

PROBLEMAS

1. Determinar los términos posibles de las moléculas H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , que se pueden obtener al unir dos átomos en sus estados normales.

Solución. De acuerdo con las reglas expuestas en el texto, encontramos los siguientes términos posibles:

molécula H_2 (átomos en estados 2S):

$$^1\Sigma_g^+, \quad ^3\Sigma_u^+;$$

» N_2 (» » » 4S):

$$^1\Sigma_g^+, \quad ^3\Sigma_u^+, \quad ^5\Sigma_g^+, \quad ^7\Sigma_u^+;$$

» Cl_2 (» » » 2P):

$$2^1\Sigma_g^+, \quad 1\Sigma_u^-, \quad 1\Pi_g, \quad 1\Pi_u, \quad 1\Delta_g, \quad 2^3\Sigma_u^+, \quad 3\Sigma_g^-, \quad 3\Pi_g, \quad 3\Pi_u, \quad 3\Delta_u;$$

» O_2 (» » » 3P):

$$2^1\Sigma_g^+, \quad 1\Sigma_u^-, \quad 1\Pi_g, \quad 1\Pi_u, \quad 1\Delta_g, \quad 2^3\Sigma_u^+, \quad 3\Sigma_g^-, \quad 3\Pi_u, \quad 3\Pi_g, \quad 3\Delta_u, \\ 2^5\Sigma_g^+, \quad 5\Sigma_u^-, \quad 5\Pi_g, \quad 5\Pi_u, \quad 5\Delta_g.$$

(el número delante del símbolo de un término indica el número de términos del tipo dado, si este número es mayor que la unidad).

2. Lo mismo para las moléculas HCl , CO .

Solución. Al unir átomos diferentes, es también esencial la paridad de sus estados. De acuerdo con la fórmula (31.5), encontramos que los estados normales de los átomos H , O , C , son pares, y los de los átomos Cl , impares (véanse en la tabla 3 las configuraciones electrónicas de estos átomos). Según las reglas expuestas en el texto, se encuentra:

molécula HCl (átomos en estados 2S_g , 2P_u):

$$^{1,3}\Sigma^+, \quad ^{1,3}\Pi;$$

» CO (» » » 3P_g , 3P_u):

$$2^{1,3,5}\Sigma^+, \quad 1,3,5\Sigma^-, \quad 2^{1,3,5}\Pi, \quad 1,3,5\Delta.$$

§ 81. La valencia

La propiedad de los átomos de unirse unos con otros para formar una molécula se describe mediante el concepto de *valencia*. A cada átomo se le atribuye una determinada valencia, y en la unión de los átomos sus valencias deben saturarse mutuamente, es decir, a cada enlace de valencia de un átomo debe corresponder un enlace de valencia de otro átomo. Por ejemplo, en una molécula de metano, CH_4 , cuatro enlaces de valencia del átomo tetravalente de carbono se saturan por los enlaces

de valencia de los cuatro átomos univalentes de hidrógeno. Al pasar a la interpretación física de la valencia, comenzaremos por el ejemplo más simple — la unión de dos átomos de hidrógeno en la molécula H_2 .

Consideremos dos átomos de hidrógeno que se encuentran en el estado fundamental (2S). Al acercarlos puede obtenerse un sistema que se encuentra en el estado molecular ${}^1\Sigma_g^+$ o en el ${}^3\Sigma_u^+$. El término singlete corresponde a la función de onda de spin antisimétrica, y el término triplete, a la función simétrica. Por el contrario, la función de onda de coordenadas en el término ${}^1\Sigma$ es simétrica, y en el término ${}^3\Sigma$, antisimétrica. Es evidente que tan sólo el término ${}^1\Sigma$ puede ser el término fundamental de la molécula H_2 . En efecto, la función de onda antisimétrica $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ son los vectores posición de los dos electrones) presenta siempre nodos (se anula para $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$) y no puede por ello corresponder al estado más bajo del sistema.

El cálculo numérico prueba que el término electrónico ${}^1\Sigma$ presenta efectivamente un mínimo acentuado, mínimo que corresponde a la formación de la molécula estable H_2 . En cambio, en el estado ${}^3\Sigma$ la energía $U(r)$ disminuye con monotonía al aumentar la distancia entre núcleos, lo que corresponde a la repulsión mutua de los dos átomos H⁽¹⁾ (fig. 29).

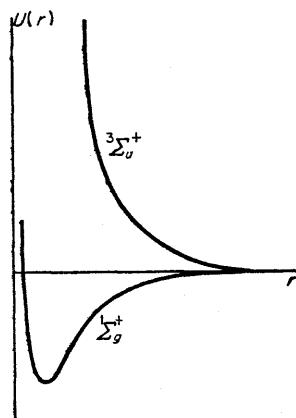


FIG. 29

De esta manera, el spin total de la molécula de hidrógeno en el estado fundamental es igual a cero, $S = 0$. Las moléculas de prácticamente todos los compuestos químicamente estables de los elementos de los grupos principales poseen, de hecho,

(1) Prescindimos aquí de las fuerzas de atracción de van der Waals entre los átomos (véase § 89). La existencia de estas fuerzas trae consigo la existencia de un mínimo (situado a mayores distancias) también para la curva $U(r)$ del término ${}^3\Sigma$. Este mínimo, sin embargo, es muy poco profundo comparado con el mínimo de la curva ${}^1\Sigma$ y a la escala de la fig. 29 ni tan solo se notaría.

esta propiedad. Entre las moléculas inorgánicas constituyen excepción las moléculas diatómicas O_2 (estado fundamental $^3\Sigma$) y NO (estado fundamental $^2\Pi$) y las moléculas triatómicas NO_2 , ClO_2 (spin total $S = \frac{1}{2}$). En lo que concierne a los elementos de los grupos de transición, éstos gozan de propiedades peculiares de las que hablaremos más adelante, una vez hayamos estudiado las propiedades de los elementos de los grupos principales desde el punto de vista de la valencia.

La capacidad de los átomos de combinarse entre sí está ligada, por consiguiente, con sus spins (W. HEITLER y H. LONDON, 1927). La unión se efectúa de tal manera que los spins de los átomos se compensan. Como característica cuantitativa de la capacidad de los átomos para combinarse en la molécula resulta cómodo utilizar un número entero: el doble del spin del átomo. Este número coincide con la valencia química del mismo. En relación con esto hay que tener presente que un mismo átomo puede poseer valencias distintas según sea el estado en que se encuentre.

Examinemos desde este punto de vista los elementos de los grupos principales del sistema periódico. Los elementos del primer grupo (columna primera de la tabla 3, grupo de los metales alcalinos) en el estado normal tienen spin $S = \frac{1}{2}$ y, según esto, su valencia es igual a la unidad. Un estado excitado con spin mayor se puede obtener tan sólo excitando un electrón de una capa completa. Estos estados se encuentran por ello tan altos, que el átomo excitado no puede formar una molécula estable (¹).

Los átomos de los elementos del segundo grupo (segunda columna de la tabla 3, grupo de los metales alcalinotérreos) tienen spin $S = 0$ en el estado normal. Por consiguiente, en este estado dichos átomos no pueden combinarse químicamente. Sin embargo, relativamente cerca del estado fundamental se encuentra un estado excitado que posee en la capa incompleta la configuración sp en vez de la s^2 y un spin total $S = 1$. La valencia del átomo en este estado es igual a 2; ésta es precisamente la valencia fundamental de los elementos del segundo grupo.

Los elementos del tercer grupo tienen en su estado normal la configuración electrónica s^2p con spin $S = \frac{1}{2}$. Sin embargo, por excitación de un electrón de la capa s completa se obtiene un estado excitado con la configuración sp^2 y spin $S = \frac{3}{2}$, estado situado cerca del normal. De acuerdo con esto, los elementos de este grupo se comportan como univalentes y como trivalentes. Los primeros elementos del mismo (B, Al) se comportan solamente como trivalentes. La tendencia a que se manifieste la valencia 1 crece al aumentar el número atómico y el Tl se comporta ya en igual medida como elemento univalente y trivalente (por ejemplo, en los compuestos $TlCl$ y $TlCl_3$). Este comportamiento está ligado con el hecho de que, en los primeros elementos del grupo, la ventaja energética vinculada a la gran energía de enlace en

(¹) Acerca de los elementos Cu, Ag, Au, véase el final de este párrafo.

los compuestos de un elemento trivalente (comparada con la de los compuestos de un elemento univalente) predomina sobre la energía de excitación del átomo.

En los elementos del cuarto grupo el estado fundamental tiene la configuración s^2p^2 con spin 1 y el estado excitado próximo a él presenta la configuración sp^3 con spin 2. A estos estados corresponden las valencias 2 y 4. Como en el grupo tercero, los primeros elementos del cuarto grupo (C, Si) se comportan en esencia según la valencia más alta (constituye excepción, por ejemplo, el compuesto CO), y la tendencia a que aparezca la valencia más pequeña crece al aumentar el número atómico.

En los átomos de los elementos del quinto grupo el estado fundamental presenta la configuración s^2p^2 con spin $S = \frac{1}{2}$, de forma que la correspondiente valencia es igual a 3. Un estado excitado con valor mayor del spin puede conseguirse tan sólo mediante el paso de uno de los electrones a la capa con el siguiente valor del número cuántico principal. El más próximo de estos estados tiene la configuración sp^2s' y spin igual a $\frac{5}{2}$ (con s' convenimos en designar aquí el estado s del electrón con número cuántico principal mayor en una unidad al del estado s). Aunque la energía de excitación de este estado es relativamente grande, el átomo excitado puede, con todo, formar un compuesto estable. De acuerdo con esto, los elementos del grupo quinto se comportan como trivalentes y pentavalentes (así, el nitrógeno en NH_3 es trivalente y en HNO_3 pentavalente).

En el sexto grupo de elementos, el espín es igual a 1 en el estado fundamental (configuración s^2p^4), de modo que el átomo es divalente. La excitación de uno de los electrones p conduce al estado s^2p^3s' con spin 2, y la ulterior excitación de un electrón s lleva al estado $sp^2s'p'$ con spin 3. En ambos estados excitados el átomo puede formar moléculas estables, manifestándose, respectivamente, como tetra y hexavalente. El primer elemento del grupo sexto (oxígeno) presenta sólo la valencia 2, mientras que los siguientes elementos del grupo presentan también valencias más elevadas (por ejemplo, el azufre en H_2S , SO_2 , SO_3 , es, respectivamente, di, tetra y hexavalente).

En el séptimo grupo (grupo de los halógenos) los átomos son monovalentes en el estado fundamental (configuración s^2p^5 , spin $S = \frac{1}{2}$). Sin embargo, pueden formar compuestos estables encontrándose en estados excitados, con las configuraciones s^2p^4s' , $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$, cuyos spins son iguales a $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, respectivamente, lo que corresponde a valencias 3, 5, 7. El primer elemento del grupo (F) es siempre monovalente y los siguientes elementos poseen también valencias más elevadas (por ejemplo, el cloro en HCl , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 , es, respectivamente, mono, tri, penta y heptavalente).

Finalmente, los átomos de los elementos del grupo de los gases nobles tienen, en su estado fundamental, completas todas sus capas (de forma que el spin $S = 0$), y sus energías de excitación son grandes. De acuerdo con esto, la valencia es igual

a cero y sus elementos son químicamente inertes ⁽¹⁾.

A propósito de todas estas consideraciones, es necesario hacer la siguiente observación general. Decir que un átomo integra una molécula con una valencia propia de uno de sus estados excitados, en modo alguno significa que al separar los átomos a gran distancia obtengamos necesariamente un átomo excitado. Dicha afirmación significa solamente que la distribución de la densidad electrónica en la molécula es tal, que en torno del núcleo del átomo dado dicha distribución se aproxima a la distribución electrónica en el átomo excitado aislado. En cambio, el límite a que tiende la distribución electrónica al aumentar la distancia entre núcleos puede corresponder a átomos no excitados.

Cuando los átomos se unen en una molécula, las capas electrónicas completas de los mismos varían poco. La distribución de la densidad electrónica en las capas incompletas puede, en cambio, variar esencialmente. En los casos más acusados del llamado *enlace heteropolar* todos los electrones de valencia pasan de unos átomos a otros, de modo que es posible decir que la molécula está constituida por iones con cargas iguales (en unidades e) a sus valencias. Los elementos del primer grupo son electropositivos — en los compuestos heteropolares ceden electrones, formando iones positivos. Al pasar a los grupos siguientes, el carácter electropositivo va disminuyendo, tendiendo al carácter electronegativo, característico en su mayor grado de los elementos del séptimo grupo. Acerca de la naturaleza heteropolar hay que hacer la misma observación que se hizo antes acerca de los átomos excitados en una molécula. Si la molécula es heteropolar, esto no significa en absoluto que al separar los átomos obtengamos necesariamente dos iones. Así, a partir de la molécula KCl obtendríamos, en efecto, iones K^+ y Cl^- , pero la molécula NaCl da, en el límite, los átomos neutros Na y Cl (debido a que la afinidad del cloro para un electrón es mayor que el potencial de ionización del potasio, pero menor que el potencial de ionización del sodio).

En el caso límite opuesto, el del llamado *enlace homopolar*, los átomos en la molécula se conservan en promedio neutros. Las moléculas homopolares, en contraste con las heteropolares, no poseen un momento dipolar apreciable. La diferencia entre los tipos de enlace heteropolar y homopolar es puramente cualitativa y pueden darse todos los casos intermedios.

(¹) Los elementos Xe, Rn (y con mayor dificultad, el Kr) forman, a pesar de todo, compuestos estables con el flúor. Es posible que estas valencias se deban a la transición de los electrones desde una capa interior completa a estados no ocupados del tipo f (o d), relativamente próximos desde el punto de vista energético.

Señalaremos también el particular efecto atractivo que se manifiesta en la interacción de un átomo de gas noble con un átomo excitado del mismo elemento. Este efecto se debe a la duplicación del número de estados posibles que se obtiene al unir dos átomos idénticos que se encuentran en estados distintos (véase § 80). El paso de la excitación de un átomo al otro substituye en este caso a la interacción de intercambio que conduce a la valencia ordinaria. Un ejemplo de tales moléculas lo ofrece la molécula He_2 . Este mismo tipo de enlace se presenta en los iones moleculares constituidos por dos átomos idénticos (por ejemplo, H_2^+).

Pasemos ahora a los elementos de los grupos de transición. Los elementos de los grupos del paladio y del platino difieren poco de los elementos de los grupos principales en lo que concierne a sus propiedades de valencia. La diferencia consiste en que, gracias a la posición relativamente profunda de los electrones *d* en el átomo, su interacción con los otros átomos de la molécula es débil. De aquí resulta que entre los compuestos de estos elementos se encuentran con relativa frecuencia compuestos «no saturados», cuyas moléculas tienen un spin diferente de cero (de hecho, no mayor que $\frac{1}{2}$). Cada uno de estos elementos puede comportarse con distintas valencias, y éstas pueden diferir ahora en una unidad, y no tan sólo en dos unidades como en el caso de los elementos de los grupos principales (para los que el cambio de valencia se debe a la excitación de un electrón cuyo spin estaba compensado, y como consecuencia de lo cual quedan libres de pronto los spins de un par de electrones).

Los elementos del grupo de las tierras raras se caracterizan por la existencia de una capa *f* incompleta. Los electrones *f* se encuentran a una profundidad mucho mayor que los electrones *d*, y debido a ello no contribuyen a la valencia. Como consecuencia, la valencia de los elementos de tierras raras viene determinada solamente por los electrones *s* y *p* de las capas incompletas⁽¹⁾. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en la excitación de un átomo, los electrones *f* pueden pasar a estados *s* y *p*, aumentando así la valencia en una unidad. Por ello, también los elementos de tierras raras presentan valencias que difieren en una unidad (de hecho, todos son tri y tetravalentes).

Los elementos del grupo del actinio ocupan una posición muy particular. El Ac y el Th no contienen, en general, electrones *f* y a su valencia contribuyen los electrones *d*; por consiguiente, en sus propiedades químicas son análogos a los elementos de los grupos del paladio y del platino, y no a los elementos de tierras raras. En lo que concierne al uranio, aunque en el estado normal el átomo U contiene electrones *f*, en sus compuestos tampoco posee electrones de este tipo. Finalmente, los átomos de los elementos Np, Pu, Am y Cm conservan electrones *f* incluso en los compuestos, pero los electrones que intervienen en la valencia son electrones *s* y *d*. En este sentido se parecen al uranio. El número máximo posible de electrones *s* y *d* «no apareados» es igual, respectivamente, a 1 y 5; por ello la valencia máxima de los elementos en el grupo del actinio es igual a seis, mientras que la valencia máxima de los elementos de tierras raras (con electrones *s* y *p* que contribuyen a la valencia) es igual a $1+3=4$.

