendiculares al plano del anillo, también se mantendrá una expresión correspondiente a (5) para la condición de estabilidad. Esta condición, sin embargo, no será suficiente para asegurar la estabilidad del sistema. Para un desplazamiento de los electrones perpendiculares al plano del anillo, la variación de la fuerza radial debida a los núcleos será del mismo orden de magnitud que el desplazamiento; por lo tanto, en la nueva configuración, la fuerza radial no estará en equilibrio con la fuerza centrífuga y, si el radio de las órbitas varía hasta que se restablezca el equilibrio radial, la energía del sistema disminuirá. Esta circunstancia debe tenerse en cuenta al aplicar la condición de estabilidad de la § 1. Complicaciones similares surgen en el cálculo de la estabilidad para los desplazamientos de los núcleos. Para una variación de la distancia entre los núcleos, no sólo variará el radio del anillo sino también la relación en la cual el plano del anillo divide la línea que conecta los núcleos. Como consecuencia, la discusión completa del caso general es bastante larga; un cálculo numérico aproximado, sin embargo, muestra que los sistemas, como en el caso anterior, serán inestables a menos que las cargas en los núcleos sean pequeñas y el anillo contenga muy pocos electrones.

Las consideraciones anteriores sugieren configuraciones para sistemas que consisten en dos núcleos positivos y varios electrones, que son consistentes con la disposición de los electrones que se espera en las moléculas de las combinaciones químicas. Si consideramos un sistema neutro que contiene dos núcleos con grandes cargas, se deduce que en una configuración estable, la mayor parte de los electrones debe estar dispuesta alrededor de cada núcleo aproximadamente como si el otro núcleo estuviera ausente; y que solo unos pocos electrones externos estarán dispuestos de forma diferente girando en un anillo alrededor de la línea que conecta los núcleos. El último anillo, que mantiene unido el sistema, representa el "enlace" químico.

[p. 863] Se puede obtener una primera representación, aproximada, de la posible configuración de dicho anillo considerando sistemas simples que consisten en un solo anillo de electrones que gira alrededor de la línea que conecta dos núcleos de dimensiones diminutas. Sin embargo, una discusión detallada de la configuración de los sistemas que contienen un mayor número de electrones, teniendo en cuenta el efecto de los anillos internos, implica cálculos numéricos muy elaborados. Además de algunas indicaciones dadas en el § 5, en este artículo nos limitaremos a sistemas que contienen muy pocos electrones.

§ 3. *Sistemas conteniendo pocos electrones. La molécula de hidrógeno*

Entre los sistemas considerados en el § 2 y que se encuentran estables, es de especial interés el sistema formado por un anillo de dos electrones y dos núcleos de carga e , ya que, según la teoría, puede esperarse que represente una molécula de hidrógeno neutra.

Denotando el radio del anillo por a y las distancias que separan a los núcleos en el plano del anillo por b , obtenemos de (1), poniendo $N = 1$ y $n = 2$

$$b = \frac{1}{\sqrt{3}} a ;$$

de (4), obtenemos

$$F = \frac{3\sqrt{3}-1}{4} = 1,049.$$

De (2) y (3) obtenemos, denotando, como en la Parte II, los valores de a , ω , y W , para un sistema que consiste en un solo electrón que gira alrededor de un núcleo de carga e (un átomo de hidrógeno) mediante a_0 , ω_0 y W_0 .

$$a = 0,95 a_0, \quad \omega = 1,10 a_0, \quad W = 2,20 W_0$$

Como $W > 2 W_0$, se sigue que los dos átomos de hidrógeno se combinan en una molécula con emisión de energía.

Poniendo $W = 2,0 \times 10^{-11} \text{erg}$ (conforme Parte II, página 488) y $N = 6,2 \times 10^{23}$, donde N es el número de moléculas en una molécula-gramo, obtenemos la energía emitida durante la formación de una molécula-gramo de hidrógeno a partir de átomos de hidrógeno $(W - 2W_0) N = 2,6 \times 10^{12}$, que corresponde a $6,0 \times 10^4 \text{cal}$. Este valor es del orden de magnitud correcto; Sin embargo, es considerablemente menor que el valor $13 \times 10^4 \text{cal}$ encontrado por Langmuir* midiendo la conducción de calor a través del gas desde un cable incandescente en hidrógeno. Debido al método indirecto [p. 864] empleado, parece ser difícil estimar la precisión atribuido a este último valor. Para poner el valor teórico de acuerdo con el valor de Langmuir, la magnitud del momento angular de los electrones debería ser solo $2/3$ de la adoptada; esto parece, sin embargo, difícil de conciliar con el acuerdo obtenido en otros puntos.

A partir de la (6) encontramos que $G = \frac{3\sqrt{3}}{16} = 0,325$. Para la frecuencia de vibración de todo el anillo en la dirección paralela al eje del sistema tendremos:

$$\nu = \omega_0 \sqrt{G \frac{a_0^3}{a^3}} = 0,61\omega_0 = 3,8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

En la Parte I y la Parte II hemos asumido que la frecuencia de radiación absorbida por el sistema y que corresponde a las vibraciones de los electrones en el plano del anillo no puede calcularse a partir de la mecánica ordinaria, sino que queda determinada por la relación $h\nu = E$, donde h es la constante de Planck, y E la diferencia en energía entre dos estados estacionarios diferentes del sistema. Como hemos visto en la § 2 que una configuración que consta de dos núcleos y un solo electrón que gira alrededor de la línea entre ellos es inestable, podemos suponer que la eliminación de uno de los electrones conducirá a la ruptura de la molécula en un solo núcleo y un átomo de

*I. Langmuir, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, XXXIV, p. 860, (1912).

hidrógeno*. Si consideramos el último estado como uno de los estados estacionarios en cuestión, obtenemos

$$E = W - W_0 = 1,20 W_0 \quad \text{y} \quad \nu = 1,2 \frac{W_0}{h} = 3,7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

El valor para la frecuencia de la línea de absorción ultravioleta del hidrógeno calculada a partir de experimentos en dispersión es $\nu = 3,5 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ *. Además, un cálculo de tales experimentos basado en la teoría de Drude da un valor cercano a dos para el número de electrones en una molécula de hidrógeno. El último resultado podría tener relación con el hecho de que las frecuencias calculadas anteriormente para la radiación absorbida correspondiente a las vibraciones paralelas y perpendiculares al plano del anillo son casi iguales. Como se mencionó en la Parte II, el número de electrones en un átomo de helio calculado a partir de experimentos en dispersión es solo alrededor de 2/3 del número de electrones que se espera en el átomo, a saber: dos. Para un átomo de helio, como para una molécula de hidrógeno, la frecuencia determinada por la relación $h\nu = E$ coincide estrechamente con la frecuencia observada a partir de la dispersión; sin embargo, en el sistema del helio, la frecuencia [p. 865] correspondiente a las vibraciones perpendiculares al plano del anillo es más de tres veces mayor que la frecuencia en cuestión y, en consecuencia, tiene una influencia insignificante sobre la dispersión.

Para determinar la frecuencia de vibración del sistema correspondiente al desplazamiento de los núcleos entre sí, consideremos una configuración en la que el radio del anillo es igual a y , y la distancia entre los núcleos es $2x$. La fuerza radial que actúa sobre uno de los electrones y debida a la atracción de los núcleos y a la repulsión del otro electrón es

$$R = \frac{2e^2 y}{(y^2 + x^2)^{3/2}} - \frac{e^2}{4y^2}$$

Consideremos ahora un desplazamiento lento del sistema durante el cual la fuerza radial equilibra a la fuerza centrífuga debida a la rotación de los electrones, y el momento angular de estos últimos permanecen constante; haciendo $R = (e^2 / y^2) F$, hemos visto en la página 859 que el radio del anillo es inversamente proporcional a F . Por lo tanto, durante el desplazamiento considerado, Ry^3 permanece constante. Esto da por diferenciación

$$\left(8y^5 + 32y^3 x^2 - (x^2 + y^2)^{5/2} \right) dy + 24xy^4 dx = 0$$

Introduciendo $x = b$ e $y = a$, tenemos

*¿? ... we may assume that the removing of one of the electrons will lead to the breaking up of the molecule into a single nucleus and a hydrogen atom. (en el original)

*C. y M. Cuthbertson, *Proc. Roy. Soc.*, XXXIII, p. 151, (1910).

$$\frac{dy}{dx} = \frac{27}{21\sqrt{3}-4} = 0,834$$

La fuerza que actúa sobre uno de los núcleos debido a la atracción del anillo y la repulsión del otro núcleo es

$$Q = \frac{2e^2x}{(x^2 + y^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{e^2}{4x^2}$$

Para $x = b$ e $y = a$ esta fuerza es igual a 0.

En correspondencia con un pequeño desplazamiento del sistema para el que $x = a + \delta x$ obtenemos, utilizando el valor anterior para dy/dx y poniendo $Q = (e^2/a^3) H\delta x$,

$$H = \frac{27}{16} \left(\sqrt{3} - \frac{dy}{dx} \right) = 1,515$$

Para la frecuencia de vibración correspondiente al desplazamiento en cuestión obtenemos, denotando la masa de uno de los núcleos por M , [p. 866]

$$v = \omega_0 \sqrt{\frac{m}{M} H \frac{a_0^3}{a^3}} = 1,32\omega_0 \sqrt{\frac{m}{M}}$$

Haciendo $M/m = 1835$ y $\omega_0 = 6,2 \times 10^{15}$, encontramos que

$$v = 1,19 \times 10^{14}$$

Esta frecuencia es del mismo orden de magnitud que la calculada por la teoría de Einstein a partir de la variación del calor específico del gas de hidrógeno con la temperatura*. Por otro lado, en el gas hidrógeno no se observa absorción de radiación correspondiente a esta frecuencia. Sin embargo, esto es justo lo que deberíamos esperar debido a la estructura simétrica del sistema y la gran relación entre las frecuencias correspondientes a los desplazamientos de los electrones y de los núcleos. La ausencia total de absorción de radiación infrarroja en el hidrógeno gaseoso podría considerarse como un fuerte argumento en apoyo de una constitución de una molécula de hidrógeno como la adoptada aquí, en comparación con los modelos de moléculas en las que se supone que el enlace químico tiene su origen en una carga opuesta de los átomos intervinientes.

Como se mostrará en la § 5, la frecuencia calculada anteriormente puede usarse para estimar la frecuencia de vibración de los sistemas más complicados para los que se observa una absorción de radiación infrarroja.

*Ver N. Bjerrum, *Zeitschr. f. Elektrochem.*, XVII, p. 731, (1911); XVIII, p. 101, (1912).

La configuración de dos núcleos, cada uno de carga e y un anillo de tres electrones que giran entre ellos, como se menciona en la § 2, también será estable para los desplazamientos de los electrones perpendiculares al plano del anillo. Un cálculo da

$$\frac{b}{a} = 0,486, \quad G = 0,623 \quad \text{y} \quad F = 0,879.$$

y, además

$$a = 1,14a_0, \quad \omega = 0,77\omega_0 \quad \text{y} \quad W = 2,32W_0$$

Dado que W es mayor que para el sistema que consta de dos núcleos y dos electrones, se puede considerar que el sistema en cuestión representa una molécula de hidrógeno cargada negativamente. Sir J. J. Thomson ha obtenido pruebas de la existencia de dicho sistema en sus experimentos con rayos positivos†.

Un sistema que consta de dos núcleos, cada uno de carga e y un solo electrón [p. 867] que gira en una órbita circular alrededor de la línea que conecta a ambos núcleos, es inestable para un desplazamiento del electrón perpendicular a su órbita, ya que en la configuración de equilibrio $G < 0$. Por lo tanto, la explicación de la aparición de moléculas de hidrógeno cargadas positivamente en experimentos con rayos positivos puede considerarse, a primera vista, como una dificultad seria para la presente teoría. Sin embargo, podría buscarse una posible explicación en las condiciones especiales bajo las cuales se observan los sistemas. Probablemente estemos tratando, en tal caso, no con la formación de un sistema estacionario por una interacción regular de sistemas que contienen núcleos únicos (ver la siguiente sección), sino más bien con un retraso en la ruptura de una configuración provocada por la eliminación repentina de uno de los electrones por impacto de una sola partícula.

Otra configuración estable que contiene algunos electrones es una que consiste en un anillo de tres electrones y dos núcleos de cargas e y $2e$. Un cálculo numérico da

$$\frac{b_1}{a} = 1,446, \quad \frac{b_2}{a} = 0,137 \quad \text{y} \quad F = 1,552$$

siendo a el radio del anillo y b_1 y b_2 las distancias de cada núcleo desde el plano del anillo. Con la ayuda de (2) y (3) obtenemos también

$$a = 0,644a_0, \quad \omega = 2,41\omega_0 \quad \text{y} \quad W = 7,22W_0$$

donde ω es la frecuencia de revolución y W la energía total necesaria para separar las partículas a distancias infinitas entre sí. A pesar de que W es mayor que la suma de los valores de W para un átomo de hidrógeno y uno de helio ($W_0 + 6,13W_0$; conforme Parte II. página 489), la configuración

†J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, XXIV, p. 253, (1912).

en cuestión no puede, como se mostrará en la siguiente sección, ser considerada como representativa de una posible molécula formada por hidrógeno y helio.

La vibración del sistema correspondiente a un desplazamiento de los núcleos entre sí muestra características diferentes del sistema considerado anteriormente de dos núcleos, cada uno de carga ey dos electrones. Si, por ejemplo, la distancia entre los núcleos aumenta, el anillo de electrones se acercará a los núcleos. En consecuencia, se debe esperar que la vibración esté conectada con una absorción de radiación.

§ 4, *Formación de los sistemas*

Como se menciona en la § 1, no podemos suponer que los sistemas que contienen más de un núcleo están formados por la unión sucesiva de electrones, como hemos supuesto para los [p. 868] sistemas considerados en la Parte II. Debemos suponer que los sistemas están formados por la interacción de partículas, que contienen núcleos individuales, que tienen electrones unidos. Ahora consideraremos este problema más de cerca, comenzando con el caso más simple posible, a saber, la combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula.

Consideremos dos átomos de hidrógeno situados a una gran distancia entre ellos en comparación con las dimensiones lineales de las órbitas de los electrones, e imaginemos que con la ayuda de fuerzas exteriores actuando sobre los núcleos, hacemos que estos se acerquen entre sí y que los desplazamientos, sean tan lentos que los equilibrios dinámicos de los electrones para cada posición de los núcleos sean los mismos que si los núcleos estuvieran en reposo.

Supongamos que los electrones giran originalmente en planos paralelos perpendiculares a la línea recta que conecta los núcleos, que la dirección de rotación es la misma y que la diferencia de fase es igual a la mitad de una revolución. Durante el acercamiento de los núcleos, la dirección de los planos de las órbitas de los electrones y la diferencia de fase se mantendrán inalteradas. Sin embargo, los planos de las órbitas, al comienzo del proceso, se acercarán entre sí a una velocidad mayor que los núcleos. Por el desplazamiento continuo de los núcleos, los planos de las órbitas de los electrones se acercarán más y más, hasta que finalmente, cuando los núcleos estén a una cierta distancia entre sí, los planos coincidirán y los electrones se organizarán en un solo anillo que gira en el plano de simetría de los núcleos. Durante el enfoque posterior de los núcleos, la relación entre el diámetro del anillo de electrones y la distancia entre los núcleos aumentarán, y el sistema pasará a tener una configuración en la que estará en equilibrio sin la aplicación de fuerzas exteriores en los núcleos.

Con la ayuda de un cálculo similar al indicado en la § 2, se puede demostrar de manera simple que en cualquier momento durante este proceso la configuración de los electrones es estable para un desplazamiento perpendicular al plano de las órbitas. Además, durante toda la operación, el momento angular de cada uno de los electrones alrededor de la línea que conecta los núcleos permanecerá constante y, por lo tanto, la configuración del equilibrio obtenido será idéntica a la adoptada en la § 3 para una molécula de hidrógeno. Como se ha mostrado allí, la configuración corresponderá a un valor más pequeño de la energía total que el correspondiente a dos átomos aislados. Durante el proceso, las fuerzas entre las partículas del sistema habrán trabajado contra las

fuerzas exteriores que actúan sobre los núcleos; Este hecho puede expresarse [p. 869] diciendo que los átomos se han "atraído" entre sí durante la combinación. Un cálculo más detallado muestra que para cualquier distancia desde los núcleos que sea mayor que la correspondiente a la configuración de equilibrio, las fuerzas que actúan sobre los núcleos, debido a las partículas del sistema, actuarán en una dirección tal que tiendan a disminuir la distancia entre los núcleos; mientras que, para cualquier distancia menor, las fuerzas tendrán la dirección opuesta.

Mediante estas consideraciones, se indica un posible proceso para la combinación de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula. Esta operación puede seguirse paso a paso sin introducir ningún supuesto nuevo sobre la dinámica de los electrones, y conduce a la misma configuración adoptada en la sección § 3 para una molécula de hidrógeno. Cabe recordar que la última configuración se dedujo directamente con la ayuda de la hipótesis principal de la constancia universal del momento angular de los electrones. Estas consideraciones también ofrecen una explicación de la "afinidad" entre dos átomos. Cabe señalar que la suposición con respecto a la lentitud del movimiento de los núcleos con respecto a los de los electrones se cumple con un alto grado de aproximación en una colisión entre dos átomos de un gas a temperaturas ordinarias. Aun suponiendo una disposición especial de los electrones al comienzo del proceso, este método suministra muy poca información sobre la posibilidad de combinación debido a una colisión arbitraria entre dos átomos.

Otra forma en que se puede formar una molécula de hidrógeno neutra es mediante la combinación de un átomo cargado positivamente y otro cargado negativamente. Según la teoría, un átomo de hidrógeno cargado positivamente es simplemente un núcleo de dimensiones muy pequeñas y de carga e , mientras que un átomo cargado negativamente es un sistema que consiste en un núcleo rodeado por un anillo de dos electrones. Como se ha mostrado en la Parte II, este último sistema puede considerarse como posible, ya que la energía emitida por su formación es mayor que la energía correspondiente para un átomo de hidrógeno, neutro. Imaginemos ahora que, como antes, mediante un desplazamiento lento de los núcleos, se combinan un átomo con carga negativa y uno con carga positiva. Debemos suponer que, cuando los núcleos se han acercado a una distancia igual a la de la configuración adoptada para una molécula de hidrógeno, los electrones se organizarán de la misma manera, ya que esta es la única configuración estable para esta distancia en la que el momento angular de los electrones tienen el valor prescrito por la teoría. Sin embargo, el estado de movimiento de los electrones no variará de manera continua con el desplazamiento [p. 870] de los núcleos como en la combinación de dos átomos neutros. Para una cierta distancia entre los núcleos, la configuración de los electrones será inestable y de repente cambia por una cantidad finita; esto se deduce inmediatamente del hecho que el movimiento de los electrones por la combinación de los dos átomos de hidrógeno neutros considerados anteriormente, pasan a través de una serie ininterrumpida de configuraciones estables. El trabajo realizado por el sistema contra las fuerzas exteriores que actúan sobre los núcleos, en el caso de la combinación de un átomo cargado negativamente y otro cargado positivamente, no será igual a la diferencia de energía entre la configuración original y la configuración final; pero al pasar por las configuraciones inestables debe emitir una radiación de energía, correspondiente a la emitida durante la unión de los electrones con un solo núcleo y considerada en las partes I y II.

En la visión anterior, se deduce que en la ruptura de una molécula de hidrógeno al aumentar lentamente la distancia entre los núcleos, se obtienen dos átomos de hidrógeno neutros y no uno positivo y uno negativo. Esto está de acuerdo con las deducciones obtenidas de los experimentos con rayos positivos*

Luego imaginemos que en lugar de dos átomos de hidrógeno consideramos dos átomos de helio, esto es, cada uno un sistema que consiste en un núcleo de carga $2e$ rodeado por un anillo de dos electrones, y que pasan por un proceso similar al considerado en la página 868. Supongamos que los átomos de helio al comienzo de la operación están orientados relativamente entre sí como los átomos de hidrógeno, pero con la excepción de que las fases de los electrones en los átomos de helio difieren en un cuarto de revolución en lugar de media revolución como en el caso del hidrógeno. Por el desplazamiento de los núcleos, los planos de los anillos de electrones, como en el primer caso, se acercarán entre sí a una velocidad mayor que los núcleos, y para una cierta posición de estos últimos los planos coincidirán. Durante el acercamiento de los núcleos, los electrones se organizarán a intervalos angulares iguales en un solo anillo. Como en el primer caso, se puede demostrar que en cualquier momento durante esta operación el sistema será estable para un desplazamiento de los electrones perpendiculares al plano de los anillos. En el caso del hidrógeno, donde las fuerzas externas que se aplicarán a los núcleos para mantener el sistema en equilibrio siempre estarán en una dirección para disminuir la distancia entre los núcleos. En cambio, en el caso del helio, [p. 871] el sistema nunca pasará por una configuración de equilibrio y, durante el proceso, los átomos de helio se "repelerán" entre sí. La consideración ofrece una explicación de la negativa de los átomos de helio a combinarse en moléculas mediante un acercamiento muy próximo de los átomos.

En vez de dos átomos de hidrógeno o dos átomos de helio, consideremos a continuación un átomo de hidrógeno y uno de helio y, de manera similar, acerquemos lentamente los núcleos entre sí. En este caso, a diferencia de los casos anteriores, los electrones no tendrán tendencia a fluir juntos en un solo anillo. Debido a la gran diferencia en los radios de las órbitas de los electrones en hidrógeno y helio, se debe esperar que el electrón del átomo de hidrógeno gire siempre dentro del anillo de helio, y si los núcleos se unen estando muy próximos, la configuración de los electrones coincidirá con los adoptados en la Parte II para un átomo de litio. Además, las fuerzas exteriores que se aplicarán a los núcleos durante el proceso, estarán en una dirección tal que disminuya la distancia entre ellos. Por lo tanto, de esta manera, no podemos obtener una combinación de los átomos.

No se puede esperar que la configuración estable considerada en la sección § 3, que consiste en un anillo de tres electrones y dos núcleos de cargas e y $2e$, se forme por dicho proceso, a menos que, originalmente, el anillo de electrones estuviera unido a uno de los núcleos. Sin embargo, ni un núcleo de hidrógeno ni uno de helio podrán unir un anillo de tres electrones, ya que dicha configuración correspondería a una energía total mayor que aquella en la que el núcleo ha unido dos electrones (conforme Parte II, pp. 488 y 490). Como se menciona en la § 3, dicha configuración no puede considerarse como una posible combinación de hidrógeno y helio, a pesar de que el valor de W es mayor que la suma de los valores de W para un átomo de hidrógeno y uno de helio. Sin

*Conforme, J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, XXIV, p. 248, (1912).

embargo, como veremos en la sección siguiente, la configuración puede dar indicaciones de la posible estructura de las moléculas que se forman mediante cierta clase de combinaciones químicas.

§ 5. *Sistemas conteniendo un número mayor de electrones.*

Las consideraciones de la sección anterior, nos dan algunas indicaciones de las configuraciones electrónicas de sistemas que contienen un mayor número de electrones, en todo de acuerdo con las conclusiones obtenidas en la § 2.

Imaginemos que, de manera similar a lo considerado en la página 868 para dos átomos de hidrógeno, hacemos que dos átomos que contienen una gran cantidad de electrones se acerquen entre sí. Durante el comienzo del proceso, el efecto sobre la configuración de los anillos internos será muy pequeño en comparación con el efecto sobre los electrones en los anillos externos, y el resultado final [p. 872] dependerá principalmente del número de electrones en estos anillos. Si, por ejemplo, el anillo externo en ambos átomos contiene solo un electrón, podemos esperar que durante el acercamiento estos dos electrones formen un solo anillo como en el caso del hidrógeno. Mediante un enfoque adicional de los núcleos, el sistema llegará a un estado de equilibrio antes de que la distancia entre los núcleos sea comparable con los radios de los anillos internos de los electrones. Si la distancia se reduce aún más, la repulsión de los núcleos predominará y tenderá a evitar un acercamiento de los sistemas.

De esta manera, ese estado de equilibrio nos conduce a una posible configuración de una molécula resultante de una combinación de dos sustancias monovalentes, – como el HCl,– en la que el anillo de electrones que representa el enlace químico está dispuesto de forma similar a la que se supone para una molécula de hidrógeno. Sin embargo, dado que, como en el caso del hidrógeno, la energía emitida por una combinación de los átomos es solo una pequeña parte de la energía cinética de los electrones externos, podemos esperar que pequeñas diferencias en la configuración del anillo, debido a la presencia de anillos internos de electrones en los átomos, tendrá una gran influencia en el calor de reacción y, en consecuencia, en la afinidad de las sustancias. Como se menciona en la sección § 2, una discusión detallada de estas preguntas implica cálculos numéricos muy elaborados. Sin embargo, podemos hacer una comparación aproximada entre la teoría y el experimento, considerando la frecuencia de vibración, entre sí, de los dos átomos en la molécula. En la § 3, página 866, hemos calculado esta frecuencia para una molécula de hidrógeno. Dado que ahora se supone que la unión de los átomos es similar a la del hidrógeno, la frecuencia de la nueva molécula formada se puede calcular, simplemente, si conocemos la relación entre la masa de los núcleos de los átomos que forman la nueva molécula y la masa de un núcleo de la molécula de hidrógeno. Denotando la frecuencia de una molécula de hidrógeno por ν y los pesos atómicos de las sustancias que entran en la combinación en cuestión por A_1 y A_2 , respectivamente, obtenemos la frecuencia

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{A_1 + A_2}{2A_1A_2}}$$

Si los dos átomos son idénticos, la molécula será exactamente simétrica, y no podemos esperar una absorción de radiación correspondiente a la frecuencia en cuestión (conforme, página 866). Para el gas HCl, se observa una banda de absorción infrarroja correspondiente a una frecuencia de

aproximadamente $8,5 \times 10^{13}$ *. Poniendo en la fórmula anterior $A_1 = 1$ y $A_2 = 35$ y usando el valor para v_0 [p. 873] de la página 866, encontramos que $v = 13,7 \times 10^{13}$. Teniendo en cuenta la aproximación introducida, el acuerdo puede considerarse satisfactorio.

Las moléculas en cuestión también se pueden formar mediante la combinación de un átomo cargado positivamente y otro átomo cargado negativamente. Sin embargo, como en el caso del hidrógeno, al producirse la ruptura de la molécula esperamos obtener dos átomos neutros. Puede haber otro tipo de molécula, para la cual esto no rige, a saber, moléculas que se forman de manera análoga al sistema que consiste en un anillo de tres electrones y dos núcleos de cargas e y $2e$, mencionados en la sección anterior. Como hemos visto, la condición necesaria para la formación de una configuración de este tipo es que uno de los átomos en la molécula pueda unir tres electrones en el anillo exterior. Según la teoría, esta condición no se cumple para un átomo de hidrógeno o de helio, pero sí para un átomo de oxígeno. Con los símbolos utilizados en la Parte II, la configuración sugerida para el átomo de oxígeno fue dada por 8 (4, 2, 2). Mediante un cálculo, como el que se indica en la Parte II, para esta configuración tenemos $W = 228,07 W_0$, mientras que para la configuración 8 (4,2,3) obtenemos $W = 228,18 W_0$. Como este último valor para W es mayor que el primero, la configuración 8 (4, 2, 3) puede considerarse como posible y representa un átomo de oxígeno con una sola carga negativa. Si ahora un núcleo de hidrógeno se acerca al sistema 8 (4,2,3), podemos esperar que se forme una configuración estable en la que los electrones externos se disponen aproximadamente como en el sistema mencionado anteriormente. En una ruptura de esta configuración, el anillo de tres electrones permanecerá con el átomo de oxígeno.

Dichas consideraciones sugieren una posible configuración para una molécula de agua, consistente en un núcleo de oxígeno rodeado por un pequeño anillo de 4 electrones y 2 núcleos de hidrógeno situados en el eje del anillo a distancias iguales del primer núcleo y mantenidos en equilibrio con la ayuda de dos anillos de mayor radio, cada uno con tres electrones; estos últimos rotan en planos paralelos alrededor del eje del sistema, y están situados relativamente entre sí, de manera que los electrones en un anillo se ubican justo opuestos al intervalo entre los electrones en el otro. Si imaginamos que dicho sistema se disocia al eliminar lentamente los núcleos de hidrógeno, deberíamos obtener dos átomos de hidrógeno cargados positivamente y un átomo de oxígeno con una carga doblemente negativa, en la que los electrones más externos estarán dispuestos en dos anillos de tres electrones cada uno, girando en planos paralelos. La suposición de tal configuración para una molécula de agua ofrece una posible explicación de la gran absorción de rayos infrarrojos [p. 874] por el agua y el alto valor de su capacidad inductiva específica.

En lo anterior solo hemos considerado sistemas que poseen un eje de simetría alrededor del cual se supone que los electrones rotan en órbitas circulares. Sin embargo, en sistemas como la molécula CH_4 no podemos asumir la existencia de un eje de simetría y, en consecuencia, debemos omitir la suposición de órbitas exactamente circulares. La configuración sugerida por la teoría para una molécula de CH_4 es del tipo tetraedro regular; El núcleo de carbono rodeado por un anillo muy pequeño de dos electrones se encuentra en el centro y en cada vértice hay un núcleo de hidrógeno. Los enlaces químicos están representados por 4 anillos de 2 electrones, cada uno girando alrededor

* Ver II. Kayser, *Handb. d. Spectr.*, III, p. 366, (1905).

de las líneas que conectan el centro y los vértices. Pero, la discusión más detallada de tales cuestiones, está muy fuera del alcance de la teoría actual.

Observaciones finales

En el presente trabajo se ha intentado desarrollar una teoría acerca de la constitución de átomos y moléculas sobre la base de las ideas introducidas por Planck para explicar la radiación de un cuerpo negro y la teoría de la estructura de los átomos propuesta por Rutherford para explicar la dispersión de partículas α por la materia.

La teoría de Planck se ocupa de la emisión y absorción de radiación de un vibrador atómico de frecuencia constante, independiente de la cantidad de energía que posee el sistema en el momento considerado. Sin embargo, la suposición de tales vibradores implica la suposición de fuerzas cuasi elásticas y es inconsistente con la teoría de Rutherford, según la cual todas las fuerzas entre las partículas de un sistema atómico varían inversamente como el cuadrado de la distancia. Para aplicar los principales resultados obtenidos por Planck, es necesario introducir nuevas suposiciones en cuanto a la emisión y absorción de radiación por un sistema atómico.

Los principales supuestos utilizados en el presente documento son:

1. Que la radiación de energía no se emite (o absorbe) de manera continua como es asumida en la electrodinámica ordinaria, sino sólo durante el paso de los sistemas entre diferentes estados "estacionarios".

2. Que el equilibrio dinámico de los sistemas en las etapas estacionarias se rige por las leyes ordinarias de la Mecánica, mientras que estas leyes no sirven para el paso de los sistemas entre estados estacionarios diferentes.

[p. 875] 3. Que la radiación emitida durante la transición de un sistema entre dos estados estacionarios es homogénea, y que la relación entre la frecuencia ν y la cantidad total de energía emitida E viene dada por $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck.

4. Que los diferentes estados estacionarios de un sistema simple que consiste en un electrón que gira alrededor de un núcleo positivo están determinados por la condición de que la relación entre la energía total, emitida durante la formación de la configuración, y la frecuencia de revolución del electrón es un múltiplo entero de $h/2$. Suponiendo que la órbita del electrón es circular, esta suposición es equivalente a la suposición de que el momento angular del electrón alrededor del núcleo es igual a un múltiplo entero de $h/2\pi$.

5. Que el estado "permanente" de cualquier sistema atómico – o sea, el estado en el que la energía emitida es máxima, – está determinado por la condición de que el momento angular de cada electrón alrededor del centro de su órbita es igual a $h/2\pi$.

Se muestra que, aplicando estos supuestos al modelo atómico de Rutherford, es posible tener en cuenta las leyes de Balmer y Rydberg que vinculan las frecuencias de las diferentes líneas en el espectro de líneas de un elemento. Además, se dan esquemas de una teoría de la constitución de los

átomos de los elementos y de la formación de moléculas por combinaciones químicas, que en varios puntos se muestra de acuerdo con los experimentos.

La conexión íntima entre la teoría actual y la teoría moderna de la radiación del cuerpo negro y del calor específico es evidente; además, dado que en la electrodinámica ordinaria el momento magnético debido a un electrón que gira en una órbita circular es proporcional al momento angular, debemos esperar una estrecha relación de estas teorías con la teoría de los magnetones propuesta por Weiss. El desarrollo de una teoría detallada de la radiación de calor y del magnetismo sobre la base de la presente teoría requiere, sin embargo, la introducción de supuestos adicionales sobre el comportamiento de los electrones ligados a los átomos en un campo electromagnético. El autor espera volver a estas cuestiones más adelante.

APÉNDIC B

INVESTIGACIONES SOBRE LA TEORÍA DE LOS CUANTOS*

Louis de Broglie

(1924)

RESUMEN - La historia de las teorías ópticas muestra que el pensamiento científico ha oscilado durante mucho tiempo entre una concepción dinámica y una concepción ondulatoria de la luz; Por lo tanto, estas dos representaciones son indudablemente menos opuestas de lo que se había supuesto y el desarrollo de la teoría cuántica parece confirmar esta conclusión. Guiados por la idea de una relación general entre las nociones de frecuencia y energía, admitimos en el presente trabajo la existencia de un fenómeno periódico de una naturaleza aún por especificar que estaría vinculada a una porción aislada de energía y que dependería de su propia masa según la ecuación de Planck-Einstein. La teoría de la relatividad lleva a asociar al movimiento uniforme de cualquier punto material la propagación de una cierta onda cuya fase se mueve en el espacio más rápido que la luz (cap. I.)

Para generalizar este resultado en el caso del movimiento no uniforme, uno debe admitir una proporcionalidad entre el vector impulso del Universo sobre un punto material y un vector característico de la propagación de la onda asociada cuyo componente del tiempo es la frecuencia. El principio de Fermat aplicado a la onda se vuelve idéntico al principio de mínima acción aplicado al móvil. Los radios de la onda son idénticos a las posibles trayectorias del móvil (cap. II).

El enunciado anterior aplicado al movimiento periódico de un electrón en el átomo de Bohr nos permite encontrar las condiciones de estabilidad cuántica como expresiones de la resonancia de la onda a lo largo de la trayectoria (cap. III). Este resultado puede extenderse al caso de movimientos circulares del núcleo y del electrón alrededor de su centro de gravedad común en el átomo de hidrógeno (cap. IV).

La aplicación de estas ideas generales al cuanto de luz concebido por Einstein conduce a muchas concordancias muy interesantes. Permite esperar, a pesar de las dificultades que quedan, la creación de una óptica que sea tanto atomística como ondulante, estableciendo una especie de correspondencia estadística entre la onda vinculada a la cantidad mínima de energía luminosa y la onda electromagnética de Maxwell (cap. V.)

* Tesis doctoral, publicada en los *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, Vol. 17, N° 1, 1992.

En particular, el estudio de la dispersión de rayos X y rayos γ por cuerpos amorfos que utilizamos, nos permiten mostrar cuán deseable es, actualmente, una conciliación de este género (cap. VI)

Finalmente, la introducción del concepto de onda de fase en la Mecánica estadística, lleva a justificar la intervención de los cuantos en la teoría dinámica de los gases y encontrar las leyes de la radiación del cuerpo negro como reflejo de la distribución de la energía entre los átomos en un gas de cuantos de luz.

INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.

Del siglo XVI al siglo XX.

La ciencia moderna nació a fines del siglo XVI como resultado de la renovación intelectual debida al Renacimiento. A medida que la Astronomía posicional se hizo más precisa día a día, las ciencias del equilibrio y del movimiento, la Estática y la Dinámica se fueron formando lentamente. Sabemos que Newton fue el primero en convertir a la Dinámica en un cuerpo homogéneo de doctrina y, mediante su memorable ley de la gravitación universal, abrió a la nueva ciencia un enorme campo de aplicaciones y verificaciones. Durante los siglos XVIII y XIX, una gran cantidad de agrimensores, astrónomos y físicos desarrollaron los principios y la Mecánica de Newton, los que alcanzaron un nivel de belleza y armonía racional tan grande que su carácter de ciencia física empírica fue casi olvidado. Tuvimos éxito, en particular, en hacer que toda esta ciencia fluyera desde un principio único, el principio de mínima acción primero enunciado por Maupertuis y luego, de otra manera por Hamilton, cuya forma matemática es notablemente elegante y condensada.

A través de su intervención en la Acústica, la Hidrodinámica, la Óptica o la capilaridad, por un breve tiempo, la Mecánica pareció reinar en todas las áreas. Pero tuvo un poco más de dificultad para absorber una nueva rama de la ciencia nacida en el siglo XIX: la Termodinámica. Si bien uno de los dos principios principales de esta ciencia, el de la conservación de la energía, puede ser fácilmente interpretado mediante las concepciones de la Mecánica, no ocurre lo mismo con el segundo, el aumento de entropía. Los trabajos de Clausius y de Boltzmann tratando de establecer analogías entre cantidades termodinámicas y ciertas cantidades que intervienen en movimientos periódicos, trabajos que en la actualidad vuelven a estar completamente a la orden del día, no lograron establecer un acuerdo completo entre los dos puntos de vista. Pero la admirable teoría cinética de los gases de Maxwell y Boltzmann y la doctrina más general conocida como Mecánica estadística de Boltzmann y Gibbs mostraron que la dinámica, si se complementa con consideraciones de probabilidad, permite la interpretación de nociones fundamentales de Termodinámica.

Ya en el siglo XVII, la ciencia de la luz, la Óptica, había atraído la atención de los investigadores. Los fenómenos más habituales (propagación rectilínea, reflexión, refracción), que hoy forman nuestra Óptica geométrica, fueron naturalmente los primeros conocidos. Varios estudiosos, en particular, Descartes y Huygens trabajaron para desentrañar las leyes y Fermat las resumió mediante un principio sintético que lleva su nombre y que, según nuestro lenguaje matemático actual, recuerda, por su forma, el principio de mínima acción. Huygens se había inclinado hacia una teoría ondulatoria de la luz, pero Newton, al percibir en las principales leyes de la óptica geométrica, una analogía profunda con la dinámica del punto material, del cual fue el creador, desarrolló una teoría corpuscular de la luz llamada "teoría de la emisión" e incluso logró explicar usando hipótesis algo artificiales algunos fenómenos ahora clasificados como de Óptica ondulatoria (los anillos de Newton).

A principios del siglo XIX se produjo una reacción contra las ideas de Newton a favor de las de Huygens. Los experimentos de interferencia, el primero de los cuales se debió a Young, fueron difíciles, si no imposibles, de interpretar desde un punto de vista corpuscular. Fresnel desarrolló su admirable teoría elástica de la propagación de las ondas de luz, y desde entonces el crédito de la concepción de Newton continuó disminuyendo constantemente.

Uno de los grandes éxitos de Fresnel fue explicar la propagación rectilínea de la luz, cuya interpretación era intuitiva en la teoría de las emisiones. Cuando dos teorías basadas en ideas que nos parecen completamente diferentes, explican con la misma elegancia la misma verdad experimental, uno siempre puede preguntarse si la oposición de los dos puntos de vista es muy real o si solo se debe a la insuficiencia de nuestros esfuerzos de síntesis. Esta pregunta no se hizo en la era de Fresnel y la noción de corpúsculo de luz se consideró ingenua y fue abandonada.

El siglo XIX vio el nacimiento de una rama completamente nueva de la física, que trajo inmensos cambios a nuestra visión del mundo y a la industria: la ciencia de la electricidad. No necesitamos recordar aquí que se formó gracias a los trabajos de Volta, Ampère, Laplace, Faraday, etc. Lo único que importa es decir que Maxwell pudo resumir magníficamente en fórmulas matemáticas los resultados de sus predecesores y mostrar cómo toda la Óptica podría considerarse como una rama del Electromagnetismo. Los trabajos de Hertz y, aún más, los de H. A. Lorentz perfeccionaron la teoría de Maxwell; Lorentz también introdujo la noción de la discontinuidad de la electricidad ya desarrollada por J. J. Thomson y tan brillantemente confirmada por la experiencia. Es cierto que el desarrollo de la teoría electromagnética eliminó la realidad el éter elástico de Fresnel y, por lo tanto, parecía separar la óptica del dominio de la Mecánica pero, a fines del siglo pasado, muchos físicos que seguían al propio Maxwell todavía esperaban encontrar una explicación mecánica del éter electromagnético y, por lo tanto, no solo someter, nuevamente, a la Óptica a explicaciones dinámicas, sino también presentar todos los fenómenos eléctricos y magnéticos al mismo tiempo.

Por lo tanto, el siglo terminó iluminado por la esperanza de una síntesis inminente y completa de toda la Física.

II. El siglo XX: La relatividad y los cuantos

Sin embargo, todavía había algunos defectos en la teoría. Lord Kelvin, en 1900, anunció que dos nubes negras parecían amenazadoras en el horizonte de la Física. Una de estas nubes representaba las dificultades planteadas por el famoso experimento de Michelson y Morley que parecía incompatible con las ideas entonces aceptadas. La segunda nube representaba el fracaso de los métodos de la Mecánica Estadística en el campo de la radiación del cuerpo negro; el teorema de la equipartición de la energía, — una consecuencia rigurosa de la Mecánica estadística, — conducía de hecho a una distribución de energía bien definida, entre las diversas frecuencias de una radiación en equilibrio termodinámico; sin embargo, esta ley, — la llamada ley de Rayleigh-Jeans,— estaba en contradicción con la experiencia e incluso era casi absurda porque proporcionaba un valor infinito para la densidad total de energía lo que, obviamente, no tenía significado físico.

En los primeros años del siglo XX, las dos nubes de Lord Kelvin se condensaron, — si puedo decirlo así, — una en la teoría de la Relatividad y la otra en la teoría de los cuantos. Lorentz y Fitz-Gerald estudiaron por primera vez las dificultades planteadas por el experimento de Michelson, y, luego, Albert Einstein las resolvió gracias a un esfuerzo intelectual quizás sin precedentes, esto es lo que no desarrollaremos aquí, las preguntas han sido planteadas muchas veces en los últimos años por voces más autorizadas que la nuestra. Por lo tanto, asumiremos que en esta charla se conocen las conclusiones esenciales de la teoría de la relatividad, al menos en su forma restringida, y la utilizaremos cuando sea necesario.

Por el contrario, indicaremos rápidamente el desarrollo de la teoría cuántica. La noción de "cuanto" fue introducida en la ciencia, en 1900, por el Sr. Max Planck. Este científico estudió teóricamente la cuestión de la radiación del cuerpo negro y, dado que el equilibrio termodinámico no debe depender de la naturaleza de los emisores, había imaginado un emisor muy simple llamado "resonador de Planck" constituido por un electrón sometido a un enlace casi – elástico y, por lo tanto, que tiene una frecuencia de vibración independiente de su energía. Si aplicamos a los intercambios de energía entre tales resonadores y radiación las leyes clásicas del Electromagnetismo y la Mecánica estadística, encontramos la ley de Rayleigh cuya innegable inexactitud mencionamos anteriormente. Para evitar esta conclusión y encontrar resultados más acordes con los hechos experimentales, el Sr. Planck admitió un extraño postulado: "Los intercambios de energía entre los resonadores (o la materia) y la radiación sólo tienen lugar en cantidades finitas iguales a h veces la frecuencia, siendo h una nueva constante universal en Física". Por lo tanto, cada frecuencia corresponde a un tipo de "átomo" de energía, un "cuanto" de energía. Los datos de observación proporcionaron al Sr. Planck las bases necesarias para el cálculo de la constante h y el valor encontrado entonces ($h = 6,545 \times 10^{-27}$) se mantuvo, por así decirlo, por las innumerables determinaciones posteriores realizadas por los más diversos métodos. Este es uno de los mejores ejemplos del poder de la Física teórica.

Rápidamente, los cuantos se extendieron como una mancha de aceite y pronto impregnaron todas las partes de Física. Si bien su introducción eliminó ciertas dificultades relacionadas con el calor específico de los gases, primero permitió al Sr. Einstein, luego a los Sres. Nernst y Lindemann y finalmente, en una forma más perfecta, a los Sres. Debye, Born y von Karman desarrollar una teoría satisfactoria de los calores específicos de los sólidos y explicar por qué la ley de Dulong y

Petit al deducirla de la Estadística clásica contiene excepciones importantes y es, como la ley de Rayleigh, solo un enunciado límite, válido en un dominio determinado.

Los cuantos también entraron en una disciplina donde menos se los esperaba: la teoría de los gases. En el método de Boltzmann, el valor de la constante aditiva de la expresión de la entropía, quedaba indefinido. El Sr. Planck, para explicar el teorema de Nernst y obtener la predicción exacta de las constantes químicas, admitió que los cuantos tenían que estar involucrados y lo hizo de una forma bastante paradójica, atribuyendo en el espacio de fases un volumen elemental de extensión finita igual a h^3 .

El estudio del efecto fotoeléctrico planteó un nuevo enigma. La expulsión de electrones en movimiento de la materia bajo la influencia de la radiación se llama efecto fotoeléctrico. La experiencia muestra, paradójicamente, que la energía de los electrones expulsados depende de la frecuencia de la radiación excitante y no de su intensidad. En 1905, el Sr. Einstein, dio cuenta de este extraño fenómeno al admitir que la radiación solo puede ser absorbida por cuantos. En consecuencia, si el electrón absorbe la energía $h\nu$ y si para abandonar la materia debe consumir un trabajo w su energía cinética final será $h\nu - \omega$. *Esta ley ha sido bien verificada. Con su profunda intuición, el Sr. Einstein sintió que había cierta razón para regresar de alguna manera a la concepción corpuscular de la luz y expresó la hipótesis de que toda radiación de frecuencia ν se reparte en "átomos" de energía de valor $h\nu$. Esta suposición de cuantos de luz (*lichtquanten*), en oposición a todos los hechos de la óptica ondulatoria, fue considerada demasiado simplista y rechazada por la mayoría de los físicos. Mientras que los Sres. Lorentz, Jeans y otros le hicieron importantes objeciones, el Sr. Einstein replicó mostrando cómo el estudio de las fluctuaciones en la radiación del cuerpo negro también conduce a la concepción de una discontinuidad de la energía radiante. El Congreso Internacional de Física celebrado en Bruselas en 1911, bajo los auspicios del Sr. Solvay, estuvo dedicado por completo a la cuestión de los cuantos y después de este congreso, Henri Poincaré, — poco antes de su muerte, — publicó una serie de artículos sobre los cuantos, que muestran la necesidad de aceptar las ideas de Planck.

En 1913 apareció la teoría del átomo del Sr. Niels Bohr. Admitió con los Sres. Rutherford y Van Den Broek, que el átomo está formado por un núcleo con carga eléctrica positiva rodeado por una nube de electrones. El núcleo tiene N cargas elementales positivas cada una de 4.77×10^{-10} u. e. s., siendo también N el número de electrones, para que el conjunto sea eléctricamente neutro. N es el número atómico, igual al número de orden del elemento en la serie periódica de Mendelejeff. Para poder predecir las frecuencias ópticas, en particular para el hidrógeno, cuyo átomo con un solo electrón es especialmente simple, Bohr hizo dos suposiciones:

1° Entre las infinitas trayectorias que puede describir un electrón que gira alrededor del núcleo, sólo algunas son estables y la condición de estabilidad involucra la constante de Planck. En el Capítulo III, especificaremos la naturaleza de estas condiciones; 2° Cuando un electrón

*Por lo que la frecuencia de la radiación debe tener un valor mínimo (llamada *frecuencia umbral*) para que el efecto fotoeléctrico se produzca. (*N. del T.*)

intraatómico pasa de una trayectoria estable a otra, hay emisión o absorción de un cuanto de energía de frecuencia ν . Por lo tanto, la frecuencia emitida o absorbida está relacionada con la variación $\delta\varepsilon$ de la energía total del átomo por la relación $|\delta\varepsilon| = h\nu$.

Después de diez años, conocemos cuál ha sido la magnífica fortuna de la teoría de Bohr. Inmediatamente permitió la predicción de la serie espectral de hidrógeno y del helio ionizado, el estudio de los espectros de rayos X y la famosa ley de Moseley que vincula el número atómico con los puntos de referencia espectrales del dominio Röntgen lo que ha extendido considerablemente el campo de su aplicación. Los Sres. Sommerfeld, Epstein, Schwarzschild, el propio Bohr y otros perfeccionaron la teoría, establecieron condiciones de cuantificación más generales, explicaron los efectos Stark y Zeemann, interpretaron los espectros ópticos en detalle, etc. Pero el significado profundo de los cuantos ha permanecido desconocido. El estudio del efecto fotoeléctrico de los rayos X por el Sr. Maurice de Broglie, el del efecto fotoeléctrico de los rayos γ debido a MM. Rutherford y Ellis acentuaron cada vez más el carácter corpuscular de estas radiaciones, y el cuanto de energía parecía, cada día más, constituir un verdadero átomo de luz.

Pero las viejas objeciones contra esta visión permanecieron e, incluso en el campo de los rayos X, la teoría de las ondulaciones obtuvo un gran éxito: la predicción de los fenómenos de interferencia de Laue y los fenómenos de difracción (trabajos de Debye, W. L. Bragg, etc.). Sin embargo, muy recientemente, la difracción, a su vez, fue sometida al punto de vista corpuscular por M. H. A. Compton: sus trabajos teóricos y experimentales mostraron que un electrón que difracta una radiación debe experimentar un cierto impulso como en un choque; naturalmente, la energía de la cantidad de radiación se reduce y, como resultado, la radiación difractada tiene una frecuencia variable que depende de la dirección de la difracción.

En resumen, parecía oportuno intentar unificar los puntos de vista corpuscular y ondulatorio y profundizar un poco el verdadero significado de los cuantos. Esto es lo que hemos hecho recientemente y el objetivo principal de esta tesis es presentar una exposición más completa de las nuevas ideas que hemos propuesto, los éxitos a los que nos han llevado y también las numerosas lagunas que contienen.⁽¹⁾

⁽¹⁾Aquí hay algunos libros que tratan cuestiones relacionadas con los cuantos:

J. PERRIN, *Les atomes*, Alcan, 1913.

H. POINCARÉ, *Dernières pensées*, Flammarion, 1913.

E. Bauer, *Recherches sur le rayonnement*, Tesis doctoral, 1912.

La théorie du rayonnement et les quanta (1er Congrès Solvay, 1911), publicado por P. LANGEVIN et M. DE BROGLIE.

M PLANCK, *Theorie der Wärmestrahlung*, J. -A. Barth, Leipzig, 1921 (4e. édit.).

L. BRILLOUIN, *La théorie des quanta et l'atome de Bohr* (Conf. informes), 1921.

F. REICHE, *Die quantentheorie*, J. Springer, Berlin, 1921.

A. SOMMERFELD, *La constitution de l'atome et, les rates spectrales*. Trad. BELLENOT, A. Blanchard, 1923.

A. LANDE, *Vorschritte der quantentheorie*, F. Steinhopff, Dresden, 1922.

Atomes et électrons (3^e Congrès Solvay,), Gauthier-Villars, 1923.

CAPÍTULO I.

La onda de fase. I.

RELACIÓN ENTRE LOS CUANTOS Y LA RELATIVIDAD.

Una de las más importantes concepciones nuevas introducidas por la relatividad es la de la inercia de la energía. Según Einstein, se debe considerar que la energía tiene masa y toda masa representa energía. La masa y la energía siempre están relacionadas entre sí por la relación general:

$$\text{Energía} = \text{masa} \times c^2$$

c es la constante llamada "velocidad de la luz" pero que preferimos llamar "velocidad límite de la energía" por las razones que se explicarán a continuación. Como siempre hay proporcionalidad entre masa y energía, debemos considerar materia y energía como dos términos sinónimos que designan la misma realidad física.

Primero la teoría atómica y luego la teoría electrónica, nos han enseñado a considerar a la materia como esencialmente discontinua y esto nos lleva a admitir que todas las formas de energía, — contrarias a las ideas antiguas sobre la luz, — se concentran por completo en pequeñas porciones del espacio, al menos, condensadas alrededor de ciertos puntos singulares.

El principio de inercia de la energía atribuye a un cuerpo cuya propia masa (es decir, medida por un observador vinculado a ella) es m_0 una energía propia m_0c^2 . Si el cuerpo está en movimiento uniforme con una velocidad $v = \beta c$ en comparación con un observador que, para simplificar, llamaremos "el observador fijo", su masa tendrá para este el valor $\frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$, de acuerdo con un

resultado bien conocido de Dinámica Relativista y, en consecuencia, su energía será $\frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$.

Como la energía cinética se puede definir como el aumento que experimenta la energía de un cuerpo para el observador fijo cuando pasa del reposo a la velocidad $v = \beta c$, encontramos para su valor la siguiente expresión:

$$E_{cin} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - m_0c^2 = m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right),$$

que, naturalmente, para valores muy bajos de β conduce a la forma clásica:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_0 v^2.$$

Recordando esto, busquemos de qué manera podemos involucrar a los cuantos en la dinámica de la Relatividad. Nos parece que la idea fundamental de la teoría cuántica es la imposibilidad de considerar una cantidad aislada de energía sin asociarle una determinada frecuencia. Esta conexión se expresa por lo que llamaré la "relación cuántica":

$$\text{Energía} = h \times \text{frecuencia}$$

donde h es la constante de Planck.

El desarrollo progresivo de la teoría cuántica ha enfatizado repetidamente la acción mecánica, y se han hecho muchos intentos para dar a la relación cuántica un enunciado que involucre "acción" en vez de "energía". Ciertamente, la constante tiene las dimensiones de una acción, a saber, ML^2T^{-1} , y esto no se debe al azar, ya que la teoría de la relatividad nos enseña a clasificar a la acción entre los principales "invariantes" de la física.⁽¹⁾ Pero la acción es una magnitud de un carácter muy abstracto y, después de numerosos análisis sobre los cuantos de luz y el efecto fotoeléctrico, nos llevaron a volver a tomar como base el enunciado energético, para luego descubrir por qué la acción cumple un papel tan importante en numerosas cuestiones.

La relación cuántica podría no tener mucho sentido si la energía se pudiera distribuir continuamente en el espacio, pero acabamos de ver que probablemente ese no sea el caso. Por lo tanto, podemos concebir que, como resultado de una gran ley de la Naturaleza, para cada fracción de energía de la masa propia m_0 , se produce un fenómeno periódico de frecuencia ν_0 tal que tenemos:

$$h\nu_0 = m_0c^2$$

por supuesto, ν_0 se mide en el sistema vinculado a la pieza de energía. Esta hipótesis es la base de nuestro sistema: vale, como todas las hipótesis, lo que valgan las consecuencias que de ella puedan deducirse. ¿Deberíamos suponer la producción de un fenómeno periódico ubicado dentro de la fracción de energía? Esto no es en absoluto necesario y del párrafo III resultará, sin duda, que está muy extendido en una gran parte del espacio. Además, ¿qué debemos entender por el interior de una fracción de energía? Para nosotros, el electrón es el tipo de pieza aislada que creemos, — quizás erróneamente, — que mejor conocemos. Ahora, según las concepciones recibidas, la energía del electrón se dispersa por todo el espacio con una condensación muy fuerte en una región de dimensiones muy pequeñas cuyas propiedades son muy poco conocidas por nosotros. Lo que caracteriza al electrón como un átomo de energía no es el pequeño lugar que ocupa en el espacio, repito que ocupa por completo, sino el hecho de que es indivisible, que no es subdivisible, porque forma *una unidad*⁽²⁾. Habiendo admitido la existencia de una frecuencia vinculada a la pieza de energía, veamos cómo esta frecuencia se le manifiesta al observador fijo mencionado anteriormente. La transformación en el tiempo de Lorentz – Einstein nos enseña que un fenómeno periódico relacionado con el cuerpo en movimiento parece ralentizado para el observador fijo en la

⁽¹⁾*Ann. de Phys.*, 10^e série, t. III (Janvier-Février 1925).

⁽²⁾Con respecto a las dificultades que surgen durante la interacción de varios centros electrificados, ver más adelante en el capítulo IV.

proporción de 1 a $\sqrt{1-\beta^2}$, que es la famosa desaceleración de los relojes. Entonces la frecuencia observada por el observador fijo será

$$\nu_1 = \nu_0 \sqrt{1-\beta^2} = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2}$$

Por otro lado, dado que la energía del móvil para el mismo observador es igual a $\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$, la frecuencia correspondiente según la relación cuántica es $\nu = \frac{1}{h} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Las dos frecuencias ν_1 y ν son esencialmente diferentes ya que el factor $\sqrt{1-\beta^2}$ no aparece allí de la misma manera.

Hay una dificultad que me ha intrigado durante mucho tiempo; Logré plantearlo demostrando el siguiente teorema que llamaré el teorema de la armonía de las fases:

"El fenómeno periódico vinculado al móvil y cuya frecuencia es para el observador fijo igual a $\nu_1 = \frac{1}{h} m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}$, aparece constantemente en fase con una onda de frecuencia $\nu = \frac{1}{h} m_0 c^2 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ que se propaga en la misma dirección que el móvil con la velocidad $V = \frac{c}{\beta}$ ".

La demostración es muy simple. Suponga que en el tiempo $t = 0$, hay concordancia de fase entre el fenómeno periódico vinculado al móvil y la onda definida anteriormente. En el tiempo t , el móvil ha recorrido desde el instante del origen, una distancia igual a $x = \beta ct$ y la fase del fenómeno periódico ha variado en $\nu_1 t = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2} \frac{x}{\beta c}$. La fase de la porción de onda que cubre el móvil ha variado en:

$$\nu \left(t - \frac{\beta x}{c} \right) = \frac{m_0 c^2}{h} \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(\frac{x}{\beta c} - \frac{\beta x}{c} \right) = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1-\beta^2} \frac{x}{\beta c}$$

Como anunciamos, el acuerdo de fase permanece.

Es posible darle a este teorema otra prueba de forma similar, pero quizás más sorprendente. Si t_0 representa el tiempo para un observador vinculado al móvil (tiempo apropiado del móvil), la transformación de Lorentz da:

$$t_0 = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{\beta x}{c} \right)$$

El fenómeno periódico que imaginamos está representado, para el mismo observador, por una función sinusoidal de $v_0 t_0$. Para el observador en una posición fija, está representado por la misma función sinusoidal de la función $v_0 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} \left(t - \frac{\beta x}{c} \right)$ que representa una onda de frecuencia $\frac{v_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ que se propaga con la velocidad c/β en la misma dirección que el móvil.

Ahora es esencial reflexionar sobre la naturaleza de la onda cuya existencia acabamos de concebir. El hecho de que su velocidad $V = c/\beta$ necesariamente sea mayor que c (β siempre es menor que 1, de lo contrario la masa sería infinita o imaginaria), nos muestra que no puede haber duda de que es una onda que transporta energía. Nuestro teorema nos muestra que representa la distribución en el espacio de las *fases* de un fenómeno; es una "onda de fase".

Para aclarar este último punto, expondremos una comparación mecánica algo grosera, pero que permite usar la imaginación. Supongamos una bandeja circular horizontal de radio muy grande; De esta placa están suspendidos sistemas idénticos formados por un resorte espiral al que se une un peso. El número de sistemas suspendidos por unidad de área de la bandeja, — su densidad, — disminuye muy rápidamente a medida que se alejan del centro de la bandeja, de modo que hay una condensación de los sistemas alrededor de este centro. Todos los sistemas peso–resorte son idénticos, tienen el mismo período y oscilan con la misma amplitud y la misma fase. La superficie que pasa por los centros de gravedad de todos los pesos será un plano que se moverá hacia arriba y hacia abajo en un movimiento alternativo. El conjunto así obtenido presenta una analogía muy burda con la porción aislada de energía tal como la concebimos.

La descripción que acabamos de hacer es adecuada para un observador vinculado a la bandeja circular. Si otro observador ve que la placa se mueve en un movimiento de traslación uniforme con la velocidad $v = \beta c$, cada peso le parecerá que, como un pequeño reloj, experimenta la desaceleración de Einstein; Además, la bandeja y la distribución de los sistemas oscilantes ya no serán isotrópicos alrededor del centro debido a la contracción de Lorentz. Pero el hecho fundamental para nosotros (el tercer párrafo nos hará entenderlo mejor), es el desfase de los movimientos de los diferentes pesos. Si en un momento dado de su tiempo, nuestro observador fijo considera el lugar geométrico de los centros de gravedad de los diversos pesos, se obtiene una superficie cilíndrica en la dirección horizontal, donde las secciones verticales paralelas a la velocidad de la placa son sinusoides. De acuerdo con el teorema general, eso corresponde al caso particular previsto para nuestra onda de fase. Esta superficie tiene una velocidad 1 paralela a la bandeja y la frecuencia de vibración de un punto fijo de la abscisa que se mantiene constantemente sobre ella, es igual a la frecuencia propia de oscilación de los resortes multiplicada por $\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$.

Con este ejemplo, podemos ver claramente, (y esta es nuestra excusa para haber insistido durante tanto tiempo) cómo la onda de fase corresponde al transporte de la fase y de ninguna manera a la de la energía.

Los resultados anteriores nos parecen de extrema importancia porque, utilizando una hipótesis fuertemente sugerida por la misma noción de cuanto, establecen un vínculo entre el movimiento de un móvil y la propagación de una onda y sugieren así la posibilidad de una síntesis de teorías antagónicas sobre la naturaleza de la radiación. Ya podemos notar que la propagación rectilínea de la onda de fase está vinculada al movimiento rectilíneo del móvil. El principio de Fermat aplicado a la onda de fase determina la forma de estos rayos, que son líneas rectas, mientras que el principio de Maupertuis aplicado al móvil determina su trayectoria rectilínea, que es uno de los rayos de la onda. En el Capítulo II, trataremos de generalizar esta coincidencia.

Ahora debemos demostrar una relación importante entre la velocidad del móvil y la de la onda de fase. Si las ondas de frecuencias muy cercanas se propagan en la misma dirección Ox con velocidades V que llamaremos velocidades de propagación de la fase, estas ondas darán por su superposición de los fenómenos de vibración si la velocidad V varía con la frecuencia ν . Estos fenómenos han sido estudiados, en particular, por Lord Rayleigh en el caso de los medios dispersivos.

Considere dos ondas de frecuencias vecinas ν y $\nu' = \nu + \delta\nu$ y de velocidades V y $V' = V + \frac{dV}{d\nu} + \delta\nu$, cuya superposición se traduce analíticamente por la ecuación siguiente, obtenida al desprestigiar el segundo número $\delta\nu$ delante de ν :

$$\begin{aligned} & \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{\nu x}{V} + \phi \right) + \sin 2\pi \left(\nu' t - \frac{\nu' x}{V'} + \phi' \right) = 2 \sin 2\pi \left(\nu t - \frac{\nu x}{V} + \psi \right) \\ & = \cos 2\pi \left[\frac{\delta\nu}{2} t - x \frac{d\left(\frac{\nu}{V}\right)}{d\nu} \frac{d\nu}{2} + \psi' \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto, tenemos una onda sinusoidal resultante cuya amplitud se modula a la frecuencia $\delta\nu$ porque el signo del coseno importa poco. Este es un resultado bien conocido. Si designamos por U la velocidad de propagación de la vibración, o la velocidad del grupo de ondas, encontramos:

$$\frac{1}{U} = \frac{d\left(\frac{\nu}{V}\right)}{d\nu}$$

Volvamos a las ondas de fase. Si asignamos al móvil una velocidad $\nu = \beta c$ si bien no le damos a β un valor definido, todo queda determinado, al requerir que la velocidad ν solo quede determinada por valores comprendidos entre β y $\beta + d\beta$; Las frecuencias de las ondas correspondientes comprenden un pequeño intervalo $\nu, \nu + d\nu$.

Estableceremos el siguiente teorema que nos será útil más adelante. "La velocidad del grupo de ondas de fase es igual a la velocidad del móvil". De hecho, esta velocidad de grupo está

determinada por la fórmula dada anteriormente en la que V y v pueden considerarse como una función de β ya que tenemos:

$$V = \frac{c}{\beta} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Que podemos escribir

$$U = \frac{\frac{dv}{d\beta}}{\frac{d\left(\frac{v}{V}\right)}{d\beta}}$$

o

$$\frac{dv}{d\beta} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \times \frac{\beta}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}$$

$$d\left(\frac{v}{V}\right) = \frac{m_0 c}{h} \times \frac{d\left(\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)}{d\beta} = \frac{m_0 c}{h} \frac{1}{(1-\beta^2)^{\frac{3}{2}}}$$

Por lo tanto

$$U = \beta c = v$$

La velocidad del grupo de las ondas de fase es, prácticamente, igual a la velocidad del móvil. Este resultado requiere una observación: en la teoría ondulatoria de la dispersión, si exceptuamos las zonas de absorción, la velocidad de la energía es igual a la velocidad del grupo⁽¹⁾. Aquí, aunque desde un punto de vista muy diferente, encontramos un resultado similar, porque la velocidad del móvil no es otra que la velocidad del movimiento de la energía.

III. - LA ONDA DE FASE EN EL ESPACIO-TIEMPO

Minkowski fue el primero en mostrar que se obtiene una representación geométrica simple de las relaciones entre espacio y tiempo introducidas por Einstein al considerar una multiplicidad

⁽¹⁾ Ver, por ejemplo, LÉONBRILLOUIN, *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*, Capítulo I.

euclidiana de 4 dimensiones llamada Universo o Espacio-tiempo. Para esto, se necesitan 3 ejes de coordenadas espaciales rectangulares y un cuarto eje normal a los tres primeros, en los que se trazaron los tiempos multiplicados por c . Hoy estamos más dispuestos a representar la cantidad real ct , en el cuarto eje, pero luego, los planos que pasan por este eje y son normales al espacio, tienen una geometría hiperbólica pseudo-euclidiana cuya invariante fundamental es $c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2$.

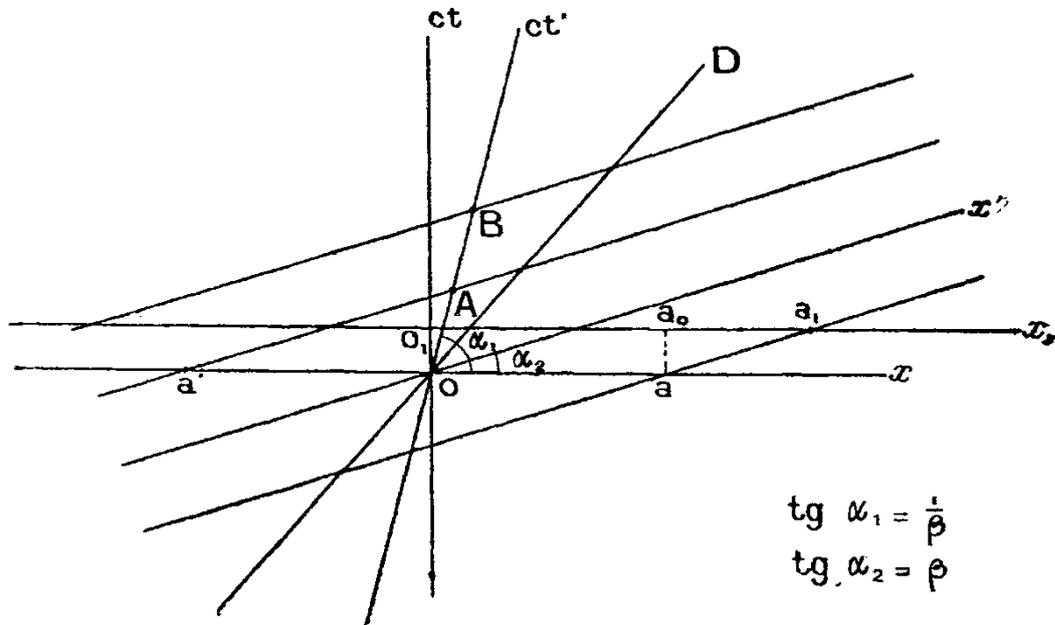


Figura I.

Consideremos, por lo tanto, el espacio-tiempo relacionado con los 4 ejes rectangulares del llamado observador "fijo". Tomaremos la trayectoria rectilínea del móvil como el eje x y representaremos en nuestro papel el plano Otx que contiene el eje del tiempo y dicha trayectoria. En estas condiciones, la línea universal del móvil está representada por una línea inclinada por menos de 45° en el eje del tiempo; Esta línea es también el eje del tiempo para el observador vinculado al móvil. Representamos en nuestra figura los 2 ejes de tiempo que se cruzan en el origen, lo que no restringe la generalidad.

Si la velocidad del objeto en movimiento para el observador fijo es βc , la pendiente de Ot' tiene el valor $1/\beta$. La línea Ox' , que se traza en el plano tOx del espacio del observador implicado en el tiempo O , es simétrica de Ot' con respecto a la bisectriz OD ; es fácil demostrarlo analíticamente mediante la transformación de Lorentz, pero esto resulta inmediatamente del hecho de que la velocidad límite de la energía c tiene el mismo valor para todos los sistemas de referencia. La pendiente de Ox' es, por lo tanto, β . Si el espacio que rodea el móvil es el asiento de un fenómeno periódico, el estado del espacio será el mismo para el observador implicado cada vez que $\frac{1}{c} \overline{OA} = \frac{1}{c} \overline{Ab}$ sea igual a el período apropiado $T_0 = 1/\nu_0 = h/m_0 c^2$ del fenómeno.

Por lo tanto, las líneas paralelas a Ox' son las huellas de estos "espacios equifásicos" del observador ubicado en el plano xOt . Los puntos... a' , O , a ... representan la proyección sus intersecciones con el espacio del observador fijo en el tiempo 0; Estas intersecciones de 2 espacios

tridimensionales son superficies bidimensionales e incluso planos porque todos los espacios considerados aquí son euclidianos. Cuando transcurre el tiempo para el observador fijo, la sección del espacio-tiempo que, para él, es un espacio, está representada por una línea paralela a Ox que se mueve con un movimiento uniforme hacia los valores de t crecientes. Es fácil ver que los planos equifases $\dots a', O, a \dots$ se mueven en el espacio del observador fijo con una velocidad c/β . De hecho, si la línea Ox_1 en la figura representa el espacio del observador fijo en el tiempo $t = 1$, tenemos $\overline{aa_0} = c$. La fase que para $t = 0$, estaba en a , ahora está en a_1 ; en consecuencia, para el observador fijo, se movió en su espacio en una longitud a_0a_1 en la dirección de Ox durante la unidad de tiempo. Por lo tanto, podemos decir que su velocidad es:

$$V = a_0a_1 = aa_0 \operatorname{ctg}(\widehat{xOx'}) = \frac{c}{\beta}$$

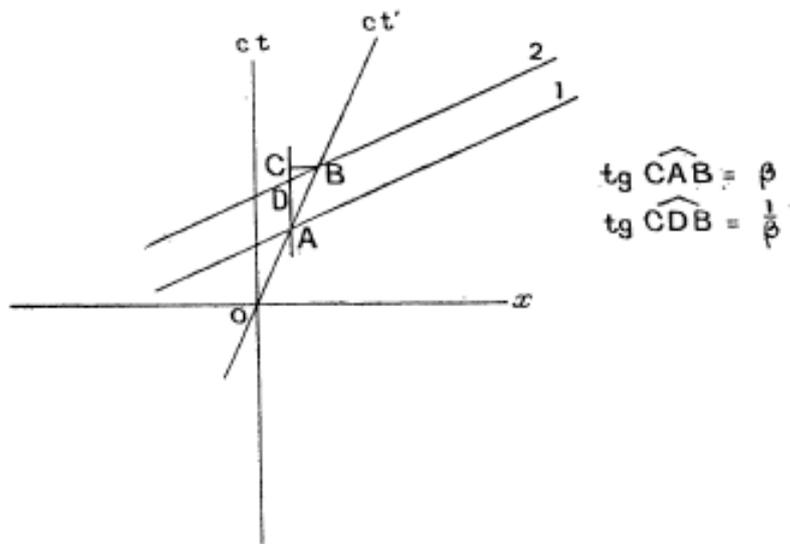


Fig. 2.

El conjunto de planos equifase constituye lo que hemos llamado la onda de fase. Queda por examinar la cuestión de las frecuencias. Vamos a rehacer una pequeña figura simplificada. Las líneas 1 y 2 representan dos espacios sucesivos de la equifase del observador vinculado. Como hemos dicho \overline{AB} es igual a c veces el período propio $T_0 = \frac{h}{m_0c^2}$

AC , la proyección de AB sobre el eje Ot es igual a

$$T_0 = \frac{h}{m_0c^2}$$

Esto resulta de una simple aplicación de relaciones trigonométricas; sin embargo, notaremos que al aplicar trigonometría a las figuras del plano xOt , siempre se debe tener en cuenta la anisotropía peculiar de este plano. El triángulo ABC nos da:

$$\overline{AB}^2 = \overline{AC}^2 - \overline{CB}^2 = \overline{AC}^2 \left(1 - \text{tg}^2 \hat{CAB} \right)$$

La frecuencia $1/T_1$ es la que el fenómeno periódico parece tener para el observador fijo que sigue su movimiento con los ojos. Ella es:

$$v_1 = v_0 \sqrt{1 - \beta^2} = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1 - \beta^2}$$

Para el observador fijo, el período de las ondas en un punto en el espacio no está dado por $1/c \overline{AC}$, sino por $1/c \overline{AD}$. A continuación, lo calcularemos.

En el triángulo pequeño BCD, encontramos la relación

$$\frac{\overline{CB}}{\overline{DC}} = \frac{1}{\beta} \text{ de donde } \overline{DC} = \beta \overline{CB} = \beta^2 \overline{AB}$$

Pero $\overline{AD} = \overline{AC} - \overline{DC} = \overline{AC}(1 - \beta^2)$. Por lo tanto, el nuevo período T será igual a:

$$T = \frac{1}{c} \overline{AC}(1 - \beta^2) = T_0 \sqrt{1 - \beta^2}$$

y la frecuencia v de las ondas se expresa mediante:

$$v = \frac{1}{T} = \frac{v_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1 - \beta^2}}$$

Por lo tanto, encontramos todos los resultados obtenidos analíticamente en el primer párrafo, pero ahora podemos ver mejor cómo se relacionan con la concepción general del espacio-tiempo y por qué el cambio de fase de los movimientos periódicos que tiene lugar en diferentes puntos del espacio, depende de cómo se define la simultaneidad por la teoría de la relatividad.

Principio de Maupertuis y Principio de Fermat.

Objeto de este Capítulo.

I.- OBJETO DE ESTE CAPÍTULO.

En este Capítulo, queremos tratar de generalizar los resultados del Capítulo I para el caso de un móvil cuyo movimiento no es rectilíneo y uniforme. El movimiento variado supone la existencia de un campo de fuerzas al que está sujeto el móvil. En el estado actual de nuestro conocimiento, parece haber solo dos tipos de campos, campos gravitacionales y campos electromagnéticos. La teoría de la relatividad generalizada interpreta el campo gravitacional como debido a una curvatura del espacio-tiempo. En esta tesis, sistemáticamente dejaremos de lado todo lo relacionado con la gravitación, incluso si eso significa volver a hacerlo en otro trabajo. Por lo tanto, en este momento, para nosotros, un campo de fuerzas será un campo electromagnético y la dinámica del movimiento variado será el estudio del movimiento de un cuerpo que lleva una carga eléctrica en un campo electromagnético.

Debemos esperar encontrar grandes dificultades en este capítulo, porque la teoría de la relatividad, una guía muy segura cuando se trata de movimientos uniformes, todavía es bastante dubitativa en sus conclusiones sobre los movimientos no uniformes. Durante la reciente estadía del Sr. Einstein en París, el Sr. Painlevé planteó interesantes objeciones a la teoría de la Relatividad; Langevin pudo descartarlas fácilmente porque todas implicaban aceleraciones, mientras que la transformación de Lorentz-Einstein se aplica solamente a movimientos uniformes. Los argumentos del famoso matemático han demostrado, una vez más, que la aplicación de las ideas de Einstein se vuelve muy delicada desde el momento en que tratamos con aceleraciones y, en esto, son muy instructivas. El método que nos permitió estudiar la onda de fase en el Capítulo 1 ya no será de ayuda aquí.

Si aplicamos nuestras concepciones, la onda de fase que acompaña al movimiento de un móvil, tiene propiedades que dependen de la naturaleza de este móvil ya que su frecuencia, por ejemplo, está determinada por la energía total. Por lo tanto, parece natural suponer que, si un campo de fuerza actúa sobre el movimiento de un móvil, también actuará sobre la propagación de su onda de fase. Desde el comienzo de mi investigación sobre este tema, guiado por la idea de una identidad profunda del principio de mínima acción de Fermat, para un valor dado de la energía total del móvil y según la frecuencia de su onda de fase, fui llevado a admitir que las trayectorias dinámicamente posibles del móvil coinciden con las de la onda de fase. Esto me llevó a un resultado muy satisfactorio que se expondrá en el capítulo III, a saber, la interpretación de las condiciones de estabilidad intraatómica establecidas por Bohr. Desgraciadamente, se necesitaban suposiciones bastante arbitrarias sobre el valor de las velocidades de propagación de la onda de fase V en cada punto del campo. Por ello, vamos a utilizar aquí un método que nos parece mucho más general y más satisfactorio. Estudiaremos, por un lado, el principio mecánico de la mínima acción en sus formas hamiltoniana y maupertuisiana en la dinámica clásica y en la relatividad y, por otro lado, desde un punto de vista muy general, la propagación de ondas y el principio de Fermat. Luego esto

nos llevará a diseñar una síntesis de estos dos estudios, una síntesis sobre la cual podemos discutir, pero cuya elegancia teórica es indiscutible. Al mismo tiempo, obtendremos la solución del problema planteado.

II. LOS DOS PRINCIPIOS DE MÍNIMA ACCIÓN EN LA DINÁMICA CLÁSICA

En la dinámica clásica, el principio de mínima acción en su forma hamiltoniana se establece de la siguiente manera:

"Las ecuaciones de dinámica pueden deducirse del hecho de que la integral $\int_{t_1}^{t_2} L dt$ tomada entre los límites fijos de tiempo para valores iniciales y finales dados de los parámetros q_i que determinan el estado del sistema, tiene un valor estacionario". Por definición, L se llama función de Lagrange y se supone que depende de las variables q_i y $\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}$. Entonces tenemos:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$$

Mediante un método conocido de cálculo de variaciones, deducimos las llamadas *ecuaciones de Lagrange*:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

en número igual al de las variables q_i .

Queda por definir la función L . La dinámica clásica plantea:

$$L = E_{cin} - E_{pot}$$

L es la diferencia en energías cinéticas y potenciales. Más adelante veremos que la dinámica relativista usa un valor diferente de L .

Ahora pasemos a la forma maupertuisiana del principio de mínima acción. Para esto, notemos primero que las ecuaciones de Lagrange en la forma general dada anteriormente, admiten una primera integral llamada "energía del sistema" e igual a:

$$W = L + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i$$

Siempre que la función L no dependa explícitamente del tiempo, lo que siempre asumiremos a continuación. Entonces tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= -\sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \dot{q}_i - \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \ddot{q}_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} \ddot{q}_i + \sum_i \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \\ &= \sum_i \dot{q}_i \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} \right] \end{aligned}$$

Cantidad igual a cero según las ecuaciones de Lagrange. Entonces:

$$W = \text{Constante}$$

Ahora aplicando el principio hamiltoniano a todas las "diversas" trayectorias que conducen desde el estado inicial dado A al estado final dado B y que corresponden a un valor determinado de la energía W y, dado que W , t_1 y t_2 son constantes, podemos escribir:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = \delta \int_{t_1}^{t_2} (L + W) dt = 0$$

o también

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i dt = \delta \int_A^B \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} q_i = 0$$

La última integral se extiende a todos los valores de q_i comprendidos entre aquellos que definen los estados A y B , de modo que se elimine el tiempo. Por lo tanto, en la nueva forma obtenida, ya no hay ninguna necesidad de imponer restricciones relacionadas con los límites del tiempo. Por otro lado, las diversas trayectorias deben todas corresponder al mismo valor W de energía.

Expresemos ahora las ecuaciones canónicas mediante la notación clásica: $p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i$. Las p_i son los momentos conjugados de las variables q_i . El Principio de Maupertuis se escribe:

$$\delta \int_A^B \sum_i p_i dq_i = 0$$

En la Dinámica clásica donde $L = E_{cin} - E_{pot}$, E_{pot} , la energía potencial es independiente de las \dot{q}_i y la energía cinética es una función cuadrática homogénea. En virtud del teorema de Euler:

$$\sum_i p_i dq_i = \sum_i p_i d\dot{q}_i = 2E_{cin} dt$$

Para el punto material, $E_{cin} = 1/2mv^2$ y el Principio de mínima acción toma la forma más antiguamente conocida:

$$\delta \int_A^B mvd\ell = 0$$

Donde $d\ell$ es un elemento de la trayectoria.

III. LOS DOS PRINCIPIOS DE MÍNIMA ACCIÓN EN LA DINÁMICA ELECTRÓNICA.

Ahora abordaremos la cuestión de la dinámica del electrón desde un punto de vista relativista. La palabra "electrón" debe tomarse aquí en el sentido general de un punto material que lleva una carga eléctrica. Asumiremos que el electrón colocado fuera de cualquier campo tiene una masa propia m_0 ; su carga eléctrica será designada por e . Naturalmente, la función a integrar debe ser invariante.

Sea esa integral:

$$\int_P^Q (-m_0c - e\varphi_i u^i) ds = \int_P^Q (-m_0c - e\varphi_i) u^i ds$$

El principio de Hamilton establece que, si la línea universal de un móvil pasa a través de P y de Q , tiene una forma tal que la integral definida anteriormente tiene un valor estacionario.

Definamos un tercer vector del Universo por la relación:

$$J_i = m_0cu_i - e\varphi_i \quad (i = 1, 2, 3, 4...)$$

Más abajo, le daremos un poco más de significado físico al vector J del universo.

Por ahora, volvamos a la forma habitual de las ecuaciones dinámicas, reemplazando en la primera forma de la acción integral ds por $cdt\sqrt{1-\beta^2}$. Así obtenemos:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} [-m_0c^2\sqrt{1-\beta^2} - ec\varphi_4 - e(\varphi_1v_x + \varphi_2v_y + \varphi_3v_z)] dt = 0$$

t_1 y t_2 corresponden a los puntos P y Q del espacio-tiempo.

Si hay un campo puramente electrostático, las cantidades $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ son cero y la función de Lagrange toma la forma que se usa con frecuencia:

$$L = m_0c^2\sqrt{1-\beta^2} - e\Psi$$

En todos los casos, el principio de Hamilton toma siempre la forma $\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0$, y siempre conduce a las ecuaciones de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right), \quad (i=1, 2, 3)$$

En todos los casos donde los potenciales no dependen del tiempo, encontramos la conservación de energía:

$$W = L + \sum_i p_i q_i = Cte. \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (i=1, 2, 3.)$$

Siguiendo exactamente el mismo razonamiento que el anterior, obtenemos el principio de Maupertuis:

$$\delta \int_A^B \sum_i p_i dq_i = 0$$

A y B son los dos puntos del espacio que corresponden al sistema de referencia utilizado para los puntos P y Q del espacio-tiempo.

Las cantidades $p_1 p_2 p_3$ iguales a las derivadas parciales de la función con respecto a las velocidades correspondientes se pueden usar para definir un vector que llamaremos el "vector momento".

Si no hay campo magnético (ya sea que exista o no un campo eléctrico), los componentes rectangulares de este vector son:

$$p_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} + e a_x, \quad p_y = \frac{m_0 v_y}{\sqrt{1-\beta^2}} + e a_y, \quad p_z = \frac{m_0 v_z}{\sqrt{1-\beta^2}} + e a_z.$$

Ya no hay ninguna identidad entre el vector y la cantidad de movimiento. Como resultado, la expresión de la integral de la acción se vuelve más complicada.

Consideremos un móvil colocado en un campo y cuya energía total está dada. En cualquier punto del campo que el móvil pueda alcanzar, su velocidad viene dada por la ecuación de energía, pero *a priori* la dirección puede ser arbitraria.

Las expresiones de p_x , p_y y p_z muestran que en un punto en un campo electrostático, el vector momento tiene la misma magnitud, sea cual sea la dirección prevista. En cambio, no es lo mismo si hay un campo magnético: el tamaño del vector dependerá del ángulo entre la dirección elegida y el

potencial del vector como vemos formando la expresión $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$. Este comentario nos será útil más adelante.

Para concluir este párrafo, volveremos al significado físico del vector del universo J del que depende la integral hamiltoniana. Lo definiremos por la expresión:

$$J_i = m_0 c u_i + e \varphi_i \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

Usando los valores u_i y φ_i encontramos:

$$J_1 = -p_x, \quad J_2 = -p_y, \quad J_3 = -p_z, \quad J_4 = \frac{W}{c}.$$

Las componentes contravariantes serán:

$$J^1 = p_x, \quad J^2 = p_y, \quad J^3 = p_z, \quad J^4 = \frac{W}{c}$$

Por lo tanto, estamos tratando con el famoso vector "Impulso del universo" que sintetiza energía y cantidad de movimiento.

De:

$$\delta \int_P^Q J_i dx^i = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

podemos concluir inmediatamente, si J_4 es constante:

$$\delta \int_A^B J_i dx^i = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

Esta es la forma más condensada de pasar de uno de los enunciados de acción estacionaria a la otra.

IV.- PROPAGACIÓN DE LAS ONDAS. PRINCIPIO DE FERMAT

Vamos a estudiar la propagación de la fase de un fenómeno sinusoidal mediante un método paralelo al de los últimos dos párrafos. Para eso, emplearemos un punto de vista muy general y nuevamente, tendremos que considerar el espacio-tiempo.

Consideremos la función $\sin \varphi$ en la que se supone que el diferencial depende de las variables x^i del espacio y el tiempo. En el espacio-tiempo hay infinitas líneas del Universo a lo largo de las cuales la función es constante.

La teoría de las ondulaciones, como resulta en particular de los trabajos de Huygens y Fresnel, nos enseña a distinguir entre estas líneas a algunas de ellas cuyas proyecciones en el espacio de un observador son para él los "rayos" en sentido habitual de la Óptica.

Sean, como antes, P y Q dos puntos en el espacio-tiempo. Si un rayo del Universo pasa por estos dos puntos, ¿cuál será la ley que determinará su forma?

Consideraremos la integral curvilínea $\int_P^Q d\phi$ y tomemos como principio al rayo del Universo expresado en forma hamiltoniana:

$$\delta \int_P^Q d\phi = 0$$

De hecho, la integral debe ser estacionaria. De lo contrario, las perturbaciones que se hayan producido en un cierto punto del espacio, debidas a la concordancia de fase en dicho punto y luego se crucen en otro punto después de haber seguido caminos ligeramente diferentes, tendrían diferentes fases en ese nuevo punto.

La fase allí es invariante; Si es así, podemos expresar:

$$d\phi = 2\pi(O_1 dx^1 + O_2 dx^2 + O_3 dx^3 + O_4 dx^4) = 2\pi O_i dx^i$$

las cantidades O_i , generalmente son funciones de x_i y serán los componentes covariantes de un vector del Universo, el vector Onda del Universo. Si l es la dirección del rayo en el sentido ordinario, esto, generalmente, nos lleva a considerar para $d\phi$ la forma:

$$d\phi = 2\pi \left(v dt - \frac{v}{V} dl \right)$$

v es la frecuencia y V la velocidad de propagación. Por lo tanto, podemos escribir

$$O_1 = -\frac{v}{V} \cos(x, l), \quad O_2 = -\frac{v}{V} \cos(y, l), \quad O_3 = -\frac{v}{V} \cos(z, l), \quad O_4 = \frac{v}{c}.$$

Por lo tanto, el vector onda del universo se descompone en un componente del tiempo proporcional a la frecuencia y en un vector espacial transportado en la dirección de propagación y que tiene la longitud v/V . Llamaremos "número de ondas" del vector porque es igual a la inversa de la longitud de onda. Si la frecuencia v es constante, nos permite pasar de la forma hamiltoniana:

$$\delta \int_P^Q O_i dx^i = 0$$

a la forma Maupertuisiana:

$$\delta \int_A^B O_1 dx^1 + O_2 dx^2 + O_3 dx^3 = 0$$

Donde A y B son los puntos del espacio correspondientes a P y Q . Reemplazando O_1, O_2, O_3 por sus valores, se obtiene:

$$\delta \int_A^B \frac{v dl}{V} = 0$$

Este enunciado maupertuisiano constituye el principio de Fermat. Al igual que en el párrafo anterior, fue suficiente para encontrar la energía total de un móvil cuya trayectoria pasa a través de dos puntos dados conociendo la distribución del vector en el campo, así como para conocer el comportamiento de una onda de frecuencia conocida que pasa por dos puntos dados, es suficiente conocer la distribución en el espacio del vector del número de onda que determina en cada punto y para cada dirección la velocidad de propagación.

V.- AMPLIACIÓN DE LA RELACIÓN CUÁNTICA.

Hemos llegado al punto culminante de este capítulo. Desde el principio, hicimos la siguiente pregunta: "Cuando un móvil se mueve en un campo de fuerza de un movimiento variado, ¿cómo se propaga su onda de fase?" En lugar de intentar por ensayo y error, como hice primero, determinar la velocidad de propagación en cada punto y para cada dirección, haré una extensión de la relación cuántica un poco hipotética tal vez, pero cuyo profundo acuerdo con el espíritu de la teoría de la relatividad es indiscutible.

Se nos ha pedido constantemente que establezcamos $h\nu = w$, siendo w la energía total del móvil y ν la frecuencia de su onda de fase. Por otro lado, los párrafos anteriores nos han enseñado a definir dos vectores del Universo J y O que cumplen roles perfectamente simétricos en el estudio del movimiento de un móvil y en el de la propagación de una onda.

Al hacer intervenir estos vectores, la relación $h\nu = w$ se escribe:

$$O_4 = \frac{1}{h} J_4$$

El hecho de que dos vectores tengan un componente igual no prueba que sea el mismo para los demás. Sin embargo, para una generalización muy indicada pondremos:

$$O_i = \frac{1}{h} J_i \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

La variación $d\phi$ relativa a una porción infinitamente pequeña de la onda de fase tiene el valor:

$$d\varphi = 2\pi O_i dx^i = \frac{2\pi}{h} J_i dx^i$$

Por lo tanto, el Principio de Fermat se convierte en:

$$\delta \int_A^B \sum_1^3 J_i dx^i = \delta \int_A^B \sum_1^3 p_i dx^i = 0$$

Entonces llegamos al siguiente enunciado:

"El principio de Fermat aplicado a la onda de fase es idéntico al principio de Maupertuis aplicado al móvil; Las trayectorias dinámicamente posibles del móvil son idénticas a las posibles trayectorias de la onda."

"Creemos que esta idea de una relación profunda entre los dos principios principales de la óptica geométrica y la dinámica podría ser una guía preciosa para la síntesis de ondas y cuantos."

La suposición de la proporcionalidad de los vectores J y O es una especie de extensión de la relación cuántica cuyo enunciado actual es manifiestamente insuficiente ya que implica energía sin hablar de su inseparable compañía de la cantidad de movimiento. El nuevo enunciado es mucho más satisfactorio porque se expresa mediante la igualdad entre dos vectores del Universo.

IV. CASOS PARTICULARES; DISCUSIONES.

Los conceptos generales del párrafo anterior ahora deben aplicarse a casos particulares para aclarar su significado.

a) Consideremos primero el movimiento rectilíneo y uniforme de un cuerpo libre. Las hipótesis formuladas al comienzo del Capítulo 1 nos han permitido, gracias al principio de la relatividad especial, estudiar completamente este caso. Veamos si podemos encontrar el valor esperado para la velocidad de propagación de la onda de fase:

$$v = \frac{c}{\beta}$$

Aquí tenemos que poner

$$v = \frac{W}{h} = \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1 - \beta^2}}$$

$$\frac{1}{h} \sum_1^3 p_i dq_i = \frac{1}{h} \frac{m_0 \beta^2 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} dt = \frac{1}{h} \frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} dl = \frac{v dl}{V},$$

por lo tanto, $V = c/\beta$. Hemos dado una interpretación de este resultado desde el punto de vista del espacio-tiempo.

b) Consideremos un electrón en un campo electrostático (átomo de Bohr). Debemos suponer que la onda de fase tiene una frecuencia ν igual al cociente entre la energía total del móvil y h , es decir:

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\psi = h\nu$$

Si el campo magnético es nulo tendremos, simplemente:

$$p_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}}; \text{ etc.}$$

$$\frac{1}{h} \sum_1^3 p_i dq_i = \frac{1}{h} \frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} dl = \frac{\nu}{V} dl,$$

de donde

$$V = \frac{\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\psi}{\frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}} = \frac{c}{\beta} \left(1 + \frac{e\psi \sqrt{1-\beta^2}}{m_0 c^2} \right)$$

$$= \frac{c}{\beta} \left(1 + \frac{e\psi}{W - e\psi} \right) = \frac{c}{\beta} \frac{W}{W - e\psi}$$

Este resultado requiere varios comentarios. Desde un punto de vista físico, significa que la onda de fase de frecuencia $\nu = W/h$ se propaga en el campo electrostático, de un punto a otro, con una velocidad variable según el valor del potencial. La velocidad V depende de hecho de W y de φ .

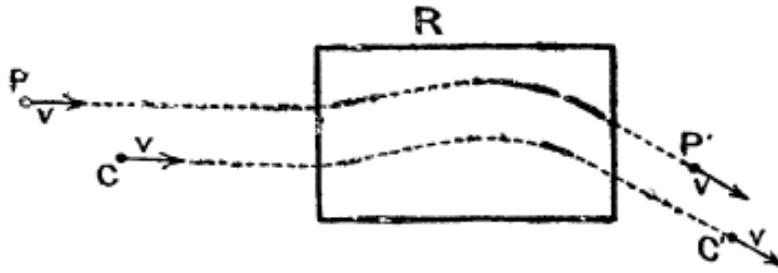


Fig. 3.

Además, se observará que V es una función de la masa y de la carga del móvil. Esto puede sonar extraño, pero en realidad es menos de lo que parece. Consideremos un electrón cuyo centro C se mueve con la velocidad v ; En el diseño clásico, en un punto P , cuyas coordenadas en un sistema vinculado al electrón son conocidas, existe una cierta energía electromagnética que de alguna manera forma parte del electrón. Supongamos que después de haber cruzado una región R donde reina un campo electromagnético más o menos complejo, el electrón se mueve a la misma velocidad v pero en otra dirección.

El punto P del sistema vinculado al electrón cambió a P' y podríamos decir que la energía que el móvil tenía originalmente en P fue transportada a P' . El desplazamiento de esta energía, incluso si conocemos los campos predominantes en R , sólo puede calcularse si se dan la masa y la carga del electrón. Esta conclusión indiscutible, por un momento puede parecer extraña porque tenemos la costumbre de considerar a la masa y a la carga (así como a la cantidad de movimiento y a la energía) como cantidades relacionadas con el centro del electrón. Del mismo modo, para la onda de fase que, en nuestra opinión, debe considerarse como una parte constituyente del electrón, la propagación en un campo debe depender de la carga y la masa.

Mientras tanto, recordemos los resultados obtenidos en el capítulo anterior en el caso del movimiento uniforme. Ellos nos llevaron a considerar a la onda de fase como debida a las intersecciones en el espacio actual del observador fijo con los espacios pasado, presente y futuro del observador en movimiento. Aquí, nuevamente podríamos sentirnos tentados a encontrar el valor de V dado anteriormente, al estudiar las sucesivas "fases" del móvil y al especificar el desplazamiento para el observador fijo de las secciones por su espacio de los estados equifásicos. Desgraciadamente, aquí nos enfrentamos con grandes dificultades. La relatividad no nos enseña, realmente, cómo un observador en movimiento no uniforme particiona su espacio en todo momento en el espacio-tiempo; no parece que haya muchas razones para que esa distribución sea como en el movimiento uniforme. Pero, aunque esta dificultad se resolviera, seguiríamos estando en problemas. De hecho, un cuerpo en movimiento uniforme debe ser descrito de la misma manera por el observador vinculado a él, cualquiera sea la velocidad del movimiento uniforme respecto a los ejes de referencia; Esto resulta del principio de que los ejes galileanos que tienen movimientos de traslación uniformes entre sí son equivalentes. Por lo tanto, para un observador ligado a nuestro cuerpo en movimiento uniforme vinculado a un fenómeno periódico que tiene en todas partes la misma fase, la relación entre el cuerpo en movimiento y ese fenómeno periódico debe ser la misma para todas las velocidades del movimiento uniforme y esto es lo que justifica nuestro método del capítulo uno. Pero si el movimiento no es uniforme, la descripción del movimiento realizada por el

observador vinculado al móvil puede no ser la misma y ya no sabremos, en absoluto, cómo definir el fenómeno periódico y si le atribuirá la misma fase en cualquier parte del espacio.

Quizás podríamos revertir el problema, admitiendo los resultados obtenidos en este capítulo por consideraciones completamente diferentes y tratando de deducir de qué manera la teoría de la relatividad debe considerar estas cuestiones de movimiento variado para llegar a las mismas conclusiones. Pero aquí no podemos abordar este difícil problema.

c) Tomemos el caso general de un electrón en un campo electromagnético. Todavía tendremos:

$$h\nu = W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\psi .$$

Además, más arriba mostramos que teníamos que poner:

$$p_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1-\beta^2}} + e a_x, \text{ etc.}$$

a_x, a_y, a_z son los componentes del vector potencial.

Por lo tanto:

$$\frac{1}{h} \sum_1^3 p_i dq^i = \frac{1}{h} \frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} dl + \frac{e}{h} a_l dl = \frac{v dl}{V} .$$

Así encontramos

$$V = \frac{\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + e\psi}{\frac{m_0 \beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} + e a_l} = \frac{c}{\beta} \frac{W}{w - e\psi} \times \frac{1}{1 + e \frac{a_l}{G}}$$

G es la cantidad de movimiento y a_l es toda la proyección del vector potencial en la dirección l .

El medio en cada punto ya no es isotrópico. La velocidad V varía con la dirección considerada y la velocidad \vec{v} del móvil no tiene la misma dirección que la normal a la onda de fase definida por el vector $\vec{p} = \hbar \vec{v}$.

La dirección ya no coincide con la normal a la onda, una conclusión clásica de la óptica de los medios anisótropos. Uno puede preguntarse qué pasa con el teorema sobre la igualdad de la velocidad $v = \beta c$ del móvil y la velocidad del grupo de las ondas de fase.

Primero, tenga en cuenta que la velocidad V de la fase a lo largo de la dirección está definida por la relación:

$$\frac{1}{h} \sum_1^3 p_i dq^i = \frac{1}{h} \sum_1^3 p_i \frac{dq^i}{dl} dl = \frac{v}{V} dl$$

v/V no es igual a p/h porque aquí dl y p no tienen la misma dirección.

Sin anular la generalidad, podemos tomar para el eje x la dirección del movimiento del móvil en el punto considerado y llamar a p_x la proyección del vector \vec{p} en esta dirección. Luego tenemos la ecuación de definición:

$$\frac{v}{V} = \frac{1}{h} p_x$$

La primera de las ecuaciones canónicas forma la igualdad

$$\frac{dq}{dt} = v = \beta c = \frac{\partial W}{\partial p_x} = \frac{\partial h\nu}{\partial \left(h \frac{v}{V} \right)} = U$$

U es la velocidad del grupo a lo largo de esa dirección.

En resumen, el resultado general deriva directamente de las ecuaciones del primer grupo de Hamilton.

CAPITULO III

Condiciones cuánticas de estabilidad de las trayectorias.

1. - CONDICIONES DE ESTABILIDAD DE BOHR-SOMMERFELD.

En su teoría del átomo, Bohr primero planteó la idea de que, entre las trayectorias cerradas que un electrón puede describir alrededor de un centro de carga positiva, sólo algunas son estables, mientras que otras son de naturaleza impracticable o al menos tan inestables que no hay necesidad de tenerlas en cuenta. Limitándose a las trayectorias circulares que implican un solo grado de libertad, el Sr. Bohr enunció la siguiente condición: "Solo las trayectorias circulares para las cuales el momento es un múltiplo entero de $h/2\pi$ son estables, siendo h la constante de Planck". Esto se expresa:

$$m_0 \omega R^2 = n \frac{h}{2\pi}$$

o también

$$\int_0^{2\pi} p_\theta d\theta = nh$$

Siendo θ el azimut elegido como la coordenada q de Lagrange y p_θ el momento correspondiente.

Sommerfeld y Wilson, para extender esta afirmación a los casos en que intervienen varios grados de libertad, han demostrado que generalmente es posible elegir las coordenadas q_i , de modo que las condiciones de cuantificación de las órbitas sean:

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad (n_i \text{ enteros})$$

el signo \oint indica una integral extendida a todo el rango de variación de la coordenada.

En 1917, Einstein dio a la condición de cuantificación una forma invariable en relación con los cambios de coordenadas⁽¹⁾. La indicaremos para el caso de trayectorias cerradas, entonces ella es como sigue:

⁽¹⁾ Zum quantensatz von Sommerfeld und Epstein (*Ber. Der deutschen. Phys. Ges.*, 1917, p. 82).

$$\oint \sum_1^3 p_i dq_i = nh, \quad (n \text{ enteros})$$

La integral se extiende a lo largo de toda la trayectoria. Reconocemos la integral como de la acción maupertuisiana, cuyo papel se vuelve fundamental en la teoría de los cuantos. Esta integral no depende de la elección de las coordenadas espaciales según una propiedad conocida que exprese, en forma resumida, el carácter covariante de los componentes p_i del vector momentum. Ella se define mediante el método clásico de Jacobi como una integral completa de la ecuación en derivadas parciales:

$$H\left(\frac{\partial s}{\partial q_i}, q_i\right) = W \quad (i=1, 2, \dots, f)$$

La integral completa contiene f constantes arbitrarias de las cuales una es la energía W . Si solo hay un grado de libertad, la relación de Einstein fija la energía W ; Si hay más de un grado de libertad (y en el caso habitual más importante, el del movimiento del electrón en el campo intraatómico, hay *a priori* 3), sólo obtenemos una relación entre W y el número entero n ; Esto es lo que sucede con las elipses keplerianas si despreciamos la variación de la masa con la velocidad. Pero si el movimiento es cuasi periódico, que tiene lugar siempre debido a la variación mencionada anteriormente, es posible, además, encontrar coordenadas que oscilan entre valores límite (libraciones) y existe una infinidad de pseudoperíodos aproximadamente iguales a múltiplos enteros de períodos de libración. Al final de cada uno de estos pseudoperíodos, el móvil vuelve a un estado tan cercano al estado inicial como se desea. La ecuación de Einstein aplicada a cada uno de estos pseudoperíodos conduce a una infinidad de condiciones que son compatibles sólo si se verifican las múltiples condiciones de Sommerfeld; siendo el número de estas igual al de los grados de libertad, todas las constantes son fijas y ya no hay ninguna indeterminación.

Para el cálculo de las integrales de Sommerfeld, hemos utilizado con éxito la ecuación de Jacobi y el teorema de los residuos, así como el diseño de variables angulares. Estas preguntas han sido objeto de numerosos trabajos durante algunos años y se resumen en el hermoso libro de M. Sommerfeld *Atombau und Spectrallinien* (edición francesa, traducción de Bellenot, Blanchard éditeur, 1923). No nos detendremos aquí y nos limitaremos a señalar que, al final, el problema de la cuantificación se reduce en principio a la condición de Einstein para las órbitas cerradas. Si logramos interpretar esta condición, al mismo tiempo arrojarémos luz sobre toda la cuestión de las trayectorias estables.

II. - INTERPRETACIÓN DE LA CONDICIÓN DE EINSTEIN

La noción de onda de fase nos permitirá proporcionar una explicación de la condición de Einstein. De las consideraciones del Capítulo II se deduce que la trayectoria del móvil es una de las trayectorias de su onda de fase, debe correr a lo largo de esa trayectoria con una frecuencia constante (ya que la energía total es constante) y una velocidad variable que hemos aprendido a

calcular el valor. Por lo tanto, la propagación es análoga a la de una onda líquida en un canal cerrado sobre sí mismo y de profundidad variable. Es físicamente evidente que, para tener un régimen estable, la longitud del canal debe estar en resonancia con la onda; en otras palabras, las porciones de onda que se suceden a una distancia igual a un múltiplo entero de la longitud l del canal y que, por consiguiente, están en el mismo punto del mismo, deben estar en fase. La condición de resonancia es $l = n\lambda$ si la longitud de onda es constante y es $\oint \frac{v}{V} dl = n$ (n entero, en el caso general)

La integral que interviene aquí es la del principio de Fermat; sin embargo, hemos demostrado que debe considerarse igual a la integral de la acción de Maupertuis dividida por h . Por lo tanto, la condición de resonancia es idéntica a la condición de estabilidad requerida por la teoría cuántica.

Este excelente resultado, cuya demostración es tan inmediata, si admitimos las ideas del capítulo anterior, es la mejor justificación que podemos dar en nuestra forma de atacar el problema de los cuantos.

En el caso particular de las trayectorias circulares en el átomo de Bohr, se obtiene $m_0 \oint v dl = 2\pi R m_0 v = nh$, o dado que $v = \omega R$ donde ω es la velocidad angular

$$m_0 \omega R^2 = n \frac{h}{2\pi}$$

Esta es la forma simple originalmente concebida por Bohr.

Entonces podemos ver por qué ciertas órbitas son estables, pero aún no sabemos cómo se produce la transición de una órbita estable a otra. El régimen problemático que acompaña a este pasaje solo puede estudiarse utilizando una teoría electromagnética modificada adecuadamente, pero todavía no la tenemos.

III. - CONDICIONES DE SOMMERFELD PARA MOVIMIENTOS CUASI-PERIÓDICOS.

Propongo demostrar que, si la condición de estabilidad para una órbita cerrada es, $\oint \sum_1^3 p_i dq_i = nh$, las condiciones de estabilidad para los movimientos cuasi periódicos son, necesariamente, $\oint p_i dq_i = n_i h$ (n entero, $i = 1, 2, 3$). Las condiciones múltiples de Sommerfeld también se reducirán a la resonancia de la onda de fase.

Primero debemos notar que el electrón tiene dimensiones finitas. Si, como admitimos, las condiciones de estabilidad dependen de las reacciones que ejerce sobre el electrón su propia onda de fase, debe haber una concordancia de fase entre todas las porciones de la onda que pasan a una distancia del centro del electrón menor que un valor determinado — pequeño pero finito — de, por ejemplo, su radio ($10^{-13}cm$). Ignorar esta proposición sería como decir: el electrón es un punto geométrico sin dimensiones y el radio de su onda de fase es una línea de espesor cero. Pero eso no estaría físicamente permitido.

Recordemos ahora una propiedad conocida de las trayectorias cuasi periódicas. Si M es la posición del centro de un móvil en un instante dado en su trayectoria y si tomando a M como centro, trazamos una esfera de radio R elegida arbitrariamente, pequeña pero finita, es posible encontrar una infinidad de intervalos de tiempo tales que al final de cada uno de ellos el móvil ha regresado a la esfera de radio R . Además, cada uno de estos intervalos de tiempo τ o "períodos aproximados" puede satisfacer las relaciones:

$$\tau = n_1 T_1 + \varepsilon_1 = n_2 T_2 + \varepsilon_2 = n_3 T_3 + \varepsilon_3$$

donde T_1 , T_2 y T_3 son los períodos de variación (libración) de las coordenadas q_1 , q_2 y q_3 . Las cantidades ε_i siempre pueden hacerse más pequeñas que una cierta cantidad fijada de antemano η , que sea pequeña pero finita. Cuanto más pequeña se elige η , más cortos serán los períodos τ .

Supongamos que el radio R se elige igual a la distancia máxima de acción de la onda de fase en el electrón, distancia definida anteriormente. Luego, podemos aplicar a cada período abordado la condición de la concordancia de fase en la forma:

$$\int_0^\tau \sum_1^3 p_i dq^i = nh$$

que también puede escribirse:

$$n_1 \int_0^{T_1} p_1 \dot{q}_1 dt + n_2 \int_0^{T_2} p_2 \dot{q}_2 dt + n_3 \int_0^{T_3} p_3 \dot{q}_3 dt + \varepsilon_1 (p_1 \dot{q}_1)_\tau + \varepsilon_2 (p_2 \dot{q}_2)_\tau + \varepsilon_3 (p_3 \dot{q}_3)_\tau = nh$$

Pero una condición de resonancia nunca se cumple rigurosamente. Si el matemático requiere para la resonancia que una diferencia de fase sea exactamente igual a $n \times 2\pi$, el físico se debe contentar, simplemente, con que sea igual a $n \times 2\pi \pm \alpha$, donde α es una cantidad menor a cierta cantidad ε , pequeña pero finita, que mide, — por decirlo así, — el margen dentro del cual la resonancia debe considerarse como realizada físicamente.

Las cantidades p_i y q_i permanecen finitas durante el movimiento y podemos encontrar seis cantidades P_i y Q_i tales que siempre tendremos

$$p_i < P_i, \quad \dot{q}_i < Q_i, \quad (i = 1, 2, 3)$$

Eligiendo el límite η tal que

$$\eta \sum_1^3 P_i \dot{Q}_i < \frac{\epsilon h}{2\pi}$$

vemos que, al escribir la condición de resonancia para cualquiera de los períodos aproximados, será permisible despreciar los términos en ϵ_i y escribir:

$$n_1 \int_0^{T_1} p_1 \dot{q}_1 dt + n_2 \int_0^{T_2} p_2 \dot{q}_2 dt + n_3 \int_0^{T_3} p_3 \dot{q}_3 dt = nh$$

En el primer miembro, los n_1, n_2, n_3 , son enteros conocidos; para el segundo miembro, n es un número entero. Tenemos una infinidad de ecuaciones similares con diferentes valores de n_1, n_2 y n_3 . Para satisfacerlas, es necesario y suficiente que cada una de las integrales

$$\int_0^{T_i} p_i \dot{q}_i dt = \oint p_i dq_i$$

sea igual a un múltiplo entero de h .

Estas son las condiciones de Sommerfeld. La demostración anterior parece rigurosa. Sin embargo, es necesario considerar una objeción. Las condiciones de estabilidad sólo pueden entrar en juego al cabo de un cierto tiempo τ . Si ese tiempo τ es muy grande; —si, por ejemplo, hubiese que esperar millones de años para que ellas intervengan, — eso es como decir que nunca se manifestarían. Esta objeción no se funda en que los tiempos τ sean muy grandes en comparación con los períodos de libración T_i , ya que pueden ser muy pequeños en comparación con nuestra escala de tiempo habitual; en el átomo, los períodos de T_i son, de hecho, del orden de 10^{-13} a 10^{-20} segundos.

Podemos estimar el orden de magnitud de los períodos aproximados en el caso de la trayectoria L_2 de Sommerfeld para el hidrógeno. La rotación del perihelio durante un período de libración del radio vector es del orden de $10^{-5} \times 2\pi$. . El más corto de los períodos aproximados sería del orden de 10^5 veces el período de la variable radial (10^{-15} s.), o sea del orden de 10^{-10} segundos. Por lo tanto, parece que las condiciones de estabilidad entrarán en juego en un momento inaccesible a nuestra experiencia y, en consecuencia, que las trayectorias "sin resonancia" nos parecerán inexistentes.

El principio de la demostración desarrollado más arriba fue tomado del Sr. Léon Brillouin, quien escribió en su tesis (p. 351): "Para que la integral de Maupertuis dé cuenta de todos los períodos aproximados τ debe ser un múltiplo entero de h . Cada una de las integrales relacionadas con cada variable, tomadas durante el período correspondiente, debe ser igual a un número entero de cuantos; así es como Sommerfeld escribió sus condiciones cuánticas".

CAPITULO IV

Cuantificación de los movimientos simultáneos de dos centros eléctricos.

I.- DIFICULTADES PLANTEADAS POR ESTE PROBLEMA.

En los capítulos anteriores, hemos considerado constantemente una "cantidad aislada" de energía. Esta expresión es clara cuando se trata de un corpúsculo eléctrico (protón o electrón) distante de cualquier otro cuerpo electrificado. Pero si los centros electrificados están en interacción, el concepto de una cantidad aislada de energía se vuelve menos claro. Allí hay una dificultad que de ninguna manera es específica de la teoría contenida en el presente trabajo y que no se aclara en el estado actual de la dinámica de la relatividad.

Para comprender bien esta dificultad, consideremos un protón (núcleo de hidrógeno) de masa propia M_0 y un electrón de masa propia m_0 . Si estas dos entidades están muy distantes entre sí, de modo que su interacción es insignificante, el principio de inercia energética se aplica sin dificultad: el protón tiene la energía interna M_0c^2 y el electrón una energía interna m_0c^2 . La energía total es, por lo tanto, $(M_0 + m_0)c^2$. Pero si los dos centros están lo suficientemente cerca como para tener en cuenta su energía potencial mutua $-P$ (<0), ¿cómo se expresará la idea de la inercia energética? Como la energía total es obviamente $(M_0 + m_0)c^2 - P$, ¿podemos admitir que el protón siempre tiene una masa propia M_0 y el electrón una masa propia m_0 ? Por el contrario, ¿deberíamos compartir la energía potencial entre los dos componentes del sistema, asignar al electrón una masa propia $m_0 - \alpha P/c^2$ y al protón una masa propia $M_0 - (1 - \alpha)P/c^2$? Si es así, ¿cuál es el valor de α y cómo depende esta cantidad de M_0 y m_0 ?

En las teorías del átomo de Bohr y de Sommerfeld, se admite que el electrón siempre tiene la propia masa m_0 sea cual sea su posición en el campo electrostático del núcleo. Dado que la energía potencial siempre es mucho más pequeña que la energía interna m_0c^2 , esta suposición es casi correcta, pero nada dice que sea rigurosa. Podemos calcular fácilmente el orden de magnitud de la corrección máxima (correspondiente a $\alpha = 1$) que tendría que ser llevado al valor de la constante de Rydberg para los diferentes términos de la serie Balmer si adoptamos la hipótesis inversa. Encontraríamos $\delta R/R = 10^{-5}$. Por lo tanto, esta corrección sería mucho menor que la diferencia entre las constantes de Rydberg para el hidrógeno y el helio (1/2000), una diferencia que Bohr consideró notablemente al considerar el arrastre del núcleo. Sin embargo, dada la extrema precisión de las mediciones espectroscópicas, es posible pensar que la variación de la constante de Rydberg debido a la variación de la masa del electrón en función de su energía potencial podría evidenciarse si ella existe.

III. – EL ACCIONAR DEL NÚCLEO EN EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

Una cuestión estrechamente relacionada con la anterior es la del método que debe utilizarse para aplicar las condiciones cuánticas a un conjunto de centros eléctricos en movimiento relativo. El caso más simple es el del movimiento del electrón en el átomo de hidrógeno cuando tenemos en cuenta los movimientos simultáneos del núcleo. El Sr. Bohr pudo resolver este problema confiando en el siguiente teorema de la Mecánica racional: "Si relacionamos el movimiento del electrón con ejes de direcciones fijas vinculadas al núcleo, este movimiento es el mismo que si estos ejes fueran

galileanos y si el electrón tuviera una masa $\mu_0 = \frac{m_0 M_0}{m_0 + M_0}$ ".

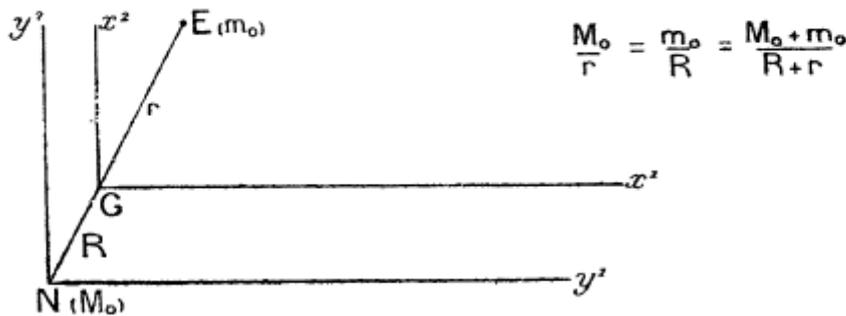


Fig. 4.

En el sistema de ejes vinculado al núcleo, el campo electrostático que actúa sobre el electrón puede considerarse constante en cualquier punto del espacio y, por lo tanto, volvemos al problema del núcleo sin movimiento gracias a la sustitución de la masa real del electrón m_0 por una masa ficticia μ_0 . En el Capítulo II de este trabajo, hemos establecido un paralelismo general entre las cantidades fundamentales de la Dinámica y las de la teoría de las Ondas; por lo tanto, el teorema establecido anteriormente determina qué valores deben asignarse a la frecuencia de la onda de fase electrónica y a su velocidad en el sistema vinculado al núcleo, sistema que no es galileano. Gracias a este artificio, las condiciones de estabilidad cuántica también pueden considerarse en este caso como capaces de ser interpretadas por la resonancia de la onda de fase. Aclararemos que nos enfocamos en el caso donde el núcleo y el electrón describen órbitas circulares alrededor de su centro de gravedad común. El plano de estas órbitas se tomará como el plano de las coordenadas de los índices 1 y 2 en ambos sistemas. Las coordenadas espaciales en el sistema galileano vinculadas al centro de gravedad serán x_1, x_2 y x_3 , las del sistema vinculado al núcleo serán y_1, y_2 e y_3 . Finalmente tendremos $x_4 = y_4 = ct$.

Llamemos ω la velocidad de rotación de la línea NE (Fig. 4) alrededor del punto G .

Hagamos por definición:

$$\eta = \frac{M_0}{m_0 + M_0}$$

las fórmulas que permiten cambiar de uno de los sistemas de ejes al otro son las siguientes:

$$y^1 = x^1 + R \cos \omega t, \quad y^2 = x^2 + R \sin \omega t, \quad y^3 = x^3, \quad y^4 = x^4.$$

Deducimos

$$\begin{aligned} ds &= (dx^4)^2 - (dx^1)^2 - (dx^2)^2 - (dx^3)^2 \\ &= \left(1 - \frac{\omega^2 R^2}{c^2}\right) (dy^4)^2 - (dy^1)^2 - (dy^2)^2 - (dy^3)^2 - 2 \frac{\omega R}{c} \sin \omega t dy^1 dy^4 + 2 \frac{\omega R}{c} \cos \omega t dy^2 dy^4 \end{aligned}$$

Los componentes del vector cantidad de movimiento del universo están definidos por las relaciones:

$$u^i = \frac{dy^i}{ds}, \quad p_i = m_0 c u_i + e \varphi_i = m_0 c g_{ij} u_j + e \varphi_i$$

Encontramos fácilmente:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{m_0}{\sqrt{1 - \eta^2 \beta^2}} \left[\frac{dy^1}{dt} + \omega R \sin \omega t \right] \\ p_2 &= \frac{m_0}{\sqrt{1 - \eta^2 \beta^2}} \left[\frac{dy^2}{dt} - \omega R \cos \omega t \right] \end{aligned}$$

De acuerdo con las ideas generales del Capítulo II, la resonancia de la onda de fase se expresa por la relación:

$$\oint \frac{1}{h} (p_1 dy^1 + p_2 dy^2) = n, \quad (n \text{ entero})$$

la integral se extiende a la trayectoria circular de radio $R + r$ descrita por el electrón alrededor del núcleo.

Como tenemos

$$\frac{dy^1}{dt} = -\omega(R+r) \sin \omega t, \quad \frac{dy^2}{dt} = \omega(R+r) \cos \omega t,$$

Resulta

$$\frac{1}{h} \oint (p_1 dy^1 + p_2 dy^2) = \frac{1}{h} \oint \frac{m_0}{\sqrt{1 - \eta^2 \beta^2}} (v dl - \omega R v dt)$$

Finalmente, la condición de resonancia se convierte en:

$$\frac{m_0}{\sqrt{1-\eta^2\beta^2}} \omega(R+r) \left(1 - \frac{\omega R}{v}\right) \times 2\pi(R+r) = nh$$

o, suponiendo que los valores de la mecánica clásica sean despreciables frente a la unidad,

$$2\pi m_0 \frac{M_0}{m_0 + M_0} \omega(R+r)^2 = nh$$

De hecho, es la fórmula de Bohr, la que se deduce del teorema mencionado anteriormente y que, por lo tanto, aquí puede considerarse nuevamente como una condición de resonancia de la onda electrónica expresada en el sistema vinculado al núcleo del átomo.

III.- LAS DOS ONDAS DE FASES, DEL NÚCLEO Y DEL ELECTRÓN.

En lo que precede, la introducción de ejes vinculados al núcleo nos ha permitido eliminar el movimiento de este último y considerar el desplazamiento del electrón en un campo electrostático constante; Por lo tanto, hemos vuelto al problema tratado en el capítulo II.

Pero, si pasamos a otros ejes vinculados, por ejemplo, al centro de gravedad, el núcleo y el electrón describirán las trayectorias cerradas y las ideas que nos guiaron, hasta ahora necesariamente deben llevarnos a concebir la existencia de dos ondas de fases: la del electrón y la del núcleo; necesitamos examinar cómo deben expresarse las condiciones de resonancia de estas dos ondas y por qué son compatibles.

Consideremos primero la onda de fase del electrón. En el sistema vinculado al núcleo, la condición de resonancia para esta onda es:

$$\oint p_1 dy^1 + p_2 dy^2 = 2\pi \frac{M_0}{m_0 + M_0} \omega(R+r)^2 = nh$$

la integral se toma a $t = \text{cte.}$ a lo largo de un círculo con centro N y radio $R + r$, trayectoria relativa del móvil y del radio de su onda. Si pasamos a los ejes vinculados a un punto G , la trayectoria relativa se convierte en un círculo de centro G y de radio r ; El radio de la onda de fase que pasa a través de E es en todo momento el círculo con el centro N y el radio $R + r$, pero este círculo es móvil porque su centro gira en un movimiento uniforme alrededor del origen de las coordenadas. La condición de resonancia de la onda electrónica en un momento dado no cambia; ella siempre escribe:

$$2\pi \frac{M_0}{m_0 + M_0} \omega(R+r)^2 = nh$$

Pasemos a la onda del núcleo. En todo lo anterior, el núcleo y el electrón juegan un papel perfectamente simétrico y la condición de resonancia debe obtenerse invirtiendo y R y r. Entonces recurrimos a la misma fórmula.

En resumen, vemos que la condición de Bohr puede interpretarse como la expresión de la resonancia de cada una de las ondas presentes. Las condiciones de estabilidad para los movimientos del núcleo y el electrón considerados de forma aislada son compatibles porque son idénticas.

En el sistema de ejes unidos al centro de gravedad, es instructivo trazar, al tiempo t , los radios de las dos ondas de fase (línea continua) y las trayectorias descritas en el tiempo por los dos móviles (línea punteada). Luego podemos representar muy bien cómo cada móvil describe su trayectoria con una velocidad que, en todo momento, es tangente al radio de la onda de fase.

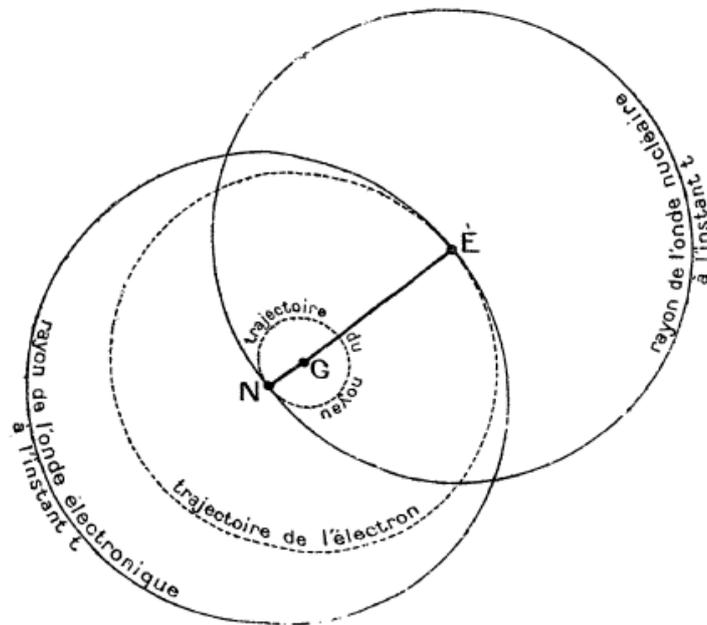


Fig. 5.

Insistamos en un último punto. Los radios de la onda en el tiempo t son las *envolturas* de la velocidad de propagación, pero estos radios no son las trayectorias de la energía, solo son tangentes a ellas en cada punto. Esto recuerda a las conclusiones conocidas de la hidrodinámica donde las líneas de corriente, envolturas de velocidades, son las trayectorias de las partículas de fluido solo si su forma es invariable, en otras palabras, si el movimiento es uniforme.

CAPÍTULO V.

Los cuantos de luz ⁽¹⁾

I.- EL ÁTOMO DE LUZ.

Como dijimos en la introducción, durante varios años, el desarrollo de la física de las radiaciones se ha ido produciendo en la dirección de un retorno — al menos parcial, — a la teoría corpuscular de la luz. Un intento que realizamos para obtener una teoría atómica de la radiación del cuerpo negro, publicado por el *Journal de Physique* en noviembre de 1922 bajo el título "Quanta de luz y radiación del cuerpo negro" y cuyos principales resultados se darán en el capítulo VII, nos confirmó la idea de la existencia real del átomo de luz. Las ideas expuestas en el capítulo uno y la deducción de las condiciones de estabilidad en el átomo de Bohr, en el capítulo III, parecen brindar una confirmación muy interesante, lo que nos hace dar un pequeño paso hacia la síntesis entre las concepciones de Newton y de Fresnel.

Sin ocultar las dificultades planteadas por tal audacia, trataremos de aclarar cómo podemos representar actualmente el átomo de luz. Lo concebimos de la siguiente manera: para un observador vinculado a él, aparece como una pequeña región del espacio alrededor de la cual la energía se condensa muy fuertemente y forma un todo indivisible. Esta aglomeración de energía tiene un valor total ϵ_0 (medido por el observador vinculado). De acuerdo con el principio de la inercia de la energía, es necesario atribuirle una masa adecuada:

$$m_0 = \frac{\epsilon_0}{c^2}$$

Esta definición es completamente análoga a la que se puede dar para el electrón. Sin embargo, queda una diferencia esencial en la estructura entre el electrón y el átomo de luz. Si bien hasta ahora se ha considerado que el electrón tiene una simetría esférica, el átomo de luz debe tener un eje de simetría correspondiente a la polarización. Por lo tanto, representaremos el cuanto de luz con la misma simetría que un doblete de la teoría electromagnética. Esta representación es completamente provisional y no será posible, si fuera necesario, especificar con alguna posibilidad de precisión la constitución de la unidad luminosa hasta después de haber sometido el electromagnetismo a modificaciones profundas que este trabajo no puede cumplir.

De acuerdo con nuestras ideas generales, supondremos que existe en la constitución misma del cuanto de luz un fenómeno periódico cuya frecuencia natural ν_0 viene dada por la relación:

⁽¹⁾Ver A. EINSTEIN, *Ann. der Phys.*, 17, 132, (1905), *Phys.Zeitsch.*, 10, 185, (1909).

$$v_0 = \frac{m_0 c^2}{h}$$

La onda de fase correspondiente al movimiento de este cuanto con velocidad βc tendrá la frecuencia:

$$v = \frac{1}{h} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

y es bastante apropiado suponer que esta onda es idéntica a la de las teorías ondulatorias o, más exactamente, que la distribución concebida en la forma clásica de las ondas en el espacio es una especie de promedio en el tiempo de la distribución real de las ondas de fase que acompañan a los átomos de la luz.

Es un hecho experimental que la energía de la luz varía con una velocidad indistinguible del valor límite c . Siendo la velocidad c una velocidad que nunca se puede alcanzar debido a la ley de variación de la masa con la velocidad, esto nos lleva a suponer que las radiaciones están formadas por átomos de luz que se mueven con velocidades muy cercanas a c , pero ligeramente más bajas.

Si un cuerpo tiene una masa propia extraordinariamente pequeña, para comunicarle una energía cinética apreciable, se le debe dar una velocidad muy cercana a c ; Esto resulta de la expresión de la energía cinética:

$$E = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right)$$

Además, a velocidades comprendidas en un intervalo muy pequeño $c - \epsilon$, corresponden energías que tienen todos los valores de 0 a $+\infty$. Por lo tanto, concebimos que, suponiendo que m_0 es extraordinariamente pequeño (lo especificaremos a continuación), los átomos de luz que tienen una energía apreciable tendrán una velocidad muy cercana a c y, a pesar de que sus velocidades son casi iguales, tendrán energías muy diferentes.

Como hacemos coincidir la onda de fase con la onda de luz clásica, la frecuencia v de la radiación estará definida por la relación:

$$v = \frac{1}{h} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

Debe tenerse en cuenta un hecho que debe recordarse siempre que se trate de átomos de luz, la extrema pequeñez de $m_0 c^2$ frente a $m_0 c^2 / (h \sqrt{1-\beta^2})$; Por lo tanto, la energía cinética se puede escribir aquí simplemente:

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

La onda luminosa de frecuencia ν correspondería, por lo tanto, al desplazamiento de un átomo de luz que se desplaza con la velocidad $v = \beta c$ vinculada a ν por la relación:

$$v = \beta c = v \sqrt{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}}$$

Excepto para las vibraciones extremadamente lentas, $m_0 c^2 / h \nu$ al cuadrado será muy pequeño y podremos escribir

$$v = 1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}$$

Podemos intentar establecer un límite superior para el valor de m_0 . De hecho, los experimentos de T. S. F. han demostrado que las radiaciones de unos pocos kilómetros de longitud de onda todavía se propagan de manera apreciable con la velocidad c . Supongamos que las ondas para las cuales $1/\nu = 10^{-4}$ segundos tienen una velocidad distinta de c , menor de una centésima. El límite superior de m_0 será:

$$(m_0)_{max} = \frac{\sqrt{2} h \nu}{10 c^2}$$

o aproximadamente 10^{-44} gramos. Incluso es probable que el valor de m_0 se deba elegir aún más pequeño; quizás, uno pueda esperar que un día midiendo la velocidad, en el vacío, de ondas de muy baja frecuencia, se encuentren valores bastante más bajos que c .

No debe olvidarse que la velocidad de propagación que se acaba de mencionar no es la de la onda de fase siempre mayor que c , sino la del desplazamiento de la energía, solo detectable experimentalmente.⁽¹⁾

II.- EL MOVIMIENTO DEL ÁTOMO DE LUZ.

Los átomos de luz para los cuales $\beta = 1$ sustancialmente, estarían acompañados por ondas de fase cuya velocidad c/β también sería sustancialmente igual a c . Creemos que esta coincidencia es la que establecería entre el átomo de luz y su onda de fase un lugar particularmente estrecho, traducido por el doble aspecto corpuscular y ondulatorio de la radiación. La identidad de los

⁽¹⁾Sobre las objeciones planteadas por las ideas contenidas en este párrafo, ver el apéndice.

principios de Fermat y de mínima acción, explicarían por qué la propagación rectilínea de la luz es compatible con ambos puntos de vista.

La trayectoria del corpúsculo luminoso sería uno de los rayos de su onda de fase. Hay razones para creer, — lo veremos más adelante, — que varios corpúsculos podrían tener la misma onda de fase; sus trayectorias serían varios rayos de esta onda. La vieja idea de que el rayo es la trayectoria de la energía se confirmaría y aclararía.

Sin embargo, la propagación directa no es un hecho absolutamente general; una onda de luz que incide en el borde de una pantalla difracta y penetra en la sombra geométrica, los rayos que pasan a pequeñas distancias de la pantalla en relación con la longitud de onda se desvían y ya no siguen la ley de Fermat. Desde el punto de vista ondulatorio, la desviación de los rayos se explica por el desequilibrio introducido entre las acciones de las diversas zonas muy cercanas a la onda como resultado de la presencia de la pantalla. Enfocado desde el punto de vista opuesto, Newton supuso la existencia de una fuerza ejercida por el borde de la pantalla sobre el corpúsculo. Nos parece que podemos llegar a una visión sintética: el rayo de la onda se curvaría según lo predicho por la teoría de las ondulaciones y el móvil, para el cual el principio de inercia ya no sería válido, sufriría la misma desviación que el rayo a cuyo movimiento está unido; quizás podríamos decir que el muro ejerce una fuerza sobre él si tomamos la curvatura de la trayectoria como criterio para la existencia de una fuerza.

En lo anterior, nos guiamos por la idea de que el corpúsculo y su onda de fase no son realidades físicas diferentes. Si lo pensamos bien, veremos que la siguiente conclusión parece seguir: "Nuestra dinámica (incluida su forma einsteiniana) se ha quedado rezagada de la Óptica: todavía está en la etapa de la Óptica geométrica". Si hoy nos parece bastante probable que toda onda contenga concentraciones de energía, la dinámica del punto material oculta indudablemente una propagación de ondas y el verdadero significado del principio de mínima acción es expresar una concordancia fase.

Sería muy interesante buscar la interpretación de la difracción en el espacio-tiempo, pero aquí encontramos las dificultades mencionadas en el Capítulo II con respecto al movimiento variado y no podemos aclarar la cuestión de manera satisfactoria.

III. – ALGUNAS CONCORDANCIAS ENTRE LAS TEORÍAS ADVERSAS DE LA RADIACIÓN

Mediante algunos ejemplos mostraremos con qué facilidad la teoría corpuscular de la radiación explica un cierto número de resultados conocidos de las teorías ondulatorias.

a) Efecto Doppler por el movimiento de la fuente:

Consideremos una fuente de luz en movimiento con la velocidad $v = \beta c$ en la dirección de un observador que se supone inmóvil. Se supone que esta fuente emite átomos de luz, sea v_{la}

frecuencia de las ondas de fase y sea la velocidad $c(1 - \varepsilon)$ donde $\varepsilon = \frac{m_0^2 c^4}{2h^2 v^2}$. Para el observador fijo, estas cantidades tienen los valores v' y $c(1 - \varepsilon')$. El teorema de la adición de velocidades da:

$$c(1 - \varepsilon') = \frac{c(1 - \varepsilon) + v}{1 + \frac{c(1 - \varepsilon)v}{c^2}}$$

o

$$1 - \varepsilon' = \frac{1 - \varepsilon + \beta}{1 + (1 - \varepsilon)\beta}$$

o despreciando $\varepsilon\varepsilon'$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{v'^2}{v^2} = \frac{1 + \beta}{1 - \beta}, \quad \frac{v'}{v} = \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}$$

si β es pequeño, encontramos las fórmulas anteriores de la óptica:

$$\frac{v'}{v} = 1 + \beta, \quad \frac{T'}{T} = 1 - \beta = 1 - \frac{v}{c}.$$

También es fácil encontrar la relación de las intensidades emitidas según los dos observadores. Durante la unidad de tiempo, el observador en movimiento ve la fuente emitiendo n átomos de luz por unidad de área. La densidad de energía del haz, evaluada por este observador es, por lo tanto, nhv/c , y la intensidad es $I = nhv$. Para el observador inmóvil, los n átomos se emiten en un tiempo

igual a $1/\sqrt{1 - \beta^2}$ y ocupan un volumen $c(1 - \beta) \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = c \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}$. La densidad de energía del haz

le parece ser:

$$\frac{nhv'}{c} \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}}$$

y la intensidad

$$I' = nhv' \sqrt{\frac{1 + \beta}{1 - \beta}} = nhv' \frac{v'}{v}$$

de donde

$$\frac{I'}{I} = \left(\frac{v'}{v}\right)^2$$

Todas estas fórmulas están demostradas, desde el punto de vista ondulatorio, en el libro de von Laue *Die Relativitätstheorie*, tomo 1º, 3ª ed., p. 119.

b) Reflexión sobre un espejo móvil:

Consideremos el reflejo de los corpúsculos de luz que normalmente inciden sobre un espejo plano perfectamente reflectante que se mueve con la velocidad βc , en la dirección perpendicular a su superficie.

Para el observador fijo, sea v'_1 la frecuencia de las ondas de fase que acompañan a los corpúsculos incidentes y $c(1 - \varepsilon'_1)$ su velocidad. Para el observador en movimiento, las mismas cantidades serán v_1 y $c(1 - \varepsilon_1)$.

Si consideramos los corpúsculos reflejados, los valores correspondientes se denominarán v_2 , $c(1 - \varepsilon_2)$, v'_2 y $c(1 - \varepsilon'_2)$.

La composición de las velocidades da:

$$c(1 - \varepsilon_1) = \frac{c(1 - \varepsilon'_1) + \beta c}{1 + \beta(1 - \varepsilon'_1)}, \quad c(1 - \varepsilon_2) = \frac{c(1 - \varepsilon'_2) - \beta c}{1 - \beta(1 - \varepsilon'_2)}.$$

Para el observador vinculado al movimiento, el reflejo en un espejo fijo ocurre sin cambio de frecuencia ya que la energía se conserva. Por lo tanto:

$$v_1 = v_2, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2, \quad \frac{1 - \varepsilon'_1 + \beta}{1 + \beta(1 - \varepsilon'_1)} = \frac{1 - \varepsilon'_2 + \beta}{1 + \beta(1 - \varepsilon'_2)}.$$

Despreciando ε'_1 , ε'_2 , queda

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \left(\frac{v'_2}{v'_1} \right)^2 = \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right)^2 \text{ o } \frac{v'_2}{v'_1} = \frac{1 + \beta}{1 - \beta}$$

Si β es pequeño, encontramos la fórmula clásica:

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - 2 \frac{v}{c}$$

Sería fácil tratar de resolver el problema suponiendo un impacto oblicuo.

Denotemos mediante n el número de corpúsculos reflejados por el espejo durante un tiempo dado. La energía total de los n corpúsculos después de la reflexión E'_2 es a su energía total antes de la reflexión E'_1 como la relación:

$$\frac{nh\nu'_2}{nh\nu'_1} = \frac{\nu'_2}{\nu'_1}$$

La teoría electromagnética también da esta relación, pero aquí es bastante evidente.

Si antes de reflejarse los n corpúsculos ocupaban un volumen V_1 , después del reflejo ocuparán un volumen $V_2 = V_1(1 - \beta)/(1 + \beta)$ como se demuestra mediante un razonamiento geométrico muy simple. Por lo tanto, las intensidades I_1 e I_2 , antes y después de la reflexión, estarán en la relación:

$$\frac{I'_2}{I'_1} = \frac{nh\nu'_2}{nh\nu'_1} \times \frac{1 + \beta}{1 - \beta} = \left(\frac{\nu'_2}{\nu'_1} \right)^2$$

Todos estos resultados se demostraron, desde el punto de vista ondulatorio, por von Laue, página 124.

c) Presión de radiación de la radiación del cuerpo negro:

Sea un recinto lleno de radiación de un cuerpo negro a temperatura T . ¿Cuál es la presión soportada por las paredes del recinto? Para nosotros, la radiación del cuerpo negro será un gas de átomos de luz y supondremos que la distribución de las velocidades es isotrópica. Sea u la energía total (o lo que es lo mismo aquí, la energía cinética total) de los átomos de luz contenidos en la unidad de volumen. Sea ds un elemento de superficie de la pared, dv un elemento de volumen, r su distancia, θ el ángulo de la línea que se une con la normal al elemento de superficie.

El ángulo sólido bajo el cual se ve el elemento ds desde el punto O , centro de dv , es:

$$d\Omega = \frac{ds \cos \theta}{r^2}$$

Consideremos sólo aquellos átomos del volumen en los que la energía está comprendida entre ω y $\omega + d\omega$ y en el número $n_\omega d\omega dv$; el número de aquellos cuya velocidad se dirige hacia ds debido a la isotropía:

$$\frac{d\Omega}{4\pi d} \times n_\omega d\omega dv = n_\omega d\omega \frac{ds \cos \theta}{4\pi r^2} dv$$

Tomando un sistema de coordenadas esféricas con la normal a ds como eje polar, encontramos:

$$dv = r^2 \sin \theta d\theta d\psi dr$$

Además, la energía cinética de un átomo de luz es $m_0 c^2 / \sqrt{1 - \beta^2}$ y su cantidad de movimiento es $G = m_0 v / \sqrt{1 - \beta^2}$ con $v = c$ muy aproximadamente, por lo que tenemos:

$$\frac{W}{c} = G$$

Por lo tanto, la reflexión de un átomo de energía W en un cierto ángulo θ le comunica a ds una cantidad de movimiento $2G\cos\theta = 2(W/c)\cos\theta$. Por lo tanto, los átomos de luz de volumen dv que tienen esta energía, provocarán por reflexión una cantidad de movimiento igual a:

$$2\frac{W}{c}\cos\theta n_{\omega}d\omega r^2 \sin\theta d\theta d\psi dr \frac{ds \cos\theta}{4\pi r^2}$$

Integrando con respecto a W de 0 a ∞ , encontramos que $\int_0^{+\infty} \omega n_{\omega} d\omega = u$, con respecto a los ángulos ψ y θ , respectivamente de 0 a 2π y de 0 a $\pi/2$ y con respecto a r de 0 a c . De este modo, obtenemos el impulso total en un segundo, experimentado por el elemento ds y, dividiendo por ds , la presión de radiación resulta:

$$p = u \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{u}{3}$$

La presión de radiación es igual a un tercio de la energía contenida en la unidad de volumen, un resultado conocido en las teorías clásicas.

La facilidad con la que acabamos de encontrar en este párrafo ciertos resultados también proporcionados por las concepciones ondulatorias de la radiación, nos revelan la existencia, entre los dos puntos de vista aparentemente opuestos, de una armonía secreta cuya noción de onda de fase le da sentido a la naturaleza.

IV. – LA ÓPTICA ONDULATORIA Y LOS CUANTOS DE LUZ.⁽¹⁾

La piedra angular de la teoría cuántica de la luz es la explicación de los fenómenos que constituyen la Óptica ondulatoria. La razón esencial es que esta explicación requiere la intervención del concepto de fase de los fenómenos periódicos; Por lo tanto, puede parecer que hemos dado un gran paso hacia la cuestión al concebir un vínculo estrecho entre el movimiento de un corpúsculo de luz y la propagación de una determinada onda. De hecho, es muy probable que, si la teoría de los cuantos de luz algún día logra explicar los fenómenos de la óptica ondulatoria, su éxito se deberá a concepciones de este tipo. Desgraciadamente, todavía es imposible llegar a resultados satisfactorios en este orden de ideas y solo el futuro podrá decirnos si la audaz concepción de Einstein, suavizada y completada juiciosamente será capaz de acomodar dentro de su marco los fenómenos incluidos.

⁽¹⁾Sobre este tema ver Bateman, H. "On the theory of light quanta", *Phil. Mag.* 46, (1923), 977, donde encontraremos material histórico y bibliografía.

Un estudio de precisión maravillosa llevó a los físicos del siglo XIX a considerar la hipótesis ondulatoria como definitivamente establecida.

Vamos a retornar a este difícil problema sin tratar de atacarlo de frente. Como hemos dicho, para avanzar por el camino seguido hasta ahora, deberíamos haber establecido un cierto vínculo, de naturaleza indudablemente estadística, entre la onda concebida en la forma clásica y la superposición de ondas de fase. Esto, ciertamente, llevaría a atribuir a la onda de fase, así como al fenómeno periódico definido en el capítulo uno, una naturaleza electromagnética.

Puede considerarse comprobado, con casi certeza, que la emisión y absorción de radiación tiene lugar de forma discontinua. El electromagnetismo o, más precisamente, la teoría de los electrones, nos da una visión inexacta del mecanismo de estos fenómenos. Sin embargo, el Sr. Bohr, mediante su principio de correspondencia, nos ha enseñado que, si consideramos las predicciones de esta teoría para la radiación emitida por un conjunto de electrones, indudablemente, tienen un tipo de exactitud global. Quizás toda la teoría electromagnética solo tenga valor estadístico. Las leyes de Maxwell aparecerían entonces como una aproximación de carácter continuo de una realidad discontinua, algo similar (pero sólo un poco) a lo que ocurre con las leyes de la hidrodinámica, que dan una aproximación continua de los movimientos muy complejos y muy rápidamente variables de moléculas fluidas. Esta idea de correspondencia, que todavía parece bastante imprecisa y bastante elástica, debería servir como guía para los investigadores audaces que deseen constituir una nueva teoría electromagnética que esté más de acuerdo que la actual con los fenómenos cuánticos.

En el siguiente párrafo reproduciremos las consideraciones que hemos expresado sobre la interferencia. Para hablar con franqueza, deberían verse como sugerencias vagas más que como explicaciones reales.

V.- INTERFERENCIAS Y COHERENCIA.

Primero nos preguntaremos cómo constatamos la presencia de la luz en un punto en el espacio. Para ello, se puede colocar un cuerpo sobre el cual la radiación pueda ejercer un efecto fotoeléctrico, químico, calorífico, etc. También es posible que en el análisis final todos estos efectos sean fotoeléctricos. También podemos observar la dispersión de las ondas producidas por la materia en el punto considerado en el espacio. Por lo tanto, podríamos decir que donde la radiación no puede reaccionar con la materia, la misma es indetectable experimentalmente. La teoría electromagnética admite que las acciones fotográficas (experimentos de Wiener) y la dispersión están relacionadas con la intensidad del campo eléctrico resultante: donde el campo eléctrico es cero, si hay energía magnética, ella es indetectable.

Las ideas desarrolladas aquí conducen a asimilar las ondas de fase a las ondas electromagnéticas, al menos en cuanto a la distribución de las fases en el espacio, debiendo reservarse la cuestión de las intensidades. Esta idea unida a la de la correspondencia nos lleva a pensar que la probabilidad de la ocurrencia de reacciones entre los átomos de materia y los átomos de luz está vinculada en cada punto al resultado (o más bien a un valor promedio) de uno de los

vectores que caracterizan la onda de fase; donde esta resultante es cero, la luz es indetectable. Esto es: hay interferencia. Por lo tanto, es concebible que un átomo de luz que pasa a través de una región donde hay interferencia de las ondas de fase, pueda ser absorbido por la materia en ciertos puntos y en otros no. Este sigue siendo un principio muy cualitativo que da una explicación de la interferencia compatible con la discontinuidad de la energía radiante. Norman Campbell en su libro *Modern electrical theory* (1913) parece haber vislumbrado una solución similar cuando escribió: "La teoría corpuscular por sí sola puede explicar cómo se transfiere la energía de la radiación de un lugar a otro mientras que la teoría ondulatoria por sí sola puede explicar por qué la transferencia a lo largo de una trayectoria depende de la que tiene lugar en otra trayectoria. Casi parece que la energía en sí misma es transportada por corpúsculos, mientras que el poder de absorberla y hacerla perceptible para la experiencia es transportado por ondas esféricas".

Para que la interferencia ocurra regularmente, parece necesario establecer una especie de dependencia entre las emisiones de los distintos átomos de la misma fuente. Hemos propuesto expresar esta dependencia mediante la siguiente suposición. "La onda de fase vinculada al movimiento de un átomo de luz puede, al pasar sobre los átomos de materia excitados, desencadenar la emisión de otros átomos de luz cuya fase estará de acuerdo con la de la onda". Por lo tanto, una onda podría transportar numerosos centros pequeños de condensación de energía que, además, se deslizarían ligeramente sobre su superficie y permanecerían en fase con ella. Si el número de átomos transportados fuera extremadamente grande, la estructura de la onda se acercaría a las concepciones clásicas como una especie de límite

VI.- LA LEY DE FRECUENCIA DE BOHR. CONCLUSIONES

Desde cualquier punto de vista que uno adopte, el detalle de las transformaciones internas experimentadas por el átomo cuando absorbe o cuando emite cuantos, no se puede imaginar de ninguna manera. Admitamos siempre la siguiente hipótesis: no sabemos si el cuanto absorbido por el átomo de alguna manera se funde con él o si permanece dentro de él en el estado de una unidad aislada, tampoco sabemos si la emisión es la expulsión de un cuanto preexistente en el átomo o la creación de una nueva unidad a expensas de su energía interna. En cualquier caso, parece seguro que el programa se relaciona con un solo cuanto; en consecuencia, la energía total del corpúsculo igual a h veces la frecuencia de la onda de fase que lo acompaña debería, para salvaguardar la conservación de la energía, ser igual a la reducción en el contenido total de energía del átomo y esto nos da la ley de las frecuencias de Bohr:

$$h\nu = W_1 - W_2$$

Por lo tanto, podemos ver que nuestras concepciones, después de habernos llevado a una explicación simple de las condiciones de estabilidad, también nos permiten obtener la ley de las frecuencias, pero con la condición de admitir que la emisión siempre se relaciona con un solo corpúsculo.

Téngase en cuenta que la imagen de la emisión, proporcionada por la teoría de los cuantos de luz, parece estar confirmada por las conclusiones de los Sres. Einstein y Léon Brillouin⁽¹⁾ quienes, en el análisis de las reacciones entre la radiación del cuerpo negro y una partícula libre, han demostrado la necesidad de introducir la idea de una emisión estrictamente dirigida.

¿Qué deberíamos concluir de todo este capítulo? Ciertamente, un fenómeno como la dispersión que parecía incompatible con la noción de cuantos de luz en su forma simplista, ahora parece menos imposible de conciliar gracias a la introducción de una fase. La teoría reciente de la dispersión de rayos X y γ dada por A. H. Compton, — que expondremos más adelante, — parece estar basada en evidencia experimental seria y hace tangible la existencia de corpúsculos luminosos en un campo donde los esquemas ondulatorios eran generalmente aceptados. Sin embargo, es indiscutible que el diseño de los granos de energía luminosa aún no resuelve los problemas de la Óptica ondulatoria y que se enfrenta a dificultades muy serias; nos parecería prematuro decidir sobre la cuestión de si logrará superarlas o no.

⁽¹⁾ A. EINSTEIN, *Phys. Zeitschr*, 18, 121, 1917; L. BRILLOUIN, *Journ. d. Phys.* série VI, 2, 142, 1921.

CAPÍTULO VI.

La difusión de los rayos X y γ .

I. TEORÍA DEL SR. J. J. THOMSON⁽¹⁾.

En este capítulo, queremos estudiar la dispersión de los rayos X y γ y mostrar con este ejemplo, particularmente sugerente, la posición actual de la teoría electromagnética y la de los cuantos de luz:

Comencemos definiendo el fenómeno mismo de la dispersión: cuando enviamos un haz de rayos a un trozo de materia, en general, parte de la energía se dispersa en todas las direcciones. Se dice que hay difusión y debilitamiento por difusión del haz al atravesar la sustancia.

La teoría electrónica interpreta este fenómeno de manera muy simple. Ella supone (que además parece estar en oposición directa al modelo atómico de Bohr) que los electrones contenidos en un átomo están sujetos a fuerzas cuasi elásticas y tienen un período de vibración bien definido. En consecuencia, el paso de una onda electromagnética sobre estos electrones les impartirá un movimiento oscilatorio, cuya amplitud generalmente dependerá tanto de la frecuencia de la onda incidente como de la frecuencia natural de los resonadores electrónicos. Según la teoría de la onda de aceleración, el movimiento del electrón estará constantemente amortiguado por la emisión de una onda con simetría cilíndrica. Se establecerá un régimen de equilibrio en el que el resonador extraerá la energía necesaria para compensar esta amortiguación de la radiación incidente. Por lo tanto, el resultado final será una dispersión de una fracción de la energía incidente en todas las direcciones del espacio.

Para calcular la magnitud del fenómeno de difusión, primero debemos determinar el movimiento del electrón vibrante. Para esto, debemos expresar, por un lado, el equilibrio entre la resultante de la fuerza de inercia y la fuerza cuasi-elástica y, por el otro la fuerza eléctrica ejercida por la radiación incidente sobre el electrón. En el dominio visible, el examen de los valores numéricos muestra que uno puede descuidar el término de inercia frente al término cuasi-elástico y, por lo tanto, se le asigna a la amplitud del movimiento vibratorio un valor proporcional a la amplitud de la luz excitante, pero independiente de su frecuencia. La teoría de la radiación de un dipolo establece que la radiación secundaria global está en relación inversa a la cuarta potencia de la longitud de onda; Por lo tanto, la radiación es tanto más difusa como de mayor frecuencia. Es en esta conclusión que Lord Rayleigh apoyó su hermosa teoría del color azul del cielo.⁽²⁾

Por el contrario, en el campo de las frecuencias muy altas (rayos X y γ), el término cuasi-elástico es insignificante en comparación con el de inercia. Todo sucede como si el electrón

⁽¹⁾*Passage de l'électricité à travers les gaz*. Traduction française FRIC et FÀURE. Gauthier-Villars, 1912, p. 321.

⁽²⁾LORD RAYLEIGH dedujo esta teoría de la concepción elástica de la luz, pero esta está totalmente de acuerdo con la concepción electromagnética.

estuviera libre y la amplitud de su movimiento vibratorio es proporcional no solo a la amplitud incidente, sino también a la segunda potencia de la longitud de onda. Como resultado, la intensidad de la difusión general es esta vez independiente de la longitud de onda. Fue el Sr. J. J. Thomson quien primero llamó la atención sobre este hecho y propuso la primera teoría de la difusión de los rayos X. Las dos conclusiones principales fueron las siguientes:

1° Si designamos por θ el ángulo que forma la extensión de la dirección de incidencia con la dirección de difusión, la energía dispersa varía en función de θ según $(1 + \cos^2\theta)/2$.

2° La energía total difundida por un electrón, en un segundo, es a la intensidad incidente según la relación:

$$\frac{I_{\alpha}}{I} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m_0^2 c^4}$$

e y m_0 son las constantes del electrón y c la velocidad de la luz.

Ciertamente, un átomo suele contener varios electrones; hoy hay buenas razones para creer que su número p es igual al número atómico del elemento. El Sr. Thomson supuso que las ondas emitidas por los p electrones del mismo átomo eran "incoherentes" entre sí y, por lo tanto, consideró que la energía dispersada por un átomo era igual a p veces la que dispersaría un solo electrón. Desde el punto de vista experimental, la difusión da como resultado un debilitamiento gradual de la intensidad del haz y este debilitamiento obedece a una ley exponencial

$$I_x = I_0 e^{-sx}$$

s es el coeficiente de atenuación por difusión o, más brevemente, el coeficiente de difusión. El cociente s/ρ de este número por la densidad del cuerpo difusor es el coeficiente másico de difusión. Si llamamos *coeficiente de difusión atómica* σ , a la relación entre la energía dispersada en un solo átomo y la intensidad de la radiación incidente, podemos ver fácilmente que está relacionada con s por la ecuación:

$$\sigma = \frac{s}{\rho} A m_H$$

A es aquí el peso atómico del difusor, m_H la masa del átomo de hidrógeno. Sustituyendo los valores numéricos en el factor $\frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m_0^2 c^4}$ encontramos:

$$\sigma = 0,54 \times 10^{-24} p$$

Sin embargo, la experiencia ha demostrado que la relación s/ρ relación es muy cercana a 0.2, por lo que deberíamos tener:

$$\frac{A}{p} = \frac{0,54 \times 10^{-24}}{0,2 \times 1,46 \times 10^{-24}} = \frac{0,54}{0,29}$$

Esta cifra es cercana a 2, lo cual está totalmente de acuerdo con nuestra concepción actual de la relación entre el número de electrones intraatómicos y el peso atómico. Por lo tanto, la teoría del Sr. Thomson ha dado lugar a interesantes coincidencias, y el trabajo de varios experimentadores, en particular los del Sr. Barkla, han demostrado, hace mucho tiempo, que se verifica en gran medida.⁽¹⁾

II.- TEORÍA DEL SR. DEBYE ⁽²⁾.

Las dificultades subsistían. En particular, el Sr. W. H. Bragg había encontrado, en algunos casos, una difusión mucho más fuerte que la reportada por la teoría anterior y había concluido que había una proporcionalidad de la energía dispersa, no en el número de electrones atómicos, sino en el cuadrado de ese número. El Sr. Debye presentó una teoría más completa compatible con los resultados de los Sres. Bragg y Barkla.

El Sr. Debye consideró a los electrones intraatómicos como distribuidos regularmente en un volumen cuyas dimensiones lineales son del orden de 10^{-8} cm. Incluso, para facilitar los cálculos, supuso que todos ellos están distribuidos en un mismo círculo. Si la longitud de onda es grande en comparación con las distancias promedio que recorren los electrones, los movimientos de estos deben estar casi en fase y, en la onda total, se agregarán las amplitudes irradiadas por cada uno de ellos. La energía dispersada ya no será proporcional a p sino que será proporcional a p^2 , de modo que el coeficiente σ se escribirá:

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m_0^2 c^4} p^2$$

Para ondas de longitudes de onda gradualmente decrecientes, la distribución en el espacio se volverá asimétrica, la energía difundida en la dirección de donde viene la radiación será mucho más débil que en la dirección opuesta. La razón de esto es que, cuando la longitud de onda se vuelve comparable a las distancias mutuas, ya no podemos considerar a las vibraciones de los diversos electrones como en fase. Las amplitudes radiadas en las diversas direcciones ya no se agregarán porque se desplazan en fase y la energía dispersada será menor. Sin embargo, en un cono con una pequeña abertura que rodea la extensión de la dirección de incidencia, siempre habrá una coincidencia de fase y se agregarán las amplitudes. Por lo tanto, para las direcciones contenidas en este cono, la difusión será mucho mayor que para los demás. El Sr. Debye también ha previsto un fenómeno curioso: cuando uno se desvía progresivamente del eje del cono definido anteriormente, la intensidad dispersa no disminuye inmediatamente de manera regular, sino que primero

⁽¹⁾Los trabajos antiguos sobre dispersión de rayos X se enumeran en el libro de los Sres. R. LEDOUX-LEBARD y A. DAUVILLIER, *La physique des Rayons X.*, Gauthier-Villars, 1921, pp. 137 y siguientes.

⁽²⁾*Ann. d. Phys.*, 46, 1915, p. 809.

experimenta variaciones periódicas. Por lo tanto, si se interpone una pantalla en forma perpendicular al haz transmitido, se deben observar anillos claros y oscuros centrados en la dirección del haz. Aunque el Sr. Debye pensó que había reconocido este fenómeno en algunos de los resultados experimentales del Sr. Friedrich, ese efecto no parece haberse visto claramente hasta ahora.

Para longitudes de onda cortas, los fenómenos deberían simplificarse. El cono de fuerte difusión se estrecha cada vez más, la distribución se vuelve nuevamente simétrica y debe satisfacer las fórmulas de Thomson porque las fases de los diversos electrones se vuelven completamente incoherentes, porque son las energías y no las amplitudes las que se agregan.

El gran interés de la teoría del Sr. Debye es haber explicado la fuerte difusión de los rayos X de baja energía y haber mostrado cómo debe tener lugar la transición de este fenómeno al de Thomson, cuando la frecuencia aumenta. Pero es esencial tener en cuenta que, según las ideas de Debye, cuanto mayor sea la frecuencia, mayor será la simetría de la radiación dispersa y el valor 0.2 del coeficiente s/ρ . Sin embargo, en el siguiente párrafo veremos que este no es el caso en absoluto.

III. – TEORÍA RECIENTE DE LOS SRES. P. DEBYE Y A. H. COMPTON⁽¹⁾.

Los experimentos en el campo de los rayos X de alta frecuencia y los rayos γ han revelado hechos muy diferentes a los que las teorías anteriores pudieran predecir. Primero, cuanto mayor es la frecuencia, mayor es la asimetría de la radiación difundida; por otro lado, la energía difundida total disminuye; el valor del coeficiente de masa s/ρ tiende a disminuir rápidamente tan pronto como la longitud de onda cae por debajo de 0.3 o 0.2 Å y se vuelve muy baja para rayos γ . Entonces, cuando la teoría de Thomson se debería aplicar cada vez mejor, se aplicará cada vez menos.

Otros dos fenómenos han sido revelados por investigaciones experimentales recientes, la más importante de esas investigaciones es la del Sr. A. H. Compton. De hecho, estas investigaciones han demostrado que la difusión parece estar acompañada de una disminución de la frecuencia variable, además de la dirección de observación y, por otro lado, esa disminución parece provocar el movimiento de los electrones. Casi simultáneamente y de manera independiente, tanto el Sr. P. Debye como el Sr. A. H. Compton lograron dar a estas desviaciones de las leyes clásicas, una interpretación basada en la noción de cuanto de luz.

El principio es el siguiente: si un cuanto de luz se desvía de su marcha rectilínea al pasar cerca de un electrón, debemos suponer que durante el tiempo en que los dos centros de energía están lo suficientemente cerca, ejercen uno sobre el otro, alguna acción. Cuando esta acción termina, el electrón en reposo habrá tomado prestada una cierta energía del corpúsculo de luz. Por lo tanto, de acuerdo con la relación cuántica, la frecuencia dispersada será menor que la frecuencia incidente.

⁽¹⁾P. DEBYE, *Phys. Zeitschr.*, 24, 1923, 161 – 166; A. H. COMPTON, *Phys. Rev.*, 21, 1923, 207; 21, 1923, 483; *Phil. Mag.*, 46, 1923, 897.

La conservación de la cantidad de movimiento completa la determinación del problema. Supongamos que el cuanto disperso se mueve en una dirección que forma el ángulo θ con la extensión de la dirección de incidencia. Sean ν_0 y ν_θ las frecuencias antes y después de la difusión y m_0 la masa del electrón. Tendremos:

$$h\nu_\theta = h\nu_0 - m_0c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right)$$

$$\left(\frac{m_0\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} \right)^2 = \left(\frac{h\nu_0}{c} \right)^2 + \left(\frac{h\nu_\theta}{c} \right)^2 - 2 \frac{h\nu_0}{c} \times \frac{h\nu_\theta}{c} \cos \theta$$

Esta segunda relación se puede ver inmediatamente en la figura adjunta.

$v = \beta c$ es la que el electrón adquiere por este proceso.

Denotando mediante α la relación $h\nu_0/m_0c^2$ igual al cociente de ν_0 por lo que llamamos la frecuencia propia del electrón, se tiene:

$$\nu_\theta = \frac{\nu_0}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

o

$$\lambda_\theta = \lambda_0 \left(1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

También podemos usar estas fórmulas para estudiar la velocidad de proyección y la dirección del electrón "retrocediendo". Encontramos que en las direcciones de difusión que varían de 0 a π , corresponden a los ángulos de retroceso del electrón que varían de $\pi/2$ a 0, y la velocidad varía simultáneamente de 0 a un cierto máximo.

El Sr. Compton, utilizando hipótesis inspiradas en el principio de correspondencia, creía que podía calcular el valor de la energía dispersada total y así explicar la rápida disminución del coeficiente s/ρ . Debye aplicó la idea de correspondencia de una manera ligeramente diferente, pero también logró interpretar este mismo fenómeno.

En un artículo publicado en el *Physical Review*, de mayo de 1923, y en un artículo más reciente publicado en el *Philosophical Magazine* (noviembre de 1923), el Sr. A. H. Compton mostró que las ideas novedosas que había expuesto anteriormente explican muchos hechos experimentales, en particular, para rayos de alta frecuencia en los que la variación de la longitud de onda esperada se verificó cuantitativamente. Para radiaciones más débiles, parece coexistir una línea difusa sin

cambio de frecuencia y otra línea difusa que cumple con la ley Compton-Debye. Para las bajas frecuencias, la primera se vuelve preponderante e incluso a menudo parece existir sola. Los experimentos del Sr. Ross sobre la difusión de la línea MoK_α y la luz verde por parafina confirman esta opinión. Las líneas K_α dan una línea fuerte difusa de acuerdo con la ley de Compton y una línea débil en la que la frecuencia no es modificada, esta última parece existir solo para la luz verde.

La existencia de una línea no desplazada parece explicar por qué la reflexión cristalina (fenómeno de Laue) no va acompañada de una variación en la longitud de onda. Recientemente, los Sres. Jauncey y Wolfers han demostrado que las líneas dispersadas por los cristales, que generalmente se usan como reflectoras, se ven significativamente afectadas por el efecto Compton-Debye, las mediciones de precisión de la longitud de onda de Röntgen ya habrían puesto el fenómeno en evidencia. Por lo tanto, se debe suponer que, en este caso, la difusión tiene lugar sin degradación del cuanto.

Al principio, estuvimos tentados a explicar la existencia de los dos tipos de difusión de la siguiente manera: el efecto Compton ocurriría cada vez que el electrón dispersante estaba libre o al menos que su enlace con un átomo correspondía a una energía débil en comparación con la del cuanto incidente; de lo contrario, la difusión se produciría sin un cambio en la longitud de onda porque entonces todo el átomo tomaría parte en el proceso sin adquirir una velocidad apreciable debido a su gran masa respecto del electrón. Al Sr. Compton le resultó difícil aceptar esta idea y prefirió explicar la línea no modificada mediante la intervención de varios electrones en la desviación del mismo cuanto; Sería, entonces, el alto valor de la suma de sus masas lo que evitaría el paso de una cantidad significativa de energía de la radiación a la materia. En cualquier caso, es fácil entender por qué los elementos pesados y los rayos "duros" se comportan de manera diferente a los elementos ligeros y los rayos "blandos".

En cuanto a la manera de compatibilizar la concepción de difusión como la desviación de una partícula luminosa y la conservación de la fase necesaria para la explicación de las figuras de Laue, esto plantea dificultades considerables de ninguna manera resueltas, las que hemos señalado en el capítulo anterior sobre Óptica ondulatoria.

Cuando se trata de la relación entre rayos X "duros" y elementos "ligeros" como ocurre en la práctica de Radioterapia el efecto Compton debe cambiar sustancialmente y eso es lo que parece que sucede. Daremos un ejemplo. Sabemos que, además del debilitamiento de la difusión, un haz de rayos X que atraviesa el material experimenta un debilitamiento de la absorción, un fenómeno que se acompaña de una emisión de fotoelectrones. Una ley empírica debida a los Sres. Bragg y Pierce nos dice que esta absorción varía con el cubo de la longitud de onda y sufre discontinuidades bruscas para todas las frecuencias características de los niveles intraatómicos de la sustancia considerada; además, para la misma longitud de onda y para diversos elementos, el coeficiente atómico de absorción varía con la cuarta potencia del número atómico.

Esta ley está bien verificada en el rango medio de las frecuencias de Röntgen y parece bastante probable que se aplique a los rayos "duros". Como, según las ideas recibidas antes de la teoría de Compton-Debye, la difusión era solo una dispersión de la radiación, sólo la energía absorbida de acuerdo con la ley de Bragg podía producir una ionización en un gas; los electrones fotoeléctricos

animados de altas velocidades ionizarían por choque los átomos en que impactaban. Por lo tanto, la ley de Bragg-Pierce permitiría calcular la proporción de las ionizaciones producidas por la misma radiación dura al incidir sobre dos ampollas, una conteniendo un gas "pesado" (por ejemplo, CH₃I) y la otra conteniendo un gas "ligero" (por ejemplo, aire). Incluso teniendo en cuenta las muchas correcciones auxiliares, esta relación resultó ser experimentalmente mucho más pequeña de lo esperado. El Sr. Dauvillier había observado este fenómeno en los rayos X y su interpretación nos ha intrigado durante mucho tiempo.

La nueva teoría de la difusión parece explicar bien esta anomalía. Si, de hecho, — al menos en el caso de los rayos "duros", — parte de la energía de los cuantos de luz es transportada al electrón que difunde, no solo habrá dispersión de la radiación, sino también "absorción por difusión". La ionización del gas se deberá tanto a los electrones expulsados del átomo por el mecanismo de absorción propiamente dicho, como a los electrones activados por la difusión debido al movimiento de retroceso. En un gas "pesado" (CH₃I), la absorción de Bragg es intensa y la de Compton es casi insignificante. Para un gas ligero (aire), ya no es lo mismo; la primera absorción debido a su variación en N⁴ es muy baja y la segunda, que es independiente de N, se convierte en la más importante. Por lo tanto, la relación entre las absorciones totales y el resultado de las ionizaciones en ambos gases, debe ser mucho menor de lo esperado. Incluso es posible obtener de forma cuantitativa de la relación de las ionizaciones. Por lo tanto, mediante este ejemplo, vemos el gran interés práctico de las nuevas ideas de los Sres. Compton y Debye. El retroceso de los electrones en la difusión parece tener la clave para muchos otros fenómenos inexplicables.

IV. –DIFUSIÓN DE LOS ELECTRONES EN MOVIMIENTO.

Podemos generalizar la teoría de Compton-Debye considerando la difusión de un cuanto de radiación por un electrón en movimiento. Tomemos como eje x la dirección de propagación primitiva de un cuanto de frecuencia inicial ν_1 eligiendo los ejes de y y de z arbitrariamente, en ángulo recto entre sí en un plano normal a Ox y pasando por el punto donde ocurre la transmisión. La dirección de la velocidad $\beta_1 c$ del electrón antes del choque estará definida por los cosenos directores $a_1 b_1 c_1$, llamaremos φ_1 al ángulo que forma el vector velocidad con el eje Ox , de modo que $a_1 = \cos \theta_1$; después del choque, el cuanto de radiación dispersado de frecuencia ν_2 se propaga en una dirección del coseno director pqr formando el ángulo φ con la dirección de la velocidad inicial del electrón ($\cos \varphi = a_1 p + b_1 q + c_1 r$) y el ángulo θ con el eje Ox ($p = \cos \theta$). Finalmente, el electrón tendrá una velocidad final $\beta_2 c$ cuyos cosenos directores serán $a_2 b_2 c_2$.

La conservación de la energía y de la cantidad de movimiento durante el choque permiten escribir las ecuaciones:

$$h\nu_1 + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}} = h\nu_2 + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}$$

$$\frac{h\nu_1}{c} + \frac{m_0\beta_1c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}}a_1 = \frac{h\nu_2}{c}p + \frac{m_0\beta_2c^2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}a_2$$

$$\frac{m_0\beta_1c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}}b_1 = \frac{h\nu_2}{c}q + \frac{m_0\beta_2c^2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}b_2$$

$$\frac{m_0\beta_1c^2}{\sqrt{1-\beta_1^2}}c_1 = \frac{h\nu_2}{c}r + \frac{m_0\beta_2c^2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}c_2$$

Eliminando $a_2b_2c_2$ gracias a la relación $a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$; entre la relación así obtenida y la que expresa la conservación de la energía, se elimina β_2 . Haciendo como Compton $\alpha = h\nu_1/m_0c^2$. Se obtiene:

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{1 - \beta_1 \cos \varphi + 2\alpha \sqrt{1 - \beta_1^2} \sin^2 \theta/2}$$

Si la velocidad inicial del electrón es nula o despreciable, obtenemos la fórmula de Compton

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{1}{1 + 2\alpha \sin^2 \theta/2}$$

En el caso general, el efecto Compton representado por el término en α subsiste, pero disminuye; Además, hay un efecto Doppler. Si la magnitud del efecto Compton es despreciable, encontramos

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{1 - \beta_1 \cos \varphi}$$

Como, en este caso, la difusión del cuanto no perturba el movimiento del electrón, podemos esperar encontrar un resultado idéntico al de la teoría electromagnética. Esto es de hecho lo que ocurre.

Calculemos la frecuencia dispersa de acuerdo con la teoría electromagnética (teniendo en cuenta la relatividad). La radiación incidente sobre el electrón tiene la frecuencia:

$$\nu' = \nu_1 \frac{1 - \beta_1 \cos \theta_1}{\sqrt{1 - \beta_2^2}}$$

Si el electrón, mientras mantiene la velocidad de traslación β_1c , comienza a vibrar a la frecuencia ν' , el observador que recibe la radiación dispersa en una dirección que forma el ángulo φ con la velocidad de la fuente, β_1c le asigna la frecuencia:

$$v_2 = v' \frac{\sqrt{1-\beta_1^2}}{1-\beta_1 \cos \varphi}$$

y tenemos

$$v_2 = v_1 \frac{1-\beta_1 \cos \theta_1}{1-\beta_1 \cos \varphi}$$

En general, el efecto Compton permanece bastante débil. Al contrario, el efecto Doppler puede alcanzar valores muy altos para electrones sometidos a diferencias de potencial de unos centenares de kilovoltios (Para una diferencia de 200 kvolt, la frecuencia llega a aumentar en un tercio).

Aquí nos encontramos con un aumento de la energía del cuanto debido a que el cuerpo difusor está animado de una gran velocidad y puede cederle energía al átomo de radiación. En este caso, las condiciones de aplicación de la regla de Stokes no se cumplen. No parece imposible que algunas de las conclusiones enunciadas más arriba puedan ser sometidas a una comprobación experimental, particularmente, en cuanto a los rayos X.

CAPÍTULO VII

La Mecánica Estadística y los cuantos.

I.- RECORDATORIO DE ALGUNOS RESULTADOS DE LA TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA.

Interpretar las leyes de la Termodinámica utilizando consideraciones estadísticas es uno de los mayores éxitos del pensamiento científico, aunque no sin algunas dificultades y algunas objeciones. Está más allá del alcance de este trabajo criticar estos métodos. Después de haber recordado en su forma más utilizada hoy, nos contentaremos aquí con ciertos resultados fundamentales, para examinar cómo nuestras nuevas ideas podrían introducirse en la teoría de los gases y la de la radiación del cuerpo negro.

Roitzmann demostró, en primer lugar, que la entropía de un gas en un estado determinado es, a excepción de una constante aditiva, el producto del logaritmo de la probabilidad de este estado por la constante k llamada "constante de Boltzmann" que depende de la elección de escala de temperaturas. Primero llegó a esta conclusión al analizar los choques entre los átomos asumiendo una agitación completamente desordenada de estos. Hoy, siguiendo el trabajo de los Sres. Planck y Einstein, consideramos más bien la relación: $S = k \log P$ como la definición misma de la entropía S de un sistema*.

En esta definición, P no es la probabilidad matemática igual al cociente entre el número de configuraciones microscópicas que dan la misma configuración macroscópica total y el número total de configuraciones posibles, sino que es la probabilidad "termodinámica", simplemente, igual al numerador de esta fracción. Esta elección del significado de P equivale a fijar de cierta manera (en suma, arbitraria) la constante de entropía. Admitido este postulado, él nos permite recurrir a una demostración bien conocida que da la expresión analítica de las magnitudes termodinámicas, una demostración que tiene la ventaja de ser válida tanto cuando la secuencia de estados posibles es continua como cuando es discontinua.

Para esto, considere \mathcal{N} objetos que pueden distribuirse arbitrariamente entre m "estados" o "celdas" considerados *a priori* como igualmente probables. Una determinada configuración del sistema se llevará a cabo colocando n_1 objetos en la celda 1, n_2 en la celda 2, etc. La probabilidad termodinámica de esta configuración será:

$$P = \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! \dots n_n!}$$

*Esta es la llamada "entropía lógica" o "entropía matemática". La entropía termodinámica se define mediante una variación $dS = (\delta Q/T)_{reversible}$ donde δQ es el calor infinitesimal intercambiado por un sistema, en forma reversible, con una fuente a la temperatura absoluta T .

Si M y todos los n_i son números grandes, la fórmula de Stirling da, para la entropía del sistema:

$$S = k \log P = kM - k \sum_1^m n_i \log n_i$$

con las condiciones adjuntas: $\sum_1^m \varepsilon_i \delta n_i = 0$ y $\sum_1^m \delta n_i = 0$

La entropía máxima está determinada por la relación: $\delta S = 0$. El método de coeficientes indeterminados nos enseña que para lograr esta condición debemos satisfacer la ecuación:

$$\sum_1^m [\log n_i + \eta + \beta \varepsilon_i] \delta n_i = 0$$

donde η y β son constantes, independientemente del valor que tenga δn_i .

Concluimos que la distribución más probable, la única prácticamente lograda, se rige por la ley:

$$n_i = \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\alpha = e^{-\eta})$$

Esta es la llamada distribución "canónica". La entropía termodinámica del sistema correspondiente a esta distribución más probable, viene dada por:

$$S = kM \log M - \sum_1^m [k \alpha e^{-\beta \varepsilon_i} (\log \alpha - \beta \varepsilon_i)]$$

o, dado que

$$\sum_1^m M$$

$$\sum_1^m \varepsilon_i n_i = \text{energía total } E$$

$$S = kM \log \frac{M}{\alpha} + k\beta E = kM \log \sum_1^m e^{-\beta \varepsilon_i} + k\beta E$$

Para determinar β , emplearemos la relación termodinámica

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{\partial S}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} + \frac{\partial S}{\partial E} = -kM \frac{\sum_1^m \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i}} \frac{\partial \beta}{\partial E} + kE \frac{\partial \beta}{\partial E} + k\beta^*$$

y porque

$$M \frac{\sum_1^m \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i}} = M \bar{\epsilon} = E$$

$$\frac{1}{T} = k\beta, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

La energía libre se calcula mediante la expresión:

$$\begin{aligned} \bar{F} = E - TS &= kMT \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i} \right] - \beta kTE^{**} \\ &= -kM \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i} \right] \end{aligned}$$

Por lo tanto, el valor promedio de la energía libre en comparación con uno de los objetos es:

$$\bar{F} = -kM \log \left[\sum_1^m e^{-\beta \epsilon_i} \right]$$

Apliquemos estas consideraciones generales a un gas formado a partir de moléculas idénticas de masa m_0 . El teorema de Liouville (también válido en la dinámica de la relatividad) nos enseña que el elemento de extensión de fase de una molécula igual a $dx dy dz dp dq dr$ (donde x, y y z son las coordenadas y h, q, r los momentos correspondientes) es una invariante de las ecuaciones de movimiento cuyo valor es independiente de la elección de coordenadas. Por lo tanto, esto nos lleva a admitir que el número de estados de igual probabilidad representados por un elemento de esta

*¿? N. del T.

**La función termodinámica $F = E - TS$ hoy se nombra como "Energía libre de Helmholtz", para diferenciarla de la función energía libre, debida a J.W. Gibbs cuya expresión es $G = H - TS$, donde H es la función termodinámica "entalpía". N. del T.

extensión de fase es proporcional a su magnitud. Esto lleva inmediatamente a la ley de distribución de Maxwell que da el número de átomos cuyo punto representativo cae en el elemento $dx dy dz dp dq dr$:

$$dn = Cte. \times e^{-\frac{w}{kT}} dx dy dz dp dq dr$$

w es la energía cinética de cada uno de esos átomos.

Supongamos que las velocidades son lo suficientemente bajas como para legitimar el uso de la dinámica clásica, entonces encontramos:

$$w = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad dp dq dr = 4\pi G^2 dG$$

donde $G = m_0 v = \sqrt{2m_0 w}$ es la cantidad de movimiento. Finalmente, el número de átomos en el elemento de volumen cuya energía está comprendida entre w y $w + dw$ está dado por la fórmula clásica:

$$dn = Cte. \times e^{-\frac{w}{kT}} 4\pi m_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{2w} dw dx dy dz$$

El Sr. Planck aclaró cómo debe llevarse a cabo esta operación, ella puede expresarse mediante una integral aplicada a toda la extensión de la fase de dimensiones $6N$, integral que en sí misma es equivalente al producto de N integrales séxtuples extendidas a la fase de cada molécula; pero se debe tener presente, que se debe dividir el resultado por $N!$, debido a la identidad de las moléculas. Calculando así la energía libre, deducimos la entropía y la energía mediante las relaciones termodinámicas clásicas.

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} \quad E = F + TS$$

Para realizar los cálculos, es necesario especificar cuál es la constante cuyo producto por el elemento de extensión de fase da el número de estados igualmente probables representados por puntos de este elemento. Este factor tiene las dimensiones de la inversa del cubo de una acción. El Sr. Planck determinó esto mediante la siguiente suposición un tanto desconcertante. "La extensión de fase de una molécula se divide en células de igual probabilidad cuyo valor es finito e igual a h^3 ". Podemos decir que dentro de cada celda hay un único punto cuya probabilidad no es cero, o que todos los puntos en la misma celda corresponden a estados que son físicamente indistinguibles. La hipótesis de Planck lleva a escribir para obtener energía libre:

$$F = -kT \log \left[\frac{1}{N!} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \frac{dx dy dz dp dq dr}{h^3} \right)^N \right]$$

$$= -NkT \log \left[\frac{\varepsilon}{N} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \iiint \frac{1}{h^3} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dx dy dz dp dq dr \right]$$

efectuando la integración, encontramos:

$$F = Nm_0c^2 - kNT \log \left[\frac{eV}{Nh^3} (2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (V = \text{volumen total del gas})$$

Por lo tanto

$$S = kN \log \left[\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{Nh^3} (2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}} \right]$$

$$E = Nm_0c^2 + \frac{3}{2} kNT$$

Al final de su libro "*Warmestrahlung*" (4ª ed.), Planck muestra cómo deducir la "constante química" involucrada en el equilibrio de un gas con su fase condensada. Las mediciones de esta constante química proporcionaron un fuerte apoyo al método de Planck.

Hasta ahora no hemos hecho intervenir ni la Relatividad ni nuestras ideas sobre la conexión de la dinámica con la teoría de ondas. A continuación, descubriremos cómo se modifican las fórmulas anteriores mediante la introducción de estos dos conceptos.

II – NUEVO DISEÑO DEL EQUILIBRIO ESTADÍSTICO EN UN GAS.

Si el movimiento de los átomos gaseosos va acompañado de una propagación de ondas, el recipiente que contiene el gas será surcado en todas las direcciones por estas ondas. Naturalmente, esto nos lleva a considerar, como en la concepción de la radiación del cuerpo negro desarrollada por el Sr. Jeans, que las ondas de fase que forman los sistemas estacionarios (es decir, resonantes en las dimensiones del recinto) son las únicas estables; ellas solas intervendrían en el estudio del equilibrio termodinámico. Esto es algo análogo a lo que encontramos con respecto al átomo de Bohr; aquí también, las trayectorias estables fueron definidas por una condición de resonancia y las otras trayectorias debían considerarse normalmente impracticables en el átomo.

Uno podría preguntarse cómo pueden existir sistemas de ondas de fase en un gas estacionario, ya que el movimiento de los átomos se ve constantemente perturbado por sus choques mutuos. Primero podemos responder que gracias a la falta de coordinación del movimiento molecular, el número de átomos desviados de su dirección original durante el tiempo dt por efecto de los choques se compensa exactamente por el número de aquellos cuyo movimiento se reduce por dicho efecto en la misma dirección; en resumen, todo sucede como si los átomos estuvieran describiendo una trayectoria rectilínea de una pared a la otra, ya que su identidad de estructura prescinde de tener en cuenta su individualidad. Además, durante el período de recorrido libre, la onda de fase puede viajar varias veces la longitud de un contenedor, incluso de uno de gran dimensión. Si, por ejemplo, la velocidad promedio de los átomos de un gas es de 10^5 cm/s y la trayectoria promedio de 10^{-5} cm , la velocidad promedio de las ondas de fase será $c^2/v = 9 \times 10^{15} \text{ cm/s}$ y durante el tiempo 10^{-10} segundos necesarios en promedio para un recorrido libre, aumentará en $9 \times 10^5 \text{ cm}$ o 9 kilómetros. Por lo tanto, parece posible imaginar la existencia de ondas de fase estacionarias en una masa de gas de equilibrio.

Para comprender mejor la naturaleza de las modificaciones que vamos a tener que hacer a la mecánica estadística, primero consideraremos el caso simple donde las moléculas se mueven a lo largo de una línea AB de longitud l mientras se reflejan en A y B . Se supone que la distribución inicial de posiciones y velocidades se establece por casualidad. La probabilidad de que una molécula esté en un elemento dx de AB es, por lo tanto, dx/l . En el diseño clásico, también debemos tomar la probabilidad de una velocidad entre v y $v + dv$ proporcional a dv , de modo que, si constituimos una extensión en fase tomando como variables x y v , todos los elementos iguales $dx dv$ también serán probables. Es bastante diferente cuando presentamos las condiciones de estabilidad consideradas anteriormente. Si las velocidades son lo suficientemente bajas como para permitir que se omitan los términos debidos a la relatividad, la longitud de onda vinculada al movimiento de una molécula cuya velocidad es v , será:

$$\lambda = \frac{\frac{c}{\beta}}{\frac{m_0 c^2}{h}} = \frac{h}{m_0 v}$$

y la condición de resonancia se escribirá:

$$l = n\lambda = n \frac{h}{m_0 v} \quad (n \text{ entero})$$

Haciendo $\frac{h}{m_0 l} = v_0$, resulta

$$v = nv_0$$

Por lo tanto, la velocidad solo puede tomar valores iguales a los múltiplos enteros de v_0 . La variación δn del número entero n correspondiente a una variación δv de la velocidad da el número

de estados de una molécula compatible con la existencia de ondas de fase estacionarias. Inmediatamente vemos que

$$\delta n = \frac{m_0 l}{h} \delta v$$

Por lo tanto, todo sucedería como si, a cada elemento $\delta x \delta v$ de la extensión en fase, corresponderían $\frac{m_0}{h} \delta x \delta v$ estados posibles, que es la expresión clásica del elemento de extensión en fase dividida por h . El examen de valores numéricos muestra que, incluso, un valor de δv extremadamente pequeño para la escala de nuestras mediciones experimentales, corresponde a un intervalo grande de δn ; cualquier rectángulo, incluso uno muy pequeño de la extensión en fase corresponde a una gran cantidad de valores "posibles" de v . Por lo tanto, en los cálculos, podemos en general tratar la cantidad $\frac{m_0}{h} \delta x \delta v$ como un diferencial. Pero, en principio, la distribución de puntos representativos ya no es como lo imagina la Mecánica Estadística; sino que es discontinuo y supone que, por la acción de un mecanismo aún imposible de especificar, los movimientos de los átomos que estarían vinculado a sistemas de ondas de fase no estacionarias, se eliminan automáticamente.

Pasemos ahora al caso más real del gas tridimensional. La distribución de las ondas de fase en el recinto será bastante similar a la dada por la antigua teoría de la radiación del cuerpo negro para las ondas térmicas. Como lo hizo el Sr. en ese caso, podemos calcular el número de ondas estacionarias contenidas en la unidad de volumen y cuyas frecuencias están entre v y $v + \delta v$. Para este número de ondas estacionarias, distinguiendo la velocidad del grupo U de la velocidad de la fase V , la siguiente expresión:

$$n_v \delta v = \gamma \frac{4\pi}{UV^2} v^2 \delta v$$

γ es igual a 1 para las ondas longitudinales y a 2 para las ondas transversales. La expresión anterior no debería engañarnos: no todos los valores de n están presentes en el sistema de ondas y, si se permite considerar en los cálculos, la expresión anterior como un diferencial se debe a que, en general, en un intervalo de frecuencia muy pequeño, habrá una gran cantidad de valores admisibles para v .

El momentum se obtiene usando el teorema demostrado en el Capítulo primero, parágrafo II. A un átomo de velocidad $v = \beta c$, corresponde una onda que tiene por velocidad de fase $V = c/\beta$, por velocidad de grupo $U = \beta c$ y por frecuencia $\nu = \frac{1}{h} \times \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$. Si w designa a la energía cinética, mediante las fórmulas de la Relatividad encontramos

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} = m_0 c^2 + w = m_0 c^2 (1 + \alpha), \quad \left(\alpha = \frac{w}{m_0 c^2} \right)$$

D'où

$$n_w dw = \gamma \frac{4\pi}{UV^2} v^2 \delta v = \frac{4\pi}{h^3} m_0 c^2 (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} dw$$

Si aplicamos al conjunto de átomos la ley de distribución canónica demostrada más arriba, obtenemos para el número de ellos que están contenidos en un elemento de volumen $dx dy dz$ y en el que la energía cinética está comprendida entre w y $w + dw$:

$$Cte. \times \gamma \times \frac{4\pi}{h^3} m_0 c^2 (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} e^{-\frac{w}{kT}} dw dx dy dz$$

Para los átomos materiales, las ondas de fase deben ser análogas a las ondas longitudinales, por razón de simetría, planteemos, por lo tanto, $\gamma = 1$. Además, para estos átomos, excepto unos pocos (un número insignificante a temperaturas habituales), la energía propia $m_0 c^2$ es infinitamente mayor que la energía cinética. Por lo tanto, podemos confrontar $1 + \alpha$ con la unidad y encontrar el número definido anteriormente:

$$\begin{aligned} Cte. \cdot \frac{4\pi}{h^3} m_0 \frac{3}{2} \sqrt{2w} e^{-\frac{w}{kT}} dw dx dy dz &= \\ &= Cte e^{-\frac{w}{kT}} \int_w^{w+dw} \frac{dx dy dz dp dq dr}{h^3} * \end{aligned}$$

Se observa que nuestro método nos lleva a medir el número de posibles estados de la molécula que corresponden a un elemento de su extensión en fase, no la magnitud de este elemento sino esta magnitud dividida por h^3 . Por lo tanto, justificamos la hipótesis del Sr. Planck y, en consecuencia, los resultados obtenidos por este científico, expuestos anteriormente. Se notará que son los valores encontrados para las velocidades V y U de la onda de fase lo que permitió llegar a este resultado a partir de la fórmula de Jeans¹.

III.- EL GAS DE LOS ÁTOMOS DE LUZ

Si la luz se divide en átomos, la radiación del cuerpo negro puede considerarse como un gas de tales átomos en equilibrio con la materia, al igual que el vapor saturado está en equilibrio con su fase condensada. Ya hemos demostrado en el Capítulo III que esta idea conduce a una predicción exacta de la presión de radiación.

*¿? Copia del original. *N. del T.*

¹ Sobre el tema de este párrafo, ver: O. SACKUR, *Ann. d. Phys.* 36, 958 (1911) et 40, 67 (1913); H. TETRODE, *Phys. Zeitschr.*, 14, 212, (1913); *Ann. d. Phys.* 38, 434, (1912); W. H. KEESOM, *Phys. Zeitschr.* 15, 695, (1914); O. Stern, *Phys. Zeitschr.*, I 4, 629 (1913); E. BRODY, *Zeitschr. f. Phys.*, 16, 79, (1921).

Procuremos aplicar a dicho gas de luz la fórmula general del párrafo anterior. Aquí debemos establecer $\gamma = 2$ debido a la simetría de la unidad luminosa sobre la cual insistimos en el Capítulo IV. Además, es muy grande en comparación con la unidad, si exceptuamos unos pocos átomos en un número insignificante a las temperaturas habituales, lo que permite confundir $\alpha + 1$ y $a + 2$ con a . Por lo tanto, obtendríamos para el número de átomos por elemento de volumen, una energía entre $h\nu$ y $h(\nu + d\nu)$:

$$Cte. \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu dx dy dz$$

y para la densidad de energía correspondiente a las mismas frecuencias:

$$u_\nu d\nu = Cte. \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

Además, sería fácil demostrar que la constante es igual a -1 siguiendo un razonamiento contenido en mi artículo «Quanta de lumière et rayonnement noir» publicado en el *Journal de Physique* en noviembre de 1922.

Desafortunadamente, la ley así obtenida es la ley de Wien, que es sólo el primer término de la serie que constituye la ley de Planck experimentalmente exacta. Esto no debería sorprendernos porque, suponiendo que los movimientos de los átomos de luz son completamente independientes, necesariamente debemos llegar a una ley cuyo factor exponencial sea idéntico al de la ley de Maxwell.

También sabemos que una distribución continua de energía radiante en el espacio conduciría a la ley de Rayleigh como lo demuestra el razonamiento de Jeans. Sin embargo, la ley de Planck acepta las expresiones propuestas por los Sres. Wien y Lord Rayleigh como formas límite, válidas respectivamente para valores muy grandes y muy pequeños del cociente $h\nu/kT$. Para encontrar el resultado de Planck, será necesario, aquí, hacer una nueva hipótesis que, sin apartarse de la concepción de los cuantos de luz, nos permita explicar cómo las fórmulas clásicas pueden ser válidas en un determinado campo. Establecemos esta hipótesis de la siguiente manera:

"Si dos o más átomos tienen ondas de fase que se superponen exactamente, sobre las que se puede decir que son transportadas por la misma onda, sus movimientos ya no pueden considerarse completamente independientes y esos átomos ya no pueden ser tratados como unidades separadas en los cálculos de probabilidad". Por lo tanto, el movimiento de estos átomos "en la onda" presentaría cierta coherencia como resultado de interacciones que son imposibles de especificar, pero que probablemente estén relacionadas con el mecanismo que haría que el movimiento de los átomos cuya onda de fase no sea estacionaria sea inestable.

Esta hipótesis de coherencia nos obliga a revisar por completo la demostración de la ley de Maxwell. Como ya no podemos tomar cada átomo como un "objeto" de la teoría general, son las ondas de fase estacionarias elementales las que deben desempeñar este papel. ¿A qué llamamos

onda estacionaria elemental? Se puede considerar que una onda estacionaria se debe a la superposición de dos ondas de fórmulas

$$\frac{\sin}{\cos} \left[2\pi \left(vt - \frac{x}{\lambda} \right) + \varphi_0 \right] \quad \text{y} \quad \frac{\sin}{\cos} \left[2\pi \left(vt + \frac{x}{\lambda} \right) + \varphi_0 \right]$$

donde φ_0 puede tomar todos los valores de 0 a 2π . Al dar a v uno de los valores permitidos y a φ_0 un valor arbitrario entre 0 y 2π , definimos una onda estacionaria elemental. Consideremos un valor determinado de φ_0 y todos los valores permitidos de v incluidos en un pequeño intervalo dv . Cada onda elemental puede transportar 0, 1, 2 ... átomos y, dado que la ley de distribución canónica debe ser aplicable a las ondas consideradas, encontramos el número correspondiente de átomos:

$$N_\nu d\nu = n_\nu d\nu \frac{\sum_{p=0}^{\infty} p e^{-p \frac{h\nu}{kT}}}{\sum_{p=0}^{\infty} e^{-p \frac{h\nu}{kT}}}$$

Al dar a φ_0 otros valores, obtendremos otros estados estables y al superponer varios de estos estados estables de modo que una misma onda estacionaria corresponda a varias ondas elementales, aun así, obtendremos un estado estable. Concluimos que el número de átomos cuya energía total corresponde a frecuencias comprendidas entre ν y $\nu + d\nu$ es

$$N_\nu d\nu = A \gamma \frac{4\pi}{h^3} m_0 c^2 (1 + \alpha) \sqrt{\alpha(\alpha + 2)} d\nu e^{-p \frac{m_0 c^2 + w}{kT}}$$

por unidad de volumen. A puede ser una función de la temperatura.

Para un gas en el sentido ordinario de la palabra, m_0 es tan grande que uno puede descuidar todos los términos siguientes de la serie y encontramos la fórmula del párrafo anterior. Para un gas de luz, ahora encontraremos:

$$N_\nu d\nu = A \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \sum_1^{\infty} e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

y, por lo tanto, para la densidad de energía:

$$u_\nu d\nu = A \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \sum_1^{\infty} e^{-p \frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

Esta es la fórmula de Planck. Pero debe demostrarse que en este caso $A = 1$. En primer lugar, A aquí es, ciertamente, una constante y no una función de la temperatura. De hecho, la energía total de la radiación por unidad de volumen es:

$$u = \int_0^{+\infty} u_\nu d\nu = A \times \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \sum_1^{\infty} \frac{1}{p^4}$$

y la entropía total está dada por:

siendo $u = f(T)$ y $P = u/3$. dS es una diferencial exacta.

La condición de integrabilidad se escribe

$$\frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{4}{3} \frac{u}{T^2} \quad \text{o} \quad 4 \frac{u}{T} = \frac{du}{dT} \quad u = \alpha T^4$$

Esta es la ley clásica de Stéfán, la que nos obliga a establecer $A = \text{Cte}$. El razonamiento anterior nos proporciona los valores de la entropía y de la energía libre:

$$S = A \times \frac{64\pi}{c^3 h^3} k^4 T^3 V \sum_1^{\infty} \frac{1}{p^4}$$

$$F = U - TS = -A \times \frac{16\pi}{c^3 h^3} k^4 T^4 V \sum_1^{\infty} \frac{1}{p^4} *$$

Queda por determinar la constante A . Si logramos demostrar que es la unidad, habremos encontrado todas las fórmulas de la teoría de Planck.

Como dijimos anteriormente, si descuidamos los términos donde $p > 1$, la cosa es fácil; la distribución de átomos obedece la ley canónica simple

$$A \times \frac{8\pi}{c^3} v^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} dv **$$

Podríamos realizar el cálculo de la energía libre por el método de Planck como si se tratara de un gas ordinario y, al identificar el resultado con la expresión anterior, encontramos $A = 1$.

En el caso general, es necesario utilizar un método más indirecto. Considere el término p -ésimo de la serie de Planck:

* En la fórmula de la energía libre de Helmholtz dada más arriba, representó la función energía interna mediante la letra E . En esta fórmula usó el símbolo U pero se trata de la misma función energía interna. *N. del T.*

** ¿? Probable error de impresión. *N. del T.*

$$u_{\nu p} d\nu = A \times \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu$$

que también podemos escribir

$$A \times \frac{8\pi}{c^3 p} h\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu p \times h\nu$$

que permite decir:

"La radiación del cuerpo negro puede considerarse como la mezcla de una infinidad de gases, cada uno de los cuales se caracteriza por un valor entero p y goza de la siguiente propiedad: el número de estados posibles de una unidad gaseosa situada en un elemento de volumen $dx dy dz$ y que tiene un energía entre $ph\nu$ y $ph(\nu + d\nu)$ es igual a $\frac{8\pi}{c^3 p} \nu^2 d\nu dx dy dz$ ". Por lo tanto, podemos calcular la energía libre por el método del primer párrafo. Obtenemos:

$$F = \sum_1^{\infty} F_p = -kT \sum_1^{\infty} \log \left[\frac{1}{n_p!} \left(V \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{c^3 p} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \right)^{n_p} \right]$$

$$= -kT \sum_1^{\infty} n_p \log \left[\frac{\varepsilon}{n_p} V \int_0^{+\infty} \frac{8\pi}{c^3 p} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \right]$$

o

$$n_p = V \int_0^{+\infty} A \frac{8\pi}{c^3 p} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu = A \times \frac{16\pi}{c^3} \frac{k^3 T^3}{h^3} \frac{1}{p^4} V$$

Por lo tanto

$$F = -A \frac{16\pi}{c^3 h^3} k^4 T^4 \log \left(\frac{\varepsilon}{A} \right) \sum_1^{\infty} \frac{1}{p^4} V$$

y, por identificación con la expresión anteriormente encontrada:

$$\log \left(\frac{\varepsilon}{A} \right) = 1 \quad A = 1$$

Esto es lo que queríamos demostrar. Por lo tanto, la hipótesis de coherencia adoptada anteriormente nos ha llevado a nuestro destino evitando llegar a fallar en la ley de Rayleigh o en la de Wien. El

estudio de las fluctuaciones de la radiación del cuerpo negro nos proporcionará una nueva prueba de su importancia.

IV.- LAS FLUCTUACIONES DE LA ENERGÍA EN LA RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO¹.

Si los "granos" de energía de valor q se distribuyen en grandes cantidades en un determinado espacio y sus posiciones varían constantemente de acuerdo con las leyes del azar, un elemento de volumen normalmente contendrá \bar{n} granos, cuya energía será $\bar{E} = \bar{n}q$. Pero el valor real de n se desviará constantemente de \bar{n} y tendremos, $\overline{(n - \bar{n})^2}$ de acuerdo con un teorema conocido de teoría de la probabilidad. En consecuencia, la fluctuación cuadrática media de la energía será:

$$\overline{\epsilon^2} = \overline{(n - \bar{n})^2} q^2 = \bar{n} q^2 = \bar{E} q$$

Por otro lado, sabemos que las fluctuaciones de energía en un volumen V de radiación del cuerpo negro se rigen por la ley de la Termodinámica estadística:

$$\overline{\epsilon^2} = kT^2 V \frac{d(u_\nu d\nu)}{dT}$$

en la medida en que se relacionan con el intervalo de frecuencias $\nu, \nu + d\nu$. Si aceptamos la ley de Rayleigh:

$$u_\nu = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^2 T, \quad \overline{\epsilon^2} = \frac{c^3}{8\pi \nu^2 d\nu} \frac{(Vu_\nu d\nu)^2}{V}$$

y este resultado, como cabría esperar, coincide con el proporcionado por el cálculo de la interferencia realizada de acuerdo con las reglas de la teoría electromagnética.

Si, por el contrario, adoptamos la ley de Wien que corresponde a la hipótesis de una radiación formada por átomos completamente independientes, encontramos:

$$\overline{\epsilon^2} = kT^2 V \frac{d}{dT} \left(\frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu \right) = (u_\nu V d\nu) h\nu$$

Fórmula que se deduce también de $\overline{\epsilon^2} = \bar{E} h\nu$.

¹La *théorie du Rayonnement noir et les quanta*, InformedelSr. EINSTEIN, p. 419. *Les théories statistiques enthermodynamique*, Conferenciasdel Sr. H. A. LORENTZ en el Collège de France, Teubner, 1916, pp. 70 et 114.

Finalmente, en el caso real de la ley de Planck, llegamos, como Einstein notó por primera vez, a la expresión:

$$\overline{\varepsilon^2} = (u_\nu V d\nu) h\nu + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \frac{(Vu_\nu d\nu)^2}{V}$$

y, aplicando a cada tipo de agrupación, la fórmula $\overline{\varepsilon^2} = \bar{n}q^2$ obtenemos:

$$\overline{\varepsilon^2} = \sum_1^\infty n_{p,\nu} d\nu (ph\nu)^2$$

Naturalmente, esta expresión es básicamente idéntica a la de Einstein; solo que la forma de escribirla es diferente. Pero el interés radica en que nos lleva a la siguiente afirmación: "También podemos evaluar correctamente las fluctuaciones de la radiación del cuerpo negro sin recurrir a la teoría de la interferencia, sino al introducir la coherencia de los átomos unidos a una misma onda de fase".

Por lo tanto, parece casi seguro que cualquier intento de conciliar la discontinuidad de la energía radiante y la interferencia debería implicar la suposición de coherencia del último párrafo.

APÉNDICE AL CAPÍTULO V

Sobre los cuantos de luz.

Hemos propuesto considerar los átomos de luz como pequeños centros de energía caracterizados por una masa propia muy baja m_0 y animados con velocidades generalmente muy cercanas a c , de modo que exista entre la frecuencia ν , la masa propia m_0 y la velocidad c la relación:

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

de donde deducimos

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^2}$$

Esta visión nos llevó a notables concordancias sobre el efecto Doppler y la presión de radiación:

Desgraciadamente, ella plantea una gran dificultad: para frecuencias ν cada vez más bajas, la velocidad βc de la energía radiante se haría cada vez más pequeña, se anularía para $h\nu = m_0 c^2$ y luego se volvería imaginaria (?). Esto es aún más difícil de admitir que, en el campo de las

frecuencias muy bajas, uno debería esperar encontrar las conclusiones de las viejas teorías que asignan a la energía radiante la velocidad c .

Esta objeción es muy interesante porque llama la atención sobre la transición de la forma puramente corpuscular de la luz, que se manifiesta en el dominio de las frecuencias altas a la forma puramente ondulatoria para frecuencias muy bajas. En el Capítulo VII, hemos demostrado que la concepción puramente corpuscular conduce a la ley de Wien, mientras que, como es bien sabido, la concepción puramente ondulatoria conduce a la ley de Rayleigh. Me parece que el pasaje de una a otra de estas leyes debería estar estrechamente relacionado con las respuestas, que pueden hacerse a la objeción expuesta anteriormente.

Con la esperanza de proporcionar una solución satisfactoria, prefiero desarrollar, a modo de ejemplo, una idea sugerida por las reflexiones anteriores.

En el capítulo VII, mostré que era posible interpretar la transición de la ley de Wien a la ley de Rayleigh, al concebir la existencia de conjuntos de átomos de luz relacionados con la propagación de una misma onda de fase. Insistí en la semejanza que tal onda portadora tomaría muchos cuantos de la onda clásica y que el número de cuantos crecería indefinidamente. Sin embargo, en el diseño expuesto en el texto, este parecido estaría limitado por el hecho de que cada "grano" de energía retendría una masa m_0 muy pequeña, pero finita, mientras que la teoría electromagnética atribuye a la luz una masa propia igual a cero. La frecuencia de la onda con múltiples centros de energía estaría determinada por la relación:

$$h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

donde m_0 es la masa propia de cada uno de los centros: esto parece necesario para tomar en cuenta la emisión y absorción de energía en cantidades finitas. Pero quizás podríamos suponer que la masa de los centros de energía *vinculados a una misma onda* difiere de la masa propia m_0 de un centro aislado y depende de la cantidad de otros centros con los que están interactuando. Entonces tendríamos:

$$\mu_0 = f(p) \quad \text{con } f(1) = m_0$$

designando por p el número de centros transportados por la onda de fase. La necesidad de recurrir a las fórmulas del electromagnetismo para frecuencias muy bajas llevaría a suponer que $f(p)$ es una función decreciente de p que tiende hacia 0 cuando p tiende hacia el infinito. La velocidad de todos los p centros que forman una onda sería entonces:

$$\beta c = c \sqrt{1 - \left[\frac{f(p)c^2}{h\nu} \right]^2}$$

Para frecuencias muy altas, p casi siempre sería igual a 1, los granos de energía estarían aislados, tendríamos la ley de Wien para la radiación del cuerpo negro y, para la velocidad de la energía radiante, tendríamos la fórmula del texto: $\beta = \sqrt{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 v^2}}$.

Para frecuencias muy bajas, p siempre sería muy grande, los granos se unirían en grupos muy numerosos en la misma onda. La radiación del cuerpo negro obedecería la ley de Rayleigh y la velocidad tendería a c cuando v tendería a 0.

La hipótesis anterior destruye de alguna manera la simplicidad del diseño del "cuánto de luz", pero esta simplicidad ciertamente no se puede preservar completamente si queremos poder conectar la teoría electromagnética con la discontinuidad revelada por los fenómenos fotoeléctricos. Me parece que esta conexión se obtendría mediante la introducción de la función $f(p)$ porque, para una energía dada, una onda tendrá que incluir un número p de granos cada vez más grande cuando disminuyen v e hv ; Cuando la frecuencia se vuelve cada vez más débil, el número de granos debe aumentar indefinidamente, su masa propia tendería a 0 y su velocidad hacia c , para que la onda que los transporta sea cada vez más análoga a la onda electromagnética.

Hay que admitir que la estructura real de la energía de la luz sigue siendo muy misteriosa.

RESUMEN Y CONCLUSIONES.

En una rápida historia del desarrollo de la Física desde el siglo XVII y, en particular, de la Dinámica y de la Óptica, hemos demostrado cómo el problema de los cuantos estaba de alguna manera contenido como germen del paralelismo entre las concepciones corpusculares y ondulatorias de la radiación; luego recordamos con qué intensidad fue aumentando cada día, la noción de los cuantos hasta imponerse en la atención de los científicos del siglo XX.

En el Capítulo I, hemos admitido como postulado fundamental la existencia de un fenómeno periódico vinculado a cada pieza aislada de energía y dependiente de su propia masa a la relación Planck-Einstein. La teoría de la relatividad nos mostró la necesidad de asociar el movimiento uniforme de cualquier móvil con la propagación, a velocidad constante, de una determinada "onda de fase" y pudimos interpretar esta propagación considerando el espacio-tiempo de Minkowski.

En el capítulo II, analizando la cuestión en el caso más general de un cuerpo cargado eléctricamente que se mueve con un movimiento variado en un campo electromagnético, hemos demostrado que, según nuestras ideas, el principio de mínima acción, en su forma maupertuisiana, y el principio de concordancia de fase debido a Fermat bien pueden considerarse dos aspectos de una sola ley. Esto nos llevó a concebir una extensión de la relación cuántica a la velocidad de la onda de fase en el campo electromagnético. Obviamente, esta idea de que el movimiento de un punto material siempre oculta la propagación de una onda, necesitaba ser estudiada y completada, pero, si uno lograra darle una forma completamente satisfactoria, representaría una síntesis de 'gran belleza racional.

La consecuencia más importante que se puede extraer de esto se explica en el Capítulo III. Después de recordar las leyes de estabilidad de las trayectorias cuantificadas como resultado de numerosos trabajos recientes, hemos demostrado que pueden interpretarse como la expresión de la resonancia de la onda de fase a lo largo de trayectorias cerradas o casi cerradas. Creemos que esta es la primera explicación físicamente plausible ofrecida para las condiciones de estabilidad de Bohr-Sommerfeld.

Las dificultades planteadas por los desplazamientos simultáneos de dos centros eléctricos se estudian en el capítulo IV, en particular en el caso de los movimientos circulares del núcleo y el electrón alrededor de su centro de gravedad en el átomo de hidrógeno.

En el Capítulo V, guiados por los resultados obtenidos previamente, buscamos representar la posibilidad de una concentración de energía radiante alrededor de ciertos puntos singulares y mostramos qué profunda armonía parece existir entre los puntos de vista opuestos de Newton y Fresnel, la que se revelará por la identidad de muchas de sus predicciones. Encontramos que la teoría electromagnética no se puede preservar por completo en su forma actual, su reelaboración es un trabajo difícil, por lo que sugerimos a este respecto una teoría cualitativa de interferencia.

En el Capítulo VI, resumimos las diversas teorías sucesivas sobre la dispersión de rayos X y rayos γ por cuerpos amorfos con particular énfasis en la teoría muy reciente de los Sres. P. Debye y A.H. Compton, que parece lograr que la existencia de cuantos de luz sea casi tangible.

Finalmente, en el capítulo VII, introdujimos la onda de fase en la Mecánica estadística, también encontramos el valor del elemento de extensión de fase propuesto por Planck y obtuvimos la ley de la radiación del cuerpo negro, así como ley de Maxwell para un gas formado por átomos de luz, a condición de admitir una cierta coherencia entre los movimientos de ciertos átomos, coherencia en la cual el estudio de las fluctuaciones de energía también parece mostrar interés.

En resumen, he desarrollado nuevas ideas que quizás puedan ayudar a acelerar la síntesis necesaria que, una vez más, unifique la Física de la radiación hoy tan extrañamente dividida en dos dominios donde prevalecen dos concepciones respectivamente opuestas: la corpuscular y la ondulatoria. Preví que, si supiéramos cómo analizarlos correctamente, los principios de la Dinámica de puntos materiales, sin duda, se presentarían como expresiones de propagación y concordancias de fase e intenté, lo mejor que pude, extraer de ellos, la explicación de una serie de interrogantes planteados por la Teoría cuántica. Al intentar este esfuerzo, he llegado a algunas conclusiones interesantes que quizás nos permitan lograr resultados más completos al continuar por el mismo camino. Pero primero sería necesario constituir una nueva teoría electromagnética que se ajuste naturalmente al principio de Relatividad, dando cuenta de la estructura discontinua de la energía radiante y de la naturaleza física de las ondas de fase, dejando finalmente a la teoría de Maxwell-Lorentz un carácter de aproximación estadística que explicaría la legitimidad de su uso y la precisión de sus pronósticos en una gran cantidad de casos.

Intencionalmente dejé vagas las definiciones de la onda de fase y el fenómeno periódico del cual sería de alguna manera la traducción, así como la del cuanto de luz. Por lo tanto, la presente

teoría debería considerarse más bien como una forma cuyo contenido físico no está completamente especificado que como una doctrina homogénea constituida definitivamente.

APÉNDICE C.

EL CONTENIDO FÍSICO DE LA CINEMÁTICA Y LA MECÁNICA CUÁNTICA.*

Werner Heisenberg

En primer término, se establecen definiciones exactas de los términos posición, velocidad, energía, etc. (por ejemplo, para un electrón) que también son válidos en la Mecánica Cuántica. Se muestra que las cantidades canónicamente conjugadas sólo se pueden determinar simultáneamente con una indeterminación característica (§1). Esta indeterminación es la base real para la aparición de relaciones estadísticas en la Mecánica Cuántica. Su formulación matemática viene dada por la teoría de Dirac-Jordan (§2). Partiendo de los principios básicos así obtenidos, se muestra cómo se pueden entender los procesos microscópicos a través de la

* "Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik", *Zeitschrift für Physik*, 43, 172 – 198, 1927).

Mecánica Cuántica (§3). Para ilustrar la teoría, se discuten algunos experimentos imaginarios especiales (§4).

Creemos que entendemos el contenido físico de una teoría cuando podemos ver sus consecuencias experimentales cualitativas en todos los casos simples y cuando al mismo tiempo comprobamos que la aplicación de la teoría nunca contiene contradicciones internas. Por ejemplo, creemos que entendemos el contenido físico del concepto de Einstein de un espacio tridimensional cerrado porque podemos visualizar consistentemente las consecuencias experimentales de este concepto. Por supuesto, estas consecuencias contradicen nuestras concepciones físicas cotidianas del espacio y del tiempo. Sin embargo, podemos convencernos de que la posibilidad de emplear conceptos cotidianos de espacio y de tiempo a distancias cosmológicas, no puede justificarse ni mediante la lógica ni por medio de la observación. La interpretación física de la Mecánica Cuántica todavía está llena de discrepancias internas, que se evidencian en argumentos contrapuestos como teoría de la continuidad versus la discontinuidad y comportamiento como partícula versus comportamiento como onda. Ya a partir de esta circunstancia, uno podría concluir que no es posible una interpretación de la Mecánica Cuántica que use conceptos cinemáticos y mecánicos comunes. Por supuesto, la Mecánica Cuántica surgió precisamente del intento de romper con los conceptos cinemáticos ordinarios y poner en su lugar relaciones entre números concretos y determinables experimentalmente. Por otro lado, dado que esto parece exitoso, el esquema matemático de la Mecánica Cuántica no requerirá revisión. Tampoco será necesaria una revisión de la geometría del espacio-tiempo para espacios y tiempos pequeños, ya que podemos hacer que las leyes de la Mecánica Cuántica aniquilen las arbitrarias leyes clásicas, incluso si es así, eligiendo las leyes suficientemente difíciles.

Por otro lado, dado que esto parece exitoso, el esquema matemático de la mecánica cuántica no requerirá revisión. Tampoco será necesaria una revisión de la geometría del espacio-tiempo para espacios y tiempos pequeños, ya que podemos hacer que las leyes de mecánica cuántica aniquilen las arbitrarias clásicas, incluso si aún es así, eligiendo las suficientemente difíciles.

Igualmente, innecesaria es una revisión de la geometría del espacio-tiempo a distancias y tiempos pequeños, ya que podemos hacer que las leyes de Mecánica Cuántica se aproximen a las de la Mecánica Clásica de manera arbitraria al elegir masas suficientemente grandes, incluso cuando se cuestionen distancias y tiempos arbitrariamente pequeños. Pero que es necesaria una revisión de los conceptos cinemáticos y mecánicos, resulta directamente de las ecuaciones básicas de la Mecánica Cuántica. Si se tiene una cierta masa m , en nuestra opinión habitual, tiene sentido hablar de la ubicación y la velocidad del centro de gravedad de esa masa m . Sin embargo, en Mecánica Cuántica debería haber una relación $pqr - qp = h/2\pi i$ entre la masa, la posición y la velocidad. De modo que tenemos buenas razones contra el uso acrítico de esas palabras "posición" y "velocidad". Si uno admite que las discontinuidades son, de alguna manera, típicas para procesos en espacios y tiempos muy pequeños, entonces la evidencia de una falla de los términos "posición" y "velocidad" es incluso inmediata.

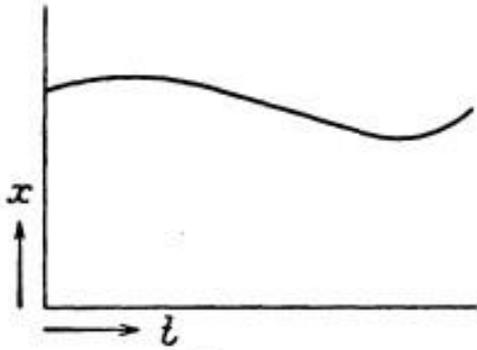


Fig. 1.

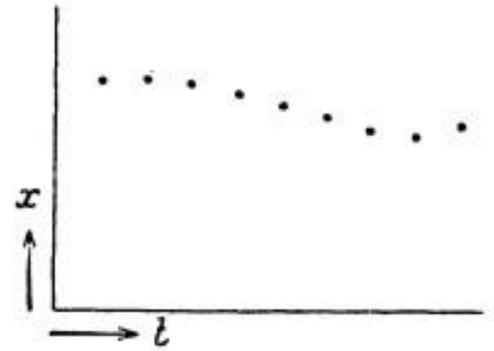


Fig. 2.

Si se considera, por ejemplo, el movimiento unidimensional de una partícula, entonces, en la teoría de la continuidad, se podría dibujar (Fig. 1) una línea $x(t)$ para la trayectoria de la partícula (más precisamente, de su centro de gravedad), cuya tangente da la velocidad en cada instante. En contraste, en una teoría basada en la discontinuidad, en lugar de esta curva, podría haber una serie de puntos en separación finita (Fig. 2). En este caso, no tiene sentido hablar de una velocidad en una posición A) porque una velocidad solo puede definirse por dos posiciones y B), por el contrario, porque cualquier punto está asociado con dos velocidades. Por lo tanto, surge la pregunta de si, a través de un análisis más preciso de estos conceptos cinemáticos y mecánicos, podría ser posible aclarar las contradicciones evidentes hasta ahora en las interpretaciones físicas de la mecánica cuántica y llegar a una comprensión física de las fórmulas de mecánica cuántica.⁽¹⁾

§1. Conceptos: Posición, Trayectoria, Velocidad, Energía.

Para seguir el comportamiento cuántico de un cuerpo, se debe conocer su masa y sus interacciones con cualquier campo u objeto. Solo entonces podremos establecer la función Hamiltoniana del sistema cuántico. (En general, las siguientes consideraciones se referirán a la Mecánica Cuántica no-relativista, ya que las leyes de la electrodinámica cuántica aún no son completamente conocidas).

⁽¹⁾ El presente trabajo ha surgido de los esfuerzos y deseos que otros investigadores ya han expresado claramente, antes del desarrollo de la mecánica cuántica. Aquí llamo la atención especialmente a los documentos de Bohr sobre los postulados básicos de la teoría cuántica (porejemplo, Zeits. F. Physik, 13, 117 [1923]) y las discusiones de Einstein sobre la conexión entre campos de ondas y los cuantos de luz. W. Pauli ("Quantentheorie", Handbuch der Physik, Vol. XXIII, citado en lo sucesivo como *l.c.*) es quien analiza los problemas que se tratan aquí más claramente en los últimos tiempos. La Mecánica cuántica ha cambiado solo ligeramente la formulación de estos problemas dada por Pauli. También es un placer especial agradecer al Sr. Pauli por los repetidos estímulos que he recibido a través de nuestras discusiones orales y escritas, los que han contribuido decisivamente al presente trabajo.

Respecto de la forma esencial (Gestalt) de un objeto, cualquier otra suposición resulta innecesaria. Uno de los empleos más útiles de la palabra Gestalt es para designar la totalidad de dichas interacciones.

Cuando se desea aclarar lo que se debe entender por las palabras "posición de un objeto"; por ejemplo, la de un electrón (relativo a un marco de referencia dado), entonces tenemos que especificar los experimentos definidos para determinar esa posición del electrón, de lo contrario la palabra "posición" carece de sentido. No hay límite para el número de experimentos para determinar la "posición del electrón" con cierta precisión arbitraria. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante la iluminación de un electrón y su observación bajo un microscopio. Por ejemplo, en principio se podría construir un microscopio de rayos gamma y con ese aparato lograr una determinación de la posición con la precisión que se desee. Sin embargo, en esta medición surgiría una importante complicación: el efecto Compton. Cada observación de la luz dispersada por el electrón presupone un efecto fotoeléctrico (ya sea en el ojo, en la placa fotográfica, en la fotocélula) que se puede explicar de la siguiente manera: cuando un cuanto de luz choca con un electrón, es reflejado o dispersado por él y luego es desviado por la lente del microscopio para producir el efecto fotoeléctrico. En el mismo instante en que la posición es conocida, el cuanto de luz es dispersado por el electrón, que cambia su momentum en forma discontinua. Cuanto menor sea la longitud de onda de la radiación empleada, tanto mayor será ese cambio y más precisa será la determinación de la posición. De modo que cuanto más precisa sea la determinación de la posición, tanto mayor será la modificación discontinua de su momentum y viceversa. En esta instancia podemos apreciar una interpretación física directa de la ecuación $pq - qp = h/2\pi i$. Sea q_1 la precisión con la cual se conoce el valor de q (en cierto modo, q_1 representa el error promedio de q) en este caso la longitud de onda de la luz. Sea p_1 la precisión con la cual el valor de p es determinable, esto es aquí, el cambio discontinuo de p en el efecto Compton. Por consiguiente, de acuerdo con las leyes elementales del efecto Compton p_1 y q_1 satisfacen la relación:

$$p_1 q_1 \sim h \quad (1)$$

Que esta relación (1) está en conexión matemática directa con la relación de permutación $pq - qp = h/2\pi i$ se mostrará más adelante. Cabe señalar aquí que la ecuación (1) es la expresión precisa de los hechos que se intentaron describir anteriormente dividiendo el espacio de fase en células de tamaño h .

Para determinar la localización del electrón, también se pueden usar otros experimentos, por ejemplo, pruebas de impacto. Una medición precisa de la posición requiere impactos con partículas muy rápidas, ya que con los electrones lentos los fenómenos de difusión, que según Einstein son una consecuencia de las ondas de fase de de Broglie (véase, por ejemplo, el efecto Ramsauer) impiden una determinación exacta de la posición. Con una medición local exacta, el momentum del electrón cambia nuevamente en forma inestable y una simple estimación de las precisiones con las fórmulas de las ondas de de Broglie da, de nuevo, la relación (1)

A través de esta discusión, el término "posición del electrón" parece estar definido con suficiente claridad y sólo añadiremos unas palabras sobre el "tamaño" del electrón. Si dos partículas muy rápidas impactan, una tras otra, sobre el electrón en un brevísimo intervalo de tiempo Δt , las

posiciones del electrón, definidas por las dos partículas, estarán muy cerca, una de la otra, a una distancia dl . De las leyes que se observan para los rayos α , concluimos que la distancia entre ambas posiciones se puede reducir a tamaños del orden de $10^{-12}cm$, si tan solo Δt es lo suficientemente pequeño y las partículas se seleccionan con suficiente rapidez. Esto es lo que significa cuando decimos que el electrón es un corpúsculo cuyo radio no es mayor que $10^{-12}cm$.

Pasemos ahora al término “trayectoria del electrón”. Por órbita entendemos una serie de puntos en el espacio (en un sistema de referencia dado) que el electrón ocupa como “lugares” uno tras otro. Como ya sabemos lo que se entiende por “lugar en un instante determinado” no surgen aquí nuevas dificultades. Sin embargo, es fácil entender por qué, por ejemplo, la expresión utilizada “órbita del electrón en un átomo de hidrógeno” carece de sentido desde nuestro punto de vista. Para medir esta “órbita 1s” el átomo tendría que ser iluminado con luz cuya longitud de onda sea considerablemente más corta que $10^{-8}cm$. Sin embargo, de tal luz, un solo cuanto es suficiente para desplazar, completamente, al electrón de su “órbita”; (por lo que un solo punto en el espacio podría ser definido como de tal órbita). De modo que la palabra “órbita” carece de sentido aquí. Esto se puede concluir a partir de las posibilidades experimentales sin el conocimiento de las teorías más recientes.

Por otra parte, la medición del *locus imaginario* puede realizarse en muchos átomos en el estado 1s. (los átomos en un determinado estado “estacionario” pueden, en principio, ser aislados mediante el experimento de Stern – Gerlach). Por lo tanto, para un cierto estado, — por ejemplo, el estado 1s del átomo, — debe haber una función de probabilidad para estimar las ubicaciones de los electrones, que corresponde a un valor medio de una órbita clásica, promediado entre todas las fases y que puede establecerse mediante mediciones con cualquier grado de precisión. Según Born⁽¹⁾ esta función viene dada por $\psi_{1s}(q)\bar{\psi}_{1s}(q)$ donde $\psi_{1s}(q)$ corresponde a la función de onda de Schrödinger perteneciente al estado 1s, Con Dirac⁽¹⁾ y Jordan⁽¹⁾ me gustaría decir, en una generalización posterior: La probabilidad viene dada por $S(1s,q)\bar{S}(1s,q)$ donde $S(1s,q)$ es la columna de la matriz de transformación $S(E, q)$ de E a q , que pertenece a $E = E_{1s}$ ($E =$ energía).

En el hecho de que en la teoría cuántica sólo se pueden dar funciones de probabilidad acerca de la ubicación del electrón en un determinado estado, — por ejemplo, 1s, — se puede apreciar, con Born y Jordan, como un rasgo característico de la teoría cuántica en contraste con la teoría clásica. Pero también se puede, si se quiere, decir con Dirac que las estadísticas resultaron de nuestros experimentos. Ya que aparentemente, incluso en la teoría clásica, sólo se podría establecer la

⁽¹⁾ La importancia estadística de las ondas de de Broglie, fue formulada por primera vez por A. Einstein (*Sitzungsber. der preuß. Akad. D. Wissen.* 1925, S. 3.); ese elemento estadístico de la Mecánica cuántica cumple un papel esencial en M. Born, W. Heisenberg y P. Jordan, *Quantenmechanik II* (*Zs. F. Phys.* 35, 557, 1926) Cap. IV, § 3 y en P. Jordan (*Zs. F. Phys.* 87,376, 1926); Se presenta en una obra fundamental de M. Born (*Zs. f.Phys.*, 38,803,1926) analizada matemáticamente y utilizada para la interpretación de los fenómenos de choque. El fundamento del teorema de la probabilidad de la teoría de la transformación de las matrices se encuentra en las obras de W. Heisenberg (*Zs. f. Phys.*, 40,501,1926); de P. Jordan (*ibid.*, 40, 661, 1926); W. Pauli (Aum en *Zs. f. Phys.*, 41, 81, 1927); P. Dirac (*Proc. Roy. Soc. (A)* 118, 621, 1926); P. Jordan (*Zs. f. Phys.* 40,809, 1926). En general, el aspecto estadístico de la Mecánica cuántica es discutido por P. Jordan (*Naturwiss.* 15, 105, 1927) y por M. Born (*Naturwiss.*, 15, 238, 1927).

probabilidad de una cierta localización de un electrón mientras no conozcamos las fases del átomo. La diferencia entre la Mecánica clásica y la cuántica es mucho más que eso: Clásicamente, siempre podemos imaginar la fase determinada por los experimentos precedentes. Pero, en realidad, esto es imposible, porque cada experimento para determinar la fase, destruye el átomo o lo modifica. En un cierto “estado estacionario” del átomo, las fases son, en principio, indeterminadas, lo que puede verse como una explicación directa de las ecuaciones conocidas.

$$Et - tE = \frac{h}{2\pi i} \circ Jw - wJ = \frac{h}{2\pi i}$$

donde J es la variable de acción y w es la variable ángulo.

Si estamos en presencia de movimientos sin fuerzas externas, mediante mediciones podremos definir fácilmente el término "velocidad" de un objeto. Podemos, por ejemplo, iluminar el objeto con luz roja y, por el efecto Doppler causado por la luz dispersa, calcular su velocidad. La determinación de la velocidad será tanto más exacta cuanto más grande sea la longitud de onda de la luz utilizada, y la variación de la velocidad de la partícula por la cantidad de luz, debida al efecto Compton, será tanto más débil. La determinación de la posición se verá afectada por una incertidumbre correspondiente, de acuerdo con la ecuación (1).

Si, por ejemplo, en un momento determinado se desea medir la velocidad de un electrón en un átomo, en ese instante deberían desaparecer la carga del núcleo y las fuerzas que ejercen los otros electrones del átomo para que el movimiento del electrón se efectúe sin la acción de fuerzas externas y que se pueda realizar la determinación descrita más arriba. Como anteriormente, uno se puede convencer de que no se puede definir una función $p(t)$ para un estado dado de un átomo, por ejemplo, el estado $1s$. Por el contrario, nuevamente, hay una función de probabilidad de p en este estado, que según Dirac y Jordan tiene el valor $S(\mathbf{1s}, p) \bar{S}(\mathbf{1s}, p)$ donde $S(\mathbf{1s}, p)$, nuevamente, es la columna de la matriz de transformación $S(E, p)$ de E a p que pertenece a $E = E_{1s}$.

Finalmente, son las experiencias las que nos permiten medir la energía o el valor de la variable de acción que atrae nuestra atención; tales experiencias son especialmente importantes, ya que solo gracias a ellas podemos definir lo que queremos decir cuando hablamos de variación discontinua de energía y de J . Los experimentos de colisión de Franck y Hertz permiten reducir, en virtud de la validez del principio de conservación de la energía, la medición de la energía del átomo a la medición de la energía de los electrones en movimiento rectilíneo. En principio, se puede hacer esta medición con la precisión que se desee, si solo uno renuncia a determinar simultáneamente la posición del electrón, es decir, su fase (ver arriba la determinación de p), de acuerdo con la relación $Et - tE = h/2\pi i$. El experimento de Stern – Gerlach permite determinar el momento magnético o el momento eléctrico medio del átomo, y así medir cantidades que dependen de la variable de acción J y solo de ella. En principio, las fases permanecen indeterminadas. Tiene tan poco sentido hablar de la frecuencia de una fuente de luz en un instante dado como hablar de la energía de un átomo en un instante dado. A esto corresponde, en el experimento de Stern y Gerlach, el hecho de que la

precisión de la medición de la energía se vuelve cada vez más débil a medida que la duración del átomo que está bajo la influencia de la fuerza de la desviación es corta⁽¹⁾.

El límite superior de la fuerza de desviación viene dado por el hecho de que la energía potencial vinculada a esa fuerza de desviación dentro del haz sólo puede variar en cantidades considerablemente menores que la diferencia de energía de los estados estacionarios, si fuera posible determinar la energía de los estados estacionarios. Si E_1 es una cantidad de energía que satisface esta condición (E_1 también indica la precisión de esa medición de energía) entonces, E_1/d es el valor máximo de la fuerza de desviación cuando d es el ancho del haz de rayos (medido por el ancho de los diafragmas utilizados).

La desviación angular del haz atómico es entonces $E_1 t_1 / dp$ donde t_1 denota el período de tiempo en el que los átomos están influenciados por la fuerza de desviación, p la cantidad de movimiento de los átomos en la dirección del haz. Esta desviación debe ser al menos del mismo orden de magnitud que la divergencia natural del haz causada por la difracción en el diafragma, para que sea posible una medición. La desviación angular por difracción es aproximadamente λ/d , si λ denota la longitud de onda de De Broglie, es decir

$$\frac{\lambda}{d} \sim \frac{E_1 t_1}{dp} \text{ o como } \lambda = \frac{h}{p} \tag{2}$$

$$E_1 t_1 \sim h$$

Esta ecuación corresponde a la ecuación (1) y muestra cómo una medición precisa de energía solo se puede obtener al costo de una incertidumbre correspondiente en el tiempo.

§ 2. La teoría de Dirac-Jordan. Los resultados de la sección anterior deben resumirse y generalizarse mediante esta afirmación: todos los términos que se usan en la teoría clásica para describir un sistema mecánico también se pueden definir con precisión para procesos atómicos análogos a los términos clásicos. Los experimentos que sirven para tal definición, tienen una vaguedad resultante de la experiencia, si les exigimos que determinen dos cantidades canónicamente conjugadas de manera simultánea. El grado de esta indeterminación viene dado por la relación (1) (expandida a cualquier tamaño de conjugación canónica). Aquí tiene sentido comparar la teoría cuántica con la teoría de la relatividad especial. Según la teoría de la relatividad, la frase "al mismo tiempo" no puede definirse de manera diferente más que mediante experimentos en los que la velocidad de propagación de la luz está esencialmente involucrada. ¿Habría una definición "más refinada" de simultaneidad? Por ejemplo, usando señales que se propagan de manera infinitamente rápida. Ellas harían imposible la teoría de la relatividad.

Debido a que no existen tales señales y a que la velocidad de la luz ya está incluida en la definición de simultaneidad, se crea espacio para el postulado de la velocidad constante de la luz, y

⁽¹⁾ Ver Pauli, *l. c.*, p. 61.

en este postulado se destaca el uso apropiado de las palabras "posición", "velocidad", "tiempo" que no se contradicen. La situación es similar con la definición de los términos: "posición de los electrones, velocidad" en la teoría cuántica. Todos los experimentos que podemos usar para definir estos términos necesariamente contienen la inexactitud dada por la ecuación (1), incluso si también nos permiten definir exactamente los términos individuales p y q . Si hubiera experimentos que permitan simultáneamente una determinación "más refinada" de p y q , entonces toda la mecánica cuántica sea imposible. La ecuación (1) da el único espacio para la validez de las relaciones de intercambio mecánico cuántico.

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i};$$

La ecuación (1) hace posible esta ecuación, sin que el significado físico de las cantidades p y q deba ser modificado.

La ecuación (1) hace posible la expresión de esta ecuación y habilita la ecuación (2) sin tener que cambiar el significado físico de las cantidades p y q .

Para aquellos fenómenos físicos cuya formulación teórica cuántica aún se desconoce (por ejemplo, la Electrodinámica), la ecuación (1) constituye un requisito que puede ser útil para encontrar nuevas leyes. Para la Mecánica cuántica, la ecuación (1) puede derivarse de la formulación de Dirac - Jordan mediante una ligera generalización. Si determinamos la posición q de un electrón como q' con un valor determinado η de cualquier parámetro con una precisión de q_1 , podemos expresar este hecho mediante una amplitud de probabilidad $S(q, \eta)$ que será notablemente diferente de cero en un área de dimensión aproximada q_1 alrededor de q' . Esto lo podemos expresar más específicamente

$$S(q, \eta) \text{ es proporcional a } e^{\frac{(q-q')^2}{2q_1^2} - \frac{2\pi i}{h} p'(q-q')} \text{ entonces } \overline{SS} \text{ es proporcional a } e^{-\frac{(q-q')^2}{q_1^2}} \quad (3)$$

Entonces, para la amplitud de probabilidad propia de p , tenemos

$$S(\eta, p) = \int S(\eta, q) S(q, p) dq, \quad (4)$$

Según Jordan, para $S(q, p)$ podemos escribir

$$S(p, q) = e^{\frac{2\pi i (p-p')(q-q')}{h}} \quad (5)$$

$S(p, q)$ satisface las ecuaciones diferenciales:

$$\left. \begin{aligned} \left\{ q - q' - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial p} \right\} S(p, q) = 0 \\ \left\{ p - p' - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} \right\} S(p, q) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

Entonces, de acuerdo con (4), $S(p, \eta)$ difiere sensiblemente de cero solamente para los valores de p , para los cuales $\frac{2\pi(p-p')q_1}{h}$ es significativamente mayor que 1. En particular, al usar (3) tenemos

$$S(p, \eta) \text{ es proporcional a } \int e^{\frac{2\pi i(p-p')q}{h} - \frac{(q'-q)^2}{2q_1^2}} dq$$

O sea

$$S(p, \eta) \text{ es proporcional a } a e^{-\frac{(p-p')^2}{2p_1^2} + \frac{2\pi i}{h} q'(p-p')}, \text{ entonces } S\bar{S} \text{ es proporcional a } e^{-\frac{(p-p')^2}{p_1^2}}$$

o

$$p_1 q_1 = \frac{h}{2\pi} \quad (6)$$

Por lo tanto, la suposición (3) para $S(\eta, q)$ corresponde al hecho experimental de que el valor p' se mide para p y el valor q' para q [con el límite de precisión (6)].

Desde un punto de vista puramente matemático, es característico de la formulación de la mecánica cuántica de Dirac-Jordan que las relaciones entre p , q y E , etc. puede escribirse en forma de ecuaciones muy generales entre matrices, hasta el punto de que cualquier cantidad cuántica predeterminada aparece como una matriz diagonal. La posibilidad de tal notación tiene sentido, si interpretamos intuitivamente las matrices como tensores (por ejemplo, tensores de momento de inercia) en espacios multidimensionales entre los cuales hay relaciones matemáticas. Siempre podemos colocar los ejes del sistema de coordenadas en los que se expresan esas relaciones matemáticas a lo largo de los ejes principales de uno de estos tensores. Finalmente, también podemos caracterizar siempre la relación matemática entre dos tensores A y B mediante las relaciones de transformación que convierten un sistema de coordenadas orientado por los ejes principales de A en otro sistema orientado por los ejes principales de B. Esta última formulación corresponde a la teoría de Schrödinger. Por otro lado, la formulación realmente "invariante" de la mecánica cuántica, que es independiente de todos los sistemas de coordenadas, será la notación de Dirac de los números q . Si queremos obtener resultados físicos de este esquema matemático, entonces tenemos que asignar números a cantidades cuánticas, es decir, a matrices (o "tensores" en el espacio multidimensional). Esto debe entenderse de tal manera que se dé arbitrariamente una determinada dirección en ese espacio multidimensional (es decir, determinado por el tipo de experimento realizado) y preguntarse cuál de los "valores" de la matriz (por ejemplo, en esta imagen, ¿cuál es el valor del momento de inercia?) en la dirección predeterminada. Esta pregunta

solo tiene una respuesta adecuada si la dirección predeterminada coincide con la dirección de uno de los ejes principales de esa matriz; En este caso, hay una respuesta exacta a la pregunta formulada. Sin embargo, incluso cuando la dirección predeterminada se desvía solo un poco de uno de los ejes principales de la matriz, todavía podemos hablar del "valor" de la matriz en la dirección predeterminada, teniendo en cuenta la imprecisión dada por la inclinación relativa de las dos direcciones. Por lo tanto, se puede afirmar: a cada cantidad o matriz cuántica teórica se le puede asignar un número que indique su "valor" con un cierto error probable dado; el error probable dependerá del sistema de coordenadas. Para cada cantidad teórica cuántica, habrá un sistema de coordenadas en el cual el error probable para esta cantidad desaparece. Por lo tanto, un determinado experimento nunca puede proporcionar información precisa sobre todas las cantidades teóricas cuánticas, sino que divide las cantidades físicas en "conocidas" y "desconocidas" (o: cantidades conocidas con mayor o menor precisión) de una manera que sea característica del experimento. Los resultados de dos experimentos solo pueden deducirse exactamente si los dos experimentos dividen las cantidades físicas de la misma manera en "conocidas" y "desconocidas"(es decir, cuando los tensores en este el espacio multidimensional que se ha utilizado con frecuencia con fines ilustrativos se "considera" en los dos experimentos en la misma dirección). Si dos experimentos conducen a clasificaciones diferentes entre "conocido" y "desconocido", entonces la relación entre los resultados de cada experimento solo puede darse estadísticamente.

Para una discusión más precisa de este informe estadístico, procedamos a un experimento imaginario. Tomemos un haz de átomos del experimento de Stern – Gerlach que se enviaría primero a través de un campo F1, tan fuertemente no homogéneo en la dirección del radio que obviamente provocaría un gran número de transiciones en su trayectoria. Luego el haz de átomos evolucionaría libremente durante un cierto tiempo hasta alcanzar cierta distancia de F1, pero luego comenzaría a actuar un segundo campo F2, tan “no homogéneo” como F1. Entre F1 y F2 y luego a lo largo de F2, mediante un campo magnético, sería posible medir el número de átomos en los diferentes estados estacionarios. Las fuerzas de radiación del haz en estado estacionario se calibran a cero. Si sabemos que, antes de pasar por F1, el nivel del estado de energía era E_n , podemos expresar ese hecho experimental asignándole al átomo una función de onda (por ejemplo, en un espacio p) mediante la energía determinada E_n y la fase indeterminada β_n .

$$S(E_n, p) = \psi(E_n, p) e^{\frac{2\pi E_n \beta}{h}}$$

Después de pasar a través de F1, esta función se transformará en: ⁽¹⁾

$$S(E_n, p) \xrightarrow{F1} \sum_m c_{nm} \psi(E_m, p) e^{\frac{2\pi E_m \beta_m}{h}} \quad (7)$$

Aquí los β_m se configuran arbitrariamente, de modo que los c_{nm} estén claramente determinados por F1. La matriz c_{nm} transforma los valores de energía antes de pasar por F1 a los correspondientes después de pasar por F1. Hagamos una determinación de los estados estables después de pasar por

⁽¹⁾ Cf. P. Dirac, *Proc. Roy. Soc (A)* 112, 661, 1926 et M. Born, *Zeitschrift für Physik* 40, 167, 1926.

F1, por ejemplo, por un campo magnético no homogéneo, encontraremos con cierta probabilidad $c_{nm} \overline{c_{nm}}$ que el átomo ha cambiado del estado n al estado m . Si descubrimos experimentalmente que el átomo realmente ha cambiado al estado m , entonces tendremos que asignarle en todos los cálculos no la función $\sum_m c_{nm} S_m$, sino la función S_m mediante una fase indeterminada.

Mediante la determinación experimental, de la multitud de alternativas diferentes (c_{nm}) elegimos una determinada: m . Pero, al mismo tiempo, como se explicará más adelante, destruimos todo lo que todavía estaba contenido en las relaciones de fase entre las cantidades c_{nm} . Cuando el haz atómico pasa a través de F2, se repite lo mismo que cuando pasó a través de F1. Sean d_{ml} , los coeficientes de la matriz de transformación que transforman las energías antes del paso a través de F2 en las energías después del paso por F2. Si no se puede determinar el estado entre F1 y F2, la función propia cambia de acuerdo con el siguiente esquema:

$$S(E_n, p) \xrightarrow{F1} \sum c_{nm} S(E_m, p) \xrightarrow{F2} \sum_m \sum_l c_{nm} c_{ml} d_{ml} S(E_l, p) \quad (8)$$

Hacemos $\sum_m c_{ml} d_{ml} = e_{nl}$. Si se determina el estado estacionario del átomo después de F2, encontraremos el estado l con cierta probabilidad $e_{nl} \overline{e_{nl}}$. Si, por otro lado, la determinación: "estado m " se ha hecho entre F1 y F2, la probabilidad de l después de F2 se vuelve $d_{ml} \overline{d_{ml}}$. Si el experimento se repite varias veces (en los cuales, cada vez, se determina el estado), se determina el estado l después de F2 con la frecuencia relativa $Z_{nl} = \sum_m c_{nm} \overline{c_{nm}} d_{ml} \overline{d_{ml}}$.

Esta expresión no coincide con $e_{nl} \overline{e_{nl}}$. Por lo tanto, Jordan (*l.c.*) ha hablado de una "interferencia de las probabilidades". No quiero compartir esa opinión. Porque los dos experimentos que conducen a $e_{nl} \overline{e_{nl}}$ son, desde el punto de vista físico, realmente diferentes. En un caso, el átomo no sufre ninguna perturbación entre F1 y F2, en el otro se altera por los dispositivos que se usan para determinar el estado estacionario. La consecuencia es que por estos aparatos la "fase" del átomo cambia, en principio, en cantidades incontrolables, de manera similar a la que el momento cambia cuando se quiere determinar la posición del electrón (cf. § 1). El campo magnético usado para determinar el estado entre F1 y F2 alterará los valores propios de E durante la observación de la trayectoria del haz atómico (por ejemplo, en las imágenes de la cámara de niebla de Wilson), haciendo que los átomos se frenen estadísticamente de manera diferente e incontrolable, y así sucesivamente. Solo podemos esperar que la media de $e_{nl} \overline{e_{nl}}$ sea la misma en todos estos posibles cambios de fase e igual a Z_{nl} .

Un cálculo simple confirma que este es el caso. Así, a partir de reglas estadísticas definidas, podemos deducir de un experimento los posibles resultados de otro. Entre las múltiples alternativas, se elige el otro experimento, muy específico. Tal elección limita las posibilidades de elección para

todos los experimentos posteriores. Por esta razón, tal interpretación de la ecuación para la matriz de transformación S o de la ecuación de onda de Schrödinger solo es posible porque la suma de las soluciones todavía representa una solución. En esto vemos el profundo sentido de la linealidad de las ecuaciones de Schrödinger. Por esta razón, solo pueden entenderse las ecuaciones de ondas en el espacio de fases y es por esta razón que nos gustaría poder rechazar cualquier intento de reemplazar estas ecuaciones por ecuaciones no lineales, por ejemplo, en el caso relativista (para varios electrones).

§3. La transición de la micro a la macro-mecánica.

A través del análisis de las palabras "posición de electrones", "velocidad", "energía", etc., llevadas a cabo en las secciones anteriores, los términos de cinemática y mecánica teórica cuántica me parecen suficientemente claros, de modo que también es posible una comprensión clara de los procesos macroscópicos desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Schrödinger⁽¹⁾ ya ha abordado la transición de micro a macro-mecánica, pero no creo que el razonamiento de Schrödinger vaya a la esencia del problema, por las siguientes razones: Según Schrödinger, una superposición de modos propios puede dar lugar a un paquete de ondas de extensión espacial limitada, que a su vez introduce los movimientos periódicos del "electrón" clásico con cambios periódicos. Contra eso podemos objetar que, si el paquete de ondas tuviera las propiedades descritas aquí, se podría desarrollar una serie de Fourier en la cual las frecuencias de los armónicos sean múltiplos enteros de una frecuencia fundamental. Sin embargo, según la Mecánica cuántica, las frecuencias de las líneas espectrales emitidas por el átomo nunca son múltiplos enteros de una frecuencia fundamental, excepto en el caso especial del oscilador armónico. Por lo tanto, el razonamiento de Schrödinger solo es aplicable para el oscilador armónico con el que ha tratado, en todos los demás casos un paquete de ondas se extiende a lo largo del tiempo alrededor del átomo. Cuanto mayor es el estado de excitación del átomo, más lenta es la dispersión del paquete de ondas. Pero si se espera lo suficiente, sucederá. El argumento dado anteriormente sobre la radiación emitida por el átomo se puede usar inicialmente contra toda investigación que tenga como objetivo una transposición directa de la Mecánica cuántica a la clásica para números cuánticos altos. Por lo tanto, se han hecho intentos previos para evitar ese argumento llamando la atención sobre la amplitud natural de la radiación de los estados estacionarios; indudablemente incorrecta, en primer lugar, esta vía ya es rechazada para el átomo de hidrógeno debido a la débil radiación en estados altos, en segundo lugar, la transición de la mecánica cuántica a la clásica debe ser comprensible incluso sin tomar nada prestado de la electrodinámica. Bohr⁽¹⁾ ha señalado repetidamente estas dificultades conocidas, que se interponen en el camino de una conexión directa entre la teoría cuántica y la clásica. La razón por la que los hemos vuelto a explicar es que parecen haber sido olvidados.

Creo que el origen de la clásica "órbita" puede formularse sucintamente de la siguiente manera: La "órbita" solo se crea al tratar de observarla. Por ejemplo, un átomo en el estado número 1000 de

⁽¹⁾E. Schrödinger, *Naturwiss.* **14**. 664, 1926.

⁽¹⁾N. Bohr, *Grundpostulate der Quantentheorie*, l. c.

excitación. En este caso, las dimensiones orbitales son relativamente grandes, por lo que es suficiente, en el sentido del § 1, para determinar la posición del electrón usar luz de una longitud de onda relativamente larga. Si la determinación de la posición no es demasiado imprecisa, el retroceso de Compton dará como resultado que, después de la colisión, el átomo esté en cualquier estado de excitación, por ejemplo, entre el 950 y el 1050; Al mismo tiempo, el impulso del electrón puede inferirse del efecto Doppler con una precisión que puede establecerse a partir de (1).

El hecho experimental dado de esta manera puede obtenerse mediante un paquete de ondas, un paquete de mejor probabilidad, en un espacio q de un tamaño dado por la longitud de onda de la luz utilizada, compuesta esencialmente de funciones propias entre las funciones propias 950 y 1050, y por un paquete correspondiente en caracterizar el espacio p . Después de un tiempo, se realizará una nueva determinación de ubicación con la misma precisión. Su resultado solo puede expresarse estadísticamente de acuerdo con el § 2, ya que todas las ubicaciones probables se encuentran dentro del paquete de ondas ya ampliado con una probabilidad predecible. Esto no sería de ninguna manera diferente en la teoría clásica, porque incluso en la teoría clásica, el resultado de la segunda determinación de la ubicación solo puede darse estadísticamente debido a la incertidumbre de la primera determinación; Los trenes del sistema de teoría clásica también se extenderían de manera similar al paquete de ondas.

Podemos caracterizar este hecho experimental dado por un paquete de ondas, o mejor, por un paquete de ondas de probabilidad de presencia en un espacio q de una dimensión dada por la longitud de onda de la luz utilizado, construido esencialmente a partir de las funciones propias entre el estado 950 y el 1050, y por un paquete correspondiente en un espacio p . Después de cierto tiempo, se realiza una nueva medición de posición con la misma precisión. Según §2, el resultado de esta medición solo se puede dar estadísticamente, ya que todas las posiciones probables caen dentro del paquete de ondas ahora ampliado. Esto no sería de ninguna manera diferente en la teoría clásica, porque incluso en la teoría clásica, el resultado de la segunda determinación de la posición sólo puede darse estadísticamente debido a la incertidumbre de la primera determinación; En la teoría clásica, las órbitas del sistema también se extenderían de manera similar al paquete de ondas. Sin embargo, las leyes estadísticas en sí mismas son diferentes en Mecánica cuántica y en la teoría clásica. La segunda determinación de posición selecciona una cierta " q " específica de la abundancia de alternativas y limita las posibilidades para todas las determinaciones posteriores. Después de la medición de la segunda posición, los resultados de las mediciones posteriores solo pueden calcularse si al electrón se le asigna una vez más un paquete de onda "más pequeño" de magnitud λ (longitud de onda de la luz utilizada para observación). Cada determinación de una posición ubicación reduce el paquete de ondas a su tamaño original λ . Los "valores" de las variables p y q se conocen con cierta precisión durante todos los experimentos. El hecho de que los valores de p y q dentro de estos límites de precisión sigan las ecuaciones de movimiento clásicas, puede derivarse directamente de las leyes de la Mecánica cuántica.

$$p = \frac{\partial H}{\partial q} ; \quad \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (9)$$

Sin embargo, como ya he dicho, la órbita solo puede calcularse estadísticamente a partir de las condiciones iniciales, lo que puede verse como resultado de la indeterminación inherente a las

condiciones iniciales. Las leyes estadísticas son diferentes para la Mecánica cuántica y la teoría clásica; Bajo ciertas condiciones, esto puede conducir a grandes diferencias macroscópicas entre la teoría clásica y la teoría cuántica. Antes de discutir un ejemplo de esto, me gustaría usar un sistema mecánico simple: el movimiento libre de fuerzas de una masa puntual, para mostrar cómo es la transición a la teoría clásica discutida anteriormente formulada matemáticamente.

Para un movimiento unidimensional, las ecuaciones del movimiento son:

$$H = \frac{1}{2m} p^2; \quad \dot{q} = \frac{1}{m} p; \quad \dot{p} = 0. \quad (10)$$

Como el tiempo puede tratarse como un parámetro (como un número "c") si no hay fuerzas externas que dependan del tiempo, la solución a estas ecuaciones es:

$$q = \frac{1}{m} p_0 t + q_0; \quad p = p_0. \quad (11)$$

Donde p_0 y q_0 designan a la cantidad de movimiento y a la posición en el instante $t = 0$.

En el tiempo $t = 0$ (véanse las ecuaciones (3) a (6), el valor $q_0 = q'$ se mide con la precisión q_1 , $p_0 = p'$ con la precisión p_1 . Para deducir de los "valores" de p_0 y q_0 el valor de q al instante t , debemos encontrar, según Dirac y Jordan, la función de transformación que transforma a todas las matrices en las que q_0 aparece como una matriz diagonal en aquellas en las que q aparece como una matriz diagonal. p_0 puede ser reemplazado por el operador $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_0}$ en el diagrama de matriz donde q_0 aparece como una matriz diagonal. Según Dirac [l. c. ecuación (11)] la ecuación diferencial se aplica a la amplitud de transformación $S(q_0, q)$ que satisface a la ecuación diferencial:

$$\left\{ \frac{t}{m} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_0} + q_0 \right\} S(q_0, q) = q S(q_0, q) \quad (12)$$

$$\circ \quad \frac{t}{m} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_0} + q_0 = (q_0 - q) S(q_0, q)$$

Con la solución
$$S(q_0, q) = Cte. \times e^{\frac{2\pi i m (q - q_0) d q_0}{h t}} \quad (13)$$

\overline{S} es, por lo tanto, independiente de q_0 , es decir que si en el instante $t = 0$, q_0 es conocido con precisión entonces, en todo momento $t > 0$ todos los valores de q son equiprobables, es decir que la probabilidad de que q esté en una región finita es, después de todo, cero. Sin ir más lejos, esto ya está intuitivamente claro. Entonces, la determinación precisa de q_0 conduce a un retroceso de magnitud infinita debido al efecto Compton. Lo mismo se aplicaría naturalmente a cualquier sistema mecánico tomado arbitrariamente. Sin embargo, si q_0 , en el tiempo $t = 0$, solo se conoce con una precisión q_1 y p_0 se conoce con una precisión p_1 [cf. ecuación (3)], entonces

$$S(\eta, q_0) = Cte. \times e^{\frac{(q_0 - q')^2}{2q_1^2} - \frac{2\pi i}{h} p'(q_0 - q')}$$

Lo que se resuelve en

$$S(\eta, q) = Cte \times \int e^{\frac{2\pi i m}{th} \left[q_0 \left(q - \frac{1}{m} p' \right) - \frac{q_0^2}{2} \right] - \frac{(q' - q_0)^2}{2q_1^2}} dq_0 \quad (14)$$

Escribiendo la abreviación

$$\beta = \frac{th}{2\pi m q_1^2} \quad (15)$$

Entonces el exponencial en (14) se convierte en

$$- \frac{1}{2q_1^2} \left\{ q_0^2 \left(1 + \frac{i}{\beta} \right) - 2q_0 \left(q' + \frac{i}{\beta} \left(q - \frac{t}{m} p' \right) \right) + q'^2 \right\}$$

El término en q'^2 se puede colocar en la constante (el factor independiente de q) y la integración da

$$S(\eta, q) = Cte. \times e^{\frac{1}{2q_1^2} \left[q' + \frac{i}{\beta} \left(q - \frac{t}{m} p' \right) \right]^2} \quad (16)$$

$$= Cte. \times e^{\frac{\left(q - \frac{t}{m} p' - i\beta q' \right)^2 \left(1 - \frac{i}{\beta} \right)}{2q_1^2 (1 + \beta^2)}}$$

De donde

$$S(\eta q) \overline{S(\eta q)} = Cte. \times e^{\frac{\left(q - \frac{t}{m} p' - q' \right)^2}{q_1^2 (1 + \beta^2)}} \quad (17)$$

El electrón se encuentra así, en el instante t en la posición $\frac{t}{m} p' + q'$ con una precisión $q_1 \sqrt{1 + \beta^2}$.

El paquete de ondas, o mejor, la probabilidad de la presencia del paquete de ondas, ha sufrido una ampliación por factor mejor, la probabilidad de presencia del paquete de onda ha sufrido una ampliación por factor $\sqrt{1 + \beta^2}$ que es, según (15), proporcional al tiempo t , e inversamente proporcional a la masa (esto es totalmente plausible) e inversamente proporcional a q_1^2 . Una precisión demasiado alta de q_0 da como resultado una gran imprecisión de p_0 y, por lo tanto, conduce a una gran imprecisión de q . El parámetro η , que presentamos anteriormente por razones formales, puede omitirse aquí de todas las fórmulas en las que no participa en el cálculo.

Para ilustrar el hecho de que la diferencia entre las leyes estadísticas clásicas y las de la teoría cuántica puede conducir a grandes diferencias macroscópicas entre los resultados de ambas teorías, discutiremos brevemente el ejemplo de la reflexión de un haz de electrones sobre una red. Si la constante reticular es del orden de magnitud de las longitudes de onda de De Broglie de los electrones, entonces la reflexión se produce en direcciones determinadas y discretas del espacio, como en el caso de la reflexión de la luz sobre una red.

La teoría clásica aquí da algo completamente diferente a nivel macroscópico. A pesar de esto, de ningún modo podemos ver una contradicción con la teoría clásica de la trayectoria de un solo electrón. Podríamos observar una contradicción si, por ejemplo, pudiéramos dirigir al electrón a una determinada ubicación en una red, y luego encontrar que la reflexión aparece de una manera no convencional. Pero si queremos determinar la posición del electrón de manera tan precisa como para poder decir dónde se encuentra con esa red, el electrón alcanzará el punto de contacto a una velocidad muy alta, lo que requiere, para que la reflexión pueda ocurrir, que las longitudes de onda de De Broglie sean suficientemente cortas. Entonces, la reflexión puede ocurrir y ocurrirá, aproximadamente, en la dirección predicha por la teoría clásica, sin violar las leyes de la teoría cuántica.

§ 4. Discusión de los resultados de otros experimentos imaginarios.

De acuerdo con la interpretación descriptiva de la teoría cuántica que intentamos aquí, los tiempos de las transiciones, los "saltos cuánticos", deben determinarse empíricamente, así como las energías en estados estacionarios. De acuerdo con la ecuación (2), la precisión con la que se puede determinar dicho instante en el tiempo estará dada por $h/\Delta E^{(1)}$ si ΔE significa el cambio de energía asociada al salto cuántico. Imaginemos el siguiente experimento: en un tiempo $t = 0$ un átomo que se encuentra en el estado de energía 2, puede pasar al estado normal 1, por radiación. El átomo puede realizar la función propia de manera análoga a la ecuación (7) si admitimos que la amortiguación de la radiación se expresa mediante un factor que, en la función propia, tiene la forma $e^{-\alpha t}$ (la dependencia real puede que no sea tan simple).

$$S(t, p) = e^{-\alpha t} \psi(E_2, p) e^{-\frac{2\pi i E_2 t}{h}} + \sqrt{1 - e^{-2\alpha t}} \psi(E_1, p) e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}} \quad (18)$$

Para medir la energía del átomo cuando pasa del estado 2 al estado 1, el mismo pasa a través de un campo magnético no homogéneo, tal como se hace en la práctica en el experimento de Stern – Gerlach, por lo que el campo no homogéneo debe seguir el radio atómico durante una gran parte de su trayectoria. Podemos medir la aceleración que adquiere de la siguiente manera: dividimos en secciones cortas todo el trayecto recorrido por el haz atómico en el campo magnético, al final de las cuales se determina la desviación del haz para cada una. Según la velocidad del haz atómico, la división en secciones del espacio corresponde a la división de la trayectoria según pequeños intervalos de tiempo Δt . Según §1 y la ecuación (2), a un intervalo Δt le corresponde una precisión

⁽¹⁾ Comparar con W. Pauli, *l. c.*, p. 12.

en la energía de $h/\Delta t$. La probabilidad de medir una energía determinada E puede deducirse directamente de $S(p, E)$ y, por lo tanto, se calcula en el intervalo que va de $n\Delta t$ a $(n+1)\Delta t$

$$S(p, E) = \int_{n\Delta t}^{(n+1)\Delta t} S(p, t) e^{\frac{2\pi i E t}{h}} dt$$

Si encontramos al "estado 2" en el instante $(n+1)\Delta t$, entonces asignaremos al átomo para todo lo que sigue, ya no la función propia (18), sino más bien una función propia resultante de (18), donde t se reemplaza por $t - (n+1)\Delta t$. Si, por otro lado, encontramos al "estado 1", entonces asignaremos desde allí al átomo la función propia

$$\psi(E_1, p) e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}}$$

Por lo tanto, observaremos en una serie de intervalos Δt en primer lugar al "estado 2", siguiendo al "estado 1" sin interrupción. Para que sea posible una diferenciación de los dos estados, Δt no debe estar por debajo del valor $h/\Delta E$. Así podemos determinar con esta precisión el instante de transición. Para la experiencia que acabamos de imaginar hemos tenido en cuenta la antigua formulación de la teoría cuántica fundada por Planck, Einstein y Bohr, que establece las variaciones discontinuas de energía. Dado que tal experimento es en principio factible, es posible que estemos de acuerdo con su resultado.

En los postulados fundamentales de la teoría cuántica de Bohr, la energía de un átomo, al igual que los valores de las variables de acción J tiene la ventaja sobre otras determinaciones (posición del electrón, etc.) que siempre podemos expresar su valor numérico. Esta situación ventajosa que coloca a la energía por encima de otras cantidades cuánticas, se debe solamente al hecho de que representa una integral de las ecuaciones de movimiento en sistemas cerrados (la matriz de energía E es constante). Por otro lado, para sistemas abiertos, la energía no se distingue de ninguna otra magnitud de la Mecánica cuántica. En particular, podríamos desarrollar experimentos, para los cuales las fases w del átomo fueran exactamente medibles, pero en los cuales la energía permanecería, en principio, indeterminable, de acuerdo con la relación $Jw - wJ = h/2\pi i$, o $J_1 w_1 \sim h$. Tal es el caso de la fluorescencia de resonancia. Si sometemos un átomo a radiación con una frecuencia natural de, digamos $\nu_{12} = (E_2 - E_1)/h$, entonces el átomo vibra en fase con la radiación externa, por lo que, en principio, no tiene sentido preguntarse en qué estado, E_1 o E_2 , el átomo vibra de esta manera. La relación de fase entre el átomo y la radiación externa se puede determinar, por ejemplo, por las relaciones entre un gran número de átomos (experimentos de Woods). Si se prefiere evitar los experimentos con radiación, también se puede determinar la relación de fase mediante la implementación de mediciones precisas, dentro del significado del § 1, de las posiciones electrónicas que se efectúen en diferentes instantes en relación con la fase de la luz incidente. A un átomo tomado individualmente se le asigna una "función de onda"

$$S(q, t) = c_2 \psi_2(E_2, q) e^{-\frac{2\pi i (E_2 t + \beta)}{h}} + \sqrt{1 - c_2^2} \psi_1(E_1, q) e^{-\frac{2\pi i E_1 t}{h}} \quad (19)$$

Aquí c_2 depende de las fuerzas y β de la fase de la luz incidente. La probabilidad de una posición dada q viene dada por

$$S(q,t)\overline{S(q,t)} = c_2\overline{\psi_2\psi_2} + (1-c_2^2)\overline{\psi_1\psi_1} + c_2\sqrt{1-c_2^2}\left(\overline{\psi_2\psi_1}e^{-\frac{2\pi i}{h}[(E_2-E_1)t+\beta]} + \overline{\psi_2\psi_1}e^{+\frac{2\pi i}{h}[(E_2-E_1)t+\beta]}\right) \quad (20)$$

En la ecuación (20) se puede distinguir experimentalmente el término periódico de los términos no periódicos, ya que las determinaciones de posición se pueden llevar a cabo en diferentes fases de la luz incidente.

En un conocido experimento imaginario propuesto por Bohr, los átomos de un haz atómico de Stern y Gerlach se excitan primero en cierto punto mediante luz irradiada para fluorescencia de resonancia. Después de una corta distancia, pasan a través de un campo magnético no homogéneo. La radiación emitida por los átomos se puede observar en toda la zona, delante y detrás del campo magnético. Antes de que los átomos entren al campo magnético, hay fluorescencia de resonancia ordinaria, es decir, de manera análoga a la teoría de la dispersión, se debe suponer que todos los átomos emiten ondas esféricas en fase con la luz incidente. Este último punto de vista es en principio opuesto a lo que daría una aplicación aproximada de la teoría cuántica de la luz o las reglas básicas de la teoría cuántica: porque de ella se podría concluir que solo unos pocos átomos se elevan al "estado excitado" por la absorción de un cuanto de luz y toda la radiación de resonancia vendría de algunos centros excitados que irradian intensamente. Por lo tanto, antes parecía razonable sostener que la concepción cuántica de la luz solo debe usarse para dar cuenta del equilibrio entre momentum y energía, y que "en realidad" todos los átomos en el estado fundamental emiten ondas esféricas débiles y coherentes. Sin embargo, una vez que los átomos han pasado a través del campo magnético, no cabe duda de que el haz atómico se ha dividido en dos haces, uno correspondiente a los átomos en el estado basal y el otro a los átomos en el estado superior. Si los átomos irradian en el estado basal, habría una violación grave del teorema de la energía, ya que toda la energía de excitación está en el haz de átomos en el estado superior. Aún menos puede haber alguna duda de que más allá del campo magnético solo el haz del "estado superior" emite luz, y de hecho luz incoherente, desde los pocos átomos que irradian intensamente en el estado superior. Como Bohr ha demostrado, este experimento mental deja particularmente claro que, a veces, es necesario usar con precaución el término "estado estacionario". Desde el punto de vista de la teoría cuántica desarrollada aquí, una discusión del experimento de Bohr puede llevarse a cabo sin dificultad. Las fases de los átomos se determinan en el campo de radiación exterior, por lo que no tiene sentido hablar de la energía del átomo. Incluso después de que el átomo haya abandonado el campo de radiación, no se puede decir que esté en un cierto estado estable si se pregunta sobre las propiedades de coherencia de la radiación. Se pueden llevar a cabo experimentos para verificar el estado del átomo, pero los resultados de esos experimentos solo se pueden establecer estadísticamente. En realidad, tal experimento se debería llevar a cabo a través el campo magnético no homogéneo. Las energías de los átomos, es decir, las fases, se determinan luego de atravesar el campo magnético y, por lo tanto, son indeterminadas. La radiación aquí parece ser incoherente y solo proviene de los átomos en el estado excitado. El campo magnético determina las energías y perturba las relaciones de fase. El experimento mental de Bohr es una muy buena explicación de los hechos, incluso de que la energía del átomo no es, "en realidad", un número, sino

una matriz. El principio de conservación se aplica a la matriz energética y, por lo tanto, también al valor de la energía, tan precisamente como se la pueda medir cada vez. La perturbación de la relación de fase se puede seguir matemáticamente de la siguiente manera: Sea Q es la coordenada del centro de gravedad del átomo. Luego, en vez, de la (19) se le asigna al átomo la función propia:

$$S(Q, t)S(q, t) = S(Q, q, t) \quad (21)$$

donde $S(Q, t)$ es una función que [como $S(\eta, q)$ en la (16)] difiere de cero solo en la vecindad reducida de un punto del espacio Q , y que se propaga con la velocidad de los átomos en la dirección del haz. La probabilidad de una amplitud relativa q para cualquier valor de Q viene dada por la integral de $S(Q, q, t) \bar{S}(Q, q, t)^*$, es decir, por (20). Las diferentes desviaciones de la función propia (21), que se producen en los átomos en los estados excitado y fundamental debidas al campo magnético, se podrán calcular y luego de atravesar el campo magnético la función propia se transformará en:

$$S(Q, q, t) = c_2 S_2(Q, t) \psi_2(E_2, q) e^{\frac{2\pi i(E_2 t + \beta)}{h}} + \sqrt{1 - c_2^2} S(Q, t) \psi_1(E_1, q) e^{\frac{2\pi i E_1 t}{h}} \quad (22)$$

$S_1(Q, t)$ y $S_2(Q, t)$ serán funciones del espacio Q que serán diferentes de cero solo en la vecindad reducida en un punto; pero este punto es diferente para S_1 como para S_2 . El producto $S_1 S_2$ es, por lo tanto, cero en todas partes. La probabilidad de una amplitud relativa q para un valor determinado Q es, entonces

$$S(Q, q, t) \bar{S}(Q, q, t) = c_2^2 S_2 \bar{S}_2 \bar{\psi}_2 \psi_2 + (1 - c_2^2) S_1 \bar{S}_1 \bar{\psi}_1 \psi_1 \quad (23)$$

El término periódico de (20) ha desaparecido, y con él la posibilidad de medir una relación de fase. El resultado de la determinación estadística de la ubicación siempre será el mismo, independientemente de la fase en que se lleve a cabo la incidencia de la luz. Tenemos derecho a suponer que los experimentos con radiación, cuya teorización aún no se ha llevado a cabo, darán los mismos resultados en las relaciones de fase entre los átomos y la luz incidente.

Finalmente, examinemos la relación entre la ecuación (2) $E_1 t_1 \sim h$ y un conjunto de problemas, que Ehrenfest y otros investigadores⁽¹⁾ discutieron sobre la base del principio de correspondencia, en dos documentos importantes⁽²⁾. Ehrenfest y Tolman hablan de "cuantificación débil", si un movimiento periódico cuántico es interrumpido por saltos cuánticos u otras perturbaciones, en intervalos de tiempo que no pueden extenderse tanto tiempo en comparación con los períodos del sistema. En este caso, no solo deben aparecer los valores exactos de energía cuántica, sino también la energía que se espera, — con una probabilidad *a priori* especificada cualitativamente más baja, — que no se desvía demasiado de los valores cuánticos. En la Mecánica cuántica, este

*En el original falta la barra sobre el término conjugado. (N. del T.)

⁽¹⁾ P. Ehrenfest – G. Breit, *Zeitschrift für Physik* 9, 207, 1922; P. Ehrenfest – R.C. Tolman, *Phys. Rev.* 24, 287, 1924; ver también la discusión en N. Bohr, *Grundpostulate der Quantentheorie* l.c.

⁽²⁾ W. Pauli ha llamado la atención por ese informe.

comportamiento debe interpretarse de la siguiente manera: dado que la energía realmente cambia por perturbaciones externas o saltos cuánticos, cada medición de energía, para que no sea ambigua, debe realizarse entre dos perturbaciones. A partir de allí, tenemos un límite superior para t_1 en el sentido de §1. Por consiguiente, medimos en valor de energía E_0 de un estado cuantizado mediante la precisión en el valor de $E_1 \sim h/t_1$. En consecuencia, la cuestión de saber si el sistema admite "realmente", con el peso estadístico mínimo correspondiente, los valores E que difieren de E_0 , o si su observación experimental se debe solo a la inexactitud de la medición, en principio, no tiene sentido. Si t_1 es más pequeño que el período del sistema, entonces hablar de estados estacionarios discretos o valores de energía discretos ya no tiene sentido.

En un contexto similar, Ehrenfest y Breit (*l. c.*) llaman la atención sobre la siguiente paradoja: Un dispositivo rotador, que podríamos imaginar como una rueda dentada, está provisto de un dispositivo que, después de f revoluciones, simplemente, invierte el sentido de rotación. La rueda dentada, se engancha, por ejemplo, en una cremallera, la que a su vez se puede mover linealmente entre dos bloques. Después de un cierto número de rotaciones, los topes fuerzan a invertir el sentido de rotación de dispositivo rotador. El período total T en que se produce un cambio en el sentido de rotación es largo en relación al período t de la rotación de la rueda y los niveles de energía discretos están separados en forma estrecha y, cuanto más cerca están entre sí, tanto mayor es el valor de T . Desde el punto de vista de la teoría cuántica consistente, todos los estados estacionarios tienen el mismo peso estadístico. Por lo tanto, para un valor de T suficientemente grande, todos los valores de energía ocurrirán con la misma frecuencia, en contraste con lo que se esperaría para el dispositivo rotador. Podemos agudizar esta paradoja un poco, antes de tratarla desde nuestro punto de vista. Para constatar si el sistema incluye sólo los valores discretos de energía correspondientes al rotador puro, — o que son particularmente frecuentes — o si toma todos los valores posibles — es decir, valores que corresponden a niveles de energía pequeños h/T , — con la misma probabilidad a un tiempo t_1 , que es pequeño respecto de T pero $\gg t$, los resultados nos indican que, si bien, para tales mediciones los períodos grandes no se toman en cuenta, en los hechos parecen expresar que se pueden dar todos los valores posibles de energía.

En este punto, en contraste con Ehrenfest y Bohr, somos de la opinión que, en tales experimentos, para determinar la energía total del sistema, realmente, entrarían todos los valores de energía posibles y que este resultado no se debe a que el período T sea grande, sino a la barra desplazable linealmente. Incluso si el sistema se encontrase en un estado cuya energía fuera idéntica al valor de la energía de cuantización del rotador, la energía total se modificaría fácilmente por las fuerzas externas que actúan sobre la barra que hace mover linealmente al sistema entre los dos bloques.⁽¹⁾

El sistema acoplado, rotador + control del movimiento deslizante, de hecho, muestra una periodicidad completamente diferente de la del rotador. La solución de la paradoja radica más bien en una circunstancia diferente. Si queremos medir la energía del rotador solo, primero debemos romper el acoplamiento entre el rotador y el control de movimiento deslizante. En la teoría clásica, cuando la masa del "deslizador" es suficientemente pequeña, el acoplamiento puede romperse sin

⁽¹⁾Según Ehrenfest y Breit, esto no puede ocurrir, u ocurre muy raramente, a través de fuerzas que actúan sobre la rueda.

un cambio apreciable en la energía; y, en consecuencia, la energía de todo el sistema puede equipararse a la del rotador. En la Mecánica cuántica, la energía de interacción entre el “deslizador” y el rotador es al menos del mismo orden de magnitud que el espaciado de nivel del rotador (incluso para la masa del deslizador pequeño hay una alta energía de punto cero, asociada con la interacción elástica entre el rotador y el deslizador). Al producirse el desacople, el control deslizante y el rotador toman individualmente sus energías cuánticas características. En consecuencia, en la medida en que podamos medir los valores de energía del rotador solo, siempre encontramos los valores de energía cuántica con precisión experimental. Sin embargo, incluso para la masa del deslizador tendiendo a cero, la energía del sistema acoplado es diferente de la energía del rotador. La energía del sistema acoplado puede tomar todos los valores posibles (consistentes con la cuantificación debida a T) con igual probabilidad.

La cinemática cuántica y la mecánica cuántica teóricas, son muy diferentes de las concepciones habituales. Sin embargo, la aplicabilidad de los términos cinemáticos y mecánicos clásicos no puede deducirse de nuestras leyes del pensamiento ni de la experiencia; a esta conclusión, nos da derecho la relación (1) $p_1 q_1 \sim h$. Dado que la cantidad de movimiento, la posición, la energía, etc. de un electrón son términos definidos con precisión, no hay necesidad de desanimarse por el hecho de que la ecuación fundamental (1) contenga solo una información cualitativa. Como también podemos pensar cualitativamente en las consecuencias experimentales de la teoría, en todos los casos simples, ya no deberíamos considerar la mecánica cuántica como contraintuitiva y abstracta⁽²⁾. Si admitimos esto, también nos gustaría obtener leyes cuantitativas de la Mecánica cuántica, directamente de sus conceptos básicos claros, es decir, la relación (1). Por lo tanto, Jordan intentó interpretar la (1) como una relación de probabilidad.

$$S(q, q'') = \int S(q, q') S(q', q'') dq'$$

Sin embargo, no podemos estar de acuerdo con esta interpretación (§ 2). Mientras tanto, más bien pensamos que las leyes cuantitativas solo pueden entenderse a partir de bases intuitivas empleando el principio de mayor simplicidad. Por ejemplo, si la coordenada X del electrón ya no es un "número", ¿qué se puede concluir experimentalmente a partir de la ecuación (1) ?, entonces, la hipótesis más simple concebible [que no contradice (1)] es que esta coordenada X es un miembro diagonal de una matriz, cuyos miembros no diagonales se expresan en una incertidumbre o, en el caso de transformaciones, de otras maneras (véase, por ejemplo, § 4).

⁽²⁾Schrödinger describe la Mecánica cuántica como una teoría formal de una abstracción y una contraintuitividad aterradoras y repulsivas. Ciertamente, no se puede tener en alta estima el valor debido al poder matemático (y por lo tanto intuitivo) de las leyes de la Mecánica cuántica que la teoría de Schrödinger ha implementado. Pero, en cuestiones de principios, de cuestiones físicas, la intuición popular de la mecánica ondulatoria, en mi opinión, se ha alejado del camino correcto como el trazado por los trabajos de Einstein y de Broglie, por un lado, y los de Bohr y la Mecánica cuántica por el otro.

La afirmación de que la velocidad en la dirección X "en realidad" no es un número sino un elemento diagonal de una matriz, quizás no sea más abstracta o contraintuitiva que la afirmación de que la intensidad del campo eléctrico "en realidad" es el componente temporal de un tensor antisimétrico ubicado en el espacio-tiempo. La palabra "en realidad" será aquí tan poco justificada como en cualquier descripción matemática de procesos naturales. Tan pronto como uno admite que todas las cantidades teóricas cuánticas son "en realidad" matrices, las leyes cuantitativas pueden deducirse sin dificultad.

Si se supone que la interpretación de la mecánica cuántica que se ha intentado aquí ya es correcta en sus puntos esenciales, entonces probablemente sea permisible expresar, en pocas palabras, sus consecuencias fundamentales. No aceptamos que la teoría cuántica, a diferencia de la teoría clásica, resulte ser una teoría esencialmente estadística, en el sentido de que solo se pueden sacar conclusiones estadísticas de datos experimentales exactos. Contradicen este tipo de hipótesis, por ejemplo, los experimentos bien conocidos de Geiger y Bothe. En todos los casos donde hay relaciones en la teoría clásica entre cantidades que se pueden medir efectivamente con precisión (conservación de energía y momento), esas relaciones, son exactamente análogas en la teoría cuántica. Pero la formulación precisa del principio de causalidad: "Si conocemos con precisión el presente, podemos prever el futuro", no es una conclusión, sino una premisa, la que es falsa. En principio, no podemos llegar a conocer el presente en todos los detalles. Por lo tanto, toda percepción es una selección de una gran cantidad de posibilidades y una limitación de lo que es posible en el futuro. Ahora, dado que el carácter estadístico de la teoría cuántica está tan estrechamente vinculado con la inexactitud de toda percepción, se podría suponer que detrás del mundo estadístico percibido todavía hay un mundo "real" en el que se aplica la ley causal. Pero tales especulaciones nos parecen, —y la subrayamos expresamente, — estériles y sin sentido. La Física solo debe describir formalmente la conexión entre las percepciones. El verdadero estado de cosas se puede caracterizar mucho mejor de la siguiente manera: dado que todos los experimentos están sujetos a las leyes de la Mecánica cuántica y, por lo tanto, a la ecuación (1), la Mecánica cuántica definitivamente determina la invalidez de la ley causal.

Kopenhagen, *Institut für theoret. Physik der Universität.*

II. OPERADORES Y FUNCIONES DE ONDA

2 – 1. Ecuaciones del movimiento de la Mecánica Clásica.

Una de las herramientas fundamentales para el estudio de la Mecánica lo constituye la abstracción de *punto material*. Se entiende por tal, un cuerpo cuyas dimensiones se pueden despreciar al describir su movimiento. La posibilidad de hacer esta suposición depende de las condiciones concretas de cada problema. Así la Tierra se puede considerar un punto material cuando se estudian sus movimientos alrededor del Sol, pero no cuando se analiza la rotación diaria de la misma.

La ventaja que presenta el uso de la abstracción del punto material radica en que facilita enormemente el estudio del movimiento de tales entes y de las ecuaciones que rigen dicho movimiento.

2 – 2. Coordenadas generalizadas.

La posición de un punto material en el espacio se define por su radio vector r cuyas componentes coinciden con sus coordenadas cartesianas x , y , z . La derivada de r respecto al tiempo se llama *velocidad*

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$$

La segunda derivada d^2r/dt^2 es la *aceleración* del punto material. Se suele designar la derivada respecto del tiempo de una magnitud poniendo un punto sobre la letra que caracteriza a dicha magnitud, por ejemplo

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$$

Para definir la posición en el espacio de un sistema de N puntos materiales, hay que establecer su N radios vectores, es decir, $3N$ coordenadas. En general, el número de magnitudes independientes requeridas para determinar unívocamente la posición del sistema se llama *número de grados de libertad* del mismo. Estas magnitudes no necesariamente deben ser las coordenadas cartesianas de todos los puntos materiales, sino que, de acuerdo con las condiciones del problema, puede resultar más conveniente elegir otras coordenadas. Se da el nombre de *coordenadas*

generalizadas de un sistema de s grados de libertad a las s magnitudes q_1, q_2, \dots, q_s que caracterizan totalmente a su posición y el de *velocidades generalizadas* a sus derivadas \dot{q}_i

Como los valores de las coordenadas generalizadas en un instante dado no permiten predecir las posiciones que tendrán los puntos materiales en los instantes sucesivos, no bastan para definir el "estado mecánico" del sistema en ese instante. Los puntos materiales pueden tener velocidades arbitrarias y, en función de ellas, la posición que ocupen al cabo de un instante $d\tau$ podrá ser diferente.

Pero si se dan simultáneamente todas las coordenadas y las respectivas velocidades queda perfectamente establecido el estado de movimiento del sistema y, en principio, es posible predecir su movimiento ulterior. Desde el punto de vista matemático, esto quiere decir que al dar todas las coordenadas q y todas las velocidades \dot{q} en un instante determinado quedan al mismo tiempo determinadas unívocamente los valores de las aceleraciones \ddot{q} en dicho instante.

2 -3. El principio de mínima acción.

La expresión más general de la ley del movimiento de los sistemas mecánicos viene dada por el llamado *principio de mínima acción* o *principio de Hamilton*. Según este principio, cada sistema mecánico de cuerpos en movimiento se caracteriza por una función determinada.

$$L(q_1, q_2, \dots, q_s; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s, t)$$

o, en forma abreviada

$$L(q, \dot{q}, t)$$

Supongamos que en los instantes $t = t_1$ y $t = t_2$ el sistema ocupa posiciones determinadas que se caracterizan por los dos conjuntos de valores de las coordenadas $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$. Entonces, *entre estas posiciones, el sistema se moverá de manera que la integral*

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (2 - 1)$$

tendrá el menor valor posible.

La función L se llama *función de Lagrange* del sistema dado y la integral (2 -1) es *la acción*.¹

¹ En Física, acción es una magnitud dada por el producto entre una energía y un intervalo de tiempo.



William R. Hamilton (1805 – 1865). Desde niño mostró una gran habilidad para el aprendizaje de las Matemáticas y de los idiomas. Ingresó al Trinity College de Dublin donde obtuvo las máximas calificaciones en Griego y en Matemáticas. Su interés profesional se centró en las aplicaciones matemáticas a la Física, lo que lo llevó a encontrar una analogía entre el Principio de Fermat y el Principio de menor acción que Maupertuis había aplicado a la dinámica del punto material. Eso lo llevó a enunciar su "Principio de mínima acción de la luz" el que luego fue extendido a otros aspectos de la Mecánica newtoniana y que actualmente sirve de base a la Mecánica Cuántica. Desarrolló la idea de la llamada "función característica" mediante la cual, se pueden sustituir las ecuaciones del movimiento de Lagrange. Estudiando las relaciones entre números complejos descubrió la "hodógrafa", curva obtenida como lugar geométrico de los vectores que tienen su origen en el mismo punto y son equipolentes a los vectores velocidad de una partícula móvil.