Los elementos del grupo del hierro ocupan, desde el punto de vista de sus propiedades de valencia, una posición intermedia entre los elementos de tierras raras

⁽¹⁾ Los electrones *d* que encontramos en las capas incompletas de los átomos de algunos elementos de tierras raras carecen de importancia, ya que de hecho estos átomos forman siempre parte de un compuesto en estados excitados en los que no existen electrones *d*.

y los elementos de los grupos del paladio y del platino. En sus átomos, los electrones *d* están situados a una profundidad relativamente grande y en toda una serie de compuestos no toman parte en el enlace de valencia. En estos compuestos, por consiguiente, los elementos del grupo del hierro se comportan de manera semejante a los elementos de tierras raras. A este tipo corresponden los compuestos del tipo iónico (por ejemplo, FeCl_2 , FeCl_3), en los que el átomo del metal interviene en la forma de simple catión. De manera análoga a los elementos de tierras raras, los elementos del grupo del hierro pueden presentar en estos compuestos las más diferentes valencias.

Otro tipo de compuestos de los elementos del grupo del hierro son los llamados *compuestos complejos*. Éstos se caracterizan por el hecho de que el átomo del elemento de transición interviene en la molécula, no en la forma de un ion simple, sino que es parte de un ion complejo (por ejemplo, el ion MnO_4^- en KMnO_4 , el ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). En tales iones complejos, los átomos están situados más próximos entre sí que en los compuestos iónicos simples, y en ellos los electrones *d* participan en el enlace de valencia. De acuerdo con esto, los elementos del grupo del hierro se comportan en los compuestos complejos de manera análoga a los elementos de los grupos del paladio y del platino.

Finalmente, es necesario señalar que los elementos Cu, Ag y Au, que hemos atribuido en el § 73 a los grupos principales, en toda una serie de compuestos se comportan como elementos de transición. Estos elementos son capaces de presentar valencias mayores que la unidad debido a la transición de electrones de la capa *d* a la capa *p*, próxima en energía (por ejemplo, en el Cu, de $3d$ a $4p$). En tales compuestos los átomos tienen una capa *d* incompleta y se comportan así como elementos de transición (el Cu, como elemento del grupo del hierro, y el par Ag, Au, como elementos del grupo del Pd y del Pt).

PROBLEMA

Determinar los términos electrónicos del ion molecular H_2^+ que se obtienen al unir un átomo de hidrógeno en el estado normal con un ion H^+ cuando la distancia *R* entre núcleos es grande (comparada con el radio de Bohr).

Solución. Este problema, por su planteo, es análogo al problema 3 del § 50: en vez de dos pozos de potencial unidimensionales tenemos aquí dos pozos de tres dimensiones (en torno de los dos núcleos) con una simetría axial común respecto de la recta que une los núcleos. El nivel $E_0 = -\frac{1}{2}$ (nivel fundamental del átomo de hidrógeno)⁽¹⁾ se desdobra en dos niveles $U_g(R)$ y $U_u(R)$ (términos ${}^2\Sigma_g^+$ y ${}^2\Sigma_u^+$), que corresponden a las funciones de onda electrónicas

$$\psi_{g,u}(x,y,z) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x,y,z) \pm \psi_0(-x,y,z)],$$

(1) Utilizamos aquí unidades atómicas.

simétrica y antisimétrica respecto del plano $x = 0$ perpendicular en su punto medio al segmento determinado por los núcleos (que se encuentran en los puntos $x = \pm R/2$ del eje x). $\psi_0(x, y, z)$ es aquí la función de onda del electrón en uno de los pozos de potencial. De manera análoga a como se procedió en el problema 3 del § 50, obtenemos

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp \int \int \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dy dz, \quad (1)$$

donde la integración se efectúa en el plano $x = 0$.

Para la función ψ_0 (que corresponde al movimiento, por ejemplo, en torno del núcleo 1 situado en el punto $x = R/2$) buscaremos una expresión de la forma:

$$\psi_0 = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \quad (2)$$

donde a es una función lentamente variable (en el átomo de hidrógeno sería $a = 1$). La función ψ_0 debe satisfacer la ecuación de Schrödinger

$$\frac{1}{2} \Delta \psi + \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi = 0, \quad (3)$$

(r_1, r_2 son las distancias del electrón a los núcleos 1 y 2); como energía total del electrón figura en esta ecuación la diferencia $E_0 - 1/R$, ya que en E_0 se incluye también la energía $1/R$ del campo de Coulomb repulsivo de los núcleos.

Dado que la función ψ_0 disminuye rápidamente al alejarnos del eje x , en la integral (1) solamente cuenta el dominio de valores y, z pequeños (comparados con R). Para $y, z \ll R$, la sustitución de (2) en (3) da:

$$\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{a}{\frac{1}{2}R + x} - \frac{a}{R} = 0;$$

(se ha prescindido de las derivadas segundas de la función lentamente variable a y hemos hecho $r_2 \approx \frac{1}{2}R + x$). La solución de esta ecuación que tiende a la unidad para $x \rightarrow R/2$ (es decir, cerca del núcleo 1), es

$$a = \frac{2R}{R+2x} \exp\left(\frac{x}{R} - \frac{1}{2}\right).$$

La fórmula (1) nos da ahora:

$$\begin{aligned} U_{g,u} - E_0 &= \mp \frac{4}{\pi e} \int_{R/2}^{\infty} e^{-2r_1} \cdot 2\pi r_1 dr_1 \\ &= \mp (2/e) Re^{-R}. \end{aligned}$$

A distancias suficientemente grandes, esta expresión, que disminuye exponencialmente, llega a ser menor que el efecto de segundo orden respecto de la interacción dipolar del átomo H con el ion H^+ . Dado que la polarizabilidad del átomo de hidrógeno en el estado normal es igual a $9/2$ (véase (77.9)), y que el campo del ion es $\epsilon' = 1/R^2$, la correspondiente energía de interacción es igual a $-9/4R^4$ y teniéndola en cuenta resulta:

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp \frac{2}{e} Re^{-R} - \frac{9}{4R^4}. \quad (4)$$

El segundo término es comparable con el primero tan sólo para $R = 10,8$. Indicaremos también que el término U_u presenta para $R = 12,6$ un mínimo, igual a $-5,8 \cdot 10^{-5}$ u.a. ($-1,6 \cdot 10^{-3}$ eV) (1)

§ 82. Estructuras de vibración y rotación de los términos singlete de una molécula diatómica

Conforme se indicó ya al principio de este capítulo, la gran diferencia entre la masa de los núcleos y la de los electrones ofrece la posibilidad de descomponer el problema que plantea la determinación de los niveles energéticos de una molécula en dos partes. Se determinan primero los niveles de energía del sistema de electrones, suponiendo los núcleos inmóviles, como función de la distancia entre estos últimos (términos electrónicos). Se puede estudiar luego el movimiento de los núcleos para un estado electrónico dado; esto se reduce a considerar los núcleos como partículas que interactúan entre sí según la ley $U_n(r)$, donde U_n es el correspondiente término electrónico. El movimiento de la molécula se compone de su movimiento de translación en conjunto y del movimiento de los núcleos respecto de su centro de masas. El movimiento de traslación carece de interés, claro está, y podemos suponer que el centro de masas se encuentra en reposo.

Para facilitar la exposición estudiaremos primero los términos electrónicos en los que el spin total S de la molécula es igual a cero (términos singlete). El problema del movimiento relativo de dos partículas (dos núcleos) que interactúan según una ley $U(r)$ se reduce, conforme sabemos, al problema del movimiento de una partícula de masa M (masa reducida de las dos partículas) en un campo central $U(r)$. La función $U(r)$ representa aquí la energía del término electrónico considerado. Pero el problema del movimiento en un campo central $U(r)$ se reduce, a su vez, a un problema de movimiento unidimensional en un campo con una energía efectiva igual a la suma de $U(r)$ y la energía centrífuga.

Designemos por K el momento cinético total de la molécula, resultante del momento cinético orbital de los electrones L y del momento cinético de rotación de los núcleos. El operador de la energía centrífuga de éstos será entonces

$$B(r)(\hat{K} - \hat{L})^2,$$

(1) Este mínimo, ligado con las fuerzas de van der Waals, es muy poco profundo comparado con el mínimo principal del término $U_g(R)$, que corresponde al estado normal del ion estable H_2^+ : este último mínimo se encuentra en $R = 2,0$ y su valor es de 0,60 u. a. ($-16,3$ eV).

donde hemos introducido la notación

$$B(r) = \hbar^2/2Mr^2 \quad (82.1)$$

que resulta cómoda para simplificar las fórmulas de la teoría de las moléculas diatómicas. Promediando esta magnitud (para un valor dado r), obtenemos la energía centrífuga como función de r , energía que debe conducir a la energía potencial efectiva $U_K(r)$. De esta manera

$$U_K(r) = U(r) + \overline{B(r)(\mathbf{K} - \mathbf{L})^2},$$

donde el trazo superior significa el promedio ya indicado. Desarrollando el paréntesis y recordando que el cuadrado \mathbf{K}^2 del momento cinético total, que se conserva, tiene un valor determinado, igual a $K(K+1)$ (K es un número entero), escribiremos esta expresión en la forma:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + \overline{B(r)(\mathbf{L}^2 - 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{K})}; \quad (82.2)$$

(se ha prescindido del trazo sobre la magnitud conservativa \mathbf{K}).

En un estado con valor determinado de $L_z = \Lambda$, los valores medios de las otras dos componentes del momento cinético orbital son iguales a cero: $\bar{L}_x = \bar{L}_y = 0$; esto se sigue directamente de que en la representación en la que \hat{L}_z es diagonal los elementos de matriz diagonales de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y son iguales a cero (véase §27). Por ello, el valor medio del vector \mathbf{L} está dirigido según el eje z y podemos escribir

$$\bar{\mathbf{L}} = \mathbf{n}\Lambda,$$

donde \mathbf{n} es el vector unitario correspondiente al eje de la molécula. Además, en la mecánica clásica, el momento cinético de un sistema constituido por dos partículas (los núcleos) es perpendicular a la recta que las une; en la mecánica cuántica ocurrirá lo mismo para el operador del momento cinético. Podemos escribir, por lo tanto, $(\mathbf{K} - \bar{\mathbf{L}}) \cdot \mathbf{n} = 0$, ó $\mathbf{K} \cdot \mathbf{n} = \bar{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{n}$. De aquí se sigue para los valores propios

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{n} = \Lambda. \quad (82.3)$$

Así, pues, la proyección del momento cinético total \mathbf{K} sobre el eje de la molécula resulta también igual a Λ . De aquí se sigue que en un estado con valor dado Λ , el número cuántico K puede tomar valores sólo a partir de Λ :

$$K \geq \Lambda. \quad (82.4)$$

Finalmente, substituyendo en (82.2) $\bar{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{K} = \Lambda \mathbf{n} \cdot \mathbf{K} = \Lambda^2$, obtenemos:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + \overline{B(r)(\mathbf{L}^2 - 2\Lambda^2)}. \quad (82.5)$$

El último término del segundo miembro es una cierta función de r que depende únicamente del estado electrónico y que no contiene el número cuántico K . Esta función se puede incluir en la energía $U(r)$, con lo cual (82.5) adopta la forma:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1). \quad (82.6)$$

Resolviendo la ecuación unidimensional de SCHRÖDINGER con esta energía potencial, obtenemos toda una serie de niveles energéticos. Se suele convenir en numerar estos niveles (para cada K dado) en orden creciente mediante un número v que toma los valores $v = 0, 1, 2, \dots$; $v = 0$ corresponde al nivel más bajo. El movimiento de los núcleos conduce, pues, al desdoblamiento de cada término electrónico en una serie de niveles que se caracterizan por los valores de los dos números cuánticos K y v .

El número de estos niveles (para cada término electrónico dado) puede ser tanto finito como infinito. Si el estado electrónico es tal que en el límite $r \rightarrow \infty$ la molécula se convierte en dos átomos neutros aislados, la energía potencial $U(r)$ (y con ella también $U_K(r)$) tiende a un límite constante $U(\infty)$ para $r \rightarrow \infty$ (límite que es la suma de las energías de los dos átomos aislados) más rápidamente que $1/r$ (véase § 89). El número de niveles en este campo es finito (véase § 18); pero la verdad es que, de hecho, en las moléculas resulta ser muy grande. Los niveles están distribuidos de tal manera que para cada valor dado K se tiene un número determinado de niveles (que difieren en el valor de v), número de niveles que va disminuyendo al aumentar K hasta que se alcanza un valor de este número para el cual los niveles ya no existen.

Pero si para $r \rightarrow \infty$ la molécula se descompone en dos iones, a grandes distancias la diferencia $U(r) - U(\infty)$ pasa a ser la energía de atracción de los mismos de acuerdo con la ley de Coulomb ($\sim 1/r$). En este campo se tiene un número infinito de niveles, que se adensan a medida que nos acercamos al valor límite $U(\infty)$. Obsérvese que el primer caso se da para la mayor parte de las moléculas en el estado normal; tan sólo un número relativamente pequeño de moléculas dan lugar a iones al separar los núcleos.

La dependencia de los niveles energéticos con relación a los números cuánticos no se puede calcular por completo de manera general. Este cálculo es posible tan sólo para niveles cuya excitación es relativamente débil y que se encuentran no muy por encima del nivel fundamental (¹). A estos niveles corresponden pequeños valores de los números cuánticos K y v . En la mayor parte de los casos son precisamente estos niveles los que hay que considerar al estudiar los espectros moleculares, por lo que presentan particular interés.

El movimiento de los núcleos en estados débilmente excitados se puede caracterizar como pequeñas vibraciones respecto de la posición de equilibrio. De acuerdo con esto, podemos desarrollar $U(r)$ en serie de potencias de la diferencia $\xi = r - r_e$, donde r_e es el valor de r para el que $U(r)$ presenta el mínimo. Dado que $U'(r_e) = 0$, hasta términos de segundo orden se tiene

$$U(r) = U_e + \frac{1}{2}M\omega_e^2\xi^2,$$

(¹) Se trata siempre de niveles que se obtienen a partir de un mismo término electrónico dado.

donde $U_e = U(r_e)$ y ω_e es la frecuencia de las vibraciones⁽¹⁾. En el segundo término de (82.6) — la energía centrífuga — basta hacer $r = r_e$, dado que dicho término contiene ya la pequeña cantidad $K(K+1)$. De esta manera tenemos:

$$U_K(r) = U_e + B_e K(K+1) + \frac{1}{2} M \omega_e^2 \xi^2, \quad (82.7)$$

donde $B_e = \hbar^2/2Mr_e^2 = \hbar^2/2I$ es la llamada *constante de rotación* ($I = Mr_e^2$ es el momento de inercia de la molécula).

Los dos primeros términos de (82.7) son constantes y el tercero corresponde a un oscilador armónico unidimensional. Por ello podemos escribir, sin más, para los niveles de energía buscados:

$$E = U_e + B_e K(K+1) + \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}). \quad (82.8)$$

Así, pues, en la aproximación considerada los niveles energéticos se componen de tres partes independientes:

$$E = E_{el} + E_r + E_v. \quad (82.9)$$

Aquí $E_{el} = U_e$ es la energía electrónica (que incluye la energía de la interacción coulombiana de los núcleos para $r = r_e$);

$$E_r = B_e K(K+1) \quad (82.10)$$

es la *energía de rotación* (o rotatoria), debida a la rotación de la molécula⁽²⁾;

$$E_v = \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}) \quad (82.11)$$

es la energía de vibración de los núcleos en la molécula. El número v numera, de acuerdo con la definición adoptada, los niveles que corresponden a un valor dado de K en orden creciente; este número se llama *número cuántico de vibración* (o vibratorio).

Para una forma dada de la curva $U(r)$ de la energía potencial, la frecuencia ω_e es inversamente proporcional a $1/M$. Por ello también los intervalos ΔE_v entre niveles de vibración son proporcionales a $1/M$. Los intervalos ΔE_r entre niveles de rotación contienen en el denominador el momento de inercia I , es decir, son proporcionales a $1/I$. En cambio, los intervalos ΔE_{el} entre niveles electrónicos, al igual que los propios niveles, no contiene M en absoluto. Dado que m/M (m es la masa del electrón) es un pequeño parámetro en la teoría de las moléculas diatómicas, vemos que

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

⁽¹⁾ En la teoría de las moléculas diatómicas se adoptan determinados símbolos, a los que nos atenemos aquí.