También estableció una teoría completa de los números complejos. En 1843 descubrió y desarrolló la teoría de los cuaternios (números de la forma $ae + bi + cj + dk$, – con a, b, c y d números reales – que pertenecen a un espacio vectorial de *cuatro* dimensiones reales. Su contribución a la Mecánica Cuántica ha sido tan importante que el operador mecánico cuántico de la energía se llama "operador hamiltoniano".

Para deducir las ecuaciones diferenciales que dan solución al problema de la determinación del mínimo de la ecuación (2 – 1) se simplifica suponiendo que el sistema posee un solo grado de libertad, de manera que se define mediante una sola función $q(t)$.

Sea precisamente $q = q(t)$ para la cual S tiene un mínimo. Esto significa que S aumentará si $q(t)$ se sustituye por cualquier función de la forma

$$q(t) + \delta q(t) \tag{2 – 2}$$

donde $\delta q(t)$ es una función pequeña en todo el intervalo entre t_1 y t_2 y se llama *variación de la función* $q(t)$.

Puesto que para $t = t_1$ y $t = t_2$ todas las funciones como la (2 – 2) deben tomar los mismos valores que $q^{(1)}$ y $q^{(2)}$, debe verificarse que

$$\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0 \tag{2 – 3}$$

La variación que experimenta S al sustituir q por $q + \delta q$ viene dada por la diferencia

$$\int_{t_1}^{t_2} L(q + \delta q, \dot{q} + \delta \dot{q}, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

El desarrollo en serie de esta diferencia de δq y $\delta \dot{q}$ (en la expresión subintegral) comienza por los términos de primer orden. La condición necesaria para que S sea mínima es que el conjunto de todos los términos se anule, esto se llama primera variación (o simplemente variación) de la integral. Por lo tanto, el principio de mínima acción se puede escribir de la forma

$$\Delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (12-4)$$

o, efectuando la variación

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} \delta q + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta \dot{q} \right) dt = 0$$

teniendo en cuenta que

$$\delta \dot{q} = \frac{d}{d\tau} \delta q$$

al integrar el segundo término por partes se obtiene

$$\Delta S = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \delta q \Big|_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \right) \delta q dt = 0 \quad (2-5)$$

Pero en virtud de la condición (2-3) el primer término de esta expresión es nulo. Queda, por lo tanto, la integral que debe ser igual a cero para cualquier valor de δq . Esto es sólo posible para el caso en que la subintegral sea también cero. De esta manera se obtiene la ecuación

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

Si el sistema posee varios grados de libertad las s funciones diferentes $q_i(t)$ del principio de mínima acción deberán variar independientemente. En este caso obtendremos s ecuaciones de la forma

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (2-6)$$

Estas son las ecuaciones diferenciales buscadas, que en Mecánica reciben el nombre de *ecuaciones de Lagrange*. Si se conoce la función de Lagrange de un sistema mecánico dado, las ecuaciones (2-6) establecen la relación entre las aceleraciones, las velocidades y las coordenadas, es decir son las ecuaciones de movimiento del sistema.

Desde el punto de vista matemático las ecuaciones (2-6) forman un sistema de s ecuaciones de segundo orden para s funciones incógnitas $q_i(t)$. La solución general de este sistema tiene $2s$

constantes arbitrarias. Para determinar estas constantes y, por consiguiente, para definir por completo el movimiento del sistema mecánico es necesario conocer las condiciones iniciales que caracterizan el estado de dicho sistema en un instante determinado, por ejemplo, los valores iniciales de todas las coordenadas y velocidades.

Supongamos que un sistema mecánico consta de dos partes A y B , las cuales de ser separadas tendrían funciones de Lagrange L_A y L_B . En este caso, si las partes se separan tanto que la interacción entre ellas se puede despreciar, la función lagrangiana de todo el sistema tenderá al límite

$$\lim L = L_A + L_B \quad (2 - 7)$$

Esta *propiedad aditiva* de la función de Lagrange expresa por sí misma el hecho de que las ecuaciones de movimiento de cada una de las partes *que no interaccionan* no pueden contener magnitudes relacionadas con las otras partes del sistema.

Es evidente también que *el producto de la función de Lagrange de un sistema mecánico por una constante arbitraria* no influye de por sí en las ecuaciones de movimiento.

2 – 4. Principio de la relatividad de Galileo.

Para describir los procesos que se producen en la naturaleza hay que elegir un sistema de referencia. Se denomina *sistema de referencia* a un sistema de coordenadas que sirve para indicar la posición de las partículas en el espacio, junto con un reloj, asociado a dicho sistema que sirve para indicar el tiempo.

En general, en los distintos sistemas de referencia, las leyes naturales incluidas las del movimiento, tienen formas diversas. Si se toma un sistema de referencia cualquiera puede ocurrir que hasta las leyes de los fenómenos más simples adopten formas complicadas. Por ello se plantea el problema de elegir un sistema de referencia en el cual las leyes naturales tomen su forma más simple.

La forma más sencilla de movimiento es la del cuerpo libre, es decir, del cuerpo que no experimenta ninguna acción exterior. En Mecánica, se postulan sistemas de referencia en los cuales el movimiento libre se realiza a velocidad constante en magnitud y dirección. Tales sistemas se llaman *inerciales* y la afirmación de la posibilidad de su existencia constituye la esencia del principio de inercia.

La propiedad inercial se puede también enunciar como la confirmación de la homogeneidad y de la isotropía del espacio y de la uniformidad del tiempo con respecto a un sistema de referencia de este tipo. La uniformidad del tiempo y del espacio significa que todas las posiciones de una partícula libre en el espacio, en todos los instantes del tiempo, son equivalentes; y la isotropía del espacio expresa que en el espacio todas las distintas direcciones son equivalentes. Como consecuencia de esto se deduce que cualquiera sea la dirección en que se mueva cualquier punto material en un sistema inercial el carácter de movimiento libre es invariable.

La Mecánica Clásica permite deducir que si dos sistemas de referencia se mueven rectilínea y uniformemente el uno con respecto al otro y uno de ellos es inercial, es evidente que el otro también lo será: cualquier movimiento libre que se efectúa en este sistema se realizará con velocidad constante.

En los sistemas inerciales se cumple el *principio de la relatividad* según el cual, las leyes de la naturaleza son iguales para todos los sistemas inerciales de referencia. Las ecuaciones que las expresan son, por lo tanto, invariantes respecto de las transformaciones de las coordenadas y del tiempo al pasar de un sistema inercial a otro.

Junto al principio de la relatividad, en la base misma de la *Mecánica Clásica newtoniana* se halla la hipótesis del *tiempo absoluto*, es decir, que el tiempo transcurre de la misma manera en todos los sistemas inerciales de referencia². La unificación de esta hipótesis con el principio de la relatividad se conoce con el nombre de *principio de la relatividad de Galileo*.

Las coordenadas r y r' de un mismo punto en dos sistemas inerciales de referencia distintos K y K' , de los cuales el segundo se mueve respecto del primero con una cierta velocidad V están ligadas por la correlación.

$$r = r' + Vt \quad (2 - 8)$$

donde el tiempo es igual en ambos sistemas, es decir,

$$t = t' \quad (2 - 9)$$

Derivando con respecto al tiempo ambos miembros de la (2 - 8) se obtiene la *ley de la suma de las velocidades*

$$r = r' + Vt \quad (2 - 10)$$

Las ecuaciones (2 - 8) y (2 - 9) se conocen como la *transformación de Galileo*. El principio de la relatividad de Galileo requiere la invariancia de las leyes de la naturaleza respecto a esta transformación.

La completa equivalencia física de todos los sistemas inerciales de referencia demuestra al mismo tiempo que no existe ningún sistema “*absoluto*” que pueda preferirse a los demás.

² En 1905 Albert Einstein, mediante su teoría de la relatividad restringida, rechazó la noción que da el sentido común sobre el carácter absoluto del tiempo. En su teoría afirmó que el intervalo de tiempo (y de distancia) entre dos eventos depende del sistema de referencia del observador. Como Einstein lo expresara: “*Cada cuerpo de referencia tiene su propio tiempo particular. A menos que estemos hablando del cuerpo de referencia respecto del cual se hace la determinación del tiempo carece de sentido establecer el tiempo de un evento*”

2 – 5.-Función de Lagrange de una partícula libre.

Para determinar la forma de la función de Lagrange conviene tomar el caso sencillo de una partícula en movimiento libre respecto de un sistema inercial de referencia.

Como el espacio y el tiempo son uniformes, la función de Lagrange de una partícula libre no puede depender explícitamente ni del radio vector r de la partícula ni del tiempo t , sino de la relación entre ambas: su velocidad. Pero dada la isotropía del espacio, la función lagrangiana L tampoco puede depender del vector v . La única manera que L dependa de la velocidad pero no de la orientación de ese vector es que sea una función del cuadrado de la velocidad. En este caso, depende sólo del valor absoluto de la velocidad. Como $\vec{v}^2 = v^2$

$$L = L(v^2)$$

De acuerdo con el principio de la relatividad de Galileo la función $L(v^2)$ deberá tener la misma forma en todos los sistemas inerciales de referencia. Por otra parte, al pasar de un sistema de referencia a otro, la velocidad de la partícula se transforma según la (2 – 10) de modo que $L(v^2)$ pasa a ser $L[(v + V)^2]$. Se puede demostrar que, si esta expresión fuera distinta de $L(v^2)$ debería ser de la forma

$$L = a v^2$$

La constante a se designa generalmente por $m/2$ con lo que, en definitiva, la función de Lagrange del punto material en movimiento libre se puede escribir de la forma

$$L = \frac{m v^2}{2} \quad (2 - 11)$$

La magnitud m se llama *masa* del punto material.

En virtud de la propiedad aditiva de la función de Lagrange, para los sistemas de puntos que no interactúan

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (2 - 12)$$

Hemos visto que la función de Lagrange se puede multiplicar siempre por cualquier constante sin que influya en las ecuaciones de movimiento. Para la función (2 – 12) esta multiplicación se reduce a variar las unidades de medición de la masa, pero la relación entre las masas de las distintas partículas, que es lo único que tiene sentido físico real, permanece invariable al hacer esta transformación.

La masa no puede ser negativa. De acuerdo con el principio de mínima acción, para el caso del movimiento real de una partícula desde un punto 1 hasta otro punto 2, la integral

$$\int_1^2 \frac{mv^2}{2} dt$$

tiene un mínimo. Pero si la masa fuera negativa, tendríamos que para la trayectoria que sigue la partícula — alejándose primero rápidamente del punto 1 y acercándose después rápidamente al punto 2 — la integral de acción tomaría valores negativos que podrían ser tan grandes en valor absoluto como se quisiera, es decir, el resultado de la integración no sería un mínimo.

2 – 6.- Función de Lagrange para un sistema de partículas.

Consideremos ahora un sistema de partículas que interactúan, pero que no pueden intercambiar ni materia ni energía con el medio exterior; un sistema así recibe el nombre de *sistema aislado*. La acción mutua entre las partículas se puede definir añadiendo a la función de Lagrange de los puntos materiales que no interactúan (2 – 12) una función que dependa de las coordenadas y del carácter de la interacción entre ellas. Llamando $-U$ a esta función podemos escribir

$$L = \sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - U(r_1, r_2 \dots)$$

r_i es el radio vector del punto i -ésimo. La suma

$$\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} = T$$

se llama *energía cinética* y la función U , *energía potencial* del sistema.

En resumen, la función de Lagrange L es

$$L = T - U \quad (2 - 13)$$

Conocida la función de Lagrange se puede plantear la ecuación de movimiento. Para una partícula a de ese sistema

$$L = \frac{m_a v_a^2}{2} - U(r_a)$$

Derivando L respecto de r_a a $v_a = cte.$ en la (2 – 13)

$$\frac{\partial L}{\partial r_a} = - \frac{\partial U}{\partial r_a}$$

y derivando L respecto de v_a a $r_a = cte.$ en la misma ecuación

$$\frac{\partial L}{\partial v_a} = m_a v_a$$

y

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial L}{\partial v_a} = \frac{d}{d\tau} m_a v_a = m_a \frac{d}{d\tau} v_a$$

Reemplazando estos valores en la (2 – 14)

$$m_a \frac{dv_a}{d\tau} = -\frac{\partial U}{\partial r_a} \quad (2 - 15)$$

Esta es una forma de expresar la ecuación de Newton del movimiento. El primer miembro es un vector llamado la *fuerza* que actúa sobre la partícula *a-ésima*. La energía potencial *U* es una magnitud de la que sólo se pueden determinar diferencias. El procedimiento habitual consiste en asignarle energía potencial cero a la energía potencial entre dos partículas cuando la distancia que las separa tiende a infinito.

El producto $m_a v_a$ para una partícula *a* es un vector que se llama “*cantidad de movimiento*” y se designa usualmente con la letra p_a . Para un conjunto de partículas su cantidad de movimiento se expresa

$$p = \sum_a m_a v_a \quad (2 - 16)$$

Si el movimiento se describe mediante las coordenadas generalizadas q_i , las derivadas de la función de Lagrange respecto de las velocidades generalizadas

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

se llaman *cantidades de movimiento generalizadas* y las derivadas

$$F_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

se llaman *fuerzas generalizadas*

2 – 7.- Ecuaciones de Hamilton.

La formulación de las leyes de la Mecánica por medio de la función de Lagrange (y de las ecuaciones lagrangianas que de ella se deducen) presupone que la definición del estado mecánico de un sistema se realice dando sus coordenadas generalizadas y sus cantidades de movimiento

generalizadas. Esto plantea el problema de hallar las ecuaciones del movimiento correspondientes a esta formulación.

Para pasar de un conjunto de variables independientes a otro se emplea la *transformación de Legendre* que, en este caso, se reduce a lo siguiente:

La diferencial total de la función de Lagrange como función de las coordenadas y velocidades es

$$dL = \sum_i \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i$$

que se puede escribir

$$dL = \sum \dot{p}_i dq_i + \sum p_i d\dot{q}_i \quad (2-17)$$

Que, reordenada, queda de la forma

$$\sum_i p_i d\dot{q}_i = d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i\right) - \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

reemplazando esta expresión en la (2-17) y cambiando los signos

$$d\left(\sum_i p_i \dot{q}_i - L\right) = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i$$

Se puede demostrar que la cantidad que se encuentra bajo el signo diferencial representa la energía total del sistema. Esta energía expresada en función de las coordenadas y de las cantidades de movimiento recibe el nombre de *función de Hamilton*.

$$H(p, q, \tau) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

o

$$H(p, q, t) = T + U \quad (2-18)$$

De la igualdad diferencial

$$dH = -\sum_i \dot{p}_i dq_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i \quad (2-19)$$

se deducen las ecuaciones

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2-20)$$

Estas son las ecuaciones del movimiento referidas a las variables p y q , conocidas como *ecuaciones de Hamilton*.

Mientras que las ecuaciones de Lagrange para un sistema de s partículas constituyen un sistema de s ecuaciones de segundo orden, las de Hamilton son un conjunto de $2s$ ecuaciones diferenciales de primer orden para $2s$ funciones desconocidas. Por su sencillez formal y por su simetría, estas ecuaciones se llaman también *canónicas*.

Problemas

Regla básica sobre la resolución de problemas:

Cuando no sepa lo que está haciendo, hágalo nítidamente.

Primera Ley sobre la resolución de problemas:

Cuantas más formas distintas haya de resolver un problema, mayor es la probabilidad de que se llegue a resultados diferentes.

Corolarios:

1) *Si sólo hay una forma de resolver un problema, pero la solución puede comprobarse por sustitución, comprobarlo solo puede aumentar la probabilidad de que el problema estuviera mal resuelto.*

2) *La probabilidad de que un problema esté bien resuelto queda empañada por la certeza de que puede comprobarse que está mal resuelto.*

3) *Saber que un resultado puede ser comprobado, aumenta la probabilidad de que esté mal. Si no comprueba un resultado, hay una alta probabilidad de que esté bien.*

4) *La duda ofende.*

2.1. Considere la trayectoria de un proyectil que se dispara verticalmente a la superficie terrestre. Llámese Y a la dirección en que se desplaza y X la dirección horizontal. (a) Despreciando la fricción contra la atmósfera del proyectil, escriba la ecuación de Lagrange para el sistema y deduzca las dos ecuaciones canónicas que describen el movimiento del proyectil. (b) Desarrolle la función hamiltoniana H del sistema y obtenga las ecuaciones canónicas del movimiento. (Llame $q_1 = x$; $q_2 = y$)

Solución:

La función de Lagrange para el proyectil es:

$$L = T - U = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + mgy$$

Expresión en la que g es la aceleración de la gravedad. La ecuación de Lagrange será

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

en la que $q_1 = x$ y $q_2 = y$

Para la ecuación en x encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

De modo que

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = 0$$

Para la ecuación en y encontramos

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{y}} = m\dot{y} \quad \text{y} \quad \frac{\partial L}{\partial y} = -mg$$

La función hamiltoniana es

$$H = T + U = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + mgy$$

Las ecuaciones canónicas estarán dadas por

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m}, \quad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} = 0$$

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y} = \frac{p_y}{m}, \quad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y} = -mg$$

2.2. Demostrar que la energía cinética total de dos partículas de masas m_1 y m_2 puede ser escrita de la forma

$$T = \frac{1}{2}MV_{CM}^2 + \frac{1}{2}\mu v_R^2$$

expresión en la cual $M = m_1 + m_2$ es la masa total del sistema, $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ es la masa reducida del sistema, V_{CM} es la velocidad del centro de masa y $v_R = v_1 - v_2$ es la velocidad de m_1 relativa a la de m_2 .

2 – 8.- Álgebra de operadores.

Un *operador* es una expresión matemática que cambia una función a otra de acuerdo con una regla. Supongamos que existe una función $w(x,y,z)$, el *operador* X sobre esa función se define por

$$X[w(x,y,z)] = Xw(x,y,z) \quad (2 - 21)$$

La función $w(x,y,z)$ se llama *operando* y el operador que actúa sobre la función transforma w en Xw . Por ejemplo el operador posición x es la misma variable x multiplicada por la función sobre la que actúe, otros operadores nada intuitivos son las derivadas y segundas derivadas. Otros ejemplos de operadores son:

Operador	Operando	Función resultante
$1 +$	$3x - y$	$1+3x - y$
d/dx	$3x^3 + 2x^2 - 5x -4$	$9x^2 +4x -5$
$\int dz$	$\cos z$	$-\text{sen } z$
$3y \div$	$3y + 3$	$y / (y +1)$
\log_{10}	100	2
\sqrt{u}	$4u^2$	$2u$

En muchos casos se utiliza el símbolo $\hat{}$ sobre el operador para distinguirlo de otras funciones.

Los operadores pueden combinarse por *adición*. Si $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ son dos operadores aplicados a la *misma* función w , entonces

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = \hat{\alpha}w + \hat{\beta}w \quad (2 - 22)$$

Como las nuevas funciones $\hat{\alpha}w$ y $\hat{\beta}w$ son simplemente funciones, está claro que la adición de operadores es conmutativa, es decir

$$(\hat{\alpha} + \hat{\beta})w = (\hat{\beta} + \hat{\alpha})w \quad (2 - 23)$$

Los operadores pueden combinarse por multiplicación de la siguiente manera

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) \quad (2 - 24)$$

Esta ecuación establece que para formar la función correspondiente a $\hat{\alpha}\hat{\beta}w$ debemos formar primero la función $\hat{\beta}w$ y entonces aplicar el operador $\hat{\alpha}$ sobre la nueva función.

Por ejemplo, supongamos que para la función $w(x,y,z)$

$$\hat{\alpha}w = xw \quad \hat{\beta}w = \partial w / \partial x$$

Entonces

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \hat{\alpha} \partial w / \partial x = x \partial w / \partial x \quad (2-25)$$

Sin embargo, notemos que

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \hat{\beta}(xw) = \partial(xw) / \partial x = w + x \partial w / \partial x$$

En general, no siempre la multiplicación de operadores es conmutativa y suele ocurrir que

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w \neq \hat{\beta}\hat{\alpha}w$$

Se define un *conmutador* γ por

$$\gamma = \hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}$$

Para nuestro ejemplo

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = -w$$

Si para cualquier función w

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 0 \quad (2-26)$$

Entonces los operadores son conmutativos

Las propiedades conmutativas de los operadores mecánico - cuánticos son de gran importancia para establecer las propiedades de un sistema.

De la (2-24) se desprende que

$$\hat{\alpha}^2 w = \hat{\alpha}(\hat{\alpha}w) \quad (2-27)$$

Si un operador $\hat{\alpha}$ es tal que al operar sobre dos operandos diferentes v y w se satisface la relación

$$\hat{\alpha}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \hat{\alpha}v + c_2 \hat{\alpha}w \quad (2-28)$$

donde c_1 y c_2 son constantes, se dice que el operador es *lineal*. Por ejemplo, si el operador es $\hat{\alpha} = \partial/\partial x$, entonces

$$\frac{\partial}{\partial x}(c_1 v + c_2 w) = c_1 \frac{\partial v}{\partial x} + c_2 \frac{\partial w}{\partial x}$$

Por lo tanto, el operador diferencial es lineal. *Todos los operadores en Mecánica Cuántica son lineales.*

Como ejemplo de operador *no lineal* podemos mencionar $\hat{\alpha} f = e^f$ y $\hat{\alpha} g = e^g$ ya que para

$$\hat{\alpha}(c_1 f + c_2 g) = e^{c_1 f + c_2 g} \neq c_1 e^f + c_2 e^g$$

Son funciones *linealmente independientes* aquellas para las cuales no existe ningún operador que transforme una en otra.

Se llaman operadores *neutros* o *unitarios* aquellos que aplicados a una función dan la misma función. Por ejemplo, si

$$\hat{\alpha} = \frac{\partial}{\partial u} \quad \text{y} \quad u = e^u$$

$$\frac{\partial}{\partial u} e^u = e^u$$

Aquellos operadores que aplicados a una función dan cero se llaman operadores *nulos*.

Los operadores no sólo se aplican en el campo de los números reales sino también en el de los números complejos. Es particularmente importante el operador

$$\hat{\alpha} f_i = k_i f_i i \quad \text{donde} \quad i = \sqrt{-1}$$

Un operador que se emplea frecuentemente en Mecánica Cuántica es uno diferencial que está asociado al momento lineal a lo largo de cualquier coordenada cartesiana q . Este operador es

$$\hat{p}_q = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$$

en el que h es la constante de Planck.

2 – 9. Valores propios y funciones propias.

Cuando se aplica un operador $\hat{\alpha}$ a una función f y se obtiene

$$\hat{\alpha} f = kf$$

donde k es una constante, entonces k se denomina *valor propio de la función f* y f se denomina *función propia del operador $\hat{\alpha}$* .

Cuando los valores propios para dos funciones propias distintas son iguales entre sí se dice que el valor está *degenerado*.

Se puede demostrar que *cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro*. Un aspecto importante de los operadores conmutables es el siguiente: si los operadores de dos observables³ son conmutativos entonces los dos observables tienen valores precisos. Recíprocamente, si los dos operadores no conmutan es imposible para ambos observables tener valores precisos en forma simultánea. Esta es la base del *principio de incertidumbre* de Heisenberg.

Problemas.

2.3. Identifique cuales de las siguientes funciones son funciones propias del operador d/dx : (a) e^{ikx} ; (b) $\cos kx$; (c) k ; (d) $e^{-\alpha x^2}$. Para las funciones propias que halle, suministre los respectivos valores propios.

Solución:

En cada caso debe aplicarse el operador \hat{A} sobre la función φ . Si el resultado es del tipo $w\varphi$ donde w es una constante, entonces φ es una función propia del operador \hat{A} y w es el valor propio de la función.

$$(a) \frac{d}{dx} e^{ikx} = ik e^{ikx} \quad \text{Sí, valor propio } ik$$

$$(b) \frac{d}{dx} \cos kx = -k \sin kx \quad \text{No}$$

$$(c) \frac{d}{dx} k = 0 \quad \text{Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \frac{d}{dx} e^{-\alpha x^2} = -2\alpha x e^{-\alpha x^2} \quad \text{No}$$

³ *Observables* son aquellas variables vinculadas al movimiento de un sistema que se pueden observar, (por ejemplo, la posición es un observable, en cambio, el tiempo no lo es).

2.4. Cuáles de las funciones del problema anterior son funciones propias de d^2/dx^2

Solución:

$$(a) \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} = -k^2 e^{ikx} \text{ Sí, valor propio } -k^2$$

$$(b) \frac{d^2}{dx^2} \cos kx = -k^2 \cos kx \text{ Sí, valor propio } -k^2$$

$$(c) \frac{d^2}{dx^2} k = 0 \text{ Sí, valor propio } 0$$

$$(d) \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} = (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) e^{-\alpha x^2} \text{ No}$$

2.5. Determine los conmutadores de los siguientes pares de operadores (a) d/dx y x (b) d/dx y x^2 (c) x^3 y p_x

Solución:

Llamando $w(x, y, z)$ a la función sobre la cual se aplica los operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$

$$(a) \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx} w \text{ y } \hat{\beta}w = xw$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(xw) = w + x \frac{d}{dx} w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x \frac{d}{dx} w$$

Por lo tanto

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = w + x \frac{d}{dx} w - x \frac{d}{dx} w = w$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 1$$

$$(b) \quad \hat{\alpha}w = \frac{d}{dx}w \quad \text{y} \quad \hat{\beta}w = x^2w$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = \frac{d}{dx}(x^2w) = 2xw + x^2 \frac{d}{dx}w$$

$$\hat{\beta}\hat{\alpha}w = \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = x^2 \frac{d}{dx}w$$

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w = 2xw + x^2 \frac{d}{dx}w - x^2 \frac{d}{dx}w = 2xw$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = 2x$$

$$(c) \quad \hat{\alpha}w = x^3w \quad ; \quad \hat{\beta}w = p_x w \quad \text{y} \quad p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$\hat{\alpha}\hat{\beta}w = \hat{\alpha}(\hat{\beta}w) = x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}w$$

$$\begin{aligned} \hat{\beta}\hat{\alpha}w &= \hat{\beta}(\hat{\alpha}w) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(x^3w) = \frac{\hbar}{i} \left(x^3 \frac{d}{dx}w + 3x^2w \right) \\ &= x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}w + 3 \frac{\hbar}{i} x^2w \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})w &= \left(x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - x^3 \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} - 3 \frac{\hbar}{i} x^2 \right) w \\ &= -3 \frac{\hbar}{i} x^2 w \end{aligned}$$

$$\gamma = (\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) = -3 \frac{\hbar}{i} x^2$$

2 – 10. El operador hamiltoniano.

Una de las innovaciones de la Mecánica Cuántica fue utilizar las ecuaciones de la Mecánica Clásica para transformarlas en operadores.

La forma clásica de la energía cinética de un punto material se escribe

$$E_{\text{CINETICA}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

v es el vector velocidad y p la cantidad de movimiento. Considerando las componentes del vector velocidad en las tres dimensiones del espacio, la ecuación anterior puede escribirse

$$E_{\text{CINETICA}} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Cuando en Mecánica Cuántica se quiere analizar la energía cinética de una partícula a través de las características de la onda a ella asociada se utiliza un operador \hat{T}

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

En correspondencia con el momento lineal p_x de la Mecánica Clásica, en Mecánica Cuántica se usa un operador del momento lineal

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

En consecuencia, el operador de la energía cinética es

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

o

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Este operador nos indica que realicemos la operación de tomar las segundas derivadas parciales de alguna función, multiplicarlas por $-\hbar^2/2m$ y sumarlas.

En Mecánica Cuántica, en lugar de emplear la *función de Hamilton*:

$$H(p, q, t) = T + U$$

$$H(p, q, t) = T + U$$

(2-18)

para establecer el valor de la energía de una partícula, se utiliza el *operador de Hamilton*

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

En particular, si se trata de establecer la energía total⁴ de una partícula a través de una función de onda ψ asociada

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + \hat{U}\Psi$$

El operador

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$$

se llama *operador nablado cuadrado* u *operador laplaciano* de la función. Por tanto, si consideramos una función Ψ

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{U}\Psi$$

Si la energía total de esa partícula es función del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{U}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2 - 19)$$

Esta es la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*.

2 – 11. Operadores hermíticos.

Si al aplicar un operador \hat{A} a dos funciones propias del mismo Φ_n y Φ_k se cumple

$$\Phi_n [\hat{A}(\Phi_k^*)] = \Phi_k^* [\hat{A}(\Phi_n)]$$

en la que Φ_n^* es el complejo conjugado de Φ_n y Φ_k^* es el complejo conjugado de Φ_k , se dice que el operador \hat{A} es *hermítico*.

Si las funciones Φ_n y Φ_k fuesen funciones diferenciales de una cierta variable x , se deberá cumplir

⁴ Excluyendo la energía relativista debida a la masa de la partícula.

$$\int \Phi_n [\hat{A}(\Phi_k^*)] dx = \Phi_n^* [\hat{A}(\Phi_k)] dx$$

siempre que la integración se efectúe en el mismo intervalo.

Un aspecto esencial de la ecuación de Schrödinger es que la energía E de una partícula calculada a partir de la función de onda ψ asociada a la misma debe ser una cantidad real. Esto exige que $E = E^*$. Más adelante veremos que la energía de esa partícula está dada por

$$E = \int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau$$

y

$$E^* = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por la condición $E = E^*$ se debe cumplir que

$$\int \Psi^* (\hat{H}\Psi) d\tau = \int \Psi (\hat{H}\Psi^*) d\tau$$

Por lo tanto, el operador hamiltoniano es un operador hermítico.

Los valores propios de los operadores hermíticos son *cantidades reales*.

En Mecánica Cuántica sólo se trata con operadores hermíticos.

2 – 12.- Funciones de buen comportamiento.

Los operadores que, como el hamiltoniano, se expresan como derivadas parciales de segundo orden plantean el problema de su integración. Se dice que una función es de *buen comportamiento* si es de cuadrado integrable. Uno de los requisitos fundamentales en Mecánica Cuántica es que las funciones de onda asociadas a las partículas deben ser de buen comportamiento. Una función como

$$\hat{H}\Psi = \hat{T}\Psi + \hat{U}\Psi = E\Psi$$

tiene, por sí misma, una variedad de soluciones que dependen de la naturaleza de la función potencial. Además de ser de buen comportamiento, requiere de otras condiciones restrictivas, como ser, que tenga valores reales únicos en cada punto del sistema, que la función sea continua y que sus derivadas también sean continuas (excepto en un número finito de puntos).

Problema

2.6. Indique cuáles de las siguientes funciones son de buen comportamiento. Para cada una que considere que no lo es, de una razón

a) $y = x$

b) $y = x^2$

c) $y = \text{sen}(x)$

d) $y = \text{exp}(-x)$

e) $y = \text{exp}(-x^2)$

Solución:

a) No; ya que $x \rightarrow \pm \infty$, $y \rightarrow \pm \infty$

b) No; ya que $x \rightarrow \pm \infty$, $y \rightarrow \pm \infty$

c) Sí; *y es finita*, y es una función continua, y dy/dx es una función continua.

d) No; ya que $x \rightarrow -\infty$, $y \rightarrow +\infty$

e.) Sí; *y es finita*, y es una función continua, y dy/dx es una función continua.

2.7. Decida si cada una de las siguientes funciones son cuadráticamente integrables (b y c son constantes positivas):

1) e^{-cx^2} 2) e^{-bx} 3) $\frac{1}{x}$ 4) $\frac{1}{|x|^{1/4}}$

Solución

1) De la Tabla de integrales, encontramos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (\text{con } a > 0)$$

y

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$$

Haciendo $a = 2c$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2c}}$$

La integral es finita y de cuadrado integrable.

2) No. La integral del cuadrado de esta función es infinita.

$$3) \text{ No. } \int_{-\infty}^{\infty} x^{-2} dx = \int_{-\infty}^0 x^{-2} dx + \int_0^{\infty} x^{-2} dx = -x^{-1} \Big|_{-\infty}^0 - x^{-1} \Big|_0^{\infty} = \infty - 0 - (0 - \infty) = \infty$$

4) No. Para $x < 0$; $|x| = -x$ (el valor absoluto de un número negativo es positivo). Luego, al integrar el cuadrado de la función entre $-\infty$ e ∞ , puede escribirse

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx = \int_{-\infty}^0 \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx + \int_0^{\infty} \frac{1}{(-x)^{1/2}} dx = -2(-x)^{1/2} \Big|_{-\infty}^0 + 2x^{1/2} \Big|_0^{\infty} = 0 - (-2)(\infty) + 2(\infty) - 0 = \infty$$

2 – 13.- El oscilador armónico.

En Mecánica Cuántica, se suelen presentar algunos ejemplos típicos en los cuales se pueden establecer las ecuaciones de movimiento de observables dinámicos mediante la utilización de operadores. Uno de ellos es el ejemplo del oscilador armónico.

Se dice que existe movimiento armónico cuando un sistema vibra alrededor de una configuración de equilibrio. La condición necesaria para que haya tal movimiento es que exista una fuerza recuperadora que actúe llevando al sistema a su configuración de equilibrio cuando está distorsionado. En el caso especial de un movimiento armónico simple en el cual una partícula se desplaza en uno y otro sentido a lo largo de un cierto eje x sin que haya disipación de energía, la fuerza de recuperación (F) es proporcional al desplazamiento de la partícula respecto de su posición de equilibrio (x). Esto se expresa mediante la llamada *ley de Hooke*

$$F = -kx$$

La energía potencial se obtiene de $F = -\partial U_{x,t}/\partial x$. En este caso es

$$U_{x,t} = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2-30)$$

y como la energía cinética es

$$T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (2-31)$$

La ecuación de Hamilton para la energía total de la partícula sometida a este movimiento armónico simple será

$$H = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p_x^2}{2m} \quad (2-32)$$

El operador hamiltoniano se obtiene reemplazando p_x por $(h/2\pi i)(\partial/\partial x)$

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2-33)$$

y la ecuación de Schrödinger para el sistema es

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \right) \Psi = E\Psi \quad (2-34)$$

La solución de esta ecuación incluye el uso de *polinomios hermíticos*. Sólo se obtienen soluciones cuando la energía total tiene un valor dado por la ecuación

$$E_\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_h}{m}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2-35)$$

ν (upsilon) es un número llamado *número cuántico vibracional* que sólo puede tener valores enteros 0, 1, 2, ...,

La ecuación (2-35) también se suele expresar

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (2-36)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. Se puede observar de esta ecuación que los niveles de energía cuantizada para el oscilador armónico son equidistantes. Una característica muy importante es que la energía más baja posible que corresponde a $\nu = 0$ es igual a

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \quad (2-37)$$

Aquí se ponen en evidencia las diferencias entre la Mecánica Clásica y la Mecánica Cuántica.

Si, por ejemplo, se considera la interacción entre los átomos de una molécula diatómica, la teoría clásica permite que entre ambos átomos no exista vibración alguna. Por el contrario, en Mecánica Cuántica dos átomos vinculados en una molécula no pueden permanecer siempre a la misma distancia, sino que deben experimentar vibraciones respecto de ciertas posiciones de equilibrio acercándose y alejándose mutuamente. Inclusive a la temperatura del cero absoluto la vibración de cada átomo sigue ocurriendo con una energía dada por la (2 – 37). Esta se llama *energía del punto cero*⁵.

Problema

2.8. Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico consistente en una partícula de masa $2,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ y constante de fuerza 155 N m^{-1} .

Solución:

La energía del oscilador armónico está dada por

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. En el estado fundamental $v = 0$ y

$$E_0 = \frac{1}{4\pi} h \left(\frac{k_h}{m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4\pi} 6,626 \times 10^{-34} \left(\frac{155}{2,33 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} = 4,30 \times 10^{-21} \text{ J}$$

⁵Desde el punto de vista ondulatorio, la radiación electromagnética es una oscilación armónica. De acuerdo con lo que acabamos de analizar inferimos que, por el sólo hecho de propagarse en el espacio, la radiación electromagnética está asociada a este tipo de energía aún en el cero absoluto y en el vacío. Es por ello que a la energía del punto cero se la llama también *energía del vacío*. La energía del vacío fue predicha en 1948 por el científico holandés Hendrick B. G. Casimir quien afirmó que, al hacer el vacío entre dos placas suficientemente próximas de un capacitor cargado, la energía del punto cero provocaría su descarga. Este fenómeno se conoce como “efecto Casimir” y fue confirmado experimentalmente por Steven K. Lamoreaux (*Physical Review Letters*, Vol. 78, No.1, pages. 5 – 8; January 6, 1997).

Se especula que la energía del vacío puede tener efecto no sólo sobre las partículas microscópicas sino que es la responsable de una variedad de fenómenos que ocurren en el Universo. Así, por ejemplo, Andrei Sajarov consideró que podía ser la causa de la fuerza de gravedad. Otros científicos han formulado la hipótesis que esa energía puede ser la causante de la creación de materia en el vacío.

A la fecha, varios centros de investigación (Lockheed Palo Alto Research Laboratory, Institute for Advanced Studies in Austin, Texas, Los Álamos National Laboratory, y otros) están abocados a encontrar un aprovechamiento práctico de la energía del punto cero.

2 – 14. Las formas de encarar la Mecánica cuántica.

En 1925, Werner Heisenberg desarrolló por primera vez los principios de la Mecánica Cuántica mediante un sistema que incluía *matrices*. Un año antes, Louis de Broglie había predicho que los electrones y otras partículas presentaban propiedades ondulatorias, — lo que sería confirmado en 1927 por los experimentos de Davisson y Germer sobre la difracción de electrones. Este concepto condujo a Erwin Schrödinger a desarrollar un sistema de Mecánica *ondulatoria* que posteriormente demostró que era matemáticamente equivalente a la Mecánica de matrices de Heisenberg. Schrödinger utilizó un método más versátil al formular la Mecánica Cuántica basándose en diversos postulados que incluyen reglas para construir *operadores mecánico - cuánticos*. El más importante de estos es el operador que se relaciona con la energía y que se conoce como *operador hamiltoniano* y que se simboliza con \hat{H} . En este caso la energía E se obtiene resolviendo la ecuación diferencial

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Al aplicar esta ecuación a átomos o moléculas sólo es posible resolverla para ciertos valores de la energía E y por ello se dice que la energía está *cuantizada*. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial de segundo orden. Sólo ciertas funciones, llamadas funciones de onda, son sus soluciones posibles. De esta manera, como resultado de una ecuación aparece la cuantización. Las funciones que son soluciones de la ecuación de Schrödinger tienen un significado especial: al elevarlas al cuadrado (o si son complejas, al multiplicarlas por sus respectivos complejos conjugados), se obtiene la *densidad de probabilidad* de que la partícula a la cual la función de onda está asociada esté presente en una determinada región pequeña del espacio.

Los principios de la Mecánica Cuántica permiten resolver diversos problemas dinámicos de observables físicos que se estudian en los cursos de Física moderna: la partícula en una caja, el oscilador armónico, el electrón en el átomo de hidrógeno, etc.

2 – 15.-Postulados de la Mecánica Cuántica.

Desde el punto de vista histórico, la Mecánica Cuántica se desarrolló por analogía con la teoría ondulatoria clásica de la radiación electromagnética. Hoy en día se la estudia sobre la base de un número reducido de postulados. A partir de estos postulados se derivan, por vía deductiva, consecuencias observacionales que pueden contrastarse exitosamente con los datos experimentales.

Postulado I.

El estado físico de una partícula, o de un sistema de partículas, se describe completamente mediante una función de onda apropiada $\Psi_{(x,y,z,t)}$

Esta función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ contiene toda la información que se puede obtener acerca del sistema.

Postulado II

Toda variable dinámica⁶ que corresponda a una cantidad física observable (energía potencial, cantidad de movimiento, etc.) puede representarse por un operador lineal hermítico.

En la tabla 2 –1 se dan los operadores más comunes en Mecánica Cuántica derivados de expresiones clásicas.

La función $\Psi_{(x,y,z,t)}$ debe ser una función de buen comportamiento, continua y cuadráticamente integrable.

Los valores posibles de toda variable dinámica son los valores propios de la función de onda $\Psi_{(x,y,z,t)}$ propia de su operador mecánico-cuántico y se obtienen resolviendo la respectiva ecuación de Schrödinger, teniendo en cuenta las condiciones limitantes.

Postulado III

Los únicos valores posibles que pueden resultar de un observable físico G son los autovalores de la función $\hat{G}\Psi_i = g_i\Psi_i$ donde $g_i \in R$ y \hat{G} representa el operador sobre una propiedad física como las que se ejemplifican en la Tabla 2 –1. Los valores propios g_i que se obtienen resolviendo la ecuación representan todos los valores posibles de una medición individual de esa propiedad. Por ejemplo, la solución de la ecuación de la energía

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

proporciona todos los valores posibles de la energía para un sistema dado.

Variable clásica	Operador de Mecánica Cuántica	Operación
Posición x	\hat{x}	x
Momento lineal p_x	\hat{p}_x	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$
Momento angular L_Z (rotación alrededor de un eje Z)	\hat{L}_Z	$\frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} \right)$

⁶ *Variable dinámica* es cualquier magnitud física asociada a un sistema en movimiento, por ejemplo, energía, velocidad, posición, momento lineal, aceleración, etc.

Energía cinética T	\hat{T}	$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2$
Energía potencial $U_{(x,y,z)}$	\hat{U}	U (multiplicación)
Sistema dependiente del tiempo $E = T + U$	\hat{E}	$-\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial t}\right)$
Energía Total $E = T + U$ (Sistema conservador) H (hamiltoniano)	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$	$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + U$

Tabla 2 – 1. Operadores de Mecánica Cuántica

Postulado IV

Si \hat{G} es un operador que representa a un observable físico, entonces aquellas funciones propias de G forman un conjunto completo

Un conjunto de funciones $g_1, g_2, \dots, g_n, \dots$ se dice que es un *conjunto completo*, si cualquier función f que sea de buen comportamiento y que cumpla con las mismas condiciones limitantes que las g_i puede desarrollarse como una combinación lineal de esas funciones g_i , según $f = \sum c_i g_i$.

2 – 16.- Teorema del desarrollo.

El Postulado II establece que el operador lineal que representa a una cantidad física observable es hermítico.

La propiedad hermítica de los operadores de la Mecánica Cuántica conduce a un resultado importante. Consideremos dos funciones propias Ψ_n y Ψ_k del operador hamiltoniano, entonces

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \text{ y } \hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (2-40)$$

Tomemos el complejo conjugado de la segunda función de la ecuación (2-40), $(\hat{H}\Psi_k)^* = E_k\Psi_k^*$ y multiplicamos la primera ecuación por Ψ_k^* y la segunda por Ψ_n . Integramos ambas ecuaciones resultantes sobre todo el espacio

$$\int \Psi_k^* \hat{H}\Psi_n d\tau = E_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

$$\int \Psi_n (\hat{H}\Psi_k)^* d\tau = E_k \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Restando estas dos ecuaciones y transponiendo términos

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau - \int \Psi_n (\hat{H} \Psi_k)^* d\tau$$

La propiedad hermitica establece que

$$\int \Psi_k^* \hat{H} \Psi_n d\tau = \int \Psi_n (\hat{H} \Psi_k)^* d\tau \quad (2-41)$$

Por lo tanto

$$(E_n - E_k) \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad (2-42)$$

Si $E_n \neq E_k$

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n \quad (2-43)$$

La ecuación (2-43) se conoce como *relación de ortogonalidad*. Dos funciones propias de todo operador hermitico son *ortogonales*.

El concepto de ortogonalidad puede obtenerse por extensión a partir del concepto de ortogonalidad de dos vectores ordinarios en el espacio tridimensional. Si las componentes x, y, z de los vectores son a_x, a_y, a_z y b_x, b_y, b_z , la condición de ortogonalidad es

$$a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = 0$$

o, recordando que el producto escalar de dos vectores mutuamente perpendiculares es 0

Si $k = n$ la condición de normalización es

$$\int \Psi_n \Psi_n^* d\tau = 1 \quad (2-44)$$

Las condiciones se escriben usualmente

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (2-45)$$

donde la función δ_{kn} se denomina *delta de Kronecker* y se define por

$$\delta_{kn} = 1 \quad \text{si} \quad n = k$$

7 Si el resultado de la integral fuese un cierto número $b \neq 1$, basta dividir la función de onda y su conjugada por \sqrt{b} . La nueva función es también función propia del operador hamiltoniano y queda normalizada.

$$\delta_{kn} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_i que satisfacen la ecuación (2 – 45) se denomina *conjunto ortonormal*. Esta propiedad de las funciones propias de los operadores hermíticos permite desarrollar una función arbitraria en el dominio de definición del conjunto ortonormal en función de los miembros de ese conjunto.

Supongamos que f es una función arbitraria en el dominio del conjunto ortonormal. Entonces, para una ecuación

$$\hat{G}\Psi_n = g_n \Psi_n$$

la función f arbitraria puede expresarse como una serie de coeficientes constantes c_n (que pueden ser reales o imaginarios)

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n \quad \forall f; c_n \in \mathbb{C} \quad (2 - 46)$$

Para determinar los coeficientes de esta serie multiplicamos por Ψ_k^* e integramos en todo el espacio de modo que

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \int \Psi_n \Psi_k^* d\tau$$

Por la ecuación (2 – 45) esto se transforma en

$$\int \Psi_k^* f d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \delta_{kn}$$

De acuerdo con las propiedades de δ_{kn} la suma del lado derecho se reduce a un término único c_k , tenemos así para los coeficientes

$$c_k = \int \Psi_k^* f d\tau \quad (2 - 47)$$

Esta manera sencilla y selecta de desarrollar una función a partir de un conjunto ortonormal es muy usada en Mecánica Cuántica.

Problema:

2.9. Demostrar que las funciones $e^{in\phi}$ en la que $n = 0 \pm 1 \pm 2, \dots$ forman un conjunto ortogonal en el intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$

Solución:

Dada la ecuación

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = \delta_{kn} \quad (2 - 45)$$

donde la función δ_{kn} es la denominada *delta de Kronecker*, definida por

$$\delta_{kn} = 1 \text{ si } n = k$$

$$\delta_{kn} = 0 \text{ si } n \neq k$$

El conjunto de funciones Ψ_n que satisfacen la ecuación (2 - 45) se denomina *conjunto ortonormal* u *ortogonal*

Para nuestro problema, la condición de ortogonalidad en el intervalo citado es que para $m \neq n$

$$\int_0^{2\pi} (e^{in\phi})^* e^{im\phi} d\phi = 0$$

Evaluando la integral, se encuentra que

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\phi} d\phi = \frac{1}{i(m-n)} [e^{i(m-n)2\pi} - 1]$$

Pero como $m \neq n$ resulta que $m - n \neq 0$ ya que

$$e^{i(m-n)2\pi} = \cos(m-n)2\pi + i \operatorname{sen}(m-n)2\pi$$

La ortogonalidad surge del hecho que el coseno de cualquier múltiplo entero de 2π es 1 mientras que el seno de cualquier múltiplo entero de 2π es 0. Por lo tanto $e^{i(m-n)2\pi} = 1$ y $[e^{i(m-n)2\pi} - 1] = 0$; con lo que la integral, efectivamente, vale 0.

Postulado V

El valor medio de un observable físico G en un sistema descrito por una función de estado $G = \Psi(q,t)$ es

$$\langle G \rangle = \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau$$

Postulado VI

La evolución temporal de un sistema mecánico – cuántico (no perturbado) viene dado por

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad \text{para } \Psi(q_i, t)$$

Si la función de onda es independiente del tiempo

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)$$

Esto es simplemente decir que la función de onda está dada por la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U(x, y, z, t) \right] \Psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Usualmente se agrega otro postulado

Cuando se efectúan determinaciones para un gran número de partículas el valor medio \bar{A} o el valor esperado $\langle A \rangle$ de un observable se obtiene mediante la ecuación:

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2-48)$$

donde \hat{A} es el operador correspondiente al observable A . Si las funciones de onda están normalizadas, el denominador de la (2-48) es 1 y

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau \quad (2-49)$$

Problema:

2.10. Sabiendo que la función de onda para el estado 1s del átomo de hidrógeno es

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

y que la función potencial es

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Calcular el valor medio de la energía potencial del estado fundamental del átomo de hidrógeno

Solución:

El valor medio de la energía potencial surge de la expresión

$$\langle U \rangle = \int \Psi^* \hat{U} \Psi d\tau$$

Siendo la función potencial

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Como esta función está expresada por el radio vector y no por las coordenadas cartesianas, debemos pasar a coordenadas polares y

$$d\tau = r^2 \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, dr$$

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \int \Psi^* \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi dr = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{aligned}$$

como las dos últimas integrales valen 4π

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \int_0^\infty r e^{-2r/a_0} dr = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) 4\pi \left(\frac{a_0}{2} \right)^2 \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \end{aligned}$$

2 – 17.- Partícula en una caja unidimensional.

Uno de los ejemplos típicos donde se muestra que la energía de una partícula confinada en una región espacial y en movimiento está cuantizada, es el de la partícula en una caja. Si bien una partícula en una caja se puede mover en todas direcciones, para facilitar el estudio de cómo encontrar la función de onda que describe sus propiedades, se analiza el movimiento unidimensional. Es decir, se supone que la partícula se mueve a lo largo de un cierto eje x en un intervalo $0 \leq x \leq L$ comprendido por la longitud lateral de la caja. (Figura 2 –2)

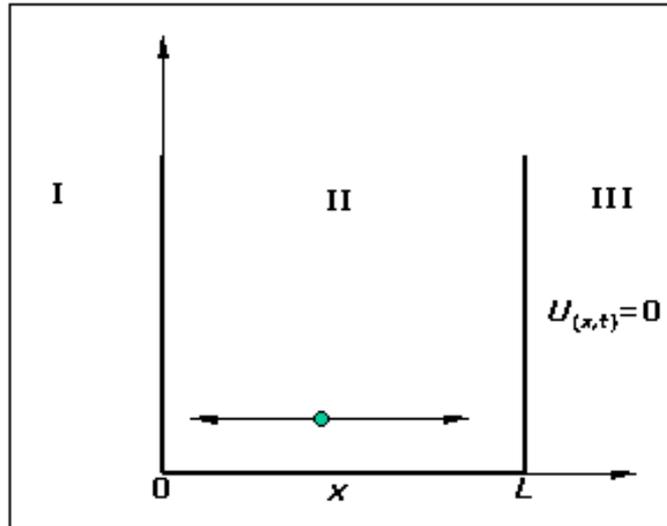


Figura 2 – 2. Representación del movimiento unidimensional de una partícula en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual

Las paredes de la caja se consideran perfectamente rígidas (indeformables) pero de espesor puntual. Las paredes laterales de la caja se consideran de altura infinita lo que hace que la partícula esté confinada (si la altura de la pared fuese finita, actuaría como “barrera de potencial” y podría ser atravesada por la partícula gracias al llamado *efecto túnel*). Se supone que no existen campos externos que actúen sobre la partícula. En consecuencia, el potencial en el interior de la caja es nulo en todos sus puntos.

El Postulado I establece que el estado físico de la partícula se define por una cierta función de onda $\Psi(x,y,z)$.

El Postulado II nos dice que una variable dinámica, por ejemplo la energía de la partícula, puede calcularse mediante una ecuación en la que un operador hermítico lineal opera sobre dicha variable. En nuestro caso se plantea la ecuación

$$\hat{H}\Psi_{(x)} = E_{(x)}\Psi_{(x)} \quad (2 - 50)$$

que hay que resolver.

Resolver analíticamente un sistema implica conocer las funciones de onda y las energías asociadas. Mientras que en la Mecánica Clásica se emplea para ello la ecuación de Hamilton $H = T + U$ la ecuación que se plantea es

$$H = T = \frac{p_x^2}{2m} \quad (U = 0 \text{ por las condiciones impuestas})$$

En Mecánica Cuántica, debemos reemplazar el momento lineal p_x por el *operador del momento lineal* \hat{p}_x

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)$$

de donde

$$\hat{p}_x^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)$$

y, debemos reemplazar H por el *operador hamiltoniano* \hat{H}

$$\hat{H} = \left(\frac{1}{2m} \right) \left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2-51)$$

Llevando esta expresión a la (2-50)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} = E_{(x)} \Psi_{(x)}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0 \quad (2-52)$$

Esta es una ecuación diferencial de segundo orden del tipo

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + c^2 f(x) = 0 \quad (2-53)$$

cuya solución general es del tipo

$$f(x) = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (2-54)$$

Para nuestro caso particular

$$\omega = \frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} \quad (2-55)$$

es solución de la función

$$\Psi_{(x)} = A \cos \omega x + B \sin \omega x \quad (2-56)$$

Sólo que queda por determinar los valores de las constantes A y B . Si bien ω surge de una tabla de integrales, los valores de A y B sólo se pueden hallar analizando los aspectos físicos del problema.

En el exterior de la caja (zonas I y III del gráfico de la Figura 2-2), la probabilidad de encontrar a la partícula es nula con lo que su energía (que es la cinética) es también nula y podemos escribir $\Psi_I = 0$ y $\Psi_{III} = 0$.

Una de las condiciones que debe cumplir la función de onda de buen comportamiento es de ser continua. Si el espesor de las paredes es puntual y en las caras exteriores de las paredes $\Psi = 0$ tendremos que, por esa condición de continuidad, en $x = 0$ y en $x = L$ la función de onda también vale cero. Explicitando el valor de ω dado por la (2-55)

$$\Psi_{(x)} = A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] + B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (2-57)$$

Esto implica que para $x = 0$

$$A \cos \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (2-58)$$

$$B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] = 0 \quad (2-59)$$

Siendo $\omega > 0$ y $\cos \omega x = 1$ para $x = 0$, la única posibilidad de que se cumpla la (2-58) es que $A = 0$. Si B fuese también cero, por la (2-17) sería $\Psi_{(x)} = 0$ para todos los valores de x . *Esto implicaría que la partícula no está en la caja.* Por lo tanto

$$\Psi_{(x)} = B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} x \right] \quad (2-60)$$

En el extremo L de la caja se debe cumplir la condición de continuidad

$$B \sin \left[\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L \right] = 0 \quad (2-61)$$

y como $B \neq 0$ el argumento del seno debe ser cero. Esta condición la cumple cualquier múltiplo entero de π . Por consiguiente

$$\frac{2\pi}{h} (2mE_{(x)})^{1/2} L = n\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-62)$$

La (2-62) nos dice que la energía de la partícula en movimiento *confinada* en la caja depende de n (n no puede ser cero pues $E_{(x)}$ sería cero, lo que implicaría que la partícula está en reposo). En general, para indicar esta dependencia, se sustituye $E_{(x)}$ por E_n en la (2-62). Elevando al cuadrado sus dos miembros y despejando E_n se obtiene

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-63)$$

que reemplazada en la (2-63) muestra que

$$\Psi_{(x)} = B \text{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-64)$$

Por último, resta calcular el valor de B . Como la función $\Psi_{(x)}$ debe ser normalizada, se tendrá que cumplir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{(x)}^2 dx = 1$$

Esto es

$$\int_0^L B^2 \text{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{L} x \right) dx = 1 \quad (2-65)$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int \text{sen}^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\text{sen} 2ax}{4a} + C$$

Resolviendo la integral (1-65) se encuentra que

$$B = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2}$$

de donde

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2-66)$$

De esta manera encontramos que una partícula *confinada* en movimiento tiene su energía cuantizada. Se puede demostrar que si la partícula es libre su energía no está cuantizada.

Los números cuánticos surgen así de la ecuación de Schrödinger e imponen restricciones a los valores permitidos de energía.

Ningún sistema físico real tiene una energía potencial tan simple como el considerado para la partícula en una caja, pero este modelo sirve de base para estudiar el comportamiento de ciertas partículas, como los electrones π de los dobles enlaces conjugados, tan frecuentes en los compuestos orgánicos o el movimiento traslacional de las moléculas de un gas.

Problemas

2.11. Para un electrón moviéndose en una caja unidimensional, la menor frecuencia observada en una transición es de $2,0 \times 10^{-14} \text{ Hz}$. Calcular la longitud de la caja.

Solución:

En este caso

$$h\nu = E_2 - E_1 = (2^2 - 1^2) \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Por lo tanto

$$a = \sqrt{\frac{3h}{8m\nu}} = \sqrt{\frac{3 \times 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}}{8 \times 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 2,0 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}}} = 1,168 \times 10^{-9} \text{ m} = 1,168 \text{ nm}$$

2.12. Calcular las separaciones de energía en joules, kilojoules por mol, electronvolt y centímetros recíprocos entre los niveles (a) $n = 3$ y $n = 1$, (b) $n = 7$ y $n = 6$ de un electrón en una caja de longitud $1,50 \text{ nm}$

Solución

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

$$\frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s.})^2}{8 \times (9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (1,50 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 2,678 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Los factores de conversión requeridos son

$$1 \text{ eV} = 1,609 \times 10^{-19} \text{ J}; \quad 1 \text{ cm}^{-1} = 1,986 \times 10^{-23} \text{ J}; \quad 1 \text{ eV} = 96485 \text{ kJ/mol}$$

$$(a) E_3 - E_1 = (9 - 1) \frac{h^2}{8m_e L^2} = 8(2,678 \times 10^{-20} J)$$

$$= 2,14 \times 10^{-19} J = 1,34 eV = 1,08 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 129 kJ \text{ mol}^{-1}$$

$$(b) E_7 - E_6 = (49 - 36) \frac{h^2}{8m_e L^2} = 13(2,678 \times 10^{-20} J)$$

$$= 3,48 \times 10^{-19} J = 2,17 eV = 1,75 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} = 210 kJ \text{ mol}^{-1}$$

2.13. La función de onda para el estado fundamental de una partícula en una caja unidimensional de longitud L es

$$\Psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Suponga que la caja tiene una longitud de $10,0 \text{ nm}$. Calcule la probabilidad de que la partícula se encuentre (a) entre $4,95 \leq x \leq 5,05$ (b) en la mitad derecha de la caja (c) entre $9,90 \leq x \leq 10,0$

Solución:

La probabilidad de encontrar a la partícula está vinculada al cuadrado de la función de onda. En nuestro caso

$$\Psi^2 = \frac{2}{L} \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

La probabilidad de encontrar a la partícula entre dos puntos a y b es

$$P(a, b) = \int_a^b \Psi^2 dx$$

$$= \frac{2}{L} \int_a^b \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \left(\frac{x}{L} - \frac{1}{2\pi} \text{sen} \frac{2\pi x}{L}\right) \Big|_a^b$$

$$= \frac{b-a}{L} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{2\pi b}{L} - \text{sen} \frac{2\pi a}{L}\right)$$

Siendo $L = 10,0 \text{ nm}$

$$(a) P_{(4,95;5,05)} = \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{(2\pi) \times 5,05}{10,0} - \text{sen} \frac{(2\pi) \times 4,95}{10,0} \right) = 0,020$$

$$(b) P_{(5,05;10,0)} = 0,5 \quad \text{Por simetría}$$

$$(c) P_{(9,90;10,0)} = \frac{0,10}{10,0} - \frac{1}{2\pi} \left(\text{sen} \frac{(2\pi) \times 10,0}{10,0} - \text{sen} \frac{(2\pi) \times 9,90}{10,0} \right) = 0,010 - 0,009993 = 7 \times 10^{-6}$$

2.14. Calcular los valores esperados de p y p^2 para un partícula en una caja unidimensional cuando se encuentra en el estado $n = 1$.

Solución:

La función de onda para la un partícula en la caja unidimensional cuando se encuentra en el estado $n = 1$ es

$$\Psi_1 = \left(\frac{2}{L} \right)^{1/2} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \quad \text{y} \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_0^L \Psi_1^* \hat{p} \Psi dx \\ &= \frac{2\hbar}{iL} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \frac{d}{dx} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \\ &= \frac{2\pi\hbar}{iL^2} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \cos \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx = 0 \end{aligned}$$

(El valor esperado es 0 debido que la partícula se mueve con la misma probabilidad hacia la derecha que hacia la izquierda)

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= -\frac{2\hbar^2}{L} \int_0^L \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) \frac{d^2}{dx^2} \text{sen} \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \int_0^L \text{sen}^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) dx \end{aligned}$$

Haciendo $\pi/L = a$

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \operatorname{sen} 2ax \right) \Big|_0^L \\ &= \left(\frac{2\hbar^2}{L} \right) \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \left(\frac{L}{2} \right) = \frac{\hbar^2}{4L^2} \end{aligned}$$

2-18.- Postulado de Born.

En 1926, Max Born sugirió una interpretación más amplia y muy significativa de la función propia Ψ que describe las propiedades dinámicas de una partícula. Su idea fue que, si la función propia es real, — o sea que no incluye $\sqrt{-1}$ — su cuadrado multiplicado por un pequeño elemento de volumen $dx dy dz$ es *proporcional* a la probabilidad de que la partícula esté presente en ese elemento. Según esto, la función propia proporciona información acerca de la *densidad de probabilidad* o distribución probabilística de la partícula.

Hemos visto que para que la función propia sea aceptable debe cumplir ciertas condiciones. Una de ellas es que tenga un *valor único* en cada instante ya que la probabilidad de que se encuentre en cada región solamente puede tener un único valor. Otra condición es que sea *finita* en todas las regiones del espacio, de lo contrario la ecuación de Schrödinger no sería aplicable. Además, la función debe ser *continua* y de *cuadrado integrable*.

Como las funciones propias suelen ser complejas — y el cuadrado de una función compleja suele ser también una expresión compleja — Born consideró que la probabilidad de encontrar a una partícula en un elemento de volumen $dx dy dz$ es *proporcional* a $\Psi\Psi^* dx dy dz$.

Sin embargo, es posible *normalizar* una función propia de manera que la probabilidad sea *igual* a $\Psi\Psi^* dx dy dz$.

Si Ψ es una función propia, multiplicándola por una constante k sigue siendo una función propia. Aplicando esto a la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}(a\Psi) = E(a\Psi)$$

De modo que para una ecuación de Schrödinger dada hay un conjunto infinito de funciones propias que la satisfacen y que solo difieren en factores numéricos. Es necesario saber, en particular, qué función propia ocasiona que $\Psi\Psi^* dx dy dz$ sea *igual* a la probabilidad de que la partícula se encuentre en el elemento de volumen $dx dy dz$. Para determinar esto se parte de la base que la probabilidad de encontrar a la partícula en *cualquier* sitio del espacio debe ser igual a la unidad. La integral sobre todo el espacio es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi \Psi^* dx dy dz = 1 \quad (2-67)$$

que se suele representar esquemáticamente

$$\int \Psi \Psi^* d\tau = 1 \quad (2-68)$$

Aquí $d\tau$ representa al elemento de volumen y se sobreentiende que la integración se efectúa sobre todo el espacio. La expresión (2-68) se conoce como *condición de normalización*.

Supongamos que se plantea la ecuación de Schrödinger para una cierta función propia φ y al integrar la (2-68) no se obtiene la unidad sino un cierto valor b .

$$\int \varphi \varphi^* d\tau = b \quad (2-69)$$

Por lo tanto, la función de onda requerirá ser ajustada para que la integral valga 1. Esto se logra dividiendo φ y φ^* por la raíz cuadrada de b y se obtiene

$$\int \frac{\varphi}{\sqrt{b}} \frac{\varphi^*}{\sqrt{b}} d\tau = 1 \quad (2-70)$$

La nueva función

$$\Psi = \frac{\varphi}{\sqrt{b}}$$

es tal que $\Psi \Psi^* d\tau$ es la probabilidad de encontrar a la partícula en el elemento de volumen $d\tau$. El proceso de ajuste se llama *normalización* y la función propia resultante es una *función propia normalizada*. Si el movimiento de la partícula estuviese restringido a una sola dirección, por ejemplo a lo largo de un cierto eje x , $\Psi \Psi^* dx$ da la probabilidad de encontrar a la misma en un intervalo entre x y $x + dx$.

De lo expuesto anteriormente se concluye que *los requisitos para que una función represente la densidad de probabilidad, es que sea una función de buen comportamiento, que al multiplicarla por su complejo conjugado se obtenga un valor real y que ese valor no sea negativo y que se normalice*.

Problemas.

Si para resolver un problema se necesita un conocimiento de un curso anterior, su desconocimiento no será importante. Si el conocimiento que se desconoce es de este curso, estará justificado el desconocerlo.

2.15. Normalice las siguientes funciones de onda: (a) $\sin(n\pi x/L)$ en el intervalo $0 \leq x \leq L$ (b) una constante en el rango $-L \leq x \leq L$ (c) $e^{-r/a}$ en el espacio tridimensional (un volumen elemental en las tres dimensiones puede expresarse $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$; con

$$0 \leq r < \infty ; 0 \leq \theta \leq \pi ; 0 \leq \phi \leq 2\pi.$$

Solución:

Se requiere $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ de modo que escribimos $\Psi = N\varphi$, debiendo hallar N para la función φ .

(a) La función es real, haciendo $\Psi^* \Psi = \Psi^2 = N^2 \varphi^2$

$$\int_0^L N^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{1}{2} N^2 \int_0^L \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{L} \right) dx = \frac{1}{2} N^2 \left(x - \frac{L}{2n\pi} \sin \frac{2n\pi x}{L} \right) \Big|_0^L$$

Para $x = 0$ la integral vale 0, para $x = L$, el segundo término del paréntesis se anula y la integral solo puede valer 1 si $N = (2/L)^{1/2}$

(b)
$$N^2 \int_{-L}^L c^2 dx = 2N^2 c^2 L$$

La integral valdrá 1 si

$$N = \frac{1}{c(2L)^{1/2}}$$

(c) Como $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$

(d)
$$N^2 \int_0^\infty e^{-2r/a} r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$= N^2 \left(\frac{a^3}{4} \right) \times (2) \times (2\pi)$$

Esta integral será igual a 1 si

$$N = \frac{1}{(\pi a^3)^{1/2}}$$

2.16. Un cierto sistema está descrito por el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right)$$

- (a) Aplique este operador a la función $Bze^{-z^2/2}$, demuestre que la función es función propia del hamiltoniano y determine el valor propio asociado.
- (b) Establezca qué valor debe tomar la constante B para que la función esté normalizada.
- (c) Calcule el valor esperado de z para el estado descrito por $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$

Solución

Para establecer si la función $Bze^{-z^2/2}$, es función propia del operador hamiltoniano basta comprobar que es de buen comportamiento y que $\hat{H}\varphi(z) = k\varphi(z)$, donde k es una constante.

Siendo $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$ es

$$\frac{d}{dz}\varphi(z) = B[e^{-z^2/2} - z^2e^{-z^2/2}] = Be^{-z^2/2}[1 - z^2] - \frac{d^2}{dz^2}\varphi(z) = 3Bze^{-z^2/2} - z^2Bze^{-z^2/2}$$

Al aplicar el hamiltoniano

$$-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 = 3Bze^{-z^2/2} - z^2Bze^{-z^2/2} + z^2Bze^{-z^2/2}$$

$$= 3Bze^{-z^2/2}$$

De modo que

$$\hat{H}\varphi(z) = 3\varphi(z)$$

De aquí se desprende que la función $\varphi(z)$ es función propia del operador \hat{H} con valor propio 3.

(b) La normalización requiere que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^* \varphi dz = 1$$

o sea

$$\int_{-\infty}^{\infty} B^2 z^2 e^{-z^2} dz = 1$$

De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

resulta

$$B^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 1$$

Por lo tanto

$$B = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4}$$

(c) Si el estado independiente del tiempo está descrito por la función de onda $Bze^{-z^2/2}$, entonces el valor esperado de z será:

$$\begin{aligned} \langle z \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} |\phi|^2 z dz = \int_{-\infty}^{\infty} B^2 z^3 e^{-z^2} dz = \\ &= \int_{-\infty}^0 B^2 z^3 e^{-z^2} dz + \int_0^{\infty} B^2 z^3 e^{-z^2} dz = 0 \end{aligned}$$

El valor medio igual a cero se debe a la simetría del operador hamiltoniano.

En cualquier serie de cálculos, los errores tienden a ocurrir en el extremo opuesto al extremo en el que usted empieza a verificar si existen errores.

2.17. ¿Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos para ser consideradas función de densidad de probabilidad?

- (a) xe^{-bx^2} ; con b un entero positivo y $x \geq 0$
- (b) $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b} x$ con b un entero positivo y $0 \leq x \leq b$
- (c) e^{-bx^2} con b un entero positivo y $x \geq 0$

Solución

Los requisitos para que una función represente la densidad de probabilidad es que esté normalizada, que al multiplicarla por su complejo conjugado se obtenga un valor real y que ese valor no sea negativo.

(a) La función $x e^{-bx^2}$ es real. Por lo que la función a integrar es $x^2 e^{-2bx^2}$. De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{(n+1)! / 2}{2a^{n/2}}$$

haciendo $a = 2b$

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-2bx^2} dx = \frac{3}{2(2b)^{3/2}}$$

Como solo con $b = \frac{\sqrt[3]{18}}{4} = 0,655$ (que no es un entero), la integral sería igual a 1, la función $x e^{-bx^2}$ no satisface los requisitos para representar la densidad de probabilidad.

(b) La función $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b} x$ es real. Por lo que la función a integrar es $\left(\frac{2}{b}\right) \text{sen}^2\left(\frac{\pi}{b} x\right)$. De la tabla de integrales encontramos que

$$\int \text{sen}^2 ax dx = \frac{x}{2} - \text{sen} \frac{2ax}{4a} + C$$

haciendo $\pi/b = a$

$$\frac{2}{b} \int_0^b \text{sen}^2\left(\frac{\pi}{b} x\right) dx = \frac{2}{b} \left[\frac{x}{2} - \text{sen} \frac{2\pi x / b}{4\pi / b} \Big|_0^b \right] = 1$$

(c) La función e^{-bx^2} es real. La función a integrar es e^{-2bx^2} . De la tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

haciendo $a = 2b$

$$\int_0^{\infty} e^{-2bx^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2b} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Siendo b un entero el resultado es distinto de 1, encontramos que la función no satisface los requisitos para representar la densidad de probabilidad.

2.18. Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos de una función de densidad de probabilidad

(a) $|\Psi|^2 = e^{iax}$; (b) $|\Psi|^2 = xe^{-bx^2}$; (c) $|\Psi|^2 = e^{-bx^2}$ (a y b son constantes positivas y distintas de π)

Solución

Los requisitos para que una función $|\Psi|^2$ sea función de densidad de probabilidad son

i) La función debe estar normalizada $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$

ii) La función debe ser real

iii) La función no puede ser negativa.

(a) No: e^{iax} no es una función real.

(b) No: xe^{-bx^2} , la función no puede ser negativa

No. e^{-bx^2} no está normalizada:

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

Siendo $b > 0$ y $b \neq \pi$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

2 –19.- Principio de correspondencia de Bohr.

Al representar gráficamente $\Psi = f(x)$ y $\Psi^2 = f(x)$ para la partícula en una caja analizada en la sección 2 –14, obtenemos distintas curvas sinusoidales según los valores de n (Figura 2 – 3).

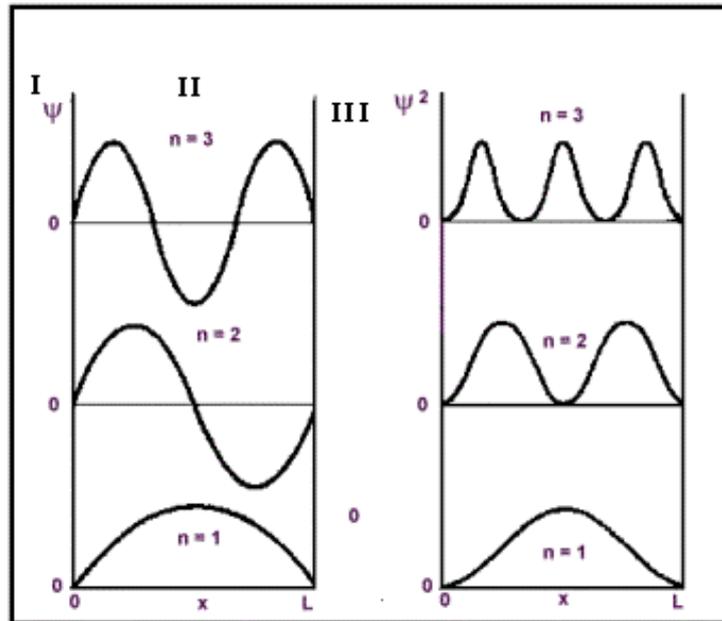


Figura 2 – 3. Representación de Ψ y Ψ^2 para algunos valores de n de una partícula moviéndose en una única dimensión en una caja de paredes rígidas, altura infinita y espesor puntual.

Si observamos la distribución de Ψ^2 en función de x para $n = 2$ observamos que la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto medio $L/2$ es nula, aunque tiene una probabilidad alta de encontrarse a ambos lados del punto medio. Esta situación puede enfocarse desde tres puntos de vista.

La partícula puede moverse de un lado a otro del punto medio *sin pasar nunca* a través del mismo. Esto resultaría sorprendente.

La partícula se halla “dispersa” en todo el espacio, siendo la densidad de la dispersión grande en ambos lados y exactamente igual a cero en el centro. La noción de partícula dispersa puede compararse con lo que observaríamos si le acoplamos una luz y una cámara fotográfica con un gran tiempo de exposición de su movimiento. Las densidades probabilísticas representan este promedio temporal.

El principio de incertidumbre nos dice que es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de un cuerpo que se mueve. Por lo tanto, si bien la curva que nos da la probabilidad toma — por una cuestión de continuidad — el valor cero en un punto dado, no establecemos la probabilidad en un punto sino solo la probabilidad de encontrar a la partícula en un intervalo que por más estrecho que sea, su valor no es nulo.

Analizando la ecuación (2 –63) encontramos que la energía de la partícula depende de n y que si $n = 0$ la función de onda es cero en todas partes y no podemos detectar la partícula (o está en reposo o no existe). La energía que tiene la partícula para $n = 1$ se denomina *energía del punto cero* o *energía del estado fundamental*. Este valor es

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2-71)$$

Para un nivel de energía E_n es

$$E_n = n^2 E_0 \quad (2-72)$$

Analicemos la diferencia de energía entre dos niveles consecutivos n y $n+1$

$$E_{n+2} - E_n = [(n+1)^2 - n^2] E_0 = (2n+1) E_0 \quad (2-73)$$

Sabiendo que $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, es

$$E_0 = \frac{5,49 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{mL^2}$$

Si la partícula es un electrón de masa $m_e = 0,9 \times 10^{-30} \text{ kg}$ y se mueve en una caja de $L = 10^{-10} \text{ m}$, que es del orden del tamaño de un átomo, entonces $E_0 = 5,5 \times 10^{-18} \text{ J}$. Este valor de energía se encuentra en la región de los rayos X de alta frecuencia. La diferencia entre los niveles $n=1$ y $n=2$ es $1,65 \times 10^{-17} \text{ J}$. Si la partícula cae del nivel $n=2$ al $n=1$ emitirá un fotón que puede ser en ese rango de frecuencias que puede ser detectado.

En cambio, si la partícula es una bolilla de masa $m = 10^{-3} \text{ kg}$ y $L = 1 \text{ cm}$. La energía del nivel fundamental es $E_0 = 5,49 \times 10^{-61} \text{ J}$. Supongamos que la bolilla se mueve con una velocidad de 1 cm/s . Entonces su energía cinética es $(10^{-3} \text{ kg} \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}^2)/2 = 5 \times 10^{-8} \text{ J}$. El número cuántico n será

$$n^2 = \frac{E_n}{E_0} = \frac{5 \times 10^{-8} \text{ J}}{5,49 \times 10^{-61} \text{ J}} \approx 10^{53}$$

de donde $n = 3 \times 10^{26}$. Para observar la cuantización de este sistema habría que distinguir entre una energía de $5 \times 10^{-8} \text{ J}$ y otra que difiere de $5 \times 10^{-8} \text{ J}$ en una magnitud del orden de 10^{-26} J . Dado que este grado de precisión es imposible de obtener experimentalmente, la cuantización de la energía de la bolilla es indetectable y es perfectamente válido estudiar su energía cinética según la Mecánica Clásica. Este ejemplo ilustra el llamado *principio de correspondencia* de Bohr que puede enunciarse:

En el límite de los números cuánticos altos, los resultados de la Mecánica Cuántica se aproximan a los de la Mecánica Clásica.

Siempre que tratamos con partículas *masivas*, como bolillas, pelotas de golf, etc., la Mecánica Cuántica se reduce a la Mecánica Clásica.

Si se observa el gráfico de la Figura 2-3, para $n=2$ se nota que en el punto $x = L/2 \Psi_1$ se anula, lo que implicaría que la probabilidad de encontrar a la partícula en ese *punto* es nula. La Mecánica Cuántica salva este inconveniente aplicando el *principio de incertidumbre*. Por lo tanto

Al hablar de probabilidad en Mecánica Cuántica nos referimos no a la de hallar a la partícula en un punto sino en un intervalo comprendido entre un punto x y otro $x + dx$.

Desde un punto de vista estrictamente teórico el principio de incertidumbre nos habla de una indeterminación en la posición Δx y una indeterminación en la cantidad de movimiento Δp vinculadas por la expresión $\Delta x \Delta p \geq h$. Si observamos el gráfico de la Figura 2 – 3, notaremos que para $n = 3$ hay dos puntos en los que el cuadrado de la función se hace cero. Para $n = 4$ habrá 3 puntos, para $n = 5$ habrá 4 puntos y así sucesivamente. De manera que, para un valor de n suficientemente alto, la indeterminación Δx debe considerarse igual a L , el ancho de la caja.

Problema

2.19. Considere una partícula con número cuántico n que se mueve en una caja unidimensional de longitud l (a) Determine la probabilidad de encontrar a la partícula en el cuarto izquierdo de la caja (b) ¿Para qué valor de n es máxima esta probabilidad? (c) ¿Cuál es el límite de dicha probabilidad cuando $n \rightarrow \infty$? (d) ¿Qué principio se ejemplifica en (c)?

Solución

La función de onda de la partícula en una caja unidimensional es

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L}x$$

En el cuarto izquierdo de la caja

$$0 \leq x \leq L/4$$

Por lo que la probabilidad de encontrarlo en esa longitud será

$$\begin{aligned} & \int_0^{L/4} \frac{2}{L} \text{sen}^2 \left(\frac{n\pi}{L}x \right) dx \\ &= \frac{2}{L} \left(\frac{x}{2} - \frac{L}{4n\pi} \text{sen} \frac{2n\pi x}{L} \right) \Bigg|_0^{L/4} \\ &= \frac{1}{4} - \frac{\text{sen} n\pi / 2}{2n\pi} \end{aligned}$$

La probabilidad depende del número cuántico n .

(b) Para encontrar el número cuántico para el cual la probabilidad es máxima, recurrimos a la siguiente tabla

n	Probabilidad
1	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}\pi/2}{2\pi} = \frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi}$
2	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}\pi}{4\pi} = \frac{1}{4}$
3	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}3\pi/2}{6\pi} = \frac{1}{4} + \frac{1}{6\pi}$ (Máximo)
4	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}2\pi}{8\pi} = \frac{1}{4}$
5	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}5\pi/2}{10\pi} = \frac{1}{4} - \frac{1}{10\pi}$
6	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}3\pi}{12\pi} = \frac{1}{4}$
7	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}7\pi/2}{14\pi} = \frac{1}{4} + \frac{1}{14\pi}$
8	$\frac{1}{4} - \frac{\text{sen}4\pi}{16\pi} = \frac{1}{4}$

(c) De los valores de la tabla anterior se deduce que los valores de la probabilidad oscilan por exceso y defecto aproximándose a $1/4$ cuando $n \rightarrow \infty$

(d) En el punto anterior queda ejemplificado el Principio de Correspondencia

2-20.- El efecto túnel.

Si en lugar de considerar una caja de paredes rígidas de altura infinita se hubiese considerado una caja de paredes de dimensiones finitas, la resolución de la ecuación que da la función de onda toma valores no nulos (aunque pequeños) fuera de la caja. Esto mismo sucede si se interpone en la trayectoria de la partícula una barrera.

Analizaremos un caso general en el que una partícula, que se desplaza en una determinada dirección, encuentra una pared finita o un campo de fuerzas que le imponen tener una energía potencial U_0 para atravesarlos. Obviamente, si la energía de la partícula es mayor que U_0 ella vencerá el impedimento. Pero si su energía es ligeramente menor, la Mecánica Cuántica nos sorprende con un resultado que es imposible según la Mecánica Clásica.

Consideremos una partícula de masa m que se mueve en la dirección $+x$ según el esquema de la Figura 2-4. Para atravesar esta “barrera de potencial” la partícula tendría que tener una energía potencial

$$U(x) \geq U(0) \quad \text{en } 0 \leq x \leq a$$

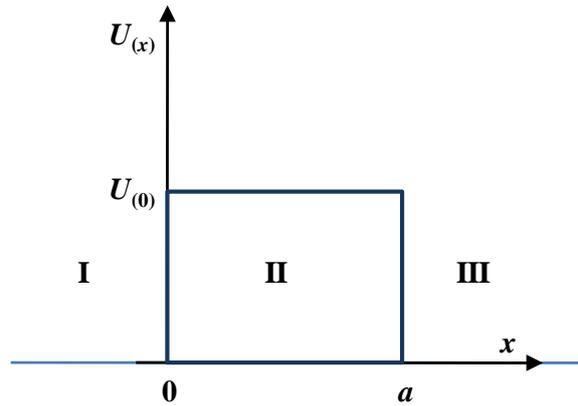


Figura 2 – 4. Barrera de energía potencial de magnitud (altura) $U_{(0)}$ y de espesor a .

Si la energía mecánica total de la partícula, E , es menor que $U_{(0)}$ la Mecánica Clásica nos dice que no podrá atravesar la región indicada con II en el diagrama, ni llegar a la región III. Por el contrario, considera que puede ser reflejada por la barrera y moverse en la zona I en la dirección $-x$.

Supongamos que en las regiones I y III la partícula se comporta como si estuviera en una caja unidimensional, en las que su energía potencial es cero. En esas regiones se cumplirá que

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m E_{(x)}}{h^2} \Psi_{(x)} = 0$$

Haciendo

$$\frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Podemos escribir

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} + \frac{2mE_{(x)}}{\hbar^2} \Psi_{(x)} = 0$$

Por comodidad, en vez de expresar las soluciones de la ecuación de Schrödinger como funciones del seno y del coseno, las expresaremos por su equivalente forma exponencial.

En la región I la función de onda Ψ_I toma la forma

$$\Psi_I = A e^{i\alpha x} + B e^{-i\alpha x} \quad (2-74)$$

y en la región III la función de onda Ψ_{III} toma la forma

$$\Psi_{III} = F e^{i\alpha x} + G e^{-i\alpha x} \quad (2-75)$$

En estas expresiones, A , B , F y G son constantes de integración y

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2-76)$$

En cambio, en la región II, si la energía E de la partícula es menor que $U_{(0)}$, la ecuación de Schrödinger tomaría la forma

$$\frac{\partial^2 \Psi_{(x)}}{\partial x^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (U_{(0)} - E) \Psi_{(x)} \quad (2-77)$$

cuya solución general es del tipo

$$\Psi_{II} = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x} \quad (2-78)$$

Aquí C y D son constantes de integración y

$$\beta = \frac{\sqrt{2m(U_{(0)} - E)}}{\hbar} \quad (2-79)$$

El exponente $[i\alpha x]$ de las ecuaciones (2-74) y (2-75) está indicando que la partícula se mueve en la dirección x mientras que el exponente $[-i\alpha x]$ indica que se mueve en sentido contrario.

Si analizamos las ecuaciones (2-74) y (2-78) en términos de comportamiento ondulatorio de la partícula, el coeficiente A expresa la amplitud de la onda incidente; B indica la amplitud de la onda reflejada y F la amplitud de la onda transmitida. Como en la región III la partícula se movería únicamente en la dirección $+x$, el coeficiente G debe ser cero.

Planteadas las ecuaciones que describen los posibles movimientos de la partícula, debe calcularse, aunque sea en forma aproximada, cuál es la probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial y cuál es la probabilidad relativa de que la partícula rebote.

La probabilidad relativa de que la partícula atraviese la barrera de potencial, está dada por el llamado coeficiente de transmisión T

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (2-80)$$

y la probabilidad relativa de reflexión está dada por el coeficiente de reflexión R

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} \quad (2-81)$$

Para comprobar que la penetración de la barrera es posible, — aún en el caso en que $E < U_{(0)}$ — debe probarse que $T > 0$.

Las condiciones limitantes imponen que la función que describe el comportamiento de la partícula sea continua y su primera derivada también lo sea. Por lo tanto, si en las regiones I y III la energía potencial es cero, en ambos límites de $x = 0$ y en ambos límites de $x = a$, la energía potencial es cero. De aquí se concluye que a ambos lados de cada cara de la barrera la función Ψ tiene el mismo valor.

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \quad (2 - 82)$$

$$\Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a) \quad (2 - 83)$$

$$\text{grad}\Psi_I(0) = \text{grad}\Psi_{II}(0) \quad (2 - 84)$$

$$\text{grad}\Psi_{II}(a) = \text{grad}\Psi_{III}(a) \quad (2 - 85)$$

De acuerdo con las condiciones limitantes

$$A + B = C + D \quad (2 - 86)$$

$$Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = Fe^{i\beta a} \quad (2 - 87)$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \quad (2 - 88)$$

$$\alpha Ce^{\alpha a} - \alpha De^{-\alpha a} = i\beta Fe^{i\beta a} \quad (2 - 89)$$

A partir de las relaciones (2 - 83), (2 - 85) y (2 - 87), se encuentra que para $x = a$

$$C = F \left(\frac{\beta + i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha - \beta)a} \quad (2 - 90)$$

$$D = F \left(\frac{\beta - i\alpha}{2\beta} \right) e^{(i\alpha + \beta)a} \quad (2 - 91)$$

y a partir de las relaciones (2 - 82), (2 - 84) y (2 - 84)

$$A + B = C + D \quad (2 - 92)$$

$$i\alpha(A - B) = \beta(C - D) \quad (2 - 93)$$

Eliminando B de estas dos últimas ecuaciones

$$A = \frac{1}{2i\alpha} [(\beta + i\alpha)C - (\beta - i\alpha)D] = F \frac{e^{i\alpha a}}{4i\alpha\beta} [(\beta + i\alpha)^2 e^{-\beta a} - (\beta - i\alpha)^2 e^{\beta a}] \quad (2 - 94)$$

Siendo $|A|^2 = A \times A^*$

$$\begin{aligned}
 |A|^2 &= |F|^2 \frac{1}{16\alpha^2\beta^2} \left[(\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{-2\beta a} + (\beta^2 + \alpha^2)^2 e^{2\beta a} - (\beta - i\alpha)^4 - (\beta + i\alpha)^4 \right] \\
 &= |F|^2 \frac{1}{16\alpha^2\beta^2} \left[(\alpha^2 + \beta^2)^2 (e^{\beta a} - e^{-\beta a})^2 + 16\alpha^2\beta^2 \right] \\
 &= |F|^2 \left[1 + \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \operatorname{senh}^2 \beta \alpha \right] \tag{2-95}
 \end{aligned}$$

Reemplazando α y β por sus valores

$$T = \left[1 + \frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh}^2 \left[\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \right] \right] \tag{2-96}$$

Para encontrar el coeficiente de reflexión R , se debe eliminar A de las ecuaciones (2-92) y (2-93). Para ello se multiplica la (2-92) por $i\alpha$ y se suma a la (2-93). Eliminada A se sustituyen C y D por los valores dados en las (2-90) y (2-91) y se obtiene B en función de α , β y F .

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{1}{2i\alpha} [-(\beta - i\alpha)C + (\beta + i\alpha)D] \\
 &= F \frac{e^{i\alpha a}}{4i\alpha\beta} \left[(\alpha^2 + \beta^2) e^{\beta a} - (\alpha^2 + \beta^2) e^{-\beta a} \right] \\
 &= F \frac{e^{i\alpha a}}{2i\alpha\beta} (\alpha^2 + \beta^2) \operatorname{senh} \beta \alpha \tag{2-97}
 \end{aligned}$$

Combinando este resultado con las ecuaciones (2-80) y (2-81)

$$R = T \frac{|B|^2}{|F|^2} = T \frac{(\alpha^2 + \beta^2)^2}{4\alpha^2\beta^2} \operatorname{senh}^2 \beta \alpha \tag{2-98}$$

Reemplazando en la (2-98) los valores de T , B y F y explicitando los valores de α y β

$$R = \frac{\frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh} \left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \right)}{1 + \frac{U_0^2}{4E(U_0 - E)} \operatorname{senh} \left(\frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} \right)} \tag{2-99}$$

El coeficiente de transmisión T que se explicita en la ecuación (2-96) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial atraviese esa zona. El coeficiente de reflexión dado en la ecuación (2-99) mide la probabilidad relativa de que una partícula que incida sobre la barrera de potencial rebote y se mueva hacia la dirección opuesta. Dado que la partícula o atraviesa la barrera o rebota, la suma de T y R debe ser igual a 1.

$$T + R = 1 \tag{2-100}$$

Observemos que en la (2 – 99) el denominador es mayor que el numerador, por lo que, si R es menor que 1, T es mayor que cero. Esto implica que — a pesar de que la energía de la partícula es menor que U_0 — hay una probabilidad no nula de que se encuentre entre 0 y a . A su vez, esto implicaría que la energía cinética de la partícula ¡es negativa! Este resultado está excluido de la Mecánica Clásica y, por lo tanto, carece de sentido físico. Esta es la razón por la cual no se puede observar experimentalmente a la partícula *dentro* de la zona en la que hay una barrera de potencial. Pero el resultado de que $T > 0$ nos dice que la partícula puede atravesar completamente la barrera y continuar moviéndose en la dirección $+x$.

Este fenómeno, se conoce como “efecto túnel” y así como su deducción mecánico-cuántica es aplicable a una sola partícula también lo es para un determinado número de partículas que inciden sobre una barrera de potencial. Para un conjunto de partículas cada una de ellas de masa m y energía mecánica total E que inciden sobre una barrera de potencial U_0 , el coeficiente de transmisión T de la ecuación (2 – 96) mide la fracción de las partículas incidentes que atraviesan la barrera.

El efecto túnel es un fenómeno que en la Mecánica Clásica no podría ocurrir pero que en términos cuánticos tiene una probabilidad no nula de ocurrencia.

Notemos que mientras que en la Mecánica Clásica no tiene sentido que E sea menor que U_0 , — ya que la energía cinética sería negativa,— en la Mecánica Cuántica se explica sobre la base del principio de incertidumbre ya que no se puede determinar simultáneamente y con exactitud la energía cinética y la potencial de una partícula en movimiento.

Si el espesor de la barrera es ancho, o si U_0 es mucho mayor que E o si la masa m de la partícula es relativamente grande, o cualquier combinación de esas características, los valores resultantes de α y β hacen que

$$\sinh \beta \alpha = \frac{1}{2} (e^{\beta \alpha} - e^{-\beta \alpha}) \approx \frac{e^{\beta \alpha}}{2}$$

En esos casos

$$T \approx \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

$$R \approx 1 - \frac{16E(U_0 - E)}{U_0^2} e^{-2a(\sqrt{2m(U_0 - E)})/\hbar}$$

En el límite de $a \rightarrow \infty$, $U_0 \rightarrow \infty$ o $m \rightarrow \infty$, o cualquier combinación de estos límites el coeficiente de transmisión $T \rightarrow 0$ y el coeficiente de reflexión $R \rightarrow 1$. Esto explica por qué a nivel de cuerpos macroscópicos y barreras de potencial altas no puede observarse el efecto túnel.



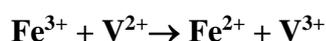
G. Gamov (1904 – 1968)

El desarrollo mecánico-cuántico del efecto túnel le permitió a Georgii Antónovich Gamov, en 1928, encontrar una explicación teórica al fenómeno de la desintegración α de ciertos nucleidos. Los nucleones están confinados en el núcleo debido a que su

energía no puede superar el potencial de interacción nuclear, por lo que los choques contra la barrera de potencial provocan su reflexión. Sin embargo una pequeñísima fracción de esos choques (alrededor de 1 de cada 10^{21}) es efectivo para que la partícula escape del núcleo. La desintegración α fue resuelta al mismo tiempo por Ronald Gurney y Edward Condon. A partir de entonces, se consideró que las partículas pueden introducirse en un túnel energético que incluso atraviese el mismo núcleo atómico, dotando de validez completa al modelo energético para cualquier aplicación del "efecto túnel".

Max Born, se dio cuenta de que el "efecto túnel" no se restringe únicamente a la Física nuclear, sino que provee un resultado general aplicable a un conjunto muy heterogéneo de sistemas que se rigen por la Mecánica Cuántica.

Hoy en día, mediante el efecto túnel se explican ciertas reacciones de oxidación reducción, por ejemplo, entre iones metálicos en solución. Una reacción redox entre estos iones es



que involucra la transferencia de un electrón del V^{2+} al Fe^{3+} . Se han hecho detallados estudios de esta reacción en solución que demuestran que en tal medio estos iones no se contactan directamente para la transferencia, sino que ella ocurre cuando tienen ligandos coordinados como las moléculas de agua. Cada electrón atraviesa una molécula de ligando a pesar de que su energía es menor que el potencial que encuentra.

Otro caso que se ha explicado mediante el efecto túnel es la inversión "tipo paraguas" que experimentan las moléculas de amoníaco.

El efecto túnel tiene aplicación práctica en los llamados "microscopios de barrido por efecto túnel" que permiten registrar los contornos submicroscópicos de las superficies de distintos materiales e incluso modificarlos.

2 – 21.- Microscopios de sonda de barrido por efecto túnel.

Un microscopio de sonda de barrido por efecto túnel, denominados generalmente "de efecto túnel" o en forma abreviada STM (por *Scanning Tunnelling Microscope*) es un dispositivo que permite detectar el contorno de la superficie de un material conductor a escala de los átomos fundamentado en el efecto túnel que hace una corriente de electrones al atravesar una barrera de potencial de un material no conductor de la electricidad.

El primero de estos microscopios fue inventado por Gerd Binning y Heinrich Roher⁸ quienes fueron galardonados con el Premio Nobel de Física 1986 por ese desarrollo.

⁸ G. Binning, H Roher, C. Gerber y E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 87.

A diferencia de los microscopios ópticos y de electrones, los STM permiten detectar detalles no sólo del área superficial de la muestra sino también de zonas perpendiculares a la superficie. Mientras que en la dimensión superficial su resolución es de unos $10 - 20 \text{ \AA}$, en la dirección perpendicular a la superficie, es del orden de 1 \AA .

El material cuya superficie se desea analizar debe ser conductor de la corriente eléctrica y su superficie se barre con una punta cónica metálica, generalmente de wolframio o de una aleación de Pt-Ir. Esta punta se trata para que esté perfectamente desoxidada y que sea lo más afilada posible siendo su forma ideal una en que en el extremo hay un solo átomo.

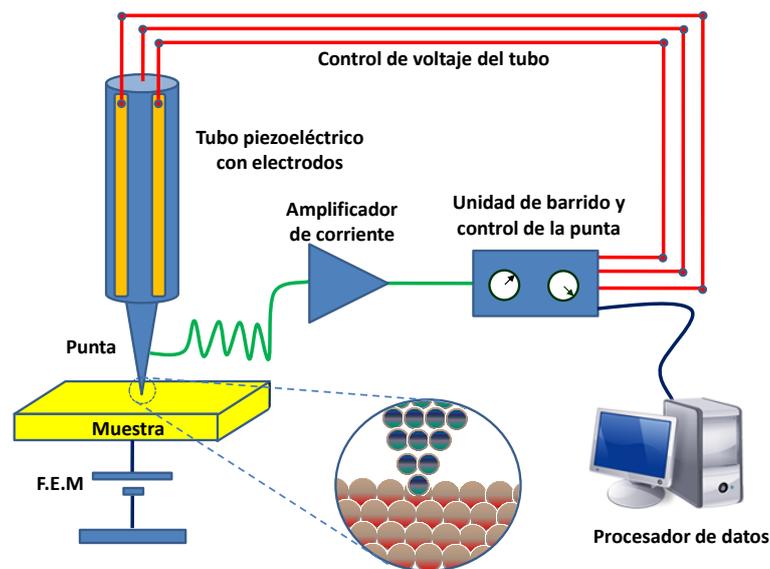


Figura 2 – 5. Esquema del funcionamiento de un microscopio de efecto túnel.

En el dispositivo, la punta se mantiene a una distancia d constante de la superficie del material a escanear. La constancia de la distancia d se mantiene aplicando una *corriente por efecto túnel* cuya intensidad, de unos pocos nanoamperes, está relacionada con la distancia d mediante una expresión

$$I = \Delta V e^{-Cd} \quad (2 - 101)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial y C una constante característica del metal de la punta. Dadas las irregularidades que presenta la superficie de cualquier conductor, la diferencia de potencial se regula mediante un dispositivo electrónico de modo que d permanezca constante. La ecuación (2 – 101) pone de manifiesto que la intensidad de la corriente por efecto túnel disminuye exponencialmente con la distancia de separación entre la punta y la muestra. Este descenso rápido de la intensidad con la distancia hace que la corriente por efecto túnel sea significativa solamente para separaciones muy pequeñas entre la muestra y la punta y es la responsable de la elevada resolución en la dirección z .

En algunos microscopios de sonda de barrido por efecto túnel, todavía en uso, el movimiento tridimensional de la punta es controlado por tres transductores piezoeléctricos dispuestos en una

matriz ortogonal tal y como se muestra en la Figura 2 – 6a. La longitud de cada uno de los transductores piezoeléctricos se puede variar por aplicación de una diferencia de potencial que genera una corriente continua a lo largo de toda su longitud, siendo así posible que la punta se desplace tridimensionalmente. Por cada voltio que varía la diferencia de potencial, el grado de contracción o expansión puede llegar a ser tan pequeño como 1 nm , dependiendo de la composición del material cerámico piezoeléctrico y de las dimensiones del transductor, y por ello proporciona una manera notablemente sensible de controlar la posición de la punta unida a su extremo.

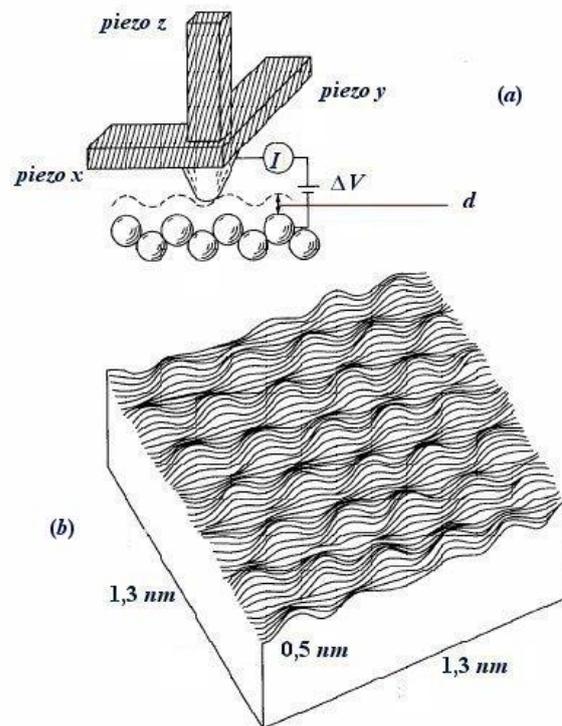


Figura 2 – 6. (a) Vista esquemática de la punta de un STM barriendo una muestra de grafito pirolítico en la dirección x . La línea discontinua representa la trayectoria de la punta sobre los átomos individuales de carbono que aparecen representados como círculos regulares. (b) Mapa de contorno de la superficie de la muestra.

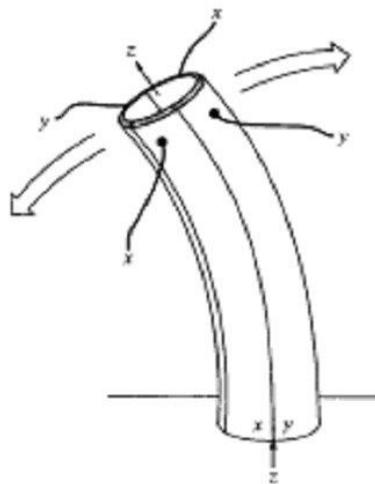


Figura 2 – 7. Elementos de barrido piezoeléctrico de diseño de tubo segmentado.

Los microscopios de barrido modernos no utilizan el diseño de trípode mostrado en la Figura 2 – 6(a), sino que están formados por un dispositivo piezoeléctrico que tiene forma de tubo hueco como el que se muestra en la Figura 2 – 7.

La superficie exterior del tubo tiene entre 6 y 12 *mm* de diámetro y entre 12 y 24 *mm* de longitud y está recubierta con una capa delgada de metal. Esta capa conductora se divide a su vez en cuatro segmentos iguales separados por unas bandas verticales que no están recubiertas de metal. La aplicación de potenciales a las tiras opuestas de metal produce una flexión del tubo en las direcciones *x* e *y* tal y como se indica. Igualmente, la aplicación de un potencial a lo largo del eje interior del cilindro produce con toda probabilidad un alargamiento o acercamiento del tubo en la dirección *z*. Por tanto, aplicando los potenciales adecuados se puede lograr desplazar en las tres dimensiones una punta situada en el centro de uno de los extremos del cilindro.

2 – 22.- El microscopio de fuerzas atómicas.

El microscopio de fuerzas atómicas, fue inventado en 1986⁹ y aventaja a los STM en que permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En estos microscopios, un dispositivo capaz de detectar fuerzas, formado por un conjunto de fleje y punta que se comporta como un cantilever¹⁰, es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. Al igual que en los STM, el movimiento de la punta, o a veces de la muestra, se logra mediante un tubo piezoeléctrico. Durante un barrido, se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta. Esto hace que la punta se mueva hacia arriba o hacia abajo según el contorno de la superficie que barre. Un detector electrónico proporciona la información topográfica en forma de imagen tridimensional.

La Figura 2 – 8 muestra el diseño corriente de un AFM. El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones *x*, *y* y *z* bajo la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La señal del detector del láser es entonces realimentada en el transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que este permanezca constante. En otras palabras, el sistema de control óptico es análogo al sistema de control de la corriente por efecto túnel en el STM.

⁹G. Binnig C F. Quate y C. Gerber *Phys Rev. Lett.* **1986.** 56. 930. Para un artículo de revisión sobre AFM, véase D. R. Louder y B. A. Parkinson. *Anal. Chem.* 1995, 67, 297^a. Para las descripciones de diversos instrumentos comerciales de AFM, véase A. Newman. *Anal Chem.*, 1996. 68. 267A.

¹⁰ Se denomina cantilever a aquella parte de un miembro estructural que se extiende más allá de su soporte y que en virtud de su rigidez es capaz de soportar cargas y resistir la presión lateral.

La eficacia del microscopio de fuerzas atómicas depende críticamente de las características de la punta y del fleje. En los primeros microscopios de AFM los flejes eran obtenidos por cortes mecánicos de láminas muy finas de metal y las puntas se fabricaban a partir de partículas de diamante pulverizadas. Las puntas se pegaban laboriosamente a los flejes. Hoy en día este método rudimentario se ha reemplazado por los métodos de producción en masa de semiconductores en los que los conjuntos punta/fleje se obtienen por ataques a obleas de silicio, óxido de silicio o nitruro de silicio. Los flejes y las puntas son muy delicados y pequeños generalmente de unas pocas decenas de micrómetros de longitud, menores de diez micrómetros de anchura y aproximadamente de un micrómetro de espesor. Las puntas son forma de pirámide o de cono tienen unos pocos micrómetros de altura.

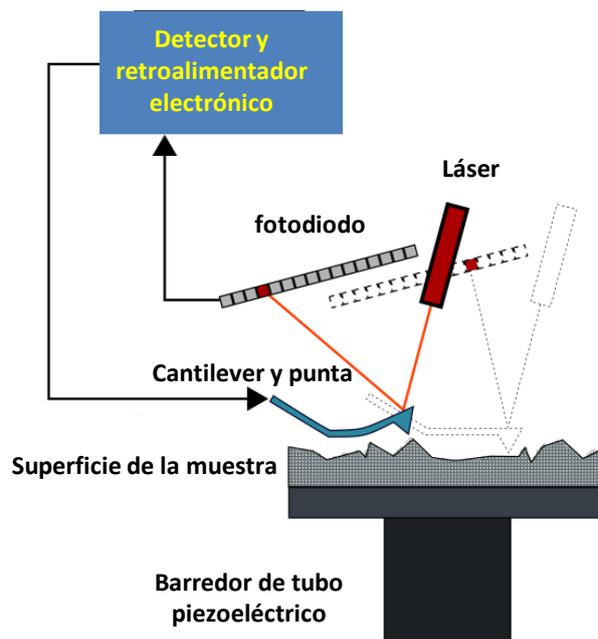


Figura 2 – 8. Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje. Típicamente, el sistema es tan sensible como $0,01 \text{ nm}$ con los barridos de la punta a la superficie de la muestra.

2 – 23.- Degeneración de los niveles de energía.

Si en vez de considerar el movimiento unidimensional de la partícula suponemos que la misma está en una caja poliédrica de lados a, b, c y que se puede mover en cualquier dirección del espacio, conviene ubicar el origen de un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales en un vértice e imponerle las siguientes restricciones a su energía potencial:

$$U(x, y, z) = 0 \quad \text{en la región} \quad \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases}$$

$$U = \infty \quad \text{en todo otro caso}$$

La solución de la ecuación de Schrödinger para este caso es

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

y la función de onda toma la forma

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc} \right)^{1/2} \text{sen} \left(n_x \pi \frac{x}{a} \right) \text{sen} \left(n_y \pi \frac{y}{b} \right) \text{sen} \left(n_z \pi \frac{z}{c} \right)$$

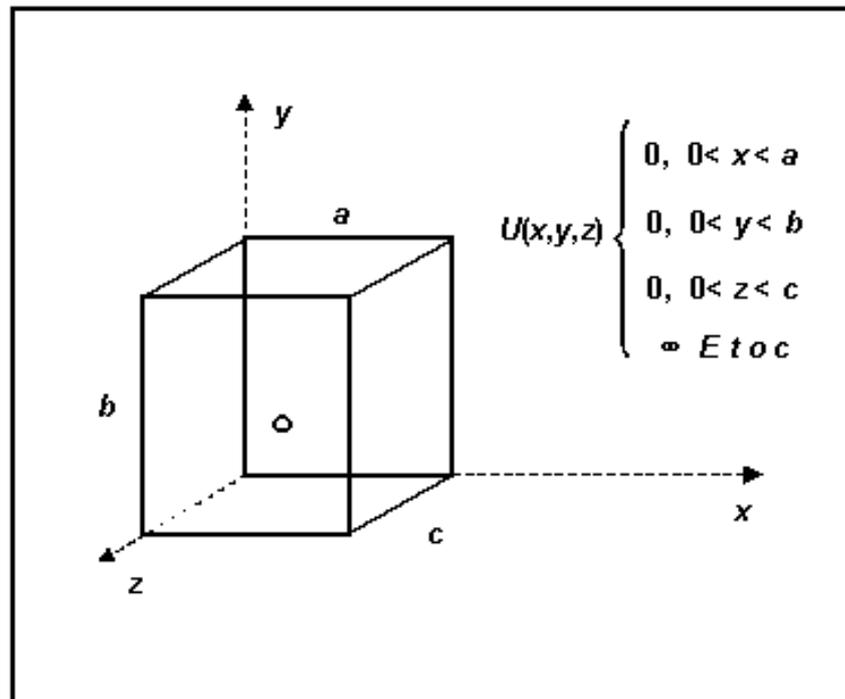


Figura 2 – 9. Partícula en una caja tridimensional

Si la caja es un cubo $a = b = c$, la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y la función de onda dependerá de los valores de n . Haciendo $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = k^2$ la energía toma la forma

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} k^2$$

Notemos que la energía sólo depende de k^2 . Esto significa que todos los estados correspondientes a los distintos valores de n que dan el mismo valor para k tienen la misma energía. Sin embargo, cuando se alteran los valores de los números cuánticos n sin cambiar el valor de k , la función de onda también cambia

$$\Psi_{2,1,1} \neq \Psi_{1,1,2} \neq \Psi_{1,2,1}$$

Problemas.

2.20. Encontrar las funciones de onda y las correspondientes energías para los estados estacionarios de una partícula en una caja de potencial tridimensional de lados a , b y c .

Solución:

Para una partícula en una caja tridimensional de lados a , b y c ., la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Se tratará de separar las variables expresando la función $\Psi(x, y, z)$ como

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

Sustituyendo la función $\Psi(x, y, z)$ en la ecuación de Schrödinger y dividiendo por $X(x)Y(y)Z(z)$ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} \right) = E$$

Como las coordenadas x , y , z son independientes entre sí, cada uno de los términos del primer miembro debe ser constante. Llamando a esas constantes E_x , E_y y E_z , el problema se reduce a tres problemas unidimensionales cuyas soluciones ya se han dado. Por lo tanto, la solución general es

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \operatorname{sen} \frac{n_x \pi x}{a} \operatorname{sen} \frac{n_y \pi y}{b} \operatorname{sen} \frac{n_z \pi z}{c}$$

con $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

$$y \quad E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

2.21. Considere una partícula de masa m en una caja cúbica con $U = 0$ en $0 \leq x, y, z \leq L$.

a) ¿Es $(1/\sqrt{2})(\Psi_{5,1,2} - \Psi_{3,3,3})$ una función propia de este sistema?

b) Estime la probabilidad de encontrar a la partícula en un volumen elemental $\Delta V = 10^{-3}V$ en el centro de la caja cuando el sistema se encuentra en su estado de más baja energía. Compare con el valor clásico de probabilidad: 0,001

Solución:

a) Sí, Dado que $\Psi_{5,1,1}$ y $\Psi_{3,3,3}$ son funciones propias que corresponden a estados degenerados ($5^2 + 1^2 + 1^2 = 3^2 + 3^2 + 3^2$), cualquier combinación lineal de ellas será también una función propia.

$$\hat{H}\Psi_1 = E_1\Psi_1 \quad \text{y} \quad \hat{H}\Psi_2 = E_2\Psi_2$$

$$E_1 = E_2 = E \quad \text{y} \quad \phi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$$

$$\text{Luego } \hat{H}\phi = c_1\hat{H}\Psi_1 + c_2\hat{H}\Psi_2 = c_1E_1\Psi_1 + c_2E_2\Psi_2 = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E\phi$$

b) En lugar de integrar podemos tomar directamente el valor de $\Psi^2\Delta V$ debido a que ΔV es lo suficientemente pequeño como para considerar que Ψ^2 es aproximadamente constante.

$$\Psi^2 = (\sqrt{2}/L)^6 \text{sen}^2(\pi/2)\text{sen}^2(\pi/2)\text{sen}^2(\pi/2) = 8/L^3$$

$$\Delta V = 0,001L^3$$

$$\Psi^2\Delta V = 0,008$$

Notamos que la probabilidad mecánico cuántica de encontrar a la partícula en el centro de la caja cúbica es 8 veces mayor que la probabilidad clásica (distribución uniforme).

2.22. Dado que la alteración de los valores de los números cuánticos n sin cambiar el valor de k , produce cambios en la función de onda, un cierto nivel de energía puede estar asociado con varias funciones de onda o estados dinámicos. Cuando sucede esto se dice que existe *degeneración* o que los autovalores están *degenerados*.

n_x	n_y	n_z	E ($8ma^2/h^2$)	<i>Degeneración</i> (g)
1	1	1	3	1
1	1	2	6	3
1	2	1	6	3
2	1	1	6	3
2	2	1	9	3
2	1	2	9	3
1	2	2	9	3

3	1	1	11	3
1	3	1	11	3
1	1	3	11	3
2	2	2	12	1
1	2	3	1	6
3	2	1	1	6
2	3	1	1	6
1	3	2	1	6
2	1	3	1	6
3	1	2	1	6

Figura 2 – 10. Tabla de niveles de energía y degeneración para una partícula en una caja cúbica.

El *orden de degeneración* de un nivel de energía, designado usualmente por g , es igual al número de funciones de onda diferentes (linealmente independientes o — lo que es lo mismo — que no sean combinación lineal unas de otras) que corresponden a un mismo autovalor.

En la tabla de la Figura 2 –10 se ilustran los primeros seis niveles de energía correspondientes a una partícula en movimiento en una caja cúbica.

En general, se asocia la mayor simetría de un sistema con una mayor degeneración

Hemos dicho en la Sección 2 – 9 que cuando dos operadores son conmutables, cualquier función propia para uno de ellos también es función propia para el otro. Por lo tanto si

$$i\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i ; i = 1, 2, \dots, n$$

habrá un conjunto de funciones

$$\Phi = \sum c_i \Psi_i \Rightarrow \hat{H} \Phi = E \Phi \quad \forall c_i \in \mathfrak{R}$$

Problema

2.23. Considere una partícula en una caja cúbica. ¿Cuál es la degeneración del nivel que tiene una energía que es 3 veces la del más bajo nivel?

Solución:

La energía de una partícula en una caja tridimensional está dada por

$$E(n) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Para la energía del nivel fundamental, E_{111} , podemos escribir

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

Como se requiere que la energía sea el triple

$$3E_{111} = \frac{9h^2}{8ma^2}$$

Por lo tanto, se deberá cumplir que

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 9$$

Esto lo satisfacen los siguientes números cuánticos (1,2,2) ; (2,1,2) y (2,2,1). Por lo tanto el nivel de degeneración es 3

2.24. Para una partícula en una caja cúbica de lado a : (a) ¿Cuántos estados tienen energías en el rango de 0 a $16h^2/8ma^2$? (b) ¿Cuántos niveles de energía caen en ese rango?

Solución:

En este caso, los niveles de energía están dados por

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

De esta expresión se deduce

(a) que el número de estados con energías en el rango de 0 a $16h^2/8ma^2$ es 17, y

(b) que corresponden a 6 niveles de energía.

n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración	n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración
1 1 1	3	1	3 1 1	11	
1 1 2	6	3	2 2 2	12	1
1 2 1	6		1 2 3	14	6
2 1 1	6		1 3 2	14	

1 2 2	9	3	2 1 3	14	
2 1 2	9		2 3 1	14	
2 2 1	9		3 1 2	14	
1 1 3	11	3	3 2 1	14	
1 3 1	11				

2.25. Para una partícula en una caja tridimensional de lados a , b y c con $a \neq b = c$, construya una tabla de n_x , n_y , n_z , las energías y las degeneraciones de los niveles con números cuánticos en el rango de 1 a 5 (Tomar $a^2/b^2 = 2$ y expresar sólo los primeros 25 estados).

Solución:

En este caso, los niveles de energía son $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + 2(n_y^2 + n_z^2))$

En el rango de números cuánticos de 1 a 5 existen 125 estados, los 25 primeros son

n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración	n_x, n_y, n_z	$\frac{E_{n_x, n_y, n_z}}{\frac{h^2}{8ma^2}}$	Degeneración
1 1 1	5	1	2 1 3	24	2
2 1 1	8	1	2 3 1	24	
1 1 2	11	2	3 2 2	25	1
1 2 1	11		4 1 2	26	2
3 1 1	13	1	4 2 1	26	
2 1 2	14	2	1 2 3	27	2
2 2 1	14		1 3 2	27	
1 2 2	17	1	3 1 3	29	3
3 1 2	19	2	3 3 1	29	
3 2 1	19		5 1 1	29	
2 2 2	20	2	2 2 3	30	2
4 1 1	20		2 3 2	30	
1 1 3	21	2			
1 3 1	21				

Nótese que en este caso además de degeneración debida a la simetría se producen casos de degeneración accidental (Véase cuando la energía vale $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{29h^2}{8ma^2}$).

2 –24.- Funciones de onda del oscilador armónico.

En la sección 2 –13 tratamos el problema del oscilador armónico y mediante la ecuación (2 –35) encontramos los valores E de energía que son soluciones de la ecuación de Schrödinger. A partir de esta ecuación se puede demostrar¹¹ que la función de onda Ψ toma la forma

$$\Psi_v(x) = N_v e^{-y^2/2} H_v(y) \quad (2 - 102)$$

En esta ecuación H_v es un polinomio de Hermite cuya expresión general es

$$H_v(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (2 - 103)$$

N_v es el factor de normalización que hace

$$\int \Psi(x)^* \Psi(x) dx = 1$$

$$N_v = \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} \quad (2 - 104)$$

$$\alpha \equiv 2\pi\nu \frac{m}{\hbar}$$

$$y = \alpha^{1/2} x$$

Las soluciones de un polinomio hermítico H_v para distintos valores de n son

$$H_0 = 1$$

$$H_1 = 2y$$

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

Todos los polinomios de Hermite de orden $n > 2$ se pueden expresar en términos de los dos polinomios anteriores $H_{n-2}(y)$ y $H_{n-1}(y)$, mediante la siguiente relación de recurrencia.

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1) H_{n-2}(y) \quad (2 - 105)$$

¹¹ Para un desarrollo más detallado ver Levine I. N. *Quantum Chemistry* 5th edition. Chapter 4.

Problema:

2.26. Utilizando las ecuaciones (2 – 102), (2 – 103) y (2 – 104) encontrar las funciones de onda de un oscilador armónico unidimensional para el estado fundamental y los primeros dos estados excitados.

Solución

Siendo $H_0 = 1$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{1}{2^0 0!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

$$= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2}$$

como $y = \alpha^{1/2}x$

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

Para el primer estado excitado

$$\Psi_1(x) = \left(\frac{1}{2^1 1!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y$$

$$= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} 2y$$

$$= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} 2\alpha^{1/2} x$$

$$= \left(\frac{\alpha}{4\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} (16\alpha^2)^{1/4} x$$

$$\Psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

Para el segundo estado excitado

$$\Psi_2(x) = \left(\frac{1}{2^2 2!} \right)^{1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} (4y^2 - 2)$$

$$\begin{aligned}
&= \left[4y \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} - 2 \left(\frac{1}{8} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} \\
&= \left[2y \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} \right] \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-y^2/2} \\
&= (2y - 1) (\alpha)^{1/4} e^{-y^2/2}
\end{aligned}$$

Como $y = \alpha^{1/2}x$

$$\Psi_2(x) = (\alpha)^{1/4} \alpha (2\alpha x^2 - 1) e^{-\alpha x^2/2}$$

2.27. Calcule la solución del polinomio de Hermite para $n = 4$ utilizando la (2 – 103) y verifique el valor obtenido mediante la fórmula de recurrencia (2 – 105)

Solución:

Los polinomios de Hermite responden a la expresión general

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$$

para $n = 4$ es

$$H_4(y) = (-1)^4 e^{y^2} \frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2}$$

Las derivadas de $\exp(-y^2)$ son

$$\frac{d}{dy} e^{-y^2} = -2ye^{-y^2}$$

$$\frac{d^2}{dy^2} e^{-y^2} = (4y^2 - 2)e^{-y^2}$$

$$\frac{d^3}{dy^3} e^{-y^2} = (-8y^3 + 12y)e^{-y^2}$$

$$\frac{d^4}{dy^4} e^{-y^2} = (16y^4 - 48y^2 + 12)e^{-y^2}$$

$$H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

La fórmula recursiva de los polinomios está dada por la ecuación (2 – 105)

$$H_n(y) = 2y H_{n-1}(y) - 2(n-1)H_{n-2}(y)$$

Siendo

$$H_2 = 4y^2 - 2$$

$$H_3 = 8y^3 - 12y$$

$$H_4(y) = 2y H_3(y) - 2(4-1)H_2(y)$$

$$= 2y(8y^3 - 12y) - 6(4y^2 - 2)$$

$$= 16y^4 - 48y^2 + 12$$

En el gráfico de la Figura 2 – 11 se representan las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico. La zona encerrada por la curva parabólica representa los valores permitidos de potencial.

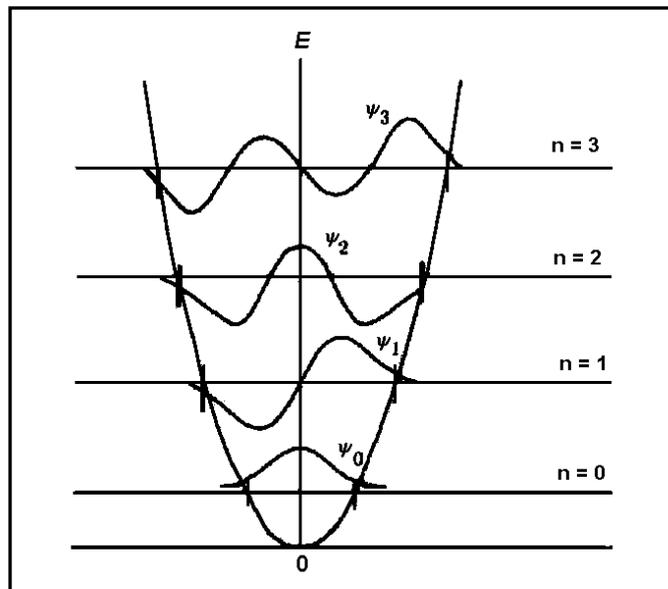


Figura 2 – 11. Representación gráfica de las funciones de onda correspondientes a los cuatro primeros niveles de energía del oscilador armónico.

Según la teoría clásica la partícula está constreñida a moverse dentro de los límites fijados por la parábola, para cada valor de energía. Sin embargo, para la Mecánica Cuántica existe una probabilidad de que esté en otras regiones, lo que se observa con las curvas de Ψ_n que atraviesan la superficie parabólica.

Problema:

2.28. Calcular la energía del punto cero de un oscilador armónico consistente en una partícula de masa $2,33 \times 10^{-26} \text{ kg}$ y constante de fuerza 155 N m^{-1} .

Solución:

La energía del oscilador armónico está dada por

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

ν_0 es $(1/2\pi) (k_h/m)^{1/2}$ y se llama *frecuencia natural* del oscilador armónico. En el estado fundamental $\nu = 0$ y

$$E_0 = \frac{1}{4\pi} h \left(\frac{k_h}{m} \right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4\pi} 6,626 \times 10^{-34} \left(\frac{155}{2,33 \times 10^{-26}} \right)^{1/2} \\ &= 4,30 \times 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

2 – 25.- Momento angular.

Hasta ahora hemos visto que la energía de una partícula confinada está cuantizada. Debemos explorar la posibilidad de que otras cantidades físicas también estén cuantizadas, es decir, restringidas a sólo ciertos valores para el sistema en que se encuentran. En la mayoría de los ejemplos que se estudian en Mecánica Cuántica el momentum y la energía son constantes de movimiento. Es razonable investigar si otras constantes de movimiento están cuantizadas o no. Como preparatorio consideraremos qué criterios se pueden usar para decidir a qué propiedades de un sistema se les puede asignar valores definidos en forma simultánea.

En la sección 2 –15 postulamos que si la función de estado Ψ es una función propia del operador \hat{A} con valor propio s , entonces una medida de la propiedad física A dará como resultado s . Si Ψ es simultáneamente una función propia de dos operadores \hat{A} y \hat{B} , esto es si $\hat{A}\Psi = s\Psi$ y $\hat{B}\Psi = w\Psi$, entonces le podemos asignar simultáneamente valores definidos a las cantidades físicas A y B .

Surge la siguiente pregunta: ¿Cuándo le será posible a Ψ ser simultáneamente una función propia de dos operadores diferentes? Para responderla se deben probar los siguientes dos teoremas. Primero, una condición necesaria para la existencia de un conjunto completo de autofunciones simultáneas es que los operadores conmuten entre sí. Recíprocamente, si \hat{A} y \hat{B} son dos operadores correspondientes a cantidades físicas que conmutan, existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias tanto de \hat{A} como de \hat{B} . Esto es, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ entonces Ψ puede ser tanto función propia de \hat{A} como de \hat{B} .

Problema:

2.29. Sabiendo que el operador \hat{x} es $x \cdot$ y que $[\partial/\partial x, x]=1$ use las propiedades de los conmutadores para encontrar (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$ (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$ para un sistema de una partícula en tres dimensiones

Solución:

(a) como $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[\hat{x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

de acuerdo con la propiedad

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i} \left[\hat{x}, \frac{\partial}{\partial x} \right] = -\frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial x}, \hat{x} \right] = -\frac{\hbar}{i}$$

(b) Usando la propiedad

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x] \hat{p}_x + \hat{p}_x [\hat{x}, \hat{p}_x] = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) + \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x}$$

Dado que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, la función de estado no puede ser simultáneamente una función propia de \hat{x} y de \hat{p}_x . Consecuentemente no podemos asignar simultáneamente valores definidos a x y a p . En otras palabras

Es imposible determinar con exactitud y en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento de una partícula en movimiento.

Se puede demostrar que \hat{x} y \hat{H} no conmutan. Por lo tanto, no se le pueden asignar valores definidos simultáneos a la posición y a la energía de una partícula en movimiento. Un estado estacionario, caracterizado por una energía definida, muestra un *rango* de valores de x , la probabilidad de observar varios valores de x está dada por el postulado de Born.

Si una función de estado no es función propia de un operador \hat{A} , al medir la propiedad A en distintos sistemas encontraremos resultados diferentes. Muchas veces queremos tener alguna medida de la dispersión en el conjunto de valores observados. Si $\langle A \rangle$ es el promedio de esos valores, la desviación de cada medida respecto del promedio es $A_i - \langle A \rangle$. Si promediásemos todas las desviaciones, el resultado sería 0 ya que se cancelarían las desviaciones negativas con las positivas. En consecuencia, para hacer positivas todas las desviaciones las elevamos al cuadrado. El promedio de los cuadrados de las desviaciones se llama la *varianza de A*. En Estadística la varianza se simboliza mediante σ_A^2 . En cambio, en Mecánica Cuántica se la simboliza con $(\Delta A)^2$.

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (A - \langle A \rangle)^2 \Psi d\tau$$

donde se ha usado la expresión (2 – 49) para el valor medio. Esta definición es equivalente a

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2 - 106)$$

La raíz cuadrada positiva de la varianza se llama *desviación estándar* [σ_A o ΔA]. La desviación estándar es el medidor de dispersión más ampliamente utilizado y se lo toma como una medida de la “incertidumbre” en la propiedad A .

Para el producto de las desviaciones estándar de dos propiedades de un sistema mecánico cuántico cuya función de estado es Ψ , se puede demostrar que

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{A}, \hat{B}] \Psi d\tau \right| \quad (2 - 107)$$

Si \hat{A} y \hat{B} conmutan la integral vale cero, entonces tanto ΔA como ΔB pueden ser cero.

Problema:

2.30. Para una partícula que se mueve en una dirección x habrá una indeterminación Δx en el valor de x y una indeterminación Δp_x en el valor de p_x . Sea Ψ la función de onda asociada al movimiento de la partícula, exprese $\Delta x \Delta p_x$ en función de la constante de Planck

Solución

Aplicando la (2 – 79) a las indeterminaciones de x y de p_x

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* [\hat{x}, \hat{p}_x] \Psi d\tau \right|$$

De acuerdo con lo que encontramos en el problema 14

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \frac{\hbar}{i}$$

y

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \left| \int \Psi^* \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \Psi d\tau \right|$$

como $|z w| = |z| |w|$ y $-1/i = i$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} |\hbar| \left| \int \Psi^* i \Psi d\tau \right|$$

Para las funciones de onda normalizadas la integral $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Esta es la expresión cuantitativa del *principio de incertidumbre de Heisenberg*

Consideremos una partícula en movimiento de masa m . Si emplazamos un sistema de coordenadas cartesianas adecuado podemos llamar r al vector que va desde el origen de coordenadas hasta la posición instantánea del centro de masa de la partícula. Indicando con \check{i} , \check{j} y \check{k} a los respectivos versores según los ejes x , y , z el radio vector queda determinado por

$$r = \check{i} x + \check{j} y + \check{k} z$$

donde x , y y z son las coordenadas del centro de masa de la partícula en un instante dado. Esas coordenadas son funciones del tiempo. Definiendo el vector velocidad v como la derivada temporal del vector posición tendremos

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{i} \frac{dx}{dt} + \mathbf{j} \frac{dy}{dt} + \mathbf{k} \frac{dz}{dt}$$

Las componentes del vector velocidad según los tres ejes son

$$v_x = dx/dt \quad v_y = dy/dt \quad v_z = dz/dt$$

El momento angular de una partícula se define por el producto vectorial

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

\vec{p} es la cantidad de movimiento mv . El valor del momento angular surge de resolver el determinante

$$L = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

de aquí se obtiene

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

Se puede demostrar que el momento angular está cuantizado, es decir, sólo puede tener valores discretos.

Reemplazando p_x , p_y y p_z por los respectivos operadores, obtenemos las expresiones de los operadores de momento angular en las tres dimensiones

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Calculando los conmutadores de los tres pares de operadores del momento angular se obtiene

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

Utilizando los operadores del momento angular según las tres direcciones se puede construir un operador para el cuadrado del módulo del momento angular

$$\hat{L}^2 = |\hat{L}^2| = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

A partir de esta definición se demuestra que

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \mathbf{0}$$

En el Apéndice D se transforman las componentes del vector momento angular a coordenadas polares

Problema:

2.31. Evaluar el conmutador de \hat{L}^2 con la componente del momento angular según el eje z .

Solución:

Siendo $\hat{L}^2 = |\hat{L}^2| = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ es

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \end{aligned}$$

como

$$\begin{aligned} [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] &= \mathbf{0} \\ [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] \\ &= [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] \\ &= -i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y \end{aligned}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Recordemos que cuando dos operadores \hat{a} y \hat{b} conmutan

$$[\hat{a}, \hat{b}] = 0$$

Existe un conjunto completo de autofunciones comunes a ambos

$$\exists \{\Phi_i\} / \hat{a}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad ; \quad \hat{b}\Phi_j = \chi_j \Phi_j$$

Esta propiedad permite establecer simultáneamente valores definidos de las propiedades a y b .

Puesto que \hat{L}^2 conmuta con cada uno de sus componentes, podemos especificar valores definidos para L^2 y para *una* cualquiera de sus componentes. El hecho de que ninguna pareja de componentes de L conmutan entre sí, impide que se pueda especificar más de una componente en forma simultánea

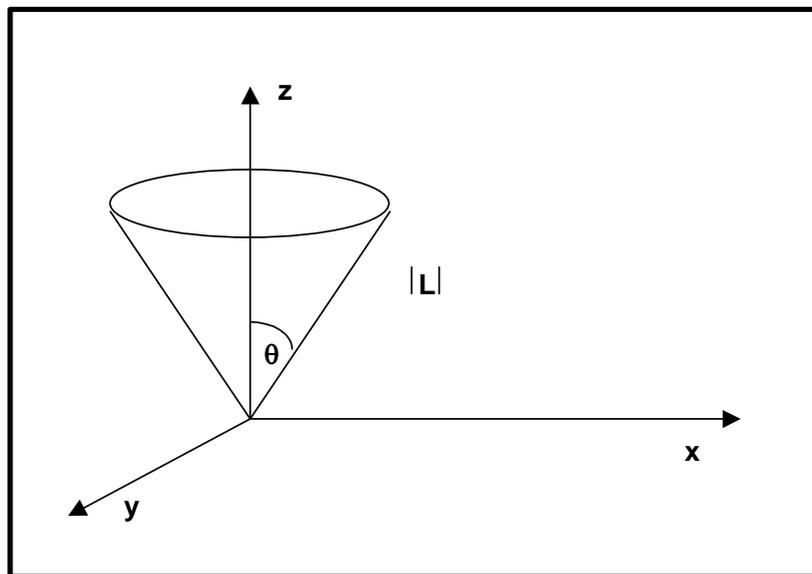


Figura 2 – 12. Representación gráfica del momento angular

Mientras que en Mecánica Clásica, cuando el momento angular se conserva cada una de las tres componentes tiene un valor definido, en Mecánica Cuántica no existe un momento angular que se pueda conocer completamente ya que para conocerlo con exactitud se deberían determinar *simultáneamente* los valores de sus tres componentes. Si conocemos L_z lo más que podemos saber de L_x y L_y es que están dentro de las indeterminaciones ΔL_x y ΔL_y que satisfacen la relación de indeterminación $\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} \hbar L_z$. Esta relación es similar a las relaciones de indeterminación para

la posición y la cantidad de movimiento Como sólo podemos conocer $|L|$ y L_z no queda otra opción que imaginar al vector como realizando un movimiento de precesión alrededor del eje z formando un cierto ángulo. La representación gráfica de \hat{L} en un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales nos muestra que el vector momento angular está en algún lugar del cono de ángulo θ (Figura 2 –12)

Hay evidencia experimental que el momento angular, además de su limitación en módulo, está restringido en cuanto a su dirección. Esta situación se denomina *cuantización espacial*. Esto significa que el ángulo que forma L con el eje z (Figura 2 – 12) no es arbitrario sino que los valores de la componente L_z están cuantizados y dados por una expresión del tipo

$$L_z = m_\ell \hbar$$

Para cada valor del momento angular hay $2\ell + 1$ valores de m_ℓ o sea $2\ell + 1$ orientaciones diferentes de L . La cantidad $g = 2\ell + 1$ se denomina *degeneración espacial* del estado del momento angular. Se puede probar que esa degeneración del momento angular es consecuencia de la simetría esférica del movimiento bajo la acción de una fuerza central.

2 – 26.- Momento angular y números cuánticos.

En la Mecánica Cuántica se encuentran varios ejemplos en los que hay un momento angular:

Una molécula en rotación tiene momento angular

Un electrón orbital puede tener momento angular

Los electrones y ciertos núcleos tienen momento angular intrínseco (espín).

Hemos visto que cuando dos operadores conmutan hay un conjunto de funciones propias comunes. Los pares

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_s] = 0 \quad s \equiv x, y, z$$

sí conmutan. De aquí que, para una partícula simple, se puedan encontrar los valores propios y las funciones propias de \hat{L}^2 y de \hat{L}_s . Que ambos operadores conmuten, implica que cualquier función propia de uno es también función propia del otro. Sea $Y(\theta, \varphi)$ una función propia del operador \hat{L}_z . Entonces

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = b Y(\theta, \varphi)$$

Como los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z conmutan

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = c Y(\theta, \varphi)$$

donde la función $Y(\theta, \varphi)$ está expresada en coordenadas polares¹². En estas expresiones deben hallarse los valores propios b y c . Resolviendo¹³ se encuentra

$$b = m\hbar m = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2-108)$$

$$c = \ell(\ell+1)\hbar^2 \quad \ell = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2-109)$$

m recibe el nombre de *número cuántico magnético* y ℓ es el *número cuántico del momento angular*.

Para hallar la relación entre m y ℓ se transforma la función $Y(\theta, \varphi)$ en el producto de dos funciones, una que es sólo función de θ y la otra que es sólo función de φ

$$Y(\theta, \varphi) = S(\theta) \cdot T(\varphi) \quad (2-110)$$

Resolviendo se encuentra que

$$T_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (2-111)$$

encontrándose que el valor absoluto de m no puede superar el de ℓ

$$|m| \leq \ell$$

de donde

$$m = -\ell, -\ell+1, -\ell+2, \dots, 0, 1, \dots, \ell \quad (2-112)$$

Esto es, los valores del número cuántico magnético no sólo están cuantificados sino que están restringidos por los del número cuántico angular pudiendo variar entre $-\ell$ y ℓ incluyendo el cero. Resolviendo la (2-82) se encuentra

$$S_{\ell, m}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos \theta)$$

en la que la función P para un cierto valor del número ℓ y una cierta coordenada w es

$$P_{\ell}^{|m|}(w) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} (1-w^2)^{|m|/2} \frac{d^{\ell+|m|}}{dw^{\ell+|m|}} (w^2-1)^{\ell} \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

¹² Se puede demostrar que mientras que en coordenadas cartesianas el momento angular es función de tres variables (x, y, z) en coordenadas polares es función de dos (θ y φ).

¹³ Para una deducción completa, ver Levine, Sección 5.3.

Las funciones $P_\ell^{|m|}(w)$ se conocen como *funciones asociadas de Legendre*. Algunos de sus valores son

$$P_0^0(w) = 1$$

$$P_1^0(w) = w$$

$$P_1^1(w) = (1 - w^2)^{1/2}$$

$$P_2^0(w) = \frac{1}{2}(3w^2 - 1)$$

y reemplazando las expresiones de $T_m(\varphi)$ y de $S_{\ell,m}(\theta)$ en la función $Y(\theta, \varphi)$ (2 - 85)

$$Y_{m,\ell}(\theta, \varphi) = \left[\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!} \right]^{1/2} P_\ell^{|m|}(\cos \theta) e^{-im\varphi} \quad (2 - 113)$$

En definitiva: Los autovalores y las autofunciones de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z se pueden determinar y se encuentra que para una partícula simple cuya función de onda asociada es ψ

$$\hat{L}^2 \psi = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \psi \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z \psi = m\hbar \psi \quad m = -\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

Por lo tanto, los valores permitidos del cuadrado de la magnitud del momento angular están dados por $\ell(\ell + 1)\hbar^2$ y la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell + 1)]^{1/2}\hbar$. La magnitud de la componente z del momento angular es $|m|\hbar$. El valor máximo de \hat{L}_z será $\ell\hbar$ si lo elevamos al cuadrado obtenemos $\hat{L}_z^2 = \ell^2\hbar^2$. Este valor es indudablemente menor que $\hat{L}^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$. Esta diferencia es la que establece la indeterminación en los valores de las otras componentes del momento angular.

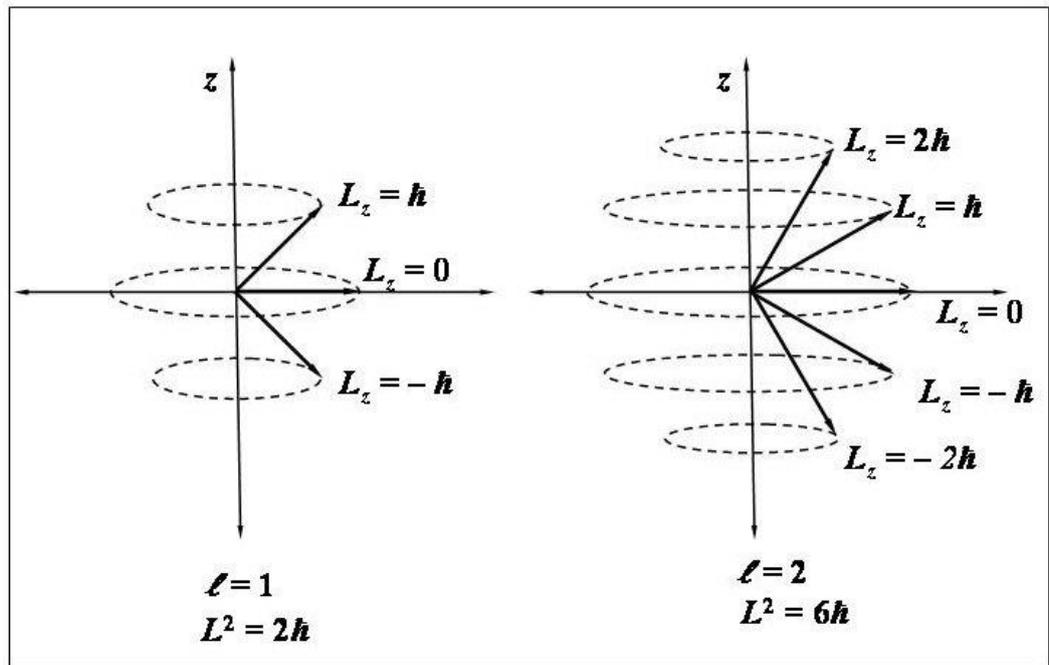


Figura 2 – 13. Orientaciones posibles del momento angular para $\ell = 1$ y para $\ell = 2$

En la Figura 2 – 13 se representan las orientaciones posibles del vector momento angular para $\ell = 1$ y para $\ell = 2$. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos hay una degeneración de $2\ell + 1$, ya que para toda magnitud del vector momento angular, hay $2\ell + 1$ valores de m .

Problemas.

2.32. Calcular los valores posibles de los ángulos que forme el vector \mathbf{L} con el eje z cuando el número cuántico azimutal $\ell = 2$

Solución:

Cuando $\ell = 2$; $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$

Siendo $L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2$ es $|L| = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$

$$|L_z| = m_\ell \hbar$$

Los valores posibles serán

$$\ell = 2, m_\ell = 2: \quad \cos \theta = \frac{2\hbar}{\sqrt{6}\hbar} = 0,816; \quad \theta = 35,2^\circ$$

$$\ell = 2, m_\ell = 1: \quad \cos \theta = \frac{\hbar}{\sqrt{6}\hbar} = 0,408; \quad \theta = 65,9^\circ$$

$$l = 2, m_l = 0 : \theta = 90^\circ$$

$$l = 2, m_l = -1 : \theta = (180^\circ - 65,9^\circ) = 114^\circ$$

$$l = 2, m_l = -2 : ; \theta = (180^\circ - 35,2^\circ) = 144,8^\circ$$

2.33. Expresar los operadores del momento angular según las tres coordenadas cartesianas en función de las coordenadas polares

Solución:

El operador del momento angular según la coordenada x es

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial z} - r \cos \theta \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Reemplazando $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ por los respectivos valores obtenidos en el Problema

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen} \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - r \cos \theta \left(\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right]$$

$$\hat{L}_x = i\hbar \left[\operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \phi \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

Obtenemos también

$$\hat{L}_y = i\hbar \left[\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \phi \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \text{ y } \hat{L}_z = i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y y \hat{L}_z y sumándolos, encontramos el operador \hat{L}^2 . El resultado es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

Observamos que mientras los operadores de momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas, son sólo función de las coordenadas polares θ y ϕ .

2 – 27.- El Campo de fuerzas central.

Se dice que un campo de fuerzas es central cuando las fuerzas que actúan sobre las distintas partículas que en él se encuentran dependen de la distancia de cada una de ellas a un punto.

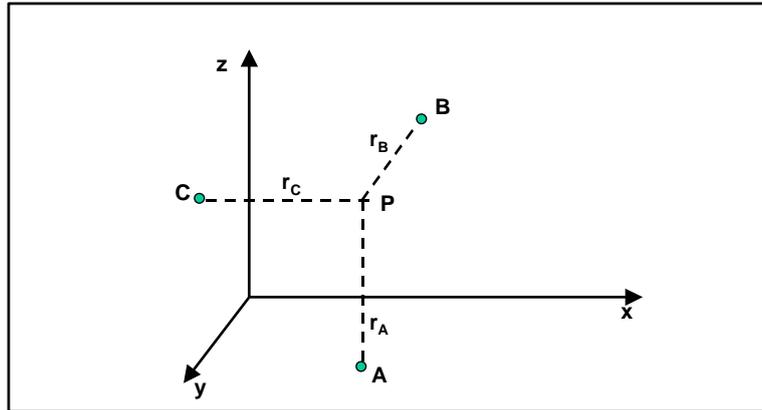


Figura 2 –14. Representación de tres partículas en un campo de fuerzas central generado en el punto P .

Sean A , B , y C tres partículas en un campo de fuerzas central generado en un punto P (Figura 2 – 14) La energía potencial de cada una de ellas en ese campo será $U_i = U(r_i)$

La fuerza que actúa sobre cada una de estas partículas será

$$\vec{F}_i = - \left[\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \right] = -\nabla U$$

2 – 28.- El problema de dos cuerpos.

En Mecánica Clásica, la energía de un sistema de dos masas puntuales m_1 y m_2 tiene la forma

$$E = \frac{1}{2m_1} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En la cual x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 son, respectivamente, las coordenadas de las masas m_1 y m_2 . Reemplazando los momentos lineales por los operadores mecánico-cuánticos correspondientes, obtenemos el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

En general, la energía potencial no se puede separar en términos que incluyan sólo ciertos conjuntos de las seis coordenadas cartesianas ya que también depende de las coordenadas internas del sistema. Así, por ejemplo, si se tiene una molécula diatómica en un campo de fuerzas central habrá una energía potencial de la molécula en su conjunto respecto del campo y una energía potencial de un átomo respecto del otro en la molécula.

Para simplificar el problema de dos cuerpos en un campo de fuerzas central, se establecen las coordenadas del *centro de masa* de ambos. Las coordenadas del centro de masa X , Y , Z se determinan mediante la condición de que *la suma de los momentos de masa respecto del centro de masa del conjunto se anule para cada eje*. Esto es

$$m_1(x_2 - X) + m_2(x_2 - X) = 0$$

$$m_1(y_1 - Y) + m_2(y_2 - Y) = 0$$

$$m_1(z_2 - Z) + m_2(z_2 - Z) = 0$$

De estas ecuaciones se obtiene

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}$$

$$Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$$

Las diferencias

$$x_2 - x_1 = x, y_2 - y_1 = y, z_2 - z_1 = z$$

se llaman *coordenadas internas o relativas*.

Expresado en términos de las coordenadas del centro de masa del sistema y de las coordenadas relativas, el hamiltoniano para el sistema de dos cuerpos será

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \quad (2-114)$$

donde μ es la masa reducida del sistema dada por

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Haciendo $m_1 + m_2 = M$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_M^2}{2M} + \left[\frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + U(x, y, z) \right] \quad (2-115)$$

El primer término del segundo miembro se refiere al operador de la energía cinética debido al movimiento de ambas partículas en conjunto, mientras que el primer término del corchete se refiere al movimiento relativo de una partícula respecto a la otra. Si el sistema fuera un átomo de hidrógeno, el primer término se refiere al desplazamiento del átomo en su conjunto y el segundo al movimiento relativo del electrón respecto del protón.

2 – 29.- La ecuación de onda para el movimiento interno.

La transformación (2 –114) ha separado el hamiltoniano en dos grupos de términos, el primero que depende de X, Y, Z y el segundo que depende de x, y, z . Mediante la separación de variables se puede escribir

$$\Psi_{\text{TOTAL}} = \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) \cdot \Psi(x, y, z) \quad (2-116)$$

$$E_{\text{TOTAL}} = E_{\text{TRASLACIONAL}} + E \quad (2-117)$$

Y se obtienen dos ecuaciones independientes:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z) = E_{\text{TRASLACIONAL}} \Psi_{\text{TRASLACIONAL}}(X, Y, Z)$$

y

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z) \Psi = E \Psi \quad (2-118)$$

La función de onda $\Psi_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la función de onda de una partícula libre de masa $m_1 + m_2$ cuyo centro de masa se mueve respecto de un cierto punto que se toma como origen de coordenadas de un sistema de referencia. En correspondencia, $E_{\text{TRASLACIONAL}}$ es la energía traslacional del sistema total. Este movimiento no tiene un interés particular y podemos ignorarlo. En cambio, interesa $\Psi = \Psi(x, y, z)$ ya que proporciona una descripción de los movimientos internos del sistema y E es la energía que corresponde a estos movimientos internos. Si por ejemplo, el sistema es un átomo de hidrógeno, no interesa en particular su movimiento de traslación sino los movimientos relativos del electrón y el protón.

Para cualquier sistema, siempre se pueden separar las coordenadas del centro de masa, descontar la energía asociada con éste y considerar sólo las coordenadas internas.

Es conveniente ahora transformar la ecuación (2 –118) en coordenadas esféricas. Por analogía con el átomo de hidrógeno, tomaremos como centro las coordenadas de m_1 de modo que m_2 estará en una cierta posición r, θ, ϕ (ver Figura 2 –15). Las ecuaciones de transformación son

$$x = r \text{ sen } \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2 - 119)$$

$$y = r \text{ sen } \theta \text{ sen } \phi \quad \text{o bien } \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2 - 120)$$

$$z = r \cos \theta \quad \text{tg } \phi = \frac{y}{x} \quad (2 - 121)$$

Sobre esta base, la (2 –118) en coordenadas polares toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{ sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen } \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{ sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r, \theta, \phi) = E\Psi \quad (2 - 122)$$

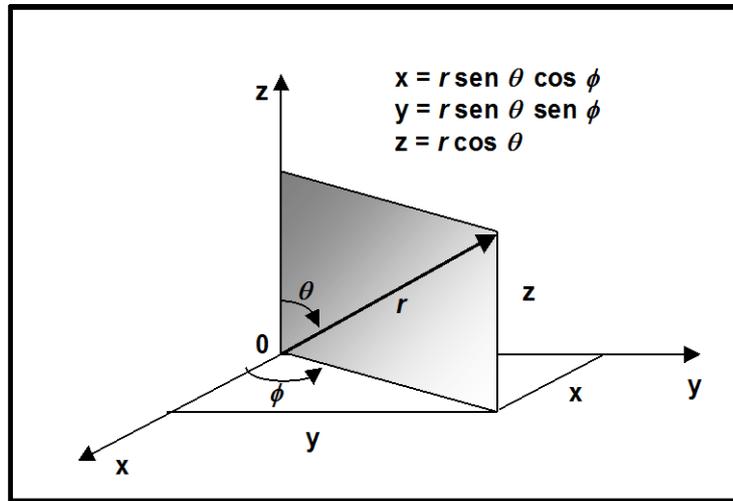


Figura 2 – 15. Coordenadas polares

De acuerdo con la forma que toma la energía potencial, esta ecuación es aplicable a un cierto número de sistemas.

La expresión en coordenadas esféricas de un elemento de volumen $d\tau$ es

$$d\tau = r^2 \text{ sen } \theta \, d\theta \, d\phi \, dr \quad (2 - 123)$$

Si se va a cubrir todo el espacio de coordenadas, los límites de integración serán

$$0 \leq \theta \leq \pi \quad 0 \leq \phi \leq 2\pi \quad 0 \leq r < \infty$$

Problema

2.34. Sabiendo que al realizar la transformación de coordenadas cartesianas a polares

$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$; $y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi$; $z = r \cos \theta$; $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ y $\operatorname{tg} \phi = y/x$ expresar $\partial/\partial x$; $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en función de r , θ y ϕ

Solución:

Siendo $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ es

$$2r \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = 2x = 2r \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)_{y,z} = \operatorname{sen} \theta \cos \phi$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)_{x,z} = \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_{x,y} = \cos \theta$$

A partir de $z = r \cos \theta$

$$-\operatorname{sen} \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\cos \theta \cos \phi}{r}$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\cos \theta \operatorname{sen} \phi}{r} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)_{x,y} = -\frac{\operatorname{sen} \theta}{r}$$

A partir de $\operatorname{tg} \phi = y/x$

$$\sec^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{y,z} = -\frac{y}{x^2}$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\text{sen } \phi}{r \text{ sen } \theta}$$

Análogamente

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos \phi}{r \text{ sen } \theta} \text{ y } \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0$$

Como $x = f(r, \theta, \phi)$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Reemplazando $\partial r/\partial x$; $\partial \theta/\partial x$ y $\partial \phi/\partial x$ por los valores obtenidos anteriormente

$$\frac{\partial}{\partial x} = \text{sen } \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\text{sen } \phi}{r \text{ sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Como

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial y} \text{ y } \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

Resulta

$$\frac{\partial}{\partial y} = \text{sen } \theta \text{ sen } \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \text{ sen } \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \text{ sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen } \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

2-30.- El rotor rígido.

Analicemos el caso de una molécula diatómica. Esta puede considerarse como dos partículas de masas m_1 y m_2 que se mantienen a distancias fijas r_1 y r_2 del centro de masa del sistema en la que la distancia que las separa es $r = r_1 + r_2$. Ya hemos visto en la sección anterior que se puede separar el hamiltoniano en dos grupos de términos. El movimiento de traslación se refiere a las dos partículas en conjunto y como el rotor es rígido, la distancia entre ellas es invariable con lo que las partículas solo pueden rotar una respecto de la otra. Si prescindimos del movimiento traslacional del conjunto sólo nos queda analizar el movimiento interno. En este aspecto, el rotor rígido solo posee energía

cinética ya que su energía potencial es nula (en caso contrario las partículas se moverían una respecto de la otra variando la distancia que las separa, con lo cual no sería rígido).

El momento angular de un cuerpo que tiene un momento de inercia I y una velocidad angular ω es

$$L = I \omega \quad (2 - 124)$$

y su energía cinética de rotación es

$$T = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (2 - 125)$$

Como en la rotación libre la energía potencial es cero, la energía total es igual a la energía cinética. Combinando las dos ecuaciones anteriores se tiene

$$E = T = \frac{L^2}{2I} \quad (2 - 126)$$

Esto es en términos de la Mecánica Clásica. Para obtener los valores de momento angular para el sistema, en Mecánica Cuántica, primero se transforma L^2 en su operador y luego se escribe la ecuación (2 -122) para una función de onda $Y(\theta, \phi)$ ya que r es constante e igual a r_0 .

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right] = E Y(\theta, \phi) \quad (2 - 127)$$

Si se elige un sistema de coordenadas tal que su origen coincida con el centro de masa del sistema formado por las dos partículas, el momento de inercia I será $m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$ que se puede expresar como $I = \mu r_0^2$, y la (2 -127) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right] = E Y \quad (2 - 128)$$

Como al expresar la (2 -126) en términos de Mecánica Cuántica se obtiene

$$\hat{H} = \hat{T} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

se encuentra que el operador para el cuadrado del momento angular total es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (2 - 129)$$

y que

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu r_0^2} \hat{L}^2 \quad (2-130)$$

Obsérvese en la ecuación (2-128) que la energía E debe ser un múltiplo de $\hbar^2 / 2I$, por lo que se escribe

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad (2-131)$$

J es un parámetro adimensional, llamado *número cuántico rotacional* que puede tomar los valores

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2-132)$$

Es conveniente observar que cuando $J = 0$, la energía es cero. No hay energía del punto cero para la rotación.

Hasta aquí se ha considerado el rotor rígido de *dos* cuerpos, para el cual el momento de inercia es $I = \mu r_0^2$. Para un sistema de n cuerpos el momento de inercia toma la forma

$$\sum_{i=2}^n n_i r_i^2 \quad (2-133)$$

Para moléculas diatómicas héteronucleares se pueden estudiar los espectros de microondas (que expresan las rotaciones moleculares) como si fueran rotores rígidos.

2.35. Calcular el momento de inercia y la energía para el primer estado rotatorio sobre el nivel fundamental $J=1$ para:

H₂ en la cual $r_0 = 0,746 \times 10^{-10} m$

O₂ en la cual $r_0 = 1,208 \times 10^{-10} m$

Las masas de los átomos se dan en tablas.

Solución:

Los niveles de energía están dados por la ecuación

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

donde I es el momento de inercia y es igual a

$$I = \mu r_0^2 \text{ con } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Se puede considerar, en primera aproximación, que una molécula diatómica se comporta como un rotor rígido en el que m_1 y m_2 son las masas de los núcleos y r_0 la distancia de equilibrio entre los mismos.

Para $J = 1$

a)

$$\mu_H = \frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{1,6712 \times 10^{-27} \text{ kg}}{2} = 8,356 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = 8,356 \times 10^{-26} \text{ kg} \times (0,746 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 4,650 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$E_1 = \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{2 \times 4,650 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2} = 2,39 \times 10^{-23} \text{ J}$$

b) $\mu_O = \frac{m_O m_O}{m_O + m_O} = \frac{m_O}{2} = \frac{2,674 \times 10^{-26} \text{ kg}}{2} = 1,337 \times 10^{-26} \text{ kg}$

$$I = 1,337 \times 10^{-26} \text{ kg} \times (1,208 \times 10^{-10} \text{ m})^2 = 1,951 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$$

$$E_1 = \frac{1 \times (1+1) \times 1,1121 \times 10^{-68} \text{ J}^2 \text{ s}^2}{2 \times 1,951 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2} = 0,570 \times 10^{-22} \text{ J}$$

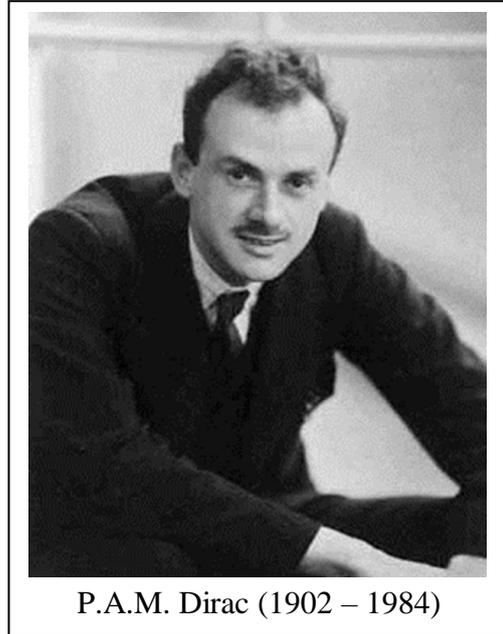
Los problemas complejos tienen soluciones erróneas sencillas y fáciles de comprender

2 – 31.- Interpretación vectorial de las funciones de onda.

La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial, lineal, homogénea de segundo orden cuyas soluciones tienen, entre otras propiedades, una muy importante: la de superposición. Si Ψ_1 y Ψ_2 son dos soluciones de la ecuación, y a_1 y a_2 son constantes arbitrarias (generalmente complejas), entonces $a_1 \Psi_1 + a_2 \Psi_2$ es también solución de la ecuación de Schrödinger. De manera más general $\sum a_i \Psi_i$ también será solución de la ecuación. Esto se conoce como “principio de superposición” y significa que los estados energéticos posibles de una partícula pueden adicionarse convenientemente para producir nuevos estados. De esta manera, las funciones de estado de una partícula se comportan de manera análoga los vectores, ya que los vectores pueden adicionarse para generar

nuevos vectores. Pero, los vectores que se pueden usar para representar las funciones de onda deben definirse en un espacio complejo de infinitas dimensiones. Si bien es imposible visualizar vectores más allá de un espacio real tridimensional, muchas de las características geométricas de los vectores tridimensionales reales pueden trasladarse a espacios complejos de cualquier dimensión.

El físico inglés Paul Adrien Marie Dirac introdujo una notación y una terminología para representar a los vectores que describen los diversos estados cuánticos de una partícula. Sean A, B, C, \dots los diversos estados cuánticos estacionarios en los que se puede encontrar una partícula y $\Psi_A, \Psi_B, \Psi_C, \dots$, las funciones de onda que los describen, los vectores que los representan se indican con $|A\rangle, |B\rangle, |C\rangle, \dots$, que son llamados “vectores ket” o, simplemente kets. Dado que estos vectores se definen en un espacio vectorial complejo, se hace matemáticamente necesario introducir un segundo conjunto de vectores $\langle A|, \langle B|, \langle C|, \dots$, que se llaman “vectores bra” o, simplemente, bras. Los vectores bra y ket forman un conjunto dual. El ket $|A\rangle$ y el bra $\langle A|$ son igualmente capaces de representar el estado A . El vector bra $\langle A|$, es el *complejo conjugado transpuesto* (o *adjunto*) del vector ket $|A\rangle$, y viceversa. Esto se suele representar



$$\langle A|^\dagger = |A\rangle \text{ y } |A\rangle^\dagger = \langle A|$$

El producto escalar de un bra $\langle A|$ y un ket $|B\rangle$, se representa mediante $\langle A|B\rangle$. En general, de manera similar al producto escalar de dos complejos conjugados que no sean puramente imaginarios (o puramente reales)

$$\langle A|B\rangle \neq \langle B|A\rangle$$

Ejemplo:

13.37. Supongamos que el estado estacionario de una partícula se describe mediante la función de onda

$$\Psi_A(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{-i\varphi}$$

donde $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ define la configuración espacial. El vector ket $|A\rangle$ representa a Ψ_A tal como lo acabamos de escribir, mientras que el vector bra $\langle A|$ representa el complejo conjugado $\Psi_A^*(\varphi) = (2\pi)^{-1/2} e^{i\varphi}$. El cuadrado del módulo del vector $|A\rangle$ o del vector $\langle A|$ estará dado por el producto escalar

$$\langle A|A\rangle = \int_0^{2\pi} \Psi^* \Psi d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} e^{-i\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi = 1$$

Cualquier vector $|A\rangle$ cuando se superpone a sí mismo produce un vector que define el mismo estado cuántico A . Esto contrasta con la Mecánica Clásica, en donde la superposición puede producir un estado diferente. Por ejemplo, la superposición de un modo vibracional sobre sí mismo produce un nuevo estado vibracional de amplitud mayor. Esta propiedad de los vectores bra y ket implica que lo que especifica su estado es su dirección y no su magnitud.

Los vectores bra y ket cuyos valores son cero en un punto del espacio considerado, implican que la función de onda es nula en ese espacio y, por lo tanto, no representan ningún estado. Esto es equivalente en Mecánica Clásica a establecer que la partícula está en reposo.

Es muy frecuente encontrar expresiones en que el complejo conjugado de una función Ψ_i multiplica al resultado de aplicar un operador a otra función Ψ_j . Las expresiones integrales aplicables a estados estacionarios en las que figuran tales productos se representan mediante

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d\tau = \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle$$

donde \hat{A} es un operador mecánico cuántico cualquiera.

Ejemplo

2.37. Hemos visto que el valor medio \bar{A} de un observable se obtiene mediante la ecuación (2 – 48). Empleando la notación de Dirac se puede escribir

$$\bar{A} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Referencias bibliográficas,

Bohm D., (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Dirac, P. A. M., (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.

Kemble, E. C., (1958): *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.

Levine, I. N., (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.

Pauling, L – Bright Wilson Jr, E., (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Szabo, A – Ostlund, N.S., (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Questionario

- 2 – 1 ¿Qué establece el principio de la relatividad de Galileo?
- 2 – 2 ¿Cuál es la función de Lagrange para un sistema de partículas?
- 2 – 3 ¿Qué expresión tienen las ecuaciones canónicas de Hamilton?
- 2 – 4 ¿A qué se llama operador matemático?
- 2 – 5 ¿Cuál es la expresión matemática del operador hamiltoniano? ¿Qué magnitudes representa?
- 2 – 6 ¿En qué casos un operador matemático se dice hermítico?
- 2 – 7 ¿Qué valores puede tomar la energía de una partícula moviéndose en una caja unidimensional en ausencia de efectos exteriores?
- 2 – 8 ¿Qué establece el postulado de Max Born de 1926?
- 2 – 9 Enuncie el Principio de correspondencia de Bohr.
- 2 – 10 ¿En Mecánica Cuántica, qué particularidad presenta el momento angular de una partícula en movimiento?
- 2 – 11 ¿Cuándo un campo de fuerzas se dice "central"?
- 2 – 12 ¿Cuál es la expresión matemática que da la energía de un rotor rígido?

Ejercicios y problemas

2 – 1. En un oscilador armónico simple se conectan dos puntos de masas m_1 y m_2 mediante un resorte que obedece la ley de Hooke, según la cual la fuerza recuperadora F viene dada por

$$F = -k(R - R_e)$$

Expresión en la que k es la constante de fuerza. R es la separación instantánea de las masas y R_e es la separación de equilibrio.

(a) muestre que la energía vibracional total puede escribirse

$$E_{vib} = \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dR}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$$

siendo μ la masa reducida.

2 – 2. Evalúe los conmutadores (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$

2 – 3. ¿Cuáles de las siguientes funciones satisfacen todos los requisitos para ser consideradas función de densidad de probabilidad?

(a) xe^{-bx^2} ; con b un entero positivo y $x \geq 0$

(b) $\left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \frac{\pi}{b} x$ con b un entero positivo y $0 \leq x \leq b$

(c) e^{-bx^2} con b un entero positivo y $x \geq 0$

2 – 4. Un cierto sistema está descrito por el operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \left(-\frac{d^2}{dz^2} + z^2 \right)$$

(d) Aplique este operador a la función $Bze^{-z^2/2}$, demuestre que la función es función propia del hamiltoniano y determine el valor propio asociado.

(e) Establezca qué valor debe tomar la constante B para que la función esté normalizada.

(f) Calcule el valor esperado de z para el estado descrito por $\varphi(z) = Bze^{-z^2/2}$

2 – 5. Una descripción extremadamente elemental de un electrón en un átomo o molécula, consiste en tratarlo como una partícula en una caja unidimensional cuya longitud es del tamaño de los átomos y moléculas. (a) Para un electrón en una caja unidimensional de longitud $1,0 \text{ \AA}$, calcule la separación existente entre los niveles de energía más bajos (b) calcule la longitud de onda de un fotón correspondiente a una transición entre esos dos niveles (c) ¿En qué parte del espectro electromagnético está dicha longitud de onda? ($m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$)

2 – 6. La molécula de $^1\text{H}^{127}\text{I}$ puede asimilarse a un oscilador armónico con una constante de fuerza de enlace de 314 Nm^{-1} . Calcular: (a) Su frecuencia natural en s^{-1} , (b) el número de onda correspondiente a la transición de $n = 0$ a $n = 1$ en el espectro vibracional. Datos: $A_{\text{H}} = 1,007825 \text{ uma}$; $A_{\text{I}} = 126,904473 \text{ uma}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2 – 7. Sólo uno de los siguientes $H_s(y)$, es un polinomio de Hermite. Cuáles no lo son y por qué?

a) $16y^5 + 130y$

b) $24y^5 + 110y^3 + 90y + 18$

c) $32y^5 + 160y^3 - 120y$

2 – 8. La masa de una partícula α es del orden de $7,0 \times 10^{-27} \text{kg}$. Calcular la menor incertidumbre en su posición cuando se desplaza a $1,0 \times 10^5 \text{m s}^{-1}$.

2 – 9. Calcular la energía rotacional de una molécula de H_2 en su estado fundamental sabiendo que su momento de inercia es $4,603 \times 10^{-48} \text{kg} \cdot \text{m}^2$

APÉNDICE D.

Las componentes del vector momento angular en coordenadas polares.

Las relaciones entre las coordenadas cartesianas y polares están dadas por

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad \text{o bien} \quad \cos \theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A - 1})$$

$$z = r \cos \theta \operatorname{tg} \phi = \frac{y}{x}$$

Para pasar de coordenadas cartesianas a polares debemos expresar las derivadas $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, $\partial/\partial z$ en esas coordenadas. Para ello puede efectuarse la “regla de la cadena”.

Supongamos que tenemos una función de r , θ y ϕ : $f(r, \theta, \phi)$. Efectuamos un cambio de las variables independientes de f definidos por la relación:

$$r = r(x, y, z), \quad \theta = \theta(x, y, z), \quad \phi = \phi(x, y, z)$$

La función f pasa a depender de x , y , y z

Por ejemplo, supongamos que $f(r, \theta, \phi) = 3r \cos \theta + 2 \tan^2 \phi$. Utilizando las ecuaciones (A - 1) obtenemos una función $g(r, \theta, \phi) = 3z + 2y^2/x^2$.

La regla de la cadena nos dice cómo están relacionadas las derivadas parciales de $g(r, \theta, \phi)$ con las de $f(r, \theta, \phi)$. Tendremos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \quad (\text{A - 2})$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \quad (\text{A - 3})$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta} \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \quad (\text{A - 4})$$

Para convertir estas expresiones en ecuaciones de operadores eliminamos las funciones f y g , con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-5})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-6})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-7})$$

Se requiere ahora evaluar las derivadas parciales tales como $(\partial r/\partial x)_{y,z}$. Para ello tomamos la ecuación $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ de (A-1) y la derivamos respecto de x manteniendo constantes y y z . De esta manera obtenemos

$$2r \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = 2x = 2r \text{sen}\theta \cos\phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \text{sen}\theta \cos\phi \quad (\text{A-8})$$

Derivando $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a y manteniendo x y z constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \text{sen}\theta \text{sen}\phi \quad (\text{A-9})$$

Derivando $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ respecto a z manteniendo x e y constantes, obtenemos

$$\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \cos\theta \quad (\text{A-10})$$

A partir de la ecuación

$$\cos\theta = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (\text{A-1})$$

Obtenemos

$$-\text{sen}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \quad (\text{A-11})$$

De manera similar

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\theta\sen\phi}{r} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{\sen\theta}{r} \quad (\text{A-12})$$

A partir de

$$\text{tg}\phi = \frac{y}{x} \quad (\text{A-1})$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\sen\phi}{r\sen\theta}, \quad \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\phi}{r\sen\theta}, \quad \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0 \quad (\text{A-13})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A-8), (A-11) y (A-13) en la ecuación (A-5) queda

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sen\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\sen\phi}{r\sen\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (\text{A-14})$$

De manera análoga

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sen\theta\sen\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sen\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sen\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \quad (\text{A-15})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sen\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \quad (\text{A-16})$$

Sobre estas bases, podemos expresar las componentes de los momentos angulares en las tres direcciones cartesianas en función de sus coordenadas polares.

Siendo

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) = -\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

es

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left[r\sen\theta\cos\phi \left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sen\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \right) - r\cos\theta \left(\sen\theta\sen\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sen\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\sen\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \right]$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sen\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \text{ctg}\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi} \right) \quad (\text{A-17})$$

Mediante sustituciones similares obtenemos

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \phi \operatorname{sen} \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{A-18})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{A-19})$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y y \hat{L}_z y sumándolos se construye el operador \hat{L}^2 . El resultado es

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (\text{A-20})$$

Nótese que mientras los operadores del momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas, sólo son funciones de las dos coordenadas polares esféricas θ y ϕ .

III. EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO.

3 – 1.- Dificultades de la teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno.

La teoría de Bohr sobre el átomo de hidrógeno si bien fue un avance, no constituyó una base satisfactoria para explicar el comportamiento de átomos más complejos. Además la introducción *ad hoc* de dos postulados según los cuales el electrón moviéndose en una órbita permitida no radia energía y que al saltar de un nivel a otro absorbe o libera cuantos de energía, no encontraba asidero dentro de la mecánica clásica. Se logró mucho más éxito aplicando la mecánica cuántica.

3 – 2.- La ecuación de onda para el movimiento interno en un átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno puede asimilarse a un rotor rígido constituido por un protón y un electrón. Como la masa del electrón es mucho menor que la del protón, la masa reducida dada por la (1 – 43) es prácticamente igual a la masa del electrón. La energía potencial del electrón a una distancia r del núcleo surge únicamente de atracción coulombica y es

$$U = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3 - 1)$$

donde Z es la carga del núcleo y $-e$ la del electrón, ϵ_0 es la permisividad del vacío y r es la distancia del electrón al núcleo. La energía es independiente de la orientación de manera que el movimiento del electrón puede considerarse como debido a la acción de un campo simétrico o campo central. El centro de gravedad del átomo coincide prácticamente con el centro del núcleo.

La función de Hamilton del sistema incluye los componentes de momento a lo largo de los tres ejes, y es

$$H = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3 - 2)$$

y, de acuerdo con la Tabla 1 – 1, el operador hamiltoniano se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3-3)$$

Debe encontrarse la función de onda Ψ que cumpla con la ecuación

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Como el electrón no cae sobre el núcleo ni se separa del mismo podemos suponer que es aplicable la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (3-4)$$

Dado que este sistema tiene simetría esférica es más conveniente emplear coordenadas polares esféricas. Cuando el operador laplaciano ∇^2 se transforma a coordenadas polares, la ecuación de Schrödinger adopta la forma

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (3-5)$$

Esta ecuación con diferenciales parciales puede expresarse como el producto de tres ecuaciones diferenciales comunes, cada una de ellas función de una sola variable. Para ello se escribe la función de onda Ψ , que es una función de r , θ y ϕ como el producto de tres funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (3-6)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación (3-5) y dividir por $R\Theta\Phi$ se obtiene

$$\frac{1}{r^2 R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 (\sin\theta)\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \cdot \frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0 \quad (3-7)$$

donde se han reemplazado las derivadas parciales por derivadas comunes ya que cada función depende ahora de una sola variable.

El tercer término de esta ecuación contiene

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2}$$

Este es el único término en el cual aparecen θ y ϕ . Como las tres coordenadas polares son independientes entre sí, este término debe ser constante y se expresa como

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -m_\ell^2 \text{ (Ecuación } \Phi) \quad (3-8)$$

y el número m_ℓ se llama *número cuántico magnético*. Sustituyendo la (3-8) en la (3-7) y luego multiplicando por r^2 y reordenando, se obtiene

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \frac{m_\ell^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\sin\theta} \frac{1}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \quad (3-9)$$

Mientras que el primer miembro de la (3-7) incluye R y r pero no Θ y θ , el segundo miembro incluye Θ y θ pero no R y r . Por lo tanto, ambos miembros tienen que ser iguales a una *constante de separación* que se expresa como $\ell(\ell+1)$. La constante ℓ recibe el nombre de *número cuántico azimutal*.

Igualando el primer miembro de la (3-9) a $\ell(\ell+1)$ se obtiene la *ecuación radial* o *ecuación R*

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell+1) \text{ (Ecuación R)} \quad (3-10)$$

De manera parecida, reordenando el segundo miembro de la (3-9) se obtiene la *ecuación angular* o *ecuación Θ* .

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_\ell^2}{\sin^2\theta} + \ell(\ell+1) = 0 \text{ Ecuación} \quad (3-11)$$

De esta manera, la ecuación de Schrödinger se ha dividido en tres ecuaciones cada una de las cuales es función de una única variable. Estas ecuaciones son ecuaciones diferenciales y deben resolverse. En primer lugar, se resuelve la ecuación Φ para obtener los valores permitidos de m_ℓ . Después se utilizarán éstos para resolver la ecuación Θ lo que permitirá encontrar los valores permitidos del número cuántico azimutal. Por último, se utilizarán los valores de ℓ para resolver la ecuación R .

La solución de la ecuación (3-8) es del tipo

$$\Phi = Ae^{im_\ell\phi} \quad (3-12)$$

Siendo A es una constante de normalización. La función Φ debe tener el mismo valor en $\phi = 0$, $\phi = 2\pi$, $\phi = 4\pi$, ..., porque estos ángulos corresponden a la misma posición, por ello se requiere que

$$m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3-13)$$

Los valores positivos y negativos se relacionan con soluciones distintas. La cantidad m_ℓ se ha transformado así en un *número cuántico* debido a las restricciones del sistema (ϕ tiene que tomar sólo determinados valores) y no de manera arbitraria.

El valor de la constante de normalización A se encuentra aplicando la condición de normalización que hace a la integral del producto de la función por su complejo conjugado igual a 1.

$$\int_0^{2\pi} \Phi_{m_\ell} \Phi_{m_\ell}^* d\phi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im_\ell\phi} e^{-im_\ell\phi} d\phi = A^2 2\pi = 1 \quad (3-14)$$

Por lo tanto

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

y la solución de la ecuación Φ es

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_\ell\phi} \quad (3-15)$$

Nótese que cuando $m_\ell = 0$ el valor de Φ_0 es

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

pero, para otros valores de m_ℓ las soluciones incluyen exponentes imaginarios. Para evitar esto se emplea una combinación lineal de las funciones $\Phi_{m_\ell} \pm \Phi_{-m_\ell}$ ya que las combinaciones lineales de funciones propias de un operador son también funciones propias de ese operador y, por lo tanto, también son soluciones de las ecuaciones de onda que las describen. Por ejemplo:

Para $m_\ell = 1$,

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \quad (3-16)$$

Para $m_\ell = -1$

$$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi} \quad (3-17)$$

Sumando estas dos ecuaciones y dividiendo el resultado por $\sqrt{2}$ se obtiene una nueva ecuación que se indica con Φ_x

$$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} (e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{\cos \phi}{\sqrt{\pi}} \quad (3-18)$$

Este orbital se designa con Φ_x ya que $\cos \phi$ tiene su valor máximo cuando $\phi = 0$, lo cual corresponde al eje x (Figura 2 – 13).

De manera análoga se puede tomar la diferencia $\Phi_1 - \Phi_{-1}$ y dividirla por $\sqrt{2}$

$$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{isen\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (3 - 19)$$

Como, en general, interesan las densidades de probabilidades $\Phi \Phi^*$, se suele no incluir la i en esta expresión ya que se elimina cuando se toma la conjugada compleja. Eso hace que se la suela escribir

$$\Phi_y = \frac{sen\phi}{\sqrt{\pi}} \quad (3 - 20)$$

El valor de esta función es máximo cuando $\phi = \pi/2$ o sea a lo largo del eje y .

En la tabla de la Figura 3 – 1 se dan soluciones de la ecuación Φ para algunos valores de m_ℓ

Valor de m_ℓ	Solución en forma compleja	Forma real
0	–	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_1 + \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = \frac{cos\phi}{\sqrt{\pi}}$
-1	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_1 - \Phi_{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) = \frac{isen\phi}{\sqrt{\pi}}$
2	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	$\Phi_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_2 + \Phi_{-2}) \frac{cos 2\phi}{\sqrt{\pi}}$
-2	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	$\Phi_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(\Phi_2 - \Phi_{-2}) \frac{sen 2\phi}{\sqrt{\pi}}$

Figura 3 – 1. Soluciones de la ecuación Φ para algunos valores de m_ℓ

3 – 3.- Solución de la ecuación Θ .

La solución de la ecuación Θ es bastante complicada desde el punto de vista matemático de modo que solo la describiremos brevemente insistiendo en los principales resultados. Recordemos que esta ecuación es

$$\frac{1}{\Theta} \frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m_\ell^2}{\text{sen}^2\theta} + \ell(\ell+1) = 0 \quad (3-11)$$

Para resolverla se introduce una transformación haciendo

$$w = \cos \theta \quad P_\ell(w) = \Theta \quad (3-21)$$

y se obtiene

$$(1-w^2) \frac{d^2}{dw^2} P_\ell(w) - 2w \frac{d}{dw} P_\ell(w) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m_\ell^2}{(1-w^2)} \right] P_\ell(w) = 0 \quad (3-22)$$

Cuando m_ℓ vale cero, esta ecuación es la *ecuación de Legendre*. Las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos. Estas soluciones se denominan polinomios de Legendre de grado ℓ .

Cuando m_ℓ es distinto de cero, solo puede haber solución si m_ℓ tiene alguno de los valores enteros $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$. Por lo tanto, sus valores están acotados a

$$-\ell, -\ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell.$$

En este caso las soluciones se denominan *funciones asociadas de Legendre*.

En síntesis:

ℓ sólo puede valer cero o tener un valor entero positivo y los valores de m_ℓ dependen del valor de ℓ

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

$$m_\ell = \ell - \ell + 1, -\ell + 2, \dots, 0, 1, \dots, \ell$$

La solución de la ecuación Θ impone un límite inferior a los valores de ℓ . El límite superior lo da la solución de la ecuación R.

ℓ	m_ℓ	Función
0	0	$\Theta_{00} = \frac{\sqrt{2}}{2}$
1	0	$\Theta_{10} = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
1	+1, -1	$\Theta_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \text{sen} \theta$

2	0	$\Theta_{20} = \frac{\sqrt{10}}{2}(3\cos\theta - 1)$
2	+1, -1	$\Theta_{2\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2}\text{sen}\theta\cos\theta$
2	+2, -2	$\Theta_{2\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4}\text{sen}^2\theta$

Figura 3 – 2. Soluciones de la ecuación Θ para los valores de ℓ de 0, 1 y 2

En la tabla de la Figura 3 – 2 se dan las soluciones de la ecuación Θ para los valores de ℓ de 0, 1 y 2 y los valores permitidos de m_ℓ correspondientes. Como las funciones de seno y coseno pueden tener valores positivos y negativos, hay regiones positivas y negativas en las funciones de onda. Las funciones de onda de la Figura 3 – 2 son ortogonales entre sí (como se requiere para funciones propias de un operador hermítico) y se han normalizado.

3 – 4.- Solución de la ecuación R.

Recordemos que la ecuación R es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell + 1) \quad (3 - 10)$$

Multiplicando ambos miembros por R/r^2 e igualando a cero, esta ecuación se puede escribir

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (3 - 23)$$

Esta ecuación es aplicable no sólo para el átomo de hidrógeno sino para cualquier sistema de dos partículas cuya interacción pueda expresarse mediante una energía potencial del mismo tipo, como ser iones hidrogenoides o los núcleos de una molécula biatómica.

En el caso en que la energía tenga un valor negativo, es decir, la energía total es insuficiente para ionizar el átomo, conviene introducir las siguientes relaciones:

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2\mu E}{h^2} \quad \lambda = \frac{4\pi^2\epsilon_0\mu Ze^2}{h^2\alpha}$$

y una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

Sustituyendo estas expresiones en la (14 – 15) se obtiene

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS}{d\rho} \right) + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] S = 0 \quad (3-24)$$

con $0 \leq \rho \leq \infty$ y donde $S(\rho) = R(r)$.

Cuando ρ es muy grande, la ecuación se aproxima a

$$\frac{d^2 S}{d\rho^2} - \frac{1}{4} S = 0$$

cuyas soluciones son

$$S = e^{+\frac{\rho}{2}} \quad \text{y} \quad S = e^{-\frac{\rho}{2}}$$

De estas dos soluciones, sólo la segunda tiene sentido físico, ya que cuando $\rho \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0$.

A partir de esta solución debe encararse la resolución de la (3 – 24). Suponiendo que la (3 – 24) tiene la forma

$$S(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} F(\rho) \quad (3-25)$$

Se encuentra que la (3 – 24) se satisface si

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right] F = 0$$

o

$$\rho^2 \frac{d^2 F}{d\rho^2} + (2-\rho)\rho \frac{dF}{d\rho} + [(\lambda-1)\rho - \ell(\ell+1)] F = 0 \quad (3-26)$$

En este resultado, se puede sustituir $F(\rho)$ por

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (3-27)$$

donde $L(\rho)$ es una serie de potencias de ρ que comenzando con un término constante no nulo.

$$L(\rho) = \sum_{\nu} a_{\nu} \rho^{\nu} \quad a_0 \neq 0 \quad (3-28)$$

$$\frac{dF}{d\rho} = s\rho^{s-1} L + \rho^s \frac{dL}{d\rho}$$

$$y \quad \frac{d^2 F}{d\rho^2} = s(s-1)\rho^{s-2}L + 2s\rho^{s-1}\frac{dL}{d\rho} + \rho^s \frac{d^2 L}{d\rho^2}$$

Reemplazando estas derivadas en la (3 – 26)

$$\rho^{s+2} \frac{d^2 L}{d\rho^2} + 2s\rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + s(s-1)\rho^s L + 2\rho^{s+1} \frac{dL}{d\rho} + 2s\rho^s L - \rho^{s+2} \frac{dL}{d\rho} - s\rho^{s+1} L + (\lambda - 1)\rho^{s+1} L - \ell(\ell+1)\rho^s L = 0 \quad (3 - 29)$$

dado que $F(\rho) = \rho^s L(\rho)$ y L comienza con a_0 el coeficiente de a_0 debe ser la suma de todos los coeficientes de $\rho^s L$, es decir

$$[s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)]a_0$$

Pero como $a_0 \neq 0$, la expresión entre corchetes debe ser 0 a fin que se satisfaga la (3 – 29)

$$s(s+1) - \ell(\ell+1) = 0$$

que se cumple si

$$s = \ell \quad \text{o} \quad s = -(\ell+1) = 0$$

Cuando se reemplaza s por $-(\ell+1)$ en la (3 – 27) se calculan las derivadas y se reemplazan en la (3 – 26), no se obtiene una función de onda aceptable, por lo que se acepta $s = \ell$ y

$$F(\rho) = \rho^\ell L(\rho) \quad (3 - 30)$$

Reemplazando s por ℓ en la (3 – 29) y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$, se obtiene

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + (\lambda - \ell - 1)L = 0 \quad (3 - 31)$$

Cuando se explicita L como serie (3 – 30) se obtiene una ecuación con potencias de ρ cuyos coeficientes sucesivos deben cumplir las condiciones

$$(\lambda - \ell - 1)a_0 + 2(\ell+1)a_1 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 1)a_1 + [2 \times 2(\ell+1) + 1 \times 2]a_2 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 2)a_2 + [3 \times 2(\ell+1) + 2 \times 3]a_3 = 0$$

$$(\lambda - \ell - 1 - 3)a_3 + [4 \times 2(\ell+1) + 3 \times 4]a_4 = 0$$

o, para el coeficiente de ρ^v

$$(\lambda - \ell - 1 - v)a_v + [2(v+1)(\ell+1) + v(v+1)]a_{v+1} = 0 \quad (3 - 32)$$

Si esta serie tendiese a infinito, la función de onda $S(\rho)$ no sería aceptable ya que tendría un comportamiento similar a la expansión de e^{ν} . Para que sea finita, la serie debe anularse en algún término. La condición para que la serie se anule en algún término $\rho^{n'}$ es que se cumpla

$$\lambda - \ell - 1 - n' = 0 \quad \text{o} \quad \lambda = n \quad n = n' + \ell + 1$$

n' se llama *número cuántico radial* y n se llama *número cuántico total*. De acuerdo con la forma de los coeficientes de los términos de la serie, se ve que $n' = 0, 1, 2, 3, \dots$

De esta manera se encuentra que la ecuación radial es

$$R(r) = e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{\ell} L(\rho) \tag{3-33}$$

donde $L(\rho)$ está definida por la fórmula de recurrencia (3-32) con $\lambda = n$.

La resolución de la (3-31) se logra a partir de la ecuación de Laguerre

$$x \frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (1-x) \frac{dy(x)}{dx} + ny(x) = 0$$

que expresada mediante la fórmula de Rodrigues es

$$L_n(x) = \frac{e^x}{n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) \tag{3-34}$$

A partir de la fórmula de Rodrigues se obtienen las *funciones asociadas de Laguerre*

$$L_n^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_n(x)$$

Estas funciones satisfacen la ecuación

$$x \frac{d^2 L_n^s(x)}{dx^2} + [s+1-x] \frac{dL_n^s(x)}{dx} + (n-s)L_n^s(x) = 0$$

Haciendo $s = (\ell+1)$

$$x \frac{d^2 L(x)}{dx^2} + [(\ell+1) + (1-x)] \frac{dL(x)}{dx} + [n - (\ell+1)]L(x) = 0 \tag{3-35}$$

Ecuación similar a la (3-31)

Las únicas soluciones de la ecuación (3 – 35) son aquellas para las cuales el coeficiente de L es cero o un número entero positivo.

$$n - (\ell + 1) \geq 0 \quad (3 - 36)$$

n se llama *número cuántico principal o total*.

Además, en la Sección anterior hemos dicho que las soluciones de la ecuación de Legendre sólo son posibles cuando ℓ vale cero o tiene valores enteros positivos. Por consiguiente:

$$0 \leq \ell \leq n - 1 \quad (3 - 37)$$

n	ℓ	Función
1	0	$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$R_{31} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0} \right) \frac{2Zr}{3a_0} e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$

Figura 3 – 3. Soluciones de la ecuación R para valores de n 1, 2 y 3.

Tenemos así las condiciones de cuantización

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$$m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell$$

En el Apéndice B, al final de este capítulo, se demuestra que la energía del átomo de hidrógeno o de los átomos hidrogenoides viene dada por

$$E = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (3 - 38)$$

En la tabla de la Figura 3 – 3 se dan las soluciones de la ecuación R para valores de n 1, 2 y 3.

3-5. - Las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno.

Las funciones de onda completas se conocen también como *orbitales* y se obtienen multiplicando las ecuaciones adecuadas Φ , Θ y R . Como estas son soluciones de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno (o átomos hidrogenoides) se puede definir orbital como una solución de la ecuación de Schrödinger para este tipo de átomos. Fuera de ese contexto, la noción de orbitales es aproximada.

Supongamos que queremos obtener la función de onda completa para el electrón de un átomo de hidrógeno para el cual $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ (orbital $3p$). Para ello basta multiplicar la función radial para $n = 3$ de la tabla 14-3 (R_{31}) por la función Θ para $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$ de la tabla 3-2 (Θ_{10}) y después por la función Φ para $m_\ell = 0$ de la tabla 2-1 (Φ_0), la expresión final es

$$\Psi_{310} = \frac{1}{27\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$$

n	ℓ	m_ℓ	Función
1	0	0	$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (\Psi_{1s})$
2	0	0	$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \quad (\Psi_{2s})$
2	1	0	$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta \quad (\Psi_{2p_z})$
2	1	+1	$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi \quad (\Psi_{2p_x})$
2	1	-1	$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi \quad (\Psi_{2p_y})$
3	0	0	$\Psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\left(\frac{r}{a_0}\right) + 2\left(\frac{r}{a_0}\right)^2\right) e^{-r/3a_0} \quad (\Psi_{3s})$

Figura 3-4. Funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno para valores de n 1, 2 y 3.

Se pueden obtener otras dos soluciones aceptables para los orbitales $3p$ efectuando los productos $R_{31}\Theta_{11}\Phi_x$ o $R_{31}\Theta_{1-1}\Phi_y$. Estos productos dan orbitales idénticos al descripto exceptuando la orientación.

En la tabla de la Figura 3-4 se dan las funciones de onda completas para el átomo de hidrógeno para algunos valores de n .

La solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y átomos hidrogenoides muestra que hay tres números cuánticos orbitales, n , ℓ y m_ℓ que están vinculados entre sí. Se ha introducido una notación especial para designar a esos números cuánticos y a los orbitales a los cuales corresponden.

Primero se indica el número cuántico principal n seguido por una letra que indica el número cuántico ℓ . Esas letras son

<i>Letras</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>
ℓ	0	1	2	3	4	5	6

De las tres ecuaciones que forman la función de onda sólo la ecuación R tiene explícita la energía. Por lo tanto, el cálculo de la energía del electrón en el átomo de hidrógeno depende únicamente de la solución de R y no de las soluciones de las ecuaciones Θ y Φ . En otras palabras, la energía depende sólo del número cuántico principal n (que proviene de la ecuación R) y no de ℓ o de m_ℓ . *Esto sólo ocurre en el caso del átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides.*

Las energías se pueden obtener sustituyendo las diversas soluciones para R mencionadas en la tabla de la Figura 14 – 3. Al hacer esto, las energías permitidas se obtienen mediante la expresión:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (3 - 39)$$

Esta es exactamente la misma expresión que se obtiene según la teoría de Bohr. El radio de Bohr a_0 viene dado por

$$a_0 = 1^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5,292 \times 10^{-11} m \quad (3 - 40)$$

Reemplazando este valor en la (3 – 39) se encuentra que para $n = 1$ $E_{n=1} = -13,60 eV$ que corresponde con el valor experimental de la energía de ionización del hidrógeno.

Para $n = 2$, ℓ puede tomar valores 0 y 1. Como la energía viene dada únicamente por el valor de n los orbitales dados por las funciones de onda Ψ_{200} , Ψ_{211} , Ψ_{210} y Ψ_{21-1} tendrán la misma energía, es decir para el hidrógeno y los átomos hidrogenoides E_2 presenta una cuádruple degeneración.

Problema:

3.1. Calcular las longitudes de onda de las tres primeras líneas de las series de Lyman, Balmer y Paschen. Calcular el límite de las series y la línea de menor longitud de onda para cada serie.

Solución:

A partir de

$$\Delta E = h\nu_{nk} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

y recordando que $v = c/\lambda$

$$\frac{hc}{\lambda_{nk}} = E_1 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Despejando λ_{nk} y sustituyendo los valores de E_1 , h y c

$$\begin{aligned} \lambda_{nk} &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{2,1784 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)} \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right) \text{ m} \end{aligned}$$

Para la serie de Lyman, $n = 1$ sustituyendo k en la ecuación anterior por 2, 3, 4 e ∞

$$k = 2 \quad \lambda_{12} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 2^2}{2^2 - 1^2} = 1,2159 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$k = 3 \quad \lambda_{13} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 3^2}{3^2 - 1^2} = 1,0259 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$k = 4 \quad \lambda_{14} = \frac{9,1190 \times 10^{-8} \times 4^2}{4^2 - 1^2} = 9,7269 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Para $k = \infty$ y cualquier valor finito de n

$$\lambda_{n\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} \text{ m} \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{k^2 n^2}{k^2 - n^2} \right)$$

Dividiendo numerador y denominador por k^2

$$\begin{aligned} \lambda_{n\infty} &= 9,1190 \times 10^{-8} \text{ m} \lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{n^2}{1 - n^2/k^2} \right) \\ &= 9,1190 \times 10^{-8} \text{ m} \times n^2 \end{aligned}$$

Para $n = 1$

$$\lambda_{1\infty} = 9,1190 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Se deja al lector la tarea de los cálculos para la serie de Balmer ($n = 2$ y $k = 3, 4, 5, \dots, \infty$)

y la serie de Paschen ($n = 3$ y $k = 4, 5, 6, \dots, \infty$)

3 – 6.- Recapitulación sobre el átomo de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno de número másico 1, está formado por dos partículas: un núcleo que contiene un protón y un electrón. Para describir el estado mecánico de este sistema se necesitan seis coordenadas y seis momentos lineales, tres para cada partícula. Las seis coordenadas de este tipo pueden transformarse siempre en tres coordenadas del centro de masa y tres coordenadas internas. Una vez realizado esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones independientes, la primera de las cuales incluye las coordenadas del centro de masa y la energía de traslación del átomo como un todo. La parte traslacional tiene sólo interés cuando se quiere interpretar ciertas propiedades macroscópicas como la presión, la temperatura y la densidad de un sistema en función de sus propiedades corpusculares (teoría cinética de gases, termodinámica estadística, etc.). La segunda ecuación incluye las coordenadas internas del átomo y la energía interna. Esta energía y esta parte de la descripción son las que nos interesan. Nos referiremos a esta energía como a la energía del átomo.

Las coordenadas internas son las coordenadas polares esféricas, r , θ y ϕ (en la Figura 2 – 11 se indica su relación con las coordenadas cartesianas). El núcleo está en el origen de las coordenadas esféricas, r es la distancia entre el núcleo y el electrón, θ es el ángulo entre el eje z y el radio vector que une al núcleo con el electrón y ϕ es el ángulo entre el eje $+x$ y la proyección del radio vector sobre el plano xy . La energía potencial resultante de la atracción eléctrica de las cargas $+e$ del núcleo y $-e$ del electrón, es $-Ze/4\pi\epsilon_0 r$ (en donde Z es el número atómico, en este caso 1).

La ecuación de Schrödinger puede resolverse transformando la función de onda Ψ , — que es una función de r , θ y ϕ — en el producto de tres funciones independientes $R(r)$, $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$. Las funciones de onda que resultan al resolver estas ecuaciones describen los diversos estados del átomo de hidrógeno.

Para que las soluciones de la ecuación de Schrödinger tengan sentido físico, deben introducirse ciertos números enteros llamados números cuánticos. Al igual que en el caso de una partícula en una caja, estos enteros aparecen debido a las restricciones que se asignan al sistema. Por ejemplo, si la *densidad de probabilidad* $|\Psi|^2$ debe tener un valor único en cada punto del espacio, la descripción de Ψ deberá tener el mismo valor para $\phi = 2\pi$ y para $\phi = 0$, ya que estos valores de ϕ corresponden al mismo conjunto de puntos en el espacio. Esta restricción, junto con la forma de la ecuación, exige que la dependencia de Ψ respecto de ϕ sea de la forma $e^{im_\ell\phi}$ o $e^{-im_\ell\phi}$, donde m_ℓ es un número entero. La exigencia de que la densidad probabilística sea finita en cualquier parte,

implica la introducción de otros dos enteros n y ℓ que anulan la posibilidad de obtener una “probabilidad infinita” de encontrar al electrón en cualquier parte del espacio.

La descripción final, $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ es una función de r , θ y ϕ y de los números cuánticos n , ℓ y m_ℓ . Como $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ depende de los enteros mediante una relación única, los enteros, por sí mismos, constituyen una descripción abreviada y conveniente del sistema. Conociendo los enteros podemos establecer $\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ mediante una tabla como la de la Figura 14 – 4, si la necesitamos. En la mayoría de los casos se utilizan sólo los números cuánticos para describir el sistema en el entendimiento que las funciones de onda resultantes de los mismos están tabuladas.

3 – 7.- Significado de los números cuánticos en el átomo de hidrógeno.

El número cuántico principal

El entero n describe la energía del *átomo de hidrógeno* mediante la ecuación

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) = -\left(\frac{1}{2n^2} \right) E_h \quad (3 - 41)$$

con los valores permitidos $n = 1, 2, 3, \dots$. En la ecuación (3 – 41) a_0 es el radio de Bohr y E_h es la *energía de Hartree* definida por $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{J}$. Si bien las energías dadas por la (3 – 41) son las mismas que las dadas por los cálculos iniciales de Bohr, en el modelo de Schrödinger n tiene un significado diferente. Para Bohr n era una medida del momento angular del sistema.

La energía del átomo de hidrógeno está cuantizada. La energía permisible más baja corresponde cuando $n = 1$ y será

$$E_0 = -\frac{1}{2} E_h = -2,17872 \times 10^{-18} \text{J} \equiv -13,598 \text{ e.V.}$$

Los valores permitidos serán

$$-\frac{1}{2} E_h, \quad -\frac{1}{8} E_h, \quad -\frac{1}{18} E_h, \quad -\frac{1}{32} E_h, \dots$$

y las posibles transiciones se muestran en la Figura 3 – 5.

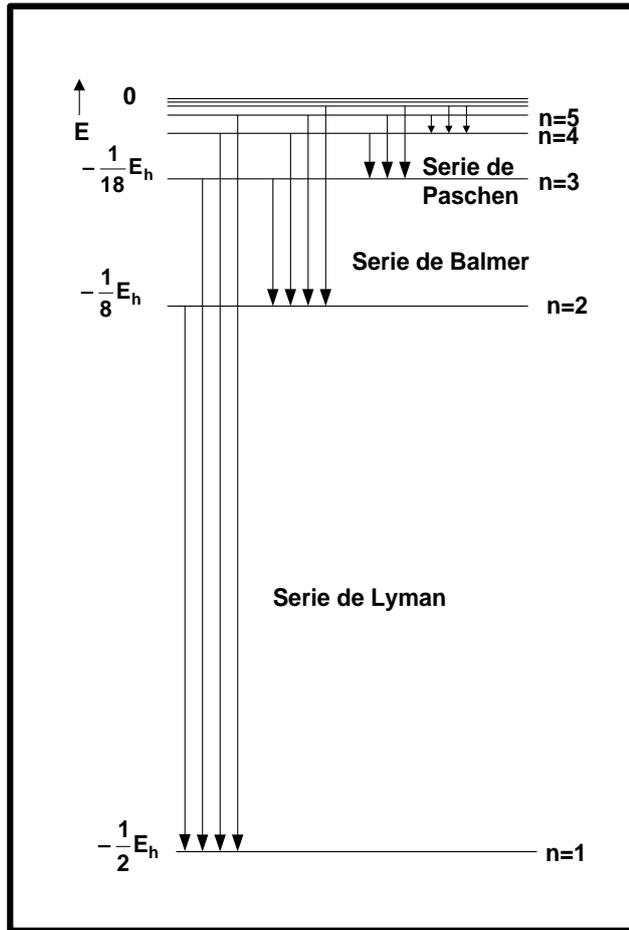


Figura 3 – 5. Niveles de energía permitidos en el átomo de hidrógeno.

Al efectuar una transición de un estado energético alto a uno bajo, el átomo emite un cuanto de radiación cuya energía está determinada por $h\nu = \Delta E$, donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados. El espectro del átomo, consta, por lo tanto, de un conjunto de series de líneas cuyas frecuencias corresponden a los valores posibles de las diferencias de energía (representadas en la Figura 14 – 5 por las longitudes de las flechas). Sobre la base de la ecuación (3 – 41) la forma general de la diferencia de energías entre dos estados es

$$\Delta E = h\nu_{nk} = \frac{1}{2}E_h \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (3 - 42)$$

que es equivalente a la fórmula encontrada por Rydberg en 1892 para las frecuencias de las líneas del espectro de emisión del hidrógeno

El número cuántico azimutal

El número cuántico ℓ describe el momento angular total del átomo de hidrógeno mediante la ecuación

$$L^2 = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \quad (3 - 43)$$

y tiene valores permitidos entre 0 y $n - 1$. L^2 es el cuadrado del momento angular total. Según el valor de ℓ , el orbital se designa con s, p, d, f, \dots

Cuando se verifica la transición de un estado a otro, tanto en la emisión como en la absorción de radiación existe una restricción sobre ℓ llamada *regla de selección*: *El valor de ℓ debe cambiar en ± 1* . Así si un átomo de hidrógeno en el estado fundamental $1s$ absorbe radiación para pasar al nivel $n = 2$ debe alcanzar finalmente el estado $2p$. Cualquier otra transición entre los niveles 1 y 2 es impedida por la regla de selección.

Aunque se conoce la magnitud del momento angular total por la ecuación (3 – 43) no se conoce su signo. Como la orientación del vector momento angular es indefinida, la orientación de la órbita está también indefinida.

Mientras que en el modelo de Bohr el momento angular estaba dado por

$$L^2 = n^2 \hbar^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

es decir, tenía un valor siempre distinto de cero, en la concepción cuántica el momento angular vale cero para todos los estados en los que $\ell = 0$, es decir en los orbitales s . La ausencia del momento angular en los estados s hace imposible, según la concepción orbital clásica, imaginar cómo se mueve el electrón en este estado.

El número cuántico magnético

El entero m_ℓ describe la componente según el eje z del momento angular (L_z) mediante la ecuación

$$L_z = m_\ell \hbar \quad (3 - 44)$$

con $2\ell + 1$ valores para cada valor de ℓ .

Para la absorción o emisión de un cuanto de luz, las reglas de selección exigen que $\Delta m_\ell = 0$ o que $\Delta m_\ell = \pm 1$.

Problemas:

3.2. Considere la función de onda radial $2s$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

Demuestre que su amplitud tiene dos extremos y calcúlelos.

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{2,0} = A(2 - \rho)e^{-\rho/2}$$

$$\frac{dR}{dr} = \frac{Z}{a_0} A \frac{dR}{d\rho} = \frac{Z}{a_0} A \left(-1 - 1 + \frac{\rho}{2} \right) e^{-\rho/2}$$

que se hace igual a 0 cuando $\rho = 4$. Por lo tanto, la función de onda tiene un extremo cuando $r = 4a_0/Z$. Para este valor de ρ , $2 - \rho < 0$, esto es, $\Psi < 0$ y el extremo es un mínimo. De una manera más formal; para $\rho = 4$, $d^2\Psi/d r^2 > 0$.

El segundo extremo se encuentra para $r = 0$. En rigor no es un mínimo, sino un máximo físico. (Para comprobarlo basta sustituir $\rho = 0$ en $R_{2,0}$.)

3.3. A partir de la ecuación radial

$$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

ubique los nodos radiales en el orbital 3s del átomo de hidrógeno

Solución:

Haciendo

$$\frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = A \quad \text{y} \quad \frac{Zr}{a_0} = \rho$$

$$R_{30} = A \left(6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 \right) e^{-\rho/3}$$

Los nodos se verificarán cuando $R_{30} = 0$ esto es cuando

$$6 - 4\rho + \frac{4}{9}\rho^2 = 0$$

Esto se verifica cuando $\rho = 1,902$ y $\rho = 7,098$. Para el hidrógeno $Z = 1$ y $a_0 = 0,529 \times 10^{-10} m$. Por lo tanto, siendo $r = \rho a_0 / Z$, los nodos estarán para $r = 1,006 \times 10^{-10} m$ y $3,755 \times 10^{-10} m$

3 – 8.- Representación espacial de los orbitales.

Como la función de onda Ψ es función de tres variables, se requeriría un espacio tetradimensional para su representación espacial. Existe además el problema de representar Ψ debido a que puede tomar valores complejos. Es por ello que se recurre a representar alguna de sus funciones constitutivas, ya que cada una de ellas es función de una sola variable. Por ejemplo se representa $R(r)$ en función de r para el orbital 1s. De la tabla de la Figura 14 – 3 se encuentra que

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

con $Z = 1$, obteniéndose un gráfico como el de la Figura 3 – 6.

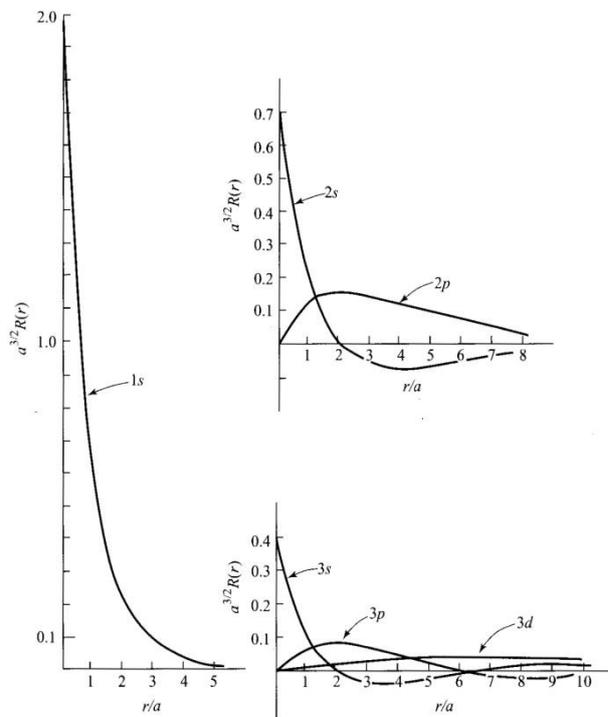


Figura 3 – 6 Representación de $a_0^{3/2}R(r)$ en función de r/a_0 para distintos valores de n .

La apariencia tridimensional de un orbital puede ser expresada de diversas maneras. Una de ellas consiste en denotar la probabilidad de encontrar a un electrón en una región del espacio mediante la densidad del sombreado. (Fig. 3 – 7 a y b).

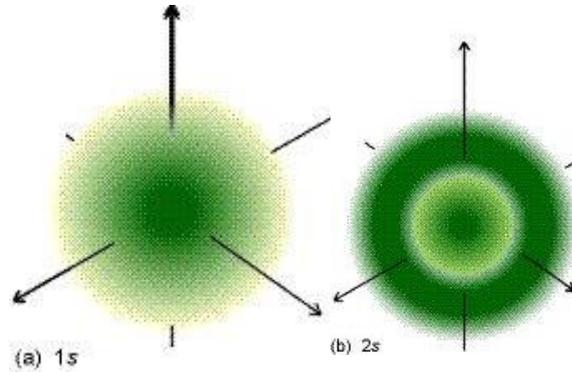


Figura 3 – 7. (a) Representación del orbital 1s, (b) de un orbital 2s. Las zonas donde la densidad es mayor representan la mayor probabilidad de encontrar al electrón.

Un procedimiento general más simple, pero adecuado, consiste en dibujar la superficie límite, superficie de probabilidad constante dentro de la cual hay una proporción especificada de la densidad de probabilidad (generalmente 0,90 – 0,95)

Para indicar la forma real de los orbitales, también se suele indicar el signo de la función de onda oscureciendo la parte positiva de la superficie límite o agregando signos + y – a los lóbulos relevantes de los orbitales.

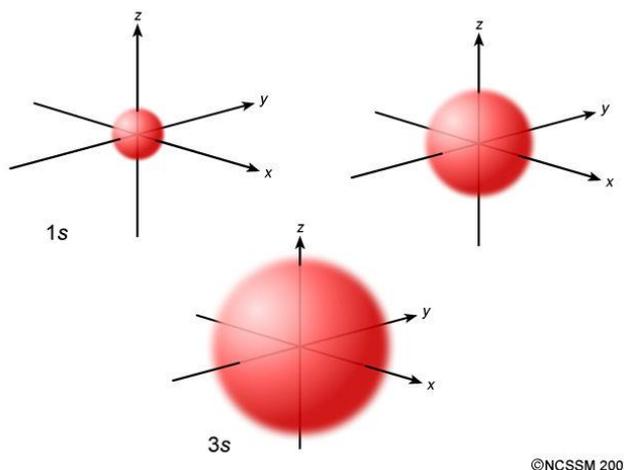


Figura 3 – 8. Representación tridimensional de los orbitales s. La superficie del contorno encierra la volumen espacial donde la probabilidad de encontrar al electrón es 0,90 – 0,95.

Las superficies límites de la Figura 3 – 8 muestran que los orbitales s tienen simetría esférica ya que Ψ_{00} es independiente de θ y de ϕ .

Los tres orbitales p con el mismo valor de n corresponden a los tres valores que pueden tomar m_l , 0 y ± 1 . El orbital con $m_l=0$ es real y la componente del momento angular según el eje z vale 0 ; se lo llama *orbital* p_z . Los otros dos orbitales, llamados p_x y p_y son funciones complejas y tienen su amplitud máxima en el plano $x - y$. En la Figura 3 – 9, se muestra la representación tridimensional de los orbitales $2p$.

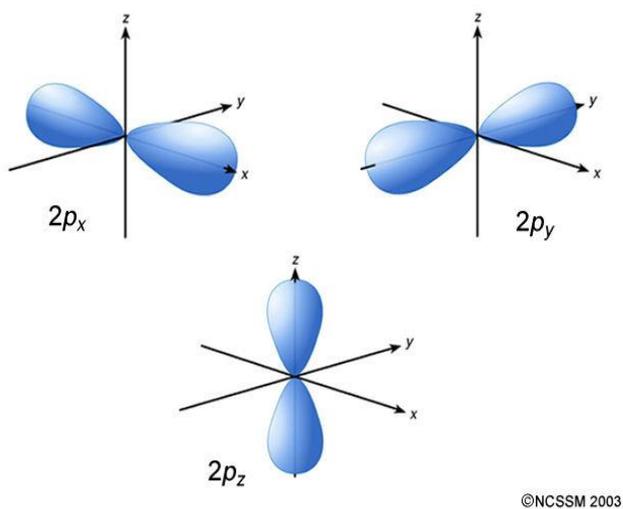


Figura 3 – 9. Representación tridimensional de los orbitales $2p$.

Para un dado valor de n hay 5 orbitales d posibles. En la Figura 3 – 10 se representan los contornos de los 5 orbitales d .

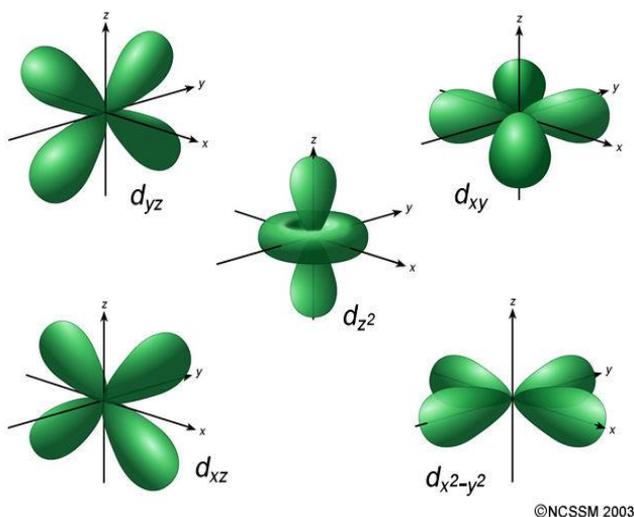
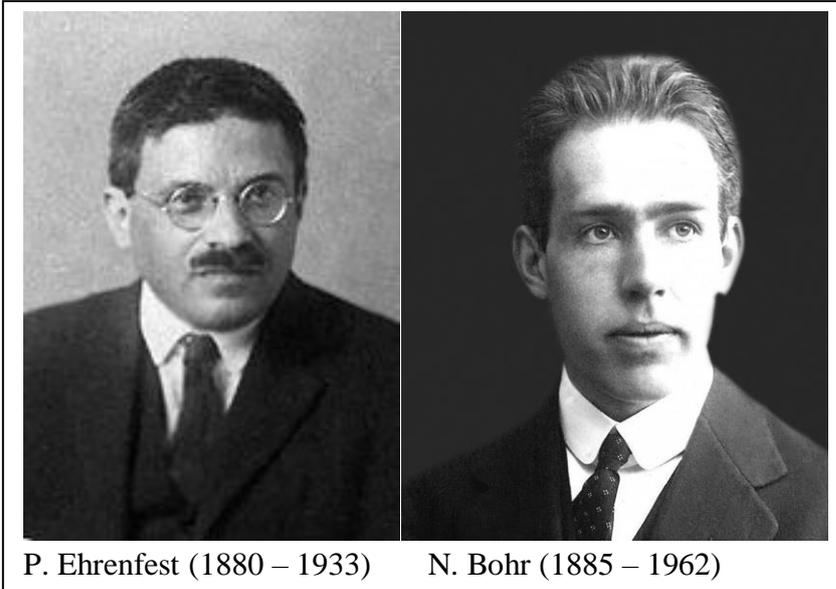


Figura – 10. Representación tridimensional de los orbitales d .

3 – 9.- Valores medios en Mecánica Cuántica.



Así como Niels Bohr enunció el principio de correspondencia, según el cual en el límite de frecuencias muy bajas de radiación (o sea a valores grandes de n) los resultados obtenidos por la Mecánica Cuántica deben concordar cuantitativamente con los que se obtienen sobre la base de la Mecánica Clásica, Paul Ehrenfest enunció en 1927 un teorema que establece cómo varía el valor medio de un observable dado $\langle A \rangle$ con el

tiempo, con el conmutador entre el hamiltoniano del sistema y el operador hermítico asociado al observable

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Si la variable A es independiente del tiempo

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{1}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle$$

Gracias a este teorema, se recupera la Física newtoniana ya que los valores medios temporales de las distintas variables dinámicas obtenidas mediante cálculos mecánico-cuánticos son los mismos que los obtenidos mediante la Mecánica Clásica. Así, por ejemplo se encuentra que

$$\langle F \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle$$

Por lo tanto, la conclusión del Teorema de Ehrenfest se puede expresar:

Cuando en Mecánica Cuántica se calculan los valores medios temporales de cualquier magnitud dinámica se obtienen los mismos resultados que con la Mecánica Clásica.

Dicho de otra manera, si el lugar de obtener valores instantáneos se desean encontrar valores medios son válidas las leyes de la Mecánica Clásica.

3 – 10.- Funciones de distribución.

Hemos visto que la probabilidad de que un electrón se encuentre en un elemento de volumen $d\tau$ está dada por $\Psi\Psi^*d\tau$ o $\Psi^2d\tau$, si la función de onda es real. Si se divide por $d\tau$ el resultado es la *probabilidad por unidad de volumen* o *densidad de probabilidad*. De la tabla de la figura 3 – 4 y del valor de $d\tau$ para un casquete esférico de radio r y espesor dr , la probabilidad de que el electrón $1s$ se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Esta función recibe el nombre de *función de distribución radial* y en la Figura 3 – 11 se muestra una gráfica de ella contra r . La curva atraviesa por un máximo cuando $r = a_0 = 5,29 \times 10^{-11} m$ y, por lo tanto, esta es la distancia *más probable* entre el núcleo y el electrón. Según la teoría de Bohr el electrón en el estado basal ($1s$) del átomo de hidrógeno se desplaza en una *órbita precisa* de radio a_0 mientras que en Mecánica Cuántica a_0 es tan sólo *la distancia más probable*, ya que el electrón se puede encontrar a otras distancias del núcleo.

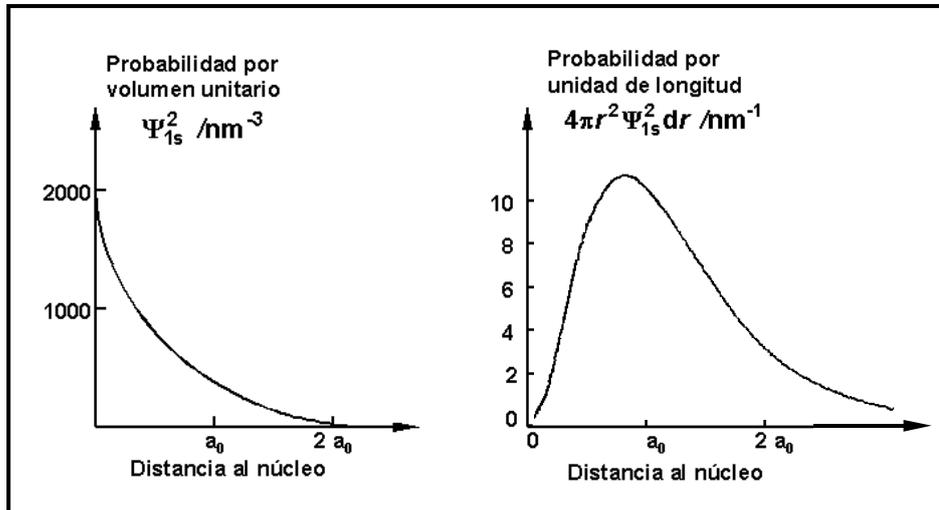


Figura 3 – 11. Probabilidades en función de la distancia al núcleo

Problemas:

3.4. Calcular el valor medio para el radio del átomo de hidrógeno cuando el electrón se encuentra en el estado $2s$.

Solución

El valor medio del radio viene dado por

$$\langle r \rangle = \int \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau$$

Y la función de onda para el estado $2s$ es

$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

Por lo tanto

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{1}{a_0^3} \right) \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Las dos últimas integrales valen 4π

$$\begin{aligned} \langle r_{2s} \rangle &= \frac{1}{8a_0^3} \int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 e^{-r/a_0} r^3 dr \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \int_0^\infty \left(4 - 4\frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2} \right) e^{-r/a_0} r^3 dr \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr - \frac{4}{a_0} \int_0^\infty r^4 e^{-r/a_0} dr + \frac{1}{a_0^2} \int_0^\infty r^5 e^{-r/a_0} dr \right] \end{aligned}$$

De la tabla de integrales

$$\int_0^\infty x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

Resulta

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \times 3! a_0^4 - \frac{4}{a_0} \times 4! a_0^5 + \frac{5!}{a_0^2} a_0^5 \right]$$

$$\langle r_{2s} \rangle = \frac{4! a_0}{8} [1 - 4 + 5] = 6a_0$$

3.5. Calcular a qué valor del radio, la probabilidad de encontrar al electrón de un átomo de hidrógeno cae al 50% de su valor máximo sabiendo que

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

Solución:

La probabilidad de que el electrón 1s se encuentre en ese volumen elemental es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2 dr$$

y la densidad de probabilidad correspondiente (que ahora es por unidad de distancia radial r) se obtiene dividiendo por dr y es

$$4\pi r^2 \Psi_{1s}^2$$

Siendo

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

es

$$\Psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

El valor máximo de la probabilidad se dará cuando $r = 0$ y Ψ_{1s}^2 tendrá el 50% del valor máximo cuando

$$e^{-2r/a_0} = 0,50$$

Esto implica que

$$r = -\frac{1}{2} a_0 \ln 0,50 = 0,347 a_0$$

$$= 0,183 \times 10^{-10} m$$

3.6. Cuál es el momento angular orbital de un electrón en los orbitales: a) 1s b) 3s c) 3d

Solución:

Recordamos que la magnitud del momento angular estará dada por $[\ell(\ell+1)]^{1/2}\hbar$ y dado que los orbitales “s” se caracterizan por tener un número cuántico azimutal cero y los orbitales “d” tienen número cuántico azimutal 2, resulta

- a) $1s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$
 - b) $2s \Rightarrow \ell = 0 \therefore |L| = 0$
 - c) $3d \Rightarrow \ell = 2 \therefore |L| = 2(2+1)^{1/2}\hbar$
-

3.7. Cuáles de las siguientes transiciones son permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo a) $2s \rightarrow 1s$ b) $2p \rightarrow 1s$ c) $3d \rightarrow 2p$

Solución:

La llamada “regla de selección” establece que para cualquier Δn entero el número cuántico azimutal debe variar en ± 1 . Por lo tanto

- a) $2s \rightarrow 1s$ *prohibida*
 - b) $2p \rightarrow 1s$ *permitida*
 - c) $3d \rightarrow 2p$ *permitida*
-

3.8. Usando los valores tabulados de Ψ_{1s} y Ψ_{2s} demostrar, por integración, que los orbitales $1s$ y $2s$ del átomo de hidrógeno son ortogonales.

Solución:

Si dos orbitales Ψ_n y Ψ_k son ortogonales la integral de su producto es cero

$$\int \Psi_n \Psi_k^* d\tau = 0 \quad k \neq n$$

En el caso del átomo de hidrógeno las funciones de onda de los orbitales $1s$ y $2s$ son

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0}$$

Siendo ambas funciones reales y distintas, bastará demostrar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau = 0$$

El elemento de volumen $d\tau$ expresado en coordenadas polares es $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 4\pi r^2 dr$

Reemplazando por las respectivas funciones de onda

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0} \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} 4\pi r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} e^{-r/a_0} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-3r/2a_0} r^2 dr \\ = \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^2 e^{-3r/2a_0} dr - \frac{1}{a_0^3 \sqrt{2}} \int_0^{\infty} r^3 e^{-3r/2a_0} dr \end{aligned}$$

De la tabla de integrales se tiene que

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-qx} dx = \frac{n!}{q^{n+1}} \quad n > -1; \quad q > 0$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \Psi_{1s} \Psi_{2s} d\tau &= \frac{2}{a_0^3 \sqrt{2}} \frac{8a_0^3 2!}{27} - \frac{1}{a_0^4 \sqrt{2}} \frac{16a_0^4 3!}{81} \\ &= \frac{32}{27\sqrt{2}} - \frac{96}{81\sqrt{2}} = 0 \end{aligned}$$

Referencias bibliográficas

Bohm D., (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Dirac, P. A. M., (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.

Kemble, E. C.,(1958):*The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.

Levine, I. N., (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.

Pauling, L – Bright Wilson Jr, E., (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc.Mineola, New York.

McQuarrie, D.A. – Simon, J. D., (2000): *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. University Science Books. Mill Valley.

Szabo, A – Ostlund, N.S., (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Cuestionario

3 – 1. ¿Cuál es la función de Hamilton para el sistema electrón - núcleo del átomo de hidrógeno?

3 – 2. ¿Cuáles son las condiciones de cuantización para el átomo de hidrógeno?

3 – 3. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico principal?

3 – 4. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico azimutal?

3 – 5. ¿Qué características del átomo describe el número cuántico magnético?

3 – 6. ¿A qué se llama función de distribución radial?

Ejercicios y problemas

3 – 1. Calcule las masas reducidas de los átomos de hidrógeno y deuterio empleando las siguientes masas para las partículas:

electrón; $9,1095 \times 10^{-31} \text{kg}$

protón: $1,6727 \times 10^{-27} \text{kg}$

núcleo de deuterio $3,3434 \times 10^{-27} \text{kg}$

a) Explique cualitativamente qué efecto tendrán las distintas masas reducidas sobre los radios de Bohr y, por lo tanto, sobre las posiciones de las líneas en los espectros atómicos

b) El espectro de línea de Balmer tiene una línea a la longitud de onda de $656,47 \text{ nm}$. Deduzca la longitud de onda de la línea correspondiente en el espectro del deuterio.

3 – 2. Calcule la longitud de onda y la energía correspondiente a la transición de $n = 4$ a $n = 5$ en el átomo de hidrógeno.

3 – 3. Calcule, en joule y unidades atómicas, la energía potencial del electrón del átomo de hidrógeno cuando está en el nivel energético correspondiente a $n = 2$.

3 – 4. Calcule la densidad de probabilidad en el núcleo de un átomo de hidrógeno del electrón en el estado $1s$ a partir de la función de onda correspondiente.

3 – 5. Determine la probabilidad de que el electrón del átomo de hidrógeno en su estado fundamental se encuentre a una distancia del núcleo inferior a a_0 .

3 – 6. Demuestre que para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide $\langle r \rangle = 3a_0/2Z$

3 – 7. Calcule el valor medio para el radio del átomo de hidrógeno cuando el electrón se encuentra en el estado $2s$.

3 – 8. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno: (a) Determine $\langle V \rangle$; (b) Aceptando que $\langle V \rangle + \langle T \rangle = E$, calcule el valor de $\langle T \rangle / \langle V \rangle$; (c) utilice $\langle T \rangle$ para calcular la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ del electrón; calcule también la relación $\langle v^2 \rangle^{1/2} / c$ donde c es la velocidad de la luz.

3 – 9. La función de onda para el catión Li^{2+} es $\Psi(\mathbf{r}) = C e^{-r/a}$, donde $a = a_0/Z$; siendo $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, el radio de Bohr. (a) Calcule la constante de normalización. Sabiendo que el número másico del Li es 7 y que $Z = 3$. (b) Suponiendo que el radio del núcleo es $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}$ ¿Cuál es la probabilidad de que el electrón se encuentre en el núcleo?

APÉNDICE E.

La energía en el átomo de hidrógeno.

La ecuación radial para el átomo de hidrógeno es

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r^2 = \ell(\ell+1) \quad (\text{B-1})$$

que se puede escribir, multiplicando ambos miembros por R/r^2 , recordando que $8\pi^2/h^2$ es \hbar^2 e igualando a cero

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0$$

(B-2)

Agrupamos las constantes de la siguiente forma

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad \frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2 4\pi\epsilon_0} = \beta$$

de modo que la ecuación (B-2) queda

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2\beta\alpha}{r} - \alpha^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{B-3})$$

e introduciendo una nueva variable independiente

$$\rho = 2\alpha r$$

podemos reemplazar $R(r)$ por $T(\rho)$ con lo que la (B-3) se transforma en

$$\frac{d^2T}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dT}{d\rho} - \left[\frac{1}{4} - \frac{\beta}{\rho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] T = 0 \quad (\text{B-4})$$

Para hallar la solución asintótica, expresamos la ecuación para cuando $\rho \rightarrow \infty$

$$\frac{d^2 T}{d\rho^2} - \frac{1}{4} T = 0$$

que es una ecuación diferencial del tipo

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - b^2 y = 0$$

cuya solución general es del tipo

$$y = c_1 e^{ibx} + c_2 e^{-ibx}$$

En nuestro caso, $y = T$, $x = \rho$ y $b = 1/2$

$$T(\rho) = c_1 e^{\rho/2} + c_2 e^{-\rho/2} \quad (\text{B} - 5)$$

(Omitimos i en los exponentes pues siendo $\rho = 2\alpha r$, i está implícita ya que $\alpha = (-2\mu E/\hbar^2)^{1/2}$)

Debemos hacer las siguientes consideraciones:

La energía podría tomar valores negativos o positivos. Si $E \geq 0$ la cantidad $(2\mu E)^{1/2}$ sería positiva y, por lo tanto, el factor que multiplica a r sería imaginario. Desde el punto de vista físico, esto implica que el electrón no está interactuando con el núcleo, es decir, el átomo está ionizado. Al no existir interacción, no hay restricciones al movimiento y cada una de las partículas se comporta como partícula libre. Para una partícula libre están permitidas todas las energías no negativas. Las funciones propias cuyos autovalores de energía son positivos se denominan *funciones propias del continuo*.

En el caso en que $E < 0$, los exponentes de (5) son reales. Como la función de onda $R(r)$ debe ser finita aun cuando r sea infinito, debemos desechar el término con exponente positivo, con lo que nos queda

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} \quad (\text{B} - 6)$$

Para encontrar la solución no asintótica, expresamos $T(\rho)$ como el producto de la solución asintótica y una serie infinita $G(\rho)$ de potencias de ρ .

$$G(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$T(\rho) = c_1 e^{-\rho/2} G(\rho)$$

Haciendo $c_1 a_k = b_k$

$$T(\rho) = e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{\infty} b_k \rho^k \quad (\text{B} - 7)$$

La serie $G(\rho)$ debe elegirse de modo tal que la función $T(\rho)$ — y, por lo tanto $R(r)$ — sea de buen comportamiento. Para ello se debe cumplir que

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{G(\rho)}{e^{-\rho/2}} = 0$$

La derivada primera de $T(\rho)$ respecto de ρ es

$$T' = e^{-\rho/2} G' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G$$

La derivada segunda es

$$T'' = e^{-\rho/2} G'' - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G' + \frac{1}{4} e^{-\rho/2} G - \frac{1}{2} e^{-\rho/2} G'$$

Reemplazando T , T' y T'' en la ecuación (B - 4) y multiplicando ambos miembros por $\rho^2/e^{-\rho/2}$

$$\rho^2 \frac{d^2 G}{d\rho^2} + \rho(2-\rho) \frac{dG}{d\rho} + [(\beta-1)\rho - \ell(\ell+1)]G = 0 \quad (\text{B} - 8)$$

Como esta ecuación debe ser válida para todos los valores de ρ debe ser válida para $\rho = 0$. En este caso, la (B - 8) se convierte en

$$\ell(\ell+1)G(0) = 0 \quad (\text{B} - 9)$$

donde, si $\ell \neq 0$, necesariamente $G(0) = 0$. Este comportamiento sugiere que $G(\rho)$ debe ser una expresión del tipo

$$G(\rho) = \rho^s \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

en la cual $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y $a_0 \neq 0$. Resulta conveniente introducir la definición

$$L(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{B} - 10)$$

De modo que $G(\rho)$ puede escribirse

$$G(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (\text{B} - 11)$$

Las derivadas primera y segunda son

$$G'(\rho) = s\rho^{s-1}L(\rho) + \rho^s L'(\rho)$$

$$G''(\rho) = s(s-1)\rho^{s-2}L(\rho) + 2s\rho^{s-1}L'(\rho) + \rho^s L''(\rho)$$

Reemplazando G'' , G' y G en la ecuación (B - 8) y combinando los términos que tienen las mismas potencias de ρ

$$(L'' - L')\rho^{s+2} + [2sL' + 2L' - sL + (\beta - 1)L]\rho^{s+1} + [s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1)]L\rho^s = 0 \quad (\text{A} - 12)$$

Esta relación puede ser válida en el intervalo $0 \leq \rho \leq \infty$ si y solo si el coeficiente de cada potencia de ρ es igual a cero. En consecuencia, para ρ^s

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) \times (a_0 + a_1\rho + a_1\rho^2 + \dots) = 0$$

Pero como hemos elegido $a_0 \neq 0$, es necesario que

$$s(s-1) + 2s - \ell(\ell+1) = 0 \quad (\text{B} - 13)$$

Esta es una ecuación de segundo grado con una incógnita, s , cuyas raíces son

$$s = \ell \text{ y } s = -\ell - 1 \quad (\text{B} - 14)$$

Estas raíces corresponden a dos soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial. Debemos verificar si hacen que la función de onda sea de buen comportamiento. Como para $\ell = 1$, $s = 0$, sólo la primera raíz satisface que $s > 0$ para $\ell \neq 0$ y esto nos lleva a que $G(0) = 0$ para $\ell \neq 0$. De esta manera, la serie de potencias $G(\rho)$ es

$$G(\rho) = \rho^\ell \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j \quad (\text{B} - 15)$$

Como

$$L = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \rho^j$$

$$L' = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \rho^{j-1}$$

$$L'' = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1)a_j \rho^{j-2}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (B – 12), haciendo $\ell = s$ y dividiendo por $\rho^{\ell+1}$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)ja_j \rho^{j-1} - ja_j \rho^j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j \rho^j] = 0 \quad (\text{B – 16})$$

Esta ecuación se satisface si y solo si el coeficiente de cada potencia de ρ es nulo. Los términos siguientes a

$$j(j-1)a_j \rho^{j-1} + 2(\ell+1)ja_j \rho^{j-1}$$

son

$$(j+1)ja_{j+1} \rho^j + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} \rho^j$$

Por lo tanto, el coeficiente de ρ^j es

$$(j+1)ja_{j+1} + 2(\ell+1)(j+1)a_{j+1} - ja_j + (\beta - \ell - 1 - j)a_j$$

y se debe cumplir

$$(j+1)(j+2\ell+2)a_{j+1} + (\beta - \ell - 1 - j)a_j = 0$$

(B – 17)

A partir de la (B – 17) obtenemos la fórmula de la recurrencia

$$a_{j+1} = \frac{\ell + j + 1 - \beta}{(j+1)(j+2\ell+2)} a_j \quad (\text{B – 18})$$

El valor límite cuando $j \rightarrow \infty$ es

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{a_{j+1}}{a_j} = \frac{1}{j} \quad (\text{B – 19})$$

La expansión de e^ρ es

$$e^\rho = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\rho^j}{j!} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j \rho^j$$

para la cual

$$\frac{b_j}{b_{j+1}} = j + 1 \quad (\text{B} - 20)$$

Esto muestra que $G(\rho)$ aumenta con ρ tanto como lo hace $\rho^\ell e^\rho$ y

$$T(\rho) = G(\rho)e^{-\rho/2}$$

Se puede hacer aproximadamente igual a

$$T(\rho) \cong \rho e^\rho e^{-\rho/2} = \rho e^{\rho/2} \quad (\text{B} - 21)$$

$T(\rho)$ se hace, por lo tanto, infinita cuando ρ tiende a infinito y no es cuadráticamente integrable. La única forma de impedir esta “catástrofe infinita” es truncar la serie de manera que tenga un número finito de términos en cuyo caso el factor $e^{-\rho/2}$ asegura que la función de onda se haga cero cuando ρ tiende a infinito. Sea $a_k \rho^k$ el último término no nulo de la serie. Para que todos los términos a_{k+1}, a_{k+2}, \dots se anulen, la fracción que multiplica a a_j en la relación de recurrencia (18) debe valer cero para $j = k$

$$\ell + k + 1 - \beta = 0 \quad (\text{B} - 22)$$

Siendo ℓ, k y 1 enteros, su suma es un entero que designamos con n

$$\ell + k + 1 = n \quad (\text{B} - 23)$$

de modo que

$$n - \beta = 0 \quad \text{o} \quad \beta = n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B} - 24)$$

Retomando la definición de β

$$\frac{\mu Z e^2}{\alpha \hbar^2 4\pi \epsilon_0} = \beta$$

es

$$\beta^2 = \frac{\mu^2 Z^2}{\alpha^2 \hbar^4} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2$$

y como $\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}$

$$\beta^2 = -\frac{\mu Z^2}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{E} = n^2$$

haciendo

$$\frac{\hbar^2}{\mu} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} = a_0$$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \quad (\text{B} - 25)$$

fórmula enteramente análoga a la encontrada por Bohr en 1913. En ella $a_0 = 0,529 \times 10^{-10}m$ es el “radio de Bohr”.

El número entero n se llama *número cuántico principal*. A partir de la definición (B – 23) de n se encuentra para ℓ , que se llama *número cuántico azimutal*

$$\ell = n - k - 1$$

Como $k \geq 0$, ℓ puede tomar valores 0, 1, 2, ..., $n - 1$

La ecuación (B – 25) nos muestra que están permitidos todos los niveles cuánticos dados por n . Los números de onda de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno son

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{Z^2}{2} \cdot \frac{1}{a_0} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$= R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R_H es la constante de Rydberg para el átomo de hidrógeno ($R_H = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$)

Debemos hacer notar que para los estados enlazantes del átomo de hidrógeno la energía depende solamente de n . Sin embargo, como la función de onda total depende de los tres números cuánticos n , ℓ y m , los estados con diferentes valores de ℓ o m pero con el mismo valor de n tienen la misma energía y, exceptuando el estado en el cual $n = 1$, existe degeneración de la energía

APÉNDICE F. Schrödinger. Cuantización como un problema de valores propios.

En el trabajo original en alemán, hemos detectado algunas expresiones gramaticales que pueden dar interpretaciones diferentes de lo que está escrito. Además, tal como afirmó Schrödinger, él tuvo que recurrir a Herman Weyl para la asistencia en Matemáticas, por lo que algunas de sus deducciones escapan a mis conocimientos matemáticos y otras, que él iba a incluir en el “Apéndice matemático”, no las incluyó. Para evitar que la traducción transmita conceptos erróneos, hemos preferido tomar la traducción al inglés que el Dr. Schrödinger revisó personalmente.

Quantization as a Problem of Proper Values (Part I)

(*Annalen der Physik* (4), vol. 79, 1926)

§ 1. In this paper I wish to consider, first, the simple case of the hydrogen atom (non-relativistic and unperturbed), and show that the customary quantum conditions can be replaced by another postulate, in which the notion of “whole numbers”, merely as such, is not introduced. Rather when integralness does appear, it arises in the same natural way as it does in the case of the node-numbers of a vibrating string. The new conception is capable of generalization, and strikes, I believe, very deeply at the true nature of the quantum rules.

The usual form of the latter is connected with the Hamilton-Jacobi differential equation,

$$(1) \quad H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E$$

A solution of this equation is sought such as can be represented as the sum of functions, each being a function of one only of the independent variables q .

Here we now put for S a new unknown ψ such that it will appear as a product of related functions of the single co-ordinates, *i.e.* we put

$$(2) \quad S = K \log \psi .$$

The constant K must be introduced from considerations of dimensions; it has those of action. Hence we get

$$(1') \quad H\left(q, \frac{K}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E$$

Now we do not look for a solution of equation (1'), but proceed as follows. If we neglect the relativistic variation of mass, equation (1') can always be transformed so as to become a quadratic form (of ψ and its first derivatives) equated to zero. (For the one-electron problem this holds even when mass-variation is not neglected.) We now seek a function ψ , such that for any arbitrary variation

of it the integral of the said quadratic form, taken over the whole co-ordinate space,¹ is stationary, ψ being everywhere real, single-valued, finite, and continuously differentiable up to the second order. *The quantum conditions are replaced by this variation problem.*

First, we will take for H the Hamilton function for Keplerian motion, and show that ψ can be so chosen for all positive, but only for a *discrete set of negative values of E* . That is, the above variation problem has a discrete and a continuous spectrum of proper values.

The discrete spectrum corresponds to the Balmer terms and the continuous to the energies of the hyperbolic orbits. For numerical agreement K must have the value $h/2\pi$.

The choice of co-ordinates in the formation of the variational equations being arbitrary, let us take rectangular Cartesians. Then (1') becomes in our case

$$(1'') \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

e = charge, m = mass of an electron.

Our variation problem then reads

$$(3) \quad \delta J = \delta \iiint dx dy dz \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2 \right] = 0$$

the integral being taken over all space. From this we find in the usual way

$$(4) \quad \frac{1}{2} \delta J = \int df \delta \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} - \iiint dx dy dz \delta \psi \left[\Delta \psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2 \right] = 0$$

Therefore, we must have, firstly,

$$(5) \quad \Delta \psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2 = 0$$

and secondly,

¹I am aware this formulation is not entirely unambiguous.

$$(6) \quad \int df \delta \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$$

df is an element of the infinite closed surface over which the integral is taken.

(It will turn out later that this last condition requires us to supplement our problem by a postulate as to the behavior of $\delta \psi$ at infinity, in order to ensure the existence of the above-mentioned continuous spectrum of proper values. See later.)

The solution of (5) can be effected, for example, in spatial polar co-ordinates, r, θ, ϕ , if ψ be written as the product of three functions, each only of r , of θ , or of ϕ . The method is sufficiently well known. The function of the angles turns out to be a surface harmonic, and if that of r be called χ we get easily the differential equation,

$$(7) \quad \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} + \left(\frac{2mE}{K^2} + \frac{2me^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \chi = 0$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

The restriction from n to integers is known to be necessary for the dependence on the polar angles to be unambiguous. We require solutions of (7) that will remain finite for all non-negative real values of r . Now¹ equation (7) has two singularities in the complex r -plane, at $r = 0$ and $r = \infty$, of which the second is an "indefinite point" (essential singularity) of all integrals, but the first on the contrary is not (for any integral). These two singularities form exactly the bounding points of our real interval. In such a case it is known now that the postulation of the finiteness of χ the bounding points is equivalent to a boundary condition. The equation has in general no integral which remains finite at *both* end points; such an integral exists only for certain special values of the constants in the equation. It is now a question of defining these special values. This is the *jumping-off* point of the whole investigation.²

Let us examine first the singularity at $r = 0$. The so-called *indicial equation* which defines the behavior of the integral at this point, is

$$(8) \quad \rho(\rho-1) + 2\rho - n(n+1) = 0$$

with roots

$$(8') \quad \rho_1 = n, \quad \rho_2 = -(n+1)$$

¹For guidance in the treatment of (7) I owe thanks to Hermann Weyl.

²For unproved propositions in what follows, see L. Schlesinger's *Differential Equations* (Collection Schubert, No. 13, Göschen, 1900, especially chapters 3 and 5).

The two canonical integrals at this point have therefore the exponents n and $-(n + 1)$. Since n is not negative, only the first of these is of use to us. Since it belongs to the greater exponent, it can be represented by an ordinary power series, which begins with $r^n \dots$ (The other integral, which does not interest us, can contain a logarithm, since the difference between the indices is an integer.) The next singularity is at infinity, so the above power series is always convergent and represents a *transcendental integral function*. We therefore have established that:

The required solution is (except for a constant factor) a single-valued definite transcendental integral function, which at $r = 0$ belongs to the exponent n .

We must now investigate the behavior of this function at infinity on the positive real axis. To that end we simplify equation (7) by the substitution

$$(9) \quad \chi = r^\alpha U,$$

where α is so chosen that the term with $1/r^2$ drops out. It is easy to verify that then α must have one of the two values $n, -(n + 1)$. Equation (7) then takes the form,

$$(7') \quad \frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2(\alpha+1)}{r} \frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) U = 0$$

Its integrals belong at $r = 0$ to the exponents 0 and $-2\alpha - 1$. For the α -value, $\alpha = n$, the *first* of these integrals, and for the second α -value, $\alpha = -(n + 1)$, the *second* of these integrals is an integral function and leads, according to (9), to the desired solution, which is single-valued. We therefore lose nothing if we confine ourselves to *one* of the two α -values. Take, then,

$$(10) \quad \alpha = n.$$

Our solution U then, at $r = 0$, belongs to the exponent 0. Equation (7') is called Laplace's equation. The general type is

$$(7'') \quad U'' + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r} \right) U' + \left(\delta_0 + \frac{\varepsilon_1}{r} \right) U = 0$$

Here the constants have the values

$$(11) \quad \delta_0 = 0, \quad \delta_1 = 2(\alpha + 1), \quad \varepsilon_0 = \frac{2mE}{K^2}, \quad \varepsilon_1 = \frac{2me^2}{K^2}.$$

This type of equation is comparatively simple to handle for this reason: The so-called Laplace's transformation, which in general leads *again* to an equation of the *second* order, *here* gives one of

the *first*. This allows the solutions of (7'') to be represented by complex integrals. The result¹ only is given here. The integral

$$(12) \quad U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1 - 1} (z - c_2)^{\alpha_2 - 1} dz$$

is a solution of (7'') for a path of integration L , for which

$$(13) \quad \int_L \frac{d}{dz} \left[e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2} \right] dz = 0$$

The constants $c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2$ have the following values. c_1 and c_2 are the roots of the quadratic equation

$$(14) \quad z^2 + \delta_0 z + \epsilon_0 = 0,$$

and

$$(14') \quad \alpha_1 = \frac{\epsilon_1 + \delta_1 c_1}{c_1 - c_2}, \quad \alpha_2 = \frac{\epsilon_1 + \delta_1 c_2}{c_2 - c_1}$$

In the case of equation (7') these become, using (11) and (10),

$$(14'') \quad \left\{ \begin{array}{l} c_1 = +\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}} \\ \alpha_1 = \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + 1, \quad \alpha_2 = -\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} + n + 1 \end{array} \right.$$

The representation by the integral (12) allows us, not only to survey the asymptotic behavior of the totality of solutions when r tends to infinity in a definite way, but also to give an account of this behavior for one definite solution, which is always a much more difficult task.

We shall at first exclude the case where α_1 and α_2 are real integers. When this occurs, it occurs for both quantities simultaneously, and when, and only when,

$$(15) \quad \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = \text{a real integer.}$$

Therefore we assume that (15) is not fulfilled.

¹ Cf. Schlesinger. The theory is due to H. Poincaré and J. Horn.

The behavior of the totality of solutions when r tends to infinity in a definite manner—we think always of r becoming infinite through real positive values—is characterized¹ by the behavior of the two linearly independent solutions, which we will call U_1 and U_2 , and which are obtained by the following *specializations* of the path of integration L . In *each* case let z come from infinity and return there along the same path, in such a direction that

$$(16) \quad \lim_{z=\infty} e^{zr} = 0,$$

i.e. the real part of zr is to become negative and infinite. In this way condition (13) is satisfied. In the one case let z make a circuit once round the point c_1 (solution U_1 and in the *other*, round c_2 (solution U_2).

Now for very large real positive values of r , these two solutions are represented *asymptotically* (in the sense used by Poincaré) by

$$(17) \quad \begin{cases} U_1 \sim e^{c_1 r} r^{-\alpha_1} (-1)^{\alpha_1} (e^{2\pi i \alpha_1} - 1) \Gamma(\alpha_1) (c_1 - c_2)^{\alpha_2 - 1} \\ U_2 \sim e^{c_2 r} r^{-\alpha_2} (-1)^{\alpha_2} (e^{2\pi i \alpha_2} - 1) \Gamma(\alpha_2) (c_2 - c_1)^{\alpha_1 - 1} \end{cases}$$

in which we are content to take the first term of the asymptotic series of integral negative powers of r .

We have now to distinguish between the two cases.

1. $E > 0$. This guarantees the non-fulfillment of (15), as it makes the left hand a pure imaginary. Further, by (14''), c_1 and c_2 also become pure imaginaries. The exponential functions in (17), since r is real, are therefore periodic functions which remain finite. The values of α_1 and α_2 from (14'') show that both U_1 and U_2 tend to zero like r^{-n-1} . *This must therefore be valid for our transcendental integral solution*, whose behavior we are investigating, however it may be linearly compounded from U_1 and U_2 . Further, (9) and (10) show that the function χ , *i.e.* the transcendental integral solution of the original equation (7), always tends to zero like $1/r$, as it arises from U through multiplication by m . We can thus state:

The Eulerian differential equation (5) of our variation problem has, for every positive E , solutions, which are everywhere single-valued, finite, and continuous; and which tend to zero with $1/r$ at infinity, under continual oscillations. The surface condition (6) has yet to be discussed.

2. $E < 0$. In this case the possibility (15) is not *eo ipso* excluded, yet we will maintain that exclusion provisionally. Then by (14'') and (17), for $r \rightarrow \infty$ U_1 grows beyond all limits, but U_2 vanishes exponentially. Our integral function U (and the same is true for χ) will then remain finite if, and only if, U is identical with U_2 , save perhaps for a numerical factor. *This, however, can never*

¹ If (15) is satisfied, at least one of the two paths of integration described in the text cannot be used, as it yields a vanishing result.

be, as is proved thus: If a closed-circuit round both points c_1 and c_2 be chosen for the path L , thereby satisfying condition (13) since the circuit is really closed on the Riemann surface of the integrand, on account of $\alpha_1 + \alpha_2$ being an integer, then it is easy to show that the integral (12) represents *our integral function* U . (12) can be developed in a series of positive powers of r , which converges, at all events, for r sufficiently small, and since it satisfies equation (7'), it must coincide with the series for U . Therefore U is represented by (12) if L be a closed circuit round both points c_1 and c_2 . This closed circuit can be so distorted, however, as to make it appear additively combined from the two paths, considered above, which belonged to U_1 and U_2 ; and the factors are non-vanishing, 1 and $e^{2\pi i \alpha_1}$. Therefore, U cannot coincide with U_2 , but must contain also U_1 Q.E.D.

Our integral function U , which alone of the solutions of (7') is considered for our problem, is therefore not finite for r large, on the above hypothesis. Reserving meanwhile the question of *completeness*, i.e. the proving that our treatment allows us to find all the linearly independent solutions of the problem, then we may state:

For negative values of E which do not satisfy condition (15) our variation problem has no solution.

We have now only to investigate that discrete set of negative E -values which satisfy condition (15). α_1 and α_2 are then both integers. The first of the integration paths, which previously gave us the fundamental values U_1 and U_2 , must now undoubtedly be modified so as to give a non-vanishing result. For, since $\alpha_1 - 1$ is certainly positive, the point c_1 is neither a branch point nor a pole of the integrand, but an ordinary zero. The point c_2 can also become regular if $\alpha_2 - 1$ is also not negative. In *every* case, however, two suitable paths are readily found and the integration effected completely in terms of known functions, so that the behavior of the solutions can be fully investigated.

Let

$$(15') \quad \frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}} = ll = 1, 2, 3, 4...$$

Then from (14'') we have

$$(14''') \quad \alpha_1 - 1 = l + n, \quad \alpha_2 - 1 = -l + n.$$

Two cases have to be distinguished : $l \leq n$ and $l > n$.

(a) $l \leq n$. Then c_2 and c_1 lose every singular character, but instead become starting-points or end-points of the path of integration, in order to fulfill condition (13). A third characteristic point here is at infinity (negative and real). Every path between two of these three points yields a solution, and of these three solutions there are two linearly independent, as is easily confirmed if the integrals are calculated out. In particular, the *transcendental integral solution* is given by the path from c_1 to c_2 . That this integral remains regular at $r = 0$ can be seen at once without calculating it. I emphasize this point, as the actual calculation is apt to obscure it. However, the calculation does show that the

integral becomes indefinitely great for positive, infinitely great values of r . One of the *other* two integrals remains *finite* for r large, but it becomes infinite for $r = 0$.

Therefore, when $l \leq n$ we get no solution of the problem.

(b) $l > n$. Then from (14'''), c_1 is a zero and c_2 a pole of the first order at least of the integrand. Two independent integrals are then obtained: one from the path which leads from $z = -\infty$ to the zero, intentionally avoiding the pole; and the other from the *residue* at the pole. The *latter* is the integral function. We will give its calculated value, but multiplied by r^n so that we obtain, according to (9) and (10), the solution χ of the original equation (7). (The multiplying constant is arbitrary.) We find

$$(18) \quad \chi = f\left(r \frac{\sqrt{-2mE}}{K}\right); \quad f(x) = x^n e^{-x} \sum_{k=0}^{l-n-1} \frac{(-2x)^k}{k!} \binom{l+n}{l-n-1-k}$$

It is seen that this is a solution that can be utilized, since it remains finite for all real non-negative values of r . In addition, it satisfies the surface condition (6) because of its vanishing exponentially at infinity. Collecting then the results for E negative:

For E negative, our variation problem has solutions if, and only if, E satisfies condition (15). Only values smaller than l (and there is always at least one such at our disposal) can be given to the integer n , which denotes the order of the surface harmonic appearing in the equation. The part of the solution depending on r is given by (18).

Taking into account the constants in the surface harmonic (known to be $2n + 1$ in number), it is further found that:

The discovered solution has exactly $2n + 1$ arbitrary constants for any permissible (n, l) combination; and therefore for a prescribed value of l has l^2 arbitrary constants.

We have thus confirmed the main points of the statements originally made about the proper-value spectrum of our variation problem, but there are still deficiencies.

Firstly, we require information as to the completeness of the *collected* system of proper functions indicated above, but I will not concern myself with that in this paper. From experience of similar cases, it may be supposed that no proper value has escaped us.

Secondly, it must be remembered that the proper functions, ascertained for E positive, do not solve the variation problem as originally postulated, because they only tend to zero at infinity as $1/r$ and therefore $\partial\psi/\partial r$ only tends to zero on an infinite sphere as $1/r^2$. Hence the surface integral (6) is still of the same order as $\delta\psi$ at infinity. If it is desired therefore to obtain the continuous spectrum, another condition must be added to the *problem*, viz. that $\delta\psi$ is to vanish at infinity, or at least, that it tends to a constant value independent of the direction of proceeding to infinity; in the latter case the surface harmonics cause the surface integral to vanish.

§ 2. Condition (15) yields

$$(19) \quad -E_l = \frac{me^4}{3K^2l^2}$$

Therefore, the well-known Bohr energy-levels, corresponding to the Balmer terms, are obtained, if to the constant K introduced into (2) for reasons of dimensions, we give the value

$$(20) \quad K = \frac{h}{2\pi}$$

from which comes

$$(19') \quad -E_l = \frac{2\pi^2me^4}{h^2l^2}$$

Our l is the principal quantum number, $n + 1$ is analogous to the azimuthal quantum number. The splitting up of this number through a closer definition of the surface harmonic can be compared with the resolution of the azimuthal quantum into an "equatorial" and a "polar" quantum. These numbers *here* define the system of node-lines on the sphere. Also the "radial quantum number" $l - n - 1$ gives exactly the number of the "node-spheres", for it is easily established that the function $f(x)$ in (18) has exactly $l - n - 1$ positive real roots. The positive E -values correspond to the continuum of the hyperbolic orbits, to which one may ascribe, in a certain sense, the radial quantum number ∞ . The fact corresponding to this is the proceeding to infinity, under *continual* oscillations, of the functions in question.

It is interesting to note that the range, inside which the functions of (18) differ sensibly from zero, and outside which their oscillations die away, is of the *general order of magnitude* of the major axis of the ellipse in each case. The factor, multiplied by which the radius vector enters as the argument of the constant-free function f , is—naturally—the reciprocal of a length, and this length is

$$(21) \quad \frac{K}{\sqrt{-2mE}} = \frac{K^2l}{me^2} = \frac{h^2l}{4\pi^2me^2} = \frac{a_l}{l}$$

where a_l = the semi-axis of the l th elliptic orbit. (The equations follow from (19) plus the known relation $E_l = -e^2/2a_l$).

The quantity (21) gives the order of magnitude of the range of the roots when l and n are small; for then it may be assumed that the roots of $f(x)$ are of the order of unity. That is naturally no longer the case if the coefficients of the polynomial are large numbers. At present I will not enter into a more exact evaluation of the roots, though I believe it would confirm the above assertion pretty thoroughly.

§ 3. It is, of course, strongly suggested that we should try to connect the function ψ with some *vibration process* in the atom, which would more nearly approach reality than the electronic orbits, the real existence of which is being very much questioned to-day. I originally intended to found the new quantum conditions in this more intuitive manner, but finally gave them the above neutral mathematical form, because it brings more clearly to light what is really essential. The essential thing seems to me to be, that the postulation of “whole numbers” no longer enters into the quantum rules mysteriously, but that we have traced the matter a step further back, and found the “integralness” to have its origin in the finiteness and single-valuedness of a certain space function.

I do not wish to discuss further the possible representations of the vibration process, before more complicated cases have been calculated successfully from the new stand-point. It is not decided that the results will merely re-echo those of the usual quantum theory. For example, if the relativistic Kepler problem be worked out, it is found to lead in a remarkable manner to *half-integral partial quanta* (radial and azimuthal).

Still, a few remarks on the representation of the vibration may be permitted. Above all, I wish to mention that I was led to these deliberations in the first place by the suggestive papers of M. Louis de Broglie,¹ and by reflecting over the space distribution of those “phase waves”, of which he has shown that there is always a *whole number*, measured along the path, present on each period or quasi-period of the electron. The main difference is that de Broglie thinks of progressive waves, while we are led to stationary proper vibrations if we interpret our formulae as representing vibrations. I have lately shown² that the Einstein gas theory can be based on the consideration of such stationary proper vibrations, to which the dispersion law of de Broglie’s phase waves has been applied. The above reflections on the atom could have been represented as a generalization from those on the gas model.

If we take the separate functions (18), multiplied by a surface harmonic of order n , as the description of proper vibration processes, then the quantity E must have something to do with the related frequency. Now in vibration problems we are accustomed to the “parameter” (usually called λ) being proportional to the square of the frequency. However, in the first place, such a statement in our case would lead to imaginary frequencies for the *negative* E -values, and, secondly, instinct leads us to believe that the energy must be proportional to the frequency itself and not to its square.

The contradiction is explained thus. There has been *no natural zero level* laid down for the “parameter” E of the variation equation (5), especially as the unknown function ψ appears multiplied by a function of r , which can be changed by a constant to meet a corresponding change in the zero level of E . Consequently, we have to correct our anticipations, in that not E itself—continuing to use the same terminology—but E increased by a certain constant is to be expected to be proportional to the square of the frequency. Let this constant be now *very great* compared with all the admissible negative E -values (which are already limited by (15)). Then firstly, the frequencies will become *real*, and secondly, since our E -values correspond to only relatively small frequency *differences*, they will actually be very approximately proportional to these frequency

¹ L. de Broglie, *Ann. de Physique* (10) 3, p. 22, 1925. (Theses, Paris, 1924.)

² *Physik. Ztschr.* 27, p. 95, 1926.

differences. This, again, is all that our “quantum-instinct” can require, as long as the zero level of energy is not fixed.

The view that the frequency of the vibration process is given by

$$(22) \quad \nu = C' \sqrt{C + E} = C' \sqrt{C} + \frac{C'}{2\sqrt{C}} E + \dots$$

where C is a constant very great compared with the entire E 's, has still another very appreciable advantage. *It permits an understanding of the Bohr frequency condition.* According to the latter the emission frequencies are proportional to the E -differences, and therefore from (22) also to the differences of the proper frequencies ν of those hypothetical vibration processes. But these proper frequencies are all very great compared with the emission frequencies, and they agree very closely among themselves. The emission frequencies appear therefore as deep "difference tones" of the proper vibrations themselves. It is quite conceivable that on the transition of energy from one to another of the normal vibrations, *something*—I mean the light wave—with a *frequency* allied to each frequency *difference*, should make its appearance. One only needs to imagine that the light wave is causally related to the *beats*, which necessarily arise at each point of space during the transition; and that the frequency of the light is defined by the number of times per second the intensity maximum of the beat-process repeats itself.

It may be objected that these conclusions are based on the relation (22), in its *approximate* form (after expansion of the square root), from which the Bohr frequency condition itself seems to obtain the nature of an approximation. This, however, is merely apparently so, and it is wholly avoided when the *relativistic* theory is developed and makes a profounder insight possible. The large constant C is naturally very intimately connected with the rest-energy of the electron (me^2). Also, the seemingly *new* and *independent* introduction of the constant h (already brought in by (20)), into the frequency condition, is cleared up, or rather avoided, by the relativistic theory. But, unfortunately the correct establishment of the latter meets right away with certain difficulties, which have been already alluded to.

It is hardly necessary to emphasize how much more congenial it would be to imagine that at a quantum transition the energy changes over from one form of vibration to another, than to think of a jumping electron. The changing of the vibration form can take place continuously in space and time, and it can readily last as long as the emission process lasts empirically (experiments on canal rays by W. Wien); nevertheless, if during this transition the atom is placed for a comparatively short time in an electric field which alters the proper frequencies, then the beat frequencies are immediately changed sympathetically, and for just as long as the field operates. It is known that this experimentally established fact has hitherto presented the greatest difficulties. See the well-known attempt at a solution by Bohr, Kramers, and Slater.

Let us not forget, however, in our gratification over our progress in these matters, that the idea of only one proper vibration being excited whenever the atom does not radiate—if we must hold fast to this idea—is very far removed from the *natural* picture of a vibrating system. We know that a macroscopic system does not behave like that, but yields in general a *pot-pourri* of its proper

vibrations. But we should not make up our minds too quickly on this point. A *pot-pourri* of proper vibrations would also be permissible for a single atom, since thereby no beat frequencies could arise other than those which, according to experience, the atom is capable of emitting *occasionally*. The actual sending out of many of these spectral lines simultaneously by the same atom does not contradict experience. It is thus conceivable that only in the normal state (and approximately in certain "meta-stable" states) the atom vibrates with *one* proper frequency and just for this reason does *not* radiate, namely, because no beats arise. The *stimulation* may consist of a simultaneous excitation of one or of several other proper frequencies, whereby beats originate and evoke emission of light.

Under all circumstances, I believe, the proper functions, which belong to the *same* frequency, are in general all simultaneously stimulated. Multipleness of the proper values corresponds, namely, in the language of the previous theory to *degeneration*. To the reduction of the quantization of degenerate systems probably corresponds the arbitrary partition of the energy among the functions belonging to *one* proper value.

Addition at the proof correction on 28.2.1926.

In the case of conservative systems in classical mechanics, the variation problem can be formulated in a neater way than was previously shown, and without express reference to the Hamilton-Jacobi differential equation. Thus, let $T(q, p)$ be the kinetic energy, expressed as a function of the co-ordinates and momenta, V the potential energy, and $d\tau$ the volume element of the space, "measured rationally", *i.e.* it is not simply the product $dq_1 dq_2 dq_3 \dots dq_n$, but this divided by the square root of the discriminant of the quadratic form $T(q, p)$. (Cf. Gibbs' *Statistical Mechanics*.) Then let ψ be such as to make the "Hamilton integral"

$$(23) \quad \int d\tau \left\{ K^2 T \left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) + \psi^2 V \right\}$$

stationary, while fulfilling the *normalizing, accessory condition*.

$$(24) \quad \int \psi^2 d\tau = 1$$

The proper values of this variation problem are then the *stationary values* of integral (23) and yield, according to our thesis, *the quantum - levels of the energy*.

It is to be remarked that in the quantity α_2 of (14") we have essentially the well-known Sommerfeld expression $-B/\sqrt{A} + \sqrt{C}$ (Cf. *Atombau*, 4th (German) ed., p. 775.)

Physical Institute of the University of Zurich.

(Received January 27, 1926)

Quantization as a Problem of Proper Values (Part II)

(Annalen der Physik (4), vol. 79, 1926)

§ 1. The Hamiltonian Analogy between Mechanics and Optics

Before we go on to consider the problem of proper values for further special systems, let us throw more light on the general correspondence which exists between the Hamilton-Jacobi differential equation of a mechanical problem and the “allied” *wave equation*, *i.e.* equation (5) of Part I. in the case of the Kepler problem. So far, we have only briefly described this correspondence on its external analytical side by the transformation (2), which is in itself unintelligible, and by the equally incomprehensible transition from the *equating to zero* of a certain expression to the postulation that the *space integral* of the said expression shall be *stationary*.¹

The *inner* connection between Hamilton’s theory and the process of wave propagation is anything but a new idea. It was not only well known to Hamilton, but it also served him as the starting-point for his theory of mechanics, which grew² out of his *Optics of Nonhomogeneous Media*. Hamilton’s variation principle can be shown to correspond to Fermat’s *Principle* for wave propagation in configuration space (*q*-space), and the Hamilton-Jacobi equation expresses Huygens’ *Principle* for this wave propagation. Unfortunately, this powerful and momentous conception of Hamilton is deprived, in most modern reproductions, of its beautiful raiment as a superfluous accessory, in favor of a more colorless representation of the analytical correspondence.³

Let us consider the general problem of conservative systems in classical mechanics. The Hamilton-Jacobi equation runs

$$(1) \quad \frac{\partial W}{\partial t} + T\left(\mathbf{q}_k, \frac{\partial W}{\partial \mathbf{q}_k}\right) + V(\mathbf{q}_k) = 0$$

¹ This procedure will not be pursued further in the present paper. It was only intended to give a provisional, quick survey of the external connection between the wave equation and the Hamilton-Jacobi equation. ψ is not actually the action function of a definite motion in the relation stated in (2) of Part I. On the other hand, the connection between the wave equation and the variation problem is, of course, very real; the integrand of the stationary integral is the Lagrange function for the wave process.

²Cf. *e.g.* E. T. Whittaker’s *Anal. Dynamics*, chap. xi.

³ Felix Klein has since 1891 repeatedly developed the theory of Jacobi from quasioptical considerations in non-Euclidean higher space in his lectures on mechanics. Cf. E. Klein, *Jahresber. d. Deutsch Math Ver.* 1, 1891, and *Zeits. f. Math. Phys.* 46, 1901 (*Ges.-Abh.* ii. pp. 601 and 603). In the second note, Klein remarks reproachfully that his discourse at Halle ten years previously, in which he had discussed this correspondence and emphasized the great significance of Hamilton’s optical works, had “not obtained the general attention, which he had expected. For this allusion to F. Klein, I am indebted to a friendly communication from Prof. Sommerfeld. See also *Atombau*, 4th ed., p. 803.

W is the action function, *i.e.* the time integral of the Lagrange function $T-V$ along a path of the system as a function of the end points and the time, q_k is a representative position co-ordinate; T is the kinetic energy as function of the q 's and momenta, being a quadratic form of the latter, for which, as prescribed, the partial derivatives of W with respect to the q 's are written. V is the potential energy. To solve the equation put

$$(2) \quad W = -Et + S(q_k),$$

and obtain

$$(1') \quad 2T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) = 2(E - V)$$

E is an arbitrary integration constant and signifies, as is known, the energy of the system. Contrary to the usual practice, we have let the function W remain itself in (1'), instead of introducing the time-free function of the co-ordinates, S . That is a mere superficiality.

Equation (1') can now be very simply expressed if we make use of the method of Heinrich Hertz. It becomes, like all geometrical assertions in configuration space (space of the variables q_k), especially simple and clear if we introduce into this space a non-Euclidean metric by means of the kinetic energy of the system.

Let \bar{T} be the kinetic energy as function of the velocities \dot{q}_k , not of the *momenta* as above, and let us put for the line element

$$(3) \quad ds^2 = 2\bar{T}(q_k, \dot{q}_k) dt^2$$

The right-hand side now contains dt only externally and represents (since $\dot{q}_k dt = dq_k$) a quadratic form of the dq_k 's.

After this stipulation, conceptions such as angle between two line elements, perpendicularity, divergence and curl of a vector, gradient of a scalar, Laplacian operation (= div grad) of a scalar, and others, may be used in the same simple way as in three-dimensional Euclidean space, and we may use in our thinking the Euclidean three-dimensional representation with impunity, except that the analytical expressions for these ideas become a very little more complicated, as the line element (3) must everywhere replace the Euclidean line element. *We stipulate, that in what follows, all geometrical statements in q -space are to be taken in this non-Euclidean sense.*

One of the most important modifications for the calculation is that we must distinguish carefully between covariant and contravariant components of a vector or tensor. But this complication is not any greater than that which occurs in the case of an oblique set of Cartesian axes.

The dq_k 's are the prototype of a contravariant vector. The coefficients of the form $2\bar{T}$, which depend on the q_k 's, are therefore of a covariant character and form the covariant fundamental tensor.

$2T$ is the contravariant form belonging to $2\bar{T}$, because the momenta are known to form the covariant vector belonging to the speed vector \dot{q}_k , the momentum being the velocity vector in covariant form. The left side of (1') is now simply the contravariant fundamental form, belonging in which the $\partial W/\partial q_k$'s are brought in as variables. The latter form the components of the vector,

$$\text{grad}W.$$

according to its covariant nature.

(The expressing of the kinetic energy in terms of momenta instead of speeds has then this significance, that covariant vector components can only be introduced in a contravariant form if something intelligible, *i.e.* invariant, is to result.)

Equation (1') is equivalent thus to the simple statement

$$(1'') \quad (\text{grad } W)^2 = 2(E - V)$$

or

$$(1''') \quad |\text{grad } W| = \sqrt{2(E - V)}$$

This requirement is easily analyzed. Suppose that a function W , of the form (2), has been found, which satisfies it. Then this function can be clearly represented for every definite t , if the family of surfaces $W = \text{const}$, be described in q -space and to each member a value of W be ascribed.

Now, on the one hand, as will be shown immediately, equation (1''') gives an exact rule for constructing all the other surfaces of the family and obtaining their W -values from any single member, *if the latter and its W -value is known*. On the other hand, if the sole necessary data for the construction, *viz.* one surface and its W -value *be given quite arbitrarily*, then from the rule, which presents just *two* alternatives, there may be completed one of the functions W fulfilling the given requirement. Provisionally, the time is regarded as constant. The construction rule therefore *exhausts* the contents of the differential equation; *each* of its solutions can be obtained from a suitably chosen surface and W -value.

Let us consider the construction rule. Let the value W_0 be given in Fig. 1 to an arbitrary surface. In order to find the surface $W_0 + dW_0$, take *either* side of the given surface as the positive one, erect the normal at each point of it and cut off (with due regard to the sign of dW_0) the step

$$(4) \quad ds = \frac{dW_0}{\sqrt{2(E - V)}}$$

This non-agreement is obvious. Firstly, according to (8), the system's point velocity is *great* when $\text{grad } W$ is great, *i.e.* where the W -surfaces are closely crowded together, *i.e.* where u is small. Secondly, from the definition of W , as the time integral of the Lagrange function, W alters during

the motion (by $(T - V) dt$ in the time dt), and so the image point *cannot* remain continuously in contact with the same W -surface.

And important ideas in wave theory, such as amplitude, wavelength, and frequency—or, speaking more generally, the *waveform*—do not enter into the analogy at all, as there exists no mechanical parallel; even of the wave function itself there is no mention beyond that W has the meaning of the *phase* of the waves (and this is somewhat hazy owing to the wave *form* being undefined).

If we find in the whole parallel merely a satisfactory means of contemplation, then this defect is not disturbing, and we would regard any attempt to supply it as idle trifling, believing the analogy to be precisely with *geometrical*, or at furthest, with a very primitive form of wave optics, and not with the fully developed undulatory optics. That geometrical optics is only a rough approximation for *Light* makes no difference. To *preserve* the analogy on the further development of the optics of q -space on the lines of wave theory, we must take good care not to depart markedly from the limiting case of geometrical optics, *i.e.* must choose¹ the wave *length* sufficiently small, *i.e.* small compared with all the path dimensions. Then the additions do not teach anything new; the picture is only draped with superfluous ornaments.

So, we might think to begin with. But even the first attempt at the development of the analogy to the wave theory leads to such striking results, that a quite different suspicion arises: *we know today, in fact, that our classical mechanics fails for very small dimensions of the path and for very great curvatures.* Perhaps this failure is in strict analogy with the failure of geometrical optics, *i.e.* “the optics of infinitely small wave lengths”, that becomes evident as soon as the obstacles or apertures are no longer great compared with the real, finite, wave length. Perhaps our classical mechanics is the *complete* analogy of geometrical optics and as such is wrong and not in agreement with reality; it fails whenever the radii of curvature and dimensions of the path are no longer great compared with a certain wave length, to which, in q -space, a real meaning is attached. Then it becomes a question of searching² for an undulatory mechanics, and the most obvious way is the working out of the Hamiltonian analogy on the lines of undulatory optics.

§ 2. “Geometrical” and “Undulatory” Mechanics

We will at first assume that it is fair, in extending the analogy, to imagine the above-mentioned wave system as consisting of *sine* waves. This is the simplest and most obvious case, yet the *arbitrariness*, which arises from the *fundamental significance* of this assumption, must be emphasized. The wave function has thus only to contain the time in the form of a factor, $\sin(\dots)$,

¹ Cf. for the optical case, A. Sommerfeld and Iris Runge, *Ann. d. Phys.* 35, p. 290, 1911. There (in the working out of an oral remark of P. Debye), it is shown, how the equation of *first* order and *second* degree for the phase (“Hamiltonian equation”) may be accurately derived from the equation of the *second* order and *first* degree for the *wave function* (“wave equation”), in the limiting case of vanishing wave length.

² Cf. A. Einstein, *Berl. Ber.* p. 9 *et seq.*, 1925.

where the argument is a linear function of W . The coefficient of W must have the dimensions of the reciprocal of action, since W has those of action and the phase of a sine has zero dimensions. We assume that it is quite universal, *i.e.* that it is not only independent of E , but also of the nature of the mechanical system. We may then at once denote it by $2\pi/h$. The time factor then is

$$(10) \quad \sin\left(\frac{2\pi W}{h} + \text{const.}\right) = \sin\left(-\frac{2\pi Et}{h} + \frac{2\pi S(q_k)}{h} + \text{const.}\right)$$

Hence the *frequency* ν of the waves is given by

$$(11) \quad \nu = \frac{E}{h}$$

Thus we get the frequency of the q -space waves to be proportional to the energy of the system, in a manner which is not markedly artificial.¹ This is only true of course if E is absolute and not, as in classical mechanics, indefinite to the extent of an additive constant. By (6) and (11) the *wave length is independent* of this additive constant, being

$$(12) \quad \lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2(E-V)}}$$

and we know the term under the root to be double the kinetic energy. Let us make a preliminary rough comparison of this wave length with the dimensions of the orbit of a hydrogen electron as given by classical mechanics, taking care to notice that a “step” in q -space has not the dimensions of length, but length multiplied by the square root of mass, in consequence of (3) λ has similar dimensions. We have therefore to divide λ by the dimension of the orbit, a cm, say, and by the square root of m , the mass of the electron. The quotient is of the order of magnitude of

$$\frac{h}{mva}$$

where ν represents for the moment the electron’s velocity (cm./sec.). The denominator mva is of the order of the mechanical moment of momentum, and this is at least of the order of 10^{-27} for Kepler orbits, as can be calculated from the values of electronic charge and mass independently of all quantum theories. We thus obtain the correct order for the limit of the approximate region of validity of classical mechanics, if we identify our constant h with Planck’s quantum of action—and this is only a preliminary attempt.

If in (6), E is expressed by means of (11) in terms of ν , then we obtain

$$(6') \quad u = \frac{h\nu}{\sqrt{2(h\nu - V)}}$$

¹ In Part I. this appeared merely as an approximate equation, derived from a pure speculation.

The dependence of the wave velocity on the energy thus becomes a particular kind of dependence on the *frequency*, *i.e.* it becomes a *law of dispersion* for the waves. This law is of great interest. We have shown in § 1 that the wandering wave surfaces are only loosely connected with the motion of the system point, since their velocities are not equal and cannot be equal. According to (9), (11), and (6') the system's velocity v has thus also a concrete significance for the wave. We verify at once that

$$(13) \quad v = \frac{dv}{d\left(\frac{v}{u}\right)}$$

i.e. the velocity of the system point is that of a group of waves, included within a small range of frequencies (signal-velocity). We find here again a theorem for the "phase waves" of the electron, which M. de Broglie had derived, with essential reference to the relativity theory, in those fine researches,¹ to which I owe the inspiration for this work.

We see that the theorem in question is of wide generality, and does not arise solely from relativity theory, but is valid for every conservative system of ordinary mechanics. We can utilize this fact to institute a much more innate connection between wave propagation and the movement of the representative point than was possible before. We can attempt to build up a wave group which will have relatively small dimensions in every direction. Such a wave group will then presumably obey the same laws of motion as a single image point of the mechanical system. It will then give, so to speak, an *equivalent* of the image point, so long as we can look on it as being approximately confined to a point, *i.e.* so long as we can neglect any spreading out in comparison with the dimensions of the path of the system. This will only be the case when the path dimensions, and especially the radius of curvature of the path, are very great compared with the wave length. For, in analogy with ordinary optics, it is obvious from what has been said that not only must the dimensions of the wave group not be reduced below the order of magnitude of the wave length, but, on the contrary, the group must extend in all directions over a large number of wave lengths, if it is to be *approximately monochromatic*. This, however, must be postulated, since the wave group must move about as a whole with a definite group velocity and correspond to a mechanical system of *definite energy* (cf. equation 11).

So far as I see, such groups of waves can be constructed on exactly the same principle as that used by Debye^{1b} and von Laue² to solve the problem in ordinary optics of giving an exact analytical representation of a cone of rays or of a sheaf of rays. From this there comes a very interesting relation to that part of the Hamilton-Jacobi theory not described in §1, *viz.* the well-known derivation of the equations of motion in integrated form, by the differentiation of a complete integral of the Hamilton-Jacobi equation with respect to the constants of integration. As we will see immediately, the system of equations called after Jacobi is equivalent to the statement: the image

¹ L. de Broglie, *Ann. de Physique* (10) 3, p. 22, 1925. (Theses, Paris, 1924.)

^{1b} P. Debye, *Ann. d. Phys.* 30, p. 755, 1909.

² M. v. Laue, *idem* 44, p. 1197 (§ 2), 1914.

point of the mechanical system continuously corresponds to *that* point, where a certain continuum of wave trains coalesces in *equal phase*.

In optics, the representation (strictly on the wave theory) of a “sheaf of rays” with a sharply defined finite cross-section, which proceeds to a focus and then diverges again, is thus carried out by Debye. A *continuum of plane wave trains*, each of which alone would fill the whole space, is superposed. The *continuum* is produced by letting the wave normal vary throughout the given solid angle. The waves then destroy one another almost completely by interference outside a certain double cone; they represent exactly, on the wave theory, the desired limited sheaf of rays and also the diffraction phenomena, necessarily occasioned by the limitation. We can represent in this manner an *infinitesimal* cone of rays just as well as a finite one, if we allow the wave normal of the group to vary only inside an infinitesimal solid angle. This has been utilized by von Laue in his famous paper on the degrees of freedom of a sheaf of rays.³ Finally, instead of working with waves, hitherto tacitly accepted as purely monochromatic. We can also allow the *frequency* to vary within an infinitesimal interval, and by a suitable distribution of the amplitudes and phases can confine the disturbance to a region which is relatively small in the longitudinal direction also. So, we succeed in representing analytically a “parcel of energy” of relatively small dimensions, which travels with the speed of light, or when dispersion occurs, with the group velocity. Thereby is given the instantaneous *position* of the parcel of energy—if the detailed structure is not in question—in a very plausible way as that point of space where *all* the superposed plane waves meet in *exactly* agreeing phase.

We will now apply these considerations to the *q*-space waves. We select, at a definite time *t*, a definite point *P* of *q*-space, through which the parcel of waves passes in a given direction *R*, at that time. In addition, let the mean frequency *v* or the mean *E*-value for the packet be also given. These conditions correspond exactly to postulating that at a given time the mechanical system is starting from a given configuration with given velocity components. (Energy *plus* direction is equivalent to velocity components.)

In order to carry over the optical construction, we require firstly *one* set of wave surfaces with the desired frequency, *i.e.* *one* solution of the Hamilton -Jacobi equation (1') for the given *P*-value. This solution, *W*, say, is to have the following property: the surface of the set which passes through *P*, at time *t*, which we may denote by

$$(14) \quad W = W_0,$$

must have its normal at *P* in the prescribed direction *R*. But this is still not enough. We must be able to vary to an infinitely small extent this set of waves *W* in an *n*-fold manner (*n* = number of degrees of freedom), so that the wave normal will sweep out an infinitely small (*n* - 1) dimensional space angle at the point *P*, and so that the frequency E/h will vary in an infinitely small *one*-dimensional region, whereby care is taken that all members of the infinitely small *n*-dimensional continuum of

³*Loc. cit.*

sets of waves meet together at time t in the point P in exactly agreeing phase. Then it is a question of finding at any other time where that point lies at which this agreement of phases occurs.

To do this, it will be sufficient if we have at our disposal a solution W of the Hamilton -Jacobi equation, which is dependent not only on the constant E , here denoted by α_1 , but also on $(n - 1)$ additional constants $\alpha_2, \alpha_3, \dots \alpha_n$, in such a way that it cannot be written as a function of less than n combinations of these n constants. For then we can, firstly, bestow on α_1 the value prescribed for E , and, secondly, define $\alpha_2, \alpha_3, \dots \alpha_n$, so that the surface of the set passing through the point P has at P the prescribed normal direction. Henceforth we understand by $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n$, *these* values, and take (14) as the surface of *this* set, which passes through the point P , at time t . Then we consider the *continuum of sets* which belongs to the α_k -values of an adjacent infinitesimal α_k region. A member of this continuum, *i.e.* therefore *a set*, will be given by

$$(15) \quad W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = \text{const.}$$

for a *fixed* set of values of $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots d\alpha_n$, and varying constant. That member of this set, *i.e.* therefore that single surface, which goes through P at time t will be defined by the following choice of the constant,

$$(15') \quad W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \dots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = W_0 + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0 d\alpha_1 + \dots + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right)_0 d\alpha_n$$

where $\left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0$, etc., are the constants obtained by substituting in the differential coefficients the co-ordinates of the point P and the value t of the time (which latter really only occurs in $\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}$).

The surfaces (15') for all possible sets of values of $d\alpha_1, d\alpha_2, \dots d\alpha_n$, form on their part α set. They all go through the point P , at time t , their wave normals continuously sweep out a little $(n - 1)$ dimensional solid angle and, moreover, their E -parameter also varies within a small region. The set of surfaces (15') is so formed that each of the sets (15) supplies one representative to (15'), namely, that member which passes through P , at time t .

We will now assume that the phase angles of the wave functions which belong to the sets (15) happen to agree precisely for those representatives which enter the set (15'). They agree therefore at time t at the point P .

We now ask: Is there, *at any arbitrary time*, a point where all surfaces of the set (15') cut one another, *and in which, therefore*, all the wave functions which belong to the sets (15) agree in phase? The answer is: There exists a point of agreeing phase, but it is not the common intersection of the surfaces of set (15'), for such does not exist at any subsequent arbitrary time. Moreover, the

point of phase agreement arises in *such a way* that the sets (15) *continuously exchange* their representatives given to (15').

That is shown thus. There must hold

$$(16) W = W_0, \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0, \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_2} \right)_0 = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0 \cdots \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right)_0$$

simultaneously for the common meeting point of all members of (15') at any time, because the $d\alpha_1$'s are arbitrary within a small region. In these $n + 1$ equations, the right-hand sides are constants, and the left are functions of the $n + 1$ quantities q_1, q_2, \dots, q_n, t . The equations are satisfied by the initial system of values, *i.e.* by the co-ordinates of P and the initial time t . For another arbitrary value of t , they will have no solutions in q_1, \dots, q_n , but will *more than define* the system of these n quantities.

We may proceed, however, as follows. Let us leave the first equation, $W = W_0$, aside at first, and define the q_k 's as functions of the time and the constants according to the remaining n equations. Let this point be called Q . By it, naturally, the *first* equation will not be satisfied, but the left-hand side will differ from the right by a certain value. If we go back to the derivation of system (16) from (15'), what we have just said means that though Q is not a common point for the set of surfaces (15'), it is so, however, for a set which results from (15'), if we alter the right-hand side of equation (15') by an amount which is constant for all the surfaces. Let this new set be (15''). For it, therefore, Q is a common point. The new set results from (15'), as stated above, by an exchange of the representatives in (15'). This exchange is occasioned by the alteration of the constant in (15), by *the same amount*, for all representatives. Hence the phase angle is altered by the same amount for all representatives. The new representatives, *i.e.* the members of the set we have called (15''), which meet in the point Q , agree in phase angle just as the old ones did. This amounts therefore to saying:

The point Q which is defined as a function of the time by the n equations

$$(17) \quad \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right)_0$$

continues to be a point of agreeing phase for the whole aggregate of wave sets (15).

Of all the n -surfaces, of which Q is shown by (17) to be the common point, only the first is variable; the others remain fixed (only the first of equations (17) contains the time). The $n - 1$ fixed surfaces determine the *path* of the point Q as their line of intersection. It is easily shown that this line is the orthogonal trajectory of the set $W = \text{const.}$ For, by hypothesis, W satisfies the Hamilton-Jacobi equation (1') identically in $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$. If we now differentiate the Hamilton - Jacobi equation with respect to α_k ($k = 2, 3, \dots, n$), we get the statement that the normal to a surface, $\partial W / \partial \alpha_k = \text{const.}$, is *perpendicular*, at every point on it, to the normal of the surface, $W = \text{const.}$, which passes through that point, *i.e.* that each of the two surfaces contains the normal to the other. If the line of intersection of the $n - 1$ fixed surfaces (17) has no branches, as is generally the case, then must each line element of the intersection, as the sole common line element of the $n - 1$ surfaces,

coincide with the normal of the W -surface, passing through the same point, *i.e.* the line of intersection is the orthogonal trajectory of the W -surfaces. Q.E.D.

We may sum up the somewhat detailed discussion, which has led us to equations (17), in a much shorter or (so to speak) shorthand fashion, as follows: W denotes, apart from a universal constant $1/h$ the phase angle of the wave function. If we now deal not merely with one, but with a continuous manifold of wave systems, and if these are continuously arranged by means of any continuous parameters α_i , then the equations $\partial W / \partial \alpha_i = \text{const}$, express the fact that all infinitely adjacent individuals (wave systems) of this manifold agree in phase. These equations therefore define the geometrical locus of the points of agreeing phase. If the equations are sufficient, this locus shrinks to one point; the equations then define *the point* of phase agreements as a function of the time.