⁽²⁾ Un sistema constituido por dos partículas rígidamente unidas entre sí y que se encuentra en rotación se suele llamar *rotador*. La fórmula (82.10) determina los niveles cuánticos de la energía de un rotador. Las funciones de onda de los estados estacionarios del mismo corresponden, evidentemente, al caso $\Lambda = 0$ y coinciden con los armónicos esféricos ordinarios (véase el problema de este párrafo).

Así, pues, la distribución de niveles energéticos de la molécula posee un carácter peculiar. El movimiento vibratorio de los núcleos desdobra los términos electrónicos en niveles que están situados relativamente cerca unos de otros. Estos niveles experimentan, a su vez, un desdoblamiento todavía más fino bajo la acción del movimiento de rotación de la molécula (1).

En las aproximaciones siguientes, la descomposición de la energía en una componente de vibración y otra de rotación independientes resulta ya imposible; aparecen términos de rotación-vibración que contienen a la vez K y v . Calculando las siguientes aproximaciones, obtendríamos los niveles E en la forma de series de potencias de los números cuánticos K y v .

Calculemos aquí la aproximación que sigue a la (82.8). Hay que continuar para ello el desarrollo de $U(r)$ en potencias de ξ hasta los términos de cuarto orden (cf. el problema acerca del oscilador anarmónico en el § 38). De acuerdo con esto, desarrollaremos la energía centrífuga hasta los términos que incluyen ξ^2 . Se obtiene entonces:

$$\begin{aligned} U_K(r) = & U_e + \frac{1}{2} M \omega_e^2 \xi^2 + (\hbar^2 / 2 M r_e^2) K(K+1) - \\ & - a \xi^3 + b \xi^4 - (\hbar^2 / M r_e^3) K(K+1) \xi + (3 \hbar^2 / 2 M r_e^4) K(K+1) \xi^2. \end{aligned} \quad (82.12)$$

Calculemos ahora la corrección a los valores propios (82.8) mediante la teoría de perturbaciones considerando los cuatro últimos términos (82.12) como operador de perturbación. Al hacerlo, en los términos con ξ^2 y ξ^4 basta limitarse a la primera aproximación de la teoría de perturbaciones, y en los términos con ξ y ξ^3 hay que calcular la segunda aproximación, ya que los elementos de matriz diagonales de ξ y ξ^3 se anulan idénticamente. Todos los elementos de matriz necesarios para el cálculo se obtuvieron en el § 23 y en el problema 3 del § 38. Como resultado de los cálculos se obtiene una expresión que se suele escribir en la forma:

$$E = E_{el} + \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}) - x_e \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2})^2 + B_v K(K+1) - D_e K^2(K+1)^2, \quad (82.13)$$

donde

$$B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2}) \equiv B_0 - \alpha_e v. \quad (82.14)$$

Las constantes x_e , B_e , α_e , D_e están ligadas con las constantes que intervienen en (82.12) por las relaciones

$$\begin{aligned} B_e &= \hbar^2 / 2I, \quad D_e = 4B_e^3 / \hbar^2 \omega_e^2, \\ \alpha_e &= \frac{6B_e^2}{\hbar \omega_e} \left(\frac{a \hbar}{M \omega_e^2} \sqrt{\frac{2}{MB_e}} - 1 \right), \quad x_e = \frac{3}{2 \hbar \omega_e} \left(\frac{\hbar}{M \omega_e} \right)^2 \left[\frac{5}{2} \frac{a^2}{M \omega_e^2} - b \right]. \end{aligned} \quad (82.15)$$

Los términos que no dependen ni de v ni de K se incluyen en E_{el} .

(1) Como ejemplo indicaremos los valores U_e , $\hbar \omega_e$ y B_e (en electrón-voltios) para algunas moléculas:

	H ₂	N ₂	O ₂
$-U_e$	4,7	7,5	5,2
$\hbar \omega_e$	0,54	0,29	0,20
$10^3 \times B_e$	7,6	0,25	0,18

PROBLEMA

Determinar la parte angular de la función de onda de una molécula diatómica cuyo spin es igual a cero (F. REICHE, 1926).

Solución. Las funciones buscadas no son sino las funciones propias del momento cinético total de la molécula, \mathbf{K} . El operador momento cinético total es la suma

$$\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} + \sum_a \mathbf{r}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a,$$

donde \mathbf{p} es el impulso del movimiento relativo de los núcleos, \mathbf{r} es el vector posición que éstos determinan y \mathbf{r}_a , \mathbf{p}_a son los vectores posición y los impulsos de los electrones (respecto del centro de masas de la molécula). Introduciendo el ángulo polar θ y el acimut ϕ del eje de la molécula respecto de un sistema de coordenadas fijo x , y , z , tenemos para las componentes del operador \mathbf{K} expresiones análogas a las (26.14-15), de forma que

$$\left. \begin{aligned} \hat{K}_+ &= e^{i\phi} \left(\frac{\partial'}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial'}{\partial\phi} \right) + \hat{L}_+, \\ \hat{K}_- &= e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial'}{\partial\theta} + i \cot\theta \frac{\partial'}{\partial\phi} \right) + \hat{L}_-, \\ \hat{K}_z &= -i \frac{\partial'}{\partial\phi} + \hat{L}_z, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

donde $\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$,

$$\hat{L}_x = -i \sum_a \left(y_a \frac{\partial}{\partial z_a} - z_a \frac{\partial}{\partial y_a} \right), \dots$$

son los operadores del momento cinético de los electrones; los apóstrofos en las $\partial/\partial\theta$ y $\partial/\partial\phi$ indican que la derivación debe efectuarse manteniendo constantes x_a , y_a , z_a .

Introduzcamos, además del sistema de coordenadas fijo x , y , z , un sistema móvil ξ , η , ζ que tiene el mismo origen, cuyo eje ζ coincide con el eje de la molécula y cuyo eje ξ se encuentra en el plano x , y . Las coordenadas ξ_a , η_a , ζ_a de los electrones en este sistema están ligadas con las coordenadas x_a , y_a , z_a por las relaciones

$$\xi_a = -x_a \sin\phi + y_a \cos\phi,$$

$$\eta_a = -x_a \cos\theta \cos\phi - y_a \cos\theta \sin\phi + z_a \sin\theta,$$

$$\zeta_a = x_a \sin\theta \cos\phi + y_a \sin\theta \sin\phi + z_a \cos\theta.$$

Transformemos mediante estas fórmulas las derivadas:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z_a} &= \sin \theta \frac{\partial}{\partial \eta_a} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \zeta_a}, \text{ etc.,} \\ \frac{\partial'}{\partial \theta} &= \frac{\partial}{\partial \theta} + \sum_a \left(\frac{\partial' \xi_a}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \xi_a} + \frac{\partial' \eta_a}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \eta_a} + \frac{\partial' \zeta_a}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \zeta_a} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \theta} + \sum_a \left(\zeta_a \frac{\partial}{\partial \eta_a} - \eta_a \frac{\partial}{\partial \zeta_a} \right), \text{ etc.,}\end{aligned}$$

donde $\partial/\partial\theta$ y $\partial/\partial\phi$ (sin apóstrofo) representan la derivación manteniendo constantes ξ_a , η_a , ζ_a . Se obtiene así para los operadores de las componentes del momento cinético total respecto del sistema fijo las expresiones:

$$\left. \begin{aligned}\hat{K}_+ &= e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{e^{i\phi}}{\sin \theta} \hat{L}_\zeta, \\ \hat{K}_- &= e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) + \frac{e^{-i\phi}}{\sin \theta} \hat{L}_\zeta, \\ \hat{K}_z &= -i \partial/\partial \phi,\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

donde

$$\hat{L}_\zeta = -i \sum_a \left(\xi_a \frac{\partial}{\partial \eta_a} - \eta_a \frac{\partial}{\partial \xi_a} \right)$$

es el operador del momento cinético de los electrones respecto del eje de la molécula.

Sea

$$\psi_{n\Lambda KM_K} = \phi_{n\Lambda K}(\xi_a, \eta_a, \zeta_a; r) \rho_{n\Lambda K}(r) \Theta_{\Lambda KM_K}(\theta) \Phi_{M_K}(\phi) \quad (3)$$

la función de onda de un estado con valores determinados del módulo K y de la componente- z , M_K , del momento cinético total de la molécula y del valor Λ de la componente- ζ del momento cinético de los electrones (n representa el conjunto de los demás números cuánticos que determinan el estado de la molécula). $\phi_{n\Lambda K}$ es la función de onda electrónica, que depende de r como parámetro, $\rho_{n\Lambda K}$ es la «parte radial» de la función de onda de los núcleos, $\Theta_{\Lambda KM_K}$ es la función buscada del ángulo θ ; la dependencia de ψ respecto del ángulo ϕ es evidente:

$$\Phi_{M_K}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} e^{i M_K \phi}.$$

Al aplicar a la función (3) los operadores \hat{K}_z, \hat{L}_z cabe substituirlos por sus valores propios M_K, Λ , de modo que

$$\begin{aligned}\hat{K}_+ &= e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - M_K \operatorname{ctg} \theta \right) + \frac{e^{i\phi}}{\operatorname{sen} \theta} \Lambda, \\ \hat{K}_- &= e^{-i\phi} \left(- \frac{\partial}{\partial \theta} - M_K \operatorname{ctg} \theta \right) + \frac{e^{-i\phi}}{\operatorname{sen} \theta} \Lambda.\end{aligned}$$

El resto del razonamiento corresponde exactamente al que se desarrolló al final del § 28. Al aplicar el operador \hat{K}_+ a la función $\psi_{n\Lambda KK}$ (con $M_K = K$) se obtiene el valor cero; de aquí se sigue la ecuación

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - K \operatorname{ctg} \theta + \frac{\Lambda}{\operatorname{sen} \theta} \right) \Theta_{\Lambda KK} = 0,$$

cuya solución es ⁽¹⁾:

$$\Theta_{\Lambda KK} = (-i)^K \sqrt{\frac{(2K+1)!}{2^{2K+1}(K+\Lambda)!(K-\Lambda)!}} \times (1-\cos \theta)^{(\Lambda-K)/2} (1+\cos \theta)^{(K+\Lambda)/2}; \quad (4)$$

(la función está normalizada por la condición

$$\int_0^\pi \Theta_{\Lambda KK}^2 \operatorname{sen} \theta d\theta = 1,$$

la integral de normalización se reduce a la función B de Euler). Las demás funciones se calculan luego mediante la fórmula:

$$\sqrt{\frac{(2K)!(K-M_K)!}{(K+M_K)!}} \Theta_{\Lambda KM_K} = \hat{K}_{-K-M_K} \Theta_{\Lambda KK},$$

y se obtiene finalmente:

$$\begin{aligned}\Theta_{\Lambda KM_K} &= (-i)^K \sqrt{\frac{(2K+1)!(K+M_K)!}{(K+\Lambda)!(K-\Lambda)!(K-M_K)!}} \times \frac{(1-\cos \theta)^{(\Lambda-M_K)/2}}{(1+\cos \theta)^{(\Lambda+M_K)/2}} \times \\ &\times \left[\left(\frac{\partial}{\partial \cos \theta} \right)^{K-M_K} (1-\cos \theta)^{K-\Lambda} (1+\cos \theta)^{K+\Lambda} \right].\end{aligned}$$

Para $\Lambda = 0$ estas funciones se reducen, como debe ser, a los armónicos esféricos ordinarios

$$\Theta_{0KM_K} = \text{constante} \times P_{M_K}^K(\cos \theta),$$

y son las funciones de onda del rotador (funciones propias del momento cinético libre K).

⁽¹⁾ La elección del factor de fase está de acuerdo con la definición de las funciones propias del momento cinético libre (§ 28), que se obtienen para $\Lambda = 0$.

§ 83. Términos multiplete. Caso a

Pasemos ahora a la cuestión de cómo clasificar los niveles moleculares con spin S no nulo. En la aproximación de orden cero, y prescindiendo por completo de los efectos relativistas, la energía de la molécula, como la de cualquier sistema de partículas, no depende de la dirección del spin (spin « libre »), lo que conduce a una degeneración de los niveles de orden $2S+1$. Pero si se tienen en cuenta las interacciones relativistas, los niveles degenerados se desdoblan, y como resultado de ello, la energía pasa a depender del valor de la proyección del spin sobre el eje de la molécula. Llamaremos *interacción spin-eje* a las interacciones relativistas en las moléculas. El papel principal lo representa en este caso (al igual que en el de los átomos) la interacción de los spins con el movimiento orbital de los electrones⁽¹⁾.

El carácter y la clasificación de los niveles moleculares depende esencialmente del papel relativo que desempeñan la interacción del spin con el movimiento orbital, de una parte, y la rotación de la molécula, de otra. El papel de esta última se caracteriza por las distancias entre niveles de rotación vecinos. De acuerdo con esto, hay que considerar dos casos límite. En uno de ellos la energía spin-eje es grande comparada con las diferencias entre los niveles de rotación, y en el otro, es pequeña. El primer caso se suele llamar, según Hund, *caso a* (o enlace tipo *a*), el segundo, *caso b*.

El que se da con mayor frecuencia es el caso *a*. Constituyen una excepción los términos Σ , en los que esencialmente se presenta sólo el caso *b* debido a que el efecto de la interacción spin-eje es para ellos pequeño (véase más adelante)⁽²⁾. Para los demás términos, el caso *b* se encuentra a veces en las moléculas más ligeras como consecuencia de que la interacción spin-eje es aquí relativamente débil y las distancias entre niveles de rotación son grandes (momento de inercia pequeño).

Claro está, son también posibles casos intermedios entre el *a* y el *b*. Tampoco hay que perder de vista que un mismo estado electrónico puede pasar de manera continua del caso *a* al caso *b* al variar el número cuántico de rotación. Ello se debe a que las distancias entre niveles de rotación vecinos crecen al aumentar el número cuántico de rotación y, en consecuencia, para grandes valores de éste dichas distancias pueden llegar a ser grandes comparadas con la energía de enlace spin-eje (caso *b*), incluso si para los niveles de rotación bajos se daba el caso *a*.

⁽¹⁾ Además de las interacciones spin-órbita y spin-spin existe también la interacción del spin y del movimiento orbital de los electrones con la rotación de la molécula. Sin embargo, esta parte de la interacción es muy pequeña y el considerarla sólo puede presentar interés para términos con spin $S = \frac{1}{2}$ (véase § 84).

⁽²⁾ El término electrónico normal de la molécula O_2 (término $^3\Sigma$) es un caso singular. En él se presenta un tipo de enlace que es intermedio entre el *a* y el *b* (véase el problema 3 del § 84).

En el caso *a*, la clasificación de los niveles difiere en esencia poco de la clasificación de los términos con spin igual a cero. Consideremos primero los términos electrónicos para núcleos en reposo, es decir, prescindiendo por completo de la rotación; junto a la proyección Λ del momento orbital de los electrones, hay que considerar ahora la proyección del spin total sobre el eje de la molécula; esta proyección se designa por Σ ⁽¹⁾; toma los valores $S, S - 1, \dots, -S$. Convendremos en considerar Σ positiva cuando el sentido de la proyección del spin coincida con el sentido del momento cinético orbital respecto del eje (recordemos que Λ representa el valor absoluto de este último momento). Las cantidades Λ y Σ se componen para formar el momento cinético total de los electrones respecto del eje de la molécula:

$$\Omega = \Lambda + \Sigma; \quad (83.1)$$

Ω toma los valores $\Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S$. Así, pues, el término electrónico con momento cinético orbital Λ se desdobra en $2S+1$ términos que difieren en los valores de Ω (este desdoblamiento se llama, como en el caso de los términos atómicos, *estructura fina* o desdoblamiento de los niveles electrónicos en multipletos). El valor Ω se suele indicar en forma de subíndice en el símbolo del término; así, para $\Lambda = 1$ y $S = \frac{1}{2}$ obtenemos los términos $^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}$.

El tener en cuenta el movimiento de los núcleos conduce, para cada uno de estos términos, a la aparición de estructuras de vibración y de rotación. Los diferentes niveles de rotación se caracterizan por los valores del número cuántico J , es decir, del momento cinético total de la molécula, que incluye los momentos cinéticos orbital y de spin de los electrones y el momento cinético de rotación de los núcleos⁽²⁾. Este número toma valores enteros a partir de $|\Omega|$:

$$J \geq |\Omega|, \quad (83.2)$$

(generalización evidente de la regla (82.4)).