Since the system of equations (17) agrees with the known second system of equations of Jacobi, we have thus shown:

The point of phase agreement for certain infinitesimal manifolds of wave systems, containing n parameters, moves according to the same laws as the image point of the mechanical system.

I consider it a very difficult task to give an exact proof that the superposition of these wave systems really produces a noticeable disturbance in only a relatively small region surrounding the point of phase agreement, and that everywhere else they practically destroy one another through interference, or that the above statement turnout to be true at least for a suitable choice of the amplitudes, and possibly for a special choice of the *form* of the wave surfaces. I will advance the physical hypothesis, which I wish to attach to what is to be proved, without attempting the proof. The latter will only be worthwhile if the hypothesis stands the test of trial *and* if its application should *require* the exact proof.

On the other hand, we may be sure that the region to which the disturbance may be confined still contains in all directions a great number of wave lengths. This is directly evident, firstly, because so long as we are only a few wave lengths distant from the point of phase agreement, then the agreement of phase is hardly disturbed, as the interference is still almost as favorable as it is at the point itself. Secondly, a glance at the three-dimensional Euclidean case of ordinary optics is sufficient to assure us of this general behavior.

What I now categorically conjecture is the following: The true mechanical process is realized or represented in a fitting way by the *wave processes* in q -space, and not by the motion of *image points* in this space. The study of the motion of image points, which is the object of classical mechanics, is only an approximate treatment, and has, as such, just as much justification as geometrical or "ray" optics, has, compared with the true optical process. A macroscopic mechanical process will be portrayed as a wave signal of the kind described above, which can approximately enough be regarded as confined to a point compared with the geometrical structure of the path. We have seen that the same laws of motion hold exactly for such a signal or group of waves as are advanced by classical mechanics for the motion of the image point. This manner of treatment, however, loses all meaning where the structure of the path is no longer very large compared with the wave length or indeed is comparable with it. Then we *must* treat the matter strictly on the wave

theory, *i.e.* we must proceed from the *wave equation* and not from the fundamental equations of mechanics, in order to form a picture of the manifold of the possible processes. These latter equations are just as useless for the elucidation of the micro-structure of mechanical processes as geometrical optics is for explaining the *phenomena of diffraction*.

Now that a certain interpretation of this micro-structure has been successfully obtained as an addition to classical mechanics, although admittedly under new and very artificial assumptions, an interpretation bringing with it practical successes of the highest importance, it seems to me very significant that these theories—I refer to the forms of quantum theory favored by Sommerfeld, Schwarzschild, Epstein, and others—bear a very close relation to the Hamilton-Jacobi equation and the theory of its solution, *i.e.* to that form of classical mechanics which already points out most clearly the true undulatory character of mechanical processes. The Hamilton-Jacobi equation corresponds to Huygens' Principle (in its old simple form, not in the form due to Kirchhoff). And just as this, supplemented by some rules which, are not intelligible in geometrical optics (Fresnel's construction of zones), can explain to a great extent the phenomena of diffraction, so light can be thrown on the processes in the atom by the theory of the action-function. But we inevitably became involved in irremovable contradictions if we tried, as was very natural, to maintain also the idea of *paths of systems* in these processes; just as we find the tracing of the course of a *light ray* to be meaningless, in the neighborhood of a diffraction phenomenon.

We can argue as follows. I will, however, not yet give a conclusive picture of the actual process, which positively cannot be arrived at from this starting-point but only from an investigation of the wave equation; I will merely illustrate the matter qualitatively. Let us think of a wave group of the nature described above, which in some way gets into a small closed “path”, whose dimensions are of the order of the wave length, and therefore *small* compared with the dimensions of the wave group itself. It is clear that then the “system path” in the sense of classical mechanics, *i.e.* the path of the point of exact phase agreement, will completely lose its prerogative, because there exists a whole continuum of points before, behind, and near the particular point, in which there is almost as complete phase agreement, and which describe totally different “paths”. In other words, the wave group not only fills the whole path domain all at once but also stretches far beyond it in all directions.

In *this* sense do I interpret the “phase waves” which, according to de Broglie, accompany the path of the electron; in the sense, therefore, that no special meaning is to be attached to the electronic path itself (at any rate, in the interior of the atom), and still less to the position of the electron on its path. And in this sense I explain the conviction, increasingly evident to-day, *firstly*, that real meaning has to be denied to the *phase* of electronic motions in the atom; *secondly*, that we can never assert that the electron at a definite instant is to be found on *any definite* one of the quantum paths, specialized by the quantum conditions; and *thirdly*, that the true laws of quantum mechanics do not consist of definite rules for the *single path*, but that in these laws the elements of the whole manifold of paths of a system are bound together by equations, so that apparently a certain reciprocal action exists between the different paths.¹

¹ Cf. especially the papers of Heisenberg, Born, Jordan, and Dirac quoted later, and further N. Bohr, *Die*

It is not incomprehensible that a careful analysis of the experimentally known quantities should lead to assertions of this kind, if the experimentally known facts are the outcome of such a structure of the real process as is here represented. All these assertions systematically contribute to the relinquishing of the ideas of "place of the electron" and "path of the electron". If these are not given up, contradictions remain. This contradiction has been so strongly felt that it has even been doubted whether what goes on in the atom could ever be described within the scheme of space and time. From the philosophical standpoint, I would consider a conclusive decision in this sense as equivalent to a complete surrender. For we cannot really alter our manner of thinking in space and time, and what we cannot comprehend within it we cannot understand at all. There *are* such things—but I do not believe that atomic structure is one of them. From our standpoint, however, there is no reason for such doubt, although or rather *because* its appearance is extraordinarily comprehensible. So might a person versed in geometrical optics, after many attempts to explain diffraction phenomena by means of the idea of the ray (trustworthy for his macroscopic optics), which always came to nothing, at last think that the *Laws of Geometry* are not applicable to diffraction, since he continually finds that light rays, which he imagines as *rectilinear* and *independent* of each other, now suddenly show, even in homogeneous media, the most remarkable *curvatures*, and obviously mutually influence one another. I consider this analogy as very strict. Even for the unexplained curvatures, the analogy in the atom is not lacking — think of the "non-mechanical force", devised for the explanation of anomalous Zeeman effects.

In what way now shall we have to proceed to the undulatory representation of mechanics for those cases where it is necessary? We must start, not from the fundamental equations of mechanics, but from a wave equation for q -space and consider the manifold of processes possible *according to it*. The wave equation has not been explicitly used or even put forward in this communication. The only datum for its construction is the *wave velocity*, which is given by (6) or (6') as a function of the mechanical energy parameter or frequency respectively and by this datum the wave equation is evidently not uniquely defined. It is not even decided that it must be definitely of the second order. Only the striving for simplicity leads us to try this to begin with. We will then say that for the wave function ψ we have

$$(18) \quad \operatorname{div grad} \psi - \frac{1}{u^2} \ddot{\psi} = 0,$$

valid for all processes which only depend on the time through a factor $e^{2\pi i\nu t}$. Therefore, considering (6), (6'), and (11), we get, respectively,

$$(18') \quad \operatorname{div grad} \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (h\nu - V)\psi = 0$$

and

$$(18'') \quad \text{div grad } \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

The differential operations are to be understood with regard to the line element (3). But even under the postulation of second order, the above is not the only equation consistent with (6). For it is possible to generalize by replacing $\text{div grad}\psi$ by

$$(19) \quad f(q_k) \text{div} \left(\frac{1}{f(q_k)} \text{grad } \psi \right)$$

where f may be an arbitrary function of the q 's, which must depend in some plausible way on E , $V(q_k)$, and the coefficients of the line element (3), (Think, *e.g.* of $f = u$.) Our postulation is again dictated by the striving for simplicity, yet I consider in this case that a wrong deduction is not out of the question.¹

The substitution of a *partial* differential equation for the equations of dynamics in atomic problems appears at first sight a very doubtful procedure, on account of the multitude of solutions that such an equation possesses. Already classical dynamics had led not just to one solution but to a much too extensive manifold of solutions, *viz.* to a continuous set, while all experience seems to show that only a discrete number of these solutions is realized. The problem of the quantum theory, according to prevailing conceptions, is to select by means of the "quantum conditions" that discrete set of actual paths out of the continuous set of paths possible according to classical mechanics. It seems to be a bad beginning for a new attempt in this direction if the number of possible solutions has been *increased* rather than diminished.

It is true that the problem of classical dynamics also allows itself to be presented in the form of a partial equation, namely, the Hamilton-Jacobi equation. But the manifold of solutions of the problem does not correspond to the manifold of solutions of that equation. An arbitrary "complete" solution of the equation solves the mechanical problem *completely*; any *other* complete solution yields the same paths — they are only contained in another way in the manifold of paths.

Whatever the fear expressed about taking equation (18) as the foundation of atomic dynamics comes to, I will not positively assert that no further additional definitions will be required with it. But these will probably no longer be of such a completely strange and incomprehensible nature as the previous "quantum conditions", but will be of the type that we are accustomed to find in physics with a partial differential equation as initial or boundary conditions. They will be, in no way, *analogous* to the quantum conditions—because in all cases of classical dynamics, which I have investigated up till now, it turns out that equation (18) *carries within itself the quantum conditions*. It distinguishes in certain cases, and indeed in those where experience demands it, of *itself*, certain frequencies or energy levels as those which alone are possible for stationary processes, without any further assumption, other than the almost obvious demand that, as a physical quantity, the function ψ must be single-valued, finite, and continuous throughout configuration space.

¹ The introduction of $f(q_k)$ means that not only the "density" but also the "elasticity" varies with the position.

Thus, the fear expressed is transformed into its contrary, in any case in what concerns the energy levels, or let us say more prudently, the frequencies. (For the question of the “vibrational energy” stands by itself; we must not forget that it is only in the one electron problem that the interpretation as a vibration in real three-dimensional space is immediately suggested.) The definition of the quantum levels *no longer takes place in two separated stages*: (1) Definition of all paths dynamically possible. (2) *Discarding* of the greater part of those solutions and the selection of a few by special postulations: on the contrary, the quantum levels are *at once* defined as the *proper values* of equation (18), which *carries in itself its natural boundary conditions*.

As to how far an analytical simplification will be effected in this way in more complicated cases, I have not yet been able to decide. I should, however, expect so. Most of the analytical investigators have the feeling that in the two-stage process, described above, there must be yielded in (1) the solution of a more complicated problem than is really necessary for the final result: energy as a (usually) very simple rational function of the quantum numbers. Already, as is known, the application of the Hamilton-Jacobi method creates a great simplification, as the actual calculation of the mechanical solution is avoided. It is sufficient to evaluate the integrals, which represent the momenta, merely for a closed complex path of integration instead of for a variable upper limit, and this gives much less trouble. Still the complete solution of the Hamilton-Jacobi equation must really be known, i.e. given by quadratures, so that the integration of the mechanical problem must in principle be effected for arbitrary initial values. In seeking for the proper values of a differential equation, we must usually, in practice, proceed thus. We seek the solution, firstly, without regard to boundary or continuity conditions, and from the form of the solution then pick out those values of the parameters, for which the solution satisfies the given conditions. Part I. supplies an example of this. We see by this example also, however—what is typical of proper value problems—that the solution was only given *generally* in an extremely inaccessible analytical form [equation(12) *loc. cit.*], but that it is extraordinarily simplified for those proper values belonging to the “natural boundary condition”. I am not well enough informed to say whether *direct* methods have now been worked out for the calculation of the proper values. This is known to be so for the distribution of proper values of *high order*. But this limiting case is *not* of interest here; it corresponds to the classical, macroscopic mechanics. For spectroscopy and atomic physics, in general just the *first* 5 or 10 proper values will be of interest; even the *first alone* would be a great result—it defines the *ionization potential*. From the idea, definitely outlined, that every problem of proper values allows itself to be treated as one of maxima and minima without direct reference to the differential equation, it appears to me very probable that direct methods will be found for the calculation, at least approximately, of the proper values, as soon as urgent need arises. At least it should be possible to test in individual cases whether the proper values, *known* numerically to all desired accuracy through spectroscopy, *satisfy* the problem or not.

I do not wish to ignore the fact that at present Heisenberg, Born, Jordan, and some other eminent explorers¹ are making an attempt to eliminate the quantum difficulty, which has already had such remarkable successes. It is hard to doubt that it contains at least part of the truth. In its *tendency*,

¹ W. Heisenberg, *Ztschr. f. Phys.* 33, p. 879, 1925; M. Born and P. Jordan, *ibid.* 34, p. 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg, and P. Jordan, *ibid.* 35, p. 557, 1926; P. Dirac, *Proc. Roy. Soc., London*, 109, p. 642, 1925.

Heisenberg's attempt stands very near the present one, as we have already mentioned. In its method, it is so totally different that I have not yet succeeded in finding the connecting link. I am distinctly hopeful that these two advances will not fight against one another, but on the contrary, just because of the extraordinary difference between the starting-points and between the methods, that they will supplement one another and that the one will make progress where the other fails. The strength of Heisenberg's programme lies in the fact that it promises to give the *line-intensities*, a question that we have not approached as yet. The strength of the present attempt—if I may be permitted to pronounce thereon—lies in the guiding, physical point of view, which creates a bridge between the macroscopic and microscopic mechanical processes, and which makes intelligible the outwardly different modes of treatment which they demand. For me, personally, there is a special charm in the conception, mentioned at the end of the previous part, of the emitted frequencies as “beats”, which I believe will lead to an intuitive understanding of the intensity formulæ.

§ 3. Application to Examples

We will now add a few more examples to the Kepler problem treated in Part I., but they will only be of the very simplest nature, since we have provisionally confined ourselves to *classical* mechanics, with no magnetic field.²

1. *The Planck Oscillator. The Question of Degeneracy.*

Firstly, we will consider the one-dimensional oscillator. Let the co-ordinate q be the displacement multiplied by the square root of the mass. The two forms of the kinetic energy then are

$$(20) \quad \bar{T} = \frac{1}{2} \dot{q}^2, \quad T = \frac{1}{2} p^2$$

The potential energy will be

$$(21) \quad V(q) = 2\pi^2 \nu_0^2 q^2$$

where ν_0 is the proper frequency in the mechanical sense. Then equation (18) reads in this case

$$(22) \quad \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu_0^2 q^2) \psi = 0.$$

For brevity write

² In relativity mechanics and taking a magnetic field into account the statement of the Hamilton-Jacobi equation becomes more complicated. In the case of a single electron, it asserts that the four-dimensional gradient of the action function, diminished by a given vector (the four-potential), has a constant value. The translation of this statement into the language of the wave theory presents a good many difficulties

$$(23) \quad a = \frac{8\pi^2 E}{h^2}, \quad b = \frac{16\pi^4 v_0^2}{h^2}$$

Therefore

$$(22') \quad \frac{d^2 \psi}{dq^2} + (a - bq^2) \psi = 0$$

Introduce as independent variable

$$(24) \quad x = q \sqrt[4]{b}$$

and obtain

$$(22'') \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{a}{\sqrt{b}} - x^2 \right) \psi = 0$$

The proper values and functions of this equation are *known*.¹ The proper values are, with the notation used here,

$$(25) \quad \frac{a}{\sqrt{b}} = 1, 3, 5, \dots, (2n+1) \dots$$

The functions are the *orthogonal functions of Hermite*.

$$(26) \quad e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)$$

$H_n(x)$ means the n th Hermite polynomial, which can be defined as

$$(27) \quad H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}$$

or explicitly by

$$(27') \quad H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2x)^{n-4} - \dots +$$

The first of these polynomials are

$$(27'') \quad H_0(x) = 1 \quad H_1(x) = 2x$$

¹ Cf. Courant-Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, i. (Berlin, Springer, 1924), v. § 9, p. 261, eqn. 43, and further ii. § 10, 4, p. 76.

$$H_2(x) = 4x^2 - 2 \quad H_3(x) = 6x^3 - 12x$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 \quad \dots$$

Considering next the proper values, we get from (25) and (23)

$$(25') \quad E_n = \frac{2n+1}{2} h\nu_0; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Thus as quantum levels appear so-called “half-integral” multiples of the “quantum of energy” peculiar to the oscillator, *i.e.* the *odd* multiples of $h\nu_0/2$. The intervals between the levels, which alone are important for the radiation, are the same as in the former theory. It is remarkable that our quantum levels are *exactly* those of Heisenberg’s theory. In the theory of specific heat this deviation from the previous theory is not without significance. It becomes important first when the proper frequency ν_0 varies owing to the dissipation of heat. Formally it has to do with the old question of the “zero-point energy”, which was raised in connection with the choice between the first and second forms of Planck’s Theory. By the way, the additional term $h\nu_0/2$ also influences the law of the *band-edges*.

The proper functions (26) become, if we reintroduce the original q from (24) and (23),

$$(26') \quad \psi_n(q) = e^{-\frac{2\pi^2\nu_0 q^2}{h}} H_n\left(2\pi q \sqrt{\frac{\nu_0}{h}}\right)$$

Consideration of (27") shows that the first function is a *Gaussian Error-curve*; the second vanishes at the origin and for x positive corresponds to a “Maxwell distribution of velocities” in two dimensions, and is continued in the manner of an odd function for x negative. The third function is even, is negative at the origin, and has two symmetrical zeros at $\pm 1/\sqrt{2}$, etc. The curves can easily be sketched roughly and it is seen that the roots of consecutive polynomials *separate* one another. From (26') it is also seen that the characteristic points of the proper functions, such as half-breadth (for $n = 0$), zeros, and maxima, are, as regards order of magnitude, within the range of the classical vibration of the oscillator. For the classical *amplitude* of the n th. vibration is readily found to be given by

$$(28) \quad q_n = \frac{\sqrt{E_n}}{2\pi\nu_0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\nu_0}} \frac{2n+1}{2}$$

Yet there is in general, as far as I see, no definite meaning that can be attached to the *exact* abscissa of the classical *turning points* in the graph of the proper function. It may, however, be conjectured, because the turning points have *this* significance for the phase space wave, that, at them, the square of the velocity of propagation becomes *infinite* and at greater distances becomes *negative*. In the differential equation (22), however, this only means the vanishing of the coefficient of ψ and gives rise to no singularities.

I would not like to suppress the remark here (and it is valid quite generally, not merely for the oscillator), that nevertheless this vanishing and becoming imaginary of the velocity of propagation is something which is very characteristic. It is the analytical reason for the selection of definite proper values, merely through the condition that the function should remain finite. I would like to illustrate this further. A wave equation with a real velocity of propagation means just this: there is an *accelerated* increase in the value of the function at all those points where its value is *lower* than the average of the values at neighboring points, and vice versa. Such an equation, if not immediately and lastingly as in case of the *equation for the conduction of heat*, yet in the course of time, causes a *leveling* of extreme values and does not permit at any point an excessive growth of the function. A wave equation with an *imaginary* velocity of propagation means the exact opposite: values of the function above the average of surrounding values experience an *accelerated increase* (or *retarded decrease*), and vice versa. We see, therefore, that a function represented by such an equation is in the greatest danger of growing beyond all bounds, and we must order matters skillfully to preserve it from this danger. The sharply defined proper values are just what makes this possible. Indeed, we can see in the example treated in Part I. that the demand for sharply defined proper values immediately ceases as soon as we choose the quantity E to be *positive*, as this makes the wave velocity real throughout all space.

After this digression, let us return to the oscillator and ask ourselves if anything is altered when we allow it two or more degrees of freedom (space oscillator, rigid body). If *different* mechanical proper frequencies (v_0 -values) belong to the separate co-ordinates, then nothing is changed, ψ is taken as the *product* of functions, each of a single co-ordinate, and the problem splits up into just as many separate problems of the type treated above as there are co-ordinates present. The proper functions are products of Hermite orthogonal functions, and the proper values of the whole problem appear as sums of those of the separate problems, taken in every possible combination. No proper value (for the whole system) is multiple, if we presume that there is no rational relation between the v_0 -values.

If, however, there is such a relation, then the same manner of treatment is still *possible*, but it is certainly not *unique*. Multiple proper values appear and the “separation” can certainly be effected in other co-ordinates, e.g. in the case of the isotropic space oscillator in spherical polars.¹

The proper values that we get, however, are certainly in each case exactly the same, at least in so far as we are able to prove the “completeness” of a system of proper functions, obtained in *one* way. We recognize here a complete parallel to the well-known relations which the method of the previous quantization meets with in the case of *degeneracy*. Only in one point there is a not unwelcome formal difference. If we applied the Sommerfeld-Epstein quantum conditions *without* regard to a possible degeneracy then we always got the same energy levels, but reached different conclusions as to the paths permitted, according to the choice of co-ordinates.

¹ We are led thus to an equation in r , which may be treated by the method shown in the Kepler problem of Part I. Moreover, the one-dimensional oscillator leads to the same equation if q^2 be taken as variable. I originally solved the problem directly in that way. For the hint that it was a question of Hermite polynomials, I have to thank Herr E. Fues. The polynomial appearing in the Kepler problem (eqn. 18 of Part I.) is the $(2n + 1)$ th differential coefficient of the $(n + l)$ th polynomial of Laguerre, as I subsequently found.

Now that is *not* the case here. Indeed, we come to a completely different system of proper functions, if we, for example, treat the vibration problem corresponding to unperturbed Kepler motion in parabolic co-ordinates instead of the polars used in Part I. However, it is not just the *single proper vibration* that furnishes a *possible state of vibration*, but an arbitrary, finite or infinite, *linear aggregate* of such vibrations. And as such the proper functions found in any second way may always be represented; namely, they may be represented as linear aggregates of the proper functions found in an arbitrary way, provided the latter form a *complete* system.

The question of how the energy is really distributed among the proper vibrations, which has not been taken into account here up till now, will, of course, have to be faced some time. Belying on the former quantum theory, we will be disposed to assume that in the degenerate case only the energy of the set of vibrations belonging to one definite proper value must have a certain prescribed value, which in the non-degenerate case belongs to one single proper vibration. I would like to leave this question still *quite open*—and also the question whether the discovered “energy levels” are really energy steps of the *vibration process* or whether they *merely* have the significance of its frequency. If we accept the beat theory, then the meaning of energy levels is no longer necessary for the explanation of sharp emission frequencies.

2. Rotator with Fixed Axis

On account of the lack of potential energy and because of the *Euclidean* fine element, this is the simplest conceivable example of vibration theory. Let A be the moment of inertia and ϕ the angle of rotation, then we clearly obtain as the vibration equation

$$(29) \quad \frac{1}{A} \frac{d^2 \psi}{d\phi^2} - \frac{8\pi^2 E}{h^2} \psi = 0$$

which has the solution

$$(30) \quad \psi = \frac{\sin \left[\sqrt{\frac{8\pi^2 EA}{h^2}} \phi \right]}{\cos \left[\sqrt{\frac{8\pi^2 EA}{h^2}} \phi \right]}$$

Here the argument must be an *integral* multiple of ϕ , simply because otherwise ψ would neither be single-valued nor continuous throughout the range of the co-ordinate ϕ , as we know $\phi + 2\pi$ has the same significance as ϕ . This condition gives the well-known result

$$(31) \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 A}$$

in *complete* agreement with the former quantization.

No meaning, however, can be attached to the result of the application to band spectra. For, as we shall learn in a moment, it is a peculiar fact that our theory gives *another* result for the rotator with *free* axis. And this is true in general. It is not allowable in the applications of wave mechanics, to

think of the freedom of movement of the system as being more strictly limited, in order to simplify calculation, than it *actually is*, even when we know from the integrals of the mechanical equations that in a single movement certain definite freedoms are not made use of. For micro-mechanics, the fundamental system of mechanical equations is absolutely incompetent; the single paths with which it deals have now no separate existence. A wave process fills the *whole* of the phase space. It is well known that even the *number* of the dimensions in which a wave process takes place is very significant.

3. Rigid Rotator with Free Axis

If we introduce as co-ordinates the polar angles θ, ϕ of the radius from the nucleus, then for the kinetic energy as a function of the momenta we get

$$(32) \quad T = \frac{1}{2A} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

According to its form this is the kinetic energy of a particle constrained to move on a spherical surface. The Laplacian operator is thus simply that part of the spatial Laplacian operator which depends on the polar angles and the vibration equation (18") takes the following form,

$$(33) \quad \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 AE}{h^2} \psi = 0$$

The postulation that ψ should be single-valued and continuous on the spherical surface leads to the proper value condition

$$(34) \quad \frac{8\pi^2 A}{h^2} E = n(n+1); \quad n=0, 1, 2, 3, \dots$$

The proper functions are known to be spherical surface harmonics.

The energy levels are, therefore,

$$(34') \quad E_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A}; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

This definition is different from all previous statements (except perhaps that of Heisenberg ?). Yet, from various arguments from experiment we were led to put "half-integral" values for n in formula (31). It is easily seen that (34') gives practically the same as (31) with half-integral values of n . For

$$n(n+1) = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4}$$

The discrepancy consists only of a small additive constant; the level *differences* in (34') are the same as are got from "half-integral quantization". This is true also for the application to short-wave bands, where the moment of inertia is not the same in the initial and final states, on account of the "electronic jump". For at most a small constant additional part comes in for *all* lines of a band, which is swamped in the large "electronic term" or in the "nuclear vibration term". Moreover, our previous analysis does not permit us to speak of this small part in any more definite way than as, say,

$$\frac{1}{4} \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A'} \right)$$

The notion of the moment of inertia being fixed by "quantum conditions" for electronic motions and nuclear vibrations follows naturally from the whole line of thought developed here. We will show in the next section how we can treat, approximately at least, the nuclear vibrations and the rotations of the diatomic molecule simultaneously by a synthesis of the cases¹ considered in 1 and 3.

I should like to mention also that the value $n = 0$ corresponds not to the *vanishing* of the wave function ψ but to a *constant* value for it, and accordingly to a vibration with amplitude constant over the whole sphere.

4. Non-rigid Rotator (DiatomicMolecule)

According to the observation at the end of section 2, we must state the problem initially with all the six degrees of freedom that the rotator really possesses. Choose Cartesian co-ordinates for the two molecules, viz. $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$, and let the masses be m_1 and m_2 , and r be their distance apart. The potential energy is

$$(35) \quad V = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (r - r_0)^2$$

where

$$r^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2$$

Here

$$(36) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

may be called the "resultant mass". Then ν_0 is the mechanical proper frequency of the nuclear vibration, regarding the line joining the nuclei as fixed, and r_0 is the distance apart for which the potential energy is a minimum. These definitions are all in the sense of the usual mechanics.

¹ Cf. A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 4th. edit., p. 833. We do not consider here the additional non-harmonic terms in the potential energy.

For the vibration equation (18") we get the following:

$$(37) \quad \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} \left[E - 2\pi^2 v_0^2 \mu (r - r_0)^2 \right] \psi = 0$$

Introduce new independent variables $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, where

$$(38) \quad \begin{aligned} x &= x_1 - x_2; (m_1 + m_2)\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ y &= y_1 - y_2; (m_1 + m_2)\eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ z &= z_1 - z_2; (m_1 + m_2)\zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{aligned}$$

The substitution gives

$$(37') \quad \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} \right) + [a'' - b'(r - r_0)^2] \psi = 0$$

Where for brevity

$$(39) \quad a'' = \frac{8\pi^2 E}{h^2}, \quad b' = \frac{16\pi^4 v_0^2 \mu}{h^2}$$

Now we can put for ψ the product of a function of the relative coordinates x, y, z , and a function of the co-ordinates of the center of mass ξ, η, ζ :

$$(40) \quad \psi = f(x, y, z)g(\xi, \eta, \zeta)$$

For g we get the defining equation

$$(41) \quad \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right) + \text{const.} \cdot g = 0$$

This is of the same form as the equation for the motion, under no forces, of a particle of mass $m_1 + m_2$. The constant would in this case have the meaning

$$(42) \quad \text{const.} = \frac{8\pi^2 E_t}{h^2}$$

where E_t is the energy of translation of the said particle. Imagine this value inserted in (41). The question as to the values of E_t admissible as proper values depends now on this, whether the whole infinite space is available for the original co-ordinates and hence for those of the center of gravity without new potential energies coming in, or not. In the first case every non-negative value is

permissible and every negative value not permissible. For when E_t is not negative and *only* then, (41) possesses solutions which do not vanish identically and yet remain finite in all space. If, however, the molecule is situated in a “vessel”, then the latter must supply boundary conditions for the function g , or in other words, equation (41), on account of the introduction of further potential energies, will alter its form very abruptly at the walls of the vessel, and thus a discrete set of E_t -values will be selected as proper values. It is a question of the “Quantization of the motion of translation”, the main points of which I have lately discussed, showing that it leads to Einstein’s Gas Theory.¹

For the factor f of the vibration function ψ , depending on the relative co-ordinates x, y, z , we get the defining equation

$$(43) \quad \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) + [a' - b'(r - r_0)^2] f = 0$$

where for brevity we put

$$(39') \quad a' = \frac{8\pi^2(E - E_t)}{h^2}$$

We now introduce instead of x, y, z , the spherical polars r, θ, ϕ (which is in agreement with the previous use of r). After multiplying by μ we get

$$(43') \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right\} + [\mu a' - \mu b'(r - r_0)^2] f = 0$$

Now break up f . The factor depending on the angles is a surface harmonic. Let the order be n . The curled bracket is $-n(n + 1)$. Imagine this inserted and for simplicity let f now stand for the factor depending on r . Then introduce as new *dependent* variable

$$(44) \quad \chi = r f,$$

and as new independent variable

$$(45) \quad \rho = r - r_0.$$

The substitution gives

$$(46) \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho^2} + \left[\mu a' - \mu b' \rho^2 - \frac{n(n+1)}{(r_0 + \rho)^2} \right] \chi = 0$$

¹Physik. Ztschr. 27, p. 95, 1926.

To this point the analysis has been exact. Now we will make an approximation, which I well know requires a stricter justification than I will give here. Compare (46) with equation (22') treated earlier. They agree in form and only differ in the coefficient of the unknown function by terms of the relative order of magnitude of ρ/r_0 . This is seen, if we develop thus:

$$(47) \quad \frac{n(n+1)}{(r_0 + \rho)^2} = \frac{n(n+1)}{r_0^2} \left(1 - \frac{2\rho}{r_0} + \frac{3\rho^2}{r_0^2} - + \dots \right)$$

substitute in (46), and arrange in powers of ρ/r_0 . If we introduce for ρ a new variable differing only by a small constant, viz.

$$(48) \quad \rho' = \rho - \frac{n(n+1)}{r_0^3 \left(\mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4} \right)}$$

then equation (46) takes the form

$$(46') \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial \rho'^2} + \left(a - b \rho'^2 + \left[\frac{\rho'}{r_0} \right] \right) \chi = 0$$

where we have put

$$(49) \quad \begin{cases} a = \mu a' - \frac{n(n+1)}{r_0^2} \left(1 - \frac{n(n+1)}{r_0^4 \mu b' + 3n(n+1)} \right) \\ b = \mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4} \end{cases}$$

The symbol $[\rho'/r_0]$ in (46') represents terms which are small compared with the retained term of the order of ρ'/r_0 .

Now we know that the first proper functions of equation (22'), to which we now compare (46'), only differ markedly from zero in a small range on both sides of the origin. Only those of higher order stretch gradually further out. For moderate orders, the domain for equation (46'), if we neglect the term $[\rho'/r_0]$ and bear in mind the order of magnitude of molecular constants, is indeed small compared with r_0 . We thus conclude (without rigorous proof, I repeat), that we can in this way obtain a useful approximation for the first proper functions, within the region where they differ at all markedly from zero, and also for the first proper values. From the proper value condition (25) and omitting the abbreviations (19), (39') and (39), though introducing the small quantity

$$(50) \quad \varepsilon = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4 v_0^2 \mu^2 r_0^4} = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4 v_0^2 A^2}$$

instead, we can easily derive the following *energy steps*

$$(51) \quad E = E_t + \frac{n(n+1)\hbar^2}{8\pi^2 A^2} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1+3\varepsilon} \right) + \frac{2l+1}{2} h\nu_0 \sqrt{1+3\varepsilon}, \quad (n=0, 1, 2, \dots; l=0, 1, 2, \dots)$$

where

$$(52) \quad A = \mu r_0^2$$

is still written for the *moment of inertia*.

In the language of classical mechanics, ε is the square of the ratio of the frequency of rotation to the vibration frequency ν_0 ; it is therefore really a small quantity in the application to the molecule, and formula (51) has the usual structure, apart from this small correction and the other differences already mentioned. It is the synthesis of (25') and (34') to which E_t is added as representing the energy of translation. It must be emphasized that the value of the approximation is to be judged not only by the smallness of ε but also by l not being too large. *Practically*, however, only small numbers have to be considered for l .

The ε -corrections in (51) do *not yet* take account of deviations of the nuclear vibrations from the pure harmonic type. Thus, a comparison with Kratzer's formula (*vide* Sommerfeld, *loc. cit.*) and with experience is impossible. I only desired to mention the case provisionally, as an example showing that the intuitive idea of the *equilibrium configuration* of the nuclear system retains its meaning in undulatory mechanics also, and showing the manner in which it does so, provided that the wave amplitude ψ ; is different from zero practically only in a small neighborhood of the equilibrium configuration. The direct interpretation of this wave function of *six* variables in *three-dimensional* space meets, at any rate initially, with difficulties of an abstract nature.

The rotation-vibration-problem of the diatomic molecule will have to be re-attacked presently, the non-harmonic terms in the energy of binding *being taken into account*. The method, selected skillfully by Kratzer for the classical mechanical treatment, is also suitable for undulatory mechanics. If, however, we are going to push the calculation as far as is necessary for the fineness of band structure, then we must make use of the theory of the *perturbation of proper values and functions*, that is, of the alteration experienced by a definite proper value and the appertaining proper functions of a differential equation, when there is added to the coefficient of the unknown function in the equation a small "disturbing term". This "perturbation theory" "is the complete counterpart of that of classical mechanics except that it is simpler because in undulatory mechanics we are always in the domain of *linear* relations, As a first approximation we have the statement that the perturbation of the proper value is equal to the perturbing term averaged "over the undisturbed motion"

The perturbation theory broadens the analytical range of the new theory extraordinarily, As an important practical success, let me say here that the *Stark effect* of the first order will be found to be really completely in accord with Epstein's formula, which has become unimpeachable through the confirmation of experience,

Zurich, Physical Institute of the University

(Received February 23, 1926)

Quantization as a Problem of Proper Values (Part III)

Perturbation Theory, with Application to the Stark Effect of the Balmer lines.

(Annalen der Physik (4), vol. 80, 1926)

Introduction. Abstract

As has already been mentioned at the end of the preceding paper,¹ the available range of application of the proper value theory can by comparatively elementary methods be considerably increased beyond the “directly soluble problems”; for proper values and functions can readily be approximately determined for *such* boundary value problems as are sufficiently closely related to a directly soluble problem. In analogy with ordinary mechanics, let us call the method in question the *perturbation method*. It is based upon the important *property of continuity* possessed by proper values and functions,² principally, for our purpose, upon their *continuous* dependence on the *coefficients* of the differential equation, and less upon the extent of the domain and on the boundary conditions, since in our case the domain (“entire q -space”) and the boundary conditions (“remaining finite”) are generally the same for the unperturbed and perturbed problems.

The method is essentially the same as that used by Lord Rayleigh in investigating³ the vibrations of a string with *small inhomogeneities* in his Theory of Sound (2nd edit., vol. i., pp. 115-118, London, 1894).

This was a particularly simple case, as the differential equation of the unperturbed problem had *constant coefficients*, and only the perturbing terms were arbitrary functions along the string. A complete generalization is possible not merely with regard to these points, but also for the specially important case of *several* independent variables, *i.e.* for *partial differential equations*, in which *multiple proper values* appear in the unperturbed problem, and where the addition of a perturbing term causes the *splitting up* of such values and is of the greatest interest in well-known spectroscopic questions (Zeeman effect, Stark effect, Multiplicities). In the development of the perturbation theory in the following Section I., which really yields nothing new to the mathematician, I put less value on generalizing to the *widest possible extent* than on bringing forward the very simpler rudiments in the clearest possible manner. From the latter, any desired generalization arises

¹ Last two paragraphs of Part II.

² Courant-Hilbert, chap. vi. §§ 2, 4, p. 337.

³ Courant-Hilbert, chap. v. § 5, 2, p. 241.

almost automatically when needed. In Section II., as an example, the Stark effect is discussed and, indeed, by two methods, of which the *first* is analogous to Epstein's method, by which he first solved¹ the problem on the basis of classical mechanics, supplemented by quantum conditions, while the second, which is much more general, is analogous to the method of secular perturbations.² The first method will be utilized to show that in wave mechanics also the perturbed problem can be "separated" in *parabolic* co-ordinates, and the perturbation theory will first be applied to the ordinary differential equations into which the original vibration equation is split up. The theory thus merely takes over the task which on the old theory devolved on Sommerfeld's elegant complex integration for the calculation of the quantum integrals.³ In the *second* method, it is found that in the case of the Stark effect an exact separation coordinate system exists, quite by accident, for the perturbed problem also, and the perturbation theory is applied directly to the *partial differential equation*. This latter proceeding proves to be more troublesome in wave mechanics, although it is theoretically superior, being more capable of generalization.

Also, the problem of the intensity of the components in the Stark effect will be shortly discussed in Section II. Tables will be calculated, which, as a whole, agree even better with experiment than the well-known ones calculated by Kramers with the help of the correspondence principle.⁴

The application (not yet completed) to the *Zeeman effect* will naturally be of much greater interest. It seems to be indissolubly linked with a correct formulation in the language of wave mechanics of the *relativistic problem*, because in the four-dimensional formulation the vector-potential automatically ranks equally with the scalar. It was already mentioned in Part I. that the relativistic hydrogen atom may indeed be treated without further discussion, but that it leads to "half-integral" azimuthal quanta, and thus contradicts experience. Therefore "something must still be missing". Since then I have learnt what is *lacking* from the most important publications of G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit,⁵ and then from oral and written communications from Paris (P. Langevin) and Copenhagen (W. Pauli), *viz.*, in the language of the theory of electronic orbits, the *angular momentum* of the electron round its axis, which gives it a *magnetic moment*. The utterances of these investigators, together with two highly significant papers by Slater^{1b} and by Sommerfeld and Unsold^{2b} dealing with the Balmer spectrum, leave no doubt that, by the introduction of the paradoxical yet happy conception of the spinning electron, the orbital theory will be able to master the disquieting difficulties which have latterly begun to accumulate (anomalous Zeeman effect; Paschen-Back effect of the Balmer lines; irregular and regular Röntgen doublets; analogy of the latter with the alkali doublets, etc.). We shall be obliged to attempt to take over the idea of Uhlenbeck and Goudsmit into wave mechanics. I believe that the latter is a very fertile soil for this idea, since in it the electron is not considered as a point charge, but as continuously flowing through

¹ P. S. Epstein, *Ann. d. Phys.* 50, p. 489, 1916.

² N. Bohr, *Kopenhagener Akademie* (8), IT., 1, 2, p. 69 *et seq.*, 1918.

³ A. Sommerfeld, *Atombau*, 4th ed., p. 772.

⁴ H. A. Kramers, *Kopenhagener Akademie* (8), III., 3, p. 287, 1919

⁵ G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, *Physica*, 1925; *Die Naturwissenschaften*, 1926; *Nature*, 20th Feb., 1926; cf. also L. H. Thomas, *Nature*, 10th April, 1926.

^{1b} J. C. Slater, *Proc. Amer. Nat. Acad.* 11, p. 732, 1925.

^{2b} A. Sommerfeld and A. Unsold, *Ztschr. f. Phys.* 36, p. 259, 1926.

space,³ and so the unpleasing conception of a “rotating point-charge” is avoided. In the present paper, however, the taking over of the idea is not yet attempted.

To the *third section*, as “mathematical appendix”, have been relegated numerous uninteresting calculations—mainly quadratures of products of proper functions, required in the second section. The formulae of the appendix are numbered (101), (102), etc.

I. PERTURBATION THEORY

§ 1. A Single Independent Variable

Let us consider a linear, homogeneous, differential expression of the second order, which we may assume to be in self-adjoint ^(*) form without loss of generality, viz.

$$(1) \quad L[y] = py'' + p'y' - qy$$

y is the dependent function; p , p' and q are continuous functions of the independent variable x and $p \geq 0$. A dash denotes differentiation with respect to x (p' is therefore the derivative of p , which is the condition for self-adjointness).

Now let $p(x)$ be another continuous function of x , which never becomes negative, and also in general does not vanish. We consider the proper value problem of Sturm and Liouville,⁴

$$(2) \quad L[y] + Epy = 0.$$

It is a question, first, of finding all those values of the constant E (“proper values”) for which the equation (2) possesses solutions $y(x)$, which are continuous and not identically vanishing within a certain domain, and which satisfy certain “boundary conditions” at the bounding points; and secondly of finding these solutions (“proper functions”) themselves. In the cases treated in atomic mechanics, domain and boundary conditions are always “natural”. The domain, for example, reaches from 0 to ∞ , when x signifies the value of the radius vector or of an intrinsically positive parabolic co-ordinate, and the boundary conditions are in these cases: *remaining finite*. Or, when x signifies an azimuth, then the domain is the interval from 0 to 2π and the condition is: Repetition of the initial values of y and y' at the end of the interval (“periodicity”).

It is only in the case of the periodic condition that *multiple*, viz. *double-valued*, proper values appear for one independent variable. By this we understand that to the same proper value belong several (in the particular case, two) linearly independent proper functions. We will now exclude this

³ Cf. last two pages of previous paper.

^(*) El operador autoadjunto, también llamado “operador Hermítico” es un operador lineal que, sobre un cierto dominio, coincide con su propio operador adjunto. Su característica es que sus valores propios son siempre números reales (*N. del T.*)

⁴ Cf. Courant-Hilbert, chap. v. § 5, 1, p. 238 *et seq.*

case for the sake of simplicity, as it attaches itself easily to the developments of the following paragraph. Moreover, to lighten the formulæ, we will not expressly take into account in the notation the possibility that a band spectrum" (*i.e. a continuum of proper values*) may be present when the domain extends to infinity.

Let now $y = u_i(x)$, $i = 1, 2, 3, \dots$ be the series of Sturm-Liouville proper functions; then the series of functions $u_i(x)\sqrt{\rho(x)}$, $i = 1, 2, 3, \dots$, forms a *complete orthogonal system* for the domain: *i.e.* in the first place, if $u_i(x)$ and $u_k(x)$ are the proper functions belonging to the values E_i and E_k , then

$$(3) \int \rho(x) u_i(x) u_k(x) dx = 0 \text{ for } i \neq k.$$

(Integrals without limits are to be taken over the domain, throughout this paper.) The expression "complete" signifies that an originally arbitrary continuous function is condemned to vanish identically, by the mere postulation that it must be orthogonal with respect to *all* the functions $u_i(x)\sqrt{\rho(x)}$. (More shortly: "There exists no further orthogonal function for the system.") We can and will always regard the proper functions $u_i(x)$ in all general discussions as "normalized", *i.e.*, we imagine the constant factor, which is still arbitrary in each of them on account of the homogeneity of (2), to be defined *in such a way* that the integral (3) takes the value unity for $i = k$. Finally we again remind the reader that the proper values of (2) are certainly all real.

Let now the proper values E_i and functions $u_i(x)$ be known. Let us, from now on, direct our attention specially to a *definite* proper value, E_k say, and the corresponding function $u_k(x)$, and ask how these alter, when we do not alter the problem in any way other than by adding to the left-hand side of (2) a small "perturbing term", which we will initially write in the form

$$(4) \quad -\lambda r(x)y.$$

In this λ is a small quantity (the perturbation parameter), and $r(x)$ is an arbitrary continuous function of x . It is therefore simply a matter of a slight alteration of the coefficient q in the differential expression (1). From the continuity properties of the proper quantities, mentioned in the introduction, we now know that the altered Sturm-Liouville problem

$$(2') \quad L[y] - \lambda r y + E_k y = 0$$

must have, in any case for a sufficiently small λ , proper quantities in the near neighborhood of E_k and u_k , which we may write, by way of trial, as

$$(5) \quad E_k^* = E_k + \lambda \varepsilon_k; \quad u_k^* = u_k(x) + \lambda v_k(x)$$

On substituting in equation (2'), remembering that u_k satisfies (2), neglecting λ^2 and cutting away a factor λ we get

$$(6) \quad L[v_k] + E_k \rho v_k = (r - \varepsilon_k \rho) u_k.$$

For the defining of the perturbation v_k of the *proper function*, we thus obtain, as a comparison of (2) and (6) shows, a *non-homogeneous equation*, which belongs precisely to *that* homogeneous equation which is satisfied by our unperturbed proper function u_k (for in (6) the special proper value E_k stands in place of E). On the right-hand side of this non-homogeneous equation occurs, in addition to known quantities, the still unknown perturbation ε_k of the *proper value*.

This occurrence of ε_k serves for the calculation of this quantity *before* the calculation of v_k . It is known that the non-homogeneous equation—and this is the *starting-point of the whole perturbation theory*—for a *proper value* of the homogeneous equation possesses a solution *when, and only when*, its right-hand side is *orthogonal*¹ to the allied proper function (to all the allied functions, in the case of multiple proper values). (The physical interpretation of this mathematical theorem, for the vibrations of a string, is that if the force is in resonance with a proper vibration it must be distributed in a very special way over the string, namely, so that it does no work in the vibration in question; otherwise the amplitude grows beyond all limits and a stationary condition is impossible.)

The right-hand side of (6) must therefore be orthogonal to u_k , *i. e.*

$$(7) \int (r - \varepsilon_k \rho) u_k^2 dx = 0$$

or

$$(7') \varepsilon_k = \frac{\int r u_k^2 dx}{\int \rho u_k^2 dx}$$

or, if we imagine u_i already normalized, then, more simply,

$$(7'') \varepsilon_k = \int r u_k^2 dx$$

This simple formula expresses the perturbation of the proper value (of first order) in terms of the perturbing function $r(x)$ and the unperturbed proper function $u_k(x)$. If we consider that the proper value of our problem signifies mechanical energy or is analogous to it, and that the proper function u_k is comparable to “motion with energy E_k ”, then we see in (7'') the complete parallel to the well-known theorem in the perturbation theory of classical mechanics, *viz.* the perturbation of the energy, to a first approximation, is equal to the perturbing function, averaged over the unperturbed motion. (It may be remarked in passing that it is as a rule sensible, or at least aesthetic, to throw into bold relief the factor $\rho(x)$ in the integrands of *all integrals* taken over the entire domain. If we do this, then, in integral (7''), we must speak of $r(x)/\rho(x)$ and not $r(x)$ as the perturbing function, and

¹ Cf. Courant-Hilbert, chap. v. § 10, 2, p. 277.

make a corresponding change in the expression (4). Since the point is quite unimportant, however, we will stick to the notation already chosen.)

We have yet to define $v_k(x)$, the perturbation of the *proper function*, from (6). We solve¹ the non-homogeneous equation by putting for v_k a series of proper functions, viz.

$$(8) \quad v_k(x) = \sum_{i=1}^x \gamma_{ki} u_i(x)$$

and by developing the right-hand side, divided by $\rho(x)$, likewise in a series of proper functions, thus

$$(9) \quad \frac{r(x)}{\rho(x)} - \epsilon_k u_k(x) = \sum_{i=1}^x c_{ki} u_i(x)$$

where

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{ki} = \int (r - \epsilon_k \rho) u_k u_i dx \\ = \int r u_k u_i dx \quad \text{for } i \neq k \\ = 0 \quad \text{for } i = k \end{array} \right.$$

The last equality follows from (7). If we substitute from (8) and (9) in (6) we get

$$(11) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} (L[u_i] + E_k \rho u_i) = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \rho u_i$$

Since now u_i satisfies equation (2) with $E = E_i$, it follows that

$$(12) \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} \rho (E_k - E_i) u_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \rho u_i .$$

By equating coefficients on left and right, all the γ_{ki} 's; except γ_{kk} are defined. Thus

¹ Cf. Courant-Hilbert, chap. v. § 5, 1, p. 240, and § 10, p. 279.

$$(13) \quad \gamma_{ki} = \frac{c_{ki}}{E_k - E_i} = \frac{\int ru_k u_i dx}{E_k - E_i} \text{ for } i \neq k$$

while γ_{kk} , as may be understood, remains completely undefined. This indefiniteness corresponds to the fact that the postulation of normalization is still available for us for the perturbed properfunction. If we make use of (8) in (5) and claim for $u_k^*(x)$ the same normalization as for $u_k(x)$ (quantities of the order of λ^2 being neglected), then it is evident that $\gamma_{kk} = 0$. Using (13) we now obtain for the perturbed proper function

$$(14) \quad u_k^*(x) = u_k(x) + \lambda \sum_{i=1}^{\infty} \text{ ' } \frac{u_i(x) \int ru_k u_i dx}{E_k - E_i}$$

(The dash on the sigma denotes that the term $i = k$ has not to be taken.) And the allied perturbed proper value is, from the above,

$$(15) \quad E_k^* = E_k + \lambda \int ru_k^2 dx .$$

By substituting in (2') we may convince ourselves that (14) and (15) do really satisfy the proper value problem to the proposed degree of approximation. This verification is necessary since the development, assumed in (5), in *integral powers* of the perturbation parameter is a non-necessary consequence of continuity.

The procedure, here explained in fair detail for the simplest case, is capable of generalization in many ways. In the first place, we can of course consider the perturbation in a quite similar manner for the second, and then the third order in λ , etc., in each case obtaining first the next approximation to the proper value, and then the corresponding approximation for the proper function. In certain circumstances it may be advisable—just as in the perturbation theory of mechanics—to regard the perturbation function itself as a power series in λ , whose terms come into play one by one in the separate stages. These questions are discussed exhaustively by Herr E. Fues in work which is now appearing in connection with the application to the theory of *band spectra*.

In the second place, in quite similar fashion, we can consider also a perturbation of the term in y' of the differential operator (1) just as we have considered above the term $-qy$. The case is important, for the Zeeman effect leads without doubt to a perturbation of this kind—though admittedly in an equation with several independent variables. , the equation loses its self-adjoint form by the perturbation—not an essential matter in the case of a single variable. In a partial differential equation, however, this loss may result in the perturbed proper values no longer being real, though the perturbing term is real; and naturally also conversely, an imaginary perturbing term may have a real, physically intelligible perturbation as its consequence.

We may also go further and consider a perturbation of the term y'' . Indeed, it is quite possible, in general, to add an arbitrary “infinitely small” linear¹ and homogeneous differential operator, even of higher order than the second, as the perturbing term and to calculate the perturbations in the same manner as above. In these cases, however, we would use with advantage the fact that the second and higher derivatives of the proper functions may be expressed by means of the differential equation itself, in terms of the zero and first derivatives, so that this general case may be reduced, in a certain sense, to the two special cases, first considered—perturbation of the terms in y and y' .

Finally, it is obvious that the extension to equations of order higher than the second is possible.

Undoubtedly, however, the most important generalization is that to several independent variables, *i.e.* to partial differential equations. For *this* really is the problem in the general case, and only in exceptional cases will it be possible to split up the disturbed partial differential equation, by the introduction of suitable variables, into separate differential equations, each only with one variable.

§ 2. Several Independent Variables (Partial Differential Equation)

We will represent the several independent variables in the formulae symbolically by the *one* sign x , and briefly write $\int dx$ (instead of $\int \dots \int dx_1 dx_2 \dots$) for an integral extending over the *multiply-dimensioned domain*. A notation of this type is already in use in the theory of integral equations, and has the advantage, here as there, that the structure of the formulae is not altered by the increased number of variables as such, but only by *essentially* new occurrences, which may be related to it.

Let therefore $L[y]$ now signify a self-adjoint *partial* linear differential expression of the second order, whose explicit form we do not require to specify; and further let $\rho(x)$ again be a positive function of the independent variables, which does not vanish in general. The postulation “self-adjoint” is *now* no longer unimportant, as the property cannot now be generally gained by multiplication by a suitably chosen $f(x)$, as was the case with *one* variable. In the particular differential expression of wave mechanics, however, this is still the case, as it arises from a variation principle.

According to these definitions or conventions, we can regard equation (2) of § 1,

$$(2) \quad L[y] + E\rho y = 0,$$

as the formulation of the Sturm-Liouville proper value problem in the case of several variables also. Everything said there about the proper values and functions, their orthogonality, normalization, etc., as also the *whole perturbation theory there developed*—in short, the whole of § 1—remains *valid*

¹ Even the limitation “linear” is not absolutely necessary.

without change, when all the proper values are simple, if we use the abbreviated symbolism just agreed upon above. And only *one* thing does *not* remain valid, namely, that they *must* be simple.

Nevertheless, from the pure mathematical standpoint, the case when the roots are all distinct is to be regarded as the *general case* for several variables also, and multiplicity regarded as a special occurrence, which, it is admitted, *is the rule in applications*, on account of the specially simple and symmetrical structure of the differential expressions $L[y]$ (and the “boundary conditions”) which appear. Multiplicity of the proper values corresponds to *degeneracy* in the theory of conditioned periodic systems and is therefore especially interesting for quantum theory.

A proper value E_k is called α -fold, when equation (2), for $E = E_k$, possesses not one but exactly α linearly independent solutions which satisfy the boundary conditions. We will denote these by

$$(16) u_{k1}, u_{k2}, \dots, u_{k\alpha},$$

Then it is true that each of these a proper function is *orthogonal* to each of the other proper functions belonging to another proper value (the factor $\rho(x)$ being included; cf. (3)). On the contrary, these a function are *not* in general orthogonal to *one another*, if we merely postulate that they are α linearly independent proper functions for the proper value E_k , and nothing more. For then we can equally well replace them by α arbitrary, linearly independent, linear aggregates (with constant coefficients) of themselves. We may express this otherwise, thus. The series of functions (16) is initially *indefinite* to the extent of a linear transformation (with constant coefficients), involving a non-vanishing determinant, and such a transformation *destroys*, in general, the mutual orthogonality.

But through such a transformation this mutual orthogonality can always be *brought about*, and indeed in an infinite number of ways; the latter property arising because *orthogonal transformation* does not destroy the mutual orthogonality. We are now accustomed to include this simply in *normalization*, that orthogonality is secured for *all* proper functions, even for those which belong to the *same* proper value. We will assume that our u_{ki} 's are already normalized in this way, and of course for *each* proper value. Then we must have

$$(17) \left\{ \begin{array}{l} \int \rho(x) u_{ki}(x) u_{k'i'}(x) dx = 0 \quad \text{when } (k, i) \neq (k', i') \\ = 1 \quad \text{when } k' = k \text{ as well as } i' = i \end{array} \right.$$

Each of the finite series of proper functions u_{ki} obtained for *constant* k and *varying* i , is then only still indefinite to this extent, that it is subject to an orthogonal transformation.

We will now discuss, first in words, without using formulae, the consequences which follow when a perturbing term is added to the differential equation (2). The addition of the perturbing term will, in general, remove the above-mentioned symmetry of the differential equation, to which the multiplicity of the proper values (or of certain of them) is due. Since, however, the proper values and functions are *continuously* dependent on the coefficients of the differential equation, a small perturbation causes a group of a proper values, which lie close to one another and to E_k , to enter in place of the α -fold proper value E_k . The latter is *split up*. Of course, if the symmetry is not

wholly destroyed by the perturbation, it may happen that the splitting up is not complete and that several proper values (still partly multiple) of, *in summa*, equal multiplicity merely appear in the place of E_k ("partial removal of degeneracy")

As for the perturbed *proper functions*, those α members which belong to the α values arising from E_k must evidently also on account of continuity lie infinitely near the unperturbed functions belonging to E_k , viz. u_{ki} ; $i = 1, 2, 3 \dots \alpha$. Yet we must remember that the last-named series of functions, as we have established above, is indefinite to the extent of an *arbitrary orthogonal transformation*. One of the infinitely numerous definitions, which may be applied to the series of functions, u_{ki} ; $i = 1, 2, 3, \dots \alpha$, will be infinitely near the series of perturbed functions; and if the value E_k is completely split up, it will be a *quite definite one*! For to the separate simple proper values, into which the value is split up, there belong proper functions which are quite uniquely defined.

This unique particular specification of the *unperturbed proper functions* (which may fittingly be designated as the "approximations of zero order" for the *perturbed functions*), which is defined by the nature of the perturbation, will naturally *not* generally coincide with that definition of the unperturbed functions which we chanced to adopt to begin with. Each group of the latter, belonging to a definite α -fold proper value E_k , will have first to be submitted to an orthogonal substitution, defined by the kind of perturbation, before it can serve as the starting-point, the "zero approximation", for a more exact definition of the perturbed proper functions. *The defining of these orthogonal substitutions*—one for each multiple proper value—is the *only essentially new point* that arises because of the increased number of variables, or from the appearance of multiple proper values. The defining of these substitutions forms the exact counterpart to the finding of an approximate separation system for the perturbed motion in the theory of conditioned periodic systems. As we will see immediately, the definition of the substitutions can always be given in a theoretically simple way. It requires, for each α -fold proper value, merely the principal axes transformation of a quadratic form of α (and thus of a finite number of) variables.

When the substitution has once been accomplished, the calculation of the approximations of the *first order* runs almost word for word as in § 1. The sole difference is that the dash on the sigma in equation (14) must mean that in the summation *all* the proper functions belonging to the value E_k , *i.e.* all the terms whose denominators would vanish, must be left out. It may be remarked in passing that it is not at all necessary, in the calculation of *first approximations*, to have completed the orthogonal substitutions referred to for all multiple proper values, but it is sufficient to have done so for the value E_k , in whose splitting up we are interested. For the approximations of higher order, we admittedly require them all. In all other respects, however, these higher approximations are from the beginning carried out exactly as for simple proper values.

Of course, it may happen, as was mentioned above, that the value E_k , either generally or at the initial stages of the approximation, is not completely split up, and that multiplicities ("degeneracies") still remain. This is expressed by the fact that to the substitutions already frequently mentioned there still clings a certain indefiniteness, which either always remains, or is removed step by step in the later approximations.

Let us now represent these ideas by formulæ, and consider asbefore the perturbation caused by (4), § 1,

$$(4) -\lambda r(x)y$$

i.e. we imagine the proper value problem belonging to (2) *solved*, and now consider the exactly corresponding problem (2'),

$$(2') L[y] - \lambda r y + E \rho y = 0.$$

We again fix our attention on a definite proper value E_k . Let (16) be a system of proper functions belonging to it, which we assume to be normalized and orthogonal to one another in the sense described above, but *not yet fitted* to the particular perturbation in the sense explained, because to find the substitution that leads to *this fitting* is precisely our chief task! In place of (5), § 1, we must now put for the perturbed quantities the following,

$$(18) E^*_{kl} = E_k + \lambda \varepsilon_l; u^*_{kl}(x) = \sum_{i=1}^{\alpha} k_{li} u_{ki}(x) + \lambda v_l(x) \quad l = 1, 2, 3, \dots, \alpha.$$

wherein the $v_l(x)$'s are functions, and the ε_l , and the k_{li} 's are systems of constants, which are still to be defined, but which we initially do not limit in any way, although we know that the system of coefficients k_{li} must¹ form an orthogonal substitution. The index k should still be attached to the three types of quantity named, in order to indicate that the whole discussion refers to the k th proper value of the unperturbed problem. We refrain from carrying this out, in order to avoid the confusing accumulation of indices. The index k is to be assumed *fixed* in the whole of the following discussion, until the contrary is stated.

Let us select *one* of the perturbed proper functions and values by giving a definite value to the index l in (18), and let us substitute from (18) in the differential equation (2') and arrange in powers of λ . Then the terms independent of λ disappear exactly as in § 1, because the unperturbed proper quantities satisfy equation (2), by hypothesis. Only terms containing the first power of λ remain, as we can strike out the others. Omitting a factor λ , we get

$$(19) L[v_l] + E_k \rho v_l = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} (r - \varepsilon_l \rho) u_{ki}$$

and thus obtain again for the definition of the perturbation r_l of the functions a *non-homogeneous* equation, to which corresponds as a homogeneous equation the equation (2), with the particular value $E = E_k$, *i.e.* the equation satisfied by the set of functions $u_{ki}; i = 1, 2, \dots, \alpha$. The form of the left side of equation (19) is independent of the index l .

¹ It follows from the general theory that the perturbed system of functions $u^*_{kl}(x)$ must be orthogonal if the perturbation completely removes the degeneracy, and may be assumed orthogonal although that is not the case.

On the right side occur ε_λ and κ_{li} , the constants to be defined, and we are thus enabled to evaluate them, even *before* calculating v_l . For, in order that (19) should have a solution at all, it is necessary and sufficient that its right-hand side should be orthogonal to *all the proper functions* of the homogeneous equation (2) belonging to E_k . Therefore, we must have

$$(20) \quad \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int (r - \varepsilon_l \rho) u_{ki} u_{km} dx; \quad (m = 1, 2, 3, \dots, \alpha),$$

i.e. on account of the normalization (17),

$$(21) \quad \kappa_{lm} \varepsilon_l = \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{km} dx; \quad (m = 1, 2, 3, \dots, \alpha),$$

If we write, briefly, for the *symmetrical matrix* of constants, which can be evaluated by quadrature

$$(22) \quad \int r u_{ki} u_{km} dx = \varepsilon_{im}; \quad (m = 1, 2, 3, \dots, \alpha),$$

then we recognize in

$$(21') \quad \kappa_{lm} \varepsilon_l = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \varepsilon_{mi}; \quad (m = 1, 2, 3, \dots, \alpha).$$

a system of a linear homogeneous equations for the calculation of the constants κ_{lm} ; $m = 1, 2, \dots, \alpha$, where the perturbation ε_l of the proper value still occurs in the coefficients, and is itself unknown. However, this serves for the calculation of ε_l before that of the κ_{lm} 's. For it is known that the linear homogeneous system (21') of equations has solutions if, and only if, its determinant vanishes. This yields the following algebraic equation of degree α for ε_l :

$$(23) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon_l & \varepsilon_{12} & \dots & \varepsilon_{1\alpha} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} - \varepsilon_l & \dots & \varepsilon_{2\alpha} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_{\alpha 1} & \varepsilon_{\alpha 2} & \dots & \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_l \end{vmatrix} = 0$$

We see that the problem is completely identical with the transformation of the quadratic form in α variables, with coefficients ε_{mi} , to its principal axes. The "secular equation" (23) yields a roots for ε_l , the "reciprocal of the squares of the principal axes", which in general are different, and on account of the symmetry of the ε_{mi} always real. We thus get all the α perturbations of the proper values ($l = 1, 2, \dots, \alpha$) at the same time, and would have *inferred* the splitting up of an α -fold proper value into exactly α simple values, generally different, even had we not assumed it already, as fairly obvious. For *each* of these ε_l -values, equations (21') give a system of quantities κ_{li} ; $i = 1, 2, \dots, \alpha$, and, as is

known, *only one* (apart from a general constant factor), provided all the ε_i 's are really different. Further, it is known that the whole system of α^2 quantities κ_{li} forms an *orthogonal* system of coefficients, defining as usual, in the principal axes problem, the *directions* of the new coordinate axes with reference to the old ones. We may, and will, employ the undefined factors just mentioned to normalize the κ_{li} 's completely as "direction cosines", and this, as is easily seen, makes the perturbed proper functions $u_{ki}^*(x)$ turn out *normalized* again, according to (18), at least in the "zero approximation" (*i.e.* apart from the λ -terms).

If the equation (23) has multiple roots, then we have the case previously mentioned, when the perturbation does not completely remove the degeneration. The perturbed equation has then multiple proper values also and the definition of the constants κ_{li} becomes partially arbitrary. This has no consequence other than that (as is always the case with multiple proper values) we *must* and *may* acquiesce, even after the perturbation is applied, in a system of proper functions which in many respects is still arbitrary.

The main task is accomplished with this transformation to principal axes, and we will often find it sufficient in the applications in quantum theory to define the proper values to a first and the functions to zero approximation. The evaluation of the constants κ_{li} and ε_{li} cannot be carried out always, since it depends on the solution of an algebraic equation of degree α . At the worst there are methods¹ which give the evaluation to any desired approximation by a rational process. We may thus regard these constants as known, and will now give the calculation of the functions to the *first* approximation, for the sake of completeness. The procedure is exactly as in § 1.

We have to solve equation (19) and to that end we write v_l as a series of the *whole set* of proper functions of (2),

$$(24) \quad v_l(x) = \sum_{k'i'} \gamma_{l,k'i'} u_{k'i'}(x)$$

The summation is to extend with respect to k' from 0 to ∞ , and, for each fixed value of k' , for i' varying over the finite number of proper functions which belong to $E_{k'}$. (Now, for the first time, we take account of proper functions which do *not* belong to the α -fold value E_k we are fixing our attention on.) Secondly, we develop the right-hand side of (19), divided by $\rho(x)$, in a series of the entire set of proper functions,

$$(25) \quad \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \left(\frac{r}{\rho} - \varepsilon_l \right) u_{ki} = \sum_{k'i'} c_{l,k'i'} u_{k'i'}$$

wherein

¹ Courant-Hilbert, chap. i. § 3. 3, p. 14.

$$\begin{aligned}
 c_{l,k'i'} &= \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int (r - \varepsilon_l \rho) u_{ki} u_{k'i'} dx \\
 &= \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{k'i'} dx \quad \text{for } k' \neq k \\
 &= 0 \quad \text{for } k' = k
 \end{aligned}$$

(the last two equalities follow from (17) and (20) respectively). Onsubstituting from (24) and (25) in (19), we get

$$(27) \quad \sum_{(k'i')} \gamma_{l,k'i'} (L[u_{k'i'}] - E_k \rho u_{k'i'}) = \sum_{(k'i')} c_{l,k'i'} \rho u_{k'i'}$$

Since $u_{k'i'}$ satisfies equation (2) with $E=E_k$, this gives

$$(28) \quad \sum_{(k'i')} \gamma_{l,k'i'} \rho (E_k - E_{k'}) u_{k'i'} = \sum_{(k'i')} c_{l,k'i'} \rho u_{k'i'}$$

By equating coefficients on right and left, all the $\gamma_{l,k'i'}$'s are defined, with the exception of those in which $k' = k$. Thus

$$(29) \quad \gamma_{l,k'i'} = \frac{c_{l,k'i'}}{E_k - E_{k'}} = \frac{1}{E_k - E_{k'}} \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \int r u_{ki} u_{k'i'} dx \quad (\text{for } k' = k)$$

while those γ 's for which $k' = k$ are of course not fixed by equation (19). This again corresponds to the fact that we have provisionally normalized the perturbed functions u^*_{kl} , of (18), only in the zero approximation (through the normalization of the κ_{li} 's), and it is easily recognized again that we have to put the whole of the γ -quantities in question equal to zero, in order to bring about the normalization of the u^*_{kl} 's even in the first approximation. By substituting from (29) in (24), and then from (24) in (18), we finally obtain for the perturbed proper functions to a first approximation

$$(30) \quad u^*_{kl}(x) = \sum_{i=1}^{\alpha} \kappa_{li} \left(u_{ki}(x) + \lambda \sum_{(k'i')} \frac{u_{k'i'}(x)}{E_k - E_{k'}} \int r u_{ki} u_{k'i'} dx \right) \quad (l = 1, 2, \dots, \alpha)$$

The dash on the second sigma indicates that *all* the terms with $k' = k$ are to be omitted. In the application of the formula for an arbitrary k , it is to be observed that the κ_{li} 's, as obviously also the multiplicity α of the proper value E_k , to which we have specially directed our attention, still depend on the index k , though this is not expressed in the symbols. Let us repeat here that the κ_{li} 's are to be calculated as a system of solutions of equations (21), normalized so that the sum of the squares is

unity, where the coefficients of the equations are given by (22), while for the quantity ε_l in (21'), one of the roots of (23) is to be taken. This root then gives the allied perturbed proper value, from

$$(31) \quad E^*_{kl} = E_k + \lambda_{kl}$$

Formulae (30) and (31) are the generalizations of (14) and (15) of § 1.

It need scarcely be said that the extensions and generalizations mentioned at the end of § 1 can of course take effect here also. It is hardly worth the trouble to carry out these developments generally. We succeed best in any special case if we do not use ready-made formulae, but go directly by the simple fundamental principles, which have been explained, perhaps too minutely, in the present paper. I would only like to consider briefly the possibility, already mentioned at the end of § 1, that the equation (2) perhaps may lose (and indeed in the case of several variables irreparably lose), its self-adjoint character if the perturbing terms also contain derivatives of the unknown function. From general theorems we know that then the proper values of the perturbed equation no longer need to be real. We can illustrate this further. We can easily see, by carrying out the developments of this paragraph, that the elements of determinant (23) are no longer symmetrical, when the perturbing term contains derivatives. It is known that in this case the roots of equation (23) no longer require to be real.

The necessity for the expansion of certain functions in a series of proper functions, in order to arrive at the first or zero approximation of the proper values or functions, can become very inconvenient, and can at least complicate the calculation considerably in cases where an extended spectrum co-exists with the point spectrum and where the point spectrum has a limiting point (point of accumulation) at a finite distance. This is just the case in the problems appearing in the quantum theory. Fortunately it is often—perhaps always—possible, for the purpose of the perturbation theory, to free oneself from the generally very troublesome extended spectrum, and to develop the perturbation theory from an equation which does not possess such a spectrum, and whose proper values do not accumulate near a finite value, but grow beyond all limits with increasing index. We will become acquainted with an example in the next paragraph. Of course, this simplification is only possible when we are not interested in a proper value of the extended spectrum.

II. APPLICATION TO THE STARK EFFECT

§ 3. Calculation of Frequencies by the Method which corresponds to that of Epstein.

If we add a potential energy $+ eFz$ to the wave equation (5), Part I. (p. 2), of the Kepler problem, corresponding to the influence of an electric field of strength F in the positive z -direction, on a negative electron of charge e , then we obtain the following wave equation for the Stark effect of the hydrogen atom,

$$(32) \quad \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} - eFz \right) \psi = 0$$

which forms the basis of the remainder of this paper. In § 5 we will apply the general perturbation theory of § 2 directly to this partial differential equation. Now, however, we will lighten our task by introducing space parabolic co-ordinates $\lambda_1, \lambda_2, \phi$. by the following equations,

$$(33) \quad \begin{cases} x = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \cos \phi \\ y = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} \sin \phi \\ z = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2) \end{cases}$$

λ_1 and λ_2 run from 0 to infinity; the corresponding co-ordinate surfaces are the two sets of confocal paraboloids of revolution, which have the origin as focus and the positive (λ_2) or negative (λ_1) z-axis respectively as axes. ϕ runs from 0 to 2π , and the co-ordinate surfaces belonging to it are the set of half planes limited by the z-axis. The relation of the co-ordinates is *unique*. For the functional determinant we get

$$(34) \quad \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\lambda_1, \lambda_2, \phi)} = \frac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2)$$

The *space element* is thus

$$(35) \quad dx dy dz = \frac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2) d\lambda_1 d\lambda_2 d\phi$$

We notice, as consequences of (33),

$$(36) \quad x^2 + y^2 = \lambda_1 \lambda_2 ; \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \left[\frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2) \right]^2.$$

The expression of (32) in the chosen co-ordinates gives, if we multiply by (34)¹ (to restore the self-adjoint form),

$$(32') \quad \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_2} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left[E(\lambda_1 + \lambda_2) + 2e^2 - \frac{1}{2} e F(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \right] \psi = 0$$

¹So far as the actual details of the analysis are concerned, the simplest way to get (32'), or, in general, to get the wave equation for any special co-ordinates, is to transform not the wave equation itself, but the corresponding variation problem (cf. Part I. p. 12), and thus to obtain the wave equation afresh as an Eulerian variation problem. We are thus spared the troublesome evaluation of the second derivatives. Cf. Courant-Hilbert, chap. iv. § 7, p. 193.

Here we can again take—and this is the why and wherefore of all “methods” of solving linear partial differential equations—the function ψ as the product of three functions, thus,

$$(37) \quad \psi = \Lambda_1 \Lambda_2 \Phi$$

each of which depends on only one co-ordinate. For these functions we get the ordinary differential equations

$$(38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = -n^2 \Phi \\ \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial \Lambda_1}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left(-\frac{1}{2} eF\lambda_1^2 + E\lambda_1 + e^2 - \beta - \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{\lambda_1} \right) \Lambda_1 = 0 \\ \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial \Lambda_2}{\partial \lambda_2} \right) + \frac{2\pi^2 m}{h^2} \left(-\frac{1}{2} eF\lambda_2^2 + E\lambda_2 + e^2 - \beta - \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{\lambda_2} \right) \Lambda_2 = 0 \end{array} \right.$$

wherein n and β are two further “proper value-like” constants of integration (in addition to E), still to be defined. By the choice of symbol for the first of these, we have taken into account the fact that the first of equations (38) makes it take integral values, if Φ and $\partial\Phi/\partial\phi$ are to be continuous and single-valued functions of the azimuth ϕ .

We then have

$$(39) \quad \Phi = \frac{\sin}{\cos} n\phi$$

and it is evidently sufficient if we do not consider negative values of n . Thus

$$(40) \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

In the symbol used for the second constant β , we follow Sommerfeld (*Atombau*, 4th edit., p. 821) in order to make comparison easier. (Similarly, below, with A , B , C , D .) We treat the last two equations of (38) together, in the form

$$(41) \quad \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \Lambda}{\partial \xi} \right) + \left(D\xi^2 + A\xi + 2B + \frac{C}{\xi} \right) \Lambda = 0$$

where

$$(42) \quad \left. \begin{array}{l} D_1 \\ D_2 \end{array} \right\} = \mp \frac{\pi^2 m e F}{h^2}; \quad A = \frac{2\pi^2 m E}{h^2}; \quad \left. \begin{array}{l} B_1 \\ B_2 \end{array} \right\} = \mp \frac{\pi^2 m}{h^2} (e^2 \mp \beta); \quad C = \frac{n^2}{4}$$

and the upper sign is valid for $\Lambda=\Lambda_1$, $\xi = \lambda_1$, and the lower one for $\Lambda=\Lambda_3$, $\xi = \lambda_2$. (Unfortunately, we have to write ξ instead of the more appropriate λ , to avoid confusion with the perturbation parameter λ of the general theory, §§ 1 and 2.)

If we omit initially in (41) the Stark effect term $D\xi^2$, which we conceive as a perturbing term (limiting case for vanishing field), then this equation has the same general structure as equation (7) of Part I. and the domain is also the same, from 0 to ∞ . The discussion is almost the same, word for word, and shows that non-vanishing solutions, which, with their derivatives, are continuous and remain finite within the domain, only exist if *either* $A > 0$ (extended spectrum, corresponding to hyperbolic orbits) *or*

$$(43) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} - \sqrt{-C} = k + \frac{1}{2}; \quad k = 0. 1. 2. \dots$$

If we apply this to the last two equations of (38) and distinguish the two k -values by suffixes 1 and 2. we obtain

$$(44) \quad \begin{cases} \sqrt{-A} \left(k_1 + \frac{1}{2} + \sqrt{-C} \right) = B_1 \\ \sqrt{-A} \left(k_2 + \frac{1}{2} + \sqrt{-C} \right) = B_2 \end{cases}$$

By addition, squaring and use of (42) we find

$$(45) \quad A = -\frac{4\pi^4 m^2 e^4}{h^4 l^2} \text{ and } E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}$$

These are the well - known Balmer-Bohr elliptic levels, where a principal quantum number enters

$$(46) \quad l = k_1 + k_2 + n + 1.$$

We get the discrete term spectrum and the allied proper functions in a way simpler than that indicated, if we apply results already known in mathematical literature as follows. We transform first the dependent variable Λ in (41) by putting

$$(47) \quad \Lambda = \xi^2 u$$

and then the independent ξ by putting

$$(48) \quad 2\xi\sqrt{-A} = \eta$$

We find for u as a function of η the equation

$$(41') \quad \frac{d^2 u}{d\eta^2} + \frac{n+1}{\eta} \frac{du}{d\eta} + \left(\frac{D}{\left(2\sqrt{-A}\right)_+^3} \eta - \frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \frac{1}{\eta} \right) u = 0$$

This equation is very intimately connected with the polynomials named after Laguerre. In the mathematical appendix, it will be shown that the product of $e^{-x/2}$ and the n th derivative of the $(n-k)$ th Laguerre polynomial satisfies the differential equation

$$(103) \quad y'' + \frac{n+1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2} \right) \frac{1}{x} \right) y = 0,$$

and that, for a fixed n , the functions named form the complete system of proper functions of the equation just written, when k runs through all non-negative integral values. Thus it follows that, for vanishing D , equation (41') possesses the proper functions

$$(49) \quad u_k(\eta) = e^{-\frac{\eta}{2}} L_{n+k}^n(\eta)$$

and the proper values

$$(50) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}_+} = \frac{n+1}{2} + k, \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

—and no others! (See the mathematical appendix concerning the remarkable loss of the extended spectrum caused by the apparently inoffensive transformation (48); by this loss the development of the perturbation theory is made much easier.)

We have now to calculate the perturbation of the proper values (50) from the general theory of § 1, caused by including the D -term (41'). The equation becomes self-adjoint if we multiply by η^{n+1} . The density function $\rho(x)$ of the general theory thus becomes η^n . A perturbation function $r(x)$ appears

$$(51) \quad -\frac{D}{\left(2\sqrt{-A}\right)_+^3} \eta^{n+2}$$

(We formally put the perturbation parameter $\lambda = 1$; if we desired, we could identify D or F with it.) Now formula (7') gives, for the perturbation of the k th proper value,

$$(52) \quad \varepsilon_k = - \frac{D \int_0^{\infty} \eta^{n+2} e^{-\eta} \left[\begin{smallmatrix} n \\ n+k \end{smallmatrix} \right]^2 d\eta}{\left(\begin{smallmatrix} 2\sqrt{-A} \\ + \end{smallmatrix} \right)^3 \int_0^{\infty} \eta^n e^{-\eta} \left[\begin{smallmatrix} n \\ n+k \end{smallmatrix} \right]^2 d\eta}$$

For the integral in the denominator, which merely provides for the normalization, formula (115) of the appendix gives the value

$$(53) \quad \frac{\left[\begin{smallmatrix} (n+k)! \\ k! \end{smallmatrix} \right]^3}{k!}$$

while the integral in the numerator is evaluated in the same place, as

$$(54) \quad \frac{\left[\begin{smallmatrix} (n+k)! \\ k! \end{smallmatrix} \right]^3}{k!} (n^2 + 6nk + 6k^2 + 6k + 3n + 2)$$

Consequently

$$(55) \quad \varepsilon_k = - \frac{D}{\left(\begin{smallmatrix} 2\sqrt{-A} \\ + \end{smallmatrix} \right)^3} (n^2 + 6nk + 6k^2 + 6k + 3n + 2)$$

The condition for the k th perturbed proper value of equation (41) and therefore, naturally, also for the k th discrete proper value of the original equation (41) runs therefore

$$(58) \quad \frac{B}{\begin{smallmatrix} \sqrt{-A} \\ + \end{smallmatrix}} = \frac{n+1}{2} + k + \varepsilon_k$$

(ε_k is retained meantime for brevity).

This result is applied twice, namely, to the last two equations of (38) by substituting the two systems (42) of values of the constants A, B, C, D ; and it is to be observed that n is the *same number* in the two cases, while the two k -values are to be distinguished by the suffixes 1 and 2, as above. First we have

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{B_1}{\begin{smallmatrix} \sqrt{-A} \\ + \end{smallmatrix}} = \frac{n+1}{2} + k_1 + \varepsilon_{k_1} \\ \frac{B_2}{\begin{smallmatrix} \sqrt{-A} \\ + \end{smallmatrix}} = \frac{n+1}{2} + k_2 + \varepsilon_{k_2} \end{array} \right.$$

whence comes

$$(53) A = \frac{(B_1 - B_2)^2}{(l - \epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2})^2}$$

(applying abbreviation (46) for the principal quantum number). In the approximation we are aiming at we may expand with respect to the small quantities ϵ_k and get

$$(59) A = \frac{(B_1 - B_2)^2}{l^2} \left[1 - \frac{2}{l} (\epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2}) \right]$$

Further, in the calculation of these small quantities, we may use the approximate value (45) for A in (55). We thus obtain, noticing the two D values, by (42),

$$(60) \begin{cases} \epsilon_{k_1} = + \frac{Fh^4 l^3}{64\pi^2 m^2 e^5} (n^2 + 6nk_1 + 6k_1^2 + 6k_1 + 3n + 2) \\ \epsilon_{k_2} = - \frac{Fh^4 l^3}{64\pi^2 m^2 e^5} (n^2 + 6nk_2 + 6k_2^2 + 6k_2 + 3n + 2) \end{cases}$$

Addition gives, after an easy reduction.

$$(61) \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} = \frac{3Fh^4 l^4 (k_1 - k_2)}{32\pi^4 m^2 e^5}$$

If we substitute this, and the values of A , B_1 , and B_2 from (42) in (59), we get, after reduction.

$$(62) E = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2} - \frac{3 h^2 F l (k_2 - k_1)}{8 \pi^2 m e}$$

This is our *provisional conclusion*: it is the well-known formula of Epstein for the term values in the Stark effect of the hydrogen spectrum.

k_1 and k_2 correspond fully to the parabolic quantum numbers: they are capable of taking the value zero. Also the integer n , which has evidently to do with the *equatorial quantum number*, may from (40) take the value zero. However, from (46) the sum of these three numbers must still be increased by unity in order to yield the principal quantum number. Thus $(n + 1)$ and not n corresponds to the equatorial quantum number. The value zero for the *latter* is thus *automatically excluded* by wave mechanics, just as by Heisenberg's mechanics. ¹ *There is simply no proper function*, i.e. no state of vibration, which corresponds to such a meridional orbit. This important and gratifying circumstance was already brought to light in Part I. in counting the constants, and also afterwards in § 2 of Part I. in connection with the azimuthal quantum number, through the non-existence of states of vibration corresponding to *pendulum orbits*; its full meaning, however, only fully dawned on me through the remarks of the two authors just quoted.

¹ W. Pauli, jun., *Ztschr. f. Phys.* 36, p. 336, 1926; N. Bohr, *Die Naturw.* 1, 1926.

For later application, let us note the system of proper functions of equation (32) or (32') in "zero approximation", which belongs to the proper values (62). It is obtained from statement (37), from conclusions (39) and (49), and from consideration of transformations (47) and (48) and of the approximate value (45) of A . For brevity, let us call a_0 the "radius of the first hydrogen orbit". Then we get

$$(63) \quad \frac{1}{2l\sqrt{-A}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = a_0$$

The proper functions (not yet normalized!) then read

$$(64) \quad \Psi_{nk_1k_2} = \lambda_1^{n/2} \lambda_2^{n/2} e^{(\lambda_1 + \lambda_2)/2la_0} L_{n+k_2}^n \begin{pmatrix} \lambda_2 \\ la_0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix} n\phi$$

They belong to the proper values (62), where l has the meaning (46). To each non-negative integral trio of values n, k_1, k_2 belong (on account of the double symbol $\begin{matrix} \sin \\ \cos \end{matrix}$) two proper functions or one, according as $n > 0$ or $n = 0$.

§ 4. Attempt to calculate the Intensities and Polarizations of the Stark Effect Patterns, have lately shown² that from the proper functions we can calculate by differentiation and quadrature the elements of the *matrices*, which are allied in Heisenberg's mechanics to functions of the generalized position- and momentum-co-ordinates. For example, for the (rr') element of the matrix, which according to Heisenberg belongs to the generalized co-ordinate q itself, we find

$$(65) \quad q^{rr'} = \int q p(x) \psi_r(x) \psi_{r'}(x) dx \left\{ \int \rho(x) [\psi_r(x)]^2 dx \cdot \int \rho(x) [\psi_{r'}(x)]^2 dx \right\}^{-\frac{1}{2}}$$

Here, for our case, the separate indices *each* deputize for a *trio* of indices n, k_1, k_2 , and further, x represents the three co-ordinates r, θ, ϕ . $\rho(x)$ is the density function; in our case the quantity (34). (We may compare the self-adjoint equation (32') with the general form (2)). The "denominator" $(\dots)^{-1/2}$ in (65) must be put in because our system (64) of functions is not yet normalized.

According to Heisenberg,² now, if q means a rectangular Cartesian co-ordinate, then the square of the matrix element (65) is to be a measure of the "probability of transition" from the r th state to the r' th, or, more accurately, a measure of the intensity of that part of the radiation, bound up with this transition, which is polarized in the q -direction. Starting from this, I have shown in the above paper that if we make certain simple assumptions as to the electro-dynamical meaning of ψ , the "mechanical field scalar", then the matrix element in question is susceptible of a very simple

² Preceding paper of this collection, W. Heisenberg, *Ztschr. f. Phys.* 33, p. 879, 1925; M. Born and P. Jordan, *Ztschr. f. Phys.* 34, pp. 867, 886, 1925.

physical interpretation in wave mechanics, namely, *actually*: component of the amplitude of the periodically oscillating electric moment of the atom. The word *component* is to be taken in a double sense: (1) component in the q -direction, *i.e.* in the spatial direction in question, and (2) only the part of this spatial component which changes in a time-sinusoidal manner with exactly the frequency of the emitted light, $|E_r - E_r|/h$. (It is a question then of a kind of Fourier analysis: not in harmonic frequencies, but in the actual frequencies of emission.) However, the idea of wave mechanics is not that of a sudden transition from one state of vibration to another, but according to it, the partial moment concerned—as I will briefly name it—arises from the *simultaneous existence* of the two proper vibrations, and lasts just as long as both are excited together.

Moreover, the above assertion that the $q^{rr'}$'s are proportional to the partial moments is more accurately phrased thus. The ratio of, *e.g.*, $q^{rr'}$ to $q^{rr''}$ is equal to the ratio of the partial moments which arise when the proper function ψ_r and the proper functions $\psi_{r'}$ and $\psi_{r''}$ are stimulated, the first *with any strength whatever* and the last two with strengths *equal to one another*—*i.e.* corresponding to normalization. To calculate the *ratio of the intensities*, the q -quotient must first be squared and then multiplied by the ratio of the fourth powers of the emission frequencies. The latter, however, has no part in the intensity ratio of the Stark effect components, for there we only compare intensities of lines which have practically the same frequency.

The known *selection and polarization rules* for Stark effect components can be obtained, almost without calculation, from the integrals in the numerator of (65) and from the form of the proper functions in (64). They follow from the vanishing or non-vanishing of the integral with respect to ϕ . We obtain the components whose electric vector *vibrates parallel* to the field, *i.e.* to the z -direction, by replacing the q in (65) by z from (33). The expression for z , *i.e.* $(\lambda_1 - \lambda_2)/2$, *does not contain* the azimuth ϕ . Thus we see at once from (64) that a non-vanishing result after integration with respect to ϕ can only arise if we combine proper functions whose n 's *are equal*, and thus whose equatorial quantum numbers are equal, being in fact equal to $n + 1$. For the components which *vibrate perpendicular* to the field, we must put q equal to x or equal to y (cf. equation (33)). Here $\cos \phi$ or $\sin \phi$ enters, and we see almost as easily as before, that the n -values of the two combined proper functions must differ exactly by unity, if the integration with respect to ϕ is to yield a non-vanishing result. Hence the known selection and polarization rules are proved. Further, it should be recalled again that we do not require to exclude any n -value after additional reflection, as was necessary in the older theory in order to agree with experience. Our n is smaller by 1 than the equatorial quantum number, and right from the beginning cannot take negative values (quite the same state of affairs exists, we know, in Heisenberg's theory).¹

The numerical evaluation of the integrals with respect to λ_1 and λ_2 which appear in (65) is exceptionally tedious, especially for those of the numerator. The same apparatus for calculating comes into play as served already in the evaluation of (52), only the matter is somewhat more detailed because the two (generalized) Laguerre polynomials, whose product is to be integrated, have not the same argument. By good luck, in the *Balmer lines*, which interest us principally, one of the two polynomials L_{n+k}^n , namely that relating to the doubly quantized state, is either a constant

¹ W. Pauli, jun., *Ztschr. f. Physik*, 36, p. 336, 1926.

or is a linear function of its argument. The method of calculation is described more fully in the mathematical appendix. The following tables and diagrams give the results for the first four Balmer lines, in comparison with the known measurements and estimates of intensity, made by Stark² for a field strength of about 100,000 volts per centimeter. The first column indicates the state of polarization, the second gives the combination of the terms in the usual manner of description, *i.e.* in our symbols: of the two trios of numbers $(k_1, k_2, n + 1)$ the *first trio* refers to the higher quantized state and the *second* to the doubly quantized state. The third column, with the heading Δ , gives the term decomposition in multiples of $3h^2F/8\pi^2me$, (see equation (62)). The next column gives the intensities observed by Stark, and 0 there signifies not observed. The question mark was put by Stark at such lines as clashed either with irrelevant lines or with possible "ghosts" and thus cannot be guaranteed. On account of the unequal weakening of the two states of polarization in the spectrograph, according to Stark his results for the \parallel and for the \perp components of vibration are not directly comparable with one another. Finally, the last column gives the results of our calculation in *relative numbers*, which are comparable for the collective components (\parallel and \perp) of *one line*, *e.g.* of H_α , but not for those of H_α with H_β , etc. These relative numbers are reduced to their *smallest integral values*, *i.e.* the numbers in each of the four tables are *prime* to each other.

² J. Stark, *Ann. d. Phys.* 48, p. 103, 1915.

INTENSITIES IN THE STARK EFFECT OF THE BALMER LINES

TABLE 1

H_{α}

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(111) (011)	2	1	729
	(102) (002)	3	1,1	2304
	(201) (101)	4	1,2	1681
	(201) (011)	8	0	1
Summe:				4715
⊥	(003) (002)	0	} 2,6	} 4608
	(111) (002)	0		
	(102) (101)	1	1	1936
	(102) (011)	5	0	16
	(201) (002)	6	0	18
Summe ¹⁾ :				4715

Undisplaced components halved

TABLE 2

H_{β}

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(112) (002)	0	1,4	0
	(211) (101)	2	1,2	9
	—	(4)	1	0
	(211) (011)	6	4,8	81
	(202) (002)	8	9,1	384
	(301) (101)	10	11,5	361
	—	(12)	1	0
	(301) (011)	14	0	1
Summe:				836
⊥	—	(0)	1,4	0
	(112) (011)	2	3,3	72
	(103) (002)	4	} 12,6	384
	(211) (002)	4		72
	(202) (101)	6	9,7	294
	—	(8)	1,3	0
	(202) (011)	10	1,1?	6
(301) (002)	12	1?	8	
Summe:				836

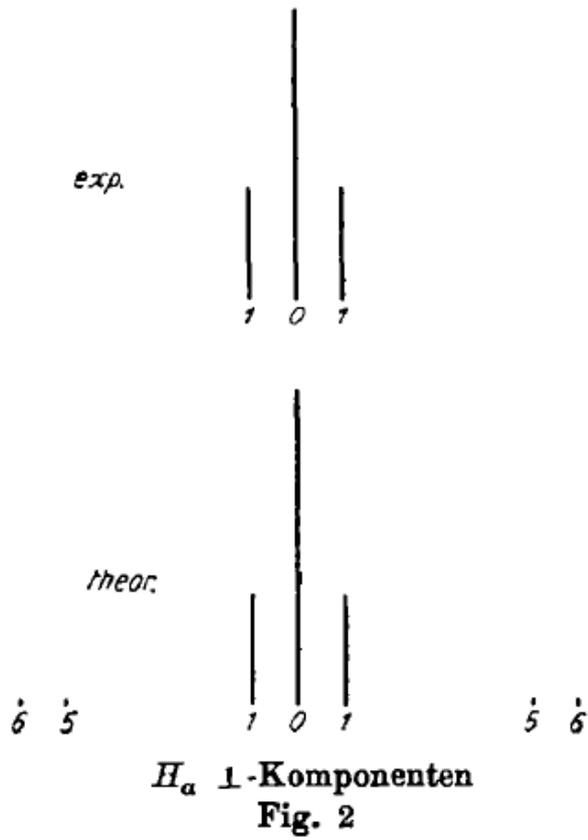
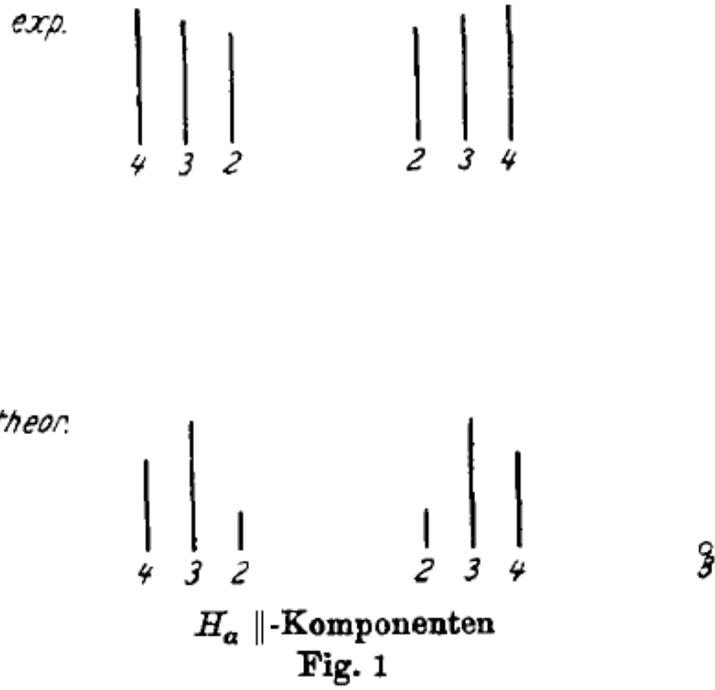
TABLE 3

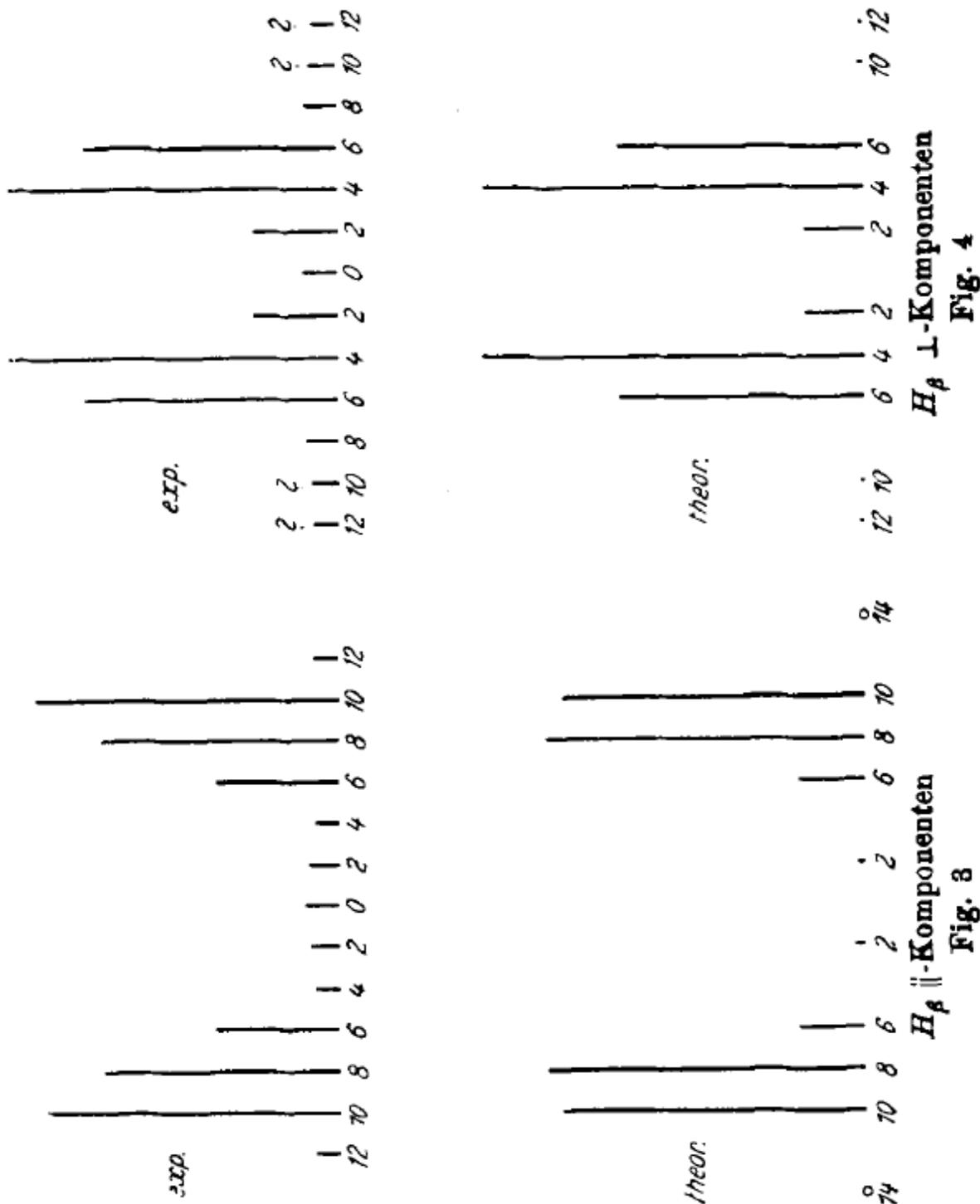
H_7				
Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(221) (011)	2	1,6	15 625
	(212) (002)	5	1,5	19 200
	(311) (101)	8	1	1 521
	(311) (011)	12	2,0	16 641
	(302) (002)	15	7,2	115 200
	(401) (101)	18	10,8	181 769
	(401) (011)	22	1?	729
Summe:				300 685
⊥	(113) (002)	0	} 7,2	} 115 200
	(221) (002)	0		
	(212) (101)	8	} 3,2	} 46 128
	(212) (011)	7		
	(203) (002)	10	} 4,3	} 76 800
	(311) (002)	10		
	(302) (101)	13	6,1	88 232
	(302) (011)	17	1,1	2 592
	(401) (002)	20	1	4 050
Summe ¹⁾ :				300 685

TABLE 4

H_8				
Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
	(222) (002)	0	0	0
	(321) (101)	4	1	8
	(321) (011)	8	1,2	32
	(312) (002)	12	1,5	72
	(411) (101)	16	1,2	18
	(411) (011)	20	1,1	18
	(402) (002)	24	2,8	180
	(501) (101)	28	7,2	242
	(501) (011)	32	1?	2
Summe:				572
⊥	(222) (011)	2	1,3	36
	(213) (002)	6	} 3,2	} 162
	(321) (002)	6		
	(312) (101)	10	2,1	98
	(312) (011)	14	1	2
	(303) (002)	18	} 2,0	} 90
	(411) (002)	16		
	(402) (101)	22	2,4	125
	(402) (011)	26	1,3	5
	(501) (002)	30	1?	9
Summe:				572

In the *diagrams* it is to be noticed that, on account of the huge differences in the theoretical intensities, some theoretical intensities





cannot be truly represented to scale, as they are much too small. These are indicated by *small circles*.

A consideration of the diagrams shows that the agreement is tolerably good for almost all the strong components, and taken all over it is somewhat better than for the values deduced from correspondence considerations.¹ Thus, for example, is removed one of the most serious

¹ H. A. Kramers, Dänische Akademie (8), iii. 3, p. 333 *et seq.* 1919.

contradictions which arose, in that the correspondence principle gave the ratio of the intensities of the two strong \perp -components of H_β for $\Delta = 4$ and 6, inversely and indeed very much out, in fact

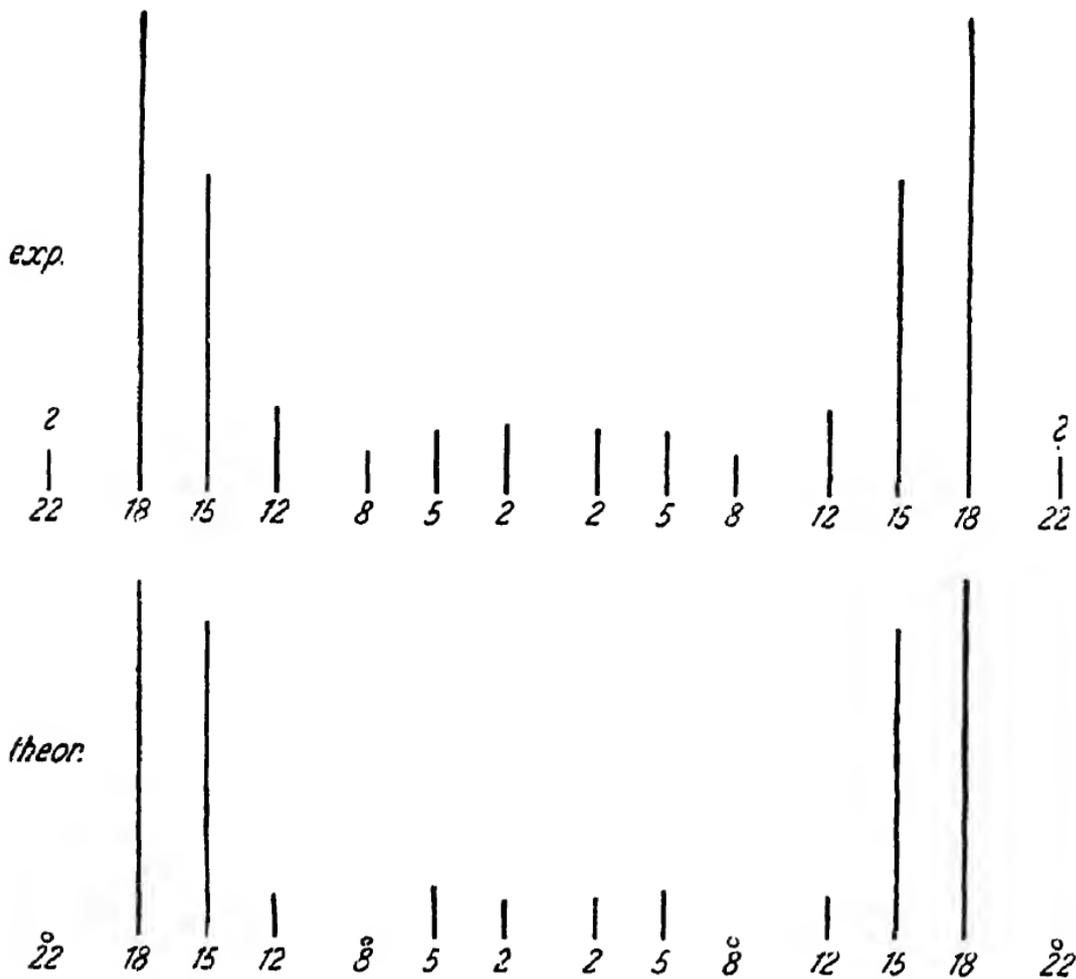


FIG. 5.— H_γ \parallel -components.

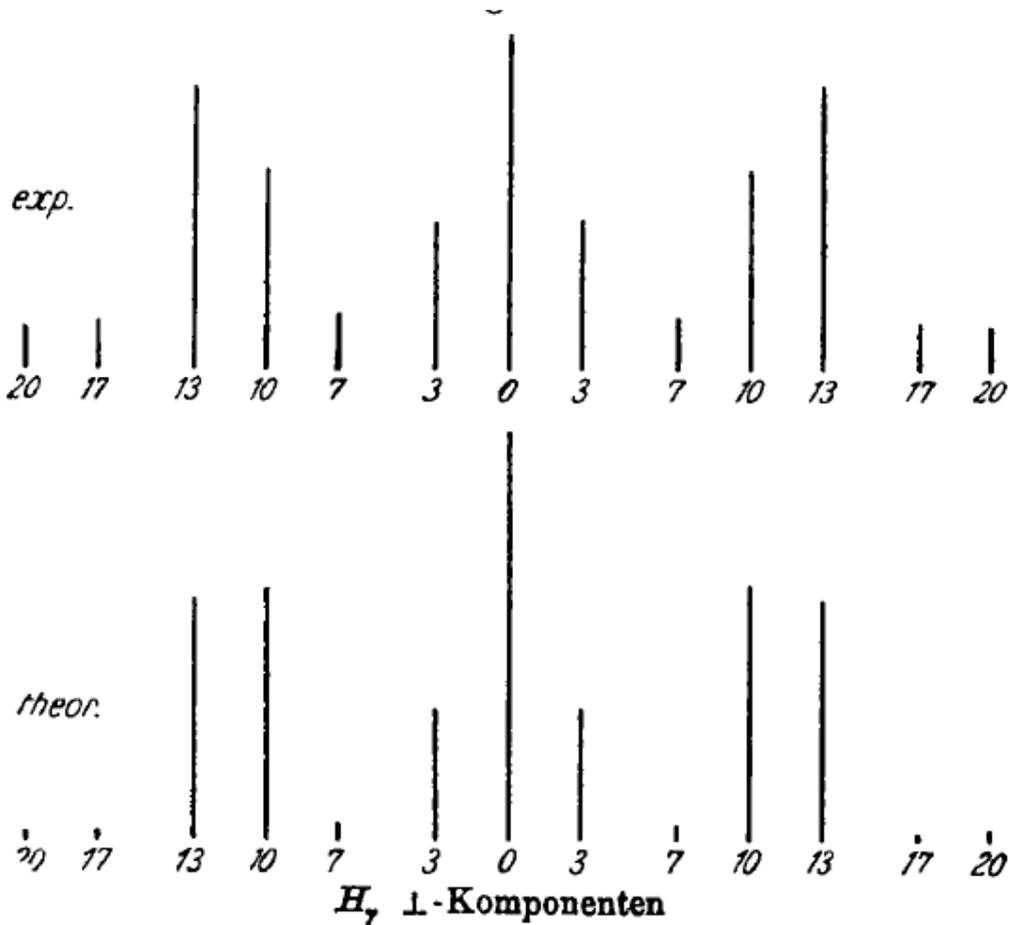
as almost 1 : 2, while experiment requires about 5:4. A similar thing occurs with the mean ($\Delta = 0$) \perp -components of H_γ , which decidedly preponderate experimentally, but are given as *far too weak* by the correspondence principle. In *our diagrams* also, it is admitted that such “reciprocities” between the intensity ratios of intense components demanded by theory and by experiment are not entirely wanting. The theoretically most intense \parallel -component ($\Delta = 3$) of H_α is furthest out; by experiment, it should lie *between* its neighbors in intensity. And the two strongest \parallel -components of H_β and two \perp -components ($\Delta = 10, 13$) of H_γ are given “reciprocally” by the theory. Of course, in both cases the intensity ratios, both experimentally and theoretically, are pretty near unity.

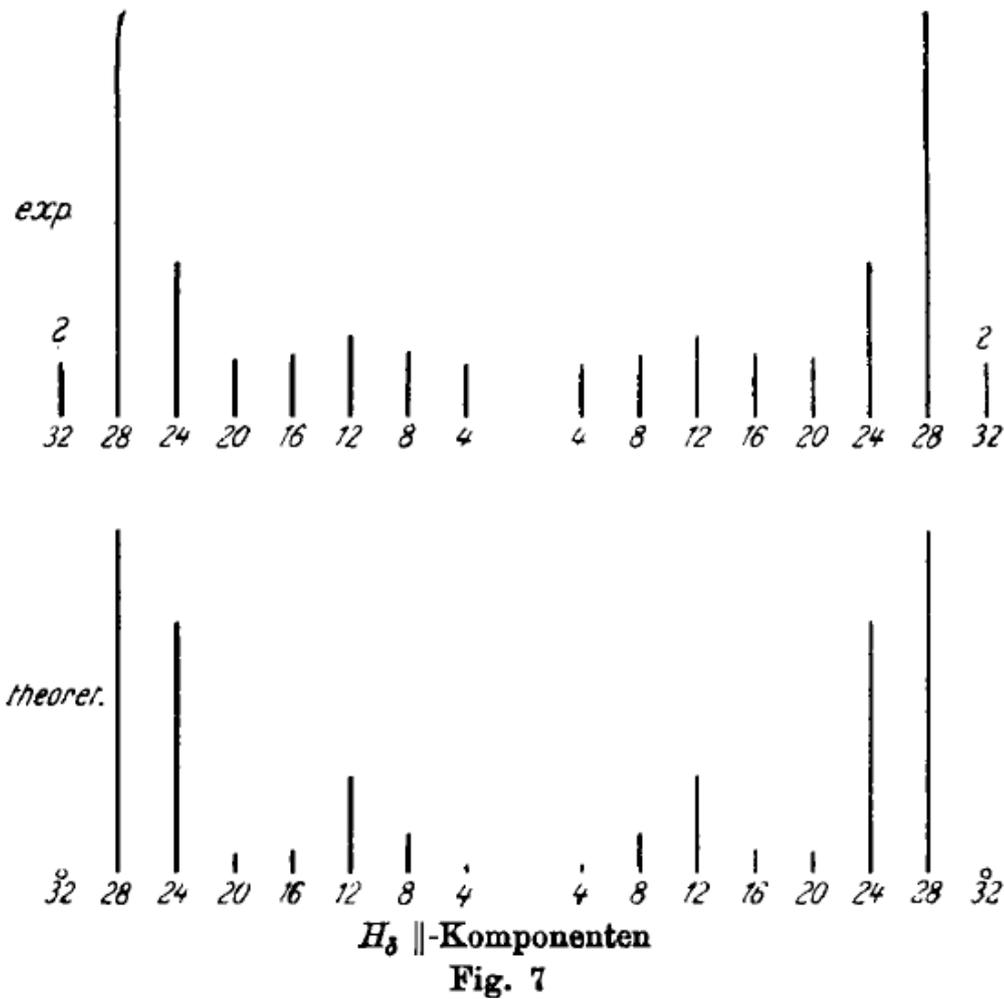
Passing now to the weaker components, we notice first that the contradiction which exists for some weak observed components of H_β to the selection and polarization rules, of course still remains in the new theory, since the latter gives these rules in conformity with the older theory. However, components which are extremely weak theoretically are for the most part *unobserved*, or the observations are *questionable*. The strength ratios of weaker components to one another or to

stronger ones are *almost never given* even approximately correctly; cf. especially H_7 and H_{δ} . Such serious mistakes in the experimental determination of the blackening are of course out of the question.

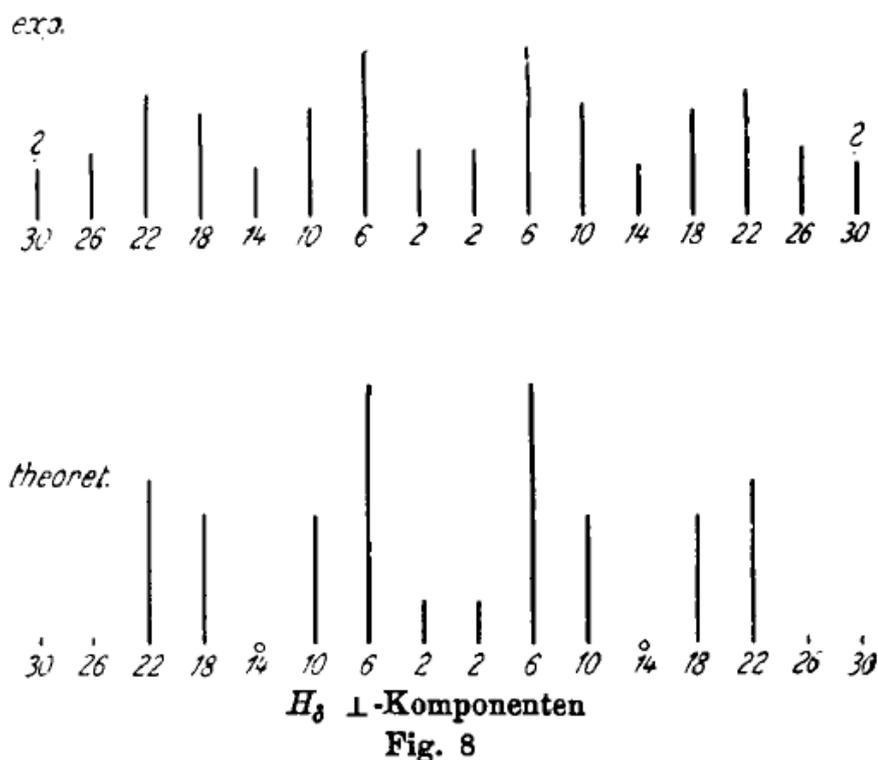
Considering all this, we might feel inclined to be very skeptical of the thesis that the integrals (65) or their squares are measures of intensity.

the thesis that the integrals (65) or their squares are measures of intensity. I am far from wishing to represent this thesis as irrefutable. There are still many alterations conceivable, and these may, perhaps, be necessitated by internal reasons when the theory is further extended. Yet the following should be remembered. The whole calculation has been performed with the *unperturbed*, proper functions, or more precisely, with the *zero approximation* to the perturbed ones (cf. above § 2). It, therefore, represents an approximation for a *vanishing field strength*!





However, just for the weak or almost vanishing components we should expect theoretically a fairly powerful growth with increasing field strength, for the following reason. According to the view of wave mechanics, as explained at the beginning of this section, the integrals (65) represent the amplitudes of the electrical partial moments, which are produced by the distribution of charges which flow round about the nucleus within the atom's domain. When for a line component we get as a zero approximation very weak or even vanishing intensity, this is not caused in any way by the fact that to the simultaneous existence of the two proper vibrations correspond only an insignificant motion of electricity, or even none at all. The vibrating mass of electricity—if this vague expression is allowed—may be represented as the same in all components, on the ground of *normalization*. Rather is the reason for the low line intensity to be found in a high *degree of symmetry* in the motion of the electricity, through which only a small, or even no, dipole moment arises (on the contrary, *e.g.*, only a four-pole moment). Therefore, it is to be expected that the *vanishing* of a line component in presence of perturbations of any kind is a relatively *unstable condition*, since the symmetry is probably destroyed by the perturbation. And thus, it may be expected that weak or vanishing components gain quickly in intensity with increasing field strength.



This has now actually been observed, and the intensity ratios, indeed, alter quite considerably with field strength, for strengths of about 10,000 gauss and upwards; and, if I understand aright, in the way¹ shown by the present general discussion. Certain information on the question whether this really explains these discrepancies could of course only be got from a continuation of the calculation to the next approximation, but this is *very troublesome* and complicated.

The present considerations are of course nothing but the "translation" into the language of the new theory of very well-known considerations which Bohr² has brought forward in connection with calculation of line intensities by means of the principle of correspondence.

The theoretical intensities given in the tables satisfy a fundamental requirement, which is set up not only by intuition but also by experiment,³ viz., the sum of the intensities of the \parallel -components is equal to that of the \perp -components. (Before adding, *undisplaced* components must be *halved*—as a compensation for the *duplication* of all the others, which occur on both sides.) This makes a very welcome "control" for the arithmetic.

It is also of interest to compare the total *intensities* of the four lines by using the four "sums" given in the tables. For this purpose, I take back from my numerical calculations the four factors, which were omitted in order to represent the intensity ratios within each of the four line groups by the smallest integers possible, and multiply by them. Further, I multiply each of these four

¹ J. Stark, *Ann. d. Phys.* 43, p. 1001 *et seq.*, 1914.

² N. Bohr, *Dänische Akademie* (8), iv. 1. 1, p. 35, 1918.

³ J. Stark, *Ann. d. Phys.* 43, p. 1004, 1914.

products by the fourth power of the appropriate emission frequency. Thus I obtain the following four numbers:

$$\text{for } H_{\alpha} \dots = \frac{2^6 \times 23 \times 41}{3^2 \times 5^9} = 0.003433\dots$$

$$\text{for } H_{\beta} \dots = \frac{4 \times 11 \times 19}{3^{12}} = 0.001573\dots$$

$$\text{for } H_{\gamma} \dots = \frac{2^6 \times 3^6 \times 11^2 \times 71}{5 \times 7^{13}} = 0.0008312\dots$$

$$\text{for } H_{\delta} \dots = \frac{11 \times 13}{2^{15} \times 3^2} = 0.0004849$$

I give these numbers *with still greater reserve* than the former ones because I am not sure, theoretically, about the *fourth power* of the frequency. Investigations¹ which I have lately published seem to call, perhaps, for the *sixth*. The above method of calculation corresponds exactly to the assumptions of Born, Jordan, and Heisenberg.² Fig. 9 represents the results diagrammatically.

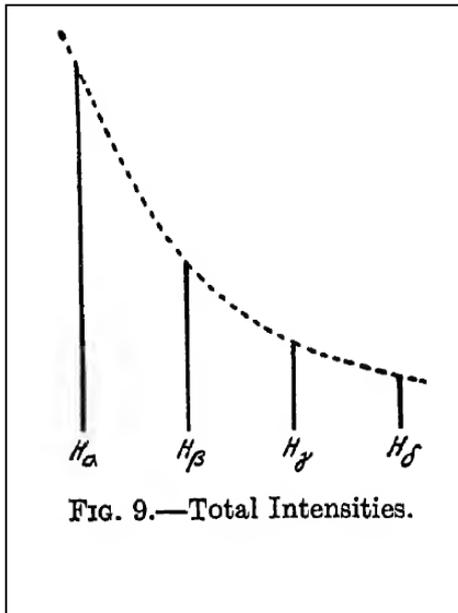


FIG. 9.—Total Intensities.

Actual measured intensities of emission lines, which are known to depend greatly on the conditions of excitation, naturally cannot here be used in a comparison with experience. From his researches³ on dispersion, and magneto-rotation in the neighborhood of H_{α} and H_{β} , R. Ladenburg has, with F. Reiche,⁴ calculated the value 4.5 (limits 3 and 6) for the ratio of the so-called “electronic numbers” of these two lines. If I assume that the above numbers may be taken as proportional to Ladenburg’s⁵ expression,

¹ Equation (38) at end of previous paper of this collection. The *fourth* allows for the fact that for the radiation it is a question of the square of the *acceleration* and not of the electric moment itself. In this equation (38) occurs explicitly another factor $(E_k - E_m)/h$. This is occasioned by the appearance of $\partial/\partial t$ in statement (36). *Addition at proof correction:* Now I recognize this $\partial/\partial t$ to be incorrect, though I hoped it would make the later relativistic generalization easier. Statement (36), *loc. cit.*, is to be replaced by $\psi\psi$. The above doubts about the fourth power are therefore dissolved.

² Cf. M. Born and P. Jordan, *Ztschr. f. Phys.* 34, p. 887, 1926.

³ R. Ladenburg, *Ann. d. Phys.* (4), 38, p. 249, 1912.

⁴ R. Ladenburg and F. Reiche, *Die Naturwissenschaften*, 1923, p. 584.

⁵ Cf. Ladenburg-Reiche, *loc. cit.*, the first formula in the second column, p. 584. The factor v_0 in the above expression comes from the fact that the “transition probability” α_{ki} is still to be multiplied by the “energy quantum” to give the intensity of the radiation.

$$\sum \frac{g_k}{g_i} a_{ki} v_0$$

then they may be reduced to (relative) "electronic numbers" by division by v_0^3 , i.e. by

$$\left(\frac{5}{36}\right)^3, \left(\frac{3}{16}\right)^3, \left(\frac{21}{100}\right)^3, \text{ and } \left(\frac{2}{9}\right)^3 \text{ respectively}$$

Hence we obtain the four numbers.

$$1,281, \quad 0,2386, \quad 0,08975, \quad 0,04418.$$

The ratio of the first to the second is 5,37, which agrees sufficiently with Ladenburg's value.

§ 5. Treatment of the Stark Effect by the Method which corresponds to that of Bohr

Mainly to give an *example* of the general theory of § 2, I wish to outline *that* treatment of the proper value problem of equation (32), which must have been adopted, if we had *not noticed* that the perturbed equation is also exactly "separable" in parabolic co-ordinates. We therefore now keep to the polar co-ordinates r, θ, ϕ , and thus replace z by $r \cos \theta$. We also introduce a new variable η for r by the transformation

$$(66) \quad 2r \sqrt{-\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} = \eta$$

(which is closely akin to transformation (48) for the parabolic coordinate ξ). For one of the unperturbed proper values (45), we get from (66)

$$(66') \quad \eta = \frac{2r}{la_0}$$

where a_0 is the same constant as in (63). ("Radius of the innermost hydrogen orbit.") If we introduce this and the unperturbed value (45) into the equation (32), which is to be treated, then we obtain

$$(67) \quad \nabla'^2 \psi \left(-\frac{1}{4} - g\eta \cos \theta + \frac{l}{\eta} \right) \psi = 0$$

where for brevity

$$(68) \quad g = \frac{a_0^2 F l^3}{4e}$$

The dash on the Laplacian operator is merely to signify that in it the letter η is to be written for the radius vector.

In equation (67) we conceive l to be the proper value, and the term g to be the perturbing term. The fact that the perturbing term contains the proper value need not trouble us in the first approximation. If we neglect the perturbing term, the equation has as proper values the natural numbers

$$(69) \quad l = 1, 2, 3, 4 \dots$$

and no others. (The extended spectrum is again cut out by the artifice (66), which would be valuable for closer approximations.) The allied proper functions (not yet normalized) are

$$(70) \quad \psi_{lm} = P_n^m(\cos \theta) \frac{\cos(m\phi)}{\sin} \cdot \eta^n e^{-\frac{\eta}{2}} L_{n+l}^{2n+1}(\eta)$$

Here P_n^m signifies the m th “associated” Legendre function of the n th order, and L_{n+l}^{2n+1} is the $(2n + l)$ th derivative of the $(n + l)$ th Laguerre polynomial.¹ So we must have

$$n < l$$

otherwise L_{n+l}^{2n+1} would vanish, because the number of differentiations would be greater than the degree. With reference to this, the numbering of the spherical surface harmonics shows that l is an l^2 -fold proper value of the unperturbed equation. We now investigate the splitting up of a definite value of l , supposed fixed in what follows, due to the addition of the perturbing term.

To do this we have, in the first place, to normalize our proper functions (70), according to § 2. From an uninteresting calculation, which is easily performed with the aid of the formulae in the appendix,^{1b}

we get as the normalizing factor

$$(71) \quad \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2n+1}{2}} \sqrt{\frac{(n-m)!}{(n+m)!}} \sqrt{\frac{(l-n-1)!}{[(n+l)!]^3}}$$

if $m \neq 0$, but, for $m = 0$, $1/\sqrt{2}$ times this value. Secondly, we have to calculate the symmetrical matrix of constants ϵ_{im} according to (22). The r there is to be identified with our perturbing function $-g\eta^3 \cos \theta \sin \theta$, and the proper functions, there called u_{ki} are to be identified with our functions (70). The fixed suffix k , which characterizes the proper value, corresponds to the first suffix l of ψ_{lm} , and

¹ I lately gave the proper functions (70) (see Part I.) but without noticing their connection with the Laguerre polynomials. For the proof of the above representation, see the Mathematical Appendix, section 1.

^{1b} It is to be noticed that the density function, generally denoted by $\rho(x)$, reads as $\eta \sin \theta$ in equation (67), because the equation must be multiplied by $\eta^2 \sin \theta$, in order to acquire self-adjoint form.

the *other suffixi* of u_{ki} corresponds now to the *pair of suffixes* n, m in ψ_{lm} . The matrix (22) of constants forms in our case a square of l^2 rows and l^2 columns. The quadratures are easily carried out by the formulae of the appendix and yield the following results. Only those elements of the matrix are different from zero, for which the two proper functions $\psi_{lm}, \psi_{ln'm'}$, to be combined, satisfy the following conditions simultaneously:

1. The *upper indices* of the “associated Legendre functions” must agree, *i.e.* $m = m'$.
2. The *orders* of the two Legendre functions must differ exactly by unity, *i.e.* $|n - n'| = 1$.

3. To each trio of indices lmn , if $m \neq 0$, there belong, according to (70), *two* Legendre functions, and thus also *two proper functions* ψ_{lm} , which only differ from each other in that one contains a factor $\cos m\phi$ and the other $\sin m\phi$. The third condition reads: we may only combine sine with sine, or cosine with cosine, and not sine with cosine.

The remaining non-vanishing elements of the desired matrix would have to be characterized from the beginning by *two index-pairs* (n, m) and $(n + l, m)$. (We renounce any idea of showing the fixed index l explicitly.) Since the matrix is symmetrical, *one index pair* (n, m) is sufficient, if we stipulate that the first index, *i.e.* n , shall mean the greater of the two orders n, n' , in every case.

Then the calculation gives

$$(72) \quad \epsilon_{nm} = 6lg \sqrt{\frac{(l^2 - n^2)(n^2 - m^2)}{4n^2 - 1}}$$

We have now to form the determinant (22) out of these elements. It is advantageous to arrange its rows as well as its columns on the following principle. (To fix our ideas, let us speak of the columns, and therefore of the index-pair characterizing the first of the two Legendre functions.) Thus: first come all terms with $m = 0$, then all with $m = 1$, then all with $m = 2$, etc., and finally, all terms with $m = l - 1$, which last is the greatest value that m (like n) can take. *Inside* each of these groups, let us arrange the terms thus: first, all terms with $\cos m\phi$, and then all with $\sin m\phi$. Within these “half groups” let us arrange them in order of increasing n , which runs through the values $m, m + 1, m + 2, \dots, l - 1$, *i.e.* $(l - m)$ values in all.

If we carry this out, we find that the non-vanishing elements (72) are exclusively confined to the two secondary diagonals, which lie immediately alongside the principal diagonal. On the latter are

the proper value perturbations which are to be found, but taken negatively, while everywhere else are zeros. Further, the two secondary diagonals are interrupted by zeros *at those places*, where they break through the boundaries between the so-called “half groups”, in very convenient fashion. Hence the whole determinant *breaks up* into a product of just so many smaller determinants as there are “half-groups” present, *viz.* $(2l - 1)$. It will be sufficient if we consider one of them. We write it here, denoting the desired perturbation of the proper value by ϵ (without suffix):

$$(73) \quad \begin{vmatrix} -\varepsilon & \varepsilon_{m+1,m} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \varepsilon_{m+1,m} & -\varepsilon & \varepsilon_{m+2,m} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_{m+2,m} & -\varepsilon & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \varepsilon_{m+3,m} & -\varepsilon & \cdots & \mathbf{0} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \varepsilon_{l-1,m} & -\varepsilon \end{vmatrix}$$

If we divide each term here by the common factor $6lg$ of the ε_{nm} 's(cf. (72)), and for the moment regard as the unknown

$$(74) k^* = \frac{\varepsilon}{6lg}$$

the above equation of the $(l - m)$ th degree has the roots

$$(75) \quad k^* = \pm(l - m - 1), \pm(l - m - 3), (l - m - 5) \dots$$

where the series stops with ± 1 or 0 (inclusive) according as the degree $l - m$ is even or odd. The proof of this is unfortunately not to be found in the appendix, as I have not been successful in obtaining it.

If we form the series (75) for each of the values $m = 0, 1, 2 \dots (l - 1)$, then we have in the numbers

$$(76) \quad \varepsilon = -6lgk^*$$

the complete set of 'perturbations of the principal quantum number l . In order to find the perturbed proper values E (term-levels) of the equation (32), we have only to substitute (76) in (77)

$$(77) \quad E = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2(l + \varepsilon)^2}$$

taking into account the signification of the abbreviations g (see (68)) and a_0 (see (63)).

After reducing this gives

$$(78) \quad E = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2 l^2} - \frac{3 h^2 F l k^*}{8 \pi^2 me}$$

Comparison with (62) shows that k^* is the difference $k_2 - k_1$ of the parabolic quantum numbers. From (75), bearing in mind the range of values of m referred to above, we see that k^* may also take the same values as the difference just mentioned, viz. $0, 1, 2 \dots (l - 1)$.

Also, if we take the trouble to work it out, we will find for the multiplicity, in which k^* and the difference $k_2 - k_1$ appear, the same value, viz. $l - |k^*|$.

We have thus obtained the proper value perturbations of the first order also from the general theory. The next step would be the solution of the system (21') of linear equations of the general theory for the κ -quantities. These would then yield, according to (18) (provisionally putting $\lambda = 0$), the perturbed proper functions of zero order; this is nothing more than a representation of the proper functions (64) as linear forms of the proper functions (70). In our case the solution of (21') would naturally be anything but unique, on account of the considerable multiplicity of the roots ε . The solution is made much simpler if we notice that the equations break up into *just as many groups*, viz. $(2l - 1)$, or, retaining the former expression, *half-groups*, with completely separated variables, as the determinant investigated above contains factors like (73); and if we further notice that it is allowable, after we have chosen a definite ε -value, to regard only the variables κ of a single half-group as different from zero, of that half-group, in fact, for which the determinant (73) vanishes for the chosen ε -value. The definition of this half-group of variables is then *unique*.

But our object, viz. to illustrate the general method of § 2 by an example, has been sufficiently attained. Since the continuation of the calculation is of no special physical interest, I have not troubled to bring the determinantal quotients, which we immediately obtain for the coefficients κ , into a clearer form, or to work out the transformation to principal axes in any other way.

On the whole, we must admit that in the present case the method of secular perturbations (§5) is considerably more troublesome than the direct application of a system of separation (§3). I believe that this may also be true in other cases. In ordinary mechanics it is, as we know, usually quite the reverse.

III. Mathematical Appendix

Prefatory Note :—It is not intended to supply in uninterrupted detail all the calculations omitted from the text. Without that, the present paper has already become too long. In general, only those methods of calculation will be briefly described which another might utilize with advantage in similar work, if something better does not occur to him—as it may easily do.

§ 1. The Generalized Laguerre Polynomials and Orthogonal Functions

The k th Laguerre polynomial $L_k(x)$ satisfies the differential equation¹

¹ Courant-Hilbert, chap. ii. § 11, 5, p. 78, equation (72).

$$(101) \quad xy'' + (1 - x)y' + ky = 0.$$

If we first replace k by $n + k$, and then differentiate n times, we find that the n th derivative of the $(n + k)$ th Laguerre polynomial, which we will always denote by L_{n+k}^n , satisfies the equation

$$(102) \quad xy'' + (n + 1 - x)y' + ky = 0$$

Moreover, by an easy transformation, we find that for $e^{-x/2} L_{n+k}^n(x)$ the following equation holds,

$$(103) \quad y'' + \frac{n+1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2} \right) \frac{1}{x} \right) y = 0$$

This found an application in equation (41') of § 3. The allied generalized Laguerre orthogonal functions are

$$(104) \quad x^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L_{n+k}^n(x)$$

Their equation, it may be remarked in passing, is

$$(105) \quad y'' + \frac{1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2} \right) \frac{1}{x} - \frac{n^2}{4x^2} \right) y = 0$$

Let us turn to equation (103), and consider there that n is a fixed (real) integer, and k is the proper value parameter. Then, according to what has been said, in the domain $x \geq 0$, at any rate, the equation has the proper functions,

$$(106) \quad e^{-\frac{x}{2}} L_{n+k}^n(x)$$

belonging to the proper values,

$$(107) \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

In the text it is maintained that it has no further values, and, above all, that it possesses no continuous spectrum. This seems paradoxical, for the equation

$$(108) \quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{n+1}{\xi} \frac{dy}{d\xi} + \left(-\frac{1}{(2k+n+1)^2} + \frac{1}{\xi} \right) y = 0$$

into which (103) is transformed by the substitution

$$(109) \xi = \left(k + \frac{n+1}{2} \right) x$$

does possess a continuous spectrum, if in it we regard

$$(110) E = \frac{1}{(2k + n + 1)^2}$$

as proper value parameter, viz. all positive values of E are propervalues (cf. Part I., analysis of equation (7)). The reason why noproper values k of (103) can correspond to these positive E -values isthat by (110) the k -values in question would be complex, and this isimpossible, according to general theorems.¹ Each *real proper value* of(103), by (110), gives rise to a *negative proper value* of (108). Moreover,we know (cf. Part I.) that (108) possesses absolutely no negative propervalues other than those that arise, as in (110), from the series (107).There thus remains only the one possibility, that in the series (107)certain negative k -values are lacking, which appear on solving (110)for k , on account of the double-valuedness when extracting the root.But this also is impossible, because the k -values in question turn out tobe algebraically less than $-(n + 1)/2$ and thus, from general theorems,²cannot be proper values of equation (103). The series of values(107) is thus complete. Q.E.D.

The above supplements the proof that the functions (70) are theproper functions of (67) (with the perturbing term suppressed), alliedto the proper values (69). We have only to write the solutions of (67)as a product of a function of θ , ϕ and a function of η . The equationin η can readily be brought to the form of (105), the only differencebeing that our present n is there always an odd number, namely, the $(2n + 1)$ which is to be found there.

§ 2. Definite Integrals of Products of Two Laguerre Orthogonal Functions

The Laguerre polynomials can all be obtained, in the followingmanner, as coefficients of the powers of the auxiliary variable l ,in the expansion in a series of a so-called “generating function”³

$$(111) \quad \sum_{k=0}^{\infty} L_k(x) \frac{t^k}{k!} = \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{1-t}$$

If we replace k by $n + k$ and then differentiate n times with respectto x , we obtain the generating function of our generalized polynomials,

¹ Courant-Hilbert, chap. iii. § 4, 2, p. 115.

² Courant-Hilbert, chap. v. § 5, 1, p. 240.

³ Courant-Hilbert, chap. ii. § 11, 5, p. 78, equation (68).

$$(112) \sum_{k=0}^{\infty} L_{n+k}^n(x) \frac{t^k}{(n+k)!} = (-1)^n \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{(1-t)^{n+1}}$$

In order to evaluate with its help integrals such as appeared for the first time in the text in expression (52), or, more generally, such as were necessary in § 4 for the calculation of (65), and also in § 5, we proceed as follows. We write (112) over again, providing both the fixed index n and the varying index k with a dash, and replacing the undefined t by s . These two equations are then multiplied together, *i.e.* left side by left side, and right side by right. Then we multiply further by

$$(113) x^p e^{-x}$$

and integrate with respect to x from 0 to ∞ . p is to be a positive integer—this being sufficient for our purpose. The integration is practicable by elementary methods on the right-hand side, and we get

$$(114) \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{k'=0}^{\infty} \frac{t^k s^{k'}}{(n+k)!(n'+k')!} \int_0^{\infty} x^p e^{-x} L_{n+k}^n(x) L_{n'+k'}^{n'}(x) dx = (-1)^{n+n'} p! \frac{(1-t)^{p-n} (1-s)^{p-n'}}{(1-ts)^{p+1}}$$

We have now, on the left, the desired integrals like pearls on a string, and we merely detach the one we happen to need by searching on the right for the coefficient of $t^k s^{k'}$. This coefficient is always a simple sum, and, in fact, in the cases occurring in the text, always a finite sum with very few terms (up to three). In general, we have

$$(115) \int_0^{\infty} x^p e^{-x} L_{n+k}^n(x) L_{n'+k'}^{n'}(x) dx = p!(n+k)!(n'+k')! \times \sum_{\tau=0}^{\leq k, k'} (-1)^{n+n'+k+k'+\tau} \binom{p-n}{k-\tau} \binom{p-n'}{k'-\tau} \binom{-p-1}{\tau}$$

The sum stops after the smaller of the two numbers k, k' . It often, in actual fact, begins at a positive value of τ , as binomial coefficients, whose lower number is greater than the upper, vanish. For example, in the integral in the denominator of (52), we put $p = n = n'$, and $k' = k$. Then τ can take only the *one value* k , and we can establish statement (53) of the text. In the integral of the numerator in (52), only p has another value, namely $p = n + 2$. τ now takes the values $k-2, k-1$, and k , and after an easy reduction we get formula (54) of the text. In the very same way the integrals appearing in § 5 are evaluated by Laguerre polynomials.

We can now, therefore, regard integrals of the type of (115) as known, and we have only to concern ourselves with those occurring in § 4 in the calculation of intensities (cf. expression (65) and functions (64) which have to be substituted there). In this type, the two Laguerre orthogonal functions, whose product is to be integrated, have not the same argument, but, for example, in our case, have the arguments $\lambda_1/l a_0$ and $\lambda_1/l' a_0$, where l and l' are the principal quantum numbers of the two levels that we have combined. Let us consider, as typical, the integral

$$(116) \int_0^\infty x^p e^{-\frac{\alpha+\beta}{2}x} L_{n+k}^n(\alpha x) L_{n'+k'}^{n'}(\beta x) dx .$$

Now we can proceed in a superficially different way. At first, the former procedure still goes on smoothly; only on the right-hand side of (114) a somewhat more complicated expression appears. In the denominator occurs the power of a quadrinomial instead of that of a binomial, as before. And this makes the matter somewhat confusing, for the right-hand side of (114) becomes five-fold instead of three-fold, and thus the right side of (115) becomes a three-fold instead of a simple sum. I found that the following substitution made things clearer:

$$(117) \quad \frac{\alpha + \beta}{2} x = y$$

Hence

$$(118) \quad \begin{cases} \alpha x = \left(1 + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) y \\ \beta x = \left(1 + \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}\right) y \end{cases}$$

After expanding the two polynomials in their Taylor series, which are finite and have similar polynomials as coefficients, we get, using the abbreviations

$$(119) \quad \sigma = \frac{2}{\alpha + \beta}, \quad \gamma = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta},$$

the following,

$$(120) \quad J = \sigma^{p+1} \sum_{\lambda=0}^k \sum_{\mu=0}^{k'} (-1)^\mu \frac{\gamma^{\lambda+\mu}}{\lambda! \mu!} \int_0^\infty y^{p+\lambda+\mu} L_{n+k}^{n+\lambda}(y) L_{n'+k'}^{n'+\mu}(y) dy$$

Thus the calculation of J is reduced to the simpler type of integral (115). In the case of the Balmer lines, the double sum in (120) is comparatively tractable, for one of the two k -values, namely, the one referring to the two-quantum level, never exceeds unity, and thus λ may have two values at most, and, as it turns out, μ four values at most. The circumstance that out of the polynomials referring to the two-quantum level, none but

$$L_0 = 1, \quad L_1 = -x + 1, \quad L_1^1 = -1,$$

appear, permits further simplifications. Nevertheless, we must calculate out a number of tables, and it is much to be regretted that the figures given in the tables of the text for the intensities do not allow their general construction to be seen. By good fortune the additive relations between the $\|$ - and

the \perp components hold good, so that we may, with some *probability*, feel ourselves safe from arithmetical blunders at least.

§ 3. Integrals with Legendre Functions

There are three simple integral relations between associated Legendre functions, which are necessary for the calculations in § 5. For the convenience of others, I will state them here, because I was not able to discover them in any of the places I searched. We use the customary definition,

$$(121) \quad P_n^m(\cos \theta) = \sin^m \theta \frac{d^m P_n(\cos \theta)}{(d \cos \theta)^m}$$

Then the following holds,

$$(122) \quad \int_0^\pi [P_n^m(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!}$$

(the normalizing relation).

Moreover,

$$(123) \quad \int_0^\pi P_n^m(\cos \theta) P_{n'}^m(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = 0 \quad \text{for } |n-n'| \neq 1$$

On the other hand,

$$(124) \quad \int_0^\pi P_n^m(\cos \theta) P_{n-1}^m(\cos \theta) \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{n+m}{2n+1} \int_0^\pi [P_{n-1}^m(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta = \frac{2(n+m)!}{(4n^2-1)(n-m-1)!}$$

The last two relations decide the “selection” of the determinant terms on page 95 of the text. They are, moreover, of fundamental importance for the theory of spectra, for it is obvious that the selection principle for the azimuthal quantum number depends on them (and on two others which have $\sin^2 \theta$ in place of $\cos \theta \sin \theta$).

Addition at Proof Correction

Hr. W. Pauli, jun., informs me that he has arrived at the following closed formulae for the total intensity of the lines in the Lyman and Balmer series, through a modification of the method given in section 2 of the Appendix. For the Lyman series these are

$$v_{l,1} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{l^2} \right); \quad J_{l,1} = \frac{2^7 \times (l-1)^{2l-1}}{l \times (l+1)^{2l+1}};$$

and for the Balmer series

$$\nu_{l,2} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{l^2} \right); J_{l,2} = \frac{4^3 \times (l-2)^{2l-3}}{l \times (l+2)^{2l+3}} (3l^2 - 4)(5l^2 - 4):$$

The total emission intensities (square of amplitudes into fourth power of the frequency) are proportional to these expressions, within the series in question. The numbers obtained from the formula for the Balmer series are in complete agreement with those given on pp. 91, 92.

Zurich, Physical Institute of the University.

(Received May 10, 1926)

Quantization as a Problem of Proper Values (Part IV¹)

(*Annalen der Physik* (4), vol. 81, 1926)

Abstract: § 1. Elimination of the energy- parameter from the vibration equation. The real wave equation. Non-conservative systems. § 2. Extension of the perturbation theory to perturbations which explicitly contain the time. Theory of dispersion. § 3. Supplementing § 2. Excited atoms, degenerate systems, continuous spectrum. § 4. Discussion of the resonance case. § 5. Generalization for an arbitrary perturbation. § 6. Relativistic-magnetic generalization of the fundamental equations. § 7. On the physical significance of the field scalar.

§ 1. Elimination of the Energy-parameter from the Vibration Equation. The Real Wave Equation. Non-conservative Systems

The wave equation (18) or (18'') of Part II., viz.

$$(1) \quad \nabla^2 \psi - \frac{2(E-V)}{E^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

or

$$(1') \quad \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E-V) \psi = 0$$

which forms the basis for the re-establishment of mechanics attempted in this series of papers, suffers from the disadvantage that it expresses the law of variation of the “mechanical field scalar” ψ , *neither uniformly nor generally*. Equation (1) contains the energy – or frequency – parameter E , and is valid, as is expressly emphasized in Part II., with a definite E -value inserted, for processes which depend on the time exclusively through a *definite periodic factor*:

$$(2) \quad \psi \sim \text{real part of} \left(e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}} \right)$$

Equation (1) is thus not really any more general than equation (1') which takes account of the circumstance just mentioned and does not contain the time at all.

¹ Cf. *Ann. d. Phys.* 79, pp. 361, 489; 80, p. 437, 1926 (Parts I, II., III.); further, on the connection with Heisenberg's theory, *ibid.* 79, p. 734 (p. 4 – 5).

Thus, when we designated equation (1) or (1'), on various occasions, as “ the wave equation ”, we were really wrong and would have been more correct if we had called it a “ vibration – ” or an “ amplitude ”– equation. However, we found it sufficient, because *to it* is linked the Sturm -Liouville proper value problem—just as in the mathematically strictly analogous problem of the free vibrations of strings and membranes—and not to the real wave equation.

As to this, we have always postulated up till now that the potential energy V is a pure function of the co-ordinates and *does not depend* explicitly on the time. There arises, however, an urgent need for the extension of the theory to *non-conservative systems*, because it is only in that way that we can study the behavior of a system under the influence of prescribed external forces, *e.g.* a light wave, or a strange atom flying past. Whenever V contains the time explicitly, it is *manifestly impossible* that equation (1) or (1') should be satisfied by a function ψ , the method of dependence of which on the time is as given by (2). We then find that the amplitude equation is no longer sufficient and that we must search for the real wave equation.

For conservative systems, the latter is easily obtained. (2) is equivalent to

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = - \frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \psi$$

We can eliminate E from (1') and (3) by differentiation, and obtain the following equation, which is written in a symbolic manner, easy to understand:

$$(4) \quad \left(\nabla^2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right)^2 \psi + \frac{16\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

This equation must be satisfied by every i/j which depends on the time as in (2), though with *arbitrary*, and consequently also by every ψ which can be expanded in a Fourier series with respect to the time (naturally with functions of the co-ordinates as coefficients). Equation (4) is thus evidently *the uniform and general wave equation for the field scalar* ψ .

It is evidently no longer of the simple type arising for vibrating membranes, but is of the fourth order, and of a type similar to that occurring in many problems in the theory of elasticity.¹ However, we need not fear any excessive complication of the theory, or any necessity to revise the previous methods, associated with equation (1'). If V does *not contain the time*, we can, proceeding from (4), apply (2), and then split up the operator as follows:

$$(4') \quad \left(\nabla^2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V + \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \left(\nabla^2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V - \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \psi = 0$$

¹*E.g.*, for a vibrating 'plate, $\nabla^2 \nabla^2 u + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$ Cf. Courant-Hilbert, chap, v, § 8, p. 256.

By way of trial, we can resolve this equation into two “alternative” equations, namely, into equation (1') and into another, which only differs from (1') in that its proper value parameter will be called *minus E*, instead of plus *E*. According to (2) this does not lead to new solutions. The decomposition of (4') is not absolutely cogent, for the theorem that “a product can only vanish when at least *one factor vanishes*” is not valid for operators. This lack of cogency, however, is a feature common to all the methods of solution of partial differential equations. The procedure finds its subsequent justification in the fact that we can prove the *completeness* of the discovered proper functions, as functions of the co-ordinates. This completeness, coupled with the fact that the imaginary part as well as the real part of (2) satisfies equation (4), allows arbitrary initial conditions to be fulfilled by ψ and $\partial\psi/\partial t$.

Thus, we see that the wave equation (4), which contains in itself the law of dispersion, can really stand as the basis of the theory previously developed for conservative systems. The generalization for the case of a time-varying potential function nevertheless demands caution, because terms with time derivatives of V may then appear, about which no information can be given to us by equation (4), owing to the way we obtained it. In actual fact, if we attempt to apply equation (4) as it stands to non-conservative systems, we meet with complications, which seem to arise from the term in $\partial V/\partial t$. Therefore, in the following discussions, I have taken a somewhat different route, which is much easier for calculations, and which I consider is justified in principle.

We need not raise the order of the wave equation to four, in order to get rid of the energy-parameter. The dependence of ψ on the time, which must exist if (1') is to hold, can be expressed by

$$(3') \quad \frac{\partial\psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E\psi$$

as well as by (3). We thus arrive at one of the two equations

$$(4'') \quad \nabla^2\psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V\psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial\psi}{\partial t} = 0$$

We will require the complex wave function f to satisfy one of these two equations. Since the conjugate complex function ψ will then satisfy the *other equation*, we may take the real part of ψ as the real wavefunction (if we require it). In the case of a conservative system (4'') is essentially equivalent to (4), as the real operator may be split up into the product of the two conjugate complex operators if V does not contain the time.

§ 2. Extension of the Perturbation Theory to Perturbations containing the Time explicitly. Theory of Dispersion

Our main interest is not in systems for which the time and spatial variations of the potential energy V are of the same order of magnitude, but in systems, conservative in themselves, *which are perturbed* by the addition of small given functions of the time (and of the co-ordinates) to the potential energy. Let us, therefore, write

$$(5) V = V_0(x) + r(x, t)$$

where, as often before, x represents the whole of the configuration coordinates. We regard the unperturbed proper value problem ($r = 0$) as solved. Then the perturbation problem can be solved by quadratures.

However, we will not treat the general problem immediately, but will select the problem of the *dispersion theory* out of the vast number of weighty applications which fall under this heading, on account of its striking importance, which really justifies a separate treatment in any case. Here the perturbing forces originate in an alternating electric field, homogeneous and vibrating synchronously in the domain of the atom; and thus, if we have to do with a linearly polarized monochromatic light of frequency ν , we write

$$(6) \quad r(x, t) = A(x) \cos 2\pi \nu t,$$

and hence

$$(5') V = V_0(x) + A(x) \cos 2\pi \nu t$$

Here $A(x)$ is the negative product of the light-amplitude and the co-ordinate function which, according to ordinary mechanics, signifies the component of the electric moment of the atom in the direction of the electric light-vector (say $-F \sum e_i z_i$, if F is the light-amplitude, e_i , z_i the charges and z -co-ordinates of the particles, and the light is polarized in the z -direction). We borrow the *time-variable* part of the potential function from ordinary mechanics with just as much or as little right as previously, e.g. in the Kepler problem, we borrowed the *constant part*.

Using (5'), equation (4'') becomes

$$(7) \quad \nabla^2 \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} (V_0 + A \cos 2\pi \nu t) \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

For $A = 0$, these equations are changed by the substitution

$$(8) \quad \psi = u(x) e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}}$$

(which is now to be taken in the literal sense, and does *not imply pars realis*) into the amplitude equation (1') of the unperturbed problem, and we know (cf. § 1) that the totality of the solutions of the unperturbed problem is found in this way. Let

$$E_k \text{ and } u_k(x); k = 1, 2, 3, \dots$$

be the proper values and normalized proper functions of the unperturbed problem, which we regard as known, and which we will assume to be *discrete* and *different* from one another (non-

degeneratesystem with no continuous spectrum), so that we may not becomeinvolved in secondary questions, requiring special consideration.

Just as in the case of a perturbing potential independent of thetime, we will have to seek solutions of the perturbed problem in the neighborhood of *each possible solution* of the unperturbed problem,and thus in the neighborhood of an arbitrary linear combinationof the u_k 's, which has constant co-efficients [from (8), the u_k 's to becombined with the appropriate time factors $e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$]. The solution ofthe perturbed problem, lying in the neighborhood of a *definite linear combination*, will have the following physical meaning. It will be *this solution* which first appears, if, when the light wave arrived, preciselythat definite linear combination of free proper vibrations waspresent (perhaps with trifling changes during the “excitation”).

Since, however, the equation of the perturbed problem is also*homogeneous* – let this want of analogy with the “forced vibrations”of acoustics be expressly emphasized – it is evidently sufficient to seekthe perturbed solution in the neighborhood of each *separate*

$$(9) u_k(x)e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$$

as we may then linearly combine these *ad lib.*, just as for unperturbed solutions.

To solve the first of equations (7) we therefore now put

$$(10) \psi = u_k(x)e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}} + w(x,t)$$

[The lower symbol, *i.e.* the second of equations (7), is henceforthleft on one side, as it would not yield anything new.] The additionalterm $w(x,t)$ can be regarded as small, and its product with the perturbingpotential neglected. Bearing this in mind while substituting from(10) in (7), and remembering that $u_k(x)$ and E_k are proper functions andvalues of the unperturbed problem, we get

$$(11) \nabla^2 w - \frac{8\pi^2}{h^2} V_0 w - \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{8\pi^2}{h^2} A \cos 2\pi \nu t \times u_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k \times \left(e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)} \right)$$

This equation is readily, and really *only*, satisfied by the substitution

$$(12) w = w_+(x)e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)} + w_-(x)e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)}$$

where the two functions w_{\pm} respectively obey the two equations

$$(13) \nabla^2 w_{\pm} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - V_0) w_{\pm} = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k$$

This step is *essentially unique*. At first sight, we apparently can add to (12) an arbitrary aggregate of unperturbed proper vibrations. But this aggregate would necessarily be assumed small, of the first order (since this has been assumed for w), and thus does not interest us at present, as it could only produce perturbations of the second order at most.

In equations (13) we have at last those *non-homogeneous equations* we might have expected to encounter – in spite of the lack of analogy with real forced vibrations, as emphasized above. This lack of analogy is extraordinarily important and manifests itself in equations (13) in the two following particulars. *Firstly*, as the “second member” (“exciting force”), the perturbation function $A(x)$ does not appear *alone*, but *multiplied* by the amplitude of the free vibration already present. This is indispensable if the physical facts are to be properly taken into account, for the reaction of an atom to an incident light wave depends almost entirely on the *state of the atom* at that time, whereas the forced vibrations of a membrane, plate, etc., are known to be quite independent of the proper vibrations which may be superimposed on them, and thus would yield an obviously wrong representation of our case. *Secondly*, in place of the proper value on the left-hand side of (13), *i.e.* as “exciting frequency”, we do not find the frequency ν of the perturbing force *alone*, but rather in one case added to, and in the other subtracted from, that of the free vibration already present. This is equally indispensable. Otherwise the proper frequencies *themselves*, which correspond to the term-frequencies, would function as *resonance-points*, and not the *differences* of the proper frequencies, as is demanded, and is really given by equation (13). Moreover, we see with satisfaction that the latter gives only the differences between a proper frequency *which is actually excited* and all the others, and not the differences between pairs of proper frequencies, of which *no member is excited*.

In order to investigate this more closely, let us complete the solution. By well-known methods¹ we find, as *simple solutions* of (13).

$$(14) \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kn}' u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu}$$

where

$$(15) \quad a_{kn}' = \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx .$$

$\rho(x)$ is the “density function”, *i.e.* that function of the position-coordinates with which equation (1') must be multiplied to make itself-adjoint. The $u_n(x)$'s are assumed to be normalized. It is further postulated that $h\nu$ does not agree exactly with any of the differences $E_k - E_n$ of the *proper values*. This “resonance case” will be dealt with later (cf. § 4).

If we now form from (14), using (12) and (10), the entire perturbed vibration, we get

¹ Cf. Part III. §§ 1 and 2, text beside equations (8) and (24).

$$(10) \psi = u_k(x) e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn}' u_n(x) \left(\frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k + h\nu)}}{E_k - E_n + h\nu} + \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h}(E_k - h\nu)}}{E_k - E_n - h\nu} \right)$$

Thus in the perturbed case, along with each *free vibration* $u_k(x)$ occur in small amplitude all those vibrations $u_n(x)$, for which $a_{kn}' \neq 0$.

The latter are exactly those, which, if they exist as free vibrations along with u_k , give rise to a radiation, which is (wholly or partially) polarized in the direction of polarization of the incident wave. For a part from a factor, a_{kn}' is just the component amplitude, in this direction of polarization, of the atom's *electric moment*, which is oscillating with frequency $(E_k - E_n)/h$, according to wave mechanics, and which appears when u_k and u_n exist together.¹ The simultaneous oscillation, however, takes place with neither the proper frequency E_n/h , peculiar to these vibrations, nor the frequency ν of the light wave, but rather with the sum and difference of ν and E_k/h (i.e. the frequency of the one existing *free vibration*).

The real or the imaginary part of (16) can be considered as the *real* solution. In the following, however, we will operate with the complex solution itself.

To see the significance that our result has in the theory of dispersion, we must examine the radiation arising from the simultaneous existence of the excited forced vibrations and the free vibration, already present. For this purpose, we form, following the method we² have always adopted above – a criticism follows in § 7 – the product of the complex wave function (16) and its conjugate, i.e. the norm of the complex wave function ψ . We notice that the perturbing terms are small, so that squares and products may be neglected. After a simple reduction³ we obtain

$$(17) \quad \psi \bar{\psi} = u_k(x)^2 + 2 \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_k - E_n) a_{kn}' u_k(x) u_n(x)}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2}$$

According to the *heuristic hypothesis* on the electrodynamic significance of the field scalar ψ , the present quantity – apart from a multiplicative constant – represents the electrical density as a function of the space co-ordinates and the time, if x stands for only three space co-ordinates, i.e. if we are dealing with the problem of one electron. We remember that the same hypothesis led us to correct selection and polarization rules and to a very satisfactory representation of intensity relationships in our discussion of the hydrogen Stark effect. By a natural generalization of this

¹ Cf. what follows, and § 7.

² Cf. end of paper on Quantum Mechanics of Heisenberg, etc., and also the Calculation of Intensities in the Stark Effect in Part III, At the first quoted place, the real part of was proposed instead of $\psi \bar{\psi}$. This was a mistake, which was corrected in Part III

³ We assume as previously, for the sake of simplicity, the proper functions $u_n(x)$ to be *real*, but notice that it may sometimes be much more convenient or even imperative to work with complex aggregates of the real proper functions, e.g. in the proper functions of the Kepler problem to work with $e^{\pm m \hat{\phi}}$ instead of $\frac{\cos}{\sin} m \phi$.

hypothesis – of which more in § 7– we regard the following as representing in the general case the density of the electricity, which is “associated” with *one of the particles* of classical mechanics, or which “originates in it”, or which “corresponds to it in wave mechanics”: the integral of $\Psi\bar{\Psi}$ taken over all those co-ordinates of the system, which in classical mechanics fix the position of the rest of the particles, multiplied by a certain constant, the classical “charge” of the first particle. The resultant density of charge at any point of space is then represented by the *sum of such integrals* taken over all the particles.

Thus in order to find any space component whatever of the total wave-mechanical dipole moment as a function of the time, we must, on this hypothesis, multiply expression (17) by that function of the co-ordinates which gives that particular dipole-component in *classical mechanics* as a function of the configuration of the point system, *e.g.* by

$$(18) M_y = \sum e_i y_i,$$

if we are dealing with the dipole moment in the y -direction. Then we have to integrate over *all* the configuration co-ordinates.

Let us work this out, using the abbreviation

$$(19) b_{kn} = \int M_y(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx$$

Let us elucidate further the definition (15) of the a_{kn} 's by recalling that if the incident electric light-vector is given by

$$(20) E_z = F \cos 2\pi \nu t$$

then

$$(21) \quad A(x) = -F.M_z(x), \text{ where } M_z(x) = \sum e_i z_i$$

If we put, in analogy with (19),

$$(22) \quad a_{kn} = \int M_z(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx$$

then $a_{kn}' = -F a_{kn}$, and by carrying out the proposed integration we find,

$$(23) \quad \int M_y \Psi \bar{\Psi} \rho(x) dx = a_{kk} + 2F \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_n - E_k) a_{kn} b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2}$$

for the resulting electric moment, to which the secondary radiation, caused by the incident wave (20), is to be attributed.

The radiation depends of course only upon the second (time-variable) part, while the first part represents the time-constant dipole moment, which is possibly connected with the originally existing free vibration. This variable part seems fairly promising and may meet all the demands we are accustomed to make on a “dispersion formula”. Above all, let us note the appearance of those so-called “negative” terms, which—in the usual phraseology—correspond to the probability of transition to a lower level ($E_n < E_k$), and to which Kramers¹ was the first to direct attention, from a correspondence standpoint. Generally, our formula – despite very different ways of thought and expression – may be characterized as really identical in form with Kramer’s formula for secondary radiation. The important connection between a_{kn} , b_{kn} , the coefficients of the secondary and of the spontaneous radiation, is brought out, and indeed the secondary radiation is also described accurately with respect to its condition of polarization.¹¹

I would like to believe that the absolute value of the scattered radiation or of the induced dipole moment is also given correctly by formula (23), although it is obviously within the bounds of possibility that an error in the numerical factor may have occurred in applying the heuristic hypothesis introduced above. At any rate the physical dimensions are right, for from (18), (19), (21), and (22) a_{kn} and b_{kn} are electric moments, since the squared integrals of the proper functions were normalized to unity. If ν is far removed from the emission frequency in question, the ratio of the induced to the spontaneous dipole moment is of the same order of magnitude as the ratio of the additional potential energy $F a_{kn}$ to the “energy step” $E_k - E_n$.

§ 3. Supplements to § 2. Excited Atoms, Degenerate Systems, Continuous Spectrum

For the sake of clearness, we have made some special assumptions, and put many questions aside, in the preceding paragraph. These have now to be discussed by way of supplement.

First: what happens when the light wave meets the atom, when the latter is in a state in which not merely *one free vibration*, is excited as hitherto assumed, but several, say two, u_k and u_l ? As remarked above, we have in the perturbed case simply to combine additively the two perturbed solutions (16) corresponding to the suffix k and the suffix l , after we have provided them with constant (possibly complex) coefficients, which correspond to the *strength* presumed for the free vibrations, and to the phase relationship of their stimulation. Without actually performing the calculation, we see that in the expression for $\psi\bar{\psi}$ and also in the expression (23) for the resulting electric moment, there then occurs *not merely* the corresponding linear aggregate of the terms previously obtained, *i.e.* of the expressions (17) or (23) written with k , and then with l . We have in addition “combination terms”, namely, considering first the greatest order of magnitude, a term in

¹ H. A. Kramers, Nature, May 10, 1924; *ibid.* August 30, 1924; Kramers and W. Heisenberg. *Ztschr. f. Phys.* 31, p. 681, 1925. The description given in the latter paper of the polarization of the scattered light (equation 27) from correspondence principles. in almost identical *formally* with ours.

¹¹ It is hardly necessary to say that the two directions which, for simplicity, we have designated as “z-direction” and “y-direction” do not require to be exactly perpendicular to one another. The one is the direction of polarization of the incident wave; the other is that polarization component of the secondary wave, in which we are especially interested.

$$(24) \quad u_k(x)u_l(x)e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k-E_l)t}$$

which gives again the *spontaneous radiation*, bound up with the co-existence of the two free vibrations; and secondly perturbing terms of the first order, which are proportional to the perturbing field amplitude, and which correspond to the interaction of the forced vibrations belonging to u_k with the *free vibration* u_l – and of the forced vibrations belonging to u_l with u_k . The *frequency* of these new terms appearing in (17) or (23) is *not* ν but

$$(25) \quad |\nu \pm (E_k - E_l) / h|,$$

as can easily be seen, still without carrying out the calculation. (New “resonance denominators”, however, do *not occur* in these terms.) Thus, we have to do here with a secondary radiation, whose frequency neither coincides with the exciting light-frequency nor with a spontaneous frequency of the system, but is a combination frequency of both.

The existence of this remarkable kind of secondary radiation was first postulated by Kramers and Heisenberg (*loc. cit.*), from correspondence considerations, and then by Born, Heisenberg, and Jordan from consideration of Heisenberg’s quantum mechanics.¹ As far as I know, it has not yet been demonstrated experimentally. The *present theory* also shows distinctly that the occurrence of this scattered radiation is dependent on special conditions, which demand research expressly arranged for the purpose. Firstly, *two* proper vibrations u_k and u_l must be *strongly excited*, so that all experiments made on atoms in their normal state—as happens in the vast majority of cases—are to be rejected. Secondly, at least *one third* state of proper vibration *must exist* (*i.e.* must be possible—it need not be excited), which leads to powerful spontaneous emission, when combined with u_k as well as with u_l . For the extraordinary scattered radiation, which is to be discovered, is proportional to the product of the spontaneous emission coefficients in question ($a_{kn}b_{ln}$ and $a_{ln}b_{kn}$). The combination (u_k, u_l) need not, in itself, cause a strong emission. It would not matter if – to use the language of the older theory – this was a “forbidden transition”. Yet in practice we must also demand that the line (u_k, u_l) should actually be emitted strongly during the experiment, for this is the only means of assuring ourselves that *both* proper vibrations are strongly excited in the same individual atoms and in a sufficiently great number of them. If we reflect now that in the powerful term-series mostly examined, *i.e.* in the ordinary *s*-, *p*-, *d*-, *f*-series, the relations are generally such that two terms, which combine strongly with a third, do not do so with one another, then a special choice of the object and conditions of the research seems really necessary, if we are to expect the desired scattered radiation with any certainty, especially as its frequency is not that of the exciting light and *thus* it does not produce dispersion or rotation of the plane of polarization, but can only be observed as light scattered on all sides.

As far as I see, the above-mentioned dispersion theory of Heisenberg, Born, and Jordan does *not allow* of such reflections as we have just made, in spite of its great formal similarity to the present one. For it only considers *one way* in which the atom reacts to incident radiation. It conceives

¹ Born, Heisenberg, and Jordan, *Ztschr. f. Phys.* 35, p. 572, 1926.

the atom as a timeless entity, and uptill now is not able to express in its language the undoubted fact thatthe atom can be in *different states* at different times, and thus, as hasbeen proved, reacts in different ways to incident radiation.¹

Let us turn now to another question. In § 2 the collective propervalueswere postulated to be *discrete* and *different* from one another. We now drop the second hypothesis and ask: what is altered when *multiple proper values* occur, *i.e.* when *degeneracy* is present? Perhapswe expect that complications then arise, similar to those we met inthe case of a time-constant perturbation (Part III. § 2), *i.e.* that asystem of proper functions of the unperturbed atom, suited to theparticular perturbation, must be defined by the solution of a “secularequation”, and applied to carry out the perturbation calculation. This is indeed so in the case of an *arbitrary perturbation*, represented by $r(x, t)$ as in equation (5), but *not so* in the case of a perturbation by alight wave (equation (6)) – at any rate, for our usual first approximation, and as long as we suppose that the light frequency ν does not coincidewith any of the spontaneous emission frequencies considered. Then theparameter value in the double equation (13), for the amplitudes of theperturbed vibrations, is *not* a proper value, and the pair of equationshas always the unambiguous pair of solutions (14), in which no vanishingdenominators occur even when E_k is a multiple value. Thus, the terms in the sum for which $E_n = E_k$ are *not*, as might be thought, to be omitted, any more than the term for $n = k$ itself. It is worth noticingthat through these terms—if one of them occurs really, *i.e.* with nonvanishing a_{kn} – the frequency $\nu = 0$ also appears among the resonancefrequencies. These terms do not, of course, contribute to the “ordinary”scattered radiation, as we see from (23), since $E_k - E_n = 0$.

The simplification, that we do not require to consider speciallyany possible degeneracy present, at least in a first approximation, is always available² when the time-averaged value of the perturbationfunction vanishes, or what is the same thing, when the latter’sFourier expansion in terms of the time contains no constant, *i.e.* time-independent, term. This is the case for a light wave.

While our *first postulation* about the proper values—that theyshould *be simple* – has thus shown itself to be really a superfluousprecaution, a dropping of the *second* – that they should be absolutelydiscrete – while leading to no alterations *in principle*, brings about, however, very considerable alterations in the external appearance of thecalculation, inasmuch as *integrals* taken over the continuous spectrumof equation (1') are to be added to the discrete sums in (14), (16), (17), and (23). The theory of such representations by integrals has beendeveloped by H. Weyl,¹ and though only for ordinary differentialequations, the extension to partials is permissible. In all brevity, thestate of the case is this.² If the homogeneous equation belonging tothe non-homogeneous equations (13), *i.e.* the vibration equation (1') ofthe unperturbed system, possesses in addition to a

¹ Cf. especially the concluding words of Heisenberg’s latest exposition of his theory, *Math. Ann.* 95, p. 683, 1926, in connection with this difficulty of comprehending *the course of an event in time-*

² Further discussed in § 5.

¹ H. Weyl, *Math. Ann.* 68, p. 220, 1910; *Gött. Nachr.* 1910. Cf. also E. Hilb, *Sitz.-Ber. d. Physik. Mediz. Soc. Erlangen*, 43, p. 68, 1911; *Math. Ann.* 71, p. 76, 1911. I have to thank Herr Weyl not only for these references but also for very valuable oral instruction in these not very simple matters.

² I have to thank Herr Fues for this exposition.

point-spectrum a continuous one, which stretches, say, from $E = a$ to $E = b$, then an arbitrary function $f(x)$ naturally cannot be developed thus,

$$(26) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n \times u_n(x) \quad \text{where} \quad \phi_n = \int f(x) u_n(x) \rho(x) dx$$

in terms of the normalized discrete proper functions $u_n(x)$ alone, but there must be added an integral expansion in terms of the proper solutions $u(x, E)$, which belong to the proper values $a \leq E \leq b$, and so we have

$$(27) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n \times u_n(x) + \int_a^b u(x, E) \phi(E) dE,$$

where to emphasize the analogy we have intentionally chosen the same letter for the “coefficient function” $\phi(E)$ as for the discrete coefficients ϕ_n . If now we have *normalized*, once for all, the proper solution $u(x, E)$ by associating with it a suitable function of E , in such a way that

$$(28) \quad \int dx \rho(x) \int_{E'}^{E'+\Delta} u(x, E) u(x, E') dE' = 1 \quad \text{or} = 0$$

according to whether E belongs to the interval $E', E' + \Delta$ or not, then in (27) under the integral sign we substitute from

$$(29) \quad \phi(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) f(\xi) \times \int_{E'}^{E'+\Delta} u(\xi, E') dE' d\xi$$

wherein the *first integral sign* refers as always to the domain of the group of variables x .³ Assuming (28) to be fulfilled and expansion (27) to exist – which statements are proved by Weyl for ordinary differential equations – the definition of the “coefficient functions” from (29) is almost as obvious as the well-known definition of the Fourier coefficients.

The most important and difficult task in any concrete case is the carrying out of the normalization of $u(x, E)$, *i.e.* the finding of that function of E by which we have to multiply the (as yet not normalized) proper solution of the continuous spectrum, in order that condition (28) may be satisfied. The above-quoted works of Herr Weyl contain very valuable guidance for this practical task, and also some worked-out examples. An example from atomic dynamics on the intensities of band spectra is worked out by Herr Fues in a paper appearing in the present issue of *Annalen der Physik*.

³ As Herr E. Fues informs me, we can very often omit the limiting process in practice and write $u(\xi, E)$ for the inner integral, *viz.* always, when $\int \rho(\xi) f(\xi) u(\xi, E) d\xi$ exists.

Let us apply this to our problem, *i.e.* to the solution of the pair of equations (13) for the amplitudes w_{\pm} of the perturbed vibrations, where we postulate as usual that the *one excited free vibration*, u_k , belongs to the discrete point-spectrum. We develop the right-hand side of (13) according to the scheme (27) thus,

$$(30) \quad \frac{4\pi^2}{h^2} A(x) u_k(x) = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} a'_{kn} u_n(x) + \frac{4\pi^2}{h^2} \int_a^b u(x, E) \alpha'_k(E) dE$$

in which a'_{kn} is given by (15), and $\alpha'_k(E)$ from (29) by

$$(15') \quad \alpha'_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) A(\xi) u_k(\xi) \times \int_{E'}^{E'+\Delta} u(\xi, E') dE' d\xi$$

If we imagine expansion (30) put into (13), and then expand also the desired solution $w_{\pm}(x)$ similarly in terms of the proper solutions $u_n(x)$ and $u(x, E)$, and notice that for the last-named functions the left side of (13) takes the value

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_n) u_n(x)$$

or

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E) u(x, E)$$

then by “comparison of coefficients” we obtain as the generalization of (14)

$$(14') \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a'_{kn} u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} + \frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha'_k(E) u(x, E)}{E_k - E \pm h\nu} dE$$

The further procedure is completely analogous to that of § 2.

Finally, we get as *additional term* for (23)

$$(23') \quad + 2 \cos 2\pi \nu \int d\xi \rho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \int_a^b \frac{(E_k - E) \alpha'_k(E) u(\xi, E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} dE$$

Here, perhaps, we may not always change the order of integration without further examination, because the integral with respect to ξ may possibly not converge. However, we can—as an intuitive makeshift for a strict passage to the limit, which may be dispensed with here—decompose the integral \int_a^b into many small parts, each having a range Δ , which is sufficiently small to allow us to regard all

the functions of E in question as constant in each part, with the exception of $u(x, E)$, for we know from the general theory that its integral cannot be obtained through such a fixed partition, which is independent of ξ . We can then take the remaining functions out of the partial integrals, and as an additional term for the dipole moment (23) of the secondary radiation, obtain finally exactly the following,

$$(23'') \quad 2F \cos 2\pi \nu \int_a^b \frac{(E - E_k) \alpha_k(E) \beta_k(E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} dE$$

where

$$(22') \quad \alpha_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) M_z(\xi) u_k(\xi) \times \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' d\xi$$

$$(19') \quad \beta_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \rho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \times \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' d\xi$$

(please note the complete analogy with the formulae with the same numbers but without the dashes in § 2).

The preceding sketch of the calculation is of course only a general outline, given merely to show that the much-discussed influence of the continuous spectrum on dispersion, which experimentally appears to indicate as existing, is required by the present theory exactly in the form expected, and to outline the way in which the calculation of the problem is to be tackled.

§ 4. Discussion of the Resonance Case

Up till now we have always assumed that the frequency ν of the light wave does not agree with any of the emission frequencies that have to be considered. We now assume that, say,

$$(31) \quad h\nu = E_n - E_k > 0,$$

and we revert, moreover, to the limiting conditions of § 2 for the sake of simplicity (simple, discrete proper values, one single free vibration u_k excited). In the pair of equations (13), the proper value parameter then takes the values

$$(32) \quad E_k \pm E_n \mp E_k = \begin{cases} E_n \\ 2E_k E_n \end{cases}$$

¹K. F. Herzfeld and K. L. Wolf, *Ann. d. Phys.* 76, p. 71, 567, 1925 ; H. Kollmann and H. Mark, *Die Naturw.* 14, p. 648, 1926

i.e. for the upper sign there appears a *proper value*, namely, E_n . The two cases are possible. Firstly, the right side of equation (13) multiplied by $\rho(x)$, may be *orthogonal* to the proper function $u_n(x)$ corresponding to E_n , *i.e.* we have

$$(33) \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx = a'_{kn} = 0,$$

which means, physically, that if u_k and u_n exist together as free vibrations they will give rise to no spontaneous emission or to one which is polarized perpendicularly to the direction of polarization of the incident light. In this case the critical equation (13) also again possesses a solution, which now, as before, is given by (14), in which the catastrophic term vanishes. This means physically—in the old phraseology—that a “forbidden transition” cannot be stimulated through resonance, or that a “transition”, even if not forbidden, cannot be caused by light which is vibrating perpendicularly to the direction of polarization of that light which would be emitted by the “spontaneous transition”.

Otherwise, secondly, (33) is *not fulfilled*. Then the critical equation possesses *no solution*. Statement (10), which assumes a vibration which *differs very little*—by quantities of the order of the light amplitude F —from the originally existing free vibration, and is the most general possible under this assumption, thus does not then lead to the goal. No solution, therefore, exists which only differs by quantities of the order of F from the original free vibration. The incident light has thus a *varying influence* on the state of the system, *which bears no relation to the magnitude of the light amplitude*. What influence? We can judge this, still without further calculation, if we start out from the case where the resonance condition (31) is not exactly but only approximately fulfilled. Then we see from (16) that $u_n(x)$ is excited in unusually strong forced vibrations, on account of the small denominator, and that—not less important—the frequency of these forced vibrations approaches the natural proper frequency E_n/h of the proper vibration u_n . (All this is, indeed, *very similar* to, yet in a way of its own *different*, from, the resonance phenomena encountered elsewhere; otherwise I would not discuss it so minutely.)

In a gradual approach to the critical frequency, the proper vibration u_n , formerly not excited, whose possible existence is responsible for the crisis, is stimulated to a stronger and stronger degree, and with a frequency more and more closely approaching its own proper frequency. In contradistinction to ordinary resonance phenomena there comes a point, and that even before the critical frequency is reached, where our solution does not represent the circumstances correctly any longer, even under the assumption that our obviously “undamped” wave postulation is strictly correct. For we have in fact regarded the forced vibration w , as small compared with the existing free vibration and neglected a squared term (in equation (11)).

I believe that the present discussion has already shown, with sufficient clearness, that in the resonance case the theory will actually give the result it ought to give, in order to agree with Wood’s resonance phenomenon: an increase of the proper vibration u_n , which causes the crisis, to a finite magnitude comparable with that of the originally existing u_k , from which, of course, “spontaneous emission” of the spectral line (u_k, u_n) results. I do not wish, however, to attempt to work out the calculation of the resonance case fully here, because the result would be of little value, so long as the *reaction of the emitted radiation* on the emitting system is not taken into account. Such

a reaction must exist, not only because there is no ground at all for differentiating on principle between the light wave which is incident from outside, and that which is emitted by the system itself, but also because otherwise, if several proper vibrations were simultaneously excited in a system left to itself, the spontaneous emission would continue indefinitely. This required back-coupling must act so that in this case, along with the light emission, the higher proper vibrations gradually die down, and, finally, the fundamental vibration, corresponding to the normal state of the system, alone remains. The back-coupling is evidently exactly analogous to the reaction of radiation $2e^2 \ddot{v}/3mc^3$ the classical electron theory.

This analogy also allays the increasing apprehension caused by the previous neglect of this back-coupling. The influence of the relevant term (probably no longer linear) in the wave equation will generally be small, just as in the electron the back pressure of radiation is generally very small compared with the force of inertia and the external field strength. In the resonance case, however—just as in the electron theory—the coupling with the proper light wave will be of the same order as that with the incident wave, and must be taken into account, if the “equilibrium” between the different proper vibrations, which sets in for the given irradiation, is to be correctly computed.

Let it be expressly remarked, however, that the back-coupling term is *not necessary for averting a resonance catastrophe!* Such can never occur in any circumstances, because according to the *theorem of the persistence of normalization*, proved below in § 7, the configuration space integral $\Psi\bar{\Psi}$ of Ψ always remains normalized to the same value, even under the influence of arbitrary external forces—and indeed quite automatically, as a consequence of the wave equation (4"). The amplitudes of the ψ -vibrations, therefore, cannot grow indefinitely; they have, “on the average”, always the same value. If *one proper vibration waxes, then another must, therefore, wane.*

§ 5. Generalization for an Arbitrary Perturbation

If an *arbitrary perturbation* is in question as was assumed in equation (5) at the beginning of § 2, then we shall expand the perturbation energy $r(x, t)$ as a Fourier series or Fourier integral in terms of the time. The terms of this expansion have, then, the form (6) of the perturbation potential of a light wave. We see immediately that on the right-hand side of equation (11) we then simply get two series (or, possibly, integrals) of imaginary powers of e , instead of merely two terms. If none of the exciting frequencies coincides with a critical frequency, we get the solution in exactly the same way as described in § 2, but, naturally, as Fourier series (or possibly Fourier integrals) of the time. It serves no purpose to write down the formal expansions here, and a more exact working out of separate problems lies outside the scope of the present paper. Yet an important point, already touched upon in § 3, must be mentioned.

Among the critical frequencies of equation (13), the frequency $\nu = 0$, from $E_k - E_k = 0$, also generally figures. For in this case also one proper value, namely, E_k , appears on the left side as proper value parameter. Thus, if the frequency 0, *i.e.* a term independent of the time, occurs in the Fourier expansion of the perturbation function $r(x, t)$, we cannot reach our goal by exactly the earlier method. We easily see, however, how it must be modified, for the case of a time-constant perturbation is known from previous work (cf. Part III.). We have then to consider, at the same time, a small alteration and possibly a splitting up of the proper value or values of the excited

freevibrations, *i.e.* in the indices of the powers of e in the first term on the right hand of equation (10) we have to replace E_k by E_k plus a small constant, the perturbation of the proper value. Exactly as described in Part III, § 1 and § 2, this perturbation is defined by the postulation that the right side of the critical Fourier component of our equation (13) is to be orthogonal to u_k (or possibly to all the proper functions belonging to E_k),

The number of special problems, which fall under the question formulated in the present paragraph, is extraordinarily great. By superposing the perturbations due to a constant electric or magnetic field and a light wave, we obtain magnetic and electric double refraction, and magnetic rotation of the plane of polarization. Resonance radiation in a magnetic field also comes under this heading, but for this purpose we must first obtain an exact solution for the resonance case discussed in § 4. Further, we can treat the action of an α -particle or electron flying past the atom¹ in this way, if the encounter is not too close for the perturbation of each of the two systems to be calculable from the undisturbed motion of the other. All these questions are mere matters of calculation as soon as the proper values and functions of the unperturbed systems are known. It is, therefore, to be hoped that we will succeed in defining these functions, at least approximately, for heavier atoms also, in analogy with the approximate definition of the Bohr electronic orbits which belong to different types of terms.

§ 6. Relativistic-magnetic Generalization of the Fundamental Equations

As an appendix to the physical problems just mentioned, in which the magnetic field, which has hitherto been completely ignored in this series of papers, plays an important part, I would like to give, briefly, the probable relativistic-magnetic generalization of the basic equations (4''), although I can only do this meantime for the one electron problem, and only with the greatest possible reserve—the latter for two reasons. *Firstly*, the generalization is provisionally based on a purely formal analogy. *Secondly*, as was mentioned in Part I, though it does formally lead in the Kepler problem to Sommerfeld's fine-structure formula with, in fact, the "half-integral" azimuthal and radial quantum, which is generally regarded as correct to-day, nevertheless there is still *lacking the supplement*, which is necessary to secure numerically correct diagrams of the splitting up of the hydrogen lines, and which is given in Bohr's theory by Goudsmit and Uhlenbeck's electronic spin.

The Hamilton - Jacobi partial differential equation for the Lorentzian electron can readily be written:

$$(34) \left(\frac{1}{c} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{e}{c} V \right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial x} - \frac{e}{c} \mathbf{U}_x \right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial y} - \frac{e}{c} \mathbf{U}_y \right)^2 - \left(\frac{\partial W}{\partial z} - \frac{e}{c} \mathbf{U}_z \right)^2 - m^2 c^2 = 0$$

¹A very interesting and successful attempt to compare the action of flying charged particles with the action of light waves, through a Fourier decomposition of their field, is to be found in a paper by E. Fermi, *Ztschr. f. Phys.* 29, p. 315, 1924.

Here e , m , c are the charge and mass of the electron, and the velocity of light; V , U are the electro-magnetic potentials of the external electro-magnetic field at the position of the electron, and W is the action function.

From the classical (relativistic) equation (34) I am now attempting to derive the *wave equation* for the electron, by the following *purely formal procedure*, which, we can verify easily, will lead to equations (4"), if it is applied to the Hamiltonian equation of a particle moving in an arbitrary field of force in ordinary (non-relativistic) mechanics. After the squaring, in equation (34), I replace the *quantities*

$$\frac{\partial W}{\partial t}, \frac{\partial W}{\partial x}, \frac{\partial W}{\partial y}, \frac{\partial W}{\partial z}$$

(35) by the respective operators

$$\pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$$

The double linear operator, so obtained, is applied to a wave function ψ and the result put equal to zero, thus:

$$(36) \quad \nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \mp \frac{4\pi i e}{hc} \left(\frac{V}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + U \text{grad} \psi \right) + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left(V^2 - U^2 - \frac{m^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0$$

(The symbols ∇^2 and grad have here their elementary three-dimensional Euclidean meaning.) The pair of equations (36) would be the possible relativistic-magnetic generalization of (4") for the case of a single electron, and should likewise be understood to mean that the complex wave function has to satisfy either the one or the other equation.

From (36) the fine structure formula of Sommerfeld for the hydrogen atom may be obtained by exactly the same method as is described in Part I., and also, we may derive (neglecting the term in 212) the normal Zeeman effect as well as the well-known selection and polarization rules and intensity formulae. They follow from the integral relations between Legendre functions introduced at the end of Part III.

For the reasons given in the first section of this paragraph, I withhold the detailed reproduction of these calculations meantime, and also in the following final paragraph refer to the 'classical', and not to the still incomplete relativistic-magnetic version of the theory.

§ 7. On the Physical Significance of the Field Scalar

The heuristic hypothesis of the electro-dynamical meaning of the field scalar p , previously employed in the *one-electron problem*, was extended off-hand to an arbitrary system of charged particles in § 2, and there a more exhaustive description of the procedure was promised. We had

calculated the density of electricity at an arbitrary point in space as follows. We selected *one particle*, kept the trio of co-ordinates that describes its position in ordinary mechanics fixed; integrated $\psi\bar{\psi}$ over all the rest of the co-ordinates of the system and multiplied the result by a certain constant, the “charge” of the selected particle; we did a similar thing for each particle (trio of co-ordinates), in each case giving the selected particle the same position, namely, the position of that *point of space* at which we desired to know the electric density. The latter is equal to the algebraic sum of the partial results. This rule is now equivalent to the following conception, which allows the true meaning of ψ to stand out more clearly, $\psi\bar{\psi}$ is a kind of *weight-function* in the system’s configuration space. The wave-mechanical configuration of the system is a *superposition* of many, strictly speaking of *all*, point-mechanical configurations kinematically possible. Thus, each point-mechanical configuration contributes to the true wave-mechanical configuration with a *certain weight*, which is given precisely by $\psi\bar{\psi}$. If we like paradoxes, we may say that the system exists, as it were, simultaneously in all the positions kinematically imaginable, but not “equally strongly” in all. In macroscopic motions, the weight-function is practically concentrated in a small region of positions, which are practically indistinguishable. The center of gravity of this region in configuration space travels over distances which are macroscopically perceptible. In problems of microscopic motions, we are in any case interested also, and in certain cases even *mainly*, in the varying *distribution* over the region.

This new interpretation may shock us at first glance, since we have often previously spoken in such an intuitive concrete way of the “ ψ -vibrations” as though of something quite real. But there is something tangibly real behind the present conception also, namely, the very real electro-dynamically effective fluctuations of the electric space-density. The ψ -function is to do no more and no less than permit of the totality of these fluctuations being mastered and surveyed mathematically by a single partial differential equation. We have repeatedly called attention¹ to the fact that the ψ -function itself cannot and may not be interpreted directly in terms of three-dimensional space—however much the one-electron problem tends to mislead us on this point—because it is in general a function in configuration space, not real space.

Concerning such a weight-function in the above sense, we would wish its integral over the whole configuration space to remain constantly normalized to the same unchanging value, preferably to unity. We can easily verify that this is necessary if the total charge of the system is to remain constant on the above definitions. Even for non-conservative systems, this condition must obviously be postulated. For, naturally, the charge of a system is not to be altered when, *e.g.* a light wave falls on it, continues for a certain length of time, and then ceases. (*N.B.*—This is also valid for ionization processes. A disrupted particle is still to be included in the system, until the separation is also *logically*—by decomposition of configuration space—completed.)

The question now arises as to whether the postulated *persistence of normalization* is actually guaranteed by equations (4''), to which ψ is subject. If this were not the case, our whole conception would practically break down. Fortunately, it is the case. Let us form

¹ End of Part II. (p. 39); paper on Heisenberg’s quantum mechanics (p. 60).

$$(37) \frac{d}{dt} \int \psi \bar{\psi} \rho dx \left(\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \rho dx$$

Now, ψ satisfies one of the two equations (4''), and $\bar{\psi}$ the other. Therefore, apart from a multiplicative constant, this integral becomes

$$(38) \int (\psi \nabla^2 \bar{\psi} - \bar{\psi} \nabla^2 \psi) \rho dx = 2i \int (J \nabla^2 R - R \nabla^2 J) \rho dx$$

where for the moment we put

$$\psi = R + iJ$$

According to Green's theorem, integral (38) vanishes identically; the sole necessary condition that functions R and J must satisfy for this—vanishing in sufficient degree at infinity—means physically nothing more than that the system under consideration should practically be confined to a *finite region*.

We can put this in a somewhat different way, by not immediately integrating over the whole configuration space, but by merely changing the time-derivative of the weight-function into a divergence by Green's transformation. Through this we get an insight into the question of the flow of the weight-function, and thus of electricity. The two equations

$$(4'') \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i} \left(\nabla^2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \psi$$

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{h}{4\pi i} \left(\nabla^2 - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \bar{\psi}$$

are multiplied by $\rho \bar{\psi}$ and $\rho \psi$ respectively, and added. Hence

$$(39) \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \rho (\bar{\psi} \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \bar{\psi})$$

To carry out *in extenso* the transformation of the right-hand side, we must remember the explicit form of our many-dimensional, non-Euclidean, Laplacian operator¹:

¹ Cf. paper on Heisenberg's theory, equation (31). The quantity there denoted by Δ_p is our "density function" $\rho(x)$ (e.g. $r^2 \sin \theta$ in spherical polars). T is the kinetic energy as function of the position co-ordinates and momenta, the suffix at T denoting differentiation with respect to a momentum. In equations (31) and (32), *loc. cit.*, unfortunately by error the suffix k is used twice, once for the summation and then also as a representative suffix in the argument of the

$$(40) \quad \rho \nabla^2 = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[\rho T_{p_k} \left(q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l} \right) \right]$$

By a small transformation we readily obtain

$$(41) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[\rho \bar{\psi} T_{p_k} \left(q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l} \right) - \rho \psi T_{p_k} \left(q_l, \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_l} \right) \right]$$

The right-hand side appears as the divergence of a many-dimensional real vector, which is evidently to be interpreted as the *current density of the weight-function* in configuration space. Equation (41) is the *continuity equation of the weight-function*.

From it we can obtain the equation of continuity of electricity, and, indeed, a separate equation of this sort is valid for the charge density “originating from each separate particle”. Let us fix on the α th particle, say. Let its “charge” be e_α , its mass m_α , and let its coordinate space be described by Cartesians $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$, for the sake of simplicity. We denote the product of the differentials of the remaining co-ordinates shortly by dx' . Over the latter, we integrate equation (41), keeping $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$, fixed. As the result, all terms except three disappear from the right-hand side, and we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[e_\alpha \int \psi \bar{\psi} dx' \right] &= \frac{he_\alpha}{4\pi i m_\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_\alpha} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_\alpha} \right] dx' + \frac{\partial}{\partial y_\alpha} \int \left[\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial y_\alpha} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial y_\alpha} \right] dx' + \dots \right\} \\ &= \frac{he_\alpha}{4\pi i m_\alpha} \operatorname{div}_\alpha \left[\int (\bar{\psi} \operatorname{grad}_\alpha \psi - \psi \operatorname{grad}_\alpha \bar{\psi}) dx' \right] \end{aligned}$$

In this equation, *div* and *grad* have the usual three-dimensional Euclidean meaning, and $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$, are to be interpreted as Cartesian co-ordinates of real space. The equation is the continuity equation of that charge density which “originates from the α th particle”. If we form all the others in an analogous fashion, and add them together, we obtain the total equation of continuity. Of course, we must emphasize that the interpretation of the integrals on the right-hand side as *components of the current density*, is, as in all such cases, not absolutely compulsory, because a divergence-free vector could be added thereto.

To give an example, in the conservative *one-electron* problem, if ψ is given by

$$(43) \quad \psi = \sum_k c_k u_k e^{2\pi i \nu_k t + i \theta_k} \quad (c_k \theta_k \text{ real constants})$$

we get for the *current density* J

$$(44) \quad J = \frac{he_1}{2\pi m_1} \sum_{(k,l)} c_k c_l (u_l \text{ grad } u_k - u_k \text{ grad } u_l) \times \sin[2\pi(v_k - v_l)t + \theta_k - \theta_l]$$

We see, and this is valid for conservative systems generally, that, if only a single proper vibration is excited, the current components disappear and the distribution of electricity is constant in time. The latter is also immediately evident from the fact that $\psi\bar{\psi}$ becomes constant with respect to the time. This is still the case even when several proper vibrations are excited, if they all belong to the same proper value. On the other hand, the current density then no longer needs to vanish, but there may be present, and generally is a *stationary current distribution*. Since the one or the other occurs in the unperturbed normal state at any rate, we may in a certain sense speak of a *return to electrostatic and magnetostatic atomic models*. In this way the lack of radiation in the normal state would, indeed, find a startlingly simple explanation.

I hope and believe that the present statements will prove useful in the elucidation of the magnetic properties of atoms and molecules, and further for explaining the flow of electricity in solid bodies.

Meantime, there is no doubt a certain crudeness in the use of a *complex wave function*. If it were unavoidable in principle, and not merely a facilitation of the calculation, this would mean that there are in principle *two wave functions*, which must be *used together* in order to obtain information on the state of the system. This somewhat unacceptable inference admits, I believe, of the very much more congenial interpretation that the state of the system is given by a real function and its time-derivative. Our inability to give more accurate information about this is intimately connected with the fact that, in the pair of equations (4"), we have before us only the *substitute* extraordinarily convenient, for the calculation, to be sure – for a real wave equation of probably the fourth order, which, however, I have not succeeded in forming for the non-conservative case.

Zurich, Physical Institute of the University.

(Received June 23 1926.)

IV. ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.

4 – 1.- Introducción.

Para átomos que contienen más de un electrón la forma de la ecuación de Schrödinger es más complicada, porque la expresión de la energía incluye términos correspondientes a las interacciones de repulsión entre los diferentes electrones. Incluso para el helio, con dos electrones, la ecuación de Schrödinger es demasiado complicada para resolver de manera explícita aunque se pueden obtener, con cierta facilidad, soluciones numéricas. Para átomos más complejos se utilizan soluciones aproximadas y aun así, suele ser imposible obtener soluciones explícitas. Sin embargo, con las computadoras modernas estos métodos aproximados permiten lograr soluciones numéricas en un tiempo razonable.

En general, se escribe la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

y se trata de establecer el conjunto de valores para la energía

$$E_i\Psi_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

No habiendo métodos teóricos, o soluciones de la ecuación de Schrödinger se recurre a métodos aproximados.

4 – 2.- Métodos aproximados.

Algunos de los métodos aproximados utilizan la *aproximación al campo central*. Recordemos que un campo se dice central cuando la energía potencial de cualquier punto material ubicado en él depende únicamente de su distancia a un punto.

Mediante esta aproximación se analiza el movimiento de un electrón, generalmente el más externo del átomo, suponiendo que todos los demás electrones forman una “nube de carga eléctrica” que tiene, en promedio, simetría esférica. El electrón considerado se mueve en un campo eléctrico generado por el núcleo y los demás electrones. De este modo, la carga generadora del campo eléctrico ya no es Ze sino una *carga nuclear efectiva* Z_{efect} inferior a la carga nuclear verdadera. Con esta aproximación, puede suponerse al átomo como teniendo un solo electrón. Sobre esta base, se plantea la ecuación de Schrödinger que difiere de la aplicable al átomo de hidrógeno en el valor de

la energía potencial. La suposición de que el campo eléctrico tiene simetría esférica permite que las ecuaciones diferenciales $\Theta(\theta)$ y $\Phi(\phi)$ sean las mismas que para el átomo de hidrógeno. Los números cuánticos λ y m_λ tienen el mismo significado que en el caso del átomo de hidrógeno, al igual que la componente del momento angular orbital según el eje z , pero al variar la función de la energía potencial variarán los valores propios de E que surgen de la resolución de la ecuación radial.

Una aplicación sencilla de este procedimiento, es la estimación de la *energía de ionización*, que es la energía necesaria para llevar al electrón de su orbital externo del átomo aislado a una distancia infinita.

En el modelo de Bohr, aplicado a átomos hidrogenoides, la energía potencial del electrón en un estado estacionario para un valor n , está dada por

$$U_n = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad (4 - 1)$$

La misma expresión para U_n se obtiene mediante el tratamiento mecánico - cuántico.

El valor absoluto de esa energía para $Z = 1$ y $n = 1$ es $4,36 \times 10^{-18} J$ o $27,2 eV$ y es frecuente llamar a esta cantidad *unidad atómica de energía (ua)*, también se la conoce como *hartree* en honor al físico británico Douglas Rayner Hartree (1897 - 1958). El radio de Bohr, $a_0 = 5,292 \times 10^{-11} m$ se conoce como *unidad atómica de longitud*.

La energía total del electrón, tanto en el modelo de Bohr como en Mecánica cuántica es

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2}$$

Esta es sólo la mitad de la energía potencial y cambiada de signo da el valor de la energía de ionización I para el electrón de número cuántico n . Por lo tanto, la energía de ionización estará dada por

$$I = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 a_0} \frac{Z^2}{n^2} = \frac{Z^2}{2n^2} \times 4,36 \times 10^{-18} J = \frac{Z^2}{2n^2} ua \quad (4 - 2)$$

Para aplicar la aproximación al campo central, simplemente se sustituye Z por Z_{efect} .

$$I = \frac{Z_{efect}^2}{2n^2} ua \quad (4 - 3)$$

Esta aproximación es utilizada en los llamados “métodos Hartree – Fock” para la resolución de ecuaciones de onda mediante funciones de onda monoeléctricas en un campo central.

4 – 3.- El método de variación o método variacional.

En Mecánica Cuántica hay un procedimiento muy poderoso que constituye la base de la mayoría de los cálculos efectuados sobre átomos y moléculas. Conocido como *método de variación*, no sólo permite efectuar cálculos confiables para átomos polielectrónicos (y moléculas) sino que también permite estudiar los enlaces químicos.

Este método consiste en buscar una *función de prueba* que tiene que depender de las mismas variables que la función de onda. Esta función de prueba tiene que obedecer las mismas condiciones de contorno que la función exacta.

Por ejemplo, para la partícula en una caja (Figura 4 – 1), las condiciones son que la función valga 0 en el exterior de la caja y en $x=0$ y $x=L$. La función de onda toma la forma

$$\Psi_{n(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen} \frac{n\pi}{L}x \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2 - 66)$$

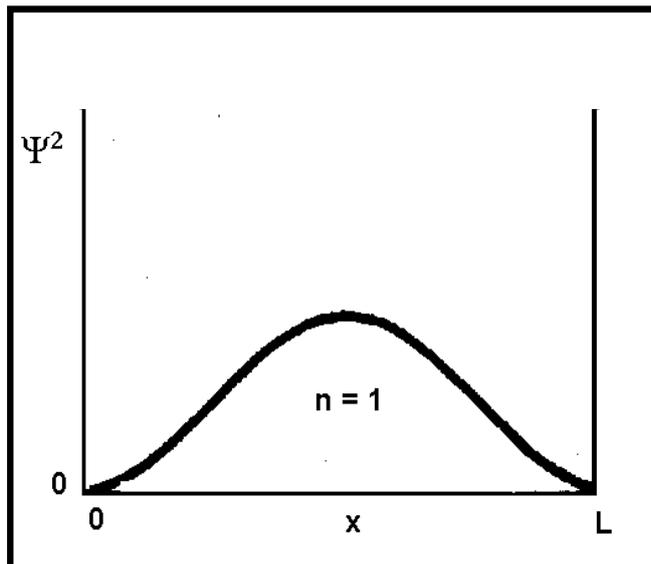


Figura 4 – 1. Representación de $\Psi^2 = f(x)$ con $n = 1$ para una partícula en una caja.

Si se intenta utilizar como función de prueba la expresión

$$\phi_{nx} = A(x + 6x + x^3)$$

se encuentra que, si bien ϕ_{nx} es cero para $x=0$, es distinta de cero para $x=L$. Al no cumplir con las condiciones impuestas al sistema cuya función de onda se conoce no puede utilizarse como función de prueba. En cambio, la función

$$\phi_{nx} = x(L-x)$$

cumple con valer cero tanto para $x = 0$ como para $x = L$. Utilizando esta función de prueba se formula la ecuación

$$\hat{H}\varphi = E\varphi$$

se multiplica ambos miembros por la compleja conjugada φ^*

$$\varphi^* \hat{H}\varphi = \varphi^* E_{aprox}\varphi = E_{aprox}\varphi\varphi^*$$

Integrando ambos miembros sobre el espacio completo

$$\int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau = E_{aprox} \int \varphi\varphi^* d\tau$$

y, por lo tanto

$$E_{aprox} = \frac{\int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau}{\int \varphi\varphi^* d\tau} \quad (4 - 4)$$

En el caso en que la función esté normalizada, el denominador de esta ecuación vale 1

Para calcular el valor medio de la energía procedemos de la siguiente manera:

Sabemos que el hamiltoniano para una partícula dentro de una caja unidimensional es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Por lo tanto, para el numerador de la (4 - 4) escribimos

$$\begin{aligned} \int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^L (xL - x^2) \frac{d^2}{dx^2} (xL - x^2) dx = -\frac{\hbar^2}{m} \int_0^L (x^2 - Lx) dx \\ &= \frac{\hbar^2 L^3}{6m} \end{aligned}$$

y para el denominador escribimos

$$\int \varphi\varphi^* d\tau = \int_0^L x^2 (L - x)^2 dx = \frac{L^5}{30}$$

con lo que

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi \varphi^* d\tau} = \frac{5\hbar^2}{mL^2} = \frac{5h^2}{4\pi^2 mL^2}$$

y, si se compara con el que corresponde a la función exacta

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2 - 63)$$

Se encuentra que

$$\frac{E_{aprox}}{E_0} = \frac{10}{\pi^2} = 1,0132$$

Esto es, para el estado fundamental E_{aprox} es 1,3 % mayor que el valor de E_0 calculado con la (2 – 66).

La utilidad del método de variación se asienta en el llamado *principio de variación* (también llamado *teorema variacional*)

Supongamos que E_0 es la más baja energía permitida del sistema, la energía del estado fundamental. Entonces si φ es la función de onda aproximada

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0 \quad (4 - 5)$$

Este teorema nos dice que

La energía calculada a partir de cualquier función de prueba no puede ser inferior al valor verdadero de la energía basal del sistema.

Para demostrar el teorema variacional basta definir una integral

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau \quad (4 - 6)$$

y demostrar que esta integral es ≥ 0 .

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0 \int \varphi^* \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - E_0$$

si la función está normalizada.

Si demostramos que $I \geq 0$ habremos demostrado la (4 – 5)

Hagamos ψ_i y E_i las funciones propias y los valores propios verdaderos de \hat{H} tal que,

$$\hat{H}\psi_i = E\psi_i \quad (4-7)$$

Como las funciones propias ψ_i forman un conjunto completo es posible desarrollar φ en términos de ψ_i (Nótese que esto implica que φ satisfaga las mismas condiciones límites que ψ_i)

$$\varphi = \sum_k a_k \psi_k \quad (4-8)$$

Sustituyendo en la (4-6) se obtiene

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \quad (4-9)$$

Aplicando la (4-7) y suponiendo que es válido el intercambio entre la integración y las sumatorias infinitas, obtenemos

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad ((4-10)$$

Haciendo uso de la ortogonalidad de las funciones propias

$$I = \int \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad (4-11)$$

Llevando a cabo la suma sobre j y recordando que el factor δ_{kj} de Kronecker anula todos los términos excepto aquel en el que $j = k$, se encuentra

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad (4-12)$$

Como por hipótesis E_0 es el valor propio más bajo tendremos que $E_k - E_0$ tiene que ser mayor o igual que cero. Como el valor absoluto de a_k elevado al cuadrado es mayor o igual que cero, resulta que

$$I \geq 0$$

lo que implica que

$$I = \int \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi d\tau = \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau - \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \geq 0 \quad (4-13)$$

o

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq \int \varphi^* E_0 \varphi d\tau \quad (4-14)$$

y

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_0 \quad (4 - 15)$$

Si se normaliza la función φ , el denominador de la (4 – 15) es 1 y se obtiene el resultado deseado

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_0$$

Este resultado tiene una importancia enorme ya que nos asegura que cualquiera sea la función de prueba aproximada que utilicemos el valor propio que obtenemos no se encuentra nunca por debajo del valor real, evitando pasar de diferencias positivas a diferencias negativas por el cambio de la función de prueba o adición de otras.

De este modo se puede lograr una mayor aproximación al valor exacto de la energía si se van agregando a la función de prueba otras funciones de prueba que actúan como términos adicionales. Con el agregado de nuevos términos se obtiene sucesivamente mejores aproximaciones al valor exacto.

4 – 3.1.- Funciones variacionales lineales.

Un tipo especial de función variacional ampliamente utilizado, especialmente en el estudio de las funciones de onda de moléculas, es la *función variacional lineal*, que es una combinación lineal de un conjunto de n funciones de prueba linealmente independientes $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, que cumplen con las condiciones de contorno impuestas

$$\varphi = a_1 \Phi_1 + a_2 \Phi_2 + \dots + a_n \Phi_n = \sum_{i=1}^n a_i \Phi_i \quad (4 - 16)$$

donde φ es la función variacional de prueba y los coeficientes a_i son parámetros a determinar minimizando la integral variacional. Las funciones Φ_i deben, obviamente, satisfacer las condiciones límites del problema.

Para simplificar el tratamiento nos limitaremos a considerar que φ es real de modo que todos los coeficientes a_i y las funciones Φ_i son reales.

Al aplicar el teorema de las variaciones comentado en el párrafo anterior tenemos para la función variacional lineal real

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \Phi_k d\tau \quad (4-17)$$

Definimos la integral de solapamiento S_{ik} como

$$S_{jk} \equiv \int \Phi_j^* \Phi_k d\tau \quad (4-18)$$

Con lo que la (4-16) se puede escribir

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} \quad (4-19)$$

La integral de solapamiento no es necesariamente igual a δ_{ik} ya que no hay ninguna razón para suponer que las funciones Φ_i y Φ_k sean mutuamente ortogonales, con lo que no son necesariamente funciones propias de ningún operador.

Para el numerador de la (4-15) tenemos

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n a_j \Phi_j \hat{H} \sum_{k=1}^n a_k \Phi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k \int \Phi_j \hat{H} \Phi_k d\tau \quad (4-20)$$

Haciendo

$$\int \Phi_j^* \hat{H} \Phi_k d\tau = H_{jk}$$

se puede escribir

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (4-21)$$

La integral variacional W es $W \equiv \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk}} \quad (4-22)$

a partir de la cual, podemos escribir

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad (4-23)$$

Se debe minimizar W , de manera de aproximarnos tanto como sea posible a E_0 , ($W \geq E_0$). La integral variacional W es una función de las n variables independientes (a_1, a_2, \dots, a_n). Esto es

$$W = W(a_1, a_2, \dots, a_n) \quad (4 - 24)$$

Una condición necesaria para obtener un mínimo en W es que su derivada parcial con respecto a cada una de las variables sea nula

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4 - 25)$$

Derivando la (4 - 23) respecto a cada a_i se obtienen n ecuaciones:

$$\frac{\partial W}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4 - 26)$$

Ahora

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial}{\partial a_i} (a_j a_k) \right] S_{jk} \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left(a_k \frac{\partial a_j}{\partial a_i} + a_j \frac{\partial a_k}{\partial a_i} \right) S_{jk} \quad (4 - 27) \end{aligned}$$

Las a_j son variables independientes y, por lo tanto,

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i \quad \text{y} \quad \frac{\partial a_j}{\partial a_i} = 1 \quad \text{si } j = i \quad (4 - 28)$$

Condiciones que pueden escribirse

$$\frac{\partial a_j}{\partial a_i} = \delta_{ij} \quad (4 - 29)$$

Entonces tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j \delta_{ik} S_{jk} \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{jk} + \sum_{j=1}^n a_j S_{jk} \quad (4-30) \end{aligned}$$

como estamos tratando con funciones reales

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad (4-31)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n a_j S_{ij} = \\ &= \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k S_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} \quad (4-32)$$

Siendo \hat{H} un operador hermítico y tanto las funciones como el hamiltoniano son reales, se verifica que

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \quad (4-33)$$

Por lo tanto, se puede sustituir S_{jk} por H_{jk} con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial a_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n a_j a_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad (4-34)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4-25), (4-32) y (4-34) en la (4-26)

$$2W \sum_{k=1}^n a_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n a_k H_{ik} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4-35)$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik} W) a_k] = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4-36)$$

Se establecen así n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas para las n incógnitas a_1, a_2, \dots, a_n .

Para encontrar la solución de un sistema de ecuaciones lineales homogéneas existen dos posibilidades: o considerar que todos los a_i son nulos (en cuyo caso la función variacional φ es nula) o que debe ser nulo el determinante de los coeficientes. En este último caso se plantea el determinante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \cdots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \cdots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \cdots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (4 - 37)$$

donde $H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$

$$S_{ij} = \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau \quad (\text{integral de solapamiento})$$

$$W = \langle \Psi^* | H | \Psi \rangle \quad (\text{valor medio de la energía})$$

Recordemos que

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^* \hat{H} \Phi_j d\tau \quad \text{para } S_{ji} = 1$$

Al desarrollar el determinante se encuentra un polinomio de grado n en la incógnita W con n raíces (reales)

$$Pol(W)_n = 0$$

Agrupando las raíces en orden creciente

$$W_1 \leq W_2 \leq W_3 \leq \dots \leq W_n$$

Agrupando los estados del sistema en orden de energía creciente, tenemos

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

Se puede probar¹ que

$$\begin{aligned} W_1 &\geq E_0 \\ W_2 &\geq E_1 \\ W_3 &\geq E_2 \\ &\dots \\ W_n &\geq E_{n-1} \end{aligned}$$

¹ J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933).

A diferencia del ejemplo de la partícula en una caja en el que se encuentra la aproximación al estado fundamental, en este caso, mediante las funciones de prueba $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, se encuentran energías aproximadas para los estados excitados.

El *método de variación lineal* proporciona un límite superior de la energía para los n primeros estados del sistema utilizando las raíces W_1, W_2, \dots, W_n , como aproximaciones. Si se quiere una mayor aproximación se toma mayor cantidad de funciones aproximadas. En este caso W_1 se aproxima más a E_0 , W_2 se acerca más a E_1 y así sucesivamente.

Problemas:

4.1. Sea $\phi = \exp(-\alpha x^2)$ una función de prueba no normalizada para un oscilador armónico unidimensional siendo las dimensiones de α : m^{-2} . (a) verifique que la función es de buen comportamiento y que cumple con las condiciones impuestas al oscilador armónico (b) Utilizando el método variacional establezca la energía mínima que corresponde para esta función.

Solución:

a) La función es de cuadrado integrable. Tiene valores finitos aún para $\pm\infty$. Siendo x una longitud α cumple con el requisito de hacer adimensionado el exponente de e .

b) La energía (aproximada) que corresponde a esta función de prueba viene dada por

$$E_{Aprox} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

El operador hamiltoniano es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 m x^2$$

donde v es la frecuencia de vibración del oscilador

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2 v^2 m x^2 \right) e^{-\alpha x^2} dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} \frac{d^2}{dx^2} e^{-\alpha x^2} dx + 2\pi^2 v^2 m \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx \end{aligned}$$

cuya resolución da

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi}{8}\right)^{1/2} \alpha^{1/2} + v^2 m \left(\frac{\pi^5}{8}\right)^{1/2} \alpha^{-3/2}$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* \phi d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-2\alpha x^2} dx = \\ &= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2} \alpha^{-1/2} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral variacional es

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} v^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Debemos encontrar el valor de α que haga mínimo el valor de la energía. Llamando W al cociente de las integrales, la condición para obtener el mínimo es que $dW/d\alpha = 0$. Esto es

$$\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\pi^2}{2} v_0^2 m \frac{1}{\alpha^2} = 0$$

o sea

$$\alpha^2 = \frac{\pi^2 v_0^2 m^2}{\hbar^2}$$

Donde hemos reemplazado v por v_0 , —la frecuencia del estado fundamental— con lo que

$$\alpha = \pm \frac{\pi v_0 m}{\hbar}$$

La raíz negativa de α debe rechazarse ya que haría que la función de prueba no fuera de cuadrado integrable. Por lo tanto

$$\alpha = \frac{\pi v_0 m}{\hbar}$$

4.2. ¿Qué valor de la energía basal se obtiene para el oscilador armónico usando el valor de α encontrado en el ejercicio anterior?

Solución:

La energía vendrá dada por

$$E_0 = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \alpha + \frac{\pi^2}{2} v_0^2 m \frac{1}{\alpha}$$

Reemplazando α por $\frac{\pi v_0 m}{\hbar}$

$$E_0 = \frac{\hbar \pi v_0}{2} + \frac{\hbar \pi v_0}{2} = \hbar \pi v_0 = \frac{1}{2} h v_0$$

En este caso coincide el valor de la energía con el verdadero.

4.3. Una función de prueba normalizada se expresa en unidades atómicas como

$$\phi = \sqrt{\frac{(2\xi)^7}{4\pi 6!}} r^2 e^{-\xi r}$$

Al resolver la integral variacional se obtiene

$$W = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3}$$

Complete el procedimiento variacional a fin de minimizar el valor de la energía

Solución:

Se trata de encontrar el valor que hace mínimo a $dW/d\xi$.

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{\xi^2}{10} - \frac{\xi}{3} \right) = \frac{\xi}{5} - \frac{1}{3}$$

Igualando a cero

$$\frac{\xi_0}{5} - \frac{1}{3} = 0$$

Se encuentra

$$\xi_0 = \frac{5}{3}$$

Por lo tanto, la energía del estado fundamental E_0

$$E_0 = \frac{(5/3)^2}{10} - \frac{(5/3)}{3,162} = -0,2777 \text{ u.a.}$$

4 – 4.- Método de perturbación.

Otro método que se ha empleado para tratar las energías de repulsión interelectrónicas es el *método de perturbación*. Este método fue inicialmente utilizado para encarar problemas de Mecánica Celeste. Es bien sabido que en la Mecánica newtoniana sólo es posible resolver con exactitud problemas de interacción entre dos cuerpos (por ejemplo, problemas de interacción entre la Tierra y el Sol o entre la Luna y la Tierra.). Pero no pueden despreciarse las fuerzas interplanetarias y considerar solamente la atracción que ejerce el Sol sobre los planetas ya que muchos fenómenos delicados están asociados con esas interacciones adicionales (en relación a esto, vale la pena recordar que Leverrier predijo la existencia de Neptuno sobre la base de las desviaciones orbitales de Júpiter y que tiempo después ese planeta fue descubierto por los astrónomos). De manera que, en el siglo XIX se tornó necesario considerar los problemas de interacción entre varios cuerpos, que carecen de solución exacta en la Mecánica Clásica. En Mecánica Celeste se encontró que los problemas de las perturbaciones pueden ser tratados mediante una aproximación basada sobre el hecho de que las fuerzas entre los planetas son mucho menores que la fuerza de atracción con el Sol. En este método, se parte de resolver el problema de dos cuerpos (lo que usualmente se llama *aproximación de orden cero*) y luego se toma en cuenta la perturbación producida por los demás cuerpos y se trata de encontrar las correcciones a esa solución (la llamada *aproximación de primer orden*). En otras palabras, el método de perturbación involucra considerar las fuerzas principales que actúan sobre un cuerpo, encontrar la solución rigurosa para la interacción de esas fuerzas y, entonces, tomar en cuenta las fuerzas “perturbadoras”.

De manera análoga, en el tratamiento mecánico – cuántico del movimiento de varios electrones en un átomo, es necesario considerar primero las fuerzas principales que actúan como, por ejemplo, la fuerza entre el núcleo y un electrón. En este caso, las fuerzas perturbadoras a tener en cuenta son las fuerzas de Coulomb de repulsión mutua entre los electrones. En el problema de un átomo sujeto a un campo externo, eléctrico o magnético cuya intensidad es pequeña en comparación con el campo eléctrico generado por el núcleo, se considera que la perturbación es la energía del electrón en el campo externo.

El método de perturbación fue el primer método aproximado utilizado en la Mecánica Ondulatoria y fue desarrollado por Schrödinger en su tercer trabajo publicado en la primavera de

1926. Aunque al estudiante le parezca complicado, el método mecánico-cuántico de perturbación es menos complicado que el utilizado en la Mecánica Celeste.

4 – 5.- Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios.

Supongamos que el sistema en estudio tiene un hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo cuya forma impide resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}Y_n = E_n Y_n \quad (4 - 38)$$

de manera exacta mediante los métodos matemáticos disponibles y obtener las funciones propias y valores propios de los estados estacionarios enlazantes. Si el hamiltoniano \hat{H} es ligeramente diferente de otro hamiltoniano \hat{H}^0 de un sistema del cual se conoce la solución exacta

$$\hat{H}^0 Y_n^{(0)} = E_n^{(0)} Y_n^{(0)} \quad (4 - 39)$$

el método de perturbación da un resultado satisfactorio.

Un ejemplo, es el oscilador anarmónico unidimensional con el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4 \quad (4 - 40)$$

que está muy relacionado con el Hamiltoniano del oscilador armónico, dado por

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (2 - 33)$$

Si las constantes c y d en la Ecuación (4 – 40) tienen valores pequeños, puede considerarse que los términos cx^3 y dx^4 introducen pequeñas perturbaciones en el oscilador armónico transformándolo en un oscilador anarmónico y es de esperar que las funciones propias y los valores propios de este oscilador anarmónico sean muy parecidas a las del oscilador armónico.

Se acostumbra a llamar al sistema con hamiltoniano \hat{H}^0 *sistema sin perturbar*. El sistema con hamiltoniano \hat{H} es el *sistema perturbado*. La diferencia entre los dos hamiltonianos es la *perturbación*, \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (4 - 41)$$

de donde el hamiltoniano del sistema en estudio es

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad (4 - 42)$$

(La prima no indica aquí diferenciación). Para el oscilador anarmónico con el Hamiltoniano (4 – 40) la perturbación con respecto al oscilador armónico es $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$.

En la ecuación (4 – 39) $E_n^{(0)}$ y $Y_n^{(0)}$ son las denominadas *energía sin perturbar* y *función de onda sin perturbar* del estado n . Si el hamiltoniano \hat{H}^0 corresponde al oscilador armónico, dado por la Ecuación (1 – 33), entonces $E_n^{(0)}$ es igual a $hn(v + 1/2)$ donde v es un número entero no negativo. (Se usa n en lugar de v por coherencia con la notación de la teoría de perturbaciones.) Nótese que el superíndice no se refiere al estado fundamental sino al estado no perturbado.

La teoría de perturbaciones puede aplicarse a cualquier estado. El subíndice n denota el estado que se quiere evaluar, y el superíndice (0) caracteriza al sistema sin perturbar.

El objetivo es relacionar las funciones propias y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para llevar a cabo esta tarea, se puede imaginar que la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado. Matemáticamente, esto equivale a introducir un parámetro λ en el hamiltoniano, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \quad (4 - 43)$$

Cuando λ es cero, se tiene el hamiltoniano del sistema sin perturbar. Conforme aumenta λ , la perturbación crece, y en $\lambda = 1$ la perturbación se ha "aplicado" totalmente. λ se introduce por conveniencia para relacionar las funciones propias perturbada y sin perturbar. Al final del tratamiento se elimina, haciendo $\lambda = 1$.

4 – 6.- Método de perturbación para sistemas en estados estacionarios no degenerados.

Los tratamientos perturbativos de niveles de energía degenerados y no degenerados son diferentes. En esta sección examinaremos el efecto de una perturbación sobre un nivel no degenerado. Si algunos de los niveles de energía del sistema sin perturbar son degenerados y otros son no degenerados, el tratamiento desarrollado en esta sección será aplicable solamente a los niveles no degenerados.

Sea $Y_n^{(0)}$ la función de onda de un nivel determinado no degenerado sin perturbar con energía $E_n^{(0)}$. Sea Y_n la función de onda perturbada en la que se convierte $Y_n^{(0)}$ cuando se aplica la perturbación. De acuerdo con las ecuaciones (4 – 38) y (4 – 43), la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado es

$$\hat{H}Y_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')Y_n = E_n Y_n \quad (4 - 44)$$

Puesto que el Hamiltoniano en esta ecuación depende del parámetro λ , tanto las funciones propias Y_n como los valores propios E_n dependen también de λ :

$$Y_n = Y_n(\lambda, q) \quad y E_n = E_n(\lambda)$$

donde q denota las coordenadas del sistema. Desarrollando Y_n y E_n como serie de Taylor de potencias de λ :

$$Y_n = Y_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial Y_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 Y_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (4-45)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \lambda + \frac{\partial^2 E_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \frac{\lambda^2}{2} + \dots \quad (4-46)$$

Por hipótesis, cuando λ tiende a cero, Y_n tiende a $Y_n^{(0)}$ y E_n tiende a $E_n^{(0)}$:

$$Y_n|_{\lambda=0} = Y_n^{(0)} \quad y \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \quad (4-47)$$

Las Ecuaciones (4-45) y (4-46) se transforman en

$$Y_n = Y_n^{(0)} + \lambda Y_n^{(1)} + \lambda^2 Y_n^{(2)} + \dots + \lambda^k Y_n^{(k)} + \dots \quad (4-48)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots + \lambda^k E_n^{(k)} + \dots \quad (4-49)$$

$Y_n^{(k)}$ y $E_n^{(k)}$ se llaman *correcciones de orden k* de la función de onda y de la energía, donde $k = 1, 2, 3, \dots$. Supondremos que las series (4-48) y (4-49) convergen para $\lambda = 1$, y cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exactas.

Tomaremos $Y_n^{(0)}$ de manera que esté normalizada: $\langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(0)} \rangle = 1$. En lugar de la condición de normalización, a la función Y_n le impondremos que satisfaga

$$\langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle = 1 \quad (4-50)$$

Si Y_n no cumple esta condición, entonces, multiplicándola por la constante $1/\langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle$ obtenemos una función de onda perturbada que sí la cumple. La condición $\langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle = 1$ denominada *normalización intermedia*, simplifica el desarrollo. Dado que la multiplicación de Y_n por una constante no cambia la expresión de la ecuación de Schrödinger, $\hat{H}Y_n = E_n Y_n$, la utilización de la normalización intermedia no afecta a los resultados para las correcciones de la energía. Si se desea,

al final del cálculo se puede multiplicar la función Y_n , sujeta a la normalización intermedia, por una constante para normalizarla en el sentido usual.

Sustituyendo la Ecuación (4 – 48) en $\mathbf{1} = \langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle$ [Ecuación (4 – 50)], obtenemos

$$\mathbf{1} = \lambda^0 \langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle + \lambda^1 \langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(2)} \rangle + \dots$$

(Como $\lambda^0 = 1$, omitiremos expresarlo en las ecuaciones posteriores).

Puesto que esta ecuación es válida para todos los valores de λ comprendidos entre 0 y 1, los coeficientes de potencias similares de λ a cada lado de la ecuación deben ser iguales. Igualando los coeficientes de λ^0 , obtenemos $\mathbf{1} = \langle Y_n^{(0)} | Y_n \rangle$, que se cumple al estar $Y_n^{(0)}$ normalizada. Igualando los coeficientes de λ^1 , de λ^2 , y así sucesivamente, obtenemos

$$\langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \langle Y_n^{(0)} | Y_n^{(2)} \rangle = \mathbf{0}; \quad \text{etc.} \quad (4 - 51)$$

Nótese que cuando se utiliza la normalización intermedia, las correcciones de la función de onda son ortogonales a $Y_n^{(0)}$.

Sustituyendo las Ecuaciones (4 – 48) y (4 – 49) en la ecuación de Schrödinger (4 – 44), obtenemos

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 - \lambda \hat{H}') (Y_n^{(0)} + \lambda Y_n^{(1)} + \lambda^2 Y_n^{(2)} + \dots) = \\ & = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (Y_n^{(0)} + \lambda Y_n^{(1)} + \lambda^2 Y_n^{(2)} + \dots) \end{aligned}$$

y, agrupando los términos con potencias similares de λ , queda

$$\begin{aligned} & \hat{H}^0 Y_n^{(0)} + \lambda (\hat{H}' Y_n^{(0)} + \hat{H}^0 Y_n^{(1)}) + \lambda^2 (\hat{H}^0 Y_n^{(2)} + \hat{H}' Y_n^{(1)}) + \dots = \\ & = E_n^{(0)} Y_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} Y_n^{(0)} + E_n^{(0)} Y_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} Y_n^{(0)} + E_n^{(1)} Y_n^{(1)} + E_n^{(0)} Y_n^{(2)} + \dots) \end{aligned} \quad (4 - 52)$$

Asumiendo que las series convergen adecuadamente, para que las series que están a ambos lados de la Ecuación (4 – 52) sean iguales para todos los valores de λ , se debe cumplir que los coeficientes de potencias similares de λ en ambas series sean iguales.

Igualando los coeficientes de los términos λ^0 , obtenemos $\hat{H}^0 Y_n^{(0)} = E_n^{(0)} Y_n^{(0)}$ que es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar (4 – 32), y que no aporta ninguna información nueva.

Igualando los coeficientes de los términos λ^1 , resultan

$$\hat{H}' Y_n^{(0)} + \hat{H}^0 Y_n^{(1)} = E_n^{(1)} Y_n^{(0)} + E_n^{(0)} Y_n^{(1)}$$

$$\hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(1)} + E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(1)} = E_n^{(1)} \mathbf{Y}_n^{(0)} - \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} \quad (4-53)$$

Para determinar $E_n^{(1)}$ multiplicamos la Ecuación (4-53) por $\mathbf{Y}_m^{(0)*}$ e integrando en todo el espacio se obtiene, expresando en la notación bracket

$$\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle - \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle \quad (4-54)$$

Como el hamiltoniano \hat{H}^0 , es un operador hermítico, el primer término del primer miembro de la Ecuación (4-54) queda:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle &= \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \hat{H}^0 | \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | E_m^{(0)} \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= E_m^{(0)*} \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \mathbf{Y}_m^{(0)*} \rangle = \\ &= E_m^{(0)} \langle \mathbf{Y}_n^{(1)} | \mathbf{Y}_m^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (4-55)$$

donde hemos usado la ecuación de Schrödinger sin perturbar $\hat{H}^0 \mathbf{Y}_n^{(0)} = E_n^{(0)} \mathbf{Y}_n^{(0)}$, y el hecho de que la energía $E_m^{(0)}$ es real. Sustituyendo la Ecuación (4-55) en la (4-54): y usando la condición de ortonormalidad $\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle = \delta_{mn}$ para las funciones no perturbadas,

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = E_n^{(1)} \delta_{mn} - \langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle \quad (4-56)$$

Si $m = n$, el primer miembro de esta ecuación se anula y

$$E_n^{(1)} = \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle = \int \mathbf{Y}_n^{(0)*} \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} d\tau \quad (4-57)$$

De esta manera, la corrección de primer orden de la energía se obtiene promediando la perturbación H' sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar. Haciendo $\lambda = 1$ en la Ecuación (4-49)

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \mathbf{Y}_n^{(0)*} \hat{H}' \mathbf{Y}_n^{(0)} d\tau$$

Problema:

4.4. Tomando al oscilador armónico como sistema no perturbado, obtenga la energía del estado fundamental de un oscilador anarmónico cuyo hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + cx^3 + dx^4$$

Solución:

De acuerdo con la ecuación (4 – 42), el hamiltoniano de la perturbación, \hat{H}' es

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = cx^3 + dx^4$$

y la corrección de primer orden de la energía para el estado con número cuántico ν viene dada, de acuerdo con la Ecuación (4 – 57),

$$E_\nu^{(1)} = \langle Y_\nu^{(0)} | cx^3 + dx^4 | Y_\nu^{(0)} \rangle$$

Expresión en la que $Y_\nu^{(0)}$ es la función de onda para el oscilador armónico en el estado ν . Para el estado fundamental, $\nu = 0$. En el Problema 2.26 de la Sección 2 – 24, hemos visto que, para el estado fundamental del oscilador armónico, la función de onda puede escribirse

$$Y_0^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad (4 - 58)$$

Por lo tanto

$$E_0^{(1)} = \langle Y_0^{(0)} | cx^3 + dx^4 | Y_0^{(0)} \rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} (cx^3 + dx^4) dx$$

De la Tabla de integrales encontramos que la integral de la función impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2} cx^3 dx = 0$$

Por lo tanto,

$$E_0^{(1)} = d \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx = 2d \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^4 dx$$

De la Tabla de integrales encontramos que

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-bx^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^{n+1}} \left(\frac{\pi}{b^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

con $b > 0$, $n = 1, 2, 3, \dots$ Siendo $n = 2$ y $b = \alpha$

$$E_0^{(1)} = \frac{3d}{4\alpha^2}$$

cómo $\alpha \equiv 2\pi\nu \frac{m}{\hbar}$ (Sección 2 – 24)

$$E_0^{(1)} = \frac{3d\hbar^2}{16\pi^2\nu^2 m^2}$$

Para encontrar la corrección de primer orden para la función de onda, se considera que en la Ecuación (4 – 56) $m \neq n$ por lo que $\delta_{mm} = 0$ y

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle Y_m^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle = - \langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle \quad m \neq n \quad (4 - 59)$$

Desarrollando $Y_n^{(1)}$ en términos de un conjunto ortonormal completo formado por las funciones propias sin perturbar $Y_m^{(0)}$ del operador hermítico \hat{H}^0

$$Y_n^{(1)} = \sum_m a_m Y_m^{(0)} \quad \text{donde} \quad a_m = \langle Y_m^{(0)} | Y_n^{(1)} \rangle \quad (4 - 60)$$

Reemplazando este valor de a_m en la (4 – 59)

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) a_m = - \langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle \quad (m \neq n)$$

Como para nuestro desarrollo el estado $E_n^{(0)}$ no está degenerado y $m \neq n$

$$a_m = \frac{\langle Y_m^{(0)} | \hat{H}' | Y_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad m \neq n \quad (4 - 61)$$

Todos los coeficientes a_m del desarrollo de $Y_n^{(1)}$ dado por la (15 – 60) se calculan mediante la (4 – 61) salvo el coeficiente a_n correspondiente a $Y_n^{(0)}$.

La segunda de las ecuaciones (4 – 60) nos dice que

$$a_n = \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle$$

La elección de la condición de normalización intermedia para \mathbf{Y}_n hace que $\langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = 0$. Por lo tanto

$$a_n = \langle \mathbf{Y}_n^{(0)} | \mathbf{Y}_n^{(1)} \rangle = 0$$

de modo que, mediante las ecuaciones (4- 60) y (4 - 61) se obtiene, para la corrección de primer orden de la función de onda

$$\mathbf{Y}_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \mathbf{Y}_m^{(0)} \quad (4 - 62)$$

El símbolo $\sum_{m \neq n}$ indica que la suma se extiende sobre todos los estados sin perturbar excepto el estado n .

Haciendo $\lambda = 1$ en la ecuación (4 - 48) y usando solamente la corrección de primer orden de la función de onda, se obtiene como aproximación a la función de onda perturbada

$$\mathbf{Y}_n \approx \mathbf{Y}_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \mathbf{Y}_m^{(0)} | \hat{H}' | \mathbf{Y}_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \mathbf{Y}_m^{(0)} \quad (4 - 63)$$

Para las correcciones de segundo orden de la energía, véase **Levine, I. Química Cuántica**. Cap. 9. Las correcciones de segundo orden de la función de onda están bien tratadas en **Kemble, E. C. The Fundamental Principles of Quantum Mechanics**. Dover Pub. New York. 1958.

4 - 7.-La energía del átomo de helio en su estado fundamental.

Mediante el método de perturbación se puede encontrar el valor aproximado de la energía del átomo de helio en su estado fundamental

La energía potencial de un sistema formado por dos electrones y un núcleo atómico cuya carga es Zee

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4 - 64)$$

donde r_1 y r_2 representan las distancias de los electrones 1 y 2 al núcleo atómico y r_{12} representa la distancia entre los dos electrones. Como la masa del núcleo es considerablemente mayor que la de

un electrón, sus oscilaciones, debidas al movimiento de los electrones, es prácticamente imperceptible y, por lo tanto, se puede hacer una aproximación, que no implica un error importante, al suponer que el núcleo no modifica su posición. Sobre esta base, la ecuación de Schrödinger para ese sistema puede escribirse

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z_2^2} \right) + \left(-\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi = E\Psi \quad (4-65)$$

Siendo μ la masa reducida del sistema.

Si se omite el término e^2/r_{12} , la ecuación se puede resolver con exactitud. Por consiguiente, conviene elegir como hamiltoniano de la función perturbadora.

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (4-66)$$

La función de onda resultante de eliminar la función perturbadora, será la función no perturbada y se la puede separar en dos ecuaciones mediante una sustitución apropiada

$$\Psi^0(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \varphi_1^0(x_1, y_1, z_1) \varphi_2^0(x_2, y_2, z_2) \quad (4-67)$$

y, como al separarlas los electrones se comportan como si entre ellos no hubiera interacción neta

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0 \quad (4-68)$$

La ecuación de Schrödinger para la función φ_1^0 es

$$\frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\varphi_1^0}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E_1^0 + \frac{Ze^2}{r_1} \right) \varphi_1^0 = 0 \quad (4-69)$$

Para la función φ_2^0 , la ecuación de Schrödinger se obtiene reemplazando los subíndices 1 por subíndices 2.

Estas ecuaciones son análogas a las del átomo de hidrógeno y se resuelven de la misma manera como se ha desarrollado en el Capítulo II, con soluciones $\Psi_{n\ell m} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ y energías $-Z^2 E_h/n^2$, en la que E_h es la energía del estado basal del átomo de hidrógeno (hartree) igual a 13,59 e.V.

De este modo, la función de onda no perturbada de un átomo con dos electrones en el nivel de energía más bajo de energía es

$$\begin{aligned} \Psi_{100,100}^0 &= \Psi_{100}(r_1, \theta_1, \phi_1) \Psi_{100}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &= \varphi_{1s}(r_1, \theta_1, \phi_1) \varphi_{1s}(r_2, \theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (4-70)$$

En esta ecuación, r_1, θ_1 y ϕ_1 y r_2, θ_2 y ϕ_2 son las coordenadas polares de los dos electrones con el núcleo en el origen. El valor correspondiente de energía es

$$E_{100,100}^0 = E_1^0 + E_2^0 = -2Z^2 E_h \quad (4 - 71)$$

La energía E' correspondiente a la perturbación de primer orden se obtiene a partir del hamiltoniano de la función perturbadora \hat{H}' aplicado a la función no perturbada Ψ^0 mediante la ecuación que da el valor medio de esa energía

$$E^{0'} = \int \Psi^{0*} \hat{H}' \Psi^0 d\tau$$

Como la función Ψ^0 es real

$$E^{0'} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_{100,100}^0 d\tau \quad (4 - 72)$$

De la tabla de la Figura 2 - 4 encontramos que para el átomo de hidrógeno

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0} = \Psi_{1s} \quad (4 - 73)$$

y para un átomo de número atómico Z

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-Zr/a_0} = \varphi_{1s} \quad (4 - 74)$$

Por lo tanto, reemplazando en la (4 - 70)

$$\begin{aligned} \Psi_{100,100} &= \varphi_{1s}(r_1, \theta_1, \phi_1) \varphi_{1s}(r_2, \theta_2, \phi_2) \\ &= \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} \end{aligned} \quad (4 - 75)$$

El volumen elemental $d\tau$ es

$$d\tau = r_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 dr_1 \cdot r_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 dr_2 \quad (4 - 76)$$

Haciendo

$$\rho_1 = \frac{2Zr_1}{a_0} \quad ; \quad \rho_2 = \frac{2Zr_2}{a_0} \quad ; \quad \rho_{12} = \frac{2Zr_{12}}{a_0}$$

e introduciendo los valores en la integral (4 - 73)

$$E^{0'} = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1 - \rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\rho_2 \quad (4 - 77)$$

El valor de esta integral se obtiene sobre la base de considerar que la energía corresponde a la interacción electrostática de dos distribuciones de carga eléctrica con simetría esférica cuyas funciones de densidad son $e^{-\rho_1}$ y $e^{-\rho_2}$. En el **Apéndice A** se demuestra que

$$E^{0'} = \frac{5}{4} ZE_h \quad (4 - 78)$$

De modo que el cálculo para la energía total del átomo de He en el estado fundamental da

$$E = -\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)E_h \quad (4 - 79)$$

Este tratamiento no sólo se puede aplicar al He, sino también a iones como Li^+ , Be^{2+} , etc. con $Z = 2, 3, 4$, etc., en los que hay sólo dos electrones.

En la tabla de la Figura 4 – 2 se dan los valores experimentales E_{exp} de He, Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} (los cuatro últimos obtenidos a partir de las respectivas energías de ionización), las energías no perturbadas E^0 , la energía total calculada mediante la teoría de perturbación de primer orden, $E^0 + E^{0'}$, la diferencia $\Delta^0 = E_{exp} - E^0$, la diferencia $\Delta' = E_{exp} - E^0 - E^{0'}$ y la relación $-\Delta^0 / \Delta'$.

Se observa que el valor absoluto del error Δ' permanece prácticamente constante con el aumento de carga nuclear, por lo que el porcentaje de error disminuye ya que la energía aumenta con el aumento de Z . Esto es coherente con que el aumento de la carga nuclear genera una atracción mayor de los núcleos que la repulsión entre los electrones.

	$-E_{exp}$	$-E^0$	$-E^0 - E^{0'}$	Δ^0	Δ'	$-\Delta^0 / \Delta'$
He	78,62	108,24	74,42	29,62	-4,20	0,142
Li^+	197,14	243,54	192,80	46,40	-4,34	0,094
Be^{2+}	369,96	432,96	365,31	63,00	-4,65	0,074
B^{3+}	596,40	676,50	591,94	80,10	-4,50	0,050
C^{4+}	876,20	974,16	872,69	97,96	-3,50	0,036

Figura 4 – 2. Valores calculados y observados (en e.V.) para el helio e iones helinoides.

4 – 8.-Espectros y teorías físicas.

Desde mediados del siglo XIX la espectrografía ha sido un medio muy valioso para la elucidación de muchas incógnitas que presentaban los átomos¹. Baste recordar que, en agosto de 1868, el astrónomo francés Pierre J. C. Janssen, al estudiar el espectro solar durante un eclipse, observó una línea espectral que no correspondía a ninguno de los elementos que a esa época se conocían. El astrónomo inglés Norman Lockyer determinó que esta línea tenía una longitud de onda de 587,49 nm, ratificando que no podía ser atribuida a ningún elemento conocido hasta el momento. Por ello, supuso que debía corresponder a un elemento aún no descubierto, — en esos años se estaban descubriendo nuevos elementos — y bautizó al responsable de esa radiación con el nombre de “helio”, nombre que derivaba de Helios, que personificaba al Sol en la mitología griega.

El último trabajo de Michael Faraday, en 1862, fue intentar establecer el efecto que producía la introducción de un campo magnético en un espectroscopio, para estudiar la posible ocurrencia de modificaciones en el espectro de las sustancias. Pero no pudo apreciar cambios en el espectro. En 1896, Pieter Zeeman, un ayudante de Lorentz, leyendo el trabajo de Faraday pensó que, modificando las condiciones, quizás podría apreciarse algún cambio. La Universidad de Leyden le proveyó un electroimán que, al aplicar un campo magnético sobre un espectrógrafo a temperatura elevada, mostró que las líneas del espectro de algunas sustancias se ensanchaban mientras que al cesar el campo las líneas volvían a su espesor normal. Modificando los experimentos y mejorando la resolución del espectrógrafo, comprobó que las líneas en rigor se desdoblaban en tres líneas, para lo cual se acuñó el término *triplete*. Ese desdoblamiento se conoce como “*Efecto Zeeman normal*”. Zeeman publicó² sus experiencias dándole como marco teórico la teoría electromagnética de la luz de Lorentz³. La corroboración experimental de la teoría de Lorentz ameritó que ambos compartieran el Premio Nobel de Física de 1902.

En el triplete del efecto Zeeman normal, la línea central tiene la misma longitud de onda que la línea que se observa en ausencia de campo magnético; mientras que las líneas laterales del triplete tienen longitudes de onda, que son, una de longitud de onda un poco mayor y la otra un poco menor, siendo la diferencia de longitud de onda proporcional a la intensidad del campo magnético. Además, la línea central tiene sus vibraciones paralelas a las líneas de fuerza, mientras que las líneas laterales del triplete tienen sus vibraciones perpendiculares a las líneas de fuerza. Si el eje del campo magnético es horizontal, de modo que las líneas de fuerza son horizontales, y si la ranura del espectroscopio enfoca horizontalmente a través de las líneas de fuerza, entonces en el componente central del triplete las vibraciones son horizontales, mientras que en las líneas laterales las vibraciones son verticales. La línea central del triplete está polarizada planarmente, las líneas laterales también lo están, pero en un plano perpendicular. Cuando la luz se observa a lo largo de las

¹En 1853, Anders Jonas Ångström, (1814 – 1874) presentó en la Kungliga Vetenskapsakademien, su famoso trabajo *Optiska Undersökningar*, demostró que el uso de chispas eléctricas para generar una espectrografía hace aparecer en el espectro las líneas características correspondientes al metal con que está hecho el electrodo y afirmó algo muy importante, que los gases incandescentes emiten rayos luminosos de la misma longitud de onda de los rayos que pueden absorber.

²*Proc. Roy. Amst. Acad. Sei.*, vol. 6, p. 193

³ H. A. Lorentz, *Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern*. Leyden, 1895.

líneas de fuerza, la modificación del espectro es diferente. Al poco tiempo que Zeeman publicó su trabajo, el físico irlandés Thomas Preston (1860 - 1900), informó la producción de tripletes y dobletes bajo la acción de un campo magnético en la línea violeta 4678 del cadmio⁴ y en la línea azul del zinc 4680⁵. El desdoblamiento en dos líneas espectrales se conoce como “*Efecto Zeeman anómalo*”. Poco tiempo después, se comprobó que modificando las condiciones espectroscópicas operativas se pueden lograr más efectos anómalos que normales aun empleando la misma sustancia. No obstante, a pesar de haber transcurrido más de un siglo, en la bibliografía la distinción aún perdura.

En 1913, Arnold Sommerfeld le solicitó a Bohr una autorización para relacionar su modelo atómico con el efecto Zeeman.⁶ Para abordar tal relación, Sommerfeld se dio cuenta que era necesario encontrar una forma más general de cuantificar los sistemas mecánicos, que pudiera aplicarse a sistemas con más de un grado de libertad. En 1914 y 1915, sus trabajos sobre este problema produjeron una teoría relativista exitosa de la estructura fina de las líneas del espectro de hidrógeno,⁷ pero fue recién en 1916 que Sommerfeld, mediante un extenso trabajo⁸ encontró un camino hacia una teoría cuántica del efecto Zeeman que pudiese explicar la estructura electrónica de los átomos a través de sus espectros. Ese mismo año, Petrus Josephus Wilhelmus Debye (Peter Debye) complementó el trabajo de Sommerfeld⁹. No obstante, la teoría fallaba al correlacionar los espectros con la estructura electrónica de elementos con número atómico alto.

Alfred Landé (1888 – 1976), fue un ayudante de Sommerfeld en la Universidad de Munich a quien este envió a la de Göttingen para ayudar a David Hilbert, en la parte de Física. Allí, Landé trabó amistad con Max Born y comenzó a interiorizarse con la teoría de Bohr y sus derivaciones en la teoría atómica. Hombre de gran inventiva, usó la teoría de Gilbert Newton Lewis sobre la “regla del octeto” para establecer las fórmulas de compuestos químicos, para elaborar una teoría que en vez de considerar a las trayectorias de los electrones como coplanares, suponía que los electrones rotaban en todas las direcciones del espacio y que las interacciones entre los mismos tendían a orientarlos hacia los vértices de un cubo hasta completar un número de ocho electrones, de energía similar que es el número de vértices de un cubo. La correspondencia entre este tipo de estructuras electrónicas y los espectros atómicos, entusiasmaron a Sommerfeld quien escribió: “*La suposición de anillos planos, que hicimos en los primeros estadios de nuestras concepciones sobre la estructura atómica, fue ciertamente solo provisional. Mucho más atractiva es la concepción de cubos tachonados de electrones. Esperamos que Herr Landé tenga éxito, — o quizás ya lo haya*”

⁴ *Nature*, N° 1469, Vol. **57**, p. 173, 1898.

⁵ *Proc. Roy. Soc.* Jan. 20, 1898. *Nature*, **57**. 264, 1898.

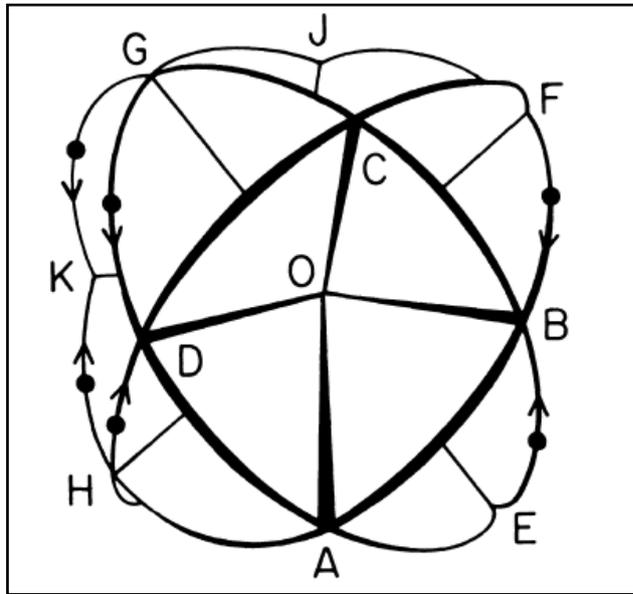
⁶ Sommerfeld a Bohr, 4 de septiembre de 1913. “Ud. aplicaría su modelo atómico al Efecto Zeeman? A mí me gustaría ocuparme de ese problema” Publicado por L. Rosenfeld (“N. Bohr, On the Constitution of Atoms and Molecules”, Copenhagen: Munksgaard, 1963, Note 11, p. LII).

⁷ Sommerfeld, A., “Zur Theorie der Balmerischen Serie,” *Bayer. Akad. d. Wiss., Munchen, Sitzungsber. math.-phys. Kl.* (1915), pp. 425-458, leído el 6 de dic. De 1915; “Die Feinstruktur der Wasserstoff- und der Wasserstoffähnlichen Linien,” *ibid.*, pp. 459 – 500, leído el 8 enero de 1916.

⁸ Sommerfeld, A., “Zur Quantentheorie der Spektrallinien”; *Ann. Phys.* (1916), 51: pp.1 – 94, 125 – 167.

⁹ Debye, P., “Quantenhypothese und Zeeman-Effekt”, *Phys. Z.*, 17:507; *Nachr. Akad. Wiss. Goett. math.-phys. Kl.* IIa, 1916:142.

logrado,— al demostrar que es dinámicamente posible...”¹⁰. Esta hipótesis también interesó a Debye, que había contribuido al modelo de Sommerfeld, a Bohr, quien calificó a la hipótesis como extraordinaria¹¹, a Born¹² y a otros físicos. Pero, cuando se trataba de átomos de elementos de número atómico alto, también fallaba.



Esquema de un átomo cúbico (*würfelatom*) de Landé.

En abril de 1921, Landé presentó un nuevo modelo, que se publicó dos meses más tarde¹³. En este trabajo, incorporó un factor, expresado por la letra *g*, — que se conoce como *factor g de Landé*,— que vincula a los tres números cuánticos totales del átomo.

$$g = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Donde, en términos modernos, *S* es el número cuántico total de espín y *L* el número cuántico total orbital y $J = S + L$.

Si al átomo se le aplica un campo magnético \vec{B} , la energía de interacción entre dicho campo y el momento magnético total del átomo será:

$$E = \vec{\mu}_T \cdot \vec{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$$

¹⁰ Sommerfeld A., "Schwebende Fragen der Atomphysik," *Phys. ZS.*, 21 (1920), 619-620; *Ges. Schr.*, 3, 496 – 497.

¹¹ Carta de Bohr a Landé del 26 de junio de 1919. (*Sources for History of Quantum Physics* 4.1.)

¹² Born presentó un trabajo sobre el modelo de átomos cúbicos ante la Sociedad Física alemana: "Über kubische Atommodelle," *Verh. d. Dtsch. Phys. Ges.*, 20 (1918), 230-239, recibido el 16 de diciembre de 1918.

¹³ Landé. A., "Über den anormalen Zeemaneffekt (Teil 1)," *ZS. f. Phys.* 5 (23 de junio de 1921). 231 – 241, recibido 1º de abril de 1921.

Expresión en la que μ_B es el llamado magnetón de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

A menudo, la relación anterior se expresa como la energía de interacción entre el campo magnético externo y el momento magnético total del átomo (M_J)

$$E = g\mu_B M_J |\vec{B}|$$

La innovación de Landé, permitió establecer una correspondencia entre las líneas espectrales y las estructuras electrónicas hasta esa época conocidas. Se produjo lo que Thomas Kuhn hubiese llamado “período de ciencia normal”. Pero al cabo de unos años, se desarrolló una nueva Mecánica cuántica, basada sobre postulados, algunos de los cuales estaban en aparente contradicción con los de la Mecánica clásica, con lo que la Espectroscopía, pasó a ser sólo una herramienta más de ayuda a la investigación.

4 – 8.1.-Números cuánticos de spin.

El perfeccionamiento de la espectrografía atómica ha suministrado la evidencia de que muchas líneas espectrales, en realidad, están formadas por líneas separadas, aunque muy próximas entre sí. Esto se conoce como *estructura fina*. Así, el color amarillo que le confiere el sodio a la llama corresponde a una radiación electromagnética que inicialmente se creyó que tenía una sola longitud de onda, (cuya línea en el espectro es llamada *línea D*) pero que el desarrollo de instrumental más preciso permitió establecer que se trata de dos líneas muy próximas cuyas longitudes de onda son 5896 Å y 5890 Å

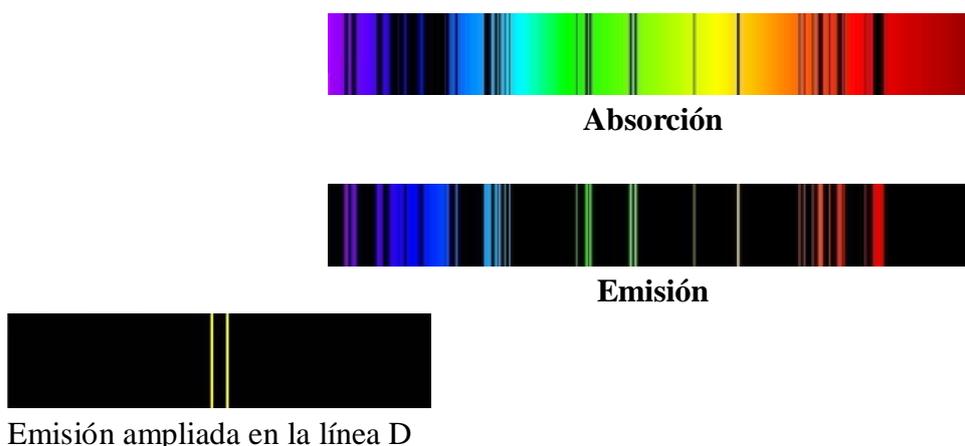


Figura 4 – 3.- Espectros de absorción y de emisión del sodio.

Además,acabamos de comentar que los espectros de los átomos presentan características adicionales cuando se interpone un campo magnético.

Si se colocan átomos de hidrógeno en un campo magnético de densidad del flujo B , la energía potencial magnética de cada átomo estará dada por

$$V_m = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B \quad (4-80)$$

El número cuántico m_ℓ puede tomar $2\ell + 1$ valores, de modo que cuando el átomo se encuentra en un campo magnético su estado cuántico se desdobra en $2\ell + 1$ estados cuyas energías difieren en $(e\hbar/2m)B$. Como, de acuerdo con la regla de selección, las variaciones de m_ℓ están limitadas a $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$, una línea espectral dada que se produzca en la transición entre dos estados de diferente valor de ℓ , se escinde en solamente tres componentes. Esto se corresponde con el *Efecto Zeeman normal*. Esas componentes tienen frecuencias

$$\nu_1 = \nu_0 - \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{e}{4\pi m} B$$

$$\nu_1 = \nu_0$$

$$\nu_1 = \nu_0 + \frac{e\hbar}{2m} \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{e}{4\pi m} B$$

En muchos casos, en vez de aparecer en el espectro tres componentes, suelen aparecer, debido al desdoblamiento, cuatro, seis o siete líneas. Como ya hemos visto, ese desdoblamiento se conoce como *efecto Zeeman anómalo*.

En un intento para explicar la estructura fina de las líneas espectrales y el efecto Zeeman anómalo, en 1925, George Eugene Uhlenbeck y Samuel Abraham Goudsmit propusieron que el electrón posee un momento angular intrínseco que es independiente del momento angular orbital que tiene debido a su movimiento respecto del núcleo. Asociado a ese momento angular intrínseco, el electrón posee un momento magnético que se evidencia cuando el átomo se encuentra en un campo magnético. Uhlenbeck y Goudsmit supusieron que el electrón se comporta como una esfera cargada girando sobre su propio eje, lo que generaría un momento magnético μ_s adicional al correspondiente al giro del electrón alrededor del núcleo. De allí el nombre de *spin* asignado a ese efecto. El desarrollo de la Mecánica Cuántica producido a partir de 1926, desvirtuó completamente esa visión mecánico-clásica del comportamiento del electrón. Si el Principio de incertidumbre impide conocer con exactitud la posición de un electrón en movimiento, menos se podría establecer la posición del eje del electrón respecto de un campo externo y el sentido de giro alrededor de ese eje. El momento angular intrínseco del electrón (y de otras entidades) es real, pero no existe un modelo de la Física Clásica que pueda representar su origen de manera aceptable.

En 1928, Paul Adrien Maurice Dirac (1902 – 1984) desarrolló una forma relativista de mecánica cuántica que condujo a la conclusión de que para un electrón hay dos componentes posibles de momento angular de espín. El vector de momento angular de espín S es exactamente

análogo al momento angular orbital L y está cuantizado de manera similar. La magnitud del vector S es

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (4-81)$$

donde el número cuántico s solo puede tener el valor $+1/2$. La componente S_z del momento angular de espín a lo largo del eje z está cuantizado de manera similar a L_z

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (4-82)$$

pero el número cuántico de espín m_s , sólo puede tener los valores $+1/2$ y $-1/2$.

De esta manera, el espín del electrón es un cuarto grado de libertad que tiene esa partícula. En el mundo microscópico, además de las coordenadas x , y , z , hay que indicar también el espín ya que las funciones de onda dependen de las coordenadas espaciales, del espín y del tiempo.

Todas las partículas atómicas y subatómicas tienen un cierto número de espín que puede ser entero (0, 1, 2, ...) o fraccionario. Aquellas partículas que tienen número cuántico de espín entero se llaman *bosones* (pues obedecen a la estadística de Bose - Einstein) y las que tienen número de espín fraccionario se llaman *fermiones* (pues responden a la estadística de Fermi - Dirac).

4 – 9.- El principio de exclusión de Pauli.

Sólo se ha obtenido una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno: un sólo electrón moviéndose en el campo generado por una carga positiva. En el caso de los átomos polielectrónicos los distintos métodos aproximados tienen que tomar en cuenta los cuatro números cuánticos del electrón n , l , m_l y m_s . Una regla importante gobierna los números cuánticos permitidos a los electrones de un átomo. Esta regla es el llamado *principio de exclusión* enunciado por Wolfgang Pauli en forma restringida en 1924 y luego en forma más general, lo que le confiere el carácter de *postulado* de la mecánica cuántica.

El enunciado más restringido del principio de exclusión establece que



W. Pauli (1900 – 1958)

“En un átomo no pueden existir dos electrones con el mismo estado cuántico”

En el tratamiento de la estructura electrónica por la aproximación del campo central, cada electrón es asignado a un orbital especificado por sus cuatro números cuánticos. De acuerdo con el principio de exclusión, dos electrones en el mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos.

Consideremos dos electrones A y B en un átomo. Cada electrón puede ser indicado por un grupo de tres coordenadas espaciales (x, y, z) y una coordenada de espín la cual puede tener valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Supongamos que se intercambian las coordenadas espaciales y de espín de ambos electrones. Si bien los electrones son indistinguibles, cuando se produce un intercambio de esta índole podría ocurrir alguna de estas dos cosas:

- La función de onda Ψ del sistema sigue siendo la misma ($\Psi \rightarrow \Psi$)
- La función de onda Ψ del sistema cambia de signo ($\Psi \rightarrow -\Psi$)

En el primer caso, se dice que la función Ψ es *simétrica* para el intercambio. En el segundo caso, la función Ψ es *antisimétrica* para el intercambio

La función de onda total para un electrón puede escribirse como el producto de dos funciones: una dependiente del espín (σ) y la otra de las coordenadas (ϕ).

$$\Psi = \phi(x, y, z)\sigma$$

El enunciado del Principio de exclusión de Pauli (independiente de la aproximación al campo central y válido para fermiones en general) es el siguiente

Una función de onda para un sistema de electrones ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de electrones.

Si sólo hay intercambio de coordenadas

$$\phi \rightarrow -\phi, \sigma \rightarrow \sigma$$

Si sólo hay intercambio de espín

$$\phi \rightarrow \phi, \sigma \rightarrow -\sigma$$

De modo que siempre se cumpla

$$\Psi \rightarrow -\Psi$$

Dicho de otra manera: dos electrones con el mismo espín¹ tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional

¹Por "el mismo" espín, se entiende el mismo valor de m_s . El principio de exclusión de Pauli "obliga" a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro; por ello se habla a menudo de una *repulsión de Pauli* entre los electrones. Esta "repulsión" no es una fuerza física real, sino un reflejo del hecho de que las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas con respecto al intercambio.

El enunciado restringido de Pauli (en términos de números cuánticos) es un caso especial del caso general. Imaginemos dos electrones (1) y (2) en estados especificados por $n_1, \ell_1, m_{\ell 1}$ y m_{s1} y $n_2, \ell_2, m_{\ell 2}$ y m_{s2} . Una función antisimétrica sería

$$\Psi = \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(1) \Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(2) - \Psi_{n_1, \ell_1, m_{\ell 1}, m_{s1}}(2) \Psi_{n_2, \ell_2, m_{\ell 2}, m_{s2}}(1)$$

Si se intercambian (1) y (2), es necesario que $\Psi \rightarrow -\Psi$. Supongamos, sin embargo, que los cuatro números cuánticos fueran los mismos para los dos electrones. Entonces $\Psi = 0$, esto es, no puede existir tal estado.

Pauli también demostró que, de acuerdo con la teoría relativista del campo cuántico, las funciones de onda que describen el comportamiento de fermiones son antisimétricas; mientras que las funciones de onda de bosones son simétricas. Sobre esta base, el Principio de exclusión se puede generalizar:

Una función de onda para un sistema de fermiones idénticos ha de ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales y de espín de todo par de ellos.

El requisito de simetría o antisimetría de las funciones de onda también se aplica a los sistemas que contienen dos o más partículas compuestas idénticas. Así, por ejemplo, una molécula de $^{16}\text{O}_2$ tiene 8 protones y 8 neutrones en cada núcleo. Tanto el protón como el neutrón son fermiones con espín $1/2$. Por lo tanto, el intercambio de dos núcleos de ^{16}O supone el intercambio de 16 fermiones, y lleva consigo la multiplicación de la función de onda molecular por $(-1)^{16} = 1$. De manera que la función de onda del oxígeno molecular $^{16}\text{O}_2$ debe ser simétrica con respecto al intercambio de las coordenadas nucleares.

Al analizar el intercambio completo de dos partículas compuestas idénticas, que contienen j bosones idénticos y k fermiones idénticos, la función de onda se multiplica por $(+1)^j \times (-1)^k = (-1)^k$. Una partícula compuesta es, pues, un fermión si contiene un número impar de fermiones, o un bosón si no es así.

Ejemplo

4.5. El Li natural es una mezcla formada por 92,5% de ^7Li y 7,5% de ^6Li . En el núcleo de ^6Li hay 6 fermiones (3 protones y 3 neutrones) y fuera del núcleo hay 3 electrones. Por lo tanto, el ^6Li es un fermión. En cambio, el ^7Li tiene 3 protones 4 neutrones y 3 electrones, y es un bosón.

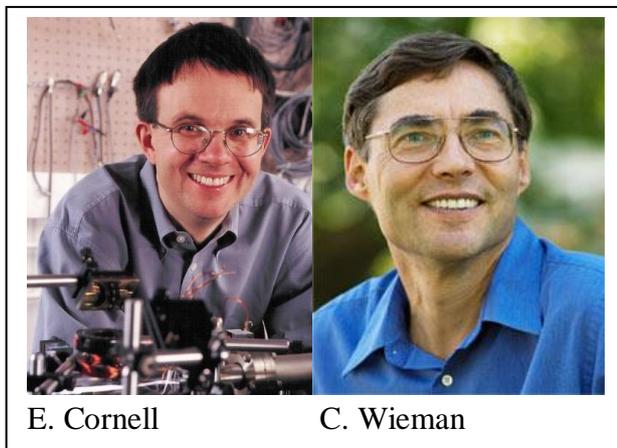
Cuando se usa el principio variacional para obtener funciones de onda electrónicas aproximadas de átomos y moléculas, el requisito de que la función variacional de prueba se comporte bien incluye que sea antisimétrica.

El principio de exclusión de Pauli es de gran importancia en el estudio de las configuraciones electrónicas y nucleares de átomos polielectrónicos e incluso moléculas.

El Principio de exclusión de Pauli *sólo es aplicable a fermiones*. Los bosones requieren una función de onda simétrica con respecto al intercambio y no hay restricción alguna en el número de bosones que pueden ocupar un estado dado.

En 1925, Einstein demostró que para un gas ideal cuyas partículas sean bosones no interactuantes, existe una temperatura muy baja T_c (llamada temperatura de condensación) por encima de la cual la fracción f de bosones que hay en el estado fundamental es despreciable. Por debajo de ella, sin embargo, f se hace significativa, y tiende a 1 a medida que la temperatura absoluta T tiende a 0. La ecuación que permite calcular f para un sistema de bosones no interactuantes en una caja cúbica es $f = 1 - (T/T_c)^{3/2}$ para $T < T_c$.² El fenómeno en el que una fracción significativa de bosones cae al estado fundamental, se denomina *condensación de Bose-Einstein*. La condensación de Bose-Einstein fue importante para determinar las propiedades del ^4He líquido — cuyos átomos son bosones — que a temperaturas por debajo de los 3 K es superfluido y en el cual, las interacciones interatómicas en el líquido dificultaban el análisis teórico de sus variables de estado.

En 1995, los físicos Eric Cornell y Carl Wieman consiguieron producir la condensación de Bose-Einstein en un gas³. Usaron un gas de átomos de ^{87}Rb . Un átomo de ^{87}Rb tiene 87 nucleones y 37 electrones. Con un número par (124) de fermiones, el átomo de ^{87}Rb es un bosón. Usando una combinación de luz láser y la aplicación de un campo magnético no homogéneo y radiación de radiofrecuencias, se consiguió enfriar una muestra de 10^4 átomos de ^{87}Rb a una temperatura de 10^{-7}K , condensándose así una fracción sustancial de átomos en el estado fundamental. La radiación de radiofrecuencia se utilizó para eliminar la mayoría de los átomos que estaban en los estados excitados, dejando un condensado de 2000 átomos, prácticamente todos ellos en el estado fundamental. En este experimento, cada átomo de Rb tenía una energía potencial dada por una función $U(x, y, z)$ producida por la interacción del momento magnético de espín total del átomo y el campo magnético aplicado. El campo magnético inhomogéneo aplicado, tenía una intensidad tal que la energía potencial generada sobre los átomos era equivalente a la de un oscilador armónico tridimensional más una constante, de modo que los átomos de Rb en el condensado se comportaban como si se encontrasen en el estado basal de este oscilador armónico.



E. Cornell

C. Wieman

² Ver los detalles en *McQuarrie*(1973), Sección 10-4.

³[*Physics Today*, Agosto 1995, pág. 17; C.E. Wieman, *Am. J. Phys.*, **64**, 847 (1996)]. También en 1995, Wolfgang Ketterle, del MIT, logró un condensado de átomos de sodio. Los tres compartieron el Premio Nobel de Física 2001.

Problema:

4.6. Cuántos electrones pueden ocupar las siguientes subcapas: (a) 1s; (b) 3p; (c) 3d y (d) 6g.

Solución:

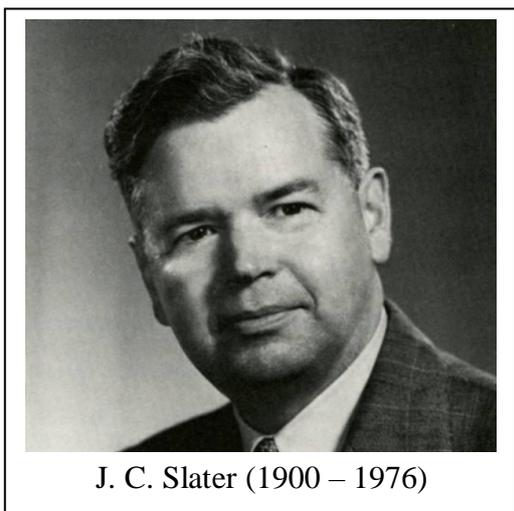
Para un dado valor del número cuántico azimutal ℓ hay $2\ell + 1$ valores posibles del número cuántico magnético m_ℓ y, por lo tanto, hay $2\ell + 1$ orbitales. Como para cada orbital pueden existir hasta 2 electrones (a condición de que sus espines sean opuestos), la ocupación máxima será $2(2\ell + 1)$. Por lo tanto

		ℓ	$2(2\ell + 1)$
(a)	1s	0	2
(b)	3p	1	6
(c)	3d	2	10
(d)	6g	4	18

4 – 10.- Determinantes de Slater.

En 1929, John Clark Slater señaló que la función de onda antisimétrica para un sistema de N electrones podía escribirse con más comodidad como un determinante

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_a(1) & \Psi_a(2) & \dots & \Psi_a(N) \\ \Psi_b(1) & \Psi_b(2) & \dots & \Psi_b(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(N) \end{vmatrix} \quad (15 -$$



83)

Los subíndices de las funciones Ψ pueden indicar los cuatro números cuánticos que especifican un orbital. Si permutamos dos filas cualesquiera, cambia el signo del determinante. Lo que está de acuerdo con el requisito de la asimetría. Si un grupo de cuatro números cuánticos llegara a ser el mismo, por ejemplo, $a = b$, entonces dos filas serían iguales y el determinante se anularía.

Por ejemplo, para el átomo de helio la función de onda de orden cero para el estado fundamental es $1s(1)1s(2)$. Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar esta función espacial por una función propia de espín. Analicemos las funciones propias de espín que son posibles para los dos electrones. Para indicar que un electrón tiene una cierta orientación (arbitraria) hacia

“arriba” se suele utilizar el prefijo griego α mientras que para indicar que un electrón tiene la orientación opuesta (hacia “abajo”) se emplea el prefijo griego β . Así una expresión del tipo $\alpha(1)$ indica que el electrón 1 tiene espín hacia “arriba” o una expresión $\beta(2)$ indica que el electrón 2 tiene espín hacia “abajo”. Dado que cada electrón tiene dos posibles estados de espín, para el átomo de helio en el estado considerado tenemos, en principio, las cuatro funciones de espín posibles siguientes:

$$\alpha(1) \alpha(2) \quad \beta(1) \beta(2) \quad \alpha(1) \beta(2) \quad \alpha(2) \beta(1)$$

Las funciones tercera y cuarta presentan un problema: implican distinguir cuál de los electrones tiene espín hacia “arriba” y cual hacia “abajo” lo que es imposible ya que ambos electrones son idénticos, lo que los hace indistinguibles. Es por ello que en lugar de emplear dichas funciones se emplean funciones de espín que son combinaciones lineales normalizadas de ambas del tipo

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) \pm \alpha(2) \beta(1)]$$

De esta manera se tienen las cuatro funciones propias de espín normalizadas para los dos electrones del helio en su estado fundamental

$$\alpha(1) \alpha(2),$$

$$\beta(1) \beta(2),$$

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)]$$

$$2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)]$$

Las tres primeras son simétricas mientras que la cuarta es antisimétrica.

Corresponde ahora incluir el espín en las funciones de onda del estado fundamental del helio. La función *espacial* $1s(1) 1s(2)$ es simétrica respecto del intercambio. Pero como el principio de Pauli establece que la función de onda *total*, que incluya el espín, debe ser antisimétrica respecto del intercambio de los dos electrones, debe multiplicarse la función espacial simétrica $1s(1) 1s(2)$ por una función de espín antisimétrica. Como solo hay una función de espín antisimétrica, la función de onda del estado fundamental de orden cero para el átomo de helio que incluye el espín es

$$\Psi^{(0)} = 1s(1) 1s(2) 2^{-1/2} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)] \quad (4 - 84)$$

Como la configuración del estado fundamental $(1s)^2$ del helio incluye los orbitales-espín $1s\alpha$ y $1s\beta$, el determinante de Slater puede escribirse

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (4 - 85)$$

cuyo desarrollo nos muestra que es equivalente a la (4 – 84)

A menudo se emplea una notación abreviada para escribir los determinantes de Slater. En lugar de escribir α y β para las funciones de espín, se suele poner una barra sobre la función espacial para indicar la función de espín β mientras que la función espacial sin barra indica que el factor de espín es α .

Con esta notación abreviada el determinante (4 – 85) toma la forma

$$\Psi_{He}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\bar{s}(1) \\ 1s(2) & 1\bar{s}(2) \end{vmatrix}$$

Como el determinante queda indicado por la diagonal principal, la notación se simplifica aún más escribiendo los orbitales con su configuración de espín de la diagonal principal entre barras. Para el caso del helio se escribe

$$\Psi_{He}^{(0)} = |1s(1) \ 1\bar{s}(2)|$$

Para el átomo de litio la función se puede escribir

$$\Psi_{Li}^{(0)} = |1s \ 1\bar{s} \ 2s|$$

Debemos remarcar que las funciones Ψ_i del determinante de Slater (4 – 83) dependen solamente de una coordenada electrónica (o sea de las coordenadas correspondientes a una sola partícula, el electrón) y se denominan *espín – orbitales*. Estos espín–orbitales, dependen de las tres coordenadas espaciales y una coordenada de espín correspondiente a un electrón. Cuando no se incluye el espín estas coordenadas se llaman *orbitales*.

Problema:

4.7. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el Be en su configuración $1s^2 2s^2$

Solución:

La configuración puede escribirse

$$\text{Be: } 1s^2 2s^2 = 1s \ 1\bar{s} \ 2s \ 2\bar{s}$$

Para un sistema de n electrones debe construirse un determinante de $n \times n$ con un factor de normalización $(n!)^{-1/2}$

Como el berilio tiene $n = 4$ electrones

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(2) & 1s(3) & 1s(4) \\ 1\bar{s}(1) & 1\bar{s}(2) & 1\bar{s}(3) & 1\bar{s}(4) \\ 2s(1) & 2s(2) & 2s(3) & 2s(4) \\ 2\bar{s}(1) & 2\bar{s}(2) & 2\bar{s}(3) & 2\bar{s}(4) \end{vmatrix}$$

4 – 11.- Acoplamiento $L - S$ en átomos polielectrónicos.

En general, hay diversas posibilidades de asignar electrones a varios orbitales, particularmente cuando se trata de un conjunto de orbitales degenerados. Los orbitales podrían considerarse como “cajas”. Cada orbital estaría conformado por dos “cajas” correspondientes a los dos valores diferentes del espín electrónico. Esta es otra manera de decir que cada orbital puede “contener” dos electrones en tanto que los valores de sus momentos magnéticos de espín (m_s) sean diferentes. De esta manera cada “caja” viene descrita por dos números cuánticos; m_l y m_s . El problema de disponer n electrones en un conjunto de r orbitales degenerados, es equivalente al de plantear cuántas maneras diferentes son posibles para disponer n objetos indistinguibles entre j cajas, donde j podría ser igual a $2r$. La solución viene dada por la expresión:

$$\text{Número de maneras} = \frac{j!}{n! \times (j-n)!}$$

Ejemplo:

4.8. Hay 15 maneras diferentes de ubicar dos electrones en orbitales p ya que $j = 6$ y $n = 2$ de modo que $6!/(2! \times 4!) = (6 \times 5)/2 = 15$

Problema:

4.9. ¿Cuántas maneras habrá de ubicar 6 electrones en un conjunto de orbitales f ?

Solución:

Como hay 7 orbitales f para cada valor de n y en cada orbital puede haber dos electrones, el problema se reduce a establecer de cuantas maneras pueden ordenarse 6 elementos idénticos en 14 posiciones equivalentes. Por consiguiente

$$\text{Número de maneras} = \frac{14!}{6! \times (14-6)!} = 3003$$

Recordamos que, para el hidrógeno, todos los orbitales con el mismo valor de n tienen la misma energía. Pero esto es sólo válido para el hidrógeno y los hidrogenoides. En átomos polielectrónicos, los orbitales con el mismo valor de n pueden tener energías diferentes. ¿Cómo podemos decidir cuál (o cuáles) de esas disposiciones corresponden al estado de menor energía? Para ello debemos analizar cómo se acoplan entre sí los momentos angulares orbitales de los distintos electrones para producir un momento angular total. El proceso se repite para los momentos angulares de espín. La disposición que da la menor energía será aquella para la cual el momento angular de espín tenga el valor más alto y dentro de ese grupo la que tenga el mayor momento angular orbital total. Esta disposición será consistente con el principio de exclusión de Pauli y lleva a establecer lo que se conoce como la regla de máxima multiplicidad de Hund.

El proceso es muy directo cuando interesa sólo la distribución electrónica que corresponde al estado de menor energía, es decir, el estado fundamental.

Ejemplo:

4.10. Si consideramos las distintas distribuciones posibles para 3 electrones en un conjunto de orbitales d . Como hay 5 orbitales d para cada nivel de energía, y cada uno de ellos admite dos electrones, habrá $10!/(3! \times 7!) = 120$ distribuciones diferentes. ¿Cuál de ellas corresponde al estado de menor energía?

Para ello le asignamos a cada orbital un valor de m_l los representamos

$$m_l \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

El valor del espín total S surgirá de aquella combinación de números cuánticos individuales m_s que tenga el valor máximo. Como m_s puede tomar valores $1/2$ o $-1/2$, elegimos los tres valores positivos, de modo que $S = 3/2$. El valor total de L , se obtiene de sumar los valores individuales de m_l que nos dan el valor más alto, consistentes con que todos los electrones tengan el mismo espín. Esto se cumple ubicando un electrón en el orbital para el cual $m_l=2$ otro en el orbital para el cual $m_l=1$ y el tercero en el orbital para el cual $m_l=0$.

X XX

$$m_l \quad 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2$$

Por lo tanto, L es igual a 3. Esta disposición de menor energía tiene $S = 3/2$ y $L = 3$. Cuando S es $3/2$, la proyección de S sobre el eje z puede ser $3/2, 1/2, -1/2$ o $3/2$. Esto es, hay 4 valores posibles para M_s . En general, el número de valores posibles para M_s es $2S+1$. Análogamente, cuando $L = 3$ hay $2L+1$ valores posibles para M_l , la proyección de L sobre el eje z . En nuestro caso, para 3 electrones en orbitales d, habrá $2 \times 3 + 1 = 7$ valores posibles para M_l . El número total de disposiciones que contribuyen al estado de menor energía se obtiene multiplicando el número total de valores de M_s por el número total de valores de M_l en este caso

$$(2L+1) \times (2S+1) = 7 \times 4 = 28$$

Ese estado se describe mediante en símbolo

$${}^{2S+1}\mathbf{L}$$

En esta notación el valor $2S + 1$ se coloca como superíndice a la izquierda y, siguiendo la notación espectrográfica, el valor de L se representa mediante una letra. Esas letras son

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>letra</i>	S	P	D	F	G	H	I	J	K

De esta manera, el estado fundamental de nuestro sistema se representa mediante el símbolo ${}^4\mathbf{F}$

Problema:

4.11. ¿Qué información suministra el símbolo ${}^1\mathbf{D}_2$ acerca del momento angular de un átomo?

Solución:

La letra D indica que $L = 2$. El superíndice 1 es el valor de $2S + 1$, o sea que $S = 0$ y el subíndice 2 es el valor de J . Por lo tanto, $L = 2 \quad S = 0 \quad J = 2$

En el caso que comentamos en el ejemplo anterior, 3 electrones en orbitales d (o d^3), hay 120 maneras de disponer esos 3 electrones en los 5 orbitales d. Hemos visto que 28 de ellos contribuyen al estado fundamental y, por lo tanto, todas estas configuraciones tienen que tener energía similar. ¿Qué ocurre con el resto? Esas distribuciones corresponden a diversos estados excitados.

Lo que hemos visto hasta aquí, se llama esquema de acoplamiento, en particular hemos realizado el llamado *acoplamiento L-S* o de *Russell -Saunders*. Este esquema se usa para muchos elementos, especialmente para los elementos con $Z \leq 40$, pero no es estrictamente correcto para elementos de números atómicos altos. Hemos acoplado momentos orbitales con momentos orbitales y momentos

de espín con momentos de espín. Dado que ambos son momentos angulares, podemos considerar acoplarlos juntos en un llamado “acoplamiento espín – órbita”. Esto se hace mediante el acoplamiento de \mathbf{L} con \mathbf{S} .

El momento angular electrónico total de un átomo (\vec{J}) es el vector suma de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos totales $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. El operador \hat{J} para el momento angular electrónico total conmuta con el hamiltoniano del átomo, de manera que se puede caracterizar un estado atómico mediante un nuevo número cuántico J . El acoplamiento es tal que los valores de J varían desde $L + S, L + S - 1, \dots$ hasta $|L - S|$

En el ejemplo que estamos usando, los valores posibles de J serían $9/2, 7/2, 5/2, 3/2$. Esos estados se designan mediante la expresión general

$$^{2S+1}L_J$$

El valor particular de esta expresión para un estado electrónico dado, se conoce como “símbolo de término” (*term symbol*, en inglés).

La cantidad $2S + 1$ se llama *multiplicidad de espín electrónico* o, simplemente, *multiplicidad*. Si $L \geq S$ la multiplicidad de espín da el número de niveles que se originan en un término dado. Para $L < S$ los valores de J van desde $S + L$ hasta $S - L$ y son, en total, $2L + 1$. Cuando los valores de $2S + 1$ son 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., se usan las palabras singlete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete, ... para designar la multiplicidad de espín. El símbolo 3P_1 se lee “triplete P uno”

Volviendo a nuestro ejemplo, los estados son $^4F_{9/2}, ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}$ y $^4F_{3/2}$. La degeneración de cada estado escrita de esta manera es $2J + 1$. Estos estados tienen energías ligeramente diferentes. El cálculo combinatorio permite demostrar que los cuatro estados 4F tienen degeneraciones 10, 8, 6 y 4, esto es, las 28 configuraciones mencionadas anteriormente.

Para números atómicos bajos las diferencias de energías entre estados con el mismo valor de $2S + 1$, es decir, con la misma multiplicidad, se pueden omitir. Pero esa diferencia entre ellos aumenta a medida que aumenta el número atómico. Para la mayoría de los propósitos, cuando se analizan los elementos de la primera serie de transición se suele ignorar la parte J del acoplamiento y se escribe el estado basal como 4F . Estudios más detallados concluyen que si el conjunto de orbitales tiene menos de la mitad de los electrones posibles, el menor valor de J da la menor energía y si el número de electrones es más de la mitad de los que pueden admitir los orbitales, la menor energía corresponde al mayor valor de J . En nuestro ejemplo, el estado fundamental para el caso d^3 sería aquel para el cual $^4F_{3/2}$

Problemas:

4.12. Un grupo de términos relacionados tienen el símbolo de término común 2P

a) ¿Cuáles son los símbolos completos para este multiplete?

b) En ausencia de campos magnéticos, ¿Cuántos niveles de energía existen para este multiplete?

Solución:

$$\begin{aligned} \text{a) } s &= 1/2 \\ 2s + 1 &= S = 2 \end{aligned}$$

$$J = 1/2, 3/2$$

$${}^2P_{1/2} \text{ y } {}^2P_{3/2}$$

b) Para este multiplete existen 2 niveles de energía

4.13. Establezca el símbolo para el estado basal de cada uno de los siguientes átomos

- a) Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s$)
 b) P ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$)
 c) Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$)
 d) Ti ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$)

Solución:

$$\begin{aligned} \text{a) } S &= 1/2 \\ 2S+1 &= 2 \\ L &= 0 \\ J &= 1/2 \\ {}^2S_{1/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } S &= 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2 \\ 2S+1 &= 4 \\ L &= 1 + 0 - 1 = 0 \\ J &= 3/2 \\ {}^4S_{3/2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } S &= 0 \\ 2S+1 &= 1 \\ L &= +2 + 0 - 2 = 0 \\ J &= 0 \\ {}^1S_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d) } S &= 1/2 + 1/2 = 1 \\ 2S+1 &= 3 \end{aligned}$$

$$L = 2 + 1 = 3$$

$$J = 2$$

$3F_2$

En el acoplamiento de Russell – Saunders se supone que cada electrón en un átomo tiene números cuánticos propios. Pero, en rigor, no es correcto que en un átomo polieletrónico cada electrón tenga números cuánticos propios.

Dada la configuración electrónica de un átomo, habrá un conjunto de estados cuánticos cada uno de ellos caracterizado por L, S y J . J recibe también el nombre de *interacción espín - órbita (SO)*. Debemos destacar que la fuerza de esta interacción es mucho menor que la interacción electrostática electrón - núcleo.

Teniendo en cuenta la interacción espín – órbita, el hamiltoniano para un sistema de n electrones es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \hat{H}_{so}$$

donde el primer término del segundo miembro se refiere a la interacción electrón - núcleo, el segundo término se refiere a las interacciones electrón - electrón y el tercero a la interacción espín - órbita. El valor medio de \hat{H}_{so} es una función de L, S y J .

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle = f(J, L, S)$$

La interacción espín - órbita es la responsable del desdoblamiento de las rayas en la estructura fina del espectro, dando dobletes, tripletes o multipletes. Así, por ejemplo, en el espectro del sodio el doblete correspondiente a las rayas de 5890 Å y 5896 Å se debe al efecto del \hat{H}_{so}

Existe otra manera de estimar la relación entre las rayas espectrales y el acoplamiento espín órbita de los electrones. Es el llamado *acoplamiento j-j de electrones equivalentes* o, simplemente *acoplamiento j-j*. En él se acoplan los valores de m_l, m_s de cada electrón individual para dar el valor correspondiente de j_i . Luego, todos los valores de los j_i se acoplan para dar el valor de J . Este método se usa en los cálculos de Mecánica Cuántica relativista y da mejores resultados que el acoplamiento $L - S$ cuando $Z > 40$.

La mayor parte de los núcleos atómicos también poseen espín, pero sus momentos magnéticos son muchísimos menores que los que corresponden a los espines de los electrones. Esto se debe a que la masa del protón es casi 2000 veces mayor que la del electrón. Por esta razón, los campos magnéticos nucleares son muy débiles.

Los campos magnéticos nucleares producen una estructura fina en las líneas espectrales y separan aún más los niveles de energía atómicos. La separación de las líneas espectrales que

generan los núcleos y los electrones depende de las orientaciones relativas entre los momentos magnéticos nucleares y los electrónicos, lo cual implica diferentes energías de interacción. El patrón de niveles de energía que se obtiene, y las líneas espectrales correspondientes, se llama *estructura hiperfina*.

4 – 12.- Regla de Hund (Máxima multiplicidad).

En 1927, Friedrich Hund propuso una regla para determinar el estado de menor energía entre los diversos términos que surgen de una configuración electrónica.

- 1) El estado de mayor valor de S es el estado de menor energía. La energía aumenta a medida que S disminuye.
- 2) Para estados con el mismo valor de S , el estado con mayor valor de L es el que tiene el menor valor de energía.
- 3) Para estados con los mismos valores de S y L si la subcapa tiene menos de la mitad del número máximo de electrones, el estado con menor valor de J es el de energía más baja.

Con algunas excepciones, esta regla es válida para las configuraciones de los estados basales de los átomos, pero no necesariamente se cumple para estados excitados.

Como en un estado degenerado la máxima multiplicidad se alcanza cuando en cada uno de esos orbitales hay un electrón con $m_s = 1/2$, la regla de Hund se suele expresar:

La distribución más estable de electrones en los subniveles es aquella que tenga mayor número de espines paralelos ($+1/2$)

Problema:

4.14. La configuración electrónica del catión Ni^{2+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$; ¿Cuáles son los valores posibles del número cuántico total de espín S ? ¿Cuál es valor máximo de L ? ¿Cómo se simboliza ese estado?

Solución:

La configuración electrónica del catión Ni^{2+} se puede abreviar $[\text{Ar}] 3d^8$. Todas las subcapas, excepto la 3d están completas, es decir tienen todos sus electrones apareados, y por lo tanto no tienen espín neto. Aplicando la Regla de Hund a los electrones 3d se encuentra hay sólo dos electrones desapareados, que podemos representar



Los electrones apareados del subnivel 3d no contribuyen al espín total, por lo que solo debemos considerar los espines de los electrones célibes $m_{s1} = 1/2$ y $m_{s2} = 1/2$. Para adjudicar los valores de S debemos partir de

$$S = (m_{s1} + m_{s2}), \dots, (m_{s1} - m_{s2}). \text{ Luego } S = 1, 0$$

Consideramos que hay dos electrones en el orbital para el cual $m_\ell = 2$, dos electrones en el orbital para el cual $m_\ell = 1$, dos electrones en el orbital para el cual $m_\ell = 0$, un electrón en el orbital para el cual $m_\ell = -1$ y un electrón en el orbital para el cual $m_\ell = -2$. Por lo tanto el valor total de L será $4 + 2 + 0 - 1 - 2 = 3$

En este ejemplo los dos espines de los electrones célibes son $1/2$. Por lo tanto, $S = 1$ y

$$J = L + S = 4.$$

El símbolo para este estado será: 3F_4

4 – 13.- Regla del Aufbau.