Deduzcamos ahora las fórmulas cuantitativas que determinan los niveles moleculares en el caso *a*. Consideremos ante todo la estructura fina de un término electrónico. Al estudiar en el § 72 la estructura fina de los términos atómicos, utilizamos la fórmula (72.4) según la cual el valor de la interacción spin-órbita es proporcional a la proyección del spin total del átomo sobre el vector momento cinético orbital. De manera completamente análoga, la interacción spin-eje en una molécula diatómica (promediada respecto del estado electrónico para una distancia dada r entre núcleos) es proporcional a la proyección Σ del spin total de la molécula sobre su

⁽¹⁾ ¡No se confunda con el símbolo de los términos con $\Lambda = 0$!

⁽²⁾ La notación \mathbf{K} sigue representando, conforme se ha convenido, el momento cinético total de la molécula sin tener en cuenta el spin. En el caso *a* el número cuántico K no existe, ya que el momento cinético \mathbf{K} no se conserva ni tan sólo aproximadamente.

eje, de manera que podemos escribir el término electrónico desdoblado en la forma:

$$U(r) + A(r)\Sigma,$$

donde $U(r)$ es la energía del término de partida (no desdoblado) y $A(r)$ es una cierta función de r ; esta función depende del término inicial (en particular, del valor Λ), pero no depende de Σ . Dado que de ordinario se utiliza el número cuántico Ω y no el Σ , en vez de $A\Sigma$ conviene más escribir $A\Omega$; estas expresiones difieren en la cantidad $A\Lambda$, que se puede incluir en $U(r)$. De esta manera tenemos para un término electrónico la expresión

$$U(r) + A(r)\Omega. \quad (83.3)$$

Obsérvese que las componentes del término desdoblado están uniformemente distanciadas entre sí — la distancia entre dos componentes vecinas (con valores Ω que difieren en una unidad) es igual a $A(r)$ y no depende de Ω .

Mediante consideraciones generales es fácil ver que para los términos Σ la cantidad A es igual a cero. Apliquemos para ello la operación de cambiar el signo del tiempo. La energía debe entonces conservarse invariable, mientras que el estado de la molécula varía en el sentido de que la dirección del momento cinético orbital y del spin respecto del eje se cambia por la opuesta. En la energía $A(r)\Sigma$ cambia el signo de Σ , y para que se conserve invariable, es necesario que $A(r)$ cambie de signo. Si $\Lambda \neq 0$, no cabe sacar de aquí ninguna conclusión respecto del valor de la cantidad $A(r)$, ya que esta última depende del momento cinético orbital, que cambia de signo. Si, en cambio, $\Lambda = 0$, es siempre posible afirmar que $A(r)$ no cambia y, por consiguiente, debe anularse idénticamente. De esta manera, para los términos Σ la interacción spin-órbita, en primera aproximación, no conduce a desdoblamiento; se produciría un desdoblamiento (proporcional a Σ^2) solamente si se tuviera en cuenta esta interacción en la aproximación de segundo orden, o la interacción spin-spin en la aproximación de primer orden, y sería relativamente pequeño. Con esto está relacionado el hecho que hemos señalado ya, a saber, que para los términos Σ se presenta de ordinario el caso b .

Una vez determinado el desdoblamiento en un multiplete, se puede tener en cuenta la rotación de la molécula como una perturbación de manera completamente análoga a como se procedió al principio del párrafo anterior. El momento cinético de rotación de los núcleos se obtiene a partir del momento cinético total restando de éste el momento cinético orbital y de spin de los electrones. Por consiguiente, el operador energía centrífuga tiene ahora la forma:

$$B(r)(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{S}})^2.$$

Promediando esta magnitud respecto del estado electrónico y sumando con (83.3), obtenemos la energía potencial efectiva buscada $U_J(r)$:

$$\begin{aligned} U_J(r) &= U(r) + A(r)\Omega + B(r)\overline{(J - \mathbf{L} - \mathbf{S})^2} \\ &= U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J^2 - 2\mathbf{J} \cdot (\overline{\mathbf{L} + \mathbf{S}}) + \overline{\mathbf{L}^2} + 2\mathbf{L} \cdot \overline{\mathbf{S}} + \overline{\mathbf{S}^2}]. \end{aligned}$$

El valor propio de \mathbf{J}^2 es $J(J+1)$. Además, por las mismas razones que en el § 82, tenemos:

$$\overline{\mathbf{L}} = \mathbf{n}\Lambda, \quad \overline{\mathbf{S}} = \mathbf{n}\Sigma, \quad (83.4)$$

y también $(\overline{\mathbf{J}} - \overline{\mathbf{L}} - \overline{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{n} = 0$, de donde resulta para los valores propios:

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = (\overline{\mathbf{L}} + \overline{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{n} = \Lambda + \Sigma = \Omega. \quad (83.5)$$

Substituyendo estos valores encontramos

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J+1) - 2\Omega^2 + \overline{\mathbf{L}^2} + 2\overline{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}} + \overline{\mathbf{S}^2}].$$

El promedio respecto del estado electrónico se efectúa mediante las funciones de onda de la aproximación de orden cero ⁽¹⁾. Pero en esta aproximación se conserva el valor del spin; por consiguiente $\mathbf{S}^2 = S(S+1)$. La función de onda es, en cambio, el producto de la función de spin por la función de las coordenadas; por ello el promedio de los momentos cinéticos \mathbf{L} y \mathbf{S} se efectúa con independencia el uno del otro y obtenemos:

$$\overline{\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}} = \Lambda \mathbf{n} \cdot \overline{\mathbf{S}} = \Lambda \Sigma.$$

Finalmente, el valor medio del cuadrado del momento cinético orbital \mathbf{L}^2 no depende del spin y es una función de r característica del término electrónico dado (no desdoblado). Todos los términos que son funciones de r y que no dependen ni de J ni de Σ se pueden incluir en $U(r)$, y el término proporcional a Σ (o, lo que es lo mismo, a Ω) puede incluirse en la expresión $A(r)\Omega$. Tenemos así para la energía potencial efectiva la fórmula

$$U_J(r) = U(r) + A(r)\Omega + B(r)[J(J+1) - 2\Omega^2]. \quad (83.6)$$

Los niveles de energía de la molécula pueden obtenerse a partir de aquí siguiendo el mismo método que se aplicó en el § 82 a la fórmula (82.6). Desarrollando $A(r)$ y $U(r)$ en serie de potencias de ξ y conservando en el desarrollo de $U(r)$ los términos hasta el segundo orden inclusive, y en los desarrollos del segundo y del tercer término, solamente los términos de orden cero, obtenemos los niveles de energía en la forma:

$$E = U_e + A_e\Omega + \hbar\omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e[J(J+1) - 2\Omega^2], \quad (83.7)$$

⁽¹⁾ De orden cero tanto con relación al efecto de rotación de la molécula, como a la interacción spin-eje.

donde $A_e = A(r_e)$; las B_e son constantes características del término electrónico dado (no desdoblado). Continuando el desarrollo, obtendríamos toda una serie de términos con potencias más elevadas de los números cuánticos; no nos detendremos en escribirlos aquí.

§ 84. Términos multiplete. Caso b

Pasemos ahora al caso *b*. El efecto de rotación de la molécula predomina aquí sobre el desdoblamiento en multiplete. Por ello debemos considerar primero el efecto de la rotación, prescindiendo de la interacción spin-eje, y únicamente después debe tenerse en cuenta esta última en forma de perturbación.

En una molécula con spin « libre » se conserva, no solamente el momento cinético total \mathbf{J} , sino también la suma del momento cinético orbital de los electrones \mathbf{K} y el momento cinético de rotación de los núcleos, suma ligada con \mathbf{J} por la relación

$$\mathbf{J} = \mathbf{K} + \mathbf{S}. \quad (84.1)$$

El número cuántico K distingue los diferentes estados de la molécula en rotación con spin libre que se obtienen a partir del término electrónico dado. La energía potencial efectiva $U_K(r)$ en un estado con valor dado de K se determina, evidentemente, por la misma fórmula (82.6) que en el caso de los términos con $S = 0$:

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1), \quad (84.2)$$

donde K toma los valores $\Lambda, \Lambda+1, \dots$

Incluir la interacción spin-eje conduce a un desdoblamiento de cada término en $2S+1$ términos, en general (o en $2K+1$, si $K < S$), que difieren en los valores del momento cinético J ⁽¹⁾. Según la regla general de composición de momentos, el número J toma (para un K dado) valores desde $K+S$ a $|K-S|$:

$$|K-S| \leq J \leq K+S. \quad (84.3)$$

Para calcular la energía de desdoblamiento (en la primera aproximación de la teoría de perturbaciones) hay que determinar el valor medio del operador energía de la interacción spin-eje relativo al estado correspondiente a la aproximación de orden cero (respecto de esta interacción). En el caso considerado esto significa promediar tanto respecto del estado electrónico, como respecto de la rotación de la molécula (para r dado). Como resultado del primer promedio se obtiene, conforme sabemos, un operador de la forma $A(r)\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, proporcional a la proyección del operador de spin sobre el eje de la molécula. Promediemos luego este operador respecto de la rotación de esta última, considerando arbitraria la dirección del vector

(1) En el caso *b*, la proyección $\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}$ del spin sobre el eje de la molécula no tiene un valor determinado, de forma que el número cuántico Σ (y Ω) no existe.

de spin; entonces $\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \bar{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$. El valor medio $\bar{\mathbf{n}}$ es un vector que, por razones de simetría, debe tener la misma dirección que el «vector» $\hat{\mathbf{K}}$ — el único vector que caracteriza la rotación de la molécula. Podemos escribir, por lo tanto,

$$\bar{\mathbf{n}} = \text{constante} \times \hat{\mathbf{K}}.$$

El coeficiente de proporcionalidad se determina fácilmente multiplicando los dos miembros de esta igualdad por $\hat{\mathbf{K}}$; observando que los valores propios de $\mathbf{n} \cdot \mathbf{K}$ y \mathbf{K}^2 son, respectivamente (véase (82.3)), Λ y $K(K+1)$, encontramos:

$$\Lambda/K(K+1).$$

De esta manera

$$\overline{\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}} = \Lambda \hat{\mathbf{K}} \cdot \hat{\mathbf{S}} / K(K+1).$$

Finalmente, el valor propio del producto $\mathbf{K} \cdot \mathbf{S}$, según la fórmula general (31.2), es igual a:

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}[J(J+1) - K(K+1) - S(S+1)]. \quad (84.4)$$

Llegamos así a la siguiente expresión para el valor medio buscado de la energía de interacción spin-eje:

$$\begin{aligned} A(r)\Lambda[J(J+1) - S(S+1) - K(K+1)]/2K(K+1) \\ = A(r)\Lambda[(J-S)(J+S+1)]/2K(K+1) - \frac{1}{2}A(r)\Lambda. \end{aligned}$$

Esta expresión debe sumarse a la energía (84.2). Al hacerlo, el término $\frac{1}{2}A(r)\Lambda$, en tanto que no depende ni de K ni de J , se puede incluir en $U(r)$, de modo que obtenemos finalmente para la energía potencial efectiva la expresión

$$U_K(r) = U(r) + B(r)K(K+1) + A(r)\Lambda(J-S)(J+S+1)/2K(K+1). \quad (84.5)$$

El desarrollo en serie de potencias de $\xi = r - r_e$ conduce, como de ordinario, a la siguiente expresión para los niveles de energía de la molécula en el caso *b*:

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v+\frac{1}{2}) + B_e K(K+1) + A_e \Lambda(J-S)(J+S+1)/K(K+1). \quad (84.6)$$

Conforme se indicó ya en el párrafo anterior, en los términos Σ la interacción spin-órbita no conduce en primera aproximación a un desdoblamiento en multiplete, y para determinar la estructura fina hay que tener en cuenta la interacción spin-spin, cuyo operador es cuadrático respecto de los spins de los electrones. Nos interesa ahora no el propio operador, sino el resultado de promediarlo respecto del estado electrónico de la molécula, de manera análoga a como se hizo para el operador de interacción spin-órbita. Es evidente, por razones de simetría, que el operador promediado que buscamos ha de ser proporcional al cuadrado de la proyección del spin total de la molécula sobre el eje, es decir, que se puede escribir en la forma:

$$\alpha(r) (\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (84.7)$$

donde $\alpha(r)$ es de nuevo una cierta función de la distancia r característica del término electrónico dado (la simetría admite también un término proporcional a $\hat{\mathbf{S}}^2$; sin embargo, este término carece de interés, ya que el valor absoluto del spin es simplemente una constante). No nos detendremos aquí a deducir la complicada fórmula general para el desdoblamiento que determina el operador (84.7); en el problema (1) de este párrafo se deduce la fórmula para los términos Σ triplete.

Un caso particular lo constituyen los términos Σ doblete. Según el teorema de KRAMERS (§ 60), en un sistema de partículas con spin total $S = \frac{1}{2}$ la degeneración de segundo orden se mantiene necesariamente incluso cuando se consideran del todo las interacciones relativistas internas que se dan en el mismo. Por ello los términos $^2\Sigma$ no se desdoblan ni aun teniendo en cuenta (en cualquier aproximación) tanto la interacción spin-órbita, como la spin-spin.

Se llegaría aquí al desdoblamiento tan sólo introduciendo la interacción relativista del spin con la rotación de la molécula; este efecto es muy pequeño. El operador promediado de esta interacción debe tener, evidentemente, la forma $\gamma\hat{\mathbf{K}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, y sus valores propios se determinan por la fórmula (84.4), en la que hay que hacer $S = \frac{1}{2}$, $J = K \pm \frac{1}{2}$. Para los términos $^2\Sigma$ obtenemos la fórmula

$$E = U_e + \hbar\omega_e(v + \frac{1}{2}) + B_e K(K+1) \pm \frac{1}{2}\gamma(K + \frac{1}{2}); \quad (84.8)$$

(en U_e hemos incluido la constante $-\gamma/4$).

PROBLEMAS

1. Determinar el desdoblamiento en multiplete del término $^3\Sigma$ en el caso b. (H. KRAMERS, 1929).

Solución. El desdoblamiento buscado se determina mediante el operador (84.7), que debe promediarse respecto de la rotación de la molécula. Escribámoslo en la forma $\alpha_e n_i n_k \hat{S}_i \hat{S}_k$, donde $\alpha_e = \alpha(r_0)$. Dado que \mathbf{S} es un vector que se conserva, hay que promediar solamente el producto $n_i n_k$. Según la fórmula análoga obtenida en el problema 2 del § 29, tenemos:

$$\overline{n_i n_k} = -\frac{\hat{K}_i \hat{K}_k + \hat{K}_k \hat{K}_i}{(2K-1)(2K+3)} + \dots;$$

no se han escrito aquí los términos (proporcionales a δ_{ik}) que darían para la energía una contribución independiente de J , por lo que no conducen al desdoblamiento que nos interesa. Así, pues, este último viene determinado por el operador

$$-\frac{\alpha_e}{(2K-1)(2K+3)} \hat{S}_i \hat{S}_k (\hat{K}_i \hat{K}_k + \hat{K}_k \hat{K}_i).$$

Dado que $\hat{\mathbf{S}}$ commuta con $\hat{\mathbf{K}}$, es

$$\hat{S}_i \hat{S}_k \hat{K}_i \hat{K}_k = \hat{S}_i \hat{K}_i \hat{S}_k \hat{K}_k = (\mathbf{S} \cdot \mathbf{K})^2,$$

donde el valor propio de $\mathbf{S} \cdot \mathbf{K}$ resulta de la fórmula (84.4). Además, tenemos:

$$\begin{aligned}\hat{S}_i \hat{S}_k \hat{K}_k \hat{K}_i &= \hat{S}_i \hat{S}_k \hat{K}_i \hat{K}_k + i \hat{S}_i \hat{S}_k e_{ikl} \hat{K}_l \\&= (\mathbf{S} \cdot \mathbf{K})^2 + \frac{1}{2} (\hat{S}_i \hat{S}_k - \hat{S}_k \hat{S}_i) i e_{ikl} \hat{K}_l \\&= (\mathbf{S} \cdot \mathbf{K})^2 + \frac{1}{2} e_{ikl} e_{ikm} \hat{S}_m \hat{K}_l \\&= (\mathbf{S} \cdot \mathbf{K})^2 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{K}.\end{aligned}$$

A las tres componentes E_K del triplete ${}^3\Sigma$ ($S = 1$) corresponden $J = K, K \pm 1$. Para los intervalos entre estas componentes, obtenemos los valores:

$$E_{K+1} - E_K = -\alpha_e \frac{K+1}{2K+3}, \quad E_{K-1} - E_K = -\alpha_e \frac{K}{2K-1}.$$

2. Determinar la energía del término doblete (con $\Lambda \neq 0$) para casos intermedios entre el *a* y el *b* (E. HILL, J. VAN VLECK, 1928).