Imaginemos un experimento hipotético en el cual tenemos un núcleo con Z protones y N neutrones y, mediante algún artificio, le agregamos uno a uno Z electrones hasta obtener un átomo neutro. Como es un principio aceptado que todo sistema tiende espontáneamente hacia el estado de menor energía compatible con las condiciones limitantes, a medida que los vamos agregando, los electrones tienden a adquirir la configuración que haga mínima la energía del átomo. En ese proceso, el primer electrón ocuparía el nivel energético $1s$. El segundo electrón ocuparía también ese nivel a condición que su espín sea opuesto al que tiene el primer electrón tal como lo establece el Principio de exclusión de Pauli. Colmada la capacidad del nivel energético para el cual $n = 1$, el electrón siguiente ocuparía el nivel $2s$, el cuarto, también, pero con espín opuesto. Hay 3 orbitales $2p$ degenerados. La regla de Hund nos dice que el estado de menor energía es el que corresponde al mayor valor de S , por lo tanto, los primeros 3 electrones que incorporemos ocuparán cada uno de ellos un orbital $2p$ distinto y todos tendrán $m_s = 1/2$. Una vez que están todos los orbitales “ocupados”, cada uno por un electrón, los siguientes 3 electrones se irán apareando con espín $-1/2$.

La evidencia experimental corrobora la regla de Hund. El oxígeno ($Z = 8$) tiene 8 electrones, cuya configuración podemos escribir $1s^2 2s^2 2p^4$. Si los cuatro electrones $2p$ estuvieran apareados en dos orbitales, el momento magnético de espín del átomo sería nulo. Sin embargo, los átomos de oxígeno tienen comportamiento paramagnético lo que revela que, aún en el estado fundamental, tienen electrones desapareados. Esto se explica sobre la base de la regla de Hund asignando la siguiente configuración: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ con los espines $+1/2$ en los orbitales $2p_y$ y $2p_z$

4 – 14.- Configuración electrónica y Tabla Periódica.

Entre fines de la década de 1920 y principios de la década siguiente, los métodos aproximados para establecer configuraciones electrónicas permitieron correlacionar estas configuraciones con el ordenamiento empírico de los elementos según sus propiedades físicas y químicas, que habían desarrollado en el siglo anterior Dimitri Ivanovich Mendelejeff y Julius Lothar Mayer.

Los métodos empleados inicialmente consistían en escribir una función de onda aproximada que le asignaba electrones a espín-orbitales hidrogenoides. En cada orbital, la carga nuclear era sustituida por un parámetro variacional que representaba una carga nuclear efectiva Z_{efect} que daba cuenta del apantallamiento electrónico. Para satisfacer el principio de Pauli, la función de onda se escribía como un determinante de Slater. Para algunos estados atómicos, la función de onda tuvo que escribirse como una combinación lineal de varios determinantes de Slater.

Como un electrón tiene dos posibles estados de espín ($\alpha\beta$), el principio de exclusión requiere que no haya más de dos electrones que ocupen el mismo orbital en un átomo o molécula. Dos electrones en el mismo orbital deben tener espines antiparalelos, (se dice que los electrones están *apareados*). Un conjunto de orbitales con el mismo valor n y el mismo valor de ℓ constituye una *subcapa*. Las subcapas más bajas son $1s, 2s, 2p, 3s, \dots$. Una subcapa s tiene $\ell = 0$ y $m = 0$, por lo que sólo puede contener como máximo dos electrones sin violar el principio de exclusión. Una subcapa p tiene $\ell = 1$ y tres valores posibles de m_ℓ : $-1, 0, +1$; por eso una subcapa p puede contener hasta 6 electrones; las subcapas d y f tienen una capacidad máxima de 10 y 14 electrones, respectivamente.

La fórmula para la energía de un átomo hidrogenoide puede modificarse para aproximar, de una forma grosera, la energía E de un orbital atómico dado como

$$E \approx \frac{Z_{\text{efect}}^2}{n^2} \times 13,6 \text{ eV}$$

donde n es el número cuántico principal y la carga nuclear efectiva Z_{efect} es diferente para las distintas subcapas en el mismo átomo. Se suele expresar $Z_{\text{efect}} = Z - s$, donde Z es el número atómico y s es la *constante de apantallamiento* para una subcapa determinada que es la suma de las contribuciones electrostáticas de los otros electrones presentes en el átomo.

En 1955, Richard Latter⁴ calculó las energías orbitales aproximadas para los átomos de los elementos en el orden creciente de su ordenación en la Tabla Periódica, reemplazando un cálculo muy complicado del método Hartree – Fock por una función sencilla obtenida a partir del método de Thomas – Fermi – Dirac, un método que utiliza las ideas de la Mecánica Estadística para obtener aproximaciones a las funciones de energía potencial efectivas para el electrón, así como para calcular la densidad de probabilidad electrónica en un átomo. En la Figura 4 – 4, se representan las energías orbitales calculadas por Latter para los estados fundamentales de los átomos neutros.

⁴Phys. Rev. **99**, 510 (1955).

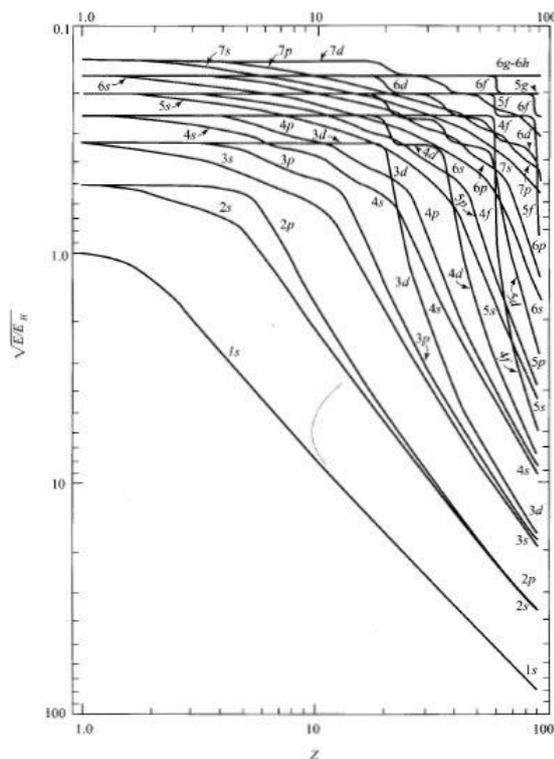


Figura 4 – 4.- Energías de los orbitales atómicos en función de Z para átomos neutros en estado fundamental, en escala logarítmica. Expresada por M. Kasha a partir del trabajo de R. Latter. ($E_H = -13,6 \text{ eV}$)

Las energías de los orbitales atómicos calculadas por Latter concuerdan bastante bien tanto con las calculadas por el método Hartree – Fock como con los resultados experimentales.

Las energías orbitales cambian con el número atómico Z . Al aumentar Z la energía del orbital disminuye debido al aumento de la atracción entre el núcleo y los electrones. Esta disminución es mucho más marcada para los orbitales internos.

Para el hidrógeno y los iones hidrogenoides, todos los orbitales con el mismo valor del número cuántico n tienen la misma energía. Pero para $Z > 1$, los orbitales con el mismo número cuántico n pero con distinto valor de λ tienen distinta energía. Por ejemplo, cuando $n = 3$ se encuentra que $E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$. Mientras que en el átomo de hidrógeno estos niveles están triplemente degenerados, en los átomos con $Z > 1$, se produce un desdoblamiento debido a las repulsiones interelectrónicas. Sin embargo, cuando Z es muy grande los orbitales con el mismo valor de n tienden a estar degenerados, debido a que las repulsiones interelectrónicas son despreciables frente a la atracción nuclear que experimentan esos electrones.

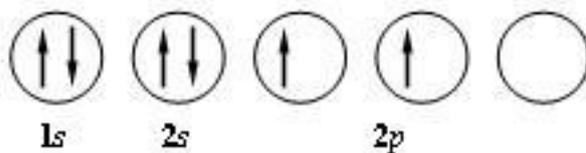
En las ordenadas de la Figura 4 – 4, se representa la raíz cuadrada de la energía relativa de un átomo respecto a la del hidrógeno. Debido a que la carga nuclear Z_{efect} para los electrones $1s$ del neón ($Z = 10$) es casi 10 veces mayor que la del electrón $1s$ del hidrógeno, la energía E_{1s} del orbital $1s$ para el Ne es — en valor absoluto — aproximadamente 100 veces la energía E_{1s} del H.

Para la mayor parte de los valores de Z , los orbitales $3s$ y $3p$ están mucho más próximos entre sí que los orbitales $3p$ y $3d$, lo que “explica” la estabilidad de configuraciones ns^2np^6 , donde los

superíndices indican el número de electrones en cada subcapa, sobreentendiéndose cuando el superíndice es 1. Se observa también que la relación entre las energías de algunos orbitales cambia con Z . En el átomo de hidrógeno, el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$, pero para valores de Z comprendidos entre 7 y 20 el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. En cambio, para valores grandes de Z el orbital $3d$ tiene menor energía que el $4s$.

La configuración del estado fundamental del Li es $1s^2 2s$. Puede esperarse que el Li pierda fácilmente un electrón (el electrón $2s$ tiene mucho menor energía) para formar el ion Li^+ , y este es el comportamiento químico observado.

Las configuraciones de los estados fundamentales del berilio y del boro son ${}^4\text{Be}: 1s^2 2s^2$ y ${}^5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p$. Para el carbono, la configuración del estado fundamental es ${}^6\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$. En la Sección 4 – 8 se vio que, para estados degenerados, son posibles diversas configuraciones electrónicas. Para el estado fundamental del carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$), la regla de Hund nos dice que el término más bajo tendrá los dos espines $2p$ paralelos:



La ubicación de los dos electrones $2p$ en orbitales diferentes minimiza la repulsión electrostática entre ellos. La subcapa $2p$ se completa en el ${}_{10}\text{Ne}$, cuya configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^6$. Al igual que el helio, el neón no forma compuestos químicos estables.

La configuración del sodio en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s$, y sus propiedades físicas y químicas se asemejan a las de su predecesor en el grupo 1 de la tabla periódica: el Li (cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s$). De esta manera, la ordenación de los elementos en la tabla periódica resulta ser una consecuencia de la forma y ordenación de los orbitales hidrogenoides, de los números cuánticos permitidos y del principio de exclusión.

El tercer período termina con el Ar, cuya configuración del estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ y que, por comparación con la del neón puede escribirse $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$.

Para el potasio ($Z = 19$) el orbital $4s$ tiene menor energía que el $3d$. (Figura 4 – 3). Por ello, la configuración electrónica del nivel fundamental del ${}_{19}\text{K}$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. De manera similar al potasio, en el estado fundamental del átomo de calcio la subcapa $4s$ cae por debajo de la $3d$ y la configuración electrónica basal del ${}_{20}\text{Ca}$ es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. La subcapa $3d$ comienza a llenarse, para $Z = 21$, dando la primera serie de los *elementos de transición*. En el estado fundamental del cinc, la subcapa $3d$ se completa con 10 electrones y la configuración electrónica del ${}_{30}\text{Zn}$ es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$ — el nivel energético $3d$ es ahora más bajo que el $4s$. El cuarto período se completa con el criptón cuya configuración electrónica basal es $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

Las tierras raras (lantánidos) y actínidos en los períodos sexto y séptimo corresponden al llenado de las subcapas $4f$ y $5f$.

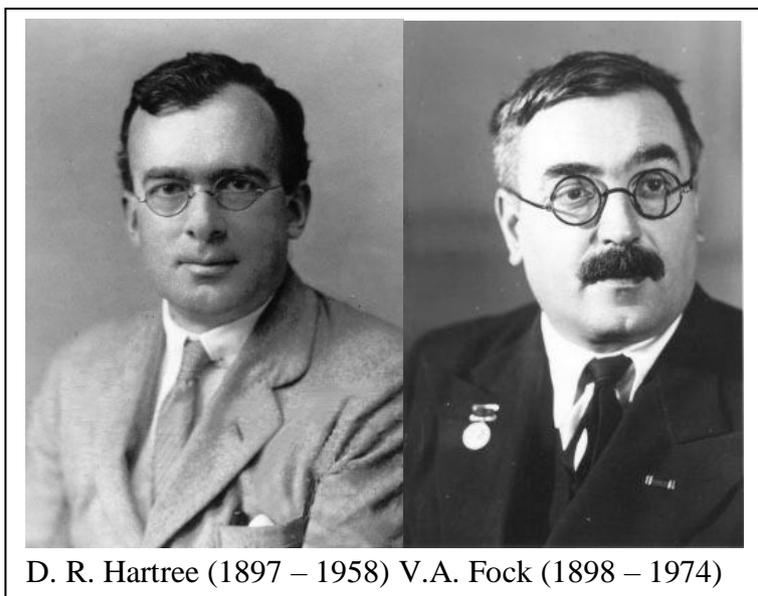
El orden de llenado de las subcapas en la tabla periódica viene dado por la regla $n + \ell$: las subcapas se llenan en orden creciente a los valores $n + \ell$; para subcapas con los mismos valores de $n + \ell$ el que tiene el n más bajo se llena primero.

Niels Bohr fue quien racionalizó la tabla periódica en términos de ocupación de los niveles de energía atómicos, y la forma familiar de la tabla periódica larga se debe a él.

Para un análisis más profundo sobre la configuración electrónica de los átomos e iones de los metales de transición, pueden verse L. G. Vanquickenborne et al, *J. Chem. Educ*, **71**, 469 (1994); *Levine* (2000), sec. 11.2.

4 – 15.- El método del campo autoconsistente de Hartree – Fock.

Para describir explícitamente el movimiento de cada electrón y sus interacciones de Coulomb con todas las demás partículas cargadas eléctricamente presentes en el sistema que se estudia, siempre puede escribirse un operador mecánico cuántico hamiltoniano “exacto”. Sin embargo, la función de onda correspondiente sólo puede obtenerse con exactitud para el átomo de hidrógeno. Con una excelente aproximación se obtienen las funciones de onda para átomos hidrogenoides. Mediante procedimientos variacionales se han calculado funciones de onda con muy buenas aproximaciones para los átomos de helio y de litio. Para átomos con número atómico elevado, o moléculas sencillas, el método de Hartree– Fock suministra la aproximación más simple posible para obtener funciones de onda. A partir del método original desarrollado por Douglas Rayner Hartree en 1928 y mejorado por Vladimir Alexandrovich Fock en 1930, se han propuesto una



D. R. Hartree (1897 – 1958) V.A. Fock (1898 – 1974)

variedad de maneras de obtener funciones de onda aproximadas a partir de un hamiltoniano exacto para especies polieletrónicas. Esos métodos se conocen genéricamente como “*métodos Hartree – Fock*”, son “*ab initio*” y se usan ampliamente en Química Cuántica.

Para explicar estos métodos supondremos que tenemos un átomo polieletrónico neutro, $Z = n$, cuyo núcleo tiene una masa infinitamente mayor que los electrones. El hamiltoniano para ese átomo será del

tipo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4 - 86)$$

En este hamiltoniano tenemos tres sumatorias. La primera contiene los operadores para la energía cinética de los n electrones, la segunda expresa la energía potencial resultante de las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga Z y la tercera expresa la energía potencial resultante de las repulsiones interelectrónicas (usamos la restricción $j > i$, que impide tomar en cuenta dos veces la misma repulsión interelectrónica). Precisamente es este último término el que impide la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger. Si despreciamos este término, la ecuación podría separarse en n ecuaciones de un electrón hidrogenoide para obtener una función de onda de orden cero como producto de n orbitales (de un electrón) hidrogenoides.

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) f_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4 - 87)$$

donde los orbitales hidrogenoides son

$$f = R_{m_\ell l}(r) Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi) \quad (4 - 88)$$

Si en cada uno de los orbitales incluyésemos dos electrones de espín opuesto, siguiendo el principio de exclusión de Pauli, obtendríamos la configuración del estado fundamental.

La función de onda aproximada (4 - 87) tiene cierta utilidad cualitativa, pero deja mucho que desear en cuanto a su precisión cuantitativa, entre otras causas debido a que para el cálculo de todos los orbitales se considera la carga nuclear total Z . Una manera de lograr una mejor aproximación consiste en emplear diferentes números atómicos efectivos para los distintos orbitales teniendo en cuenta el efecto de apantallamiento de los electrones. Si bien el empleo de números atómicos efectivos produce una considerable mejora, la función de onda dista todavía bastante de ser precisa ya que se está despreciando los efectos de la repulsión entre los electrones.

La siguiente etapa consiste en elegir una función variacional que tenga la misma forma que la (4 - 87) pero que no esté restringida al uso de orbitales hidrogenoides o de ninguna otra forma particular. La manera usual consiste en proponer una función de onda ϕ del tipo

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) g_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4 - 89)$$

y tratar de encontrar las funciones g_1, g_2, \dots, g_n que minimizan la integral variacional

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}$$

En el método variacional más simple se escoge una función de prueba que incluye varios *parámetros* y se van modificando esos parámetros para tratar de encontrar un valor teórico de la energía que se aproxime cada vez más al valor experimental. En este caso deben variarse las *funciones* g_i para minimizar la integral variacional. Así y todo, la ecuación (4 - 89) será siempre *una*

ecuación aproximada. A diferencia del caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger no es separable, de modo que la verdadera función de onda no puede escribirse como producto de n funciones de un electrón.

Calcular las funciones de onda (4 – 89) para un átomo polieletrónico es una tarea muy complicada. Por ello se simplifica aproximando los mejores orbitales posibles por medio de orbitales que son el producto de un factor radial, $h_i(r_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(r_i)Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i) \quad (4 - 90)$$

Esta aproximación es la que generalmente se emplea en cálculos atómicos.

El procedimiento para el cálculo de g fue introducido inicialmente en forma casi intuitiva por Hartree en 1928, y recibe el nombre de *método del campo autoconsistente* (abreviado *SCF*, por self-consistent-field). La demostración de que el método de Hartree da la mejor función de variación de la forma (4 – 89) fue realizada por Fock y Slater en 1930 quienes introdujeron en el método de Hartree la restricción del Principio de Exclusión.

El procedimiento de Hartree consiste esquemáticamente en lo siguiente:

Se plantea una función de onda, φ_0 , que tenga la forma de producto de n funciones normalizadas correspondientes a los n electrones

$$\varphi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) s_2(r_2, \theta_2, \varphi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \varphi_n) \quad (4 - 91)$$

cada s_i es del tipo de la (4 – 90), es decir, es una función normalizada de r multiplicada por un armónico esférico. En una primera etapa se elige φ_0 como producto de n orbitales hidrogenoides con números atómicos efectivos Z_{efect} .

Luego se analiza el comportamiento de cada electrón considerando que los demás tienen una distribución uniforme y fija. Así, por ejemplo, para el electrón 1 se considera que los electrones 2, 3, ..., n forman una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el dicho electrón 1, con lo que se está promediando las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones.

La energía potencial entre dos cargas puntuales q_1 y q_2 está dada por

$$U_{1,2} = \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}}$$

Sea $q_1 = -e_1$ y q_2 la carga de los electrones 2, 3, ..., n , que presentan una distribución continua de carga. Llamando ρ_2 a la densidad de la carga q_2 , la carga infinitesimal dq_2 en un volumen $d\tau_2$ será $\rho_2 d\tau_2$.

La carga q_2 puede escribirse

$$q_2 = \int \rho_2 d\tau_2$$

Por lo tanto, la interacción entre la carga $q_1 (= -e)$ y la carga q_2 hace que la energía potencial sea

$$U_{1,2} = q_1 \int \frac{\rho_2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (4-92)$$

Para la función (4-91) la densidad de probabilidad del electrón i es $|s_i|^2$. Por lo tanto, para el electrón 2 (con carga $-e$) la densidad de carga de la nube de carga hipotética es

$$\rho_2 = -e |s_2|^2 \quad (4-93)$$

y la energía potencial será

$$U_{1,2} = e^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{1,2}} d\tau_2 \quad (4-94)$$

Sumando las interacciones con los otros electrones se tiene

$$U_{1,2} + U_{1,3} + \dots + U_{1,n} = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j \quad (4-95)$$

La energía potencial de la interacción entre el electrón 1 y los otros electrones y el núcleo será

$$U(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n e^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1,j}} d\tau_j - \frac{Ze^2}{r_1} \quad (4-96)$$

Además de considerar a la función de onda ψ_0 como producto de orbitales de un solo electrón se hace una nueva aproximación consistente en considerar que el potencial efectivo que actúa sobre un electrón en un átomo polielectrónico es sólo función de r . Para ello se promedia $U(r_1, \theta_1, \phi_1)$ para los ángulos y se encuentra una expresión de la energía potencial que sólo depende de r_1 . Esta expresión es del tipo

$$U(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi} \quad (4-97)$$

De este modo $U(\mathbf{r}_1)$ se puede introducir como energía potencial en una ecuación de Schrödinger de un solo electrón:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + U(\mathbf{r}_1) \right] t_1(\mathbf{1}) = \varepsilon_1 t_1(\mathbf{1}) \quad (4-98)$$

de la que se obtiene $t_1(\mathbf{1})$ que es un orbital mejorado para el electrón 1. ε_1 es la energía del electrón 1 (aproximada, en esta etapa). Como la energía potencial dada por la (4-97) tiene simetría esférica, el factor angular de $t_1(\mathbf{1})$ es un armónico esférico que implica los números ℓ_1 y m_1 . Se obtiene un conjunto de soluciones $\mathbf{R}(\mathbf{r}_1)$ que corresponden a todos los posibles valores de ε_1 entre los valores límites de r_1 (0 y ∞). Del conjunto de soluciones $\mathbf{R}(\mathbf{r}_1)$ elegimos la que corresponde al orbital que estamos tratando. Si, por ejemplo, el electrón 1 es un electrón $1s$ de la configuración $1s^2 2s^2 2p$ del boro, $U(\mathbf{r}_1)$ se calcula a partir de un electrón $1s$ dos electrones $2s$ y un electrón $2p$ y mediante la (4-99) se obtiene un orbital $1s$ mejorado.

Estimada $t_1(\mathbf{1})$ se procede a buscar un orbital mejorado para el electrón 2. A este electrón se lo considera como moviéndose en una nube de carga de densidad producida por los demás electrones

$$-e \left[|r_1(\mathbf{1})|^2 + |s_3(\mathbf{3})|^2 + |s_4(\mathbf{4})|^2 + \dots + |s_n(\mathbf{n})|^2 \right]$$

Se calcula la energía potencial efectiva $U(r_2)$ para el electrón 2 como en el caso del electrón 1 y se resuelve la ecuación de Schrödinger como en el caso anterior. Se obtiene así otro orbital mejorado $t_2(\mathbf{2})$. Se continúa este proceso hasta tener una serie de orbitales mejorados para los n electrones. Logrado esto se vuelve al electrón 1 y se repite el proceso obteniéndose una nueva serie de orbitales mejorados. El proceso se repite hasta que entre dos iteraciones sucesivas no se obtengan cambios. El conjunto final de orbitales da las funciones de onda autoconsistentes de Hartree.

Como en el cálculo de ε_i se incluye la energía potencial debida a la repulsión electrónica, la $\Sigma \varepsilon_i$ tendría en cuenta cada repulsión electrónica dos veces. Es por ello que para evitar esta duplicación, al calcular la energía total E se le resta a la sumatoria de las ε_i un factor que representa a la mitad de las energías debidas a la interacciones interelectrónicas. Se puede deducir que la expresión de la energía total es del tipo

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \iint \frac{e^2 |g_i(\mathbf{i})|^2 |g_j(\mathbf{j})|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \quad (4-99)$$

Las integrales del segundo miembro de la (4-59) se llaman *integrales de Coulomb* y se las suele representar mediante el símbolo J_{ij} , de modo que la ecuación anterior puede escribirse

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij} \quad (4-100)$$

De esta manera, mediante el método de Hartree se pueden establecer los orbitales, esto es las *funciones espaciales*, para los electrones de un átomo polielectrónico o de una molécula con muy buena precisión.

El conjunto de orbitales que tienen el mismo número cuántico principal constituye una *capa*. Las capas con $n = 1, 2, 3, \dots$, se corresponden con las capas espectroscópicas K, L, M, \dots

Todos los orbitales que tienen el mismo par n y ℓ constituyen una *subcapa*. Los orbitales de una subcapa diferirán en los valores de m_ℓ .

Hemos dicho que los orbitales espaciales de Hartree se pueden escribir como el producto de un factor radial, $h_i(r_i)$ por un armónico esférico, $Y_\ell^m(\theta_i, \varphi_i)$

$$g_i = h_i(r_i) Y_\ell^{m_\ell}(\theta_i, \varphi_i) \quad (4 - 90)$$

Por lo tanto, si sumamos las densidades de probabilidad de Hartree para los electrones de una subcapa completa

$$2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |h_{n,\ell}(r)|^2 |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 = 2 |h_{n,\ell}(r)|^2 \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi)|^2 \quad (4 - 101)$$

El factor 2 que se incluye en la (4 – 101) se debe a que puede haber dos electrones en cada orbital. Eugen Merzbacher demostró que la sumatoria del segundo miembro es igual a $(2\ell+1)/4\pi$. De modo que la suma de las densidades de probabilidad

$$\frac{(2\ell+1)|h_{n,\ell}(r)|^2}{4\pi}$$

es independiente de θ y de φ . Esto implica que

Una capa cerrada tiene una densidad de probabilidad de simetría esférica

Este enunciado se conoce como *teorema de Unsöld*. Si se trata de una capa semicompleta se omite el factor 2 en la (4 – 101). Se puede demostrar que si la capa contiene la mitad del máximo de electrones, su densidad de probabilidad tiene también simetría esférica.

El tratamiento original de Hartree solo contemplaba las funciones espaciales. Aunque respetaba un máximo de dos electrones por cada orbital no contenía ninguna referencia explícita a la necesidad de que las funciones sean antisimétricas para el intercambio de electrones. En 1930 Fock y Slater perfeccionaron el método de Hartree empleando orbitales - espín en lugar de orbitales espaciales. Los métodos del campo autoconsistente que emplean una combinación lineal antisimétrica de funciones espín – orbita y funciones espaciales reciben el nombre de *cálculos*

Hartree – Fock. La antisimetría que se requiere la proveen los determinantes de Slater de espín – órbita.

Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales Hartree – Fock tienen la forma general

$$\hat{H}_i^{efect} f_i = \epsilon_i f_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4 - 102)$$

donde f_i es el espín - orbital correspondiente al electrón i , el operador \hat{H}_i^{efect} es el hamiltoniano efectivo para el electrón i y el valor propio ϵ_i es la energía orbital del electrón i . Debemos hacer notar que el hamiltoniano efectivo de Hartree – Fock contiene términos adicionales al de Hartree debido a que contempla el intercambio de electrones.

A partir de 1950, los orbitales Hartree – Fock se representan como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas *funciones base*. Así, los orbitales espaciales para el átomo de Li se escriben de la forma:

$$f = \sum_i b_i \chi_i \quad g = \sum_i c_i \chi_i \quad (4 - 103)$$

donde las χ_i son ciertos conjuntos completos de funciones, mientras que b y c son los coeficientes del desarrollo a determinar por el método del campo autoconsistente.

El conjunto de funciones base que se emplea con más frecuencia es un conjunto de orbitales de tipo Slater (STO) cuya forma normalizada es

$$\frac{[2\zeta / a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r / a_0} Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \phi) \quad (4 - 104)$$

El conjunto de todas estas funciones para los que n , ℓ y m_ℓ son enteros y todos los valores de ζ son positivos constituye un conjunto completo. El parámetro ζ recibe el nombre de *exponente orbital*.

En el desarrollo de la (4 – 103) se incluye un número apropiado de orbitales de tipo (4 – 104) hasta obtener un orbital Hartree – Fock que dé valores próximos a los resultados experimentales.

Los métodos Hartree – Fock permiten predecir los valores de la energía total en función de la geometría de los sistemas a las que son aplicables, — átomos polieletrónicos, grupos atómicos, pequeñas moléculas⁵ inorgánicas u orgánicas, lo que permite encontrar los estados energéticos de transición, así como el cálculo de los espectros vibracionales. Permiten establecer la distribución de cargas, frecuencias de infrarrojo, polarizaciones e interpretar espectros NMR. También se usan para interpretar espectros de fotoemisión (aunque sólo de manera semicuantitativa).

⁵ Para ciertas moléculas como F₂, O₃, nitrocompuestos orgánicos, los métodos Hartree – Fock no dan resultados satisfactorios.

Para sistema en los que son aplicables los métodos Hartree – Fock se predicen las longitudes de enlace con un error de $\pm 0.03 \text{ \AA}$ y los ángulos de enlace con una diferencia de unos pocos grados. Pero las energías estimadas están casi siempre por debajo de los valores reales. Así, para el helio, el uso de un orbital hidrogenoide $1s$ mediante el método de Hartree Fock, da una energía del estado fundamental de $-77,9 \text{ eV}$, mientras que el valor verdadero es $-79,0 \text{ eV}$. Este error de $1,1 \text{ eV}$ se llama, usualmente, *energía de correlación* y, al igual que en otras energías calculadas mediante el método de Hartree – Fock, se debe a que no se tiene en cuenta las correlaciones instantáneas en el movimiento de los electrones. Debido a sus cargas eléctricas, los electrones se repelen mutuamente y correlacionan sus movimientos para evitar sus proximidades relativas. Este fenómeno se denomina *correlación electrónica*.

4 – 16.- Interacción de configuraciones.

El método más común utilizado para mejorar una función de onda de Hartree-Fock es la *interacción de configuración*. Al calcular la función de onda Hartree-Fock para el estado fundamental de un átomo o molécula, se obtienen también expresiones para los orbitales de estados excitados no ocupados. Se puede demostrar que el conjunto de funciones obtenidas haciendo todas las asignaciones posibles de electrones a los orbitales disponibles constituye un conjunto completo. Por lo tanto, la función de onda verdadera Ψ correspondiente al estado fundamental puede expresarse como

$$\Psi = \sum_j a_j \Psi_{orb,j} \quad (4 - 105)$$

donde $\Psi_{orb,j}$ son las funciones de onda orbitales aproximadas que difieren entre sí en la asignación de los electrones a los orbitales. Cada $\Psi_{orb,j}$ es un determinante de espín-orbital de Slater. Las funciones $\Psi_{orb,j}$ se suelen llamar *funciones de configuración*. Para encontrar los valores de los coeficientes a_j debe utilizarse un procedimiento variacional que minimiza la integral variacional; este tipo de cálculo se llama *interacción de configuración (CI)*.

Para el estado fundamental del helio, el término con el *mayor* coeficiente en la función de onda *CI* será un determinante de Slater con los dos electrones en los orbitales análogos a los $1s$, pero también contribuirán a la función los determinantes de Slater con electrones en los orbitales $2s$, $2p$ de mayor energía. Una función de onda *CI* para el estado fundamental del átomo de helio tiene la forma

$$\Psi = a_1\Psi(1s^2) + a_2\Psi(1s2s) + a_3\Psi(1s3s) + a_4\Psi(2s^2) + a_5\Psi(2p^2) + a_6\Psi(2s3s) + a_7\Psi(3s^2) + \dots$$

donde los a_j son coeficientes numéricos y una función del tipo $\Psi(1s2s)$ indica un determinante de Slater con un electrón en un orbital tipo $1s$ y otro en un orbital tipo $2s$.

Los cálculos CI son extremadamente complicados ya que, a menudo, requieren combinaciones lineales de miles o incluso millones de funciones de estado de configuración para obtener una representación precisa de Ψ .

Referencias bibliográficas

- Bohm D.**, (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- Dirac, P. A. M.**, (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.
- Kemble, E. C.**, (1958): *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.
- Levine, I. N.**, (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.
- Pauling, L – Bright Wilson Jr, E.**, (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- Szabo, A – Ostlund, N.S.**, (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.

Cuestionario

- 4 – 1. ¿En qué consiste la aproximación al campo central?
- 4 – 2. ¿En qué consiste el método variacional?
- 4 – 3. Enuncie el llamado *Teorema variacional*. ¿Es realmente un *principio*? Justifique su respuesta.
- 4 – 4. ¿Para qué estados es aplicable el *Teorema variacional*?
- 4 – 5. ¿A qué se llama *integral de solapamiento*?
- 4 – 5. Describa brevemente en qué consiste el método de perturbación.
- 4 – 6. Se suele definir el espín de un electrón como un indicador del sentido de giro de esa partícula alrededor de su eje. Discuta la coherencia de esa definición.

- 4 – 7. ¿Cuál es el enunciado más restringido del principio de exclusión?
- 8. ¿Cuál es el enunciado más general del principio de exclusión? ¿Para qué sistemas es válido?
- 4 – 9. ¿Qué es un condensado de Bose- Einstein?
- 4 – 10. ¿Cuántas maneras habrá de ubicar 5 electrones en un conjunto de orbitales f ?
- 4 – 11. ¿A qué se llama *multiplicidad de espín electrónico*?
- 4 – 12. Enuncie la regla de máxima multiplicidad de Hund.
- 4 – 13. ¿En qué consiste la regla del Aufbau?
- 4 – 14. Describa brevemente en qué consiste el método de campo autoconsistente de Hartree – Fock,
- 4 – 15. Describa brevemente en qué consiste el método de interacción de configuraciones.

Ejercicios y problemas

- 4 – 1. Calcular la carga nuclear efectiva para un electrón 2p del nitrógeno.
- 4 – 2. La energía de primera ionización del Li es 5,39 eV. Estime la carga nuclear efectiva para el electrón de valencia del Li.
- 4 – 3. Suponga que el potencial en una caja unidimensional en la que se mueve una partícula no es cero sino que es $U=bx$ con $b =$ constante. Calcular el efecto sobre la energía de la partícula, suponiendo que ese potencial actúa como una pequeña perturbación.
- 4 – 4. Calcule la energía de un oscilador armónico cuando es sometido a la pequeña perturbación de un potencial $U = ax^k$, donde a es una constante y (a) k es 3; (b) k es 4.
- 4 – 5. Escriba la función de onda determinantal normalizada de Slater para el litio en su configuración $1s^2 2s^1$

4 – 6. Escriba los símbolos de términos para las configuraciones del Na y del F en sus estados fundamentales y del C en su configuración excitada $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$

4 – 7. ¿Qué información suministra el símbolo 2F_2 acerca del momento angular de un átomo?

4 – 8. ¿Cuáles de las siguientes transiciones están permitidas en el espectro de emisión normal de un átomo: (a) $2s \rightarrow 1s$ (b) $2p \rightarrow 1s$ (c) $3d \rightarrow 2p$ (e) $4s \rightarrow 4p$? Halladas las transiciones permitidas, escriba los símbolos espectrográficos de los respectivos estados.

4 – 9. ¿Cuántos electrones pueden ocupar los siguientes subniveles de energía: (a) $3s$ (b) $5d$ (c) $6f$ (d) $6h$?

APÉNDICE G: Cálculo de la energía perturbativa del átomo de helio en su estado normal.

Al aplicar la Mecánica Cuántica para encontrar la energía del estado basal del átomo de helio mediante el método de perturbación surge una integral que debe ser evaluada

$$I = \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 \tag{C-1}$$

$$I = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1-\rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \text{sen}\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \text{sen}\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\rho_2 \tag{C-2}$$

Donde los vectores posición ρ_i ($i = 1,2$) tienen componentes ρ_i, θ_i, ϕ_i en coordenadas polares esféricas y donde

$$\rho_{12} = |\rho_2 - \rho_1| \tag{C-3}$$

La distancia ρ_{12} está vinculada a ρ_1 y ρ_2 por la ley del coseno

$$\rho_{12}^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos\gamma \tag{C-4}$$

Siendo γ el ángulo que forman los dos vectores posición. La integración se efectúa sobre todo el espacio en que pueden encontrarse esos vectores.

La integral I se puede evaluar más fácilmente si se orientan los ejes coordenados de modo que el vector ρ_1 esté orientado sobre el semieje positivo z como muestra la figura A-1 (derecha), ya que en ese caso, el ángulo γ entre ambos vectores es igual al ángulo θ_2 . Definimos con $\rho_>$ el valor de ρ que es mayor que ρ_1 y que ρ_2 . Definimos con $\rho_<$ al valor de ρ que es menor que ρ_1 y que ρ_2 y con s la relación

$$s \equiv \frac{\rho_<}{\rho_>}$$

De modo que $s \leq 1$. Supongamos que $\rho_1 > \rho_2$

$$s = \frac{\rho_2}{\rho_1} \text{ y } \rho_1 = \rho_>$$

Cuando ρ_1 se encuentra sobre el semieje positivo de z el ángulo γ es igual al ángulo θ_2 y la ecuación (C-4) toma la forma

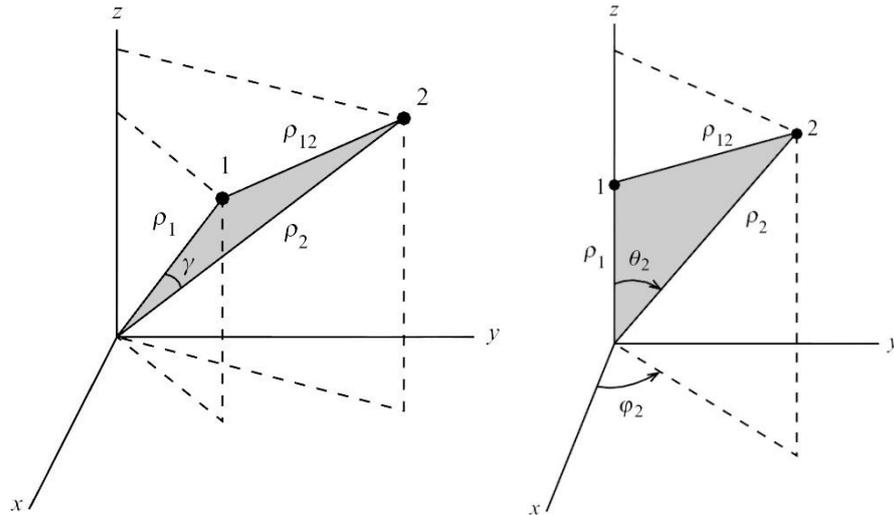


Figura A-1

$$\rho_{12}^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos \theta_2 \quad (\text{C} - 5)$$

Que se puede escribir

$$\rho_{12} = (\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos \theta_2)^{1/2}$$

o

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{(\rho_1^2 + \rho_2^2 + 2\rho_1\rho_2 \cos \theta_2)^{1/2}}$$

Como $\rho_1 > \rho_2$, hacemos $\rho_1 = \rho_>$ y sacando factor común $\rho_>$ en el denominador del segundo miembro queda

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{\rho_>} \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho_2^2}{\rho_2^2} + 2\frac{\rho_1\rho_2}{\rho_1^2} \cos \theta_2\right)^{1/2}}$$

Es decir,

$$\frac{1}{\rho_{12}} = \frac{1}{\rho_>} (1 + s^2 - 2s \cos \theta_2)^{-1/2} \quad (\text{C} - 6)$$

Las integrales sobre θ_1 , ϕ_1 y ϕ_2

$$\int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_0^{2\pi} d\phi_2$$

se evalúan fácilmente dando $8\pi^2$.

Tomando en cuenta este resultado e introduciendo la (A - 6) en la (A - 2) se reemplaza ρ_{12} y

$$I = 8\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 = 8\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)} \text{sen } \theta_2}{(1+s^2+2s \cos \theta_2)^{1/2}} d\theta_2 d\rho_1 d\rho_2$$

La evaluación de la integral sobre θ_2 da

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \frac{\text{sen } \theta_2}{(1+s^2+2s \cos \theta_2)^{1/2}} d\theta_2 &= \frac{1}{s} (1+s^2-2s \cos \theta_2)^{1/2} \Big|_0^\pi \\ &= \frac{1}{s} [(1+s^2+2s)^{1/2} - (1+s^2-2s)^{1/2}] \\ &= \frac{1}{s} [(1+s) - (1-s)] = 2 \quad (\text{C} - 7) \end{aligned}$$

De modo que la ecuación (1) se reduce a

$$I = 16\pi^2 \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_1 \rho_2} \rho_1^2 \rho_2^2 d\rho_1 d\rho_2 \quad (\text{C} - 8)$$

esta integral se puede escribir de la forma

$$\begin{aligned} I &= 16\pi^2 \int_0^\infty e^{-\rho_1} \rho_1^2 \left[\frac{1}{\rho_1} \int_0^{\rho_1} e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 + \int_{\rho_1}^\infty e^{-\rho_2} \rho_2^2 d\rho_2 \right] d\rho_1 \\ &= 16\pi^2 \int_0^\infty e^{-\rho_1} \rho_1 \left\{ 2 - (\rho_1^2 + 2\rho_1 + 2) \right\} + \rho_1(\rho_1 + 1) e^{-\rho_1} \Big\} d\rho_1 = 16\pi^2 \left(\frac{5}{8} + \frac{5}{8} \right) \end{aligned}$$

Por lo que el resultado final es

$$I = \iint \frac{e^{-(\rho_1+\rho_2)}}{\rho_{12}} d\rho_1 d\rho_2 = 20\pi \quad (\text{C} - 9)$$

Pero la ecuación de la energía de perturbación es

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{e^{-\rho_1-\rho_2}}{\rho_{12}} \rho_1^2 \text{sen } \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 d\rho_1 \rho_2^2 \text{sen } \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 d\rho_2$$

Como las integrales valen $20\pi^2$, resulta

$$E' = \frac{Ze^2}{2^5 \pi^2 a_0} \times 20\pi^2 = \frac{5}{8} Z \frac{e^2}{a_0} = \frac{5}{8} ZE_h \quad (\text{A} - 10)$$

V. UNIONES QUÍMICAS.

5 – 1.- El enlace covalente.

Uno de los principales problemas con los que se enfrentaron los químicos de principios del siglo XX fue el de encontrar una explicación para la estabilidad de las moléculas. En el caso de los compuestos iónicos, la energía de cohesión de sus cristales se podía interpretar adecuadamente mediante el concepto clásico de atracción eléctrica entre iones con carga opuesta. Pero el problema subsistía para todas aquellas sustancias que formaban moléculas discretas en el estado gaseoso o para aquellas sustancias sólidas que no mostraban carácter iónico. Para poder interpretar la interacción entre todos los átomos desde el punto de vista de la interacción eléctrica de cargas positivas y negativas, se postularon distintas teorías acerca de la formación de dipolos permanentes o inducidos, interacciones dipolo – dipolo, fuerzas de van der Waals, de London, etc. Sin embargo, todos los cálculos fallaban cuando se trataba de moléculas formadas por átomos iguales. En el caso del H_2 , por ejemplo, los cálculos clásicos indicaban que el enlace entre los dos átomos de hidrógeno debía ser más débil de lo que en realidad es, con lo cual la molécula H_2 sería inestable.

El advenimiento de la Mecánica Cuántica puso en un segundo plano las interacciones eléctricas y puso el mayor énfasis en calcular las energías de los átomos individuales que forman las moléculas y luego calcular la energía de la molécula misma. De esta manera la explicación radicaba en lo siguiente:

Una molécula será más estable que los átomos que la forman si su energía es menor que la suma de las energías de los átomos individuales.

Precisamente, esa diferencia entre las energías es una medida de la intensidad del enlace en la molécula.

Para el caso del átomo de hidrógeno, la ecuación de Schrödinger suministra un método exacto para el cálculo de las energías del átomo, tanto en su estado fundamental como en los estados excitados, pero para el caso de las moléculas, si bien la formulación del problema es fácil, su cálculo detallado es complicado y, a veces, imposible.

El más sencillo agregado estable de partículas con más de un núcleo que se conoce es el ion molécula de hidrógeno, H_2^+ . Esta especie, descubierta por Joseph John Thomson al estudiar los rayos catódicos, es medianamente estable en el estado gaseoso y cada partícula está formada por dos núcleos, generalmente dos protones, y un electrón interactuando con ambos.

Obviamente, cuanto mayor es el número de partículas en movimiento tanto más se agrava el problema. Estas imposibilidades hacen que se deba recurrir a diversas aproximaciones para poder encontrar los valores de las energías moleculares. Algunos métodos para el cálculo de energías

moleculares parten de una aproximación que tiene un cierto sustento teórico — como la de Born - Oppenheimer, que veremos más adelante — y a partir ella hacen un desarrollo para obtener dichas energías. Tales métodos se denominan métodos *ab initio*. Otros métodos tratan de encontrar los valores de energía planteando ecuaciones puramente empíricas. Estos métodos se llaman *empíricos*. Entre esos dos tipos de métodos límites hay una amplia gama de métodos intermedios que, con la ayuda de las computadoras modernas, permiten encontrar no sólo los valores de las energías moleculares sino predecir longitudes de enlace y geometrías moleculares.

Al postular descripciones aproximadas del sistema, se pueden dilucidar algunos aspectos de la naturaleza del enlace químico. Hay dos maneras principales de afrontar este problema, el *método del enlace de valencia (EV)*, desarrollado principalmente por Walther Hitler y Fritz London, John Slater y Linus Pauling y el *método del orbital molecular(OM)* desarrollado por Friedrich Hund y Robert Mulliken.

El método del enlace de valencia parte de la base que para formar un enlace químico se requieren dos electrones. De esta manera el método centra su estudio en el comportamiento de *un par electrónico*. El método sitúa a los electrones de una molécula en orbitales atómicos y a partir de allí construye la función de onda molecular que permita el “intercambio” de pares de electrones de valencia entre los orbitales atómicos de los átomos intervinientes.

El método del orbital molecular considera la estructura de la molécula aislada y dice que esta estructura debe tener un conjunto de niveles de energía como los tiene el átomo de hidrógeno. Este método sitúa a todos los electrones de la molécula en estos niveles, observando el principio de Pauli para obtener así la descripción de la estructura electrónica molecular.

La teoría de los orbitales moleculares es quizás más adecuada desde el punto de vista estético, pero debido a que no hace hincapié en un enlace químico localizado, muchos químicos prefieren el método del enlace valencia ya que este método ofrece un esquema más gráfico de la situación.

La distinción entre ambas teorías fue marcada en sus comienzos, pero, a través de sucesivos refinamientos en ambas, cualquier diferencia entre ellas es más imaginaria que real.

Notemos que partiendo de concepciones diferentes se llega, mediante aproximaciones adecuadas a los mismos resultados, de modo que la molécula no es como dice una teoría o la otra, ya que en ese caso los resultados darían valores diferentes.

Desde el punto de vista práctico la teoría del orbital molecular funciona de manera más sencilla, pues no es fácil determinar a priori estructuras covalentes en moléculas más complicadas que la del H_2 .

5 – 2.- Estructura electrónica de moléculas.

El caso más sencillo de analizar es el de las moléculas diatómicas. Conocer la estructura electrónica de una molécula implica conocer

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

Para ello debe poder escribirse el hamiltoniano para todas las interacciones

$$H = T_{\text{Núcleo - Núcleo}} + T_{\text{Electrónicas}} + U_{\text{Internuclear}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 1}} + U_{\text{Electrones - Núcleo 2}} + U_{\text{Interelectrónicas}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5-1)$$

El primer término del segundo miembro representa la energía cinética de los núcleos, el segundo la energía cinética de los electrones, el tercero la energía potencial debida a la interacción entre los núcleos, el cuarto la energía potencial debida a la interacción entre los electrones y los núcleos y el último, la energía potencial debido a la interacción electrónica.

La función de onda dependerá de las coordenadas de los núcleos (q_{α}) y de las coordenadas de los electrones (q_i). De modo que puede escribirse

$$\Psi = \Psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (5-2)$$

En el caso de moléculas pequeñas, se podría resolver la ecuación con cierta precisión. Para ello hay que introducir la ecuación (5-1) en la (5-2). Las complicaciones que pueden surgir en su resolución, se obvian recurriendo a la *aproximación de Born - Oppenheimer*.

Como los núcleos son más pesados que los electrones, su movimiento es relativamente lento; el movimiento electrónico es lo suficientemente rápido como para ajustarse a cualquier variación en la posición de los núcleos. Por lo tanto, los movimientos nucleares, rotacionales y vibracionales de las moléculas deben analizarse como un problema aparte. Precisamente en esto consiste la aproximación de Born - Oppenheimer: en considerar primero el problema del movimiento electrónico suponiendo que las distancias internucleares y la orientación relativa de los núcleos son parámetros y determinar posteriormente las distancias internucleares.

Utilizando la aproximación de Born - Oppenheimer, se intenta lograr la resolución de la (5-2) mediante la separación de la función en dos componentes, una que se refiere al problema electrónico, en el que se consideran *fijos* los núcleos. De ella se obtiene una *función de las coordenadas nucleares*; y a partir de esto, se estudia el *problema nuclear*.

Por lo tanto, considerando a los núcleos fijos se puede omitir el primer término del segundo miembro de la ecuación (5-1) que representa la energía cinética nuclear, de manera que el hamiltoniano aproximado se reduce a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5-3)$$

El término

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} Z_{\alpha} Z_{\beta} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (5-4)$$

corresponde a la repulsión nuclear y lo podemos representar mediante $U_{N,N}$, de modo que la ecuación anterior se puede escribir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + U_{N,N} \quad (5-5)$$

Los primeros tres términos del segundo miembro de esta ecuación constituyen el hamiltoniano puramente electrónico de la molécula, al que podemos representar mediante \hat{H}_{el} . De esta manera llegamos a una ecuación de Schrödinger aproximada que incluye la repulsión nuclear

$$(\hat{H}_{el} + U_{N,N})\Psi = E\Psi \quad (5-6)$$

La aproximación consiste en considerar que las distancias internucleares $r_{\alpha,\beta}$ no son variables sino que se mantienen constantes. Obviamente, como son posibles infinitas configuraciones nucleares, para cada una de ellas habría que resolver la ecuación de Schrödinger (5-6) con lo que se obtendría un conjunto de funciones de onda electrónicas, — y las energías electrónicas correspondientes — para cada estado molecular distinto. De aquí se concluye que las funciones de onda (aproximadas) y las energías electrónicas dependen *paramétricamente* de la configuración nuclear.

Las variables de la ecuación de Schrödinger (5-6) son las coordenadas electrónicas. La cantidad $U_{N,N}$ es independiente de estas coordenadas y para cada configuración nuclear es constante. Se puede demostrar que la omisión de un término constante K del hamiltoniano no afecta a sus funciones de onda propias, sino que simplemente modifica cada valor propio de la energía en una cierta cantidad K . Así pues, al omitir $U_{N,N}$ de la (5-6) se obtiene

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (5-7)$$

en la cual $E_{el} = E - U_{N,N}$.

En la práctica se recurre a lo siguiente: Se hace una conjetura sobre la descripción de Ψ_{el} sobre la base de parámetros nucleares — esto es, suponiendo que la distancia entre los núcleos tiene un determinado valor fijo — y se trata de resolver la ecuación de Schrödinger. Después se ajustan los parámetros nucleares para hacer mínimo el valor de la integral $E_{aprox} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr / \int \Psi^* \Psi dr$. Luego se van adicionando funciones de prueba que van acercando cada vez más los cálculos al valor correcto de la energía en el estado fundamental, el que se obtiene a partir del espectro molecular.

Si se representa la energía electrónica, incluyendo la repulsión nuclear, para un estado enlazante de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear R , se obtienen gráficos como el de la Figura 5-1.

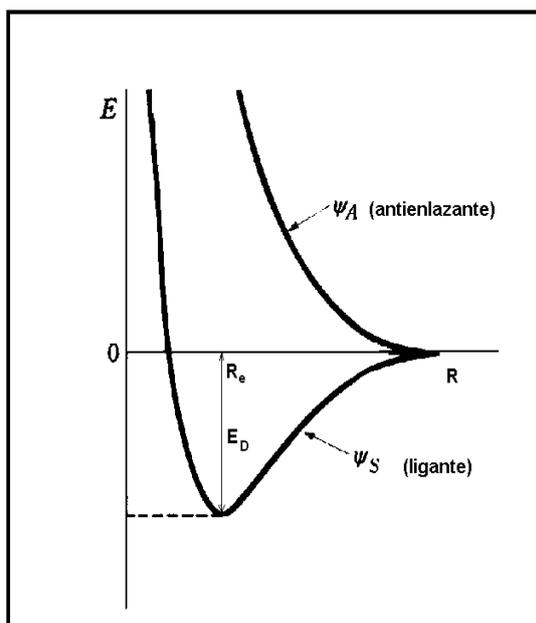


Figura 5 – 1. Representación gráfica de la energía de una molécula diatómica en función de la distancia internuclear.

En $R = 0$ la repulsión internuclear hace que E tienda a infinito. El mínimo de la curva corresponde a la energía de disociación, E_D , ya que es la energía requerida para separar los átomos llevando la distancia R que los separa a un valor infinito. El valor de R_e corresponde a la distancia para la cual la molécula tiene máxima estabilidad y se llama *distancia internuclear de equilibrio*¹. Debemos tener en cuenta que debido a las aproximaciones realizadas y al no tomar en cuenta las energías de rotación y vibración de los núcleos, $E_D = E(\infty) - E(R_e)$ difiere de la energía de disociación experimental.

La curva superior del diagrama corresponde a un estado excitado y no conduce a una molécula estable ya que carece de mínimo. La molécula en ese estado se disocia de inmediato en sus átomos componentes.

5 – 3.- El método del orbital molecular.

La teoría del orbital molecular comienza por considerar un sistema en el que, en la molécula estable, los núcleos están en sus posiciones de equilibrio y analiza la forma en que los electrones se asocian de alguna manera a todos los núcleos para poder describirlos mediante funciones de onda. El procedimiento — que es análogo al que se usa para sistemas atómicos — puede resumirse como sigue:

1. Cada electrón se coloca en un estado de energía molecular, u *orbital molecular*, que se describe mediante números cuánticos apropiados. El orbital molecular será polinuclear, esto es,

¹Un sistema es estable cuando su energía tiene un mínimo. distinto de cero.

estará asociado con todos los núcleos atómicos presentes en la molécula, y la función de onda para el orbital tendrá el mismo significado físico que tiene para átomos sencillos; es decir, $\Psi^2 d\tau$ es proporcional a la probabilidad de encontrar el electrón en un volumen dado $d\tau$ del espacio.

2. Cada función de onda molecular corresponde a valores de energía definidos, y la suma de las energías individuales de los electrones en los orbitales moleculares, después de corregir las interacciones entre ellos, representa la energía total de la molécula.

3. Se aplica el principio del *Aufbau*; los electrones se introducen uno a uno en los orbitales moleculares, llenándose primero por completo el orbital molecular de más baja energía. Como cada electrón puede tener espín $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$, por el principio de exclusión de Pauli, cada orbital molecular puede tener un máximo de dos electrones a condición que sus espines sean opuestos.

Los orbitales moleculares se pueden obtener por varios métodos, uno de ellos es conocido como *combinación lineal de orbitales atómicos* (CLOA).

Considérese una molécula diatómica homonuclear, es decir, dos átomos idénticos unidos por un enlace de un par de electrones. (Aunque los dos átomos sean idénticos, será conveniente distinguir los dos núcleos, representando la molécula por A — B).

Aunque, en general, la ecuación de Schrödinger para un sistema que contiene más de un electrón no puede resolverse completamente para dar funciones de onda exactas que describan el comportamiento de los electrones en la molécula, es posible idear la forma de estas funciones con la ayuda de la intuición química y matemática y también con la experiencia previa. En la molécula A—B puede suponerse que en la vecindad del átomo A un electrón estará influido solamente por el núcleo A y los electrones a él asociados. La función de onda ϕ_A , que describe el electrón en esta situación corresponde a la función de onda atómica que se obtendría para un átomo aislado A. De la misma manera, otra función de onda ϕ_B describirá el comportamiento del electrón cuando está próximo al núcleo B. Estos son casos extremos, pues, en general el electrón estará bajo la influencia de los dos núcleos A y B. Puede suponerse que una aproximación adecuada o “proyecto” de orbital molecular sea una combinación lineal de los orbitales atómicos ϕ_A y ϕ_B , es decir,

$$\Psi = N [c_A \phi_A + c_B \phi_B]$$

donde N es una constante de normalización, elegida de tal forma que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio sea igual a la unidad, y c_A y c_B son coeficientes numéricos. Si las funciones ϕ_A y ϕ_B son soluciones de una ecuación de onda, la combinación lineal de ellas también lo es.

El paso siguiente consiste en encontrar los valores de c_A y c_B que conduzcan a la solución más satisfactoria, es decir, aquella que más se aproxima al verdadero orbital molecular, lo cual se puede realizar usando el método variacional. Se puede escribir un gran número de funciones de onda aproximadas $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$, dando diferentes valores a c_A y c_B . Asociada con cada una de esas funciones habrá una energía correspondiente E_1, E_2, \dots, E_n . Como la condición de estabilidad es que la energía de la molécula debe ser menor que la suma de las energías de los átomos que la forman, y cada una de las funciones ϕ_A y ϕ_B actúan como “función de prueba” será condición necesaria que

cualquier combinación lineal de ellas de una energía asociada menor a la que corresponde a ϕ_A y ϕ_B por separado. Además, la aproximación más cercana a la verdadera función de onda será la combinación que dé la menor energía. Esto significa que al aplicar la combinación lineal a la molécula A—B la energía E que se obtenga debe presentar un mínimo con respecto a c_A y c_B .

Dado que los átomos A y B son iguales, la ecuación para encontrar el valor mínimo deberá resultar de alguno de los casos: $c_A = c_B$ o $c_A = -c_B$, de modo que son posibles dos combinaciones lineales:

$$\Psi_+ = N c_A [\phi_A + \phi_B]$$

y

$$\Psi_- = N c_A [\phi_A - \phi_B]$$

La función Ψ_+ da una distribución de carga en la que está reforzada la densidad electrónica en la región situada entre los núcleos. Esto provoca un “apantallamiento” más efectivo entre los núcleos lo que reduce la repulsión entre los mismos y, al disminuir la energía del conjunto respecto de la de los átomos separados, lleva consigo la formación de un enlace. El enlace que une a los átomos A y B se describe, pues, por la función Ψ_+ que se llama *orbital molecular “enlazante”*. Se dice que este orbital molecular se ha formado por la superposición de los dos orbitales atómicos representados por ϕ_A y ϕ_B .

Un examen detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ_+ indica que solamente se produce la combinación efectiva de las funciones ϕ_A y ϕ_B si

- (a) representan estados de energía semejantes,
- (b) se superponen en considerable extensión y
- (c) tienen la misma simetría con respecto al eje molecular A—B.

Si no se cumplen estas condiciones, los coeficientes c pueden tener valores muy pequeños, y las funciones de onda correspondientes contribuirán muy poco en la combinación lineal.

La función Ψ_- se llama *orbital “antienlazante”*, ya que representa un estado de mayor energía, en el que los electrones han sido desplazados de la región internuclear.

La energía del orbital molecular antienlazante es mayor que la de los orbitales atómicos de tal manera que, si fuera posible, el electrón del orbital antienlazante volvería al orbital atómico más estable, de menor energía. Esto tendrá tanto más importancia, cuanto más compleja sea la molécula que se analice, en la que los electrones puedan ocupar ambos orbitales moleculares de enlace y antienlace. La presencia de un electrón en un orbital antienlazante introduce un factor que se opone a la formación de una molécula estable.

Para simplificar la manera de expresar las ecuaciones y los cálculos, se suelen utilizar las unidades atómicas. Mediante ellas se refieren las distancias, las cargas eléctricas, las energías y las masas al radio de Bohr, la carga del electrón la energía del electrón en el estado fundamental del hidrógeno y la masa del electrón, respectivamente. En este sistema se le asigna valor unitario a

$$a_0 \text{ (radio de Bohr)} = 5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$e \text{ (carga del electrón)} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$E_h \text{ (energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental)} = \text{Hartree} = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = 4,35744 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Además, se le asigna valor unitario \hbar

Como ya se ha dicho, el sistema hidrogenoide más simple lo constituye el ion – molécula de hidrógeno, un sistema de dos núcleos y un electrón, que si bien no se encuentra aislado y no forma sales estables H_2^+X^- , aparece en altas concentraciones en descargas eléctricas en el gas hidrógeno, lo que permite estudiar con facilidad sus espectros y sus propiedades cinéticas. La energía de disociación



es de 2,75 eV y la distancia de enlace $\text{H} - \text{H}^+$ es de 0,106 nm o sea 2,003 a_0 (prácticamente el doble del radio de Bohr)

Expresado en *unidades atómicas* el hamiltoniano para el ion molécula de hidrógeno con la aproximación de Born – Oppenheimer toma la forma

$$\hat{H}_{\text{H}_2^+} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}$$

donde r_a es la distancia del electrón al átomo H_a y r_b es la distancia al átomo H_b . La ecuación

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

se resuelve con bastante exactitud, — ya que es una molécula hidrogenoide — obteniéndose un valor para el orbital $1s_{a,b}$

$$1s_{ab} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a,b}}$$

No obstante, como la adición de más electrones requiere la introducción de aproximaciones, es de interés ver cómo funciona un método simple de orbitales moleculares para el H_2^+ .

En el enfoque del orbital molecular se supone que la función de onda del H_2^+ es una combinación lineal de estos dos orbitales atómicos.

$$\Psi_{H_2^+} = N[c_A(1s_A) + c_B(1s_B)]$$

o, si la función está normalizada

$$\Psi_{H_2^+} = c_1(1s_A) + c_2(1s_B)$$

donde $1s_A$ y $1s_B$ representan a las funciones de onda normalizadas asociadas con los protones A y B y las constantes c_1 y c_2 tienen que evaluarse por el método de las variaciones. Dicha función de onda se conoce como *función CLOA*, ya que es una *combinación lineal de orbitales atómicos*.

Los valores de la energía (aproximada) se obtienen de

$$E_{aprox} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

Resolviendo la ecuación se encuentran dos valores para la energía que se designan con E_g y E_u y por lo tanto se corresponden dos funciones de onda Ψ_g (simétrica) y Ψ_u (antisimétrica)

Los subíndices g y u provienen de las palabras alemanas “gerade” (apareado) y “ungerade” (no apareado), y se refieren a las importantes propiedades de simetría de las funciones de onda. Un orbital se dice que es simétrico (gerade) si la función de onda no cambia cuando se reemplazan las coordenadas x, y, z del electrón por $-x, -y, -z$, es decir, cuando cualquier punto del orbital se refleja en el punto medio o centro de simetría; por el contrario, un orbital es asimétrico (ungerade), si la función de onda cambia de signo cuando las coordenadas x, y, z se reemplazan por $-x, -y, -z$.

Las funciones de onda son del tipo

$$\Psi_g = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [(1s_A) + (1s_B)]$$

$$\Psi_u = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [(1s_A) - (1s_B)]$$

en las que S es una integral llamada “integral de solapamiento”.

Las densidades de probabilidad electrónica a lo largo de la línea de los dos núcleos se representan en la Figura 5 – 2 mediante trazo continuo en comparación con las densidades de probabilidad que se esperan para dos átomos de hidrógeno separados en el estado $1s$ (líneas punteadas).

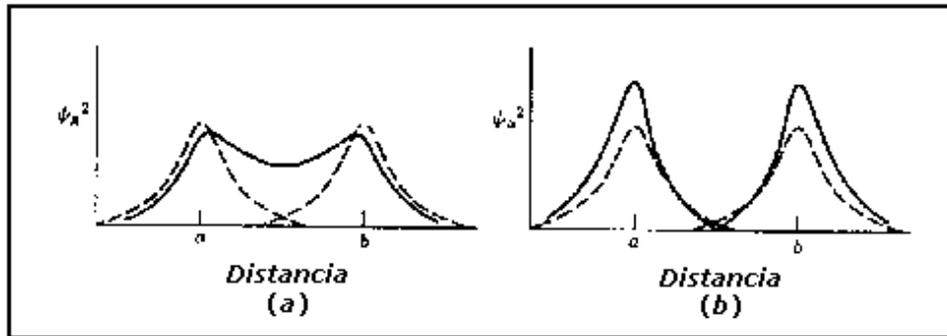


Figura 5 – 2. Densidades de probabilidad electrónica para el ion molécula de hidrógeno.

Los cuadrados de las funciones de onda muestran que la densidad electrónica aumenta entre los núcleos con Ψ_g y disminuye con Ψ_u . El enlace químico se debe, precisamente, a la acumulación de densidad electrónica entre los protones cuando se eleva al cuadrado la función Ψ_g . Como este orbital es simétrico alrededor del eje internuclear recibe el nombre de orbital *sigma* y como está balanceado (gerade) y formado por dos orbitales $1s$, se designa $\sigma_g 1s$.

Cuando para el ion molécula de hidrógeno se representan los valores de E_g en función de $r_{a,b}$ se obtiene una curva del tipo de la Figura 5 – 3.

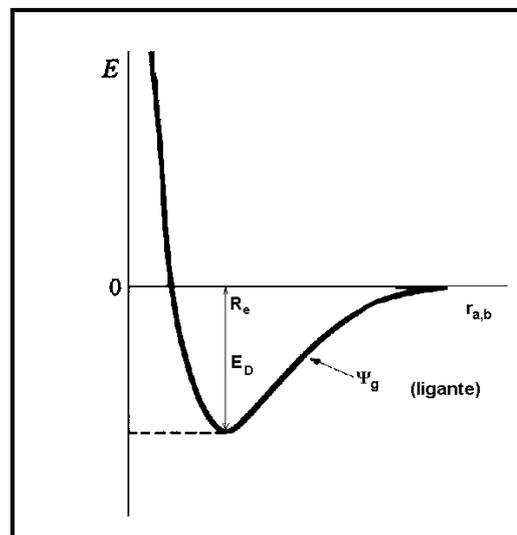


Figura 5 – 3. Representación gráfica de E_g en función de $r_{a,b}$

En lo que respecta a la función de onda Ψ_u la molécula se disocia de inmediato y por esta razón este orbital molecular recibe el nombre de *orbital antienlazante*. Este orbital antienlazante si bien es simétrico respecto del eje internuclear presenta dos lóbulos separados por un plano nodal; (Figura 5 – 4) respecto del cual la función de onda cambia de signo; y se designa como orbital $\sigma_u^* 1s$, El símbolo * que sigue a la notación de un orbital indica que ese orbital es antienlazante.

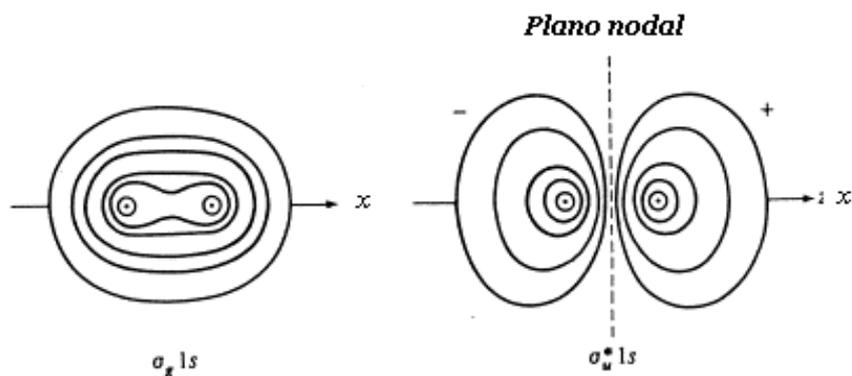


Figura 5 – 4. Contornos de $|\Psi|$ para los orbitales moleculares $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensionales se generan por rotación de estas figuras en torno al eje x

Los valores que se obtienen mediante la aproximación *CLOA*, comentada más arriba, difieren de los experimentales: la distancia internuclear calculada, R_e , es de $0,132 \text{ nm}$ (la real es $0,106 \text{ nm}$) y el valor calculado de la energía de disociación es de $1,77 \text{ eV}$ (el valor real es $2,75 \text{ eV}$).

Los cálculos pueden mejorarse añadiendo más términos a las funciones de onda y empleando el método de variación a fin de evaluar más parámetros de ajuste. La función de prueba tiene que cumplir con las condiciones de contorno: cuando $R = 0$ el ion molécula de hidrógeno se asimila al catión He^+ y, por lo tanto, la función de onda vale e^{-2r} . En cambio cuando $R = \infty$, la función de onda es la del átomo de hidrógeno.

La aproximación se pudo mejorar más en 1928 cuando Boris N. Finkelstein y G. E. Horowitz² introdujeron una carga nuclear efectiva, $Z_{\text{EFECT}} = k$, de modo que esta sea función de la distancia entre los protones

$$k = k(R)$$

Al minimizar la energía en función de la distancia internuclear encontraron para esta un valor de $0,106 \text{ nm}$. Mediante esta mejora se obtiene un valor teórico para la carga nuclear efectiva Z_{efect} de $1,228^3$. Pero el valor de E_D calculado teóricamente es de $2,25 \text{ eV}$, que dista bastante del valor de la energía de disociación que se obtiene experimentalmente ($2,75 \text{ eV}$)

²Finkelstein, B. N. – Horowitz, G. E; “Über die Energie des He-Atoms und des positiven H₂-Ions im Normalzustande”, *Z. Phys.*, 48, 118, 1928.

³El hecho de que la carga nuclear efectiva sea un 8,6% menor que la carga nuclear indica que el electrón pasa mucho más tiempo entre ambos núcleos que moviéndose alrededor de ellos.

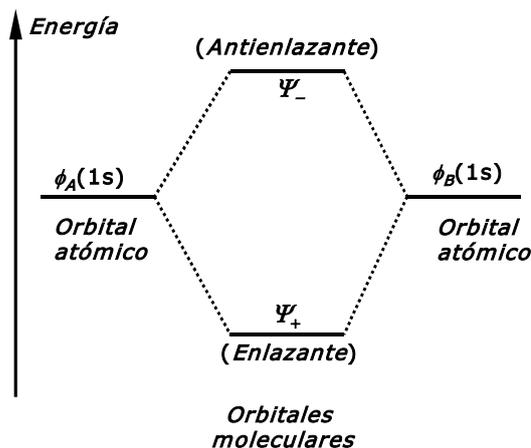


Figura 5 – 5. Energías de orbitales moleculares en relación a las de los orbitales atómicos constituyentes

Para mejorar aún más la función de onda por el método aproximado se puede hacer una combinación lineal con un orbital $2p$ (de acuerdo con la regla de selección, dada en la Sección 3 – 8, según la cual el valor de ℓ debe cambiar en ± 1)

$$\Psi_{H_2^+} = [(1s_A) + (2p_{zA})] + [(1s_B) + (2p_{zB})]$$

Si suponemos que introducimos un orbital p a cada átomo, el aumento de carga negativa entre los núcleos estabiliza más a la molécula (Figura 5 – 6)

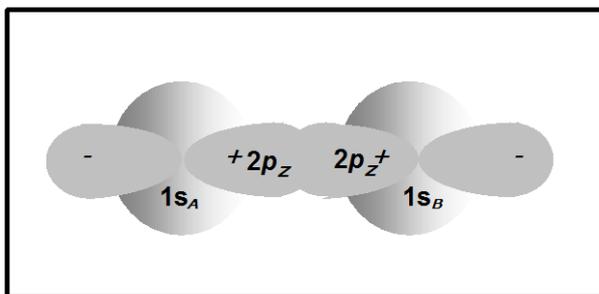


Figura 5 – 6. Efecto estabilizante de los orbitales p sobre una molécula.

Un orbital, como $1s_A + \alpha(2p_z)_A$, que resulta de la combinación de dos orbitales atómicos sobre un mismo átomo se dice que es un *orbital híbrido*.

De acuerdo con el principio variacional, al agregar más funciones de prueba la energía calculada se aproxima más a los valores experimentales y también las distancias teóricas se aproximan a las distancias internucleares reales.

Mediante este método se obtiene un valor de $2,01a_0$ para la distancia de equilibrio entre los núcleos y un valor de $2,70 eV$ para la energía de disociación.

Si bien agregando más términos la aproximación mejora, hay un límite en el cual por más que se agreguen términos al orbital híbrido, no se logra una mayor aproximación, ya que si bien disminuye la energía potencial del sistema aumenta la energía cinética de los electrones. (Esta restricción se justifica por el llamado *teorema cuántico del virial* que vincula valores medios de la energía cinética con la energía potencial)

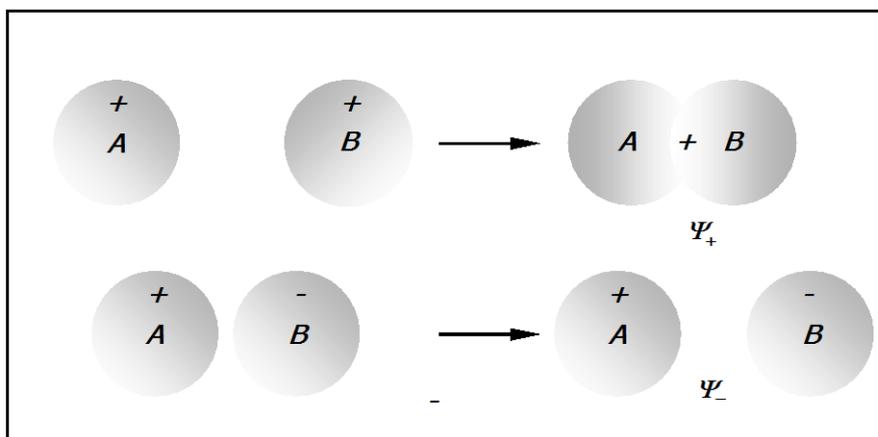


Figura 5 – 7. Combinación de orbitales atómicos para formar orbitales moleculares. Los contornos de igual probabilidad se dan en la Figura 5 – 4.

En la figura 5 – 7 están representados los orbitales moleculares de enlace y antienlace y su relación con los orbitales atómicos $1s$. Vale la pena reiterar que cada superficie que aparece en la figura representa simplemente la región en que con más probabilidad se encuentra el electrón; la máxima dentro de tales superficies se verifica, usualmente, la máxima “densidad electrónica”. (La representación de los orbitales atómicos con signos positivos y negativos es de utilidad para elegir las combinaciones correctas de simetría)

Así como los orbitales moleculares formados por combinación lineal de los orbitales atómicos $1s$ se llaman $\sigma 1s$ y $\sigma^* 1s$, la combinación de dos orbitales atómicos $2s$ producirá los orbitales moleculares $\sigma 2s$ y $\sigma^* 2s$; éstos dos orbitales moleculares tendrán mayor energía que los orbitales $\sigma 1s$, ya que están formados a partir de orbitales atómicos de mayor energía. Se observa que estos orbitales son simétricos con respecto al eje de la molécula A—B, siendo éste un aspecto característico de los orbitales σ .

Analícemos la combinación de orbitales atómicos tipo p para formar orbitales moleculares. Debemos recordar dos hechos importantes acerca de los orbitales p ; primero que, para un número cuántico principal dado, hay tres orbitales p equivalentes, p_x , p_y y p_z , los cuales son mutuamente perpendiculares. En segundo lugar, las dos mitades de los orbitales p tienen signo matemático opuesto; un lóbulo es positivo y el otro negativo. Cuando se combinan los orbitales dispuestos en la dirección del eje imaginario que une ambos núcleos, llamémoslos p_x (Figura 5 – 8) se obtienen orbitales moleculares de enlace y antienlace que se representan por $\sigma_g p$ y $\sigma_u^* p$. La combinación de orbitales p ubicados perpendicularmente al eje que une los núcleos produce, sin embargo, orbitales moleculares de formas muy diferentes, ya que en este caso ambos lóbulos del orbital p , se superponen. El orbital de enlace consta de dos “nubes electrónicas de carga” concentradas en la región de

penetración; y ubicadas por encima por debajo del plano nodal que contiene al eje molecular. La Figura 5 – 9 (arriba) muestra una sección transversal a través de estas “penetraciones”. La forma del orbital de antienlace (Figura 5 – 9 abajo) revela un característico alejamiento de los electrones de la región internuclear, de tal forma que la repulsión entre los núcleos es mayor; este orbital tiene un contenido mayor de energía que el enlazante.

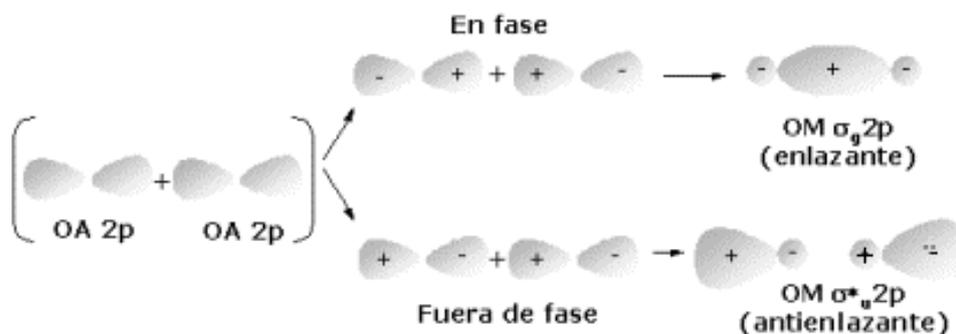


Figura 5 – 8. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ en la dirección del eje que une ambos núcleos.

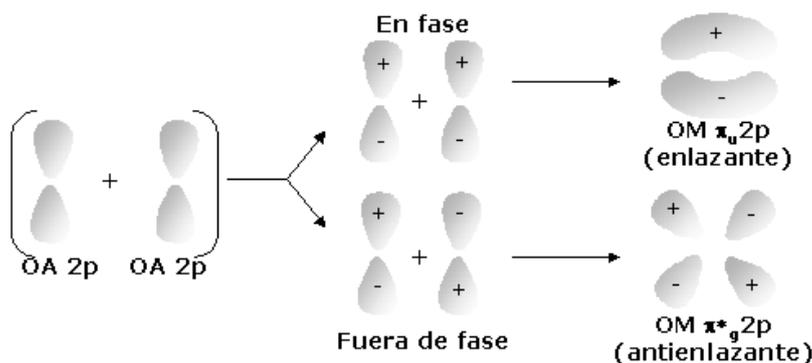


Figura 5 – 9. Posibles combinaciones lineales de orbitales atómicos $2p$ perpendiculares a la dirección del eje que une ambos núcleos.

Los orbitales que tienen la misma energía y son descritos por funciones de onda que sólo difieren en su orientación espacial son “orbitales degenerados”. Así, los $\pi 2p$ son orbitales doblemente degenerados, ya que existen dos orbitales de igual energía ($\pi_u 2p_y = \pi_u 2p_x$); los orbitales $\pi^* 2p$ son también doblemente degenerados ($\pi_g^* 2p_y = \pi_g^* 2p_x$). La figura 4 – 9 (arriba) muestra que si un punto del orbital $\pi 2p$ se refleja en el centro, el signo de la función cambia; por eso, Ψ se escribe como Ψ_u . Una reflexión análoga en el *centro de simetría* del orbital $\pi^* 2p$ (abajo) muestra que el signo de la función no cambia; por tanto, en este caso Ψ se escribe como Ψ_g .

Conviene asociar los orbitales moleculares con un nuevo número cuántico λ , que está relacionado con el número cuántico m_l de los orbitales atómicos. La componente del momento angular del electrón con respecto al eje internuclear es $\lambda h/2\pi$, donde λ toma los valores 0, +1, +2,

..., etc. Los orbitales moleculares del tipo σ tienen $\lambda = 0$, y los orbitales moleculares tipo $\pi, \lambda = 1$. La combinación de los orbitales atómicos d da orbitales moleculares δ , para los que $\lambda = 2$. Estos orbitales δ parecen orbitales “ π -dobles”, que tienen dos planos nodales con intersección en el eje molecular.

Antes de discutir la disposición de los electrones (y aplicar el principio del *aufbau* a las moléculas) en moléculas distintas al ion molécula de hidrógeno, debemos clasificar los orbitales moleculares de acuerdo a sus energías. Estas energías han sido determinadas por observaciones espectroscópicas.

Para cada molécula, los tamaños y energías de los orbitales moleculares varían al cambiar la distancia internuclear. Además, varían con la naturaleza de las moléculas, cuanto mayor es la carga nuclear de una molécula diatómica homonuclear, el orbital molecular $\sigma_g 1s$ es más compacto. Debido a estas variaciones no hay un ordenamiento regular de los orbitales moleculares, sino que se producen entrecruzamientos tales como los que se verifican para las energías de los orbitales atómicos. Todo orbital enlazante se llena antes que el correspondiente orbital antienlazante y en cada orbital pueden coexistir dos electrones. Al avanzar en la Clasificación Periódica, se van completando las configuraciones electrónicas según el siguiente orden de energías crecientes

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_u^* 2p$$

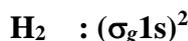
5 – 4.- Moléculas diatómicas homonucleares.

De acuerdo con lo indicado en el último párrafo de la sección anterior, se puede utilizar el orden creciente de energías de los orbitales moleculares para determinar las configuraciones electrónicas más estables de moléculas homonucleares diatómicas. Con ligeras excepciones este modelo funciona bien. La Figura 5 – 10 muestra un esquema de energías crecientes para orbitales atómicos y moleculares.

Para el ion molécula de hidrógeno la configuración más estable es



La molécula de hidrógeno contiene un electrón más que el ion molécula de hidrógeno y en el estado fundamental este electrón adicional se encuentra también en el orbital $\sigma 1s$ dando la configuración



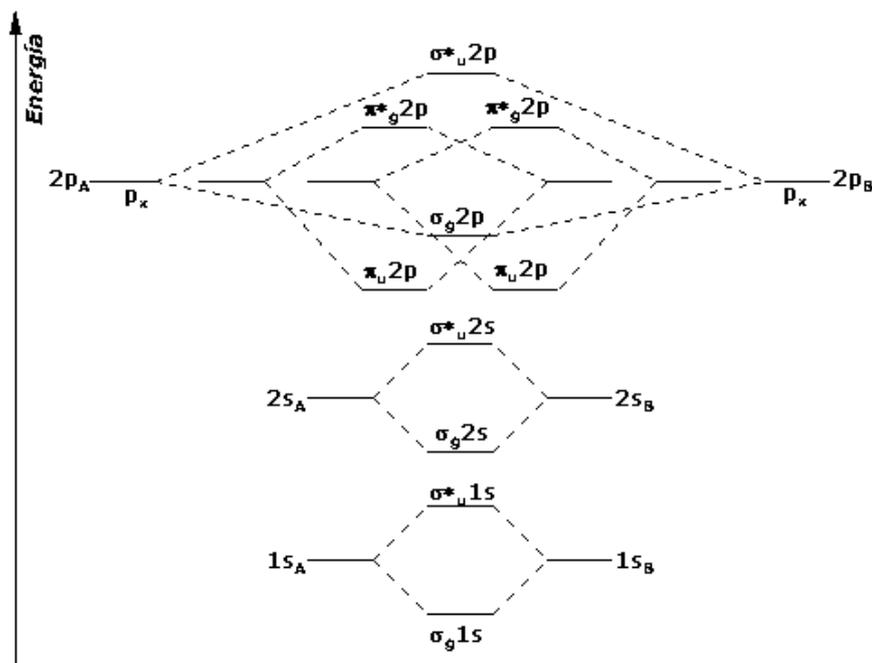
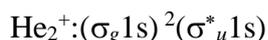


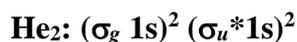
Figura 5 – 10. Energías de orbitales atómicos y moleculares y formación de los *OM* inferiores a partir de *OA*.

La especie diatómica homonuclear He_2^+ tiene 3 electrones. La construcción de la función de onda por el método del orbital molecular nos lleva a una configuración para el estado de energía más baja



Esto es, hay dos electrones en un orbital enlazante (con espines opuestos) y un electrón en un orbital antienlazante, lo que permite esperar un enlace neto. Efectivamente, esta especie ha sido observada espectroscópicamente y tiene una energía de disociación de 3,0 eV.

Al aplicar el método del orbital molecular para la molécula de He_2 se deben disponer a los cuatro electrones en los dos *OM* de energía más baja. Esto da lugar a la configuración del estado fundamental



La función de onda *OM* se obtiene mediante un determinante de Slater de cuatro filas y cuatro columnas. Los dos electrones antienlazantes $\sigma_u^* 1s$ tienen mayor energía que los dos electrones enlazantes $\sigma_g 1s$, por lo que no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable. Esto está de acuerdo con la experiencia.

Si se representa la energía electrónica en función de la distancia R que separa a ambos átomos de He en el estado fundamental, se obtiene una curva de energía similar a la curva superior de la Figura 5 – 1.

Sin embargo, la curva tiene un ligero mínimo para un valor de R relativamente grande, lo que implica que, para valores de R relativamente grandes, existe una atracción muy débil. Si bien a temperatura ambiente la concentración de He_2 en cualquier masa de ese gas es despreciable, a temperaturas muy bajas esa débil atracción es la que posibilita la licuación del helio. Es así que a temperaturas del orden de $10^{-3}K$ se forman moléculas de He_2 en estado fundamental muy débilmente enlazadas ($E_D = 10^{-7}eV$)

Cuando dos átomos de $\text{He } 1s^2$ se acercan, el requisito de antisimetría da lugar a una aparente repulsión de Pauli entre el electrón con espín α de un átomo y el electrón con espín α del otro átomo; y de modo semejante para los electrones con espín β . Al irse acercando los átomos de He , disminuye la densidad de probabilidad electrónica en la región entre los núcleos (y un correspondiente aumento de la densidad de probabilidad en las regiones fuera de los núcleos) y los átomos se repelen.

Se puede intentar formar configuraciones electrónicas para el estado fundamental del Li_2 , por combinación lineal de los orbitales $2s$ correspondientes al estado fundamental de dos de esos átomos. Se obtiene así un orbital molecular $(\sigma_g 2s)^2$ enlazante. El proceso puede esquematizarse



En la práctica, cuando se hace referencia al estado fundamental, no es necesario designar explícitamente los electrones de la capa interna, en este caso de la capa K , sino que solo hay que tomar en consideración los electrones de la capa externa, llamados *electrones de valencia*. Es por ello que la configuración del Li_2 en el estado fundamental se abrevia



La molécula de Li_2 es estable en el modo de agregación gaseoso, tiene una energía de disociación de $1,14 eV$ y una distancia internuclear de $0,2672 nm$.

Las moléculas de otros metales alcalinos tienen configuraciones análogas a la del Li_2 . Así, para el Na_2 la configuración es $(KKLL)(\sigma_g 3s)^2$, la del K_2 es $(KKLLMM)(\sigma_g 4s)^2$, etc. En el caso del catión Li_2^+ , este es estable pero menos que la molécula neutra. Su energía no es la mitad debido a que no hay repulsión electrónica.



Si se intenta combinar dos átomos de Be en el estado fundamental mediante el método del orbital molecular se encuentra que la disposición de los ocho electrones es $\text{Be}_2[KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2]$. En este caso — al igual que en el caso de la molécula de He_2 comentado anteriormente — no se debe esperar un enlace neto ni un estado electrónico fundamental estable

Para el N_2 , la formación de la configuración del estado fundamental es



Observamos que hay 6 electrones en orbitales enlazantes lo que “explica” el triple enlace.

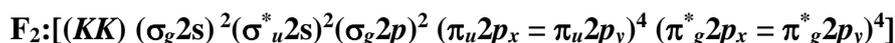
La molécula de P_2 tiene una configuración análoga, pero con las capas internas K y L completas

La molécula de O_2 tiene 16 electrones y, de acuerdo con el diagrama de la Figura 4 – 8, la configuración del estado fundamental se formaría según



Sin embargo, en el caso particular del O_2 , la espectroscopia muestra que el orbital molecular $\sigma_g 2p$ tiene una energía ligeramente inferior a la del $\pi_u 2p$, por lo que debería precederlo en la expresión de la configuración. En esa configuración hay seis electrones enlazantes y dos electrones antienlazantes, estos últimos ubicados cada uno de ellos en un OM cumpliendo la regla de máxima multiplicidad de Hund, es decir ambos con espín $+\frac{1}{2}$. Esta ubicación explica el paramagnetismo del O_2 . La teoría del orbital molecular predice un doble enlace entre los átomos, uno σ y el otro π , lo que está de acuerdo con su alto valor de D_e . En efecto, mientras que para el enlace simple $F-F$ la energía de disociación es de $1,7 eV$ para el doble enlace $O=O$ es de $5,2 eV$.

La configuración de la molécula de flúor es



Los 4 electrones $\pi_u 2p$ se “compensan” con los 4 electrones $\pi_g^* 2p$, de manera que hay un solo enlace formado por los electrones del orbital $(\sigma_g 2p)$.

El neón tendría una configuración



Observamos que hay tantos electrones enlazantes como antienlazantes. Por lo tanto la molécula Ne_2 no es estable.

Problema:

1. Para el ion molécula de hidrógeno (H_2^+) la teoría del orbital molecular establece que la función de onda resulta de una combinación lineal de los respectivos orbitales atómicos. Indicando con A a la función Y_{1sA} del orbital A y con B a la función Y_{1sB} del orbital B , la función de onda resultante puede escribirse $\Psi_{\pm} = N(A \pm B)$. Normalice la función Ψ_+ .

Solución:

Se requiere encontrar el valor de N que haga

$$\int \Psi_+^* \Psi_+ d\tau = 1$$

Para ello reemplazamos las funciones de onda bajo el signo integral por la combinación lineal recordando que las orbitales atómicas son funciones reales y que están normalizadas.

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 \left(\int A^2 d\tau + \int B^2 d\tau + \int AB d\tau \right)$$

y como A y B están normalizadas

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = N^2 (1 + 1 + 2S)$$

para que la integral sea igual a 1, se debe cumplir

$$N = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

que es el factor de normalización buscado.

Nota: se puede demostrar que

$$S = \int AB d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde la distancia internuclear R es 106 pm y a_0 el radio de Bohr. Efectuando los cálculos se encuentra que S , también llamada integral de superposición o de solapamiento, vale 0,585. De modo que el factor de normalización N vale 0,562

5 – 5.- Moléculas diatómicas heteronucleares.

Si los dos núcleos de una molécula diatómica son diferentes, se pierde parte de la simetría característica de las moléculas homonucleares. Al desaparecer el centro de simetría entre los núcleos carece de sentido aplicar la designación g y u de los orbitales, los que se identifican solamente mediante las letras σ , π , δ , etc.

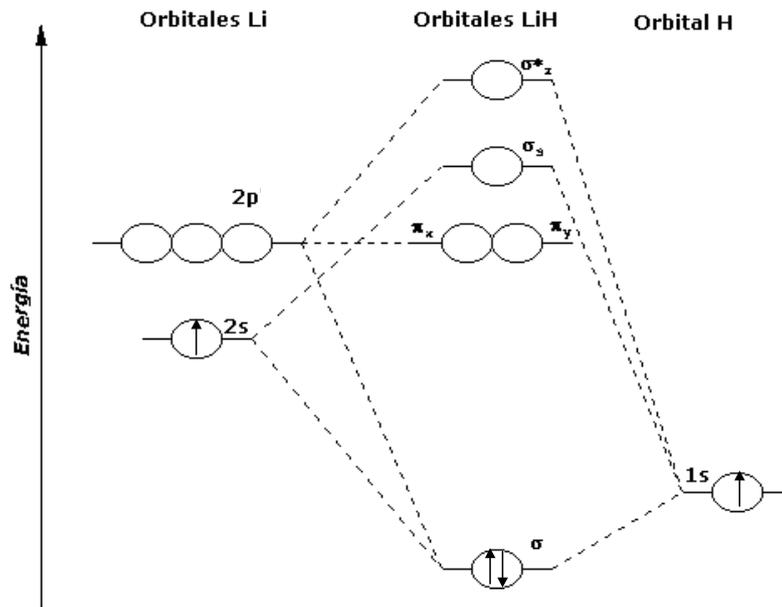


Figura 5 – 11 Energías orbitales relativas en el LiH.

La partícula heteronuclear más simple es HeH⁺ formada por dos núcleos diferentes y dos electrones. La ecuación de Schrödinger para este sistema no puede separarse. Sin embargo, utilizando el método de las variaciones se ha calculado con bastante aproximación el valor de la energía de disociación, 1,89 eV, al igual que la distancia de enlace, 0,143 nm.

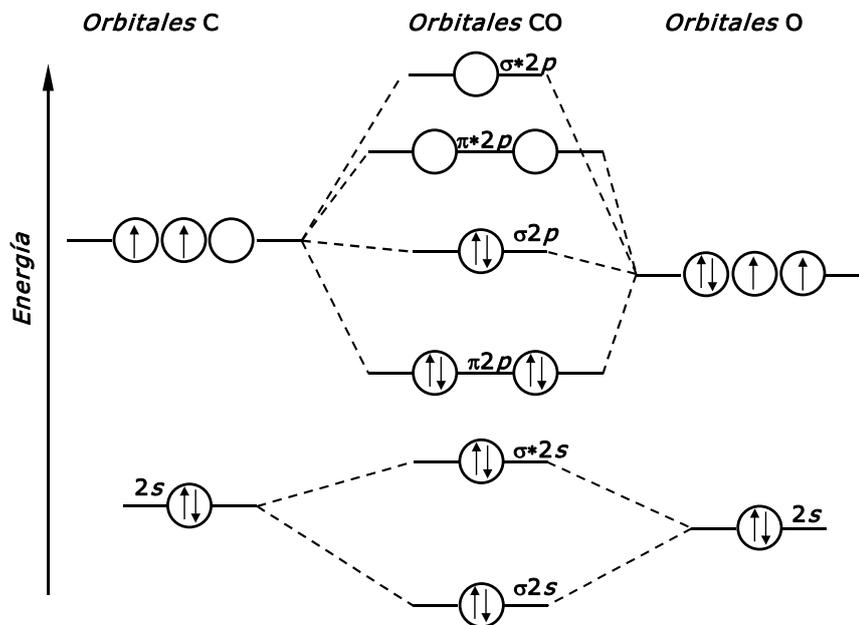


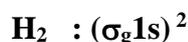
Figura 5 – 12 Energías orbitales relativas en el CO.

Para que se forme un enlace covalente entre moléculas heteronucleares se impone el cumplimiento de ciertas condiciones que posibiliten la combinación efectiva de los orbitales atómicos: que las energías de los orbitales atómicos no sean demasiado diferentes; que los orbitales se superpongan lo suficiente y que tengan las mismas propiedades de simetría respecto del eje que une ambos núcleos.

Las Figuras 5 – 11 y 5 – 12 muestran las energías orbitales relativas en la formación de moléculas diatómicas heteronucleares.

5 – 6.- Métodos para estimar orbitales moleculares.

Hemos visto que, para el H₂, la configuración electrónica más estable es



La función de onda tiene que ser antisimétrica de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Una forma práctica de escribirla es mediante el determinante de Slater

$$\Psi_{\text{H}_2}^{MO} = cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} = cte \left| \sigma_g 1s(1) \bar{\sigma}_g 1s(2) \right| = cte [1s_a(1) + 1s_b(1)] \cdot [1s_a(2) + 1s_b(2)]$$

Esta es la aproximación del Orbital Molecular. La esencia de esta aproximación es que sitúa a los electrones de una molécula en orbitales moleculares que se extienden sobre toda la molécula. Planteada así, hay buena concordancia con las distancias internucleares que se encuentran experimentalmente, pero, en general, las energías de disociación calculadas teóricamente tienen valores más bajos que los reales. Para el caso del H₂ la concordancia con los valores experimentales es

	Valores teóricos	Valores experimentales
R_e	0,732 Å	0,742 Å
D_e	3,49 eV	4,75 eV

La aproximación del OM se puede mejorar por el método del orbital híbrido pero hay un límite comentado en la Sección 5 – 4. Mientras que en el método del orbital híbrido la aproximación se logra escribiendo la función de onda como un solo determinante, hay otro método, el de la *interacción de configuraciones (CI)* en el que la función se escribe como una suma de determinantes. Por ejemplo

$$\Psi_{\text{H}_2} = cte \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1) & \bar{\sigma}_g 1s(1) \\ \sigma_g 1s(2) & \bar{\sigma}_g 1s(2) \end{vmatrix} + cte \cdot \begin{vmatrix} \sigma_u^* 1s(1) & \bar{\sigma}_u^* 1s(1) \\ \sigma_u^* 1s(2) & \bar{\sigma}_u^* 1s(2) \end{vmatrix}$$

El método de la interacción de configuraciones permite llegar a los valores más aproximados posibles a los experimentales.

5 – 7.- El método enlace – valencia.

En las secciones anteriores discutimos métodos aproximados de obtener soluciones apropiadas de la ecuación de Schrödinger para las moléculas. Considerábamos el esqueleto (formado por los núcleos atómicos, o núcleos más electrones de las capas más internas) y calculábamos los niveles de energía molecular que podían ser ocupados por los electrones. Estos niveles u orbitales moleculares se obtenían tomando una combinación lineal adecuada de los orbitales atómicos.

En ésta sección describiremos otro procedimiento de aproximación, *el método enlace - valencia*. Si bien restringiremos la discusión a moléculas diatómicas sencillas, como el ion molécula de hidrógeno y la molécula de hidrógeno, el método se aplica a moléculas más complicadas tales como el dióxido de carbono y el benceno.

La ecuación de Schrödinger para el ion molécula de hidrógeno H_2^+ es:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r_A} + \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{R} \right) \Psi = 0$$

o, en unidades atómicas

$$\nabla^2\Psi + 2 \left(E + \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \Psi = 0$$

Esta ecuación difiere de la dada para el átomo de hidrógeno, en que la expresión de la energía potencial U contiene ahora tres términos, $-e^2/r_A$ y $-e^2/r_B$ — debidos a la atracción que ejerce el electrón sobre los núcleos A y B —, y e^2/R , debido a la repulsión internuclear. En la figura 5 –13 se muestra un esquema de las distancias entre las partículas.

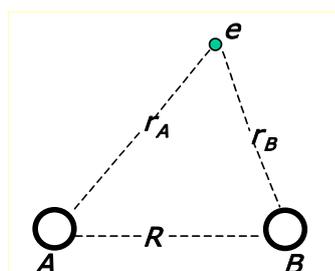


Figura 5 – 13. El ion molécula de hidrógeno. A y B representan los dos protones y e el único electrón

Cuando en este sistema los dos núcleos están muy separados, se pueden considerar dos posibles estructuras: en una el electrón está completamente asociado con el núcleo de hidrógeno A , siendo el núcleo B un simple protón (representaremos esta estructura como $H_A H_B^+$, siendo Ψ_I la función de onda que la describe); en la otra estructura el electrón está completamente asociado con el núcleo B y le asignamos una función de onda Ψ_{II} , que describe la estructura $H_A^+ H_B$. Las dos estructuras corresponden a estados de igual energía, y si los núcleos estuviesen a una distancia infinita, darían una descripción exacta de la onda electrónica estacionaria asociada con el protón A o con el protón B . Sin embargo, cuando los dos núcleos se aproximan bastante, no hay una estructura adecuada que describa la situación. Por lo tanto, supondremos que se puede obtener una descripción mejor mediante una combinación lineal de Ψ_I y Ψ_{II} , de modo que la función de onda aproximada que describe a la molécula sea

$$\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}$$

Puesto que Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía, deben contribuir al valor de Ψ de igual manera. Se puede demostrar que en este caso hay dos combinaciones lineales posibles:

$$\Psi_+ = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}} [\Psi_I + \Psi_{II}]$$

$$\Psi_- = \frac{1}{[2(1-S)]^{1/2}} [\Psi_I - \Psi_{II}]$$

en las que $S = \int \Psi_I^* \Psi_{II} d\tau$. Como $\Psi_I \neq \Psi_{II}$ si suponemos que la integral está normalizada su valor (delta de Kronecker) es cero, por lo que podemos aproximar a

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I + \Psi_{II})$$

y

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_I - \Psi_{II})$$

El factor $1/\sqrt{2}$ es un valor aproximado de la constante de normalización, la cual asegura que $\int \Psi^2 d\tau$ extendida a todo el espacio es igual a uno. Ahora bien: la densidad de la nube de carga es proporcional a Ψ^2 ; por tanto

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 + 2\Psi_I \Psi_{II})$$

mientras que

$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2} (\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2 - 2\Psi_I \Psi_{II})$$

Encontramos así que la función Ψ_+ describe un estado en el cual la densidad de carga es mayor que la suma de las densidades de carga separadas, $\frac{1}{2}(\Psi_I^2 + \Psi_{II}^2)$, siendo la diferencia $2\Psi_I\Psi_{II}$. Las distribuciones de estas densidades de carga son enteramente análogas a las que se muestran en la Figura 5 – 2, estando representada la densidad de las funciones Ψ_I^2 y Ψ_{II}^2 por líneas de trazos, y las Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas continuas. También se puede representar Ψ_+^2 y Ψ_-^2 por líneas de igual densidad electrónica, dando una imagen como la que se indica en la Figura 5 – 4. Los diagramas de la Figura 4 – 2, muestran claramente que para la función Ψ_+^2 el aumento de densidad de carga electrónica, asociado con esta combinación lineal, se concentra en la región comprendida entre los núcleos (diagrama de la izquierda), mientras que la nube de carga queda fuera de esta región en la combinación Ψ_-^2 (diagrama de la derecha).

La figura 5 – 14 muestra la variación de la energía con la distancia internuclear. La función Ψ_+ evidentemente está asociada con el estado estable o fundamental” del ion molécula H_2^+ , ya que la curva presenta un mínimo de energía para una distancia internuclear (o “longitud de enlace”) de r_0 . La curva designada por Ψ_- muestra un aumento continuo de energía cuando los núcleos se aproximan entre sí; en otras palabras, muestra que no se forma ninguna molécula estable.

Podemos resumir ahora lo que sucede cuando un protón se aproxima a un átomo de hidrógeno. Cuando los núcleos están muy separados, la energía electrónica será la correspondiente a un electrón en un átomo de hidrógeno sencillo, pero a medida que los núcleos se aproximan entrarán en juego las fuerzas electrostáticas (culombianas) de atracción entre el electrón y los protones y de repulsión entre los protones. Por eso, un aumento de la densidad de carga electrónica en la región que separa los protones disminuirá la repulsión protón – protón. En general, la formación de un enlace químico se puede asociar con el aumento de la densidad de carga electrónica entre los átomos unidos.

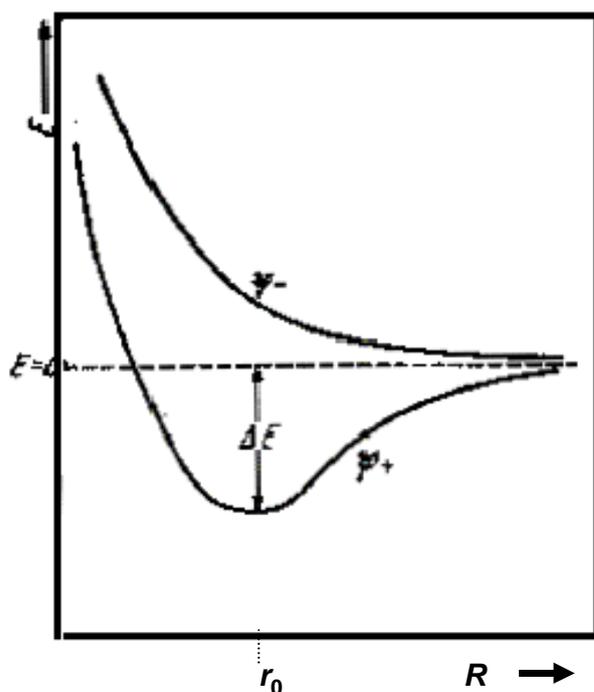


Figura 5 – 14. Ion molécula de hidrógeno: variación de la energía con la distancia internuclear.

En el caso del ion molécula de hidrógeno, tanto el método del orbital molecular como el de enlace - valencia conducen a los mismos valores de energía y longitud de enlace, ya que Ψ_I representa una estructura en la que el electrón está asociado únicamente con el núcleo A, es un orbital atómico de A e idéntico a uno de los orbitales atómicos componentes (Ψ_A) del método CLOA; análogamente, Ψ_{II} es idéntico a Ψ_B . Ambos métodos emplean la técnica de combinación lineal, pero el método enlace - valencia considera “estructuras” hipotéticas, mientras que en la aproximación del orbital molecular se destaca el papel del orbital molecular enlazando a ambos núcleos. La diferencia entre los dos métodos es más notable cuando se consideran moléculas con más electrones, pues entonces las funciones de onda componentes de las combinaciones lineales ya no son iguales.

5 – 8.- El método del enlace - valencia y la molécula de hidrógeno⁴.

En la ecuación de Schrödinger para la molécula de hidrógeno, el término energía potencial U es el siguiente:

$$- e^2/r_{a1} - e^2/r_{b1} - e^2/r_{a2} - e^2/r_{b2} + e^2/R_{AB} + e^2/r_{12}$$

donde las distancias r_{a1} , etc., son las que se indican en la figura 5 – 15. Los cuatro términos negativos corresponden a la atracción de los electrones 1 y 2 con los protones A y B y los dos términos positivos a la repulsión entre protón y protón y electrón y electrón.

Cuando los núcleos A y B están muy separados, tenemos una estructura $H_{A1} + H_{B2}$, donde H_{A1} representa el electrón 1 asociado con el núcleo A, y H_{B2} al electrón 2 asociado con el núcleo B. Este sistema de dos átomos de hidrógeno se puede describir por una función de onda Ψ_I . Una descripción igualmente buena es la suministrada por una estructura en la que el electrón 2 está asociado con el núcleo A, y el electrón 1 con el núcleo B (ya que los dos electrones no se pueden distinguir) y este estado $H_{A2} + H_{B1}$ está descrito por la función de onda Ψ_{II} . Cuando los átomos se aproximan, sus ondas estacionarias se interfieren y originan un nuevo movimiento ondulatorio, que según Heitler y London, se puede describir como una combinación lineal de Ψ_I y Ψ_{II} ; es decir,

$$\Psi = N(C_I\Psi_I + C_{II}\Psi_{II})$$

De nuevo Ψ_I y Ψ_{II} representan estados de igual energía y tendrán la misma importancia en la combinación lineal. En efecto, $C_I = \pm C_{II}$; por consiguiente,

$$\Psi_+ = N C_I (\Psi_I + \Psi_{II})$$

$$\Psi_- = N C_I (\Psi_I - \Psi_{II})$$

⁴ Por su importancia histórica, el método de Heitler London para la molécula del H_2 se da en el Apéndice C.

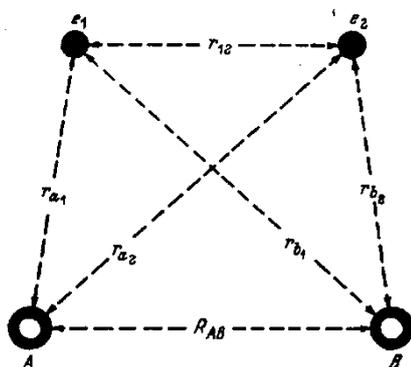


Figura 5 – 15. Molécula de hidrógeno; distancias entre los electrones e_1 y e_2 y los núcleos A y B

Una representación de la energía frente a R_{AB} presenta un mínimo para la combinación Ψ_+ , que corresponde a la formación de la molécula. La energía de disociación (3,14 eV) y la longitud del enlace (0,87 Å) calculados son comparables, a grosso modo, con los valores determinados experimentalmente de 4,7466 eV y 0,74116 Å. Se puede mejorar el método de Heitler–London considerando dos estructuras adicionales en las que ambos electrones están unidos a un mismo átomo; estas estructuras son las formas iónicas



donde $\mathbf{H}_A^{1,2}$ representa el núcleo A con dos electrones ligados a él. En este caso, Sidney Weinbaum usó la función

$$\Psi = \Psi_I + \Psi_{II} + c(\Psi_{III} + \Psi_{IV})$$

y aplicó el método de variación para determinar el valor de la constante c , que da el estado de menor energía. Estos cálculos dan para $c = 0,158$ una energía de disociación de 4,03 eV y una longitud de enlace de 0,757 Å.

5 – 9.- Comparación de los métodos del orbital molecular y de enlace – valencia.

Ahora podemos comparar la descripción de la molécula de hidrógeno por los métodos del orbital molecular y enlace - valencia, para lo cual debemos examinar con más detalle las funciones de onda componentes. Consideremos primero el método del orbital molecular. Si despreciamos la repulsión entre los electrones, la probabilidad de encontrar el electrón 1 en un volumen $d\tau_1$ ($= \Psi_1^2 d\tau_1$) es independiente de la probabilidad de encontrar el electrón 2 en un volumen $d\tau_2$ ($= \Psi_2^2 d\tau_2$); por tanto, la probabilidad de que el electrón 1 esté en el volumen $d\tau_1$, mientras simultáneamente el electrón 2 esté en el volumen $d\tau_2$, es el producto de las probabilidades individuales ($= \Psi_1^2 d\tau_1 \cdot \Psi_2^2 d\tau_2$).

De esta manera, la función de onda Ψ_+ , que describe la molécula, viene dada por el producto $\Psi_1 \Psi_2$, es decir, el producto de las funciones de los electrones individuales. Hemos visto en el tratamiento del orbital molecular que la función de onda para un electrón de enlace de una molécula está dada por la suma de los orbitales atómicos. Así,

$$\Psi_1 = \phi_{A(1)} + \phi_{B(1)}$$

donde $\phi_{A(1)}$ y $\phi_{B(1)}$ representan sistemas en los que el electrón 1 está asociado con los núcleos A y B, respectivamente (simplificamos las expresiones la constante de normalización y los coeficientes C_A y C_B). Análogamente, para el electrón 2,

$$\Psi_2 = \phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}$$

Por tanto, la función de onda molecular es

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 \Psi_2 = (\phi_{A(1)} + \phi_{B(1)})(\phi_{A(2)} + \phi_{B(2)}) \\ &= [\phi_{A(1)}\phi_{A(2)} + \phi_{B(1)}\phi_{B(2)} + \phi_{A(1)}\phi_{B(2)} + \phi_{B(1)}\phi_{A(2)}] \quad (5-8) \end{aligned}$$

El término $\phi_{A(1)}\phi_{A(2)}$ representa una estructura en la que los dos electrones están sobre el núcleo A, dando lugar a los iones H^-_A y H^+_B , mientras que $\phi_{B(1)}\phi_{B(1)}$ representa la forma iónica $H^+_A H^-_B$.

En el método enlace - valencia cada una de las funciones que toma parte en la combinación lineal representa una disposición especial de protones y electrones, de tal manera que Ψ_I , por ejemplo, se refiere a la estructura en la que los electrones 1 y 2 están asociados con los núcleos A y B, respectivamente. De nuevo la probabilidad de que el electrón 1 esté próximo al núcleo A y simultáneamente el electrón 2 se encuentre sobre el núcleo B viene dada por producto de las probabilidades individuales, de modo que Ψ_I se puede escribir como $\phi_{A(1)}\phi_{B(2)}$ y Ψ_{II} como $\phi_{A(2)}\phi_{B(1)}$. Por tanto, para la combinación lineal tenemos:

$$\Psi_+ = \phi_{A(1)}\phi_{B(2)} + \phi_{A(2)}\phi_{B(1)} \quad (5-9)$$

La ecuación (5-9) difiere de la (5-8) en que no tiene los términos “iónicos” $\phi_{A(1)}\phi_{A(2)}$ y $\phi_{B(1)}\phi_{B(2)}$. La teoría enlace - valencia (de Heitler - London) supone que estas estructuras no son importantes debido a que la repulsión entre electrones reducirá la probabilidad de que ellos se encuentren juntos sobre el mismo núcleo. Por otra parte, la teoría del orbital molecular desprecia el efecto de la repulsión interelectrónica y da el mismo peso a los términos iónicos y no iónicos (es decir, covalentes). Es evidente que ninguno de los dos métodos puede dar resultados adecuados a menos que sean modificados convenientemente, ya que cada uno de ellos considera condiciones límites. Se puede demostrar que cuando se mejoran los dos métodos “convergen” y, finalmente, llegan a ser equivalentes. Las modificaciones implican el empleo de funciones de onda más elaboradas y, por consiguiente, cálculos más detallados.

A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras le permitió a Clemens J. Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Włodzimierz Kolos y Lutosław Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born – Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos, así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10^{-5} sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H_2 .

5 – 10.- Resonancia.

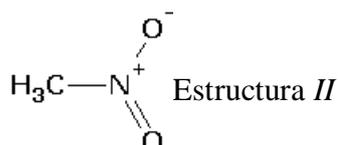
Hasta aquí hemos tratado de evitar el uso de la palabra “resonancia”, que ha estado por mucho tiempo asociada con la teoría enlace - valencia. Hemos descrito la molécula de hidrógeno por una función de onda que es la combinación lineal de las funciones Ψ_I y Ψ_{II} , cada una de las cuales define una estructura o estado hipotético, es decir, $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El estado real de la molécula se describe como el de un híbrido de resonancia de los estados representados por Ψ_I y Ψ_{II} , o más simplemente, se dice que hay resonancia entre las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$. El peligro de usar esta terminología reside en que es casi imposible evitar el dar la impresión de que las estructuras hipotéticas tienen una existencia molecular real. En el caso señalado, las estructuras $H_{A1} H_{B2}$ y $H_{A2} H_{B1}$ corresponden a átomos separados y por tanto tiene existencia real, pero no debemos imaginar que haya una suerte de intercambio rápido del electrón entre los núcleos; en otras palabras, no hay ninguna clase de equilibrio entre las estructuras.

En general, en las moléculas más complicadas las estructuras contribuyentes no tienen existencia real. Es un artificio conveniente para obtener una solución aproximada de una ecuación de ondas complicada, y también tiene la gran ventaja práctica de que facilita al químico la representación de la formación de la molécula sobre la base de diagramas convencionales y familiares, aunque el estado real de la molécula no se puede describir directamente por una fórmula estructural convencional que sea sencilla.

La selección de las estructuras hipotéticas a partir de las cuales, mediante una combinación lineal, se obtiene la verdadera estructura, no se hace de una forma arbitraria. Si las posibles estructuras tienen funciones de onda Ψ_I, Ψ_{II}, \dots , etc., las importantes son aquellas que en la combinación $\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + \dots)$ tienen valores grandes de sus constantes c . Un estudio detallado de la expresión de la energía asociada con la función Ψ demuestra que las estructuras que contribuyen efectivamente son aquellas que

- (a) tienen energías semejantes,
- (b) sus núcleos ocupan aproximadamente las mismas posiciones relativas,
- (c) tienen el mismo número de electrones desapareados.

Esto se observa al estudiar ejemplos específicos, como ser, la molécula de nitrometano. Si consideramos que los núcleos ocupan posiciones fijas en el espacio, la estructura de la molécula puede representarse por dos *diagramas de enlace*:

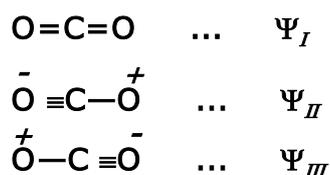


Del estudio de un conjunto de moléculas con enlaces nitrógeno – oxígeno, se ha establecido que el doble enlace es mucho más corto que el enlace simple, pero los resultados experimentales muestran que ambos enlaces tienen la misma longitud: 1,22 Å. El estado real se describe sobre la base de las estructuras hipotéticas *I* y *II* y la función de onda para la molécula de nitrometano se puede escribir como una combinación lineal

$$\Psi = N(C_I\Psi_I + C_{II}\Psi_{II})$$

Cada una de las estructuras contribuye por igual a la combinación ya que tienen la misma energía, la misma posición relativa de los núcleos y el mismo número de electrones desapareados (cero).

Otro ejemplo lo constituye el dióxido de carbono al cual se le suele asignar la fórmula estructural $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Esta fórmula satisface las reglas convencionales de valencia. Sin embargo, mientras la longitud del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ en sustancias en las que solo hay uno de ellos, por ejemplo, en las cetonas, es de 1,22 Å y la calculada para un triple enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ es 1,10 Å, en el CO_2 es de 1,15 Å. De esta manera, el enlace entre carbono y oxígeno en el CO_2 parece ser de carácter intermedio entre el doble y el triple enlace. Esto hace que se describa la estructura del CO_2 sobre la base de tres estructuras hipotéticas:

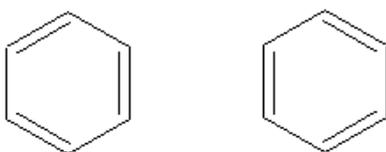


De manera que el estado real de la molécula vendrá dado por una función

$$\Psi = N(c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III})$$

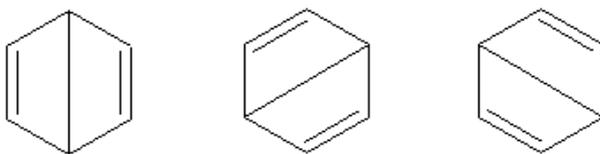
La energía estándar de un doble enlace carbono – oxígeno es perfectamente conocida: es de 191 *kcal/mol*. Esto es, se requieren 191 *kcal* para disociar homolíticamente un mol de uniones C=O. Por lo tanto, el calor de formación estándar de la molécula de O=C=O sería dos veces la energía de enlace cambiada de signo, esto es – 382 *kcal/mol*. Sin embargo, el valor experimental del calor de formación estándar del CO₂ es –394 *kcal*. Esto significa que al formarse un mol de CO₂ a partir de las respectivas sustancias simples se liberan 12 *kcal* más que la que correspondería a la formación de un mol de moléculas de estructura O=C=O. Dicho de otra manera, un mol de CO₂ — de estructura real — es 12 *kcal* más estable que un mol de moléculas de estructura O=C=O. Esta diferencia entre el valor empírico de la energía de formación de una sustancia y la que correspondería a su estructura hipotética más estable se llama *energía de estabilización por resonancia* o, simplemente, *energía de resonancia*.

Otro caso típico lo constituye la estructura del benceno. August Kekulé propuso en 1865 las siguientes estructuras



A pesar de que las estructuras presentan tres dobles enlaces la espectroscopía muestra que todos los enlaces carbono – carbono tienen la misma longitud: 1,397 Å y que la molécula es plana.

En 1871, James Dewar propuso las siguientes estructuras posibles



Cada una de esas cinco estructuras se puede representar mediante funciones de onda apropiadas, Ψ_I, Ψ_{II}, \dots . La estructura real del benceno estará dada por una función de onda resultante

$$\Psi = c_I \Psi_I + c_{II} \Psi_{II} + c_{III} \Psi_{III} + c_{IV} \Psi_{IV} + c_V \Psi_V$$

En las que las contribuciones de las fórmulas de Kekulé son más importantes que las fórmulas de Dewar.

Para romper todos los enlaces carbono – carbono de un mol de benceno se requieren 36 *kcal* más que si hubiese tres enlaces simples y tres enlaces dobles. Esta energía es precisamente la *energía de resonancia* y es la responsable de la estabilidad del benceno a pesar de su alto grado de insaturación.

Las estructuras hipotéticas extremas entre las cuales se encuentra la estructura real se llaman *formas canónicas* y en la jerga química se dice que la estructura real es un *híbrido de resonancia* entre las formas canónicas.

5 – 11.- Electronegatividad.

El concepto de “electronegatividad” ha sido usado por los químicos, con distintas acepciones, desde la época de Berzelius. Sin embargo, no es sencillo encontrar una definición operacional que se corresponda con el uso diario e intuitivo de ese concepto. Así, por ejemplo, Linus Pauling consideró a la electronegatividad como “el poder de un átomo de una molécula para atraer electrones a sí mismo”. Aunque la palabra “poder” se usa aquí con cierto sentido metafórico, la acentuación “átomo de una molécula” indica que la electronegatividad es una *propiedad del enlace* y no una propiedad de los átomos aislados. Precisamente Pauling ideó una escala numérica de electronegatividades relativas, sobre la base de las energías de enlace.

La función de onda aproximada que describe el estado de una molécula diatómica homonuclear se puede mejorar introduciendo en la función de prueba la resonancia iónico – covalente. De este modo, para una molécula A—A la función de onda podría escribirse, en forma abreviada, como

$$\varphi_{A-A} = a \varphi_{A:A} + b \varphi_{A^+A^-} + b \varphi_{A^-A^+} \quad (5 - 10)$$

Para otra molécula B—B podría escribirse una expresión similar. La relación b/a , que determina la contribución iónica al enlace, es indudablemente pequeña y es de esperar que tenga valores muy parecidos para todas las uniones entre átomos iguales.

Consideremos ahora una molécula A—B que comprende un enlace simple entre dos átomos diferentes A y B. Si estos átomos fueran muy semejantes, la unión en esta molécula podría representarse mediante una función de onda como la (5 – 10) y su valor sería un promedio de las correspondientes a las moléculas simétricas A—A y B—B. En este caso diremos que la unión A—B es *covalente normal*. En cambio, si los átomos A y B son diferentes, uno con mayor “poder de atracción” que el otro, deberíamos usar una función de onda más general, del tipo

$$\varphi_{A-B} = a \varphi_{A:B} + c \varphi_{A^+B^-} + d \varphi_{A^-B^+} \quad (5 - 11)$$

Los mejores valores de c/a y d/a son aquellos que hacen máxima la energía de unión, o sea, que hacen mínima la energía total de la molécula. En general, estos valores resultarán diferentes de b/a de la ecuación (5 – 10) y al dar un máximo de la energía de enlace no pueden ser menores que b/a . Dicho de otra manera, cuando cobra importancia la resonancia iónico – covalente (aumenta el carácter iónico parcial) de un enlace en una molécula formada por átomos diferentes A y B la energía de enlace real entre ellos es mayor (o igual) a la que tendría si el enlace entre ambos átomos fuese covalente normal.

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
Entalpía de formación (*)	104,2	36,6	58,0	46,1	36,1
		H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Entalpía de formación (*)		134,6	103,2	87,5	71,4
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		70,4	81,1	75,2	70,2
Δ		64,2	22,1	12,3	1,2
		Cl-F	Br-Cl	I-Cl	I-Br
Entalpía de formación (*)		60,6	52,3	50,3	42,5
$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$		47,3	52,1	47,1	41,1
Δ		13,3	0,2	3,2	1,4
(*) Según la convención moderna deberían tener signos negativos					

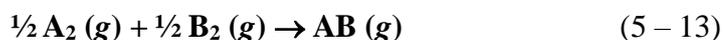
Figura 5 – 16. Energías de enlace para las moléculas de haluros de hidrógeno y haluros de halógenos en *kcal/mol*.

Pauling postuló la aditividad de los enlaces covalentes normales, esto es, si $D(A-A)$ y $D(B-B)$ son las energías de enlace de las moléculas $A-A$ y $B-B$, la energía del enlace covalente normal entre los átomos diferentes A y B sería $\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$. Si este postulado fuese cierto, las energías reales de enlace $A-B$, $D(A-B)$, entre átomos diferentes sería siempre mayor o igual que las medias aritméticas de las correspondientes energías de enlace simétricas. Esta diferencia, que Pauling distinguió con Δ definida por

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] \quad (5 - 12)$$

nunca sería negativa. Para corroborarlo, Pauling utilizó las entalpías de formación⁵ de los haluros de hidrógeno y de los haluros de halógenos, que se expresan en la tabla de la Figura 5 – 16.

De los valores de la tabla se encuentra que Δ es positivo para cada una de las ocho moléculas. Se observa que la cantidad Δ es precisamente el calor liberado en la reacción



⁵Al utilizar los datos termodinámicos de entalpía de formación se incluyen no solo la energía de enlace sino también pequeños términos que corresponden a las energías de rotación y vibración de los núcleos y un término presión – volumen.

Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión	Unión	Energía de unión
H-H	104,3	Cs-Cs	10,7	Si-S	54,2
Li-Li	26,5	C-H	98,8	Si-F	129,3
C-C	83,1	O-H	110,6	Si-Cl	85,7
N-N	38,4	As-H	58,6	Si-Br	69,1
O-O	33,2	S-H	81,1	Si-I	59,9
F-F	36,6	N-H	93,4	Ge-Cl	97,5
Na-Na	18,0	Si-H	70,4	N-F	64,5
Si-Si	42,2	P-H	76,4	N-Cl	47,7
P-P	51,3	Se-H	66,1	P-Cl	79,1
S-S	50,9	Te-H	57,5	P-Br	65,4
Cl-Cl	58,0	H-F	134,6	P-I	51,4
K-K	13,2	H-Cl	103,2	As-F	111,3
Ge-Ge	37,6	H-Br	87,5	As-Cl	68,9
As-As	32,1	C-N	69,7	As-Br	56,5
Br-Br	46,1	C-S	62,0	As-I	41,6
Sn-Sn	34,2	C-Si	69,3	O-Cl	48,5
Sb-Sb	30,2	C-F	105,4	S-Cl	59,7
Bi-Bi	25,0	C-Cl	78,5	S-Br	58,7
Se-Se	44,0	C-Br	65,9	Cl-F	69,6
Te-Te	33,0	C-I	57,4	Br-Cl	52,3
I-I	36,1	C-O	84,0	I-Cl	50,3
Rb-Rb	12,4	Si-O	88,2	I-Br	42,5

Figura 5 – 17. Valores de las energías para uniones simples en *Kcal/mol*.

Sin embargo, al analizar las energías de unión para las moléculas gaseosas de los metales alcalinos y la de los hidruros de dichos metales, Pauling encontró que se obtenían resultados más próximos a los experimentales si en lugar de considerar la media aritmética se empleaba la media geométrica de las energías de enlace $D(A-A)$ y $D(B-B)$. Este *postulado de la media geométrica* establece que la energía de una unión covalente normal entre átomos A y B es igual a

$$[D(A-A)D(B-B)]^{1/2}$$

y que, en consecuencia, la cantidad Δ' definida por

$$\Delta' = D(A-B) - [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} \quad (5 - 14)$$

debe ser siempre mayor o igual que cero.

Si bien el postulado de la media geométrica conduce a valores más satisfactorios para la energía de la unión covalente normal entre átomos diferentes que el postulado de la aditividad, el primero es

más difícil de aplicar ya que mientras los valores de Δ pueden obtenerse directamente a partir de calores de reacción, para el cálculo de Δ' se requiere el conocimiento de los valores individuales de las energías de unión

En el caso de las moléculas diatómicas los valores empíricos de las energías de unión se obtienen directamente de las energías de disociación (las que se pueden obtener por métodos químicos o espectroscópicos). Pero en el caso de moléculas poliatómicas los resultados experimentales sólo suministran información acerca de la energía *total* de disociación pero no acerca de las energías de unión individuales.

Gracias a los trabajos de muchos investigadores se han podido encontrar energías de unión individuales entre átomos que forman moléculas poliatómicas. Algunos de ellos se dan en la tabla de la Figura 5 – 17. Los valores de las energías de unión se eligen de manera tal que sus sumas representen las variaciones de entalpía ($-\Delta H$) a 298 K que acompañan a la formación de moléculas a partir de átomos, todos en fase gaseosa. A partir de los datos de la tabla de la Figura 5 – 17, se pueden calcular los valores de Δ' utilizando la ecuación 5 – 14.

H																	
2,1																	
Li	Be											B	C	N	O	F	
1,0	1,5											2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	
0,9	1,2											1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2	
Fr	Ra	Ac**															
0,7																	
			*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Ga	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
				1,1	1,1	1,1		1,2		1,2		1,2	1,2	1,2	1,3		1,3
			**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv	No	Lw
						1,4	1,4	1,3									

Figura 5 – 18. Escala de electronegatividades de Pauling (1960)

Pauling encontró, de manera empírica, que la raíz cuadrada de Δ' es aditiva respecto de los átomos A y B. Dicho de otra manera, los valores de Δ' son proporcionales a la diferencia entre ciertos números χ asignados a cada átomo. El número que corresponde a cada átomo se llama su *electronegatividad*.

$$\Delta'^{1/2} = K |\chi_A - \chi_B|$$

Pauling eligió como constante de proporcionalidad $K = [30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2}$. La ecuación presentada por él tiene la forma

$$[\Delta'/30 \text{ (kcal/mol)}]^{1/2} = |\chi_A - \chi_B| \quad (5 - 15)$$

De esta manera, despejando la energía de unión $D(A-B)$ de la ecuación 4 -14, se obtiene (en kcal/mol)

$$D(A-B) = [D(A-A)D(B-B)]^{1/2} + 30 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (5 - 16)$$

Así, por ejemplo, de la tabla de la Figura 5 - 17 se tiene que $D(C-H) = 98,8$; $D(C-C) = 83,1$ y $D(H-H) = 104,2$. Haciendo los cálculos a partir de la (5 - 16) se obtiene

$$|\chi_C - \chi_H| = \left(\frac{98,8 - [83,1 \times 104,2]^{1/2}}{30} \right)^{1/2} = 0,44$$

Inicialmente Pauling le asignó valor 0 a la electronegatividad del hidrógeno, pero luego le agregó una constante aditiva de 2,05 de modo que los valores de χ entre los elementos C y F del segundo período de la Tabla Periódica dieran valores entre 2,5 y 4,0. Además, con esa constante, la diferencia $\chi_A - \chi_B$ también da una estimación confiable del momento dipolar de A—B en unidades debye.

Si no se conocen las energías de unión de los elementos, el método de la media geométrica no es aplicable, pero para muchas uniones – exceptuando los hidruros metálicos – no hay gran diferencia entre la media geométrica y la aritmética. Por ello para los cálculos en los que por la media geométrica resulta imposible, Pauling propuso usar la ecuación

$$D(A-B) = \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] + 23(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (5 - 17)$$

La contribución de esta unión al calor de formación de la sustancia es, por lo tanto, igual a $23(\chi_A - \chi_B)^2$. Esto es, el calor de formación de una sustancia se obtiene sumando esta expresión al total de las energías de uniones de la molécula. En el caso que en la molécula existan átomos de oxígeno o nitrógeno hay que hacer correcciones debido a que la unión triple del nitrógeno es muchísimo más estable que si la molécula de N_2 tuviera tres uniones covalentes simples. Esta estabilidad extra ha sido calculada en $110,8 \text{ kcal/mol}$ para el N_2 , o de $55,4 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de nitrógeno. En el caso del oxígeno, la unión doble es más estable que dos uniones simples y los cálculos dan una estabilidad extra de $26,0 \text{ kcal/mol}$ por cada átomo de oxígeno.

Por lo tanto, la entalpía de formación de una sustancia puede calcularse (aproximadamente) usando la ecuación

$$\Delta H_f^0 = 23 \sum (\chi_A - \chi_B)^2 - 55,4 n_N - 26,0 n_O \quad (5 - 18)$$

En esta ecuación n_N es el número de átomos de nitrógeno en la molécula y n_O es el número de átomos de oxígeno, la sumatoria indicada debe comprender todas las uniones de la molécula. El cerillo del superíndice indica condiciones estándar ya que las energías extra están calculadas en esas condiciones y la ecuación no se aplica a sustancias que contengan dobles o triples enlaces.

Especie	Configuración orbital electrónica	E_1	E_2	Especie	Configuración orbital electrónica	E_1	E_2
H	1s	13,60	—	Kr	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	14,00	26,40
He	1s ²	24,58	54,50	Rb	(Kr)5s	4,18	27,36
Li	(He)2s	5,39	75,62	Sr	(Kr)5s ²	5,69	10,98
Be	(He)2s ²	9,32	18,21	Y	(Kr)5s ² 4d	6,5	12,3
B	(He)2s ² 2p	8,30	25,15	Zr	(Kr)5s ² 4d ²	6,95	13,97
C	(He)2s ² 2p ²	11,26	24,38	Ru	(Kr)5s ² 4d ⁷	7,36	—
N	(He)2s ² 2p ³	14,54	29,61	Rh	(Kr)5s ² 4d ⁸	7,46	—
O	(He)2s ² 2p ⁴	13,61	35,15	Pd	(Kr)4d ¹⁰	8,33	19,80
F	(He)2s ² 2p ⁵	17,42	34,98	Ag	(Kr)5s4d ¹⁰	7,54	21,41
Ne	(He)2s ² 2p ⁶	21,56	41,07	Cd	(Kr)5s ² 4d ¹⁰	8,99	16,84
Na	(Ne)3s	5,14	47,29	In	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p	5,79	18,79
Mg	(Ne)3s ²	7,64	15,03	Sn	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	7,34	14,50
Al	(Ne)3s ² 3p	8,98	18,22	Sb	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	8,64	18,00
Si	(Ne)3s ² 3p ²	8,15	16,34	I	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	10,45	19,4
P	(Ne)3s ² 3p ³	11,0	19,65	Xe	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	12,10	21,10
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	10,36	23,4	Cs	(Xe)6s	3,89	23,40
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	13,01	23,80	Ba	(Xe)6s ²	5,21	9,95
Ar	(Ne)3s ² 3p ⁶	15,76	27,62	La	(Xe)6s ² 5d	5,61	11,40
K	(Ar)4s	4,34	31,81	Hf	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	5,52	14,80
Ca	(Ar)4s ²	6,11	11,87	Ta	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	7,88	—
Sc	(Ar)4s ² 3d	6,56	12,89	W	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	7,98	—
Ti	(Ar)4s ² 3d ²	6,83	13,63	Re	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	7,87	—
V	(Ar)4s ² 3d ³	6,74	14,20	Os	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	8,7	—
Cr	(Ar)4s ² 3d ⁵	6,76	16,60	Ir	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	9,0	—
Mn	(Ar)4s ² 3d ⁵	7,43	15,70	Pt	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁹	9,0	—
Fe	(Ar)4s ² 3d ⁶	7,90	16,16	Au	(Xe)6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰	9,22	19,95
Co	(Ar)4s ² 3d ⁷	7,86	17,30	Hg	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	10,43	18,65
Ni	(Ar)4s ² 3d ⁸	9,81	18,20	Tl	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	6,11	20,32
Cu	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,75	20,34	Pb	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	7,42	14,96
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	9,39	17,89	Bi	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	7,29	16,6
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	6,00	20,43	Rn	(Xe)6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	10,75	—
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	7,88	15,86	Ra	(Rn)7s ²	5,28	10,10
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	9,81	20,10	Th	(Rn)7s ² 6d ²	6,95	—
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	9,75	21,30	U	(Rn)7s ² 5f ³ 6d ²	6,1	—
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	11,84	19,10	Pu	(Rn)7s ² 5f ⁶	5,1	—

Figura 5 – 19 Energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales (en eV)

Usando la ecuación (5 – 18) se puede calcular la diferencia de electronegatividad de dos elementos a partir de la entalpía de formación de sus compuestos y de esta manera, estudiando los

compuestos de un elemento con otros de electronegatividad conocida puede calcularse la electronegatividad del elemento. Así, por ejemplo, las entalpías estándar de formación del BeCl_2 , BeBr_2 , BeI_2 y BeS_2 son 122,3; 88,4; 50,6 y 55,9 *kcal/mol*. Estos valores dan diferencias de electronegatividades de 1,56; 1,33; 1,03 y 1,06. A partir de las electronegatividades del Cl, Br, I y S se encuentra para la electronegatividad del berilio los valores 1,44; 1,47; 1,47 y 1,44. Debido a las aproximaciones que se realizan, el límite de seguridad impone el uso de un solo decimal. Es por ello que al berilio se le asigna electronegatividad 1,5. La escala completa de electronegatividades de Pauling se da en la tabla de la Figura 5 – 18.

Elemento	Configuración electrónica	Afinidad electrónica	Configuración del anión
H	1s	0,77	He
F	(He)2s ² 2p ⁵	3,45	Ne
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	3,61	Ar
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	3,36	Kr
I	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	3,06	Xe
O	(He)2s ² 2p ⁴	1,47	(He)2s ² 2p ⁵
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	2,07	(Ne)3s ² 3p ⁵
Se	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	1,7	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
Te	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	2,2	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵
N	(He)2s ² 2p ³	-0,1	(He)2s ² 2p ⁴
P	(Ne)3s ² 3p ³	0,7	(Ne)3s ² 3p ⁴
As	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	0,6	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
C	(He)2s ² 2p ²	1,25	(He)2s ² 2p ³
Si	(Ne)3s ² 3p ²	1,63	(Ne)3s ² 3p ³
Ge	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	1,2	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
B	(He)2s ² 2p	0,2	(He)2s ² 2p ²
Al	(Ne)3s ² 3p	0,6	(Ne)3s ² 3p ²
Ga	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p	0,18	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
In	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p	0,2	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Be	(He)2s ²	-0,6	(He)2s ² 2p
Mg	(Ne)3s ²	-0,3	(Ne)3s ² 3p
Li	(He)2s	0,54	(He)2s ²
Na	(Ne)3s	0,74	(Ne)3s ²
K	(Ar)4s	0,91	(Ar)4s ²
Rb	(Kr)5s	0,95	(Kr)5s ²
Cs	(Xe)6s	1,0	(Xe)6s ²
Zn	(Ar)4s ² 3d ¹⁰	-0,9	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p
Cd	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰	-0,6	(Kr) 5s ² 4d ¹⁰ 5p

Figura 5 – 20. Afinidades electrónicas de algunos elementos (en eV)

5 – 12.- Energías de ionización y electroafinidad.

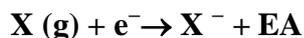
Se define *energía de primera ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más débilmente retenido a un átomo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo.

Análogamente, se define *energía de segunda ionización* como la energía necesaria para arrancarle el electrón más débilmente retenido de un catión monovalente positivo aislado y llevarlo a una distancia infinitamente alejada del mismo. De la misma forma se puede definir *energía de tercera ionización*, etc.

Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. En la tabla de la Figura 5 – 19 se dan algunos valores de energías de primera y segunda ionización de distintos elementos en sus estados fundamentales

La *electroafinidad* o *afinidad electrónica* de un elemento, es una propiedad que viene medida por la variación de energía asociada a la adición de un electrón a un átomo gaseoso (aislado) de ese elemento para dar un ion monovalente negativo.

Para un átomo aislado de un elemento X, la captura de un electrón puede representarse



Observemos que los halógenos tienen las electroafinidades más altas, es decir son los que liberan mayor energía al captar un electrón. Esto se debe a que adquieren la configuración del gas noble más próximo, que tiene una configuración electrónica estable.

Los metales en general tienen bajas electroafinidades, inclusive, muchos de ellos – como el berilio, el magnesio o el cinc – requieren del suministro de energía para incorporar un electrón (la afinidad electrónica tiene signo negativo) debido a que tienen subcapas electrónicas completas.

Si bien la variación de la electroafinidad en la Clasificación Periódica no es tan marcada como la variación de la energía de primera ionización, la tendencia general de los elementos es que aumentan a lo largo de un período y para un mismo subgrupo disminuye con el número atómico. Esto es, una tendencia parecida a la de la energía de primera ionización.

Mulliken postuló que el promedio de la energía de primera ionización y la afinidad electrónica de un elemento debe ser una medida de la atracción electrónica del átomo neutro y, por lo tanto, de su electronegatividad.

Para átomos monovalentes, como el hidrógeno, los halógenos y los metales alcalinos, existe una correlación bastante aceptable entre las escalas de Pauling y los valores que se obtienen de la escala de Mulliken. En la tabla de la Figura 5 – 21 se comparan ambas escalas para esta clase de átomos.

Elemento	E _i (eV)	EA (eV)	Suma/5,5	χ (Pauling)
H	13,60	0,77	2,6	2,1
F	17,42	3,45	3,8	4,0
Cl	13,01	3,61	3,0	3,0
Br	11,84	3,36	2,8	2,8
I	10,45	3,06	2,5	2,5
Li	5,39	0,54	1,1	1,0
Ni	5,14	0,74	1,1	0,9
K	4,34	0,91	1,0	0,8
Rb	4,18	0,95	0,9	0,8
Cs	3,89	1,0	0,9	0,7

Figura 5 – 21. Electronegatividades de Mulliken y Pauling

Para átomos multivalentes deben hacerse correcciones a la escala de Mulliken debido a la naturaleza de los átomos e iones.

En 1951 R. T. Sanderson, propuso una escala basada en otros supuestos. Esta escala de electronegatividades se basa sobre el principio según el cual la capacidad de un átomo, o de un ion, para atraer electrones de un enlace depende de la carga nuclear efectiva que interactúa con los electrones de valencia más externos. Es bien sabido que, para elementos de un mismo período, a medida que aumenta la carga nuclear el tamaño de los átomos generalmente disminuye, es decir, los átomos se vuelven más “compactos”. Sanderson razonó que la electronegatividad (χ_s) de un elemento debería ser proporcional a la densidad (número de electrones / volumen atómico) de sus átomos aislados. Esto es

$$\chi_s = \frac{D}{D_0} \quad (5 - 19)$$

donde D es la relación entre el número de electrones en la especie y el radio al cubo de dicha especie y D_0 es la relación entre el número atómico y el volumen atómico del gas noble con configuración electrónica más parecida al del elemento de la especie considerada.

Sobre esta base, Sanderson elaboró su tabla que, si bien tiene valores numéricos diferentes a la de Pauling, pueden compararse con esta última multiplicando las de Sanderson por un factor apropiado.