Solución. Dado que la energía de rotación y la energía de interacción spin-eje se suponen del mismo orden de magnitud, hay que considerarlas a la vez en la teoría de perturbaciones, de modo que el operador de perturbación tiene la forma ⁽¹⁾:

$$\hat{V} = B \hat{\mathbf{K}}^2 + A_e \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

Como funciones de onda de la aproximación de orden cero es conveniente utilizar las funciones de onda de estados en los que los momentos cinéticos K y J tienen valores determinados (es decir, las funciones del caso *b*). Puesto que para el término doblete es $S = \frac{1}{2}$, para un valor dado de J el número cuántico K puede tomar los valores $K = J \pm \frac{1}{2}$. Para establecer la ecuación secular hay que calcular los elementos de matriz $V_{nSKJ}^{n'SK'J}$ (n designa el conjunto de los números cuánticos que determinan el término electrónico), donde K, K' toman los valores indicados. La matriz del operador $\hat{\mathbf{K}}^2$ es diagonal (los elementos diagonales son iguales a $K(K+1)$). En cambio, los elementos de matriz de $(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})$ se calculan mediante la fórmula general (109.5) (en la que el papel de j_1, j_2, J lo representan S, K, J); los elementos de matriz de \mathbf{n} vienen dados por las fórmulas (87.1). Como resultado del cálculo se llega a la ecuación secular

$$\left| \begin{array}{cc} B_e(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2}) - A_e \Lambda / (2J+1) - E^{(1)} & A_e \sqrt{[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2] / (2J+1)} \\ A_e \sqrt{[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2] / (2J+1)} & B_e(J+\frac{1}{2})(J-\frac{1}{2}) + A_e \Lambda / (2J+1) - E^{(1)} \end{array} \right| = 0.$$

Resolviendo esta ecuación y sumando $E^{(1)}$ a la energía no perturbada, obtenemos:

$$E = U_e + \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}) + B_e J (J+1) \pm \sqrt{[B_e^2 (J+\frac{1}{2})^2 - A_e B_e \Lambda + \frac{1}{4} A_e^2]};$$

(en U_e se ha incluido la constante $B_e/4$). Al caso *a* corresponde $A_e \gg B_e J$, al caso *b*, la desigualdad contraria.

3. Determinar los intervalos entre las componentes del nivel triplete ${}^3\Sigma$ en un caso intermedio entre el *a* y el *b*.

(1) El promedio respecto de las vibraciones se debe efectuar antes de promediar respecto de la rotación. Por ello hemos substituido (limitándonos a los primeros términos del desarrollo en potencias de ξ) las funciones $B(r)$ y $A(r)$ por los valores B_e, A_e y los niveles no perturbados de la energía por:

$$E^{(0)} = U_e + \hbar \omega_e (v + \frac{1}{2}).$$

Solución. Como en el problema 2, la energía de rotación y la energía de interacción spin-spin se consideran simultáneamente en la teoría de perturbaciones. El operador de perturbación tiene la forma:

$$\hat{V} = B_e \hat{\mathbf{K}}^2 + \alpha_e (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})^2.$$

Como funciones de onda de la aproximación de orden cero utilizaremos las funciones del caso *b*. Los elementos de matriz $(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})_A^K$ (se prescinde de todos los índices respecto de los cuales la matriz es diagonal) los calculamos de nuevo según las fórmulas (109.5) y (87.1), esta vez con $\Lambda = 0$ y $S = 1$. Diferentes de cero lo serán los elementos de la forma:

$$(\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})_{J-1}^J = \sqrt{[(J+1)/(2J+1)]}, \quad (\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}})_{J+1}^J = \sqrt{[J/(2J+1)]}.$$

Dado J , el número K puede tomar los valores $K = J, J \pm 1$. Para los elementos de matriz V_K^K , encontramos:

$$V_J^J = B_e J(J+1) + \alpha_e, \quad V_{J-1}^{J-1} = B_e(J-1)J + \alpha_e(J+1)/(2J+1),$$

$$V_{J+1}^{J+1} = B_e(J+1)(J+2) + \alpha_e J/(2J+1),$$

$$V_{J+1}^{J-1} = V_{J-1}^{J+1} = \alpha_e \sqrt{[J(J+1)]/(2J+1)}.$$

Vemos así que no son posibles las transiciones entre los estados con $K = J$ y los estados con $K = J \pm 1$. Por ello uno de los niveles es, simplemente, $E_1 = V_J^J$. Los otros dos (E_2, E_3) se obtienen como resultado de resolver la ecuación secular de segundo grado construida a partir de los elementos de matriz $V_{J-1}^{J-1}, V_{J+1}^{J+1}, V_{J+1}^{J-1}$. Interesándonos solamente la distribución relativa de las componentes del triplete, restemos de éstas tres energías $E_{1,2,3}$ la constante α_e . Obtenemos así:

$$E_1 = B_e J(J+1),$$

$$E_{2,3} = B_e(J^2 + J + 1) - \frac{1}{2}\alpha_e \pm \sqrt{[B_e^2(2J+1)^2 - \alpha_e B_e + \frac{1}{4}\alpha_e^2]}.$$

En el caso *b* (α pequeña), si se consideran tres niveles con el mismo valor de K y valores diferentes de J ($J = K, K \pm 1$), se obtienen de nuevo las fórmulas que encontramos en el problema 1.

§ 85. Términos multiplete. Casos c y d

Además de los casos de enlace *a* y *b* y de los intermedios entre ambos, existen también otros tipos de enlace. El origen de éstos consiste en lo que sigue. La aparición del número cuántico Λ se debe, en último término, a la interacción eléctrica de los dos átomos en la molécula, interacción que conduce a que el problema de la determinación de los términos electrónicos presente simetría axial (esta interacción en la molécula se llama enlace del momento cinético orbital con el eje). Una medida de la magnitud de esta interacción lo es la distancia entre los términos con diferentes valores de Λ . En todo lo que precede se ha supuesto tácitamente que esta interacción es tan fuerte que estas distancias son grandes, tanto respecto de los intervalos del desdoblamiento en multiplete, como respecto de los intervalos de la estructura de rotación de los términos. Sin embargo, existen también los casos opuestos, en los que la interacción del momento cinético orbital con el eje es comparable e incluso

pequeña respecto de los otros efectos; en tales casos, claro está, es imposible hablar, en ninguna aproximación, de conservación de la proyección del momento cinético orbital sobre el eje, de modo que el número Λ pierde su sentido.

Si el enlace del momento cinético orbital con el eje es pequeño comparado con el enlace spin-órbita, se habla del *caso c*. Este caso se presenta en moléculas que contienen un átomo de un elemento de tierras raras. Estos átomos se caracterizan por la existencia de electrones f con momentos cinéticos no compensados; su interacción con el eje de la molécula queda debilitada debido a la profundidad a que se encuentran los electrones f en el átomo. Los tipos de enlace intermedios entre el *a* y el *c* se presentan en moléculas constituidas por átomos pesados.

Si el enlace del momento cinético orbital con el eje es pequeño comparado con los intervalos de la estructura de rotación, se habla del *caso d*. Este caso se presenta para niveles de rotación elevados (con grandes valores de J) de algunos términos electrónicos de las moléculas más ligeras (H_2 , He_2). Estos términos se caracterizan por la existencia en la molécula de un electrón fuertemente excitado cuya interacción con los demás electrones (o, como suele decirse, con la molécula «residual») es tan débil, que su momento cinético orbital no se cuantifica a lo largo del eje de aquélla (mientras que el «residuo» de la misma posee un momento cinético determinado Λ_{res} respecto del eje).

Al aumentar la distancia r entre los núcleos, la interacción de los átomos se debilita y llega al final a ser pequeña respecto de la interacción spin-órbita en los propios átomos. Por ello, al considerar los términos electrónicos para valores de r suficientemente grandes, nos encontramos en el caso *c*. Esta circunstancia debe tenerse presente al establecer la correspondencia entre términos electrónicos de la molécula y los estados de los átomos que se obtienen para $r \rightarrow \infty$. En el § 80 estudiámos esta correspondencia prescindiendo de la interacción spin-órbita. Pero si se considera la estructura fina de los términos, surge además la cuestión de cuál es la correspondencia entre los valores J_1 y J_2 de los momentos cinéticos totales de los átomos aislados y los valores del número cuántico Ω de la molécula. Presentaremos aquí los resultados sin repetir los razonamientos, que son por completo análogos a los que se desarrollaron en el § 80.

Si la molécula está constituida por átomos diferentes, los valores posibles de $|\Omega|$ ⁽¹⁾ que se obtienen al unir los dos átomos con momentos cinéticos J_1 y J_2 ($J_1 \geq J_2$) vienen dados por la misma tabla (80.1) en la que en vez de L_1 , L_2 hay que escribir J_1 , J_2 y en vez de Λ hay que substituir $|\Omega|$. La única diferencia consiste en que, para $J_1 + J_2$ semientero, el menor valor de $|\Omega|$ no será cero, según indica la tabla, sino $\frac{1}{2}$. En cambio, para $J_1 + J_2$ entero se tienen $2J_2 + 1$ términos con $\Omega = 0$ para los que

(1) Al componer los dos momentos cinéticos totales J_1 y J_2 de los átomos para formar el momento resultante Ω , el signo de Ω , evidentemente, no es esencial.

(como también para los términos Σ cuando se prescinde de la estructura fina) se plantea la cuestión de cuál sea su signo. Si J_1 y J_2 son ambos semienteros, el número $(2J_2+1)$ es par y se tiene un número igual de términos, que convendremos en representar por 0^+ y 0^- . Pero si J_1 y J_2 son ambos enteros, J_2+1 términos serán 0^+ y J_2 serán 0^- (si $(-1)^{J_1+J_2} I_1 I_2 = 1$), o recíprocamente (si $(-1)^{J_1+J_2} I_1 I_2 = -1$).

Si la molécula está formada por átomos idénticos que se encuentran en estados diferentes, los estados moleculares resultantes serán los mismos que en el caso de átomos distintos, con la única diferencia de que el número total de términos queda multiplicado por dos, interviniendo cada término una vez como par y otra vez como impar.

Finalmente, si la molécula está formada por átomos idénticos en los mismos estados (con momentos $J_1 = J_2 \equiv J$), el número total de estados es el mismo que en el caso de átomos distintos y su distribución atendiendo la paridad es tal que

si J entero y Ω par: $N_g = N_u + 1$

si J entero y Ω impar: $N_g = N_u$

si J semientero y Ω par: $N_u = N_g$

si J semientero y Ω impar: $N_u = N_g + 1$.

Todos los términos 0^+ son aquí pares, y todos los términos 0^- impares.

A medida que se acercan los núcleos, el enlace del tipo *c* se transforma de ordinario en un enlace del tipo *a* (¹). Cuando así ocurre, puede presentarse la siguiente interesante situación.

Conforme se dijo ya, un término con $\Lambda = 0$ pertenece al caso *b*; desde el punto de vista de la clasificación del caso *a*, en cambio, esto significa que a los niveles multiplete con diferentes valores de Ω (y el mismo $\Lambda = 0$) corresponde la misma energía. Pero tales niveles pueden aparecer al acercar dos átomos que se encuentran en diferentes estados de estructura fina.

Así, pues, puede ocurrir que a pares distintos de estados atómicos de estructura fina corresponda el mismo término molecular. Una situación análoga puede presentarse para aquellos términos con $\Omega = 0$ que, al acercar los núcleos, se convierten en un término molecular con $\Lambda \neq 0$ (y, según esto, con $\Sigma = -\Lambda$); tales niveles resultan doblemente degenerados, ya que a los términos 0^+ y 0^- (que pueden proceder de diferentes pares de estados atómicos) corresponde en el caso *a* la misma energía (²).

(¹) La correspondencia entre la clasificación de los términos de tipo *a* y la del tipo *c* no se puede establecer de forma general. Se exige para ello un estudio concreto de las curvas de la energía potencial teniendo en cuenta la regla de no intersección de los niveles con igual simetría (§ 79).

(²) Prescindimos aquí de la llamada duplicación Λ (véase § 88).

§ 86. Simetría de los términos moleculares

En el § 78 examinamos ya algunas propiedades de la simetría de los términos de una molécula diatómica. Estas propiedades se caracterizaban por el comportamiento de las funciones de onda en las transformaciones que no alteran las coordenadas de los núcleos. Así, la simetría de una molécula en la reflexión en un plano que pasa por su eje conduce a la diferencia entre los términos Σ^+ y Σ^- ; la simetría respecto del cambio de signo de las coordenadas de todos los electrones⁽¹⁾ (para moléculas formadas por átomos idénticos) conduce a la clasificación de los términos en pares e impares.

Estas propiedades de simetría caracterizan los términos electrónicos y son las mismas en todos los niveles de rotación que se refieren a un mismo término electrónico.

Además, los estados de la molécula (como el de cualquier sistema de partículas — véase § 30) se caracterizan por su comportamiento respecto de la inversión — cambio simultáneo del signo de las coordenadas de todos los electrones y de los núcleos. En relación con esto, todos los términos de una molécula se dividen en *positivos* — aquéllos cuyas funciones de onda no cambian al cambiar de signo las coordenadas de los electrones y de los núcleos —, y *negativos* — aquéllos cuyas funciones de onda cambian de signo en la inversión⁽²⁾.

Para $\Lambda \neq 0$ cada término es doblemente degenerado en correspondencia con los dos posibles sentidos del momento cinético respecto del eje de la molécula.

Como resultado de la inversión, el momento cinético, él, no cambia de signo, pero sí cambia de sentido el eje de la molécula (¡los átomos cambian sus posiciones!), y con ello también el sentido del momento cinético Λ respecto de la molécula pasa a ser el opuesto. Por consiguiente, dos funciones de onda relativas al nivel dado de la energía se transforman entre sí, y a partir de ellas se puede siempre construir una combinación lineal que es invariante respecto de la inversión y una combinación que en dicha transformación cambia de signo. Para cada término obtenemos de este modo dos estados de los que uno será positivo, y el otro, negativo. De hecho, cada término con $\Lambda \neq 0$ se desdobra de todas maneras (véase § 88) de forma que estos dos estados corresponderán a diferentes valores de la energía.

⁽¹⁾ Se supone que se ha elegido como origen de coordenadas el punto medio entre los dos núcleos sobre el eje de la molécula.

⁽²⁾ Nos atenemos a la terminología generalmente adoptada. Ésta es, sin embargo, poco afortunada, ya que, en el caso de un átomo, al considerar el comportamiento de los términos respecto de la inversión se habla de su paridad, no de su signo.

¡Para los términos Σ , no se confunda el signo de que se trata aquí con los signos + y — que aparecen como superíndice!

Los términos Σ exigen consideración aparte para determinar su signo. Ante todo, es claro que el spin no tiene relación ninguna con el signo del término; la operación de inversión afecta solamente a las coordenadas de las partículas, dejando invariable la parte de spin de la función de onda. Por ello todas las componentes de la estructura multiplete de cada término dado tienen el mismo signo. Con otras palabras, el signo del término dependerá solamente de K , pero no de J ⁽¹⁾.

La función de onda de la molécula es el producto de las funciones de onda de los electrones y de los núcleos. En el § 82 se demostró que en los estados Σ el movimiento de los núcleos es equivalente al movimiento de una partícula con momento cinético orbital K en un campo central $U(r)$. Podemos por ello afirmar que al cambiar el signo de las coordenadas, la función de onda de los núcleos queda multiplicada por $(-1)^K$ (véase (30.7)).

La función de onda electrónica caracteriza el término electrónico y para determinar su comportamiento en la inversión hay que considerarla en un sistema de coordenadas rígidamente unido a los núcleos y que gira junto con ellos. Sea x, y, z el sistema de coordenadas fijo en el espacio y ξ, η, ζ el sistema de coordenadas en rotación en el que la molécula está en reposo como un todo. La dirección de los ejes ξ, η, ζ se tomará de tal manera que el eje ζ coincida con el eje de la molécula, estando dirigido, por ejemplo, del núcleo 1 al núcleo 2, y que la posición relativa de los sentidos positivos de los ejes ξ, η, ζ sea la misma que en el sistema x, y, z (es decir, si el sistema x, y, z es directo, también debe ser directo el sistema ξ, η, ζ). Como resultado de la inversión, los sentidos de los ejes x, y, z se cambian en los opuestos, y el sistema de coordenadas pasa de ser directo a ser retrógrado. Con esto también el sistema ξ, η, ζ debe pasar a ser retrógrado. Pero dado que el eje ζ está rígidamente unido a los núcleos, conserva su sentido anterior; por ello es necesario cambiar el sentido de uno de los ejes ξ o η en el opuesto. Así, pues, la inversión en el sistema de coordenadas fijo es equivalente, en el sistema en movimiento, a la reflexión en un plano que pasa por el eje de la molécula. Pero en una tal reflexión la función de onda electrónica de un término Σ^+ no varía, y la de un término Σ^- cambia de signo.

El signo de las componentes de rotación de un término Σ^+ viene así determinado por el factor $(-1)^K$; todos los niveles con K par son positivos, y aquéllos para los que K es impar son negativos. Para un término Σ^- el signo de los niveles de rotación queda determinado por el factor $(-1)^{K+1}$ y todos los niveles con K par son negativos, y con K impar, positivos.

(1) Recordaremos que para los términos Σ se da de ordinario el caso *b*, por lo cual hay que utilizar los números cuánticos K y J .

Si la molécula está constituida por átomos idénticos⁽¹⁾, su hamiltoniano es también invariante respecto de la permutación de las coordenadas de los dos núcleos. El término se llama *simétrico* respecto de los núcleos si su función de onda no cambia al permutarlos, y *antisimétrico*, si la función de onda cambia de signo. La simetría respecto de los núcleos está intimamente ligada con la paridad y el signo del término. La permutación de las coordenadas de los núcleos es equivalente al cambio de signo de las coordenadas de todas las partículas (electrones y núcleos) seguida del cambio de signo de las coordenadas de los electrones únicamente. De aquí se sigue que si un término es par (ímpar) y a la vez positivo (negativo), es simétrico respecto de los núcleos. Si, en cambio, un término es par (ímpar) y a la vez negativo (positivo), es antisimétrico respecto de los núcleos.

Al final del § 62 se estableció un teorema general según el cual la función de onda de coordenadas de un sistema formado por dos partículas idénticas es simétrica si el spin total del sistema es par, y antisimétrica, si es ímpar. Si aplicamos este resultado a los dos núcleos de una molécula formada por átomos idénticos, encontramos que la simetría del término está ligada con la paridad del spin total I que se obtiene como resultado de componer los spins i de ambos núcleos. El término es simétrico si I es par, y antisimétrico, si I es ímpar⁽²⁾. En particular, si los núcleos carecen de spin ($i = 0$), también I es igual a cero; por ello la molécula no puede en modo alguno tener entonces términos antisimétricos. Vemos, pues, que el spin nuclear influye de manera indirecta, pero fundamental, sobre los términos moleculares, a pesar de que su acción directa (estructura hiperfina de los términos) es completamente despreciable.

El tener en cuenta el spin de los núcleos conduce a una degeneración adicional de los niveles. En el mismo § 62 se estableció el número de estados con valores pares e ímpares de I que se obtienen al componer dos spins i . Así, si i es semientero, el número de estados con I par es igual a $i(2i+1)$, y con I ímpar es igual a $(i+1)(2i+1)$. Teniendo en cuenta lo dicho antes, llegamos a la conclusión de que la razón de las multiplicidades g_s, g_a de la degeneración⁽³⁾ de los términos simétricos y antisimétricos para i semientero es igual a:

$$g_s/g_a = i/(i+1). \quad (86.1)$$

En cambio, para i entero se obtiene, de manera análoga, que esta razón es igual a:

$$g_s/g_a = (i+1)/i. \quad (86.2)$$

⁽¹⁾ Es necesario que ambos átomos pertenezcan no sólo al mismo elemento, sino también al mismo isótopo.

⁽²⁾ Teniendo en cuenta la relación entre paridad, signo y simetría de los términos, llegamos a la conclusión que para un spin total de los núcleos I par los niveles positivos son pares, y los negativos, ímpares; para I ímpar, ocurre lo contrario.

⁽³⁾ Refiriéndose a la multiplicidad de la degeneración de un nivel, desde este punto de vista, se suele hablar de su *peso estadístico*. Las fórmulas (86.1-2) determinan las razones de los pesos estadísticos nucleares de los niveles simétricos y antisimétricos.

Vimos que el signo de las componentes de rotación del término Σ^+ viene determinado por el número $(-1)^K$. En consecuencia, por ejemplo, las componentes de rotación del término Σ_g^+ para K par son positivas y, por consiguiente, simétricas, y para K impar, negativas y, por lo tanto, antisimétricas. Teniendo presente los resultados obtenidos antes llegamos a la conclusión de que los pesos estadísticos nucleares de las componentes de rotación de un nivel Σ_g^+ con valores consecutivos de K cambian alternativamente en correspondencia con (86.1) o (86.2). Una situación completamente análoga encontramos para los niveles Σ_u^+ y también para los Σ_g^- , Σ_u^- . En particular, para $i = 0$ son iguales a cero los pesos estadísticos de los niveles con K par en los términos Σ_u^+ , Σ_g^- y los de los niveles con K impar en los términos Σ_g^+ , Σ_u^- . Con otras palabras, en los estados electrónicos Σ_u^+ , Σ_g^- no existen estados de rotación con K par, y en los estados Σ_g^+ , Σ_u^- no existen estados de rotación con K impar.

Dado que la interacción de los spins nucleares con los electrónicos es extraordinariamente débil, la probabilidad del cambio de I es muy pequeña, incluso en las colisiones moleculares. Por esto las moléculas que difieren en la paridad de I y que poseen, por consiguiente, o tan sólo términos simétricos o tan sólo antisimétricos, se comportan prácticamente como modificaciones diferentes de la materia. Así ocurre, por ejemplo, con los llamados *ortohidrógeno* y *parahidrógeno*; en una molécula del primero los spins $i = \frac{1}{2}$ de ambos núcleos son paralelos ($I = 1$), y en una del segundo, antiparalelos ($I = 0$).

§ 87. Elementos de matriz para una molécula diatómica

Iniciaremos el cálculo de las matrices de las diferentes magnitudes asociadas con una molécula diatómica con el de los elementos de matriz para las transiciones entre estados con spin igual a cero.

Sea \mathbf{n} el vector unitario del eje de la molécula. El vector \mathbf{n} , considerado como operador, commuta con los operadores de energía de los electrones y con el de la energía de vibración, pero no con el momento cinético \mathbf{K} de la molécula. Por ello la matriz \mathbf{n} es diagonal respecto de todos los números cuánticos con la única excepción de los números K y M_K (por M_K designamos el valor de la proyección del momento cinético K sobre el eje z fijo en el espacio). Prescindiendo de todos los índices salvo estos dos, escribiremos los elementos de matriz en la forma $(K'M'_K|\mathbf{n}|KM_K)$. Su dependencia con relación a M_K se determina mediante las fórmulas generales (29.7), (29.9), en las que en vez de L y M se escribe ahora K y M_K (y el índice n se puede suprimir). Los coeficientes en estas fórmulas los representaremos en el presente caso por n_K^K , de modo que, por ejemplo,

$$(KM_K|n_z|KM_K) = \frac{M_K}{\sqrt{[K(K+1)(2K+1)]}} n_K^K.$$

Para calcular las cantidades n_K^K , partiremos de las igualdades $\mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{K}} = \Lambda$, $\mathbf{n}^2 = 1$, escritas en la forma (véase (29.11)):

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}n_+\hat{K}_+ + \frac{1}{2}n_-\hat{K}_- + n_z\hat{K}_z &= \Lambda, \\ n_+n_- + n_z^2 &= 1,\end{aligned}$$

y de la relación de commutación

$$n_zn_+ - n_+n_z = 0.$$

Formando los elementos de matriz diagonales que se siguen de estas igualdades (los elementos de matriz de \mathbf{K} se determinan mediante las fórmulas generales (27.12) con K, M_K en vez de I, M), después de un cálculo del que prescindimos aquí obtenemos las siguientes fórmulas para las cantidades buscadas (H. HÖNL y F. LONDON, 1925):

$$n_K^K = \Lambda \sqrt{\frac{2K+1}{K(K+1)}}, \quad n_{K-1}^{K-1} = (n_{K-1}^K)^* = i\sqrt{[(K^2 - \Lambda^2)/K]}. \quad (87.1)$$

Para $\Lambda = 0$ estas fórmulas dan:

$$n_K^K = 0, \quad n_{K-1}^{K-1} = i\sqrt{K};$$

que, como era de esperar, son precisamente los que corresponden a los elementos de matriz de un vector unidad para el movimiento en un campo central (véase el problema 1, § 29).

Sea ahora \mathbf{A} una magnitud física vectorial cualquiera que caracteriza el estado de la molécula cuando los núcleos están en reposo ⁽¹⁾). Consideremos primero esta cantidad en el sistema de coordenadas ξ, η, ζ que gira junto con la molécula (coincidiendo el eje ζ con el eje de la misma). Aplicar aquí todos los resultados del § 29 es imposible, ya que el momento cinético de la molécula respecto del sistema de coordenadas ξ, η, ζ (es decir, el momento cinético electrónico \mathbf{L}) no se conserva; únicamente se conserva su componente ζ , es decir, Λ . En cambio, los resultados que se refieren a las reglas de selección correspondientes al número cuántico Λ (M en el § 29), conservan, evidentemente, toda su validez. Por lo tanto, los elementos de matriz del vector \mathbf{A} diferentes de cero serán:

$$(A_\zeta)_{n'\Lambda}^{n\Lambda}, \quad (A_\xi + iA_\eta)_{n',\Lambda-1}^{n\Lambda}, \quad (A_\xi - iA_\eta)_{n'\Lambda}^{n,\Lambda-1}; \quad (87.2)$$

(n representa aquí el conjunto de los números cuánticos del término electrónico, excluido Λ).

⁽¹⁾ Una magnitud de este tipo puede ser, por ejemplo, el momento dipolar o el momento magnético de la molécula.

Si ambos términos son términos Σ , hay que tener también en cuenta la regla de selección ligada con la simetría respecto de la reflexión en un plano que pasa por el eje de la molécula (eje ζ). En una reflexión de este tipo la componente ζ de un vector ordinario (polar) no cambia, mientras que la de un vector axil cambia de signo. De aquí deducimos que, para un vector polar, A_ζ tiene elementos de matriz diferentes de cero tan sólo para las transiciones $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ y $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$, y para una vector axil, únicamente para las transiciones $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$. No se habla aquí de las componentes A_ξ , A_η dado que para ellas son absolutamente imposibles las transiciones sin cambio de Λ .

Si la molécula está constituida por átomos idénticos, existe todavía una regla de selección respecto de la paridad. Las componentes de un vector (polar) cambian de signo en la inversión. Por ello sus elementos de matriz son diferentes de cero tan sólo para las transiciones entre estados de paridad distinta (para un vector axil ocurre lo contrario). En particular, se anulan idénticamente todos los elementos de matriz diagonales de las componentes de un vector polar.

Se plantea ahora la cuestión de cómo están ligados los elementos de matriz (87.2) con los elementos de matriz de las componentes del mismo vector A en el sistema de coordenadas fijo. En este sistema podemos utilizar nuevamente las fórmulas generales (29.7), (29.9), que permiten determinar la dependencia de los elementos de matriz $(n\Lambda KM_K|A|n'\Lambda'K'M'_K)$ respecto del número cuántico M_K . Es natural designar los coeficientes en dichas fórmulas por $A_{n'\Lambda'K'}^{n\Lambda K}$; se trata de ligarlos con las cantidades (87.2).

Es claro, por (87.2), que se tienen elementos de matriz diagonales respecto de Λ tan sólo para la componente a lo largo del eje de la molécula. Podemos escribir por ello la siguiente igualdad

$$(n\Lambda KM_K|A|n'\Lambda'K'M'_K) = (n\Lambda KM_K|A_\zeta n|n'\Lambda'K'M'_K).$$

particular,

$$(n\Lambda KM_K|A_z|n'\Lambda'K'M_K) = (A_\zeta)_{n'\Lambda}^{n\Lambda} (KM_K|n_z|K'M_K).$$

Poniendo de manifiesto la dependencia respecto de M_K , obtenemos

$$A_{n'\Lambda'K'}^{n\Lambda K} = n_K^K (A_\zeta)_{n'\Lambda}^{n\Lambda}, \quad (87.3)$$

donde n_K^K se determina mediante las fórmulas (87.1). Hemos hallado así parte de las relaciones que nos interesan.

Para hallar las restantes (las relaciones para las componentes no diagonales respecto de Λ) observemos que dado que la magnitud A se refiere a una molécula cuyos núcleos están en reposo, los operadores \hat{A}_ξ , \hat{A}_η , \hat{A}_ζ comutan, evidentemente, con el vector n. Pero las componentes del vector A en el sistema x, y, z se expresan

linealmente en función de las componentes en el sistema ξ, η, ζ , expresándose los coeficientes que aparecen en estas relaciones lineales en función de n_x, n_y, n_z . Por consiguiente, también $\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z$ comutan con el vector \mathbf{n} . En particular,

$$\hat{A}_z n_z - n_z \hat{A}_z = 0.$$

Formando en esta igualdad los elementos de matriz para las transiciones $\Lambda \rightarrow \Lambda - 1, K'$ con $K' = K, K \pm 1$, obtenemos tres ecuaciones que permiten determinar la dependencia de las cantidades buscadas $A_{n';\Lambda-1,K'}^{n\Lambda K}$ respecto de K . Los coeficientes en las fórmulas que se obtienen se pueden ligar con las cantidades (87.2) comparando los elementos de matriz del escalar \mathbf{A}^2 , calculados, una vez, en el sistema de coordenadas x, y, z y, otra, en el sistema ξ, η, ζ ⁽¹⁾. Se obtienen así las siguientes fórmulas finales:

$$\left. \begin{aligned} A_{n',\Lambda-1,K}^{n\Lambda} &= \frac{1}{2}(A_\xi + iA_\eta)^{n\Lambda} \sqrt{[(2K+1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)/K(K+1)]}, \\ A_{n',\Lambda-1,K-1}^{n\Lambda K} &= -\frac{1}{2}(A_\xi + iA_\eta)^{n\Lambda} \sqrt{[(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)/K]}, \\ A_{n',\Lambda-1,K}^{n\Lambda, K-1} &= \frac{1}{2}(A_\xi + iA_\eta)^{n\Lambda} \sqrt{[(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)/K]}. \end{aligned} \right\} \quad (87.4)$$

Las componentes con $\Lambda - 1 \rightarrow \Lambda$ son iguales a las conjugadas complejas de las que hemos escrito.

Finalmente, hemos de ver cómo deben modificarse las fórmulas obtenidas para el caso de las transiciones entre estados con valores del spin diferentes de cero. Es aquí fundamental el hecho de que los estados correspondan al caso *a* o al caso *b*.

Supongamos primero que ambos estados correspondan al caso *a*. El vector unitario \mathbf{n} comuta con el vector de spin \mathbf{S} y por ello su matriz es diagonal respecto de los números S y Σ (o, lo que es lo mismo, respecto de S y Ω , ya que $\Omega = \Lambda + \Sigma$, y respecto de Λ esta matriz es también diagonal). Los números cuánticos K y M_K no existen, y en vez de ellos se tienen el momento cinético total J y su proyección M sobre el eje z . En vez de la relación $\mathbf{n} \cdot \mathbf{k} = \Lambda$ que utilizamos para deducir (87.1), tenemos ahora $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = \Omega$. De acuerdo con esto, resultan de nuevo las mismas fórmulas (87.1), en las que es necesario solamente substituir K y Λ por J y Ω , respectivamente (prescindimos del índice diagonal S).

Lo mismo vale también para cualquier vector orbital \mathbf{A} (es decir, no dependiente del spin). Un vector de este tipo comuta con S y, por ello, su matriz es diagonal respecto de S y Σ ; pero si se utiliza en vez de Σ el número cuántico Ω , en los elementos de matriz diferentes de cero dicho número cambia junto con Λ (es decir,

⁽¹⁾ Conviene efectuar el cálculo aplicando la fórmula (29.12) en la que hay que hacer $\mathbf{A} = \mathbf{B}$, substituir L por K y suponer que n significa n, Λ .

si $\Lambda' = \Lambda \pm 1$, también $\Omega' = \Omega \pm 1$). Las fórmulas (87.3), (87.4) cambian tan sólo en el sentido de que hay que introducir los índices Ω , Ω' y substituir en todas partes (incluso en los índices) K y Λ por J y Ω .

Pero, si el vector \mathbf{A} depende del spin, cambian las reglas de selección. El vector \mathbf{S} conmuta con el momento cinético orbital, y también con el hamiltoniano, y por ello su matriz es diagonal respecto de n y Λ (prescindimos de estos índices). Sin embargo, dicha matriz no es diagonal respecto de Σ (o de Ω). Los elementos de matriz de las componentes de \mathbf{S} en el sistema ξ , η , ζ se determinan mediante las fórmulas (27.13) con S , Σ en vez de L , M , hecho lo cual el paso al sistema x , y , z se efectúa según las fórmulas (87.3-4), en las que hay que substituir en todas partes (incluso en los índices) K , Λ por J , Ω .