Lo importante de la concepción de Sanderson radica en el principio de equalización de las electronegatividades. Cuando se enlazan átomos iguales la electronegatividad de cada uno de ellos no se altera, pero cuando se unen átomos de diferente electronegatividad se producen modificaciones en sus densidades electrónicas debidas a las variaciones de las cargas eléctricas en las proximidades de sus núcleos. De modo que cuando se combinan dos átomos que tienen inicialmente distinta electronegatividad, las mismas variarán a mitad que se forma el enlace hasta alcanzar un valor intermedio. El principio de equalización de las electronegatividades afirma que

“Cuando dos o más átomos de elementos de diferente electronegatividad se combinan, la electronegatividad de cada uno de ellos variará hasta que todos tengan el mismo valor intermedio dado por la media geométrica de las electronegatividades iniciales”.

Así, por ejemplo, los valores de las electronegatividades de Sanderson del hidrógeno y el oxígeno son 3,55 y 5,21 respectivamente. Por consiguiente, la electronegatividad de cada elemento en el agua es

$$\chi_{H_2O} = \sqrt[3]{3,55^2 \times 5,21} = 4,03$$

En el caso del ácido sulfúrico, siendo la electronegatividad de Sanderson del azufre 4,11, resulta que la electronegatividad de cada elemento en esta sustancia es

$$\chi_{H_2SO_4} = \sqrt[7]{3,55^2 \times 4,11 \times 5,21^4} = 4,513$$

En 1958 A. L. Allred y E. G. Rochow⁶ propusieron una escala de electronegatividades definida por

$$\chi. = 0,359 \frac{Z_{ef}}{[r_A(\text{\AA})]^2} + 0,744 \quad (5 - 20)$$

donde r_{AE} es el radio de enlace, distancia media entre el electrón y el núcleo del elemento A y Z_{ef} es la carga nuclear efectiva que podría actuar sobre un electrón añadido a la capa de valencia del átomo neutro. Las constantes 0,359 y 0,744 se eligieron para hacer tan concordante como fuera posible con la escala de Pauling. En la tabla de la Figura 5 – 22 se dan los valores actualizados y refinados de la electronegatividad de Pauling en la parte superior de cada casillero y los de Allred y Rochow en la parte inferior

En 1989, Leland C. Allen propuso una escala de acuerdo con la ecuación

$$\chi_i = 0,169 \langle E_{i, val} \rangle / eV \quad (5 - 21)$$

donde $\langle E_{i, val} \rangle$ es la energía media de ionización de los electrones de la capa de valencia en el átomo libre en su estado fundamental. Los valores de energía de ionización se obtienen a partir de medidas espectroscópicas. Sean, ϵ_s la energía de ionización de los electrones de valencia s y ϵ_p la energía de ionización de los electrones de valencia p , $\langle E_{i, val} \rangle$ se calcula mediante

$$\langle E_{i, val} \rangle = \frac{(m\epsilon_s + n\epsilon_p)}{m + n}$$

⁶A.L. Allred and E.G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.

Expresión en la que m es el número de electrones de valencias y n es el número de electrones de valencia p .

La escala Allen es difícil de aplicar a los elementos de transición porque no está claro cuántos de los electrones d deben ser considerados como electrones de valencia. En lo que hace a los elementos representativos, los valores en esta escala concuerdan bastante bien con los de la escala de Pauling.

H 2.20 2.20																		He NA NA
Li 0.98 0.97	Be 1.57 1.47											B 2.04 2.01	C 2.55 2.50	N 3.04 3.07	O 3.44 3.50	F 3.98 4.10	Ne NA NA	
Na 0.93 1.01	Mg 1.31 1.23											Al 1.61 1.47	Si 1.90 1.74	P 2.19 2.06	S 2.58 2.44	Cl 3.16 2.83	Ar NA 3.20	
K 0.82 0.91	Ca 1.00 1.04	Sc 1.36 1.20	Ti 1.54 1.32	V 1.63 1.45	Cr 1.66 1.56	Mn 1.55 1.60	Fe 1.83 1.64	Co 1.88 1.70	Ni 1.91 1.75	Cu 1.90 1.75	Zn 1.65 1.66	Ga 1.81 1.82	Ge 2.01 2.02	As 2.18 2.20	Se 2.55 2.48	Br 2.96 2.74	Kr 3.00 2.94	
Rb 0.82 0.89	Sr 0.95 0.99	Y 1.22 1.11	Zr 1.33 1.22	Nb 1.60 1.23	Mo 2.16 1.30	Tc 1.90 1.36	Ru 2.20 1.42	Rh 2.28 1.45	Pd 2.20 1.35	Ag 1.93 1.42	Cd 1.69 1.46	In 1.78 1.49	Sn 1.96 1.72	Sb 2.05 1.82	Te 2.10 2.01	I 2.66 2.21	Xe 2.60 2.40	
Cs 0.79 0.69	Ba 0.89 0.97	La 1.10 1.08	Hf 1.30 1.23	Ta 1.50 1.33	W 2.36 1.40	Re 1.90 1.46	Os 2.20 1.52	Ir 2.20 1.55	Pt 2.28 1.44	Au 2.54 1.42	Hg 2.00 1.44	Tl 2.04 1.44	Pb 2.33 1.55	Bi 2.02 1.67	Po 2.00 1.76	At 2.20 1.90	Rn NA 2.06	

Figura 5 – 23. Electronegatividades de Pauling (arriba) y de Allred – Rochow (abajo)

Autores como R. G. Pearson⁷ (1963) y R. G. Parr^{8,35} (1991) desarrollaron el concepto de *electronegatividad absoluta*. Esta es una propiedad de un sistema químico que se deduce de la teoría del funcional de la densidad y que se define por

$$\chi_{Absoluta} = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_V \cong \frac{I + A}{2} \quad (5 - 22)$$

donde μ es el potencial químico electrónico, E el potencial debido al núcleo, y N es el número de electrones. I y A son la energía de ionización y la electroafinidad del sistema químico en su estado fundamental (en contraste con la relación similar de Mulliken, donde I y A se refieren al estado de valencia). El término “absoluta” se debe a la relación con el potencial químico electrónico μ . La escala absoluta es esencialmente una medida de la reactividad química de una, molécula, radical, ion o átomo libre, mientras que la escala de Pauling carece de significado en lo que respecta a moléculas o iones. Por lo tanto, estas dos escalas sólo son comparables para átomos y radicales, donde son aproximadamente paralelas.

⁷ Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.

⁸ Parr, R. G., Pearson, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512.

La electronegatividad absoluta sirve como una medida de la polaridad de un enlace. Para las especies constituidas por dos entidades X e Y , la diferencia $\chi_X - \chi_Y$ es positiva cuando $X-Y$ está polarizada X^-Y^+

5 – 13.- Electronegatividad y carácter iónico parcial de enlace.

El mismo Pauling ha intentado establecer una relación cuantitativa entre la diferencia de electronegatividades de los elementos que forman un enlace químico y el carácter iónico parcial del mismo. El mayor tropiezo en formular una relación exacta deriva del hecho que la descripción de un enlace como un híbrido entre una unión covalente normal y una unión iónica pura es sólo una aproximación. Inicialmente, Pauling propuso una ecuación que diera la proporción de carácter iónico de una unión simple entre dos átomos A y B en función de las electronegatividades de esos elementos. Esa ecuación fue

$$\text{Proporción de carácter iónico} = 1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}} \quad (5 - 23)$$

En la tabla de la Figura 5 – 24 se dan algunos valores resultantes de aplicar esta ecuación curva. Cuando se comparan estos valores con los experimentales que resultan de dividir el momento dipolar eléctrico observado por el producto de la carga electrónica internuclear para moléculas diatómicas formadas por elementos monovalentes se encontró que la ecuación es sólo aproximada.

Con posterioridad se logró mejorar la determinación del carácter iónico parcial de un enlace a partir de los valores experimentales de la energía de interacción del momento cuadripolar eléctrico de un núcleo atómico y del campo cuadripolar eléctrico producido en la vecindad del núcleo por los electrones de la molécula.

$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)	$\chi_A - \chi_B$	Carácter iónico (%)
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Figura 5 – 23. Diferencia de electronegatividades y carácter iónico parcial del enlace según la ecuación (5 – 23)

También hay una relación entre el porcentaje de carácter iónico de un enlace simple y la entalpía de formación del mismo. Si observamos la ecuación (5 – 17) encontramos que la contribución de la entalpía de formación a la electronegatividad, $23(\chi_A - \chi_B)^2$, se corresponde con la expansión $(\chi_A -$

$\chi_B)^2/4$. También en este caso deben hacerse correcciones debido a los enlaces múltiples del nitrógeno y del oxígeno.

Referencias bibliográficas

- Bohm D.**, (1993): *Quantum Theory*. Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- Dirac, P. A. M.**, (1958): *The Principles of Quantum Mechanics*, 4th. edition, Oxford Science Publications, Oxford University Press, London.
- Kemble, E. C.**, (1958): *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*. Dover Pub. Mineola, New York.
- Levine, I. N.**, (2000): *Quantum Chemistry* 5th. Edition Prentice – Hall, Upper Saddle River.
- Pauling, L.C.**, (1965): *Uniones Químicas*, Editorial Kapelusz, Buenos Aires.
- Pauling, L.C. – Bright Wilson Jr, E.**, (1985): *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover Pub. Inc. Mineola, New York.
- McQuarrie, D.A. – Simon, J. D.**, (2000): *Physical Chemistry. A Molecular Approach*. University Science Books. Mill Valley.
- Szabo, A – Ostlund, N.S.**, (1996): *Modern Quantum Chemistry*. Dover Pub. Inc. Mineola. New York.

Cuestionario

- 5 – 1. ¿Cuál es el criterio actual para predecir la estabilidad de una molécula?
- 5 – 2. ¿Qué diferencias conceptuales existen entre el método del enlace de valencia y el método del orbital molecular?
- 5 – 3. ¿Qué componentes se deben incluir en un hamiltoniano para establecer la energía de una molécula diatómica?
- 5 – 4. Describa brevemente en qué consiste el método del orbital molecular.
- 5 – 5. ¿En qué consiste el método CLOA?
- 5 – 6. ¿Qué expresión toma el hamiltoniano del ion-molécula de hidrógeno en unidades atómicas cuando se aplica la aproximación de Born – Oppenheimer?
- 5 – 7. ¿Qué características presenta un orbital molecular antienlazante?
- 5 – 8. ¿Cuál es la configuración más estable para el ion-molécula de helio?
- 5 – 9. ¿Cuál es la configuración electrónica del estado fundamental del Li_2 ?

5 – 10. ¿Qué relación existe entre la configuración electrónica del estado fundamental del O_2 y el paramagnetismo que exhibe esa sustancia?

5 – 11. ¿Por qué no es estable la molécula de He_2 ?

5 – 12. ¿Qué condiciones se deben cumplir para que se forme un enlace covalente entre moléculas heteronucleares?

5 – 13. ¿Qué entiende por resonancia?

5 – 14. ¿Qué características deben tener las estructuras que contribuyen a la resonancia?

5 – 15. ¿A qué se llama energía de estabilización por resonancia?

5 – 16. ¿En qué consiste el postulado de la aditividad de Pauling?

5 – 17. ¿Cuál es la expresión del postulado de la media geométrica de Pauling?

5 – 18. ¿A qué se llama afinidad electrónica de un elemento?

5 – 19. ¿Cómo define energía de segunda ionización?

5 – 20. ¿Cuál es la expresión que da el valor de la electronegatividad según Mulliken?

5 – 21. ¿Cuál es la base de la escala de electronegatividades de Sanderson?

5 – 22. ¿Qué parámetros estableció Pauling para calcular el carácter iónico parcial de un enlace?

Ejercicios y problemas

5 – 1. Sabiendo que la integral de superposición del ion molécula de hidrógeno es

$$S = \int \Psi_{1sA} \Psi_{1sB} d\tau = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0}$$

donde Ψ_{1sA} es la función de onda del estado fundamental del átomo A y Ψ_{1sB} es la función de onda del estado fundamental del átomo B, $R = 106 \text{ pm}$ es la distancia internuclear y a_0 el radio de Bohr. Calcule el valor del factor de normalización del orbital molecular Ψ del H_2^+

5 – 2. Estime la factibilidad de la existencia de moléculas de K_2 en un estado basal e indique en orden creciente los orbitales moleculares en los que hay electrones.

5 – 3. El número P de enlaces covalentes de una molécula diatómica puede calcularse mediante la fórmula $P = (n - n^*)/2$, donde n y n^* son los números de orbitales enlazantes y antienlazantes, respectivamente. Calcule el número de enlaces covalentes en las moléculas de Li_2 , O_2 y N_2 .

5 – 4. La distancia internuclear en el HCl es de $127,3 \text{ pm}$ y su momento dipolar eléctrico es de $3,60 \times 10^{-30} \text{ Cm}$. Estime el porcentaje de carácter iónico relacionando este valor con el momento bipolar que correspondería si la unión fuese iónica. Compare el valor obtenido con el que resulta de aplicar la ecuación 5 – 23 y la escala de electronegatividades de Pauling.

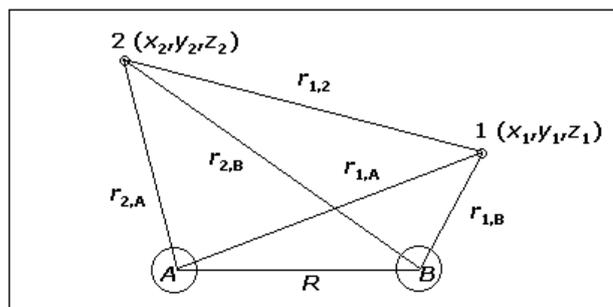
5 – 5. Utilizando las tablas de las Figuras 5 – 19 y 5 – 20 calcule las electronegatividades de Mulliken para los siguientes elementos: K, S, P, Al, Br y Zn. Divida los resultados por 5,5 y compare los valores obtenidos con los correspondientes en la escala de Pauling.

5 – 6. A partir de los resultados del ejercicio anterior y, supuesta válida la fórmula de Pauling estime el carácter iónico parcial de los compuestos binarios que forma el Br con el K, el Al y el Zn.

APÉNDICE H

El método del enlace de valencia para la molécula de H_2 desarrollado por Heitler y London

En 1927, los físicos alemanes Walter Heitler y Fritz Wolfgang London⁹ desarrollaron un método para calcular la energía de la molécula de hidrógeno que explicaba su estabilidad, realidad hasta entonces inexplicable.



⁹*Theory of the Chemical Bond*: W Heitler & F London, *Z. Phys.* **44**, 455 (1927).

Figura 1. Distancias, en un cierto instante, entre las partículas que forman la molécula de hidrógeno

Si se indica con A a uno de los átomos y con 1 al electrón ligado a él, con B al otro átomo para el cual el electrón se indica con 2, en un instante dado las posiciones relativas de las cuatro partículas pueden esquematizarse como se representa en la Figura 1. En ella R es la distancia entre los dos núcleos, r_{A1} es la distancia entre el electrón 1 y el núcleo A , r_{A2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo A , r_{B1} la distancia entre el electrón 1 y el núcleo B , r_{B2} la distancia entre el electrón 2 y el núcleo B y r_{12} la distancia entre los dos electrones.

El método parte de la aproximación de Born – Oppenheimer escribiendo el hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right]$$

La ecuación de Schrödinger carece de solución analítica y por lo tanto se requiere emplear funciones aproximadas. Heitler y London razonaron que cuando los átomos están completamente separados $R \gg r_{ij}$, la energía del sistema biatómico en el estado no excitado es $2E_0$ donde E_0 es la energía del átomo de hidrógeno en el estado fundamental. Si el electrón 1 está ligado al núcleo A y el electrón 2 al núcleo B , la autofunción de orden cero para el conjunto de los dos átomos es $\varphi(1)\varphi(2)$,

$$\varphi(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{A1}/a_0} \quad (D-1)$$

$$\varphi(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r_{B2}/a_0} \quad (D-2)$$

Pero si se intercambian los electrones se obtiene el mismo valor de la energía del estado fundamental. La autofunción de orden cero para los dos átomos es ahora $\varphi(2)\varphi(1)$ donde r_{A2} reemplaza a r_{A1} en la (D-1) y r_{B1} reemplaza a r_{B2} en la (D-2). El sistema da lugar a dos funciones degeneradas.

Heitler y London sugirieron tomar como funciones aproximadas

$$\phi_\alpha = \varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1) \quad (D-3)$$

$$\phi_\beta = \varphi(1)\varphi(2) - \varphi(2)\varphi(1) \quad (D-4)$$

Estas dos funciones son evidentemente muy buenas, e incluso exactas, si R es muy grande, pero a medida que R disminuye los orbitales atómicos comienzan a superponerse, siendo esa superposición una función de R . Por lo tanto, debe incluirse un factor de corrección que tome en

cuenta ese solapamiento de orbitales. Los autores encontraron que las mejores funciones normalizadas son

$$\phi_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\varphi(1)\varphi(2) + \varphi(2)\varphi(1)] \quad (D-5)$$

$$\phi_{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\varphi(1)\varphi(2) - \varphi(2)\varphi(1)] \quad (D-6)$$

En estas dos expresiones S es la integral de solapamiento del tipo de las dadas en la ecuación (3 – 18) cuya solución es una función de R dada por

$$S = e^{-\rho} \left(1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) \quad (C-7)$$

en la que $\rho = R/a_0$.

Evidentemente la (D – 5) es una función *simétrica*, ya que el intercambio de coordenadas no modifica el signo de la expresión mientras que la (D – 6) es *antisimétrica*.

A partir de estas funciones deben calcularse los valores aproximados de las energías E_{α} y E_{β}

$$E_{\alpha} = \int \phi_{\alpha}^* \hat{H} \phi_{\alpha} d\tau$$

$$E_{\beta} = \int \phi_{\beta}^* \hat{H} \phi_{\beta} d\tau$$

Se pueden reducir estas dos ecuaciones a una sola desarrollando las funciones ϕ . Luego de una transformación apropiada se obtiene una función

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = \iint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (D-8)$$

Del hamiltoniano completo dado al comienzo del párrafo, el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo A alrededor del cual gravita el electrón 1 es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}$$

Asimismo, del hamiltoniano original podemos extraer el hamiltoniano que corresponde al átomo de hidrógeno de núcleo B alrededor del cual gravita el electrón 2.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}$$

Notemos también que se cumple

$$E_{\alpha+\beta} [2(1 \pm S^2)] = 2 \iiint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \hat{H} [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{C} - 9)$$

ya que el segundo término se obtiene sustituyendo 1 por 2 en la integral, cuyo valor no cambia en el caso de E_α , pero cambia de signo en el caso de E_β lo que compensa el signo menos que precede a $\varphi(2)\varphi(1)$ en el último término de la integral (D - 8).

Se calcula ahora $\hat{H} \varphi(1)\varphi(2)$. Desarrollando ahora \hat{H} se obtiene:

$$\hat{H}\varphi(1)\varphi(2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}} \right] \varphi(1)\varphi(2) + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}} \right] \varphi(1)\varphi(2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\varphi(2) \quad (\text{D} - 10)$$

Los dos primeros términos son iguales puesto que los operadores son los del átomo de hidrógeno que se aplican respectivamente a los pares A(1) y B(2) en el mismo estado energético. Llamando E_H a la energía del átomo de hidrógeno en ese estado, la (D - 10) se reduce a

$$\hat{H}\varphi(1)\varphi(2) = 2E_H\varphi(1)\varphi(2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \varphi(1)\varphi(2) \quad (\text{D} - 11)$$

Ahora deben resolverse las cuatro integrales

$$\begin{aligned} I &= E_H \iiint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ II &= e^2 \iiint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \frac{1}{r_{A2}} [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ III &= e^2 \iiint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \frac{1}{r_{12}} [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \\ IV &= e^2 \iiint [\varphi(1)\varphi(2) \pm \varphi(2)\varphi(1)]^* \frac{1}{R} [\varphi(1)\varphi(2)] d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (\text{C} - 12)$$

Por lo tanto

$$E_{\alpha+\beta} = \frac{1}{1 \pm S^2} [2I + 2II + III + IV] \quad (\text{D} - 13)$$

La integral I se puede escribir

$$I = E_H \iiint \varphi^2(1)\varphi^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \pm E_H \iiint \varphi(2)\varphi(1)\varphi(1)\varphi(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{D} - 14)$$

Puesto que φ y ϕ están normalizadas la primera integral doble vale 1 y la segunda integral doble es el producto de dos integrales de solapamiento S , es decir vale S^2 . De aquí concluimos que la integral I es

$$I = E_H (1 \pm S^2) \quad (D - 15)$$

Para calcular la integral II escribimos

$$II = -e^2 \int \varphi^2(1) d\tau_1 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 \pm (-e^2) \int \varphi(1)\phi(1) d\tau_1 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 \quad (D - 16)$$

La integral

$$-e^2 \int \phi^2(2) \frac{1}{r_{A2}} d\tau_2 = J$$

representa la energía de interacción coulombiana entre el núcleo A y el electrón 2 que gravita alrededor del núcleo B . De allí que J se conozca como *integral de Coulomb*. En cambio la integral

$$-e^2 \int \frac{\varphi(2)\phi(2)}{r_{A2}} d\tau_2 = K$$

no tiene ningún equivalente clásico. Se la denomina *integral de intercambio* pues está relacionada con la indistinguibilidad de los electrones y con su posibilidad de *intercambio* entre las dos funciones de onda φ y ϕ . La tercera integral de la (16) es la de solapamiento, S , de modo que la II se puede abreviar

$$II = J \pm SK \quad (D - 17)$$

La integral más difícil de calcular es la III , llamada *integral de intercambio bielectrónica bicéntrica* que debe calcularse empleando un desarrollo en coordenadas elípticas confocales para $1/r_{12}$. Por ello nos limitaremos a descomponerla en dos expresiones

$$e^2 \iint \frac{\varphi^2(1)\phi^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = J'$$

y

$$e^2 \iint \frac{\varphi(1)\phi(2)\varphi(2)\phi(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 = K'$$

La primera de estas integrales dobles representa la energía coulombiana de repulsión entre los electrones 1 y 2. La segunda, carece de equivalente clásico y se la llama *integral de doble intercambio*.

Se puede comprobar fácilmente que la última integral, *IV*, vale

$$IV = \frac{e^2}{R} (1 \pm S^2) \quad (D-18)$$

De esta manera, la energía de la molécula de hidrógeno estará dada por la suma

$$E_{\alpha+\beta} (1 \pm S^2) = 2E_H (1 \pm S^2) + 2(J \pm SK) + J' \pm K + \frac{e^2}{R} (1 \pm S^2) \quad (D-19)$$

que reordenada da

$$E_{\alpha+\beta} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + \frac{(2J + J') \pm (2SK + K')}{1 \pm S^2} \quad (D-20)$$

Si consideramos que en el equilibrio los núcleos están lo suficientemente alejados como para que S^2 sea lo suficientemente pequeño comparado con 1, podemos expresar la energía mediante

$$E_{\alpha+\beta} = E_H^{eq} \pm (2SK + K') \quad (D-21)$$

Expresión en la que E_H^{eq} representa una energía de los dos átomos de hidrógeno cuando la molécula se encuentra en equilibrio energético.

$$E_H^{eq} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + 2J + J' \quad (D-22)$$

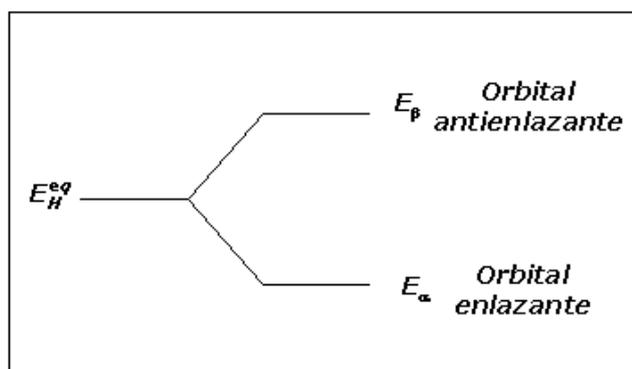


Figura 2

De las tres integrales encerradas en el paréntesis de la ecuación (D-21) S y K' son positivas mientras que K es negativa. Además, los cálculos muestran que K' es siempre menor en módulo que

el producto SK . De esta manera, el resultado de las integrales encerradas en el paréntesis es menor que cero y, de acuerdo con el signo, entre los dos términos del segundo miembro de la (D – 21) que se considere, se obtendrán dos valores de la energía de la molécula de hidrógeno. Uno de ellos, E_α será menor que E_H^{eq} y el otro valor, E_β será mayor que E_H^{eq} . Esto se suele representar mediante un diagrama de energía como el de la Figura 2

Esto significa que a cierta distancia entre los núcleos existe una función de onda ϕ_α para la cual la energía de la molécula de hidrógeno es menor que la tendrían los dos átomos en las mismas posiciones pero sin interacción entre ellos.

De esta manera Heitler y London demostraron que la estabilidad de la molécula de hidrógeno se debe a la indistinguibilidad de los electrones lo que permite el intercambio de los mismos.

En su razonamiento, los autores partieron de dos funciones no perturbadas $\phi(1)\phi(2)$ y $\phi(2)\phi(1)$ lo que produce dos niveles simétricos respecto de E_H^{eq} . Esto es cierto si se cumple que S es muy pequeña respecto de la unidad. Si S no es pequeña, la simetría desaparece.

En la Figura 3 se representan los valores de E_α y E_β en función de R y de la energía real para el estado fundamental de la molécula de hidrógeno. Los valores obtenidos por Heitler y London no eran muy precisos. Los cálculos daban una distancia de equilibrio de $0,80 \text{ \AA}$ y una energía de disociación de $0,232 \text{ Rydberg}^{10}$, o sea $304,5 \text{ kJ/mol}$. Los valores experimentales son $0,74 \text{ \AA}$ y $454,8 \text{ kJ/mol}$. Si bien los valores que se obtienen por el método de Heitler y London difieren de los experimentales, en su momento constituyeron un gran avance ya que los cálculos basados en la interacción clásica daban una energía de enlace muy débil, del orden de $0,02 \text{ Rydberg}$ ($26,3 \text{ kJ/mol}$).

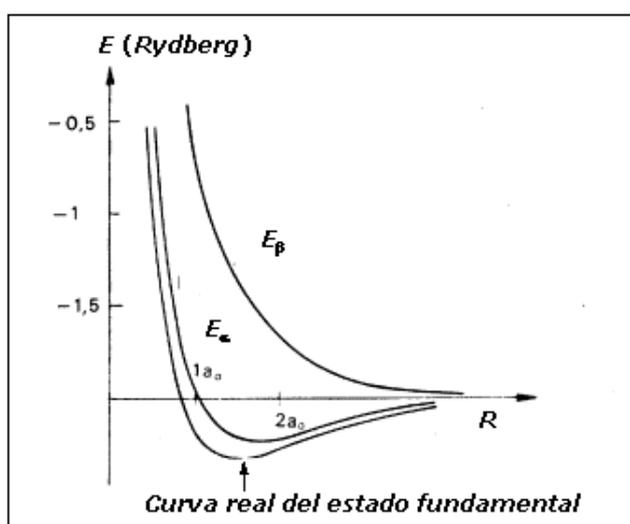


Figura 3. Curvas de energía para las funciones de Heitler – London

En 1928, Wang sustituyó las funciones de onda de hidrógeno por funciones

¹⁰1 Rydberg (Ry) = $m_0e^4/8\epsilon_0^2h^2=2,1797 \cdot 10^{-18}J$.

$$\varphi = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

en las que α es un parámetro variacional. La energía calculada en la forma precedente se minimiza en función de α . De esta manera Wang obtuvo un valor mejorado para la energía de 357,3 kJ/mol.

En 1931, Rosen mejoró los resultados de Wang partiendo de una función de prueba del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) \quad (\text{D} - 23)$$

en la que cada orbital atómico está dado por

$$\varphi_A = e^{-\xi r_A} (1 + c r_A)$$

$$\varphi_B = e^{-\xi r_B} (1 + c r_B)$$

Esta corrección permite la polarización de los orbitales atómicos en la formación de la molécula. El resultado da una energía de enlace de 381,9 kJ/mol.

Aunque la repulsión entre los electrones tiende a que se mantengan separados, existe cierta probabilidad de encontrar a ambos electrones en las proximidades del mismo núcleo. Esto implica que hay cierta probabilidad de existencia de una estructura iónica. Por lo tanto, el método de Heitler London se puede mejorar introduciendo en la función de prueba (15 – 29) términos que correspondan a las dos posibles estructuras iónicas, es decir se parte de una función de prueba mejorada del tipo

$$\varphi = \varphi_A(1)\varphi_B(2) + \varphi_A(2)\varphi_B(1) + \delta[\varphi_A(1)\varphi_A(2) + \varphi_B(1)\varphi_B(2)] \quad (\text{D} - 24)$$

En el lenguaje de la teoría del enlace de valencia, esta función de prueba representa una *resonancia iónico – covalente*. Debemos remarcar que la función de onda del estado fundamental del H₂ no cambia con el tiempo de ser una función covalente correspondiente a la estructura H-H a funciones iónicas del tipo H_A⁺ H_B⁻ o H_A⁻ H_B⁺ sino que la función de onda es una mezcla, independiente del tiempo, de funciones covalentes e iónicas.

Si bien en un comienzo la aproximación de Heitler London por el enlace de valencia daba resultados diferentes a los obtenidos por Mulliken y Hund con los métodos aproximados de los orbitales moleculares y la CLOA, a medida que se fueron refinando ambos métodos fueron llegando a resultados coincidentes. A partir de 1960, el desarrollo de las computadoras, le permitieron a Roothaan y colaboradores desarrollar una función con 80 términos que permitió una buena aproximación al valor experimental de la energía. Posteriormente Kolos y Wolniewicz desarrollaron una función de 147 términos sobre la base de un estudio no adiabático de la molécula de hidrógeno y que desechando la aproximación de Born Oppenheimer incluían términos correspondientes a los niveles vibratorios de los núcleos, así como correcciones relativistas. De esta manera obtuvieron no

sólo un valor de la energía del estado fundamental con error relativo del orden de 10^{-5} sino que, además, pudieron calcular con bastante exactitud las energías de los estados excitados de la molécula de H_2 .

VI. LA ECUACIÓN DE DIRAC PARA EL ELECTRÓN.

6 – 1.- Introducción.

Una de las principales conclusiones de la Teoría de la Relatividad es que la masa m de un cuerpo en un sistema de referencia inercial varía con su velocidad u según

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \quad (6 - 1)$$

Expresión en la que m_0 es la magnitud de la masa cuando el cuerpo está en reposo respecto de ese sistema inercial.

Para una partícula que se mueve en una cierta dirección x por acción de una fuerza F_x la variación en su cantidad de movimiento es proporcional al impulso que recibe. Aplicando la segunda “ley de movimiento” de Newton, esa fuerza puede expresarse como

$$F_x = \frac{d}{dt}(mu)$$

En un desplazamiento infinitesimal dx la partícula efectuará un trabajo mecánico $F_x dx$. Si en ese cambio, no la partícula no experimenta reacción química, ni cambia su modo de agregación o su estructura cristalina, el trabajo mecánico puede computarse enteramente como energía de movimiento. Simbolizando a la energía de movimiento mediante la letra T

$$dT = F_x dx$$

Supóngase que la partícula se encontraba inicialmente en reposo y realiza un movimiento finito en la dirección $+x$, la energía de movimiento asociada a ese cambio vendrá dada por

$$T = \int_{u=0}^{u=u} F_x dx = \int_{u=0}^{u=u} \frac{d}{dt}(mu) \frac{dx}{dt} dt = \int_{u=0}^{u=u} u \frac{d}{dt}(mu) dt = \int_{u=0}^{u=u} u d(mu)$$

Introduciendo (6 – 1) en esta ecuación

$$T = \int_0^u u d\left(\frac{m_0 u}{\sqrt{1 - u^2/c^2}}\right) = m_0 \int_0^u u \left(\frac{1}{(1 - u^2/c^2)^{1/2}} + \frac{u^2/c^2}{(1 - u^2/c^2)^{3/2}} \right) du$$

$$= m_0 \int_0^u \frac{u du}{(1 - u^2/c^2)^{3/2}} = m_0 c^2 \left. \frac{1}{(1 - u^2/c^2)^{1/2}} \right|_0^u$$

Así definida, la energía de movimiento de una partícula de masa en reposo m_0 que se desplaza en una cierta dirección $+x$ con velocidad u estará dada por

$$T = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - u^2/c^2}} - 1 \right) \quad (6 - 2)$$

Si se expande el radical como potencias de u

$$T = \frac{1}{2} m_0 u^2 + \frac{3}{8} m_0 \frac{u^4}{c^4} + \dots \quad (6 - 3)$$

De esta manera, se encuentra que, para bajas velocidades respecto de la velocidad de la luz, los términos segundo, tercero... del segundo miembro pueden despreciarse quedando una expresión idéntica a la energía cinética de la Mecánica Newtoniana.

Combinando las ecuaciones (6 - 1) y (6 - 3)

$$T = (m - m_0)c^2 \quad (6 - 4)$$

Esta ecuación permite considerar a

$$mc^2 = W \quad (6 - 5)$$

como la “energía total” de la partícula y a $m_0 c^2$ como su “energía en reposo”.

Como la cantidad de movimiento se define por el producto de la masa inercial y la velocidad — esto es $p_x = m u_x$ — y que a partir de la (6 - 5) $m = W/c^2$, la velocidad en la dirección $+x$ será

$$u_x = p_x \frac{c^2}{W} \quad (6 - 6)$$

Combinando las ecuaciones (6 - 1) y (6 - 5) se tiene

$$W = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{u_x^2}{c^2}}} \quad (6 - 7)$$

Eliminando la velocidad u_x entre las ecuaciones (6 - 6) y (6 - 7)

$$W^2 = m_0^2 c^4 + p_x^2 c^2 \quad (6 - 8)$$

Hasta ahora se ha considerado a la partícula moviéndose en una sola dirección. Extendiendo el caso al movimiento en cualquier dirección se obtendría

$$\frac{W^2}{c^2} = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2 \quad (6-9)$$

o

$$W = c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2} \quad (6-10)$$

Esta es la ecuación que da la energía de una partícula libre que incluye la corrección relativista a su masa inercial. (Obsérvese que la energía puede tener tanto valores positivos como negativos). En cambio, la energía “no relativista” de dicha partícula libre estaría dada por

$$W = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (6-11)$$

En Mecánica Cuántica, para obtener la ecuación de onda de una partícula libre, se debe reemplazar la ecuación que da la energía total por el operador hamiltoniano y aplicar ese operador a la función propia de las coordenadas espaciales de la partícula para obtener los valores propios de la energía.

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = W\Psi \quad (6-12)$$

Como el movimiento de la partícula libre no necesariamente debe ser estacionario, se debe explicitar la dependencia con el tiempo y

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (6-13)$$

Si se quiere evidenciar la dependencia temporal de la expresión relativista (10), recordando que

$$p_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad p_y^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad p_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6-14)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \pm c \sqrt{-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + m_0^2 c^2} \Psi \quad (6-15)$$

6-2.- La ecuación de Dirac.

Al llegar a este resultado cabe preguntarse ¿Qué significado tiene — si lo tiene — el conjunto de derivadas parciales de segundo orden bajo el signo radical? El mismo interrogante debe haberse formulado Paul Adrien Maurice Dirac. O los postulados de la Mecánica cuántica no se ajustaban a

la realidad o la aplicación de la teoría de la relatividad era incorrecta. Ante ese dilema, Dirac descartó la ecuación (6 – 15) y volvió a trabajar sobre la ecuación (6 – 10) llegando a la conclusión que había que hacer alguna transformación mediante la cual desapareciera la raíz cuadrada.

Ante la imposibilidad de expresar

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m_0^2 c^2$$

como una expresión al cuadrado, planteó la ecuación

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + m^2 c^2 = (\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c)^2 \quad (6 - 16)$$

Preguntándose qué condiciones deberían cumplir $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ y β para satisfacerla.

Desarrollando el segundo miembro y manteniendo el orden de los factores en cada término se llega a

$$\begin{aligned} & (\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z + \beta m_0 c)^2 = \\ & \alpha_x^2 p_x^2 + \alpha_x \alpha_y p_x p_y + \alpha_x \alpha_z p_x p_z + \alpha_x \beta p_x m_0 c \\ & + \alpha_y \alpha_x p_y p_x + \alpha_y^2 p_y^2 + \alpha_y \alpha_z p_y p_z + \alpha_y \beta p_y m_0 c \\ & + \alpha_z \alpha_x p_z p_x + \alpha_z \alpha_y p_z p_y + \alpha_z^2 p_z^2 + \alpha_z \beta p_z m_0 c \\ & + \beta \alpha_x m_0 c p_x + \beta \alpha_y m_0 c p_y + \beta \alpha_z m_0 c p_z + \beta^2 m_0^2 c^2 \end{aligned} \quad (6 - 17)$$

Resultaba evidente que las α y β no podían ser números cualesquiera, ya que los productos cruzados del segundo miembro harían imposible igualarlo al primer miembro. Por ello, postuló que

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1 \quad (6 - 18)$$

y que la suma de todos los productos cruzados debería ser cero. Esta suposición estaba basada en que $p_x p_y = p_y p_x$ ya que cuando se emplean sus respectivos operadores ($\hbar/i (\partial/\partial x)$ and $\hbar/i (\partial/\partial y)$), los mismo conmutan

$$\left[-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi \right] - \left[-\hbar^2 \left(\frac{\partial}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \right] = 0 \quad (6 - 19)$$

Para que se anulen todos los pares que contienen α y β , se debería cumplir

$$\alpha_x \alpha_y = -\alpha_y \alpha_x, \alpha_x \alpha_z = -\alpha_z \alpha_x, \alpha_x \beta = -\beta \alpha_x \quad (6 - 20)$$

$$\alpha_y \alpha_z = -\alpha_z \alpha_y, \quad \alpha_y \beta = -\beta \alpha_y, \quad \alpha_z \beta = -\beta \alpha_z$$

De esta manera, si las α y β cumplen con la (6 – 18) y la (6 – 20) y las p cumplen con la (6 – 19), el segundo miembro de la (6 – 16) se hace igual al primero y la energía toma las siguientes expresiones.

$$W = c\alpha_x p_x + c\alpha_y p_y + c\alpha_z p_z + \beta m_0 c^2 \quad (6-21)$$

$$W = -c\alpha_x p_x - c\alpha_y p_y - c\alpha_z p_z - \beta m_0 c^2$$

ya que al reemplazar cada α por $-\alpha$ y las β por $-\beta$ en la (6 – 18) y en la (6 – 20) la igualdad en la (6 – 16) se mantiene.

Habiendo eliminado el signo radical en la ecuación de la energía relativista de una partícula libre, se puede construir de manera usual el operador de esa energía reemplazando W por $-\hbar/i(\partial/\partial t)$, p_x por $-\hbar/i(\partial/\partial x)$, p_y por $-\hbar/i(\partial/\partial y)$ y p_z por $-\hbar/i(\partial/\partial z)$. La ecuación de Schrödinger “relativista” para esa partícula libre toma la forma

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \left[\frac{c\hbar}{i} \alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{c\hbar}{i} \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \frac{c\hbar}{i} \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} + \beta m_0 c^2 \right] \Psi \quad (6-22)$$

Siendo las α y β , constantes, e independientes de x, y, z, p_x, p_y, p_z y t , esta ecuación goza de la propiedad de ser separable como producto de dos funciones: $\psi(x,y,z)$ que sea función de las coordenadas espaciales y $\phi(t)$ que sea función del tiempo.

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x,y,z) \phi(t) \quad (6-23)$$

La ecuación dependiente del tiempo tiene como solución

$$f(t) = e^{-i \frac{W}{\hbar} t} \quad (6-24)$$

donde W es la constante de separación

Al igual que en la Mecánica Cuántica no relativista, si $\psi(x,y,z)$ es función propia del operador hamiltoniano, los valores que tome W serán los valores propios de la función y, por lo tanto, los valores que puede tomar la energía de esa partícula libre. La ecuación espacial es

$$\hat{H} \psi = W \psi$$

$$\hat{H} = -\frac{c\hbar}{i} \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) - \beta m_0 c^2 \quad (6-25)$$

Este hamiltoniano, si bien es algo parecido al de la ecuación de Schrödinger no relativista, tiene ciertas “misteriosas” constantes α y β , que cumplen con las condiciones de las ecuaciones (6 – 18) y (6 – 20) y las derivadas parciales respecto de las coordenadas son de primer orden.

Dirac encontró que expresando las α y β como operadores matriciales, estos cumplen las condiciones requeridas por las ecuaciones (6 – 18) y (6 – 20). Este tipo de operadores es el que había utilizado Werner Heisenberg para desarrollar su Mecánica Cuántica matricial.

6 – 3.- Operadores matriciales.

Un operador es una expresión matemática que cambia una función a otra de acuerdo con una regla. Supóngase que, en vez de convertir una función en otra, el problema es convertir un conjunto ordenado de números, tal como los componentes de un vector, en otro conjunto ordenado de números. Esto se puede lograr de varias maneras, pero hay un método bastante simple que permite convertir, por ejemplo, un par de números x_1, x_2 en otro par de números y_1, y_2 mediante ecuaciones lineales

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 = y_1 \tag{6 – 26}$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 = y_2$$

donde las “a” son constantes. De modo que dado un par ordenado (x_1, x_2) , mediante una ecuación como la (6 – 26) se puede obtener otro par ordenado (y_1, y_2) . Escribiendo en una matriz las “a”, paralelas a sus posiciones en el conjunto de ecuaciones, las x y las y en matrices consistentes en una columna cada una, la (6 – 26) se puede representar

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} \tag{6 – 27}$$

La matriz de las “a” se llama “matriz 2 por 2”, cada matriz como la de las x o la de las y se llama “matriz columna” o “espinor”³⁶.

La regla para calcular y_1 se obtiene de la siguiente manera: la primera a de la primera fila se multiplica por la primera x de su matriz columna. A este resultado se le agrega el producto de la segunda a de la primera fila y la segunda x de su matriz columna dando

$$y_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2$$

³⁶ Un espinor tiene una característica adicional: se comporta como un vector que cambia de signo con una rotación de 2π)

Para obtener y_2 se multiplica la primera a de la segunda fila por la primera x de su matriz columna y a este resultado se le agrega el producto de la segunda a de la segunda fila y la segunda x de su matriz columna dando

$$y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}x_2$$

Para multiplicar una matriz por una constante solo hay que multiplicar cada uno de los elementos por esa constante. En el álgebra matricial, una constante k se puede escribir como una matriz

Ya que

$$\begin{pmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ka_{11} & ka_{12} & ka_{13} \\ ka_{21} & ka_{22} & ka_{23} \\ ka_{31} & ka_{32} & ka_{33} \end{pmatrix} \quad (6-28)$$

Los elementos de una matriz no sólo pueden ser números reales, sino también números complejos.

Dirac demostró que eligiendo adecuadamente las α y β el hamiltoniano puede representarse mediante matrices de 4 por 4.

6 – 4.-Las matrices de Dirac.

Dirac propuso representar β y las α mediante las cuatro siguientes matrices

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(6-29)

$$\alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Una matriz multiplicada por si misma se convierte en una matriz unidad

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Así, si se multiplica esta matriz por cualquier espinor, lo único que se obtiene es el producto de cada elemento del espinor por 1.

Como uno de los requisitos que deben cumplir las α y β es

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = 1 \quad (6-18)$$

debe calcularse β^2 a partir de su expresión en la (6 - 29) para demostrar que cumple con la condición (6 - 18)

$$\beta^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

De manera análoga se demuestra que $\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = 1$

Estas definiciones también cumplen con las condiciones dadas en (6 - 20)

Por ejemplo:

$$\alpha_x \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}$$

$$\alpha_y \alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \end{pmatrix}$$

Por lo tanto

$$\alpha_y \alpha_x = (-1) \alpha_x \alpha_y$$

Dirac también comprobó que no existe un conjunto de 4 matrices 2 por 2 o de cuatro matrices de 3 por 3 que cumplan con los requisitos impuestos a las α y β .

A partir de las cuatro matrices propuestas, se abocó a encontrar una solución para la ecuación

$$-\frac{c\hbar}{i} \left[\left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) - \beta m_0 c^2 \right] \mathbf{y} = W \mathbf{y} \quad (6-30)$$

El producto matricial con una matriz 4 por 4 no se puede realizar a menos que el operando tenga cuatro componentes, — como puede ser una matriz columna de 4 elementos. Por ello Dirac concluyó que la amplitud de la función de onda, que en la teoría no relativista es una cantidad escalar, debía ser considerada una cantidad de cuatro componentes.

$$\mathbf{y}(x, y, z) = \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1(x, y, z) \\ \mathbf{y}_2(x, y, z) \\ \mathbf{y}_3(x, y, z) \\ \mathbf{y}_4(x, y, z) \end{pmatrix} \quad (6 - 31)$$

Una cantidad vectorial común, solo se describe mediante un conjunto ordenado de tres números, tales como las coordenadas cartesianas x , y y z . En la Teoría de la Relatividad, debido a la interdependencia del espacio y el tiempo, la ubicación de un evento en el espacio-tiempo se describe mediante cuatro cantidades tales como x , y , z , *icte*. Por lo que no sorprende encontrar que las funciones de ondas correspondientes al hamiltoniano relativista pueden tener una amplitud ψ cuyo carácter sea parecido al de un vector. Es precisamente este carácter vectorial el que le permitió a Dirac explicar los efectos del espín y el fenómeno de la estructura fina en el átomo de hidrógeno.

Las funciones de onda que son funciones propias del hamiltoniano de Dirac son mucho más complicadas que las correspondientes al hamiltoniano no relativista. Afortunadamente, para velocidades relativamente bajas respecto de la luz, las funciones ψ se describen casi con exactitud en términos de sólo dos de las componentes.

Una vez que se admite la necesidad de cuatro componentes para una función y , de debe expresar la ecuación (6 – 30) como cuatro ecuaciones. El signo igual de la (6 – 30) implica la identidad dos matrices columna, cada una de ellas de cuatro componentes y , al igual que en el caso de la igualdad de dos vectores $\mathbf{A} = \mathbf{B}$, debe cumplirse el requisito de los componentes correspondientes sean iguales, es decir, $A_x = B_x, A_y = B_y, A_z = B_z$.

6 – 5.-La ecuación de onda de Dirac para una partícula libre.

Tal como en el caso de un vector, la derivada de una matriz columna es

$$\frac{\partial}{\partial x} \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{\partial}{\partial x} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{\partial}{\partial x} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_1 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_2 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix}$$

Esto es, cada componente es operado por el operador diferencial.

Explicitando la (6 – 30)

$$-\frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_1 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_2 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} - \frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_1 \\ \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_2 \\ \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} -$$

(6-32)

$$-\frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_1 \\ \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_2 \\ \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} - m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix}$$

Aplicando cada uno de los operadores matriciales sobre la matriz columna de su derecha, la (5-32) se expresa como una ecuación que involucra cinco matrices columnas

$$-\frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} - \frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} -i \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \\ +i \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ -i \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_2 \\ +i \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_1 \end{pmatrix} - \frac{c\hbar}{i} \begin{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 \\ - \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 \\ + \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_1 \\ - \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_2 \end{pmatrix} - m_0 c^2 \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ -\mathbf{y}_3 \\ -\mathbf{y}_4 \end{pmatrix} - W \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (5-33)$$

Al igual que en la suma de vectores $\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{C}$ se verifica que $A_x + B_x = C_x$, $A_y + B_y = C_y$, etc., en la suma de matrices columnas se verifica la misma relación entre los cuatro componentes. De modo que la suma de los componentes de la parte superior de cada matriz columna da la ecuación

$$\frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 - \frac{c\hbar}{i} i \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_4 + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_3 + m_0 c^2 \mathbf{y}_1 + W \mathbf{y}_1 = \mathbf{0}$$

El segundo componente de la matriz columna da otra ecuación:

$$\frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 - \frac{c\hbar}{i} i \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{y}_3 + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_3 + m_0 c^2 \mathbf{y}_2 + W \mathbf{y}_2 = \mathbf{0}, \text{ etc.}$$

Ordenando estas ecuaciones según los subíndices de ψ :

$$\begin{array}{rclcl} (W + m_0 c^2) \mathbf{y}_1 & + & \mathbf{0} & + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_3 & + \frac{c\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{y}_4 & = \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & + & (W + m_0 c^2) \mathbf{y}_2 & + \frac{c\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{y}_3 & + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_4 & = \mathbf{0} \\ \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_1 & + & \frac{c\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{y}_2 & + (W + m_0 c^2) \mathbf{y}_3 & + \mathbf{0} & = \mathbf{0} \end{array}$$

$$\frac{c\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\mathbf{y}_1 - \frac{c\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\mathbf{y}_2 + \mathbf{0} + (W+m_0c^2)\mathbf{y}_4 = \mathbf{0} \quad (6-34)$$

Este conjunto de ecuaciones lineales en derivadas parciales, constituye la ecuación de onda de Dirac.

Comparando esta ecuación con la ecuación de Schrödinger (no relativista) para la misma partícula libre

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\mathbf{y} + \frac{2m}{\hbar^2}E\mathbf{y} = \mathbf{0}$$

se tiene una noción de la complejidad de la ecuación de Dirac y de las dificultades que, en ciertos casos, pueden presentarse para resolverla.

Supóngase que ψ es una onda plana que se propaga en la dirección del eje x y que

$$\Psi = \mathbf{y}(x)e^{-i\frac{W}{\hbar}t}; \quad \psi = \begin{pmatrix} A_1 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}x} \\ A_2 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}x} \\ A_3 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}x} \\ A_4 e^{i\frac{2\pi}{\lambda}x} \end{pmatrix} \quad (6-35)$$

Esta onda tiene forma sinusoidal a lo largo de todo el eje x . Cada vez que la onda se desplaza una distancia λ , cada una de las cuatro componentes de ψ , vuelve a tener su valor inicial. Cada componente de la (6 – 35) es una onda periódica de longitud de onda λ , propagándose en la dirección positiva del eje x .

La ecuación (6 – 35) no es de cuadrado integrable, por lo que no cumple con los postulados de la Mecánica Cuántica. No obstante, el estudio de sus soluciones da una información valiosa sobre las ondas de material de Dirac.

En la ecuación (6 – 35) todas las A son constantes. La sustitución de las funciones ψ , que dependen exclusivamente de x , en las ecuaciones (6 – 34) da

$$(W+m_0c^2)A_1 + \mathbf{0} + \mathbf{0} + \left(\frac{c\hbar}{i}A_4\frac{2\pi i}{\lambda}\right) = \mathbf{0}$$

$$0 + (W + m_0c^2)A_2 + \left(\frac{c\hbar}{i}A_3\frac{2\pi i}{\lambda}\right) + 0 = 0$$

$$0 + \left(\frac{c\hbar}{i}A_2\frac{2\pi i}{\lambda}\right) + (W + m_0c^2)A_3 + 0 = 0$$

$$\left(\frac{c\hbar}{i}A_1\frac{2\pi i}{\lambda}\right) + 0 + 0 + (W + m_0c^2)A_4 = 0$$

(6 – 36)

Los términos que involucran $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ se anulan ya que se considera una onda cuya amplitud sólo es dependiente de x .

La ecuación (6 – 36) es un sistema de ecuaciones homogéneas de cuatro variables A_1, A_2, A_3 y A_4 y tiene una solución no trivial sólo si el determinante de los coeficientes de las A es igual a cero. Haciendo los cálculos se encuentra que³⁷

$$W^2 - m_0^2c^4 - (c\hbar/\lambda)^2 = 0 \quad (6 - 37)$$

Esto es

$$W = \pm \sqrt{\left(\frac{c\hbar}{\lambda}\right)^2 + m_0^2c^4} \quad \text{o} \quad W = \pm \sqrt{c^2p_x^2 + m_0^2c^4} \quad (\text{ya que } p_x = h/\lambda) \quad (6 - 38)$$

Estas ecuaciones expresan las relaciones fundamentales entre la energía, la cantidad de movimiento y la masa en reposo, requeridas por la teoría de la relatividad y constituyen el punto de partida de la ecuación de onda relativista. De ellas resulta que la energía total se puede tomar tanto con el signo positivo como con el signo negativo. Cuando se considera con el signo positivo, se obtienen funciones de onda que predicen correctamente el comportamiento de una onda asociada al movimiento de un electrón, mientras que cuando se considera la energía con signo negativo, se obtienen funciones de onda que se aplican para predecir correctamente el comportamiento del positrón, la correspondiente antipartícula del electrón. De esta manera, las bases teóricas sobre el comportamiento del positrón fueron establecidas antes de que Carl David Anderson lo descubriera en 1932.

Tomando el signo positivo para W y representando

³⁷ Sólo las ecuaciones 1 y 4 de la (6 - 36) involucran A_1 y A_4 . El determinante de este par, cuando se iguala a cero, da la (6 - 37). De manera análoga las ecuaciones 2 y 3, que involucran A_2 y A_3 , también dan la (6 - 37)

$$+ \sqrt{\left(\frac{ch}{\lambda}\right)^2 + m_0^2 c^4}$$

mediante $+\sqrt{\quad}$, las ecuaciones (6 – 36) toman la forma:

$$\begin{aligned} (+\sqrt{\quad} + m_0 c^2)A_1 + 0 + 0 + c \frac{h}{\lambda} A_4 &= 0 \\ 0 + (+\sqrt{\quad} + m_0 c^2)A_2 + c \frac{h}{\lambda} A_3 + 0 &= 0 \\ 0 + c \frac{h}{\lambda} A_2 + (+\sqrt{\quad} + m_0 c^2)A_3 + 0 &= 0 \\ c \frac{h}{\lambda} A_1 + 0 + 0 + (+\sqrt{\quad} + m_0 c^2)A_4 &= 0 \end{aligned} \tag{6 – 39}$$

La primera y la última de estas ecuaciones involucran solo A_1 y A_4 . Vinculándolas se obtiene,

$$A_1 = \frac{-ch/\lambda}{\sqrt{(ch/\lambda)^2 + m_0^2 c^4 + m_2 c^2}} A_4 \tag{6-40a}$$

De manera análoga, vinculando la segunda y la tercera ecuación de la (6 – 39)

$$A_2 = \frac{-ch/\lambda}{\sqrt{(ch/\lambda)^2 + m_0^2 c^4 + m_0 c^2}} A_3 \tag{6- 40b}$$

Esta es toda la información que se puede obtener sobre las A , de modo que sólo estableciendo valores arbitrarios para A_3 y A_4 se pueden encontrar los correspondientes a A_1 y A_2 . Análogamente estableciendo valores arbitrarios para A_1 y A_2 se pueden obtener los correspondientes a A_3 y A_4 .

Hay dos selecciones particulares de los valores de A_3 y A_4 que suministran importante información acerca de la naturaleza de las ondas de materia. Estas selecciones son

$$\text{I. } A_4 = 0, A_3 = A_3 \text{ de modo que } A_1 = 0 \text{ y } A_2 = \frac{-cp_x A_3}{\sqrt{c^2 p_x^2 + m_0^2 c^4 + m_0 c^2}} \tag{6 – 41}$$

$$\text{II. } A_3 = 0, A_4 = A_4 \text{ de modo que } A_2 = 0 \text{ y } A_1 = \frac{-cp_x A_4}{\sqrt{c^2 p_x^2 + m_0^2 c^4 + m_0 c^2}}$$

donde p_x es la cantidad de movimiento real de la particular a la cual está asociada la onda.

m_0 es la masa en reposo de la partícula y c es la velocidad de la luz. La partícula se mueve con una velocidad (promedio) v a lo largo de un cierto eje x con una cantidad de movimiento

$$p_x = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (6 - 42)$$

y las ondas de materia (planas) se propagan también en la dirección $+x$.

Para $W = +\sqrt{(ch/\lambda)^2 + m_0^2 c^4}$, las funciones de onda para los dos modos de propagación, — de acuerdo con la (6 - 35) — son

$$\Psi_{II} = A_4 \begin{pmatrix} \frac{-ch/\lambda}{W + m_0 c^2} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{1} \end{pmatrix} e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \frac{W}{h}t\right)}; \quad \Psi_I = A_3 \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \frac{-ch/\lambda}{W + m_0 c^2} \\ \mathbf{1} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} e^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \frac{W}{h}t\right)} \quad (6 - 43)$$

Las constantes A_4 y A_3 se pueden obtener mediante la normalización de las funciones de onda.

La importancia de los dos modos, I y II de propagación radica en que ellos son ortogonales, esto implica que no interfieren entre sí. Para ver cómo esto sucede, obsérvese la figura 5.1a, donde las dos ondas de materia, I y II, se muestran en un instante de tiempo. (se representan solo las componentes reales $\cos(2\pi x/\lambda)$, de la función de onda compleja $Ae^{i2\pi x/\lambda} = A(\cos 2\pi x/\lambda + i \sin 2\pi x/\lambda)$, [ecuación (6 - 35)])

Cuando $p_x \ll mc$, como es el caso del movimiento a baja velocidad de los electrones en el átomo, los denominadores en A_2 y A_1 de la (5 - 41) se tornan aproximadamente iguales a $2mc^2$, de modo que A_2 es aproximadamente $-(v/2c)$ mayor que A_3 y A_1 es también aproximadamente $-(v/2c)$ mayor que A_4 .

En la Figura 6.1a, la representación de la onda I, — correspondiente a un electrón de bajo valor de p_x — muestra una gran vibración (o excitación) del tercer componente y una pequeña excitación del segundo componente. En cambio, no se observan vibraciones en las componentes primera y cuarta.

Para la onda II, la vibración de la cuarta componente es considerablemente mayor que la de la primera componente, mientras que para las otras dos componentes la vibración es nula. Dado que tanto I como II son soluciones plenamente satisfactorias de la ecuación de estado (cada onda puede propagarse en el espacio ya que cada componente es de cuadrado integrable) se concluye que alguna de estas dos ondas de materia debe corresponder a un electrón real. Más aún, podría ocurrir que dos electrones, cada uno representado por una de esas ondas, se propaguen a lo largo del mismo eje con la misma energía y la misma longitud de onda sin otra interacción que resulta de la repulsión electrostática.

En síntesis, una onda de materia que represente satisfactoriamente el movimiento de un electrón sólo puede existir si sólo dos de sus componentes vibran.

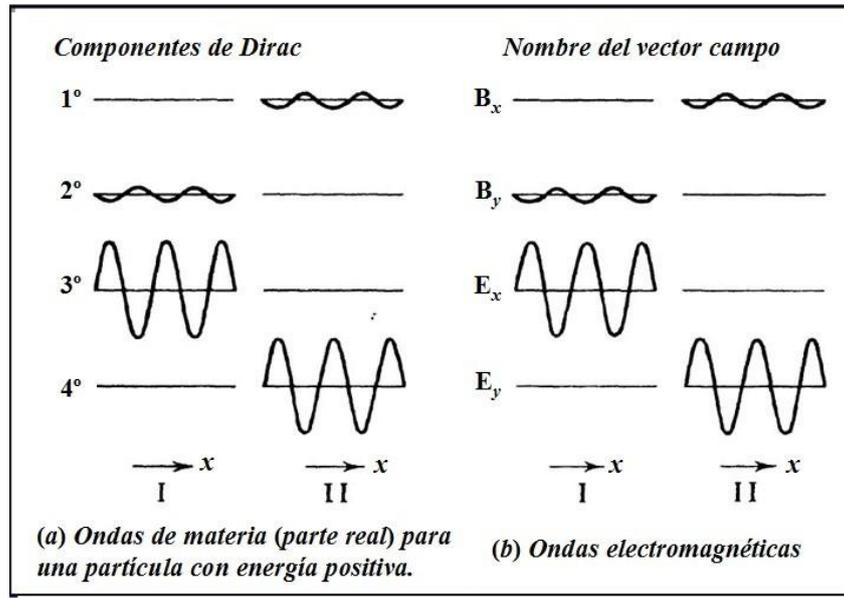


Figura 6.1a. Similitud formal entre las ondas de materia de Dirac y las ondas electromagnéticas.

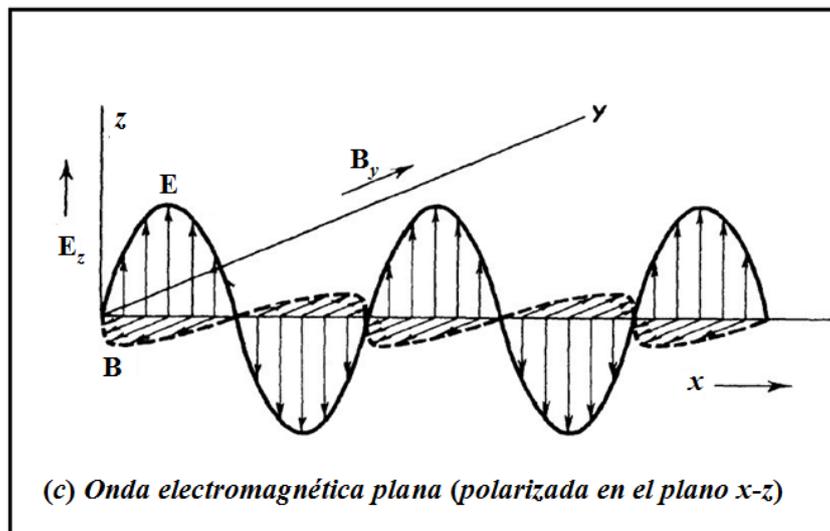


Figura 6.1b. Representación de una onda electromagnética polarizada planarmente desplazándose a lo largo de un cierto eje x . Dos ondas de materia ortogonales de Dirac pueden llegar a desplazarse de la misma manera.

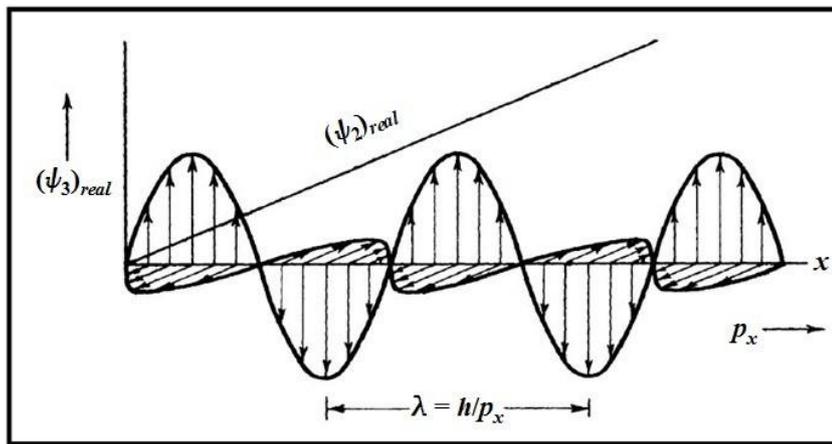


Figura 6.1. c. Representación especial de las ondas de materia de Dirac para una partícula con energía positiva moviéndose libremente en una cierta dirección x con velocidad $u \ll c$, de modo que $A_2 \ll A_3$.

En la Figura 6.1.c, se representa una onda electromagnética I cuyo vector \mathbf{E} vibra en el plano $x-z$ y el vector \mathbf{B} lo hace en el plano $x-y$. Tiene la magnitud $|\mathbf{E}|/c$ y su dirección de propagación — dada por el vector de Pointing, $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ — coincide con un cierto eje x .

Las ondas de materia de Dirac son un fenómeno relativista. Cada onda se desplaza en total acuerdo con el principio relativista según el cual al describirlas en términos de otro sistema de coordenadas que se mueve uniformemente respecto al sistema en el que lo hacen las ondas, ellas cumplirán con ecuaciones de forma idéntica.

Existen, sin embargo, algunas diferencias entre las ondas de materia de Dirac y las ondas electromagnéticas. La más importante se debe al hecho que no hay evidencia empírica de que las ondas de materia sean perturbaciones transversales. Si bien las dos vibraciones componentes evolucionan de manera tal que la onda de materia resultante se comporta como una onda planarmente polarizada, esa onda de materia sólo se describe mediante un par ordenado, un número complejo $A(\sin 2\pi x/\lambda + i \cos 2\pi x/\lambda)$. Otra de las diferencias es que mientras que las ondas de materia están asociadas con una partícula cuya masa en reposo es m_0 , las ondas electromagnéticas no están asociadas con ningún ente asimilable a una partícula de masa en reposo m_0 .

La principal ventaja de comparar una onda de materia de Dirac con una onda electromagnética radica en que permite elaborar una imagen de la misma. Por ejemplo, en la Figura 6.1.c se representa la parte real de una onda de Dirac correspondiente a una partícula no relativista, $p_x \ll mc$, moviéndose en una cierta dirección x .

Nótese que el producto vectorial de ψ_3 y ψ_2 (considerados como vectores ordinarios que vibran en planos mutuamente perpendiculares) apunta a la dirección de la velocidad de la onda y también a la dirección de la velocidad de la partícula. Esto es análogo al producto $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ que apunta a la dirección de propagación de la energía y la cantidad de movimiento transmitida por una onda electromagnética.

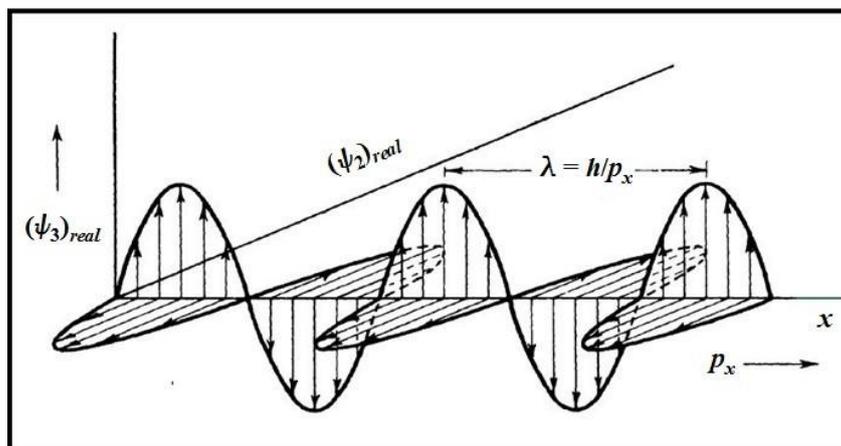


Figura 6.2. Representación especial de las ondas de materia de Dirac para una partícula con energía positiva moviéndose libremente en una cierta dirección x con velocidad $u \cong c$, de modo que $A_2 \cong A_3$.

La amplitud ψ de una onda de materia (6 – 35) es un conjunto ordenado de cuatro cantidades en un espinor. En cambio, un vector ordinario es un conjunto ordenado de tres cantidades. Cuando dos vectores \mathbf{A} y \mathbf{B} son linealmente independientes u ortogonales, su producto escalar es cero, es decir

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z = 0$$

Si se considera a dos matrices columnas (o espinores) u y v de cuatro componentes cada uno, como vectores de cuatro componentes y se admite la posibilidad de que los espinores sean números complejos, se puede definir la condición de independencia lineal o de ortogonalidad mediante.

$$u_1^* v_1 + u_2^* v_2 + u_3^* v_3 + u_4^* v_4 = 0 \quad (5 - 44)$$

Si u es una matriz columna ordinaria, u^* se indica como una “matriz fila”

$$u^* = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, u_4^*), \text{ cuando } u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} \quad (6 - 45)$$

De manera análoga se escriben v y v^* . Para multiplicar una matriz columna por una matriz fila se multiplican los primeros términos de cada una, luego los segundos términos, etc. y se suman los cuatro productos. Así, por ejemplo

$$u^* u = u_1^* u_1 + u_2^* u_2 + u_3^* u_3 + u_4^* u_4$$

Obteniéndose un escalar cuya magnitud es el cuadrado de la matriz columna u de cuatro componentes. Esa cantidad será cero si y sólo si los cuatro términos de la suma son cero. Si

$$u^* u = 1$$

se dice que u está normalizada.

En el caso de una partícula con energía positiva moviéndose libremente en una cierta dirección x con velocidad mucho menor que la de la luz, una de las componentes es mucho menor que la otra. Por conveniencia, la magnitud de la pequeña componente se indica con s siendo

$$s = \frac{-cp_x}{\sqrt{c^2 p_x^2 + m^2 c^4 + mc^2}}$$

Entonces, el producto del complejo conjugado de A_4 (onda I de la Figura 6.1.a) y A_3 (onda II de la Figura 6.1.a.) será

$$A_4^* A_3 \left(\mathbf{0}, se^{\frac{i2\pi}{\lambda}x}, e^{\frac{i2\pi}{\lambda}x}, \mathbf{0} \right) \begin{pmatrix} se^{\frac{i2\pi}{\lambda}x} \\ \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \\ e^{\frac{i2\pi}{\lambda}x} \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (-46)$$

De modo que los dos modos de propagación de las ondas de materia son independientes y en el modelo de Dirac constituyen la base de los fenómenos asociados con el espín del electrón.

6 – 6.-Partículas con energía total negativa.

Si en la ecuación (6 – 38) se toma como solución

$$W = -\sqrt{c^2 p_x^2 + m^2 c^4}$$

La energía total del electrón será negativa. Mediante un razonamiento similar al de la sección anterior la onda plana asociada al movimiento del electrón según el eje x presenta dos modos de propagación que son ortogonales.

$$A_1 = A_1, \quad A_2 = \mathbf{0}, \quad A_3 = \mathbf{0}, \quad A_4 = \frac{+cp_x A_1}{\sqrt{c^2 p_x^2 + m^2 c^4 + mc^2}} \quad (6 - 47)$$

$$A_1 = \mathbf{0}, \quad A_2 = A_2, \quad A_3 = \frac{+cp_x A_2}{\sqrt{c^2 p_x^2 + m^2 c^4 + mc^2}}, \quad A_4 = \mathbf{0}$$

Si para electrones con energía negativa $c^2 p_x^2 \ll m^2 c^4$, de la (6 – 47) se deduce que o la componente A_3 o la A_4 tiene amplitud pequeña, del orden de $p_x/2mc$. De modo que los electrones con energía negativa se distinguen por tener excitaciones grandes en una de las dos componentes superiores de la matriz columna, lo que es el caso inverso al correspondiente a electrones con energía positiva.

Los estados con energía negativa son difíciles de interpretar racionalmente. Si todo sistema evoluciona espontáneamente hacia el estado de menor energía compatible con sus condiciones exteriores ¿Por qué no caen todos los electrones a estados de energía negativa que son estados con energías mucho menores que los de energía positiva? A modo de hipótesis, Dirac propuso que todos los estados con energía negativa están ocupados. En cada estado de energía negativa hay dos electrones cuyas vibraciones ocurren en los dos modos ortogonales expresados por la (6 – 47) y, por el principio de exclusión de Pauli, ningún otro electrón puede compartir alguno de esos niveles. Dirac postuló así la existencia de “un mar infinito de electrones con energía negativa que llena todo el espacio” (llamado “mar de Dirac”). Este enorme conjunto de electrones no produce efectos gravitacionales ni electromagnéticos. Sin embargo, existe un evento capaz de producir un cambio observable. Si por algún efecto exterior, uno de los electrones adquiere la suficiente energía que lo lleve a un estado disponible de energía positiva, dejaría un estado desocupado de energía negativa. Dirac demostró matemáticamente³⁸ que ese hueco actuaría como si fuera una partícula de energía positiva cargada positivamente. Inicialmente, Dirac supuso que el hueco era un protón, pero Hermann Weyl³⁹ advirtió de que el hueco se comportaría como si tuviera la misma masa del electrón mientras que la masa del protón es casi dos mil veces mayor que la del electrón. La existencia de una partícula de esas características no pasaba de ser una especulación teórica, hasta que, en 1932, Carl Anderson descubrió experimentalmente la existencia del positrón.

6 – 7.-La partícula de Dirac en una caja unidimensional.

En una caja unidimensional de paredes rígidas indeformables de espesor infinitesimal y altura infinita (respecto del tamaño de las partículas que pueda contener) es aplicable la ecuación de onda de Dirac (6 – 34). Por las condiciones impuestas la amplitud de las ondas de materia fuera de la caja es nula y las ondas de materia en su interior serían estacionarias guardando ciertas relaciones enteras entre sus longitudes de onda y el ancho de la caja. Ahora bien, si una onda de materia representa el movimiento de un electrón su movimiento no puede representarse en una caja unidimensional ya que las dimensiones del electrón, aunque pequeñas son finitas. Por eso se puede imaginar que el electrón se encuentra en una caja rectangular en la que las dimensiones según los ejes y y z son mucho más grandes que la dimensión según el eje x . Considérese ondas de materia moviéndose a lo largo del eje x cerca del centro de la caja.

Obviamente, las ondas se propagarán también en las direcciones y y z pero se puede suponer que, en esas direcciones tienen longitudes de onda muy grandes respecto de la correspondiente a la dirección x . Se puede suponer, también, que cerca del centro de la caja, las ondas se propagan hacia delante y hacia atrás del eje x comportándose casi como si fueran ondas planas con amplitudes prácticamente despreciables según los ejes y y z . De esta manera, cerca del centro de la caja, las ondas asociadas al movimiento del electrón se comportan casi igual que en una caja unidimensional.

³⁸ The Quantum Theory of the Electron. Part II. *Proc. R. Soc. Lond. A* 1928 **118**, 351-361.

³⁹ Weil, H., *Z. f. Phys*, vol. **56**, p. 332 (1929)

¿Qué sucede en los extremos? Podría suponerse que en los extremos hay un campo electrostático repulsivo muy intenso, de modo que cuando llega la partícula cargada es “reflejada” y de esta manera la amplitud de la onda de materia asociada a su movimiento será cero tanto a la izquierda del centro cuando $x = 0$, como a la derecha del centro cuando $x = L$, — la longitud de la caja según el eje x — (ver Figura 6.3.a). Como el movimiento debe estar de acuerdo con los postulados de la Mecánica Cuántica, solo habrá soluciones si la función de onda de cada una de las componentes cumple con los requisitos de ser de cuadrado integrable, continua, y su derivada primera también debe ser una función continua.

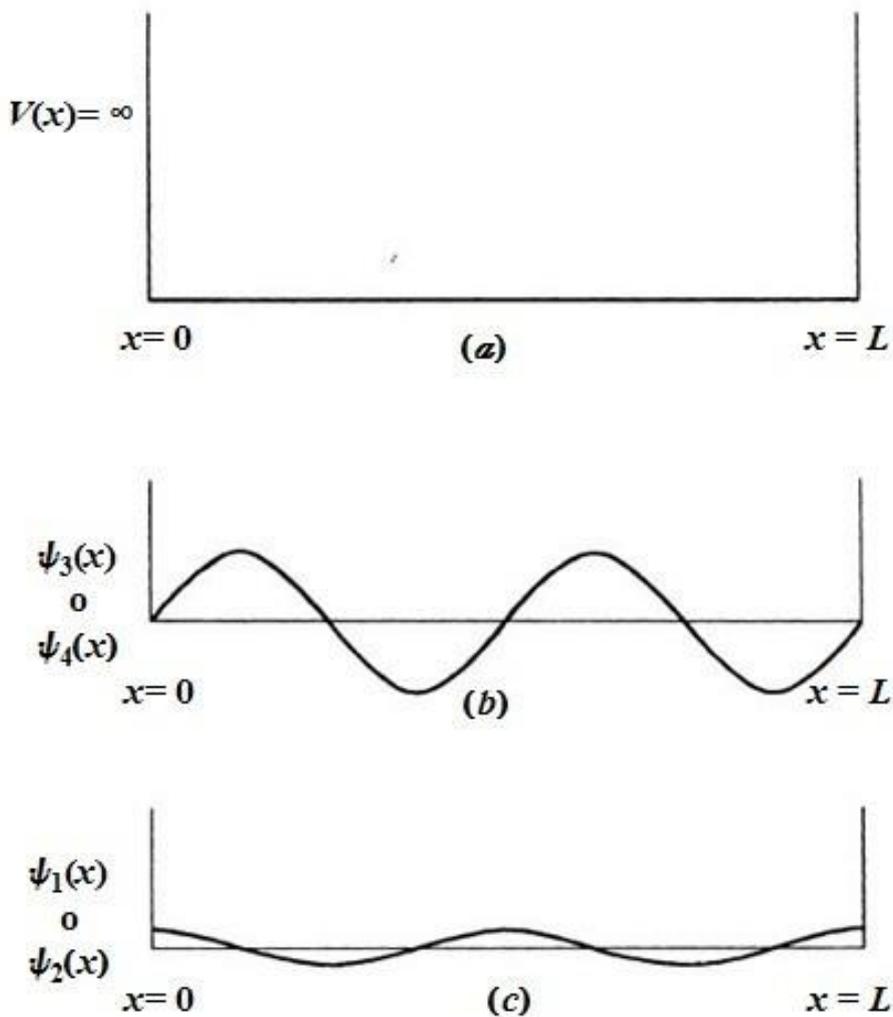


Figura 6.3. La partícula de Dirac en una caja que funciona como unidimensional.

Supóngase nuevamente que la función de onda total de la partícula es

$$\Psi = \mathbf{y}(x)e^{-i\frac{W}{\hbar}t} \text{ donde } \mathbf{y} = \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{y}_3 \\ \mathbf{y}_4 \end{pmatrix} \quad (6-48)$$

En la región que va de $x = 0$ a $x = L$, la ecuación de Dirac(6 – 34)es

$$\begin{aligned} (W + m_0c^2)\mathbf{y}_1 &+ 0 &+ 0 &+ \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_4 &= 0 \\ 0 &+ (W + m_0c^2)\mathbf{y}_2 &+ \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_3 &+ &= 0 \\ 0 &+ \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_2 &+ (W + m_0c^2)\mathbf{y}_3 &+ 0 &= 0 \\ \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{y}_1 &+ 0 &+ 0 &+ (W + m_0c^2)\mathbf{y}_4 &= 0 \end{aligned} \quad (6-49)$$

Se agregan como condiciones limitantes que las componentes grandes ψ_3 y ψ_4 deben ser cero en $x = 0$ y $x = L$. Esto ocurre cuando

$$\begin{aligned} \mathbf{y}_3 &= A_3 \text{sen} \frac{k\pi}{L} x \\ \mathbf{y}_4 &= A_4 \text{sen} \frac{k\pi}{L} x \end{aligned} \quad (6-50)$$

en las que $k = 1, 2, 3, \dots$

La forma de esta onda se muestra en la Figura6.3.b. Es de cuadrado integrable, aunque cambia de dirección cuando $x = 0$ y cuando $x = L$.

A partir de la primera ecuación de la (6 – 49) y derivando ψ_4 respecto de x en la (6 – 50)

$$\mathbf{y}_1 = - \frac{\frac{c\hbar}{i} \frac{k\pi}{L} A_4 \cos \frac{k\pi}{L} x}{W + m_0c^2} \quad (6-51)$$

Reemplazando y_4 de la cuarta ecuación (6 – 49) por la expresión dada en la (6 – 50) e integrando

$$y_1 = -\frac{i}{c\hbar}(W - m_0c^2)\frac{L}{k\pi}A_4 \cos \frac{k\pi}{L}x + cte. \quad (6-52)$$

Los dos resultados para ψ_1 serán equivalentes si y solo si la constante de integración de la (6-52) es cero y si

$$\frac{\frac{c\hbar k\pi}{iL}}{W + m_0c^2} = \frac{i}{c\hbar}(W - m_0c^2)\frac{L}{k\pi}$$

Esto es

$$W^2 = m_0^2c^4 + \left(\frac{c\hbar k\pi}{L}\right)^2 \quad (6-53)$$

La Figura 5.3c muestra la apariencia de ψ_1 para el caso en que la cantidad de movimiento de la partícula es muy pequeña comparada con m_0c .

Cuando $(c\hbar k\pi/L)^2 \ll m^2c^4$, se puede usar la aproximación

$$(1+x)^{\frac{1}{2}} \cong 1 + \frac{x}{2} \quad (\text{para } x \ll 1)$$

para obtener la raíz cuadrada de W

$$W \cong \pm \left(m_0c^2 + \frac{\hbar^2 k^2 \pi^2}{2m_0L^2} \right) \quad (6-54)$$

El segundo término del segundo miembro de la (6-54) resulta familiar. Es la energía W_k de una partícula no relativista de masa m_0 moviéndose en una caja de paredes de altura infinita y longitud L .

$$W_k = k^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0L^2} = k^2 \frac{h^2}{8m_0L^2} \quad (6-55)$$

Para el electrón m_0c^2 es $0,51 \times 10^6 eV$ o $8,16 \times 10^{-14} J$. En cambio, en los estados estacionarios de los átomos, las energías que tiene un electrón son sustancialmente menores — por ejemplo, en el estado basal del átomo de hidrógeno $W_k = 13,6 eV$. Los experimentos usuales en Física Atómica involucran solamente transiciones entre niveles de energía por lo que, al calcularse diferencias de energía positiva, la constante m_0c^2 no produce efecto observable. La Figura 6.4 representa los distintos estados para una partícula en una caja unidimensional.

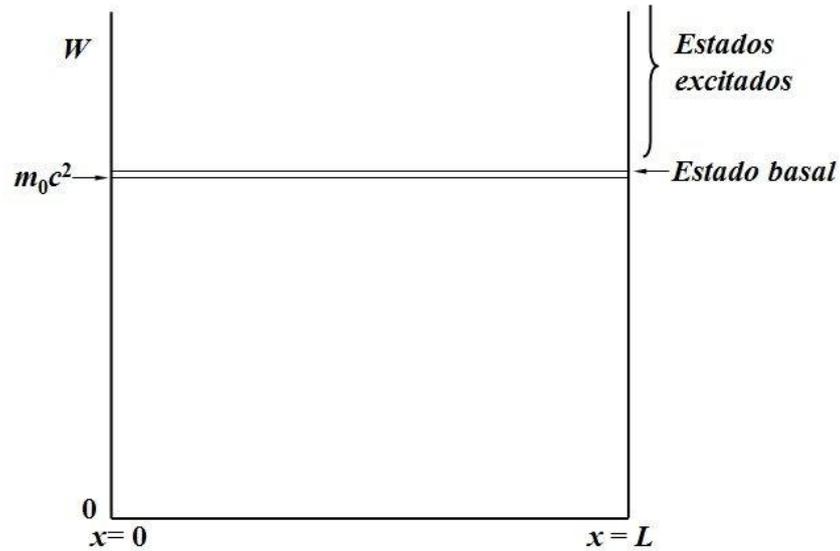


Figura 6.4. Estados de energía para una partícula en una caja unidimensional.

6 – 8.-Partículas de Dirac idénticas y el Principio de exclusión para electrones.

Supóngase que se añade un segundo electrón a la caja unidimensional y que esos electrones no interactúan. Cada uno de los dos electrones tendrá una energía dada por la expresión (6 – 9)

$$W_1^2 = c^2(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2 + m_0^2c^2) \tag{6 – 56}$$

$$W_2^2 = c^2(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2 + m_0^2c^2)$$

W_1 es la energía total del electrón cuyas coordenadas son x_1, y_1, z_1 y W_2 es la energía total del electrón cuyas coordenadas son x_2, y_2, z_2 . Al suponer que no hay interacción alguna entre los electrones, la energía total de ese sistema es

$$W = W_1 + W_2 \tag{6 – 57}$$

Usando el método de Dirac, la raíz cuadrada de cada una de las ecuaciones (6 – 56) (cuando se toma el signo negativo) es

$$W_1 = -c(\alpha_x p_{x_1} + \alpha_y p_{y_1} + \alpha_z p_{z_1} + \beta m_0 c) \tag{6 – 58}$$

$$W_2 = -c(\alpha_x p_{x_2} + \alpha_y p_{y_2} + \alpha_z p_{z_2} + \beta m_0 c)$$

donde las α y β son las mismas matrices numéricas usadas en la (6 – 29).

Insertando estas expresiones para W_1 y W_2 en la (6 – 57), se tiene la expresión básica para la energía total del sistema W . De ella se puede derivar la ecuación de onda del sistema formado por los dos electrones.

La función de onda Ψ de ese sistema formado por dos electrones moviéndose independientemente en una caja unidimensional será una función de $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t$.⁴⁰ (En el esquema de Dirac, Ψ estará dada por una matriz columna, ya que se requiere por la presencia de matrices 4 por 4.)

La forma general de la ecuación de onda relativista dependiente del tiempo será

$$\left\{ -\frac{c\hbar}{i} \left[\alpha_x \frac{\partial}{\partial x_1} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y_1} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z_1} \right] - \beta mc^2 \right\} \Psi + \left\{ -\frac{c\hbar}{i} \left[\alpha_x \frac{\partial}{\partial x_2} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y_2} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z_2} \right] - \beta mc^2 \right\} \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (5 - 59)$$

en la que se ha explicitado p_{x1} como $(\hbar/i)(\partial/\partial x_1)$, etc.

La ecuación de onda se resuelve expresando Ψ como el producto de tres funciones

$$\Psi = u(x_1, y_1, z_1) v(x_2, y_2, z_2) \phi(t) \quad (6 - 60)$$

Al sustituir esta expresión en la (6 – 59) y dividirla por Ψ la ecuación de onda queda formada por tres partes: una que depende solamente de x_1, y_1, z_1 , otra que depende solamente de x_2, y_2, z_2 y la tercera que depende sólo de t . Como las variables con subíndice 1, con subíndice 2 y t son independientes entre sí, cada parte de la ecuación debe ser igual a una constante: W_1, W_2 y W respectivamente; de modo que sea $W = W_1 + W_2$. La parte temporal se resuelve de manera análoga a la función

$$f(t) = e^{-i\frac{W}{\hbar}t} \quad (6 - 24)$$

excepto que en vez de W se indica $W_1 + W_2$. El hamiltoniano de cada una de las componentes espaciales es idéntico al dado anteriormente

$$\hat{H} = -\frac{c\hbar}{i} \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) - \beta m_0 c^2 \quad (6 - 25)$$

lo que permite resolver de manera similar la ecuación correspondiente a una ecuación no relativista.

En el caso de los dos electrones en una caja unidimensional sin interacción mutua, la función de onda para todo el sistema será

⁴⁰ En realidad, t no es el mismo para ambas partículas ya que ellas están en movimiento relativo, pero se puede suponer que lo es, ya que, en este ejemplo, $v \ll c$.

$$\Psi(x_1, x_2, t) = \begin{pmatrix} u_1(x_1) \\ u_2(x_1) \\ u_3(x_1) \\ u_4(x_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1(x_2) \\ v_2(x_2) \\ v_3(x_2) \\ v_4(x_2) \end{pmatrix} e^{-i\frac{W_1+W_2}{\hbar}t} \quad (6-61)$$

donde la primera matriz de columna es $u(x_1)$ y la segunda es $v(x_2)$.

Las dos matrices columna no se multiplican, sino que se vinculan mediante una expresión usual en Mecánica Cuántica del tipo

$$u(x_1)^* v(x_2)^* (\text{operador}) u(x_1) v(x_2) \quad (6-62)$$

A diferencia del que, por ejemplo, aparece en la integral que da el valor medio de una variable mecánico-cuántica normalizada A

$$\int \varphi^* \hat{A} \varphi d\tau$$

El operador que figura en la (6-62) es un “operador doble” que actúa en parte sobre la función u y parte sobre la función v ya que cada una de estas funciones establecen el comportamiento espacial de diferentes conjuntos de variables. Un ejemplo similar es el operador doble aplicado a dos funciones $f(x)$ y $g(x)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial}{\partial y}\right)[f(x)g(y)]$$

Como se ha indicado en la (6-45), el complejo conjugado de una matriz columna $u(x)$ es una matriz fila

$$u = (u_1^*, u_2^*, u_3^*, u_4^*)$$

y la operación de multiplicar una matriz fila por su correspondiente matriz columna, (que ahora se convierte en una nueva matriz columna u' por esta operación) es

$$(u_1^*, u_2^*, u_3^*, u_4^*) \begin{pmatrix} u'_1 \\ u'_2 \\ u'_3 \\ u'_4 \end{pmatrix} = u_1^* u'_1 + u_2^* u'_2 + u_3^* u'_3 + u_4^* u'_4 \quad (6-63)$$

cuyo resultado es un número. De esta manera, las u y las v de la (6-62) cada una de las cuales depende de un conjunto diferente de coordenadas, se multiplican separadamente. Una vez completada esta separación, cada término puede ser integrado espacialmente.

Hemos visto que para una partícula en una caja

$$y_3 = A_3 \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x \tag{6-50}$$

$$y_4 = A_4 \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x$$

con $k = 1, 2, 3, \dots$

En el caso de los estados con energía positiva, cuando $W = m_0c^2 + W_k$, habrá entonces dos funciones de onda que describen el comportamiento del sistema. Una de ellas, que se simboliza Ψ_{\uparrow} , corresponde al caso en que $\psi_4 = A_4 \operatorname{sen} (k\pi x/L)$ y la otra, que se simboliza Ψ_{\downarrow} corresponde al caso en que $A_4 = 0$.⁴¹ Ambas funciones son ortogonales. Esto da lugar a dos funciones de onda. De manera similar a los vectores campo eléctrico de dos ondas electromagnéticas polarizadas planarmente y ortogonales, estas ondas de materia no interfieren entre sí.

Cuando el sistema está formado por dos partículas que no interactúan, cada una tendrá un comportamiento análogo al que tendría si estuviese sola. Supóngase que $u(x_1)$ tiene un número cuántico k , y que $v(x_2)$ tiene un número cuántico n . Cuando el número cuántico espacial es k , la función $u(x_1)$ tendrá dos expresiones que serán linealmente independientes

$$[u_k(x_1)]_{\uparrow} = \begin{pmatrix} ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_1 \\ 0 \\ 0 \\ \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \end{pmatrix} \quad \circ \quad [u_k(x_1)]_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_1 \\ \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6-64}$$

donde $b = \hbar\pi/2mcL$.

Análogamente, para el estado con número cuántico espacial n

$$[v_n(x_2)]_{\uparrow} = \begin{pmatrix} ibnc \cos \frac{n\pi}{L} x_2 \\ 0 \\ 0 \\ \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L} x_2 \end{pmatrix} \quad \circ \quad [v_n(x_2)]_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ ibnc \cos \frac{n\pi}{L} x_2 \\ \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L} x_2 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6-65}$$

Mediante el intercambio de x_1 y x_2 , a partir de estas expresiones se pueden obtener otras cuatro funciones independientes.

⁴¹Ver Sherwin, C. W., (2010): *Introduction to Quantum Mechanics*, World Public Library Association. Honolulu. p. 301 y ss.

En cuanto al término dependiente del tiempo que aparece en la ecuación (6 – 61), se puede expresar como

$$e^{-i\frac{W_1+W_2}{\hbar}t} \cong e^{-i\frac{W_k+W_n+2m_0c^2}{\hbar}t} \quad (6 - 66)$$

$$[\text{donde } W_1 = +\sqrt{(c\hbar k\pi / L)^2 + m_0^2 c^4} \cong m_0 c^2 + \frac{\hbar^2 k^2 \pi^2}{2m_0 L^2} = m_0 c^2 + W_k \text{ y } W_2 \cong m_0 c^2 + W_n]$$

Cada producto de u y el término dependiente del tiempo (6 – 66) y cada producto de v y la (6 – 66) es solución de la ecuación de onda (6 – 59). Por ejemplo, cuando $n \neq k$, $[u_k(x_1)]_{\uparrow} [v_n(x_2)]_{\downarrow}$ es uno de los ocho posibles productos. En este producto se dice que el primer factor que tiene el número cuántico espacial k tiene el número cuántico de espín $1/2$ o que tiene espín “up”, mientras que el segundo factor, con número cuántico espacial n , tiene el número cuántico de espín $-1/2$ o que tiene espín “down”.

Uno de los corolarios de los Principios de la Mecánica Cuántica establece que, si dos funciones son autofunciones de un operador mecánico - cuántico, cualquier combinación lineal entre ellas es también función propia de ese operador. Siendo u y v autofunciones del operador de la energía y $(u)(v)$ una función lineal de ellas, $(u)(v)$ es también autofunción de ese operador.

Si tanto $u(x)$ como $v(x)$ tienen el mismo número cuántico k esto implica que los dos electrones tienen la misma energía. Por ejemplo, si $k = 1$ ambas partículas están en el mismo estado basal. Esto es imposible para las partículas que cumplen con la ecuación espacial de Schrödinger ya que la función de onda del sistema debería ser antisimétrica para el intercambio de las coordenadas x_1 y x_2 . Sin embargo, aún con $k = 1$ en ambas funciones $u(x)$ y $v(x)$ se puede obtener una solución de la ecuación de Dirac (6 – 59) para dos electrones que es antisimétrica.

Haciendo $n = k$ y usando sólo dos de las ocho relaciones $(u)(v)$ obtenibles de la (6 – 64) y la (6 – 65) se forma una combinación lineal particular:

$$\psi_{S=0} = [u_k(x_1)]_{\downarrow} [v_k(x_2)]_{\uparrow} - [u_k(x_1)]_{\uparrow} [v_k(x_2)]_{\downarrow} \quad (6 - 67)$$

o, explicitando todos los términos

$$\psi_{S=0} = \begin{pmatrix} ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_1 \\ 0 \\ 0 \\ \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_2 \\ \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_1 \\ \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_2 \\ 0 \\ 0 \\ \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_2 \end{pmatrix} \quad (6 - 68)$$

⁴² Más adelante se dará por qué se usa el subíndice $S = 0$ para identificar este estado.

Si en la (6 – 68) se intercambian x_1 y x_2 $\psi_{S=0}$ cambia de signo. O, si en la ecuación (6 – 67) se intercambian las “coordenadas de espín” \uparrow y \downarrow , $\psi_{S=0}$ también cambiará de signo.

El orden en que aparecen u y v en la expresión $(u)(v)$ no afecta los cálculos ni los resultados. Eso sí, las partículas deben ser idénticas para que siempre la función $\psi_{S=0}$ cambie de signo con el intercambio.

De esta manera, las ondas de materia de Dirac permiten que dos electrones (cuyas funciones de onda deben ser siempre antisimétricas para el intercambio) compartan el mismo número cuántico espacial. El mismo resultado obtenido para una caja unidimensional vale para una caja tridimensional o un átomo. La teoría de Dirac permite la existencia de dos electrones en el estado basal ($n = 1, l = 0, m = 0$). Son los dos estados de espín los que proveen una cuarta “dimensión” con un cuarto número cuántico m_s , que puede tomar dos valores designados con \uparrow y \downarrow . Los tres números cuánticos pueden ser iguales pero el cuarto será diferente.

Se observa como la idea del espín está íntimamente ligada con la expresión de las funciones de Dirac como matrices columna de cuatro componentes. De allí que a estas matrices se las llame también “espinores”. Los diferentes estados de espín de cada partícula son, simplemente, espinores con distintos componentes excitados. El intercambio automático de espín que ocurre cuando se intercambian las coordenadas espaciales es una característica intrínseca de los espinores de Dirac que explicitan el carácter antisimétrico de las funciones de onda de los electrones. En cambio, las soluciones de la ecuación de Schrödinger nunca podrían dar lugar a las características del espín debido a que esas ecuaciones tienen componentes de una única naturaleza. Es el gran mérito de Dirac el haber desarrollado una teoría que explica cuantitativamente los resultados experimentales sin recurrir a modelos, como el del electrón girando alrededor de su eje.

6 – 9.- Los estados singlete y triplete.

En la sección anterior se ha tratado el caso de una función antisimétrica de dos electrones que tienen el mismo número cuántico k y encontrado que hay una combinación lineal (6 – 68) de las funciones $u(x)$ y $v(x)$ que cumple con los requisitos de la asimetría. Se puede demostrar que esta es la única combinación lineal apropiada para estados *permitidos* en los que los electrones comparten las coordenadas espaciales x, y, z pero la condición de tal cumplimiento es que sus espines sean opuestos. Se analizarán las posibles combinaciones de esas funciones u y v cuando sus números cuánticos n y k son distintos.

Para abreviar la notación, se representará $\text{sen } k\pi x_1/L$ por kx_1 , $\text{sen } n\pi x_2/L$ por nx_2 y a las demás componentes de los espinores mediante la letra S . De modo que

$$\begin{pmatrix} 0 \\ ibk \cos \frac{k\pi}{L} x_1 \\ \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ibn \cos \frac{n\pi}{L} x_2 \\ 0 \\ 0 \\ \text{sen} \frac{n\pi}{L} x_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_2 \end{pmatrix} \quad (6-69)$$

Hay cuatro combinaciones lineales de las funciones u y v dadas por las ecuaciones (6 – 64) y (6 – 65) que son antisimétricas. Esas combinaciones lineales son

$$\Psi_{\Sigma=+1} = \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6-70)$$

Ambos espines “up”

$$\Psi_{\Sigma=-1} = \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_2 \end{pmatrix} \quad (6-71)$$

Ambos espines “down”

$$\Psi_{\Sigma=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_2 \end{pmatrix} \quad (6-72)$$

Espines opuestos

$$\Psi_{S=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ kx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ nx_2 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} S \\ 0 \\ 0 \\ nx_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ S \\ kx_2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6-73)$$

Espines opuestos

En estas funciones es fácil ver que, si se intercambian x_1 y x_2 , cada función cambia de signo.

Los cuatro estados tienen la misma energía (positiva)

$$W \approx 2mc^2 + (\hbar^2/2mL^2) (k^2 + n^2) \quad (6 - 74)$$

Ya que tanto u como v son individualmente soluciones de la ecuación de Dirac (6 – 49) que tienen valores de energía dados por la ecuación (6 – 54). De la (6 – 74) se deduce que no hay enlaces con energía negativa.

La combinación lineal (6 – 73) lleva como subíndice $S = 0$ ya que si fuera $n = k$ la función de onda sería el doble de la función de onda $\psi_{s=0}$ de la ecuación (6 – 68). Los estados Σ y el estado $S = 0$ son muy diferentes, ya que todas las funciones con subíndice Σ se anulan cuando $n = k$. Esos estados no pueden existir a menos que los electrones tengan números cuánticos distintos.

Esto ocurre en la estructura electrónica de los átomos. Si, por ejemplo, los dos electrones del helio se encuentran en su estado basal, con $n = 1$, deben tener espines opuestos o, más bien, modos independientes de vibración. En ausencia de campos eléctricos o magnéticos externos, los cuatro estados (6 – 70), (6 – 71), (6 – 72) y (6 – 73) son degenerados. En cambio, si uno de los electrones es excitado — más rigurosamente, si los electrones tienen números cuánticos espaciales diferentes — entonces habrá cuatro estados diferentes, uno por cada una de las cuatro funciones dadas más arriba.⁴³

Si en un sistema de dos electrones se introduce una pequeña perturbación que influya sobre la distancia relativa entre los electrones, se encontrará que las tres funciones con subíndice Σ aumentarán ligeramente sus energías características. En cambio, el estado correspondiente a la función de onda $\psi_{s=0}$ experimentará un incremento relativamente grande en su energía característica.

Para encontrar como surge esta diferencia de energía entre los tres estados Σ — llamados “estados tripletes” y el estado $S = 0$ — llamado “estado singlete”— primero se debe calcular la densidad de probabilidad (que depende de para las cuatro funciones (6 – 70), (6 – 71), (6 – 72) y (6 – 73)). Efectuando la operación (6 – 63) se encuentra que las tres funciones ψ_{Σ} tienen la misma densidad de probabilidad.

$$\mathbf{y}_{\Sigma} \mathbf{y}_{\Sigma} = \left[\text{sen} \frac{n\pi}{L} x_1 \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_2 - \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \text{sen} \frac{n\pi}{L} x_2 \right]^2 \quad (6 - 75)$$

Y para el estado $S = 0$, la densidad de probabilidad es

$$\mathbf{y}^*_{s=0} \mathbf{y}_{s=0} = \left[\text{sen} \frac{n\pi}{L} x_1 \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_2 + \text{sen} \frac{k\pi}{L} x_1 \text{sen} \frac{n\pi}{L} x_2 \right]^2 \quad (6 - 76)$$

⁴³ Téngase en cuenta que, en el caso de los átomos, las funciones de onda dependen de las variables espaciales $r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$, más que de x_1, y, x_2 .

De la ecuación (6 – 75) se deduce que cuando $x_1 = x_2$ la densidad de probabilidad (la probabilidad de encontrar simultáneamente a un electrón en el intervalo $x_1 + dx_1$ y al otro electrón en el intervalo $x_2 + dx_2$) es cero. En otras palabras, esos electrones en el estado Σ se evitan mutuamente en el espacio. Lo mismo ocurre cuando $n = k$. es decir, los estados tripletes no pueden existir con el mismo número cuántico.

En cambio, cuando $x_1 = x_2$ los electrones en el estado designado por $S = 0$ tienen una densidad de probabilidad alta. Esos electrones tienden a agruparse en el espacio. $\psi^*_{S=0}\psi_{S=0}$ tiene un valor no nulo tanto cuando $n = k$ como cuando $n \neq k$.

Tanto en el estado singlete como en los estados tripletes, la función de onda del sistema es antisimétrica para el intercambio de las coordenadas espaciales de todo par de electrones. Esto se debe a que las ondas de materia de Dirac tienen dos modos independientes de vibración.

Si dos electrones están en el estado basal y se logra producir una repulsión electrostática entre ellos, al estar en estados singlete — donde los electrones se agrupan — esa repulsión provocará un aumento de la energía del sistema.

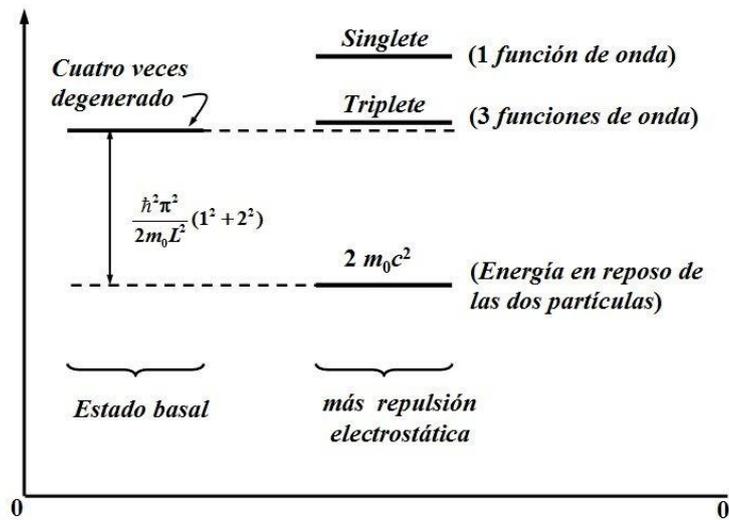


Figura 6.5 Niveles de energía de estados singlete y tripletes para dos partículas idénticas en una caja unidimensional de paredes infinitas.

En la Figura 6.5 se representan los estados energéticos para un sistema de dos electrones que estando en su estado basal experimentan una repulsión electrostática. El electrón que salte a un estado singlete estará en un nivel de energía mucho mayor que el que corresponde a los tres estados triplete. (Este diagrama es muy similar al correspondiente al átomo de helio)

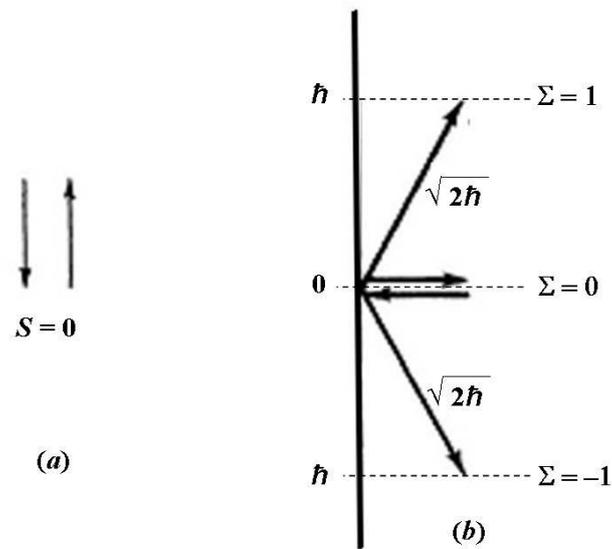


Figura 6.6: (a) En el estado singlete, “los espines de los electrones son opuestos”. (b) En el estado triplete, los espines de los electrones son paralelos. La proyección sobre el eje z del vector momento magnético de espín (M_z) puede tomar tres valores.

Dirac pudo demostrar que si se aplica un campo magnético a un sistema que contiene un solo electrón habrá dos niveles de energía, uno para cada una de las “vibraciones ortogonales” de las ondas de materia, o de espines. Pero si se aplica un campo magnético a un sistema unidimensional que contiene dos electrones (aplicado perpendicularmente al eje x) el estado singlete no sufre modificación alguna pero el nivel de energía del estado triplete se desdobra en tres: uno de energía mayor, otro de energía menor y un tercero en el que la energía no se modifica. Cada electrón actúa como poseyendo un vector de magnitud $\hbar/2$ y un momento magnético asociado que corresponde a un magnetón de Bohr. Los diagramas de las Figura 6.6 ilustran las diferencias entre los estados singlete y triplete. Para el estado singlete, Figura 6.6 (a) los espines son opuestos. El campo magnético actuante incrementa la energía de uno de los electrones a la vez que disminuye la energía del otro en la misma magnitud de modo que la energía total del par no se modifica por ese efecto.

Si, en vez de estar “opuestos”, ambos espines son “up” — ecuación (6 – 70) — la energía del sistema se incrementa. Si ambos espines son “down” — ecuación (6 – 71) — la energía del sistema disminuye.

Dirac pudo dar así un fundamento teórico al desdoblamiento de las líneas espectrales cuando se aplica un campo eléctrico o magnético.

Los tres estados triplete se han definido mediante símbolos arbitrarios $\Sigma = 1, \Sigma = 0, \Sigma = -1$. En la notación espectroscópica convencional, los tres estados triplete se identifican mediante la notación $S = 1$ y en un campo magnético S — que se considera como un vector momento angular cuyo valor absoluto es $\sqrt{2}\hbar$, toma orientaciones espaciales discretas cuyos componentes son $\hbar, 0, -\hbar$ a lo largo de la dirección del campo magnético.

6 - 10.-Las funciones de onda de espín no relativistas.

Al tratar las dos funciones ortogonales correspondientes a una partícula en una caja se hizo notar que las pequeñas componentes de cada función de onda son del orden de $p_x/mc = v_x/c$ y como $v_x \ll c$ la corrección relativista incide muy poco en los cálculos de energía de sistemas atómicos. Mientras que las grandes componentes cumplirán con las condiciones de contorno si

$$y_3 = A_3 \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x \tag{6 - 50}$$

$$y_4 = A_4 \operatorname{sen} \frac{k\pi}{L} x$$

en las que $k = 1, 2, 3, \dots$

La componente pequeña de cada función de onda es del orden de $p_x/mc = v_x/c$ y, por lo tanto, influye muy poco en los cálculos energéticos de sistemas atómicos donde la velocidad de los electrones es del orden de $10^{-3}c$. Las componentes grandes de la ecuación de Dirac, ψ_3 y ψ_4 , tienen el mismo comportamiento que en la Mecánica Cuántica no relativista. Si se ignora el factor $e^{-imc^2t/\hbar}$ dependiente del tiempo y asociado a la masa en reposo y se escriben sólo las componentes ψ_3 y ψ_4 , Las funciones de onda pueden escribirse

$$\Psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{k\pi x}{L} e^{-iW_k t/\hbar}, \quad \Psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{k\pi x}{L} e^{-iW_k t/\hbar} \tag{6 - 77}$$

Los términos dependientes del tiempo que contienen la cantidad m_0c^2 no influyen en el cálculo de las *diferencias* de energías producidas en el sistema por efectos exteriores, que es lo que se calcula en los experimentos de Física Atómica.

Antes que Dirac formulase su teoría, Wolfgang Pauli⁴⁴, demostró que funciones de este tipo permiten la incorporación de un nuevo parámetro, el espín, a la descripción del comportamiento del electrón (cuya descripción no relativista había sido propuesta por Goudsmit and Uhlenbeck,⁴⁵. Partiendo de la teoría de Dirac y en el límite no relativístico ($v \ll c$) se llega a las funciones de onda de Schrödinger, excepto que debemos considerarlas como teniendo un comportamiento de dos componentes vectoriales en las que los dos modos de espín, — que surgen naturalmente de la teoría relativista — no desaparecen cuando $v \rightarrow 0$, como ocurre con otros fenómenos relativistas observables⁴⁶.

⁴⁴ W. Pauli, *Zeits.f. Physik*, **43**: 601, 1927.

⁴⁵ G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit, *Naturwiss.*, **13**: 953, 1925, and *Nature*, **117**: 264, 1926.

⁴⁶ La masa en reposo m_0c^2 tampoco desaparece cuando $v \rightarrow 0$, pero no produce consecuencias apreciables a bajas velocidades

Para encontrar la forma de las funciones de Pauli se puede partir de la ecuación de Dirac (6 – 34) que, cuando $v \ll c$, ψ_3 y ψ_4 resultan ser soluciones de la ecuación de onda no relativista de Schrödinger. Para ello se reemplaza W por $W - V$, donde V es la energía potencial eléctrica y se considera que la energía clásica total (cinética + potencial) que se identifica con W' es pequeña comparada con la energía en reposo. Cuando esto se cumple, la energía relativista total, W , viene dada, aproximadamente, por

$$W \cong m_0c^2 + W' ; W = (\text{cinética} + \text{potencial})_{\text{clásica}} \quad (6 - 78)$$

De modo que

$$(W - V) + m_0c^2 \cong 2m_0c^2 \quad \text{y} \quad (W - V) - m_0c^2 \cong (W' - V) \quad (6 - 79)$$

Cuando se sustituyen estas dos expresiones en las primeras dos ecuaciones de la (5 – 34) se tiene

$$2m_0c^2 \mathbf{y}_1 + \mathbf{0} + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_3 + \frac{c\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{y}_4 = \mathbf{0} \quad (6 - 80)$$

$$\mathbf{0} + 2m_0c^2 \mathbf{y}_2 + \frac{c\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \mathbf{y}_3 + \frac{c\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{y}_4 = \mathbf{0}$$

que explícitamente dan ψ_1 y ψ_2 en términos de ψ_3 y ψ_4 . Si ψ_1 y ψ_2 se sustituyen en las ecuaciones tercera y cuarta de la (5 – 34)

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \mathbf{y}_3 + \frac{2m_0}{\hbar^2} (W' - V) \mathbf{y}_3 = \mathbf{0} \quad (6 - 81)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \mathbf{y}_4 + \frac{2m_0}{\hbar^2} (W' - V) \mathbf{y}_4 = \mathbf{0}$$

De esta manera, cuando la energía clásica total W' es pequeña comparada con la energía en reposo las funciones ψ_1 y ψ_2 se tornan muy pequeñas y cada componente del par restantes ψ_3 y ψ_4 es una solución de la ecuación de Schrödinger no relativista. Así, en el límite no relativista, la ecuación de Dirac da la familiar dependencia espacial de las funciones de onda del electrón, pero agrega a la ecuación de Schrödinger una estructura de dos componentes que corresponden a los estados de espín.

APÉNDICEI: Una teoría sobre los electrones y protones.*

P.A.M. Dirac. St. John College. Cambridge.

(Comunicado por R. H. Fowler F.R.S. — Recibida el 6 de diciembre de 1929)

1. *Naturaleza de la dificultad de la energía negativa*

La teoría cuántica relativista de un electrón moviéndose en un campo electromagnético, si bien tuvo éxito al predecir las propiedades del espín, involucra una dificultad muy seria que muestra que es necesario hacer algunas alteraciones fundamentales, antes de que podamos considerarla como una precisa descripción de la Naturaleza. Esta dificultad está conectada con el hecho de que la ecuación de onda, que tiene la forma

$$\left[\frac{W}{c} + \frac{e}{c} A_0 + \rho_1 \left(\rho_2 p + \frac{e}{c} A \right) + \rho_3 mc \right] \mathbf{y} = \mathbf{0} \quad (1)$$

Tiene, además de la solución requerida que la energía cinética del electrón sea positiva, un igual número de soluciones no deseadas con energías negativas para el electrón, que parecen no tener significado físico. Así, si tomamos el caso de un campo electromagnético estacionario, la ecuación (1) admitirá soluciones periódicas de la forma

$$\mathbf{y} = \mathbf{u} e^{-iEt/h} \quad (2)$$

Donde u es independiente de t y representa los estados estacionarios, E es la energía total del estado, incluyendo el término relativista mc^2 . Entonces, para la (2) habrá soluciones con valores positivos de la energía, así como soluciones con valores negativos. De hecho, si tomamos una representación matricial de los operadores $\rho_1\sigma_1$, $\rho_2\sigma_2$, $\rho_3\sigma_3$ con todos los elementos de la matriz reales, entonces el complejo conjugado de cualquier solución de (1) será una solución de la ecuación de onda obtenida de (1) cambiando los signos de los potenciales A . Además, o la función de onda original o su complejo conjugado deben referirse a valores negativos de E .

La dificultad no es sólo un caso especial vinculado a la teoría cuántica del electrón sino una característica general que aparece tanto en todas las aplicaciones de la teoría cuántica, así como las de la teoría clásica. Ella surge de tomar en cuenta el hecho fundamental de que, en la ecuación hamiltoniana relativista de la teoría clásica, es decir

*Publicada el 01 de enero de 1930. <https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0013>.

$$\left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c}A_0\right)^2 - \left(p + \frac{e}{c}A\right)^2 - m^2c^2 = 0 \quad (3)$$

hay una ambigüedad en el signo de W o mejor, el signo de $W + eA_0$. Si bien el operador de la función de onda en (1) es lineal en W es, hablando groseramente, equivalente al del primer miembro de la (3) y la ambigüedad en el signo persiste. En la teoría clásica, esta dificultad no es importante, ya que las variables dinámicas deben variar siempre en forma continua de modo que allí habrá una distinción nítida entre las soluciones de las ecuaciones de movimiento para las cuales $W + eA_0 \geq mc^2$ y aquellas para las cuales $W + eA_0 \leq mc^2$, y se puede, simplemente, ignorar esta última.

En cambio, en la teoría cuántica, no podemos superar esa dificultad tan fácilmente. Es cierto que en el caso de un campo electromagnético estacionario podemos hacer una distinción entre las soluciones de (1) expresada en la forma (2) con \mathbf{E} positiva y aquellas soluciones con \mathbf{E} negativa y afirmar que sólo la primera tiene significado físico (como lo que realmente ocurre cuando se aplica esta teoría a la determinación de los niveles de energía del átomo de hidrógeno), pero si se aplica una perturbación al sistema esta puede causar transiciones de estado de una clase o de otra. En el caso general de una variación arbitraria del campo electromagnético no podemos hacer una separación rápida y certera de las soluciones de la ecuación de onda entre aquellas que se refieren a la energía cinética positiva y las que se refieren a energía cinética negativa. Más aún, en la teoría cuántica precisa, en la que el campo electromagnético también está sujeto a las leyes cuánticas, pueden ocurrir transiciones en las cuales la energía de un electrón cambia de valor positivo a valor negativo aún en ausencia de cualquier campo externo siendo el exceso de energía, al menos en una cantidad $2mc^2$ la que es emitida espontáneamente en forma de radiación. (Las leyes de conservación de energía y cantidad de movimiento requieren que en ese proceso se formen simultáneamente, al menos, dos cuantos de luz). De modo que no podemos ignorar los estados de energía negativa sin provocar ambigüedad en la interpretación de la teoría.

Examinemos más detalladamente las funciones de onda que representan estados de energía negativa. Si superponemos un número de esas funciones de onda de manera tal de obtener un paquete de ondas, el movimiento de este paquete se efectuará según una trayectoria clásica dada por el hamiltoniano (3) con $W + eA_0$ negativo. Es fácil de entender que esa trayectoria es una trayectoria posible para un electrón (con energía positiva) moviéndose en un campo electromagnético con signo cambiado, o para un electrón con carga $+e$ (y energía positiva) moviéndose en el campo electromagnético original. *De manera que un electrón con energía negativa se movería en un campo externo como si tuviera una carga positiva.*

Este resultado ha llevado a la gente a sospechar que existe una conexión entre un electrón con energía negativa y el protón o núcleo de hidrógeno.* No se puede afirmar simplemente que un electrón con energía negativa es un protón, ya que ello llevaría a las siguientes paradojas:

* Ver, por ejemplo, Weil, *Z. F. Phys.*, vol. 56, p. 332 (1929).

- 1) Una transición de un electrón de un estado de energía positiva a energía negativa debería interpretarse como una transición de un electrón a un protón, lo que violaría la ley de la conservación de la carga eléctrica.
- 2) Si bien un electrón de energía negativa se mueve en un campo externo como si tuviera una carga positiva, se puede deducir, — de una consideración de la conservación de la cantidad de movimiento— que el campo que produce debe ser la que correspondería si tuviera una carga negativa. Es decir, el electrón con energía negativa debería repeler a otro electrón ordinario con energía positiva, si bien él mismo sería atraído por un electrón con energía positiva.
- 3) Un electrón con energía negativa tendría menos energía cuanto más rápido se moviera y tendría que absorber energía para llegar al reposo. No se han observado partículas de esta naturaleza.

Una consideración más detallada de las condiciones que deberían esperarse que sean válidas en el mundo real, sugiere que la conexión entre protones y electrones de energía negativa debería establecerse sobre bases diferentes que remuevan todas las dificultades mencionadas anteriormente.

2. Solución de la dificultad de la energía negativa.

Los estados más estables para un electrón (esto es, los estados de menor energía) son aquellos en los que la energía es negativa y las velocidades muy altas. Todos los electrones del Universo tenderían a caer a esos estados con emisión de radiación. Sin embargo, el principio de exclusión de Pauli entraría en juego y prevendría que haya más de un electrón en cada uno de los estados. Supongamos que hay tantos electrones en el Universo que todos los estados más estables están ocupados o, con más precisión, que *todos los estados de energía negativa están ocupados excepto, quizá, unos pocos de velocidades muy bajas*. Todo electrón con energía positiva tendría muy poca probabilidad de saltar a estados de energía negativa y se comportaría como lo hacen los electrones en el laboratorio. En todo el Universo habría un número infinito de electrones en estados de energía negativa y, ciertamente, un número infinito por unidad de volumen, pero su distribución sería exactamente uniforme por lo que serían completamente inobservables. *Sólo podríamos tener la esperanza de observar pequeñas desviaciones de la uniformidad exacta, provocadas por algunos de los estados de energía negativa que están desocupados*.

Analicemos las propiedades de esos estados vacíos o “huecos”. El problema es análogo al de los niveles de rayos X en un átomo con muchos electrones. De acuerdo con la teoría usual de los niveles de rayos X, el hueco que se forma cuando se remueve uno de los electrones interiores del átomo es describible como una órbita y es representado como la órbita del electrón faltante antes de ser removido. Esta descripción puede ser justificada por la Mecánica Cuántica dado que la órbita es considerada, no en el sentido de Bohr, sino como algo representable — aparte del espín — mediante una función de onda tridimensional. De esta manera, las características del hueco o faltante en una región saturada de electrones puede analizarse como el comportamiento de un solo electrón en una región donde no hay otros electrones.

En el caso de los rayos X, un hueco podría ser computado como una “cosa” con energía negativa ya que para hacerlo “desaparecer” (es decir, llenarlo) se le debe agregar un electrón ordinario con energía positiva. Lo contrario vale para los huecos en nuestra distribución de

electrones con energía negativa. Estos huecos, serían “cosas” con energía positiva y, por lo tanto, en este aspecto serían como las partículas ordinarias. Más aún, el movimiento de uno de esos huecos en un campo electromagnético externo sería el mismo que el del electrón con energía negativa que lo llenó y correspondería que tenga una carga $+e$. Esto nos lleva a suponer que *los huecos en la distribución de los electrones con energía negativa son protones*. Cuando un electrón de energía positiva cae a un hueco y lo llena, tenemos un electrón y un protón desapareciendo juntos con emisión de radiación.

Cuando consideramos un campo producido por la distribución de electrones con energía negativa, surge una dificultad. Hay una densidad de electricidad infinita que, de acuerdo con la ecuación de Maxwell

$$\text{div}E = -4\pi\rho \quad (4)$$

produciría un campo eléctrico con divergencia infinita. Sin embargo, parece natural interpretar que la ρ en la ecuación de Maxwell (4) como partiendo del estado normal de electrificación del Universo y que, de acuerdo con la presente teoría, ese estado normal de electrificación es uno en el cual cada estado electrónico de energía negativa está ocupado y no hay ocupado ninguno con energía positiva. De esta manera ρ consistiría en una carga $-e$ surgiendo de cada estado de energía positiva ocupado junto con una carga $+e$ surgiendo de cada estado con energía negativa que está desocupado. De esta manera, el campo producido por un protón correspondería como teniendo una carga $+e$.

De esta manera se pueden superar las tres dificultades mencionadas al final de la sección anterior. Sólo se requiere postular la existencia de una clase fundamental de partícula en vez de dos (electrón y protón) como era necesario anteriormente.

La tendencia de todas las partículas a evolucionar espontáneamente hacia sus estados de menor energía es una característica distintiva de todas las cosas en la naturaleza que tienen energía positiva.

¿Puede la teoría presente explicar la gran disimetría entre electrones y protones que se manifiesta en la diferencia de sus masas y la capacidad de los protones para combinarse y formar núcleos atómicos? Es evidente que la teoría da, en gran medida, simetría entre electrones y protones. Podemos intercambiar sus roles y afirmar que los protones son las partículas reales y los electrones son meramente, huecos en la distribución de protones de energía negativa. Sin embargo, la simetría no es matemáticamente perfecta cuando se toma en cuenta la interacción entre los electrones. Si uno desprecia esa interacción, el hamiltoniano que describe a todo el sistema tendrá la forma ΣH_a donde H_a es el hamiltoniano o energía de un electrón en el estado a y la sumatoria se toma sobre todos los estados ocupados. Esto difiere solamente en una constante (o sea, por algo independiente de qué estados están ocupados) de la suma $\Sigma(-H_a)$ tomada sobre todos los estados no ocupados. Por lo tanto, si tomamos formalmente el mismo sistema dinámico, si consideramos los estados no ocupados, o protones, cada uno de ellos contribuye con el término $-H_a$ al hamiltoniano. Por otra parte, si tomamos en cuenta la interacción entre los electrones obtenemos en el hamiltoniano un término extra de la forma ΣV_{ab} , siendo la sumatoria tomada sobre todos los pares

de estados ocupados (a, b) y esto no es equivalente a ninguna suma tomada sobre todos los estados no ocupados. De modo que si consideramos a los protones como las partículas reales que ocupan estados, la interacción daría un hamiltoniano esencialmente diferente.

Las consecuencias de esta asimetría, en términos relativistas, no son fáciles de calcular, pero esperamos que llevarán eventualmente a una explicación de las masas diferentes del protón y el electrón. Posiblemente, alguna teoría más perfecta de la interacción, — basada quizás en los cálculos de Eddington** sobre la constante de la estructura fina e^2/hc — sea necesaria antes de que este resultado pueda ser obtenido.

3. Aplicaciones a la dispersión.

Como una aplicación elemental de las ideas anteriores, podemos considerar el problema de la dispersión de la radiación de un electrón, libre o ligado. Un proceso de dispersión debe, de acuerdo con la teoría, ser considerado como un proceso de doble transición, consistente primero en la absorción de un fotón por un electrón simultáneamente con el salto hacia algún estado y luego la emisión con el electrón saltando hasta su estado final o, en otro caso, primero la emisión y luego la absorción. Por lo tanto, debemos considerar juntos tres estados de todo el sistema, el *estado inicial* con un fotón incidente y el electrón en su estado inicial, un *estado intermedio*, con la existencia de dos o ningún fotón y el electrón en algún estado y el *estado final* con el fotón dispersado y el electrón en su estado final. El estado inicial y el estado final de todo el sistema deben tener la misma energía total, pero el estado intermedio, que dura sólo un intervalo de tiempo muy corto, puede tener una energía considerablemente diferente.

Ahora, la pregunta que surge es ¿cómo se deben interpretar esos procesos de dispersión en los cuales, en el estado intermedio el electrón tiene energía negativa? De acuerdo con las ideas previas, esos estados intermedios no tienen un significado físico real, de modo que es dudoso que los procesos de dispersión que surgen a través de su acción deben ser incluidos en la fórmula del coeficiente de dispersión. Esto da lugar a una seria dificultad, ya que en algunos casos prácticos importantes prácticamente toda la dispersión proviene de estados intermedios con energía negativa del electrón.*** De hecho, para un electrón libre y radiación de baja frecuencia — donde es aplicable la fórmula clásica — toda la dispersión viene de tales estados intermedios.

De acuerdo con la teoría del presente trabajo, por el principio de exclusión, al electrón le está absolutamente prohibido saltar a un estado de energía negativa de modo que el proceso de doble transición con estados intermedios de energía negativa debe ser excluido. En cambio, tiene lugar otra clase de proceso de doble transición, en el cual uno de los electrones de la distribución de electrones con energía negativa primero salta a su estado final absorbiendo (o emitiendo) un fotón y luego, un electrón con energía positiva cae al hueco que queda al producirse la primera transición, emitiendo (o absorbiendo) un fotón. En todo el sistema en el que ocurre tal proceso el estado final es indistinguible de otro, más directo, en el cual un mismo electrón hace dos saltos sucesivos.

** Eddington, *Roy. Soc. Proc. A.* Vol 122. p. 358 (1929).

*** Estoy en deuda con I. Waller por llamar mi atención respecto de esta dificultad.

Estos nuevos procesos compensan los de los procesos más directos que están excluidos debido a que en el estado intermedio el electrón tiene energía negativa, ya que los elementos de la matriz que determinan las probabilidades de transición son los mismos en ambos casos, aunque operan en orden inverso. De esta manera, las viejas fórmulas de dispersión, en las cuales los estados intermediarios están excluidos, pueden ser justificadas.

INDICE ALFABÉTICO

A

Academia de Ciencias, 10

Académie des Sciences, 13, 14

acción, 22, 1, 2, 3, 10, 13, 19, 78, 79, 80, 86, 94, 95, 97, 98, 99, 108, 109, 110, 120, 131, 140, 143, 152, 159, 170, 178, 181, 184, 255, 278, 449, 541, 579

acoplamiento de Russell – Saunders, 465

acoplamiento L- S, 462

afinidad electrónica, 524, 530

Atomic Energy Project, 11

átomos hidrogenoides, 288, 289, 290, 423, 471

B

Balmer, 9, 11, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 32, 48, 51, 77, 112, 290, 292, 308, 319, 326, 356, 357, 373, 378, 397, 398, 399

barrera de potencial, 210, 227, 229, 231, 232, 233

Berlín, 1, 2, 5

Bohr, N., 22, 23, 1, 5, 9, 10, 11, 12, 15, 24, 39, 62, 78, 82, 83, 90, 94, 103, 107, 109, 112, 113, 115, 116, 117, 125, 126, 128, 141, 153, 156, 165, 170, 171, 172, 173, 174, 223, 225, 271, 278, 290, 293, 295, 300, 301, 308, 317, 326, 328, 341, 357, 373, 376, 387, 389, 416, 423, 449, 450, 451, 471, 494, 505, 531, 572, 577

Boltzmann, L., 79, 82, 137

Born, M.m 12, 217, 233, 271

bosones, 453, 455, 456

C

Calor, 13

Cambridge, 7, 12, 575

Campo de fuerzas central, 260

cantidad de movimiento, 185, 195, 203, 224, 226, 250, 252, 255

carácter iónico parcial, 24, 517, 528, 530, 531

carga nuclear efectiva, 422, 468, 480, 497, 525, 526

Ch

Chicago, 7

C

combinación lineal de orbitales atómicos, 492, 495

Comptes rendus, 13

Compton, A. H., 22, 6, 7, 8, 9, 83, 127, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 153, 157, 159, 166, 167

condición de ortogonalidad, 205, 207

condición de ortonormalidad, 441

condiciones estándar, 522

Congreso Solvay, 5

constante de Rydberg, 11, 49

coordenadas generalizadas, 178, 185

cuantos de energía, 23

cuerpo negro, 1, 12, 13, 61, 76, 77, 79, 81, 82, 117, 123, 127, 137, 141, 143, 144, 148, 149, 150, 152, 153

D

Davisson, C., 13, 16, 202

de Broglie, L., 22, 12, 16, 17, 19, 78, 83, 157, 158, 169, 174, 202, 327, 335, 340

densidad de carga, 474, 510

densidad de probabilidad, 16, 217, 218, 221, 222, 223, 272, 292, 298, 301, 303, 308, 468, 474, 476, 503

Determinantes de Slater, 457

difracción, 59

Dirac, P. M. A., 24, 11, 13, 154, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 167, 269, 270, 271, 306, 341, 344, 452, 453, 468, 479, 529, 543, 546, 547, 548, 549, 551, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 563, 564, 567, 568, 570, 571, 572, 573, 574, 575

E

ecuación de Balmer, 11

ecuación de Legendre, 283, 288

ecuación de Schrödinger, 16, 196, 197, 200, 203, 208, 214, 217, 218, 228, 229, 238, 239, 244, 268, 279, 280, 289, 290, 292, 422, 437, 438, 439, 440, 441, 445, 453, 472, 473, 475, 487, 490, 492, 506, 508, 511

ecuación R, 23, 280, 283, 284, 288, 290

ecuación Θ , 280, 282, 283, 284

Eddington, A. S., 5, 579

efecto Doppler, 120

efecto fotoeléctrico, 22, 2, 3, 4, 19, 31, 82, 83, 86, 125, 157

efecto túnel, 22, 210, 227, 232, 233, 234, 237

efecto Zeeman, 452

Ehrenfest, P., 11, 172, 173, 300

Einstein, A., 2, 3, 4, 5, 6, 10, 22, 31, 69, 78, 81, 82, 85, 86, 88, 90, 94, 107, 108, 124, 127, 137, 150, 152, 155, 156, 157, 158, 170, 174, 182, 327, 333, 352, 453, 456, 480

electroafinidad, 524, 527

electronegatividad, 517, 520, 521, 522, 524, 525, 526, 527, 528, 529

energía, 10, 11, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 46, 48, 51, 53, 55, 58, 59, 62, 63, 64, 66, 67, 68, 71, 72, 74, 76

energía cinética, 20, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 42, 43, 58, 63, 64, 74

energía de resonancia, 516

energía del punto cero, 201, 224, 248, 267

energía interna, 292

energía potencial, 37, 42, 43, 64

Energías de ionización, 24, 524

escala de Mulliken, 524, 525

espectro de absorción, 25, 32

espectro de emisión, 25, 32

espectro del hidrógeno, 23, 24, 27, 29, 32

espectros de líneas, 23, 24, 26, 35, 37

estados estacionarios, 9, 23, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 43, 48, 49, 59, 68, 76

estructura fina, 451, 452, 465

estructura hiperfina, 466

ETH, 5, 6

F

fermiones, 453, 454, 455, 456

fórmula de Rodrigues, 287

fórmulas de Dewar, 516

Fourier, J., 29

Fowler, R. H. 25, 26, 49, 575

Franck, J., 15, 50, 51, 159

frecuencia natural del oscilador, 200, 201, 248

frecuencia umbral, 3, 82

Fresnel, A., 80, 100, 117, 153, 340

Frisch, O., 5

fuerzas de van der Waals, 487

función de Lagrange, 178, 180, 181, 183, 184, 185, 186, 188, 271

función de prueba, 424, 425, 426, 428, 433, 434, 435, 472, 492, 497, 517, 539

funciones asociadas de Laguerre, 287

funciones asociadas de Legendre, 257, 283

Funciones de buen comportamiento, 22, 197

funciones propias, 191, 192, 193, 196, 204, 205, 206, 217, 218, 240, 249, 255, 281, 284, 312, 426, 427, 429, 437, 438, 439, 443, 458

G

Gamov, G., 11, 232

Germer, L. H., 13, 16, 202

Göttingen, 1, 2, 15, 449

grados de libertad, 177, 180

H

Haber, F. J., 2, 5, 22

Hahn, O., 5

Hamilton, W. R., 178, 185, 186, 187, 195, 196, 200, 211, 271, 278, 307

hamiltoniano, 16, 194, 197, 200, 204, 205, 211, 220, 221, 260, 261, 262, 265, 271, 272, 278, 300, 425, 431, 433, 437, 438, 441, 442, 445, 446, 463, 465, 471, 472, 477, 489, 490, 494, 529, 530, 533, 534, 535

Hantaro Nagaoka, 9

Heisenberg, W., 6, 11, 12, 15, 16, 17, 22, 154, 158, 192, 202, 251, 341, 344, 346, 350, 376, 377, 378, 388, 400, 406, 408, 409, 410, 418, 419, 546

helio, 23, 24, 25, 26, 39, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 68, 71, 73, 75, 83, 112, 422, 444, 447, 448, 458, 459, 470, 471, 478, 482, 503, 530, 570, 571

Helmholtz, H. 1

I

Impulso del universo, 99

Interacción de configuraciones, 24, 478

interferencia, 59

Interpretación de Copenhague, 15

Introducción, 1

K

Kaiser Wilhelm Gesellschaft, 2

Kiel, 1, 2

Kirchhoff, G., 1, 30, 340

L

Lagrange, 22, 95, 96, 97, 98, 107, 180, 181, 183, 184, 187, 188, 330, 331, 332

Langevin, P., 13, 19, 94, 357

Lennard, P., 5

Lord Kelvin, 81

Lorentz, H. A., 80, 81, 82, 86, 87, 88, 91, 94, 153, 448

luz ultravioleta, 31

M

Maxwell, 78, 79, 80, 125, 140, 145, 153, 346, 578

Mecánica Cuántica, 13, 22, 23, 1, 11, 12, 15, 16, 17, 154, 155, 156, 191, 194, 195, 197, 199, 201, 202, 203, 204, 207, 211, 225, 226, 227, 232, 233, 248, 250, 254, 255, 266, 271, 300, 301, 424, 452, 465, 482, 487, 543, 545, 546, 551, 560, 565, 567, 573, 577

Meitner, 5, 11

Mendeleejeff., 82

método de perturbación, 436, 437, 444, 479, 482

método de Thomas – Fermi, 468

método del orbital molecular, 24, 488, 491, 502, 503, 511, 512, 529

método Hartree – Fock, 468, 469

método variacional, 424, 433, 472, 479, 492

Métodos aproximados, 422

métodos Hartree – Fock, 423, 471, 477, 478

Michelson, 81

microscopio de fuerzas atómicas, 22, 236, 237

Mileva Marić, 6

Millikan, 8, 48

momento angular, 23, 11, 29, 30, 33, 35, 36, 37, 40, 42, 43, 47, 48, 50, 54, 55, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 72, 76, 77, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 266, 271, 274, 277, 293, 294, 295, 299, 303, 304, 423, 452, 453, 461, 462, 463, 481, 500

momento angular del electrón, 11, 29, 30, 33, 40, 48, 76

multiplicidad de espín electrónico, 463, 480

Munich, 1, 4, 15, 449

N

Nernst, 22, 81, 82

neutrones lentos, 5

Newton, 6, 79, 80, 117, 120, 153, 185, 449, 541

Nicholson, J. W., 22, 23, 30, 35, 36, 43, 44, 51

Niels Bohr, 10, 11, 18

Nordisk Institut for Teoretisk (Atom)fysik, 11

notación bracket, 441

número cuántico azimutal, 258, 280, 294, 304, 307, 317, 457

número cuántico magnético, 256, 280, 295, 307, 457

número cuántico principal, 288, 290, 293, 307, 317, 468, 476, 499

número cuántico vibracional, 200

O

onda de fase, 22, 79, 85, 88, 89, 92, 94, 101, 102, 103, 104, 105, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 118, 119, 120, 124, 125, 126, 142, 144, 145, 150, 151, 152, 153

operador, 22, 16, 189, 190, 191, 192, 194, 195, 196, 197, 200, 203, 204, 205, 208, 211, 220, 221, 249, 250, 253, 255, 259, 260, 262, 266, 270, 271, 272, 277, 278, 279, 281, 284, 300, 429, 431, 433, 441, 443, 463, 471, 477

operador laplaciano, 196

operadores hermíticos, 196

operadores neutros, 191

operando, 189

Óptica ondulatoria, 80, 124, 127, 133

orbital híbrido, 498, 499, 507

oscilador armónico, 16, 199, 200, 201, 244, 245, 247, 248, 272, 273, 433, 434, 437, 438, 442, 456, 480

P

Partícula en una caja unidimensional, 210

partícula β , 33, 59, 60

partículas α , 59, 60, 76

Paschen, 24, 290, 292, 357

Pauli, W., 453, 454, 455, 456, 458, 461, 467, 468, 472, 488, 492, 503, 507

Pauling, L., 271, 306, 479, 488, 517, 518, 519, 520, 521, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531

Philosophical Magazine, 9, 10

Planck, M., 1, 2, 3, 6, 9, 10, 11, 12, 19, 20, 21, 22, 23, 27, 30, 34, 35, 37, 38, 40, 43, 48, 61, 62, 68, 76, 78, 81, 82, 86, 107, 137, 140, 141, 144, 145, 147, 150, 152, 153, 170, 191, 251, 334, 344, 346

polinomio de Hermite, 244, 246

Postulado de Born, 217

potencial químico, 527

Premio Nobel, 2, 4, 7, 8, 10, 12, 13, 233, 448, 456

Princeton, 5, 7, 8

Principio de correspondencia, 11

principio de exclusión, 23, 453, 454, 456, 461, 468, 470, 472, 480, 492, 507

Principio de Fermat, 22, 94, 102

principio de Hamilton, 97, 98

principio de incertidumbre, 192, 224, 225, 226, 232, 251

principio de la relatividad de Galileo, 182, 183, 271

Principio de Maupertuis, 22, 94, 96

principio de mínima acción, 178, 180, 183

Privatdozent, 1, 4

punto material, 177, 182, 183, 194, 422

Q

quantum, 22, 1, 2, 3, 13, 318, 319, 326, 327, 328, 329, 334, 340, 342, 343, 344, 346, 348, 350, 357, 364, 368, 370, 373, 376, 378, 388, 392, 396, 397, 398, 409, 416, 418

quantum elemental de acción, 1

Química Cuántica, 1, 444, 471

R

radiación de energía, 19, 28, 31, 73

radiación electromagnética, 3, 8, 201, 202, 451

radiactividad., 39

radio, 34, 40, 68

rayos catódicos, 40, 58, 61

rayos X, 32

rayos α , 18, 59, 60

rayos γ , 59, 61

refracción, 50

regla de Hund, 466, 467, 470

regla de selección, 295, 304, 452, 498

Regla del Aufbau, 467

Relatividad Generalizada, 5

resonancia, 514, 516, 517, 530, 539

Röntgen, 19, 31, 32, 39, 40, 58, 59, 61

rotor rígido, 265, 266, 267, 268, 271, 278

Royal Society, 2, 9, 12

Rutherford, E., 9, 10, 18, 19, 26, 33, 39, 59, 61, 62, 76, 77, 82, 83

Rydberg, 23, 27, 77, 112, 294, 317, 538

S

Schrödinger, E., 1, 11, 16, 23, 16, 17, 158, 162, 165, 174, 202, 269, 289, 293, 318, 422, 436, 533, 545, 546, 551, 567, 568, 573, 574

Schwarzschild, K., 83, 340

sistemas inerciales, 182, 183

Slater, J. C., 24, 11, 328, 357, 457, 459, 468, 473, 476, 477, 478, 481, 488, 502, 507

Soddy, F., 60

Sommerfeld, A., 9, 15, 22, 83, 107, 108, 109, 111, 112, 153, 329, 330, 333, 340, 348, 350, 354, 357, 372, 416, 417, 449, 450

Stark, 5, 22, 83, 355, 356, 357, 370, 373, 376, 377, 378, 379, 387, 389, 406

Strassmann, 5, 11

T

Teorema del desarrollo, 204

teorema variacional, 426

teoría de la Relatividad, 81, 94

teoría de Rydberg, 26, 27

teoría ondulatoria, 33

Termodinámica, 13, 1, 2, 12, 13, 79, 137, 149

tetravalencia, 56

Thomson, J. J., 8, 10, 18, 22, 24, 32, 36, 48, 49, 58, 70, 73, 80, 129, 130, 131, 487

transformación de Galileo, 182

trivalencia, 56

U

unidad atómica de energía, 423

Uranverein, 6, 11

V

valencia, 24, 480, 488, 503, 508, 511, 512, 513, 514, 515, 525, 526, 527, 529, 532, 539

valores medios, 300, 499

valores propios, 22, 191

Van Den Broek, C., 82

varianza, 250

velocidad cuadrática media, 308

velocidades generalizadas, 178, 185

W

Wien, W., 1, 12, 13, 15, 145, 148, 149, 151, 152, 328

Katz, Miguel

Temas de mecánica cuántica / Miguel Katz. - 1a ed. - Buenos Aires : Asociación Química Argentina, 2021.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-47159-5-1

1. Mecánica Cuántica. I. Título.

CDD 530.12

En esta obra, el autor vuelca su experiencia de más de quince años en el dictado de Mecánica Cuántica en cursos de formación de Profesores de Física, en los que, además de los tratamientos matemáticos de los diversos temas, es importante que los estudiantes adquieran los conceptos teóricos que deberán exponer, debidamente adaptados, en su desempeño docente. Por ello, se incluyen los trabajos originales de los mayores representantes de esta disciplina, traducidos al idioma castellano.

Miguel Katz, además de casi medio siglo de experiencia docente en distintos aspectos de la Química y de la Física, es Profesor en Química, Licenciado en Enseñanza de la Química y Doctor en Epistemología e Historia de la Ciencia. Ha sido Consultor del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo y ha escrito innumerables trabajos sobre temas de la Química y de la Física.

ISBN 978-987-47159-5-1