Supongamos ahora que ambos estados corresponden al caso *b*. El cálculo de los elementos de matriz se efectúa en dos fases. Consideraremos primero la molécula en rotación sin tener en cuenta la composición del spin y el momento cinético \mathbf{K} ; los elementos de matriz se determinan entonces por las mismas fórmulas (87.1-4). El vector \mathbf{A} se supone orbital, de forma que él, al igual que \mathbf{n} , conmuta con \mathbf{S} y, por consiguiente, las matrices son diagonales respecto del número cuántico S , del que prescindimos en tanto que índice. Se compone luego el momento cinético \mathbf{K} con el \mathbf{S} , formando el momento cinético total \mathbf{J} , y el paso a los nuevos elementos de matriz se efectúa según las fórmulas generales (109.3) (el papel de j_1 , j_2 , J lo representan ahora en estas fórmulas S , K , J , y en vez de n_1 hay que escribir n , Λ).

Si uno de los estados corresponde al caso *a* y el otro al caso *b*, el cálculo de los elementos de matriz para las transiciones entre ellos es más complicado; no nos detendremos a considerar esta cuestión⁽¹⁾.

PROBLEMAS

1. Determinar el desdoblamiento de los términos por efecto Stark para una molécula diatómica cuyo momento dipolar es constante; el término corresponde al caso *a*.

Solución. La energía del dipolo \mathbf{d} en el campo eléctrico \mathcal{E} es igual a $-\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}$. Por razones de simetría, es evidente que el momento dipolar de la molécula diatómica está dirigido en el sentido de su eje: $\mathbf{d} = dn$ (d es una constante). Eligiendo como eje z la dirección del campo, obtenemos para el operador de perturbación $-dn_z\mathcal{E}$.

Determinando los elementos de matriz diagonales de n_z de acuerdo con las fórmulas obtenidas en el texto, se encuentra que en el caso *a* el desdoblamiento de los niveles viene determinado por la fórmula⁽²⁾

$$\Delta E_{M_J} = -\mathcal{E}dM_J\Omega/J(J+1).$$

(1) Véase el artículo: E. HILL, J. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 32, 250, 1928.

(2) Puede parecer que existe aquí una contradicción con la afirmación general (§ 76) acerca de la no existencia de un efecto Stark lineal. En realidad, claro está, no existe tal contradicción, ya que el efecto lineal está ligado en este caso con la doble degeneración de los niveles cuando $\Omega \neq 0$; la fórmula obtenida es por ello aplicable con tal que la energía del desdoblamiento por efecto Stark sea grande comparada con la energía de la llamada duplicación Λ (§ 88).

2. El mismo problema, pero para un término correspondiente al caso b (con $\Lambda \neq 0$).

Solución. Siguiendo el mismo método, encontramos:

$$\Delta E_{M_J} = -\mathcal{E}dM_J\Lambda \frac{J(J+1)-S(S+1)+K(K+1)}{2K(K+1)J(J+1)}.$$

3. El mismo problema para un término $^1\Sigma$.

Solución. Para $\Lambda = 0$ no existe efecto lineal y hay que acudir a la aproximación siguiente de la teoría de perturbaciones. Al sumar en la fórmula general (38.9), basta conservar únicamente los términos que corresponden a transiciones entre componentes de rotación del término electrónico dado (en los demás términos las diferencias de energías que aparecen en los denominadores son grandes). Se encuentra de esta manera

$$\Delta E_{M_K} = d^2\mathcal{E}^2 \left\{ \frac{|(KM_K|n_z|K-1, M_K)|^2}{E_K - E_{K-1}} + \frac{|(KM_K|n_z|K+1, M_K)|^2}{E_K - E_{K+1}} \right\},$$

donde $E_K = BK(K+1)$. Un cálculo sencillo conduce al resultado

$$\Delta E_{M_K} = \frac{d^2\mathcal{E}^2}{B} \frac{K(K+1)-3M_K^2}{2K(K+1)(2K-1)(2K+3)}.$$

§ 88. Duplicación Λ

La doble degeneración de los términos con $\Lambda \neq 0$ (§ 78) es, en realidad, aproximada. Se presenta tan sólo debido a que, conforme se hizo en toda la teoría que precede, se ha prescindido de la influencia de la rotación de la molécula sobre el estado electrónico (y también de aproximaciones de orden superior respecto de la interacción spin-órbita). Cuando se tiene en cuenta la interacción entre estados electrónicos y estados de rotación, los términos con $\Lambda \neq 0$ se desdoblan formando dos niveles vecinos. Este fenómeno se llama *duplicación Λ* (E. HILL, J. VAN VLECK y R. de L. KRONIG, 1928).

El estudio cuantitativo de este efecto lo iniciaremos, una vez más, con los términos singlete ($S = 0$). El cálculo de la energía de los niveles de rotación se efectuó (en el § 82) en la primera aproximación de la teoría de perturbaciones, determinando los elementos de matriz diagonales (valores medios) del operador

$$B(r)(\mathbf{K}-\mathbf{L})^2.$$

Para calcular las aproximaciones siguientes es necesario considerar los elementos de este operador no diagonales respecto de Λ . Los operadores \mathbf{K}^2 y \mathbf{L}^2 son diagonales respecto de Λ , de modo que es necesario considerar sólo el operador $-2B\mathbf{K}\cdot\mathbf{L}$.

El cálculo de los elementos de matriz de $\mathbf{K} \cdot \mathbf{L}$ se efectúa sin dificultad mediante la fórmula (29.12), en la que hay que hacer $\mathbf{A} = \mathbf{K}$, $\mathbf{B} = \mathbf{L}$; el papel de L , M lo representan K , M_K , y en vez de n debemos escribir n , Λ , donde n representa el conjunto de los números cuánticos (excluido Λ) que determinan el término electrónico. Dado que la matriz del vector conservativo \mathbf{K} es diagonal respecto de n , Λ y que la matriz del vector \mathbf{L} contiene elementos no diagonales tan sólo para las transiciones en las que Λ cambia en una unidad (cf. lo dicho en el § 87 acerca del vector arbitrario \mathbf{A}), encontramos, utilizando las fórmulas (87.4):

$$(n\Lambda KM_K | \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} | n', \Lambda - 1, KM_{K'}) = \frac{1}{2}(L_\xi + iL_\eta)_{n', \Lambda-1}^{n\Lambda} \sqrt{[(K+\Lambda)(K+1-\Lambda)]}. \quad (88.1)$$

No existen elementos de matriz correspondientes a una mayor variación de Λ .

La acción perturbadora de los elementos de matriz con $\Lambda \rightarrow \Lambda - 1$ puede manifestarse en la aparición de una diferencia de energías entre los estados con $\pm \Lambda$ tan sólo en la 2Λ -ésima aproximación de la teoría de perturbaciones. De acuerdo con esto, el efecto será proporcional a $B^{2\Lambda}$, es decir, a $(m/M)^{2\Lambda}$ (M es la masa del núcleo, m la masa del electrón). Para $\Lambda > 1$ esta cantidad es tan pequeña que carece en absoluto de interés. Así, pues, el efecto de la duplicación Λ es importante únicamente para los términos Π ($\Lambda = 1$), que consideraremos a continuación.

Para $\Lambda = 1$ hay que acudir a la aproximación siguiente. Las correcciones a los valores propios de la energía se pueden determinar mediante la fórmula general (38.9). En los denominadores de los términos de la suma que aparece en esta ecuación encontramos diferencias de energía de la forma $E_{n\Lambda K} - E_{n', \Lambda-1, K'}$. En estas diferencias los términos que contienen K se reducen entre sí, ya que para una distancia r dada entre núcleos la energía de rotación es exactamente la misma cantidad, $B(r)K(K+1)$, para todos los términos. Por ello la dependencia buscada del desdoblamiento ΔE con relación a K queda completamente determinada por los cuadrados de los elementos de matriz que aparecen en los numeradores. Entre ellos habrán cuadrados de los elementos para transiciones con cambio de Λ de 1 a 0 y de 0 a -1 ; unos y otros dan, según (88.1), la misma dependencia respecto de K , y encontramos así que el desdoblamiento del término $^1\Pi$ tiene la forma:

$$\Delta E = \text{constante} \times K(K+1), \quad (88.2)$$

expresión en la que (en orden de magnitud) $\text{const} \sim B^2/\varepsilon$, donde ε es del orden de magnitud de la diferencia entre términos electrónicos vecinos.

Pasemos a los términos con spin diferente de cero ($^2\Pi$ y $^3\Pi$; valores mayores de S no se encuentran en la práctica). Si el término corresponde al caso b , el desdoblamiento multiplete no se manifiesta, en general, en la duplicación Λ de los niveles de rotación, la cual, como antes, se determina mediante la fórmula (88.2).

En cambio, en el caso a la influencia del spin es, por lo contrario, fundamental.

Cada término electrónico se caracteriza ahora, además de por el número Λ , también por el número Ω . Si se substituye simplemente Λ por $-\Lambda$, cambia $\Omega = \Lambda + \Sigma$, de modo que obtenemos un término completamente distinto. Los estados con Λ , Ω y $-\Lambda$, $-\Omega$ son degenerados entre sí. La ruptura de esta degeneración puede ocurrir aquí no sólo debido al efecto antes considerado de la interacción del momento cinético orbital con la rotación de la molécula, sino también a causa de la interacción spin-órbita. Ello se debe a que la conservación de la proyección Ω del momento cinético total sobre el eje de la molécula es (en el caso de núcleos en reposo) una ley exacta de conservación y no puede quedar violada por la interacción spin-órbita; esta última puede, sin embargo, cambiar a la vez Λ y Σ (es decir, puede tener elementos de matriz no nulos para las correspondientes transiciones) de tal manera, que Ω se conserve invariable. Este efecto, de por sí o en combinación con la interacción órbita-rotación (que cambia Λ sin cambiar Σ), puede conducir a la duplicación Λ .

Consideremos primero los términos $^2\Pi$. Para el término $^2\Pi_{1/2}$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -\frac{1}{2}$, $\Omega = \frac{1}{2}$) el desdoblamiento se consigue al tener en cuenta a la vez las interacciones spin-órbita y órbita-rotación (cada una de ellas en primera aproximación). En efecto, la primera da la transición $\Lambda = 1$, $\Sigma = -\frac{1}{2} \rightarrow \Lambda = 0$, $\Sigma = \frac{1}{2}$, después de lo cual la segunda lleva el estado $\Lambda = 0$, $\Sigma = \frac{1}{2}$ al estado con $\Lambda = -1$, $\Sigma = \frac{1}{2}$, que difiere del de partida en el cambio de signo de Λ y Ω . Los elementos de matriz de la interacción spin-órbita no dependen del número cuántico de rotación J , y para la interacción órbita-rotación la dependencia respecto de dicho número viene dada por la fórmula (88.1), en la que hay que substituir (en el radicando) K y Λ por J y Ω . Obtenemos así para la duplicación Λ del término $^2\Pi_{1/2}$ la expresión

$$\Delta E_{1/2} = \text{constante} \times (J + \frac{1}{2}), \quad (88.3)$$

donde $\text{const} \sim AB/\epsilon$. Para el término $^2\Pi_{1/2}$, en cambio, la descomposición se produce tan sólo en las aproximaciones de orden superior, de modo que prácticamente $\Delta E_{3/2} = 0$.

Finalmente, consideremos los términos $^3\Pi$. En el término $^3\Pi_0$ ($\Lambda = 1$, $\Sigma = -1$) el desdoblamiento se consigue al tener en cuenta la interacción spin-órbita en segunda aproximación (debido a las transiciones $\Lambda = 1$, $\Sigma = -1 \rightarrow \Lambda = 0$, $\Sigma = 0 \rightarrow \Lambda = -1$, $\Sigma = 1$). Según esto, la duplicación Λ no depende en absoluto de J en este caso:

$$\Delta E_0 = \text{constante} \sim A^2/\epsilon. \quad (88.4)$$

donde $\text{const} \sim A^2/\epsilon$. Para el término $^3\Pi_1$ es $\Sigma = 0$, por lo que el spin no influye en modo alguno en el desdoblamiento y obtenemos así de nuevo una fórmula del tipo (88.2), con K substituido por J :

$$\Delta E_1 = \text{constante} \times J(J+1). \quad (88.5)$$

En cambio, para el término $^3\Pi_2$ son necesarias aproximaciones de orden más elevado, de forma que se puede considerar que $\Delta E_2 = 0$.

Uno de los niveles del doblete que resulta de la duplicación Λ es siempre positivo, y el otro negativo; de esto hablamos ya en el § 86. El estudio de las funciones de onda de la molécula permite establecer el orden en que se siguen los niveles positivos y negativos. Indicaremos aquí solamente los resultados de este estudio (¹). Según éstos, si para un cierto valor J el nivel positivo es más bajo que el negativo, en el doblete con $J+1$ el orden será el inverso — el nivel positivo será más alto que el negativo, y así sucesivamente; el orden de sucesión cambia alternativamente con los valores sucesivos del momento cinético total (nos referimos a términos del caso a ; en el caso b ocurre lo mismo respecto de los sucesivos valores del momento cinético K).

PROBLEMA

Determinar la duplicación Λ para un término $^1\Delta$.

Solución. El efecto aparece aquí en el cuarto orden de aproximación de la teoría de perturbaciones. Su dependencia respecto de K viene determinada por el producto de cuatro elementos de matriz (88.1) para las transiciones con los cambios de Λ : $2 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow -1$, $-1 \rightarrow -2$. Esto da

$$\Delta E = \text{constante} \times (K-1)K(K+1)(K+2),$$

donde $\text{const} \sim B^4/\epsilon^3$.

§ 89. La interacción de los átomos a grandes distancias

Consideremos dos átomos, en estados S , que se encuentran a gran distancia uno del otro (respecto de sus dimensiones) y determinemos su energía de interacción. Con otras palabras, se trata de determinar la forma de los términos electrónicos $U_n(r)$ cuando las distancias entre los núcleos son grandes.

Para resolver este problema aplicaremos la teoría de perturbaciones, considerando los dos átomos aislados como un sistema no perturbado y la energía potencial de su interacción eléctrica como operador de perturbación. Es sabido por la electrostática que la interacción eléctrica entre dos sistemas de cargas que se encuentran a gran distancia r una de otra se puede desarrollar en serie de potencias de $1/r$, correspondiendo los sucesivos términos de este desarrollo a la interacción de las cargas totales, de los momentos dipolar, cuadripolar, etc., de ambos sistemas. En los átomos neutros las cargas totales son iguales a cero. El desarrollo comienza entonces con la interacción dipolar-dipolar ($\sim 1/r^3$); a ella siguen los términos dipolar-cuadripolar

(¹) Se puede encontrar en el artículo de WIGNER y WITMER

$(\sim 1/r^4)$, cuadripolar-cuadripolar (y dipolar-octopolar) ($\sim 1/r^5$), etc.

En la primera aproximación de la teoría de perturbaciones, la energía de interacción de los átomos viene determinada como elemento de matriz diagonal del operador de perturbación calculado mediante las funciones de onda no perturbadas del sistema (expresadas como producto de funciones no perturbadas de los átomos)⁽¹⁾. Pero en los estados S los elementos de matriz diagonales, es decir, los valores medios de los momentos dipolar, cuadripolar, etc., son iguales a cero; esto se sigue por meras razones de simetría, sin más, dado que la distribución de cargas en un átomo en el estado S posee en promedio simetría esférica. Por ello, cada uno de los términos del desarrollo del operador de perturbación en potencias de $1/r$ da el valor cero en la primera aproximación de la teoría de perturbaciones⁽²⁾.

En la segunda aproximación basta limitar el operador de perturbación a la interacción dipolar, en tanto que es éste el término que más lentamente disminuye al aumentar r , es decir, basta tomar

$$V = [-\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 + 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{n})]/r^3, \quad (89.1)$$

(\mathbf{n} es el vector unitario correspondiente a la posición relativa de los dos átomos). Dado que los elementos de matriz no diagonales del momento dipolar son, en general, diferentes de cero, en la segunda aproximación de la teoría de perturbaciones obtenemos un resultado no nulo que, siendo cuadrático respecto de V , es proporcional a $1/r^6$. La corrección de segundo orden al más bajo valor propio es, conforme sabemos, siempre negativa (§ 38). Obtenemos así para la energía de interacción de los átomos que se encuentran en sus estados normales una expresión de la forma⁽³⁾:

$$U(r) = -\text{constante}/r^6, \quad (89.2)$$

donde const es una constante positiva (F. LONDON, 1928).

Así, pues, dos átomos en estados S normales que se encuentran a gran distancia uno de otro se atraen con una fuerza ($-\mathrm{d}U/\mathrm{d}r$) que es inversamente proporcional a la séptima potencia de la distancia. Las fuerzas de atracción entre átomos a grandes distancias se suelen llamar *fuerzas de van der Waals*. Estas fuerzas conducen a que

⁽¹⁾ Prescindimos aquí de los efectos de intercambio que disminuyen exponencialmente al aumentar la distancia (cf. pág. 73).

⁽²⁾ Esto no significa, claro está, que el valor medio de la energía de interacción de los átomos sea igual a cero exactamente. Esta energía disminuye con la distancia exponencialmente, es decir, más rápidamente que cualquier potencia finita de $1/r$, hecho que conduce a la anulación de cada uno de los términos del desarrollo. En rigor, de lo que se trata es de que el propio desarrollo del operador de perturbación en momentos multipolares se basa en la hipótesis de que las cargas de los dos átomos están separadas una de otra por una gran distancia r . En cambio, la distribución de densidad electrónica a que conduce la mecánica cuántica posee un valor no nulo (aunque exponencialmente pequeño) también a grandes distancias.

⁽³⁾ Para abreviar prescindimos aquí y en lo que sigue de un término constante en $U(r)$ que no nos interesa (el valor $U(\infty)$, que es igual a la suma de las energías de los dos átomos aislados).

aparezca una depresión también en las curvas de energía potencial de los términos electrónicos de los átomos que no forman una molécula estable. Estas depresiones, sin embargo, son muy poco pronunciadas (sus profundidades son del orden de las décimas o incluso de las centésimas de electrón-voltio), y están situadas a distancias varias veces mayores que la distancia entre átomos en las moléculas estables.

Si en el estado S se encuentra solamente uno de los átomos, para la energía de interacción se obtiene el mismo resultado (89.2), ya que para la anulación de la aproximación de primer orden basta que se anulen los momentos dipolar, cuadripolar, etc., de uno solo de los átomos. La constante en el numerador (89.2) depende ahora no sólo de los estados de ambos átomos, sino también de su orientación relativa, es decir, del valor Ω de la proyección del momento cinético sobre el eje que los une.

Pero si ambos átomos tienen momentos cinéticos orbitales y totales distintos de cero, la situación cambia. En lo que concierne al momento dipolar, su valor medio es igual a cero en cualquier estado del átomo (§ 75). El valor medio del momento cuadripolar (en los estados con $L \neq 0, J \neq 0, \frac{1}{2}$) es, en cambio, diferente de cero. Por ello el término cuadripolar-cuadripolar en el operador de perturbación da un resultado no nulo ya en primera aproximación, y encontramos así que la energía de interacción de los átomos disminuye, no según la sexta potencia de la distancia, sino según la potencia quinta:

$$U(r) = \text{constante} / r^5. \quad (89.3)$$

La constante puede ser aquí tanto positiva como negativa, es decir, puede tener lugar tanto una atracción como una repulsión. Como en el caso anterior, esta constante depende no solamente de la distancia entre los átomos, sino también del estado del sistema formado por uno y otro.

Un caso particular es el de la interacción de dos átomos idénticos que se encuentran en estados distintos. El sistema no perturbado (los dos átomos aislados) presenta ahora una degeneración adicional ligada con la posibilidad de permutar los estados entre los átomos.

De acuerdo con esto, la corrección de primer orden se determinará mediante la ecuación secular en la que intervienen no sólo los elementos diagonales, sino también los elementos de matriz no diagonales de la perturbación. Si los estados de los dos átomos tienen diferente paridad y momentos cinéticos L que difieren en ± 1 ó 0, sin ser ambos nulos (exigiéndose lo mismo de J), los elementos de matriz no diagonales del momento dipolar para las transiciones entre estos estados son, en general, diferentes de cero. El efecto de primer orden se obtiene, por consiguiente, ya a partir del término dipolar del operador de perturbación.

De esta manera la energía de interacción de los átomos será en este caso proporcional a $1/r^3$:

$$U(r) = \text{constante}/r^3; \quad (89.4)$$

la constante puede tener ambos signos.

Sin embargo, de ordinario tiene interés la interacción de los átomos promediada respecto de todos los estados posibles del sistema (para estados dados de los átomos), incluidas todas las orientaciones posibles de los momentos cinéticos de aquéllos⁽¹⁾.

Como resultado de este promedio todos los efectos lineales respecto de los momentos dipolar y cuadripolar de cada uno de los átomos (es decir, todos los efectos de primera aproximación de la teoría de perturbaciones) se anulan. Por ello las fuerzas de interacción promedias entre los átomos, a gran distancia uno de otro, siguen en todos los casos la ley (89.2)⁽²⁾.

PROBLEMA

Para dos átomos idénticos que se encuentran en estados S , obtener una fórmula que determine las fuerzas de van der Waals a partir de los elementos de matriz de sus momentos dipolares.

Solución. La respuesta se obtiene aplicando la fórmula general de la teoría de perturbaciones (38.9) al operador (89.1). Dada la isotropía de los átomos en un estado S , es desde luego evidente que, al sumar respecto de todos los estados intermedios, los cuadrados de los elementos de matriz de las tres componentes de cada uno de los vectores \mathbf{d}_1 y \mathbf{d}_2 dan la misma contribución, y que los términos que contienen el producto de componentes diferentes se anulan. El resultado que se obtiene es

$$U(r) = -\frac{6}{r^6} \sum_{n,n'} \frac{(d_z)_{0n}^2 (d_z)_{0n'}^2}{2E_0 - E_n - E_{n'}},$$

donde E_0 , E_n son los valores no perturbados de la energía de los estados fundamental y excitados del átomo. Dado que, por hipótesis, en el estado fundamental es $L = 0$, los elementos de matriz $(d_z)_{0n}$ son diferentes de cero tan sólo para las transiciones a estados P ($L = 1$)⁽³⁾. Mediante las fórmulas (29.7), escribiremos $U(r)$ en la forma definitiva:

$$U(r) = -\frac{2}{3r^6} \sum_{n,n'} \frac{(d_{n1}^{00})^2 (d_{n'1}^{00})^2}{2E_0 - E_{n1} - E_{n'1}},$$

(1) A este promedio corresponde, por ejemplo, el problema de determinar la interacción de los átomos en un gas.

(2) Esta ley, obtenida basándonos en la teoría no relativista, es válida tan sólo en tanto se pueda prescindir de los efectos de retardo de las interacciones electromagnéticas. Para ello la distancia r entre átomos debe ser pequeña respecto de c/ω_{on} , donde ω_{on} es la frecuencia de las transiciones entre los estados fundamental y excitados del átomo.

(3) El spin de los átomos nada tiene que ver con el problema considerado.

donde en los índices matriciales nL el segundo número da el valor L y el primero representa el conjunto de los restantes números cuánticos que determinan el nivel de energía ⁽¹⁾.

§ 90. Predisociación

La hipótesis fundamental de la teoría de las moléculas diatómicas expuesta en este capítulo consiste en admitir que la función de onda de la molécula se descompone en el producto de la función de onda electrónica (que depende de la distancia entre los núcleos como parámetro) y la función de onda del movimiento de los núcleos. Esta hipótesis es equivalente a prescindir en el hamiltoniano exacto de la molécula de algunos términos pequeños que corresponden a la interacción del movimiento nuclear con el de los electrones.

Tener en cuenta estos términos al aplicar la teoría de perturbaciones conduce a la aparición de transiciones entre diferentes estados electrónicos ⁽²⁾. Físicamente son particularmente importantes las transiciones entre estados uno por lo menos de los cuales pertenece al espectro continuo.

En la fig. 30 se representan las curvas de la energía potencial para dos términos electrónicos ⁽³⁾. La energía E' (línea de puntos inferior en la fig. 30) es la energía de un cierto nivel de vibración de la molécula estable en el estado electrónico 2. En el estado 1, esta energía va a parar al dominio del espectro continuo. Con otras palabras, al pasar del estado 2 al estado 1 tiene lugar una desintegración espontánea de la molécula; este fenómeno se llama *predisociación* ⁽⁴⁾. Como resultado de la predisociación, un estado del espectro discreto que corresponde a la curva 2 posee, en realidad, una vida de duración finita. Esto significa que el nivel discreto de energía « se difumina », es decir, adquiere una cierta anchura (véase el final del § 44).

En cambio, si la energía total E se encuentra en ambos estados por encima del límite de disociación (recta de puntos superior en la fig. 30), la transición de un estado a otro corresponde a la llamada *colisión de segunda especie*. Así, la transición $1 \rightarrow 2$ representa el choque de dos átomos como resultado del cual éstos pasan a estados excitados y se separan con menor energía cinética (para $r \rightarrow \infty$ la curva 1 pasa por debajo de la curva 2; la diferencia $U_2(\infty) - U_1(\infty)$ es la energía de excitación de los átomos).

⁽¹⁾ El cálculo da para el coeficiente en $U = -Ar^{-6}$ (todas las cantidades se expresan en unidades atómicas) los siguientes valores: para dos átomos de hidrógeno, $A = 6,5$; para átomos de helio, $A = 1,6$.

⁽²⁾ Y también al desdoblamiento de los niveles, a la duplicación Λ (§ 88).

⁽³⁾ Rigurosamente hablando, estas curvas deben representar la energía potencial efectiva U_J en los estados de rotación dados de la molécula.

⁽⁴⁾ La curva 1 puede también no presentar un mínimo, lo que ocurre si corresponde a fuerzas entre los átomos puramente repulsivas.

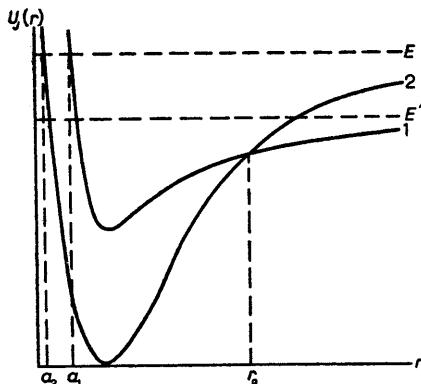


FIG. 30

Dado el gran valor de la masa de los núcleos, su movimiento es cuasiclásico. El problema de determinar la probabilidad de las transiciones consideradas corresponde por ello a la categoría de problemas de los que se habló en el § 52. A la luz de las consideraciones generales expuestas allí podemos afirmar que el papel determinante para la probabilidad de transición lo representará el punto en que la transición se pueda efectuar de manera clásica⁽¹⁾. Dado que la energía total del sistema de los dos átomos (de la molécula) se conserva en la transición dada, la condición de que sea «clásicamente realizable» exige la igualdad de las energías potenciales efectivas $U_{J_1}(r) = U_{J_2}(r)$. Teniendo en cuenta que también el momento cinético total de la molécula se conserva, la energía centrífuga es la misma en ambos estados y, por lo tanto, la condición que acabamos de escribir se reduce a la igualdad de las energías potenciales:

$$U_1(r) = U_2(r), \quad (90.1)$$

igualdad que no contiene el valor del momento cinético.

Si la ecuación (90.1) no tiene raíces reales en la región clásicamente accesible (región donde $E > U_{J_1}, U_{J_2}$), la probabilidad de la transición es, según el § 52, exponencialmente pequeña⁽²⁾. Las transiciones ocurrirán con una probabilidad apreciable tan sólo si las curvas de energía potencial se cortan en dicha región (como se representa en la fig. 30). En tal caso el exponente en la fórmula (52.1) se anula (de modo que esta fórmula, claro está, es inaplicable), y en consecuencia la

(1) O el punto $r = 0$, en el que la energía potencial se hace infinita.

(2) Una situación singular debe presentarse en el caso de una transición en la que toma parte un término molecular que puede formarse a partir de dos pares distintos de estados atómicos (véase el final del § 85), es decir, cuando la curva de la energía potencial en cierto modo se desdobra formando dos ramas, en la dirección de las distancias crecientes. En esta situación la probabilidad de la transición debe crecer considerablemente; este problema no se ha considerado todavía en la literatura física.

probabilidad de transición viene determinada por una expresión no exponencial (que se obtendrá más adelante). La condición (90.1) puede interpretarse de modo intuitivo de la siguiente manera. Para una igual energía potencial (y total), son también iguales los impulsos. Por consiguiente, en vez de (90.1) se puede escribir:

$$r_1 = r_2, \quad p_1 = p_2, \quad (90.2)$$

donde p es el impulso del movimiento radial relativo de los núcleos y los índices 1 y 2 se refieren a los dos estados electrónicos. Podemos así decir que, en el momento de la transición, la distancia mutua y el impulso de los núcleos se conserva invariable (principio de *Franck-Condon*). Físicamente, ello se debe al hecho de que las velocidades electrónicas son grandes comparadas con las nucleares y así «durante la transición electrónica» los núcleos no consiguen cambiar apreciablemente ni su posición ni su velocidad.

No es difícil establecer las reglas de selección para las transiciones consideradas. Ante todo, se cumplen dos reglas exactas evidentes. En la transición no deben cambiar ni el momento cinético total J ni el signo del término (su carácter positivo o negativo, véase § 86). Esto se sigue, sin más, del hecho de que la conservación del momento cinético total y la conservación del carácter de la función de onda respecto de la inversión del sistema de coordenadas son leyes exactas para cualquier sistema (aislado) de partículas.

Además, con gran precisión se cumple la regla que prohíbe (en una molécula formada por átomos idénticos) las transiciones entre estados de diferente paridad. En efecto, la paridad de un estado viene únicamente determinada por el spin nuclear y el signo del término. Pero la conservación del signo del término es una ley exacta y el spin nuclear se conserva dentro de límites muy próximos debido al carácter débil de su interacción con los electrones.

La condición de que exista un punto de intersección de las curvas de energía potencial significa que los términos deben poseer distinta simetría (véase § 79). Consideremos las transiciones que aparecen ya en la primera aproximación de la teoría de perturbaciones (la probabilidad de las transiciones asociadas a las aproximaciones de orden superior es relativamente pequeña). Observemos primero que los términos que en el hamiltoniano conducen a las transiciones consideradas son precisamente los que determinan la duplicación Λ de los niveles. Entre ellos se tienen, ante todo, los términos que corresponden a la interacción spin-órbita. Estos términos son el producto de dos vectores axiles, de los cuales uno tiene carácter espinorial (es decir, está formado por los operadores de spin de los electrones), y el otro es un vector de coordenadas; sin embargo, hay que subrayar que estos vectores en modo alguno se reducen simplemente a los vectores \hat{S} y \hat{L} . Poseen por ello elementos de matriz no nulos para transiciones en las que S y Λ cambian en 0, ± 1 .

Hay que prescindir del caso en que se tiene simultáneamente $\Delta S = \Delta \Lambda = 0$ (con $\Lambda \neq 0$), dado que entonces la simetría del término no cambiaría en la transición. La transición entre dos términos Σ es posible si uno de ellos es un término Σ^+ , y el otro, un término Σ^- (un vector axial tiene elementos de matriz únicamente para transiciones entre Σ^+ y Σ^- , véase § 87).

El término en el hamiltoniano que corresponde a la interacción entre la rotación de la molécula y el momento cinético orbital es proporcional a $\hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$. Sus elementos de matriz son diferentes de cero para las transiciones con $\Delta \Lambda = \pm 1$ sin cambio del spin (en cambio, se tienen elementos de matriz con $\Delta \Lambda = 0$ tan sólo para la componente ζ de un vector, es decir, para L_ζ ; pero L_ζ es diagonal respecto de los estados electrónicos).

Además de los términos considerados, existe todavía una perturbación ligada con el hecho de que el operador de energía cinética de los núcleos (el de derivación respecto de las coordenadas de los mismos) actúa no solamente sobre la función de onda de los núcleos, sino también sobre la de los electrones, que depende de r como parámetro.

Los correspondientes términos en el hamiltoniano tienen la misma simetría que en el hamiltoniano no perturbado. Por lo tanto, pueden conducir solamente a transiciones entre términos electrónicos de igual simetría, transiciones cuya probabilidad es despreciable debido a que los términos no se cortan.

Pasemos al cálculo de la probabilidad de transición. Para concretar, consideraremos una colisión de segunda especie. Según la fórmula general (43.1), la probabilidad buscada viene determinada por la expresión

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \chi_{\text{nuc},2}^* V(r) \chi_{\text{nuc},1} dr \right|^2, \quad (90.3)$$

donde $\chi_{\text{nuc}} = r\psi_{\text{nuc}}$ (ψ_{nuc} es la función de onda del movimiento radial de los núcleos), y $V(r)$ es la energía de perturbación (como magnitud v en (43.1), elegimos la energía E e integramos respecto de ella). La función de onda final $\chi_{\text{nuc},2}$ debe normalizarse respecto de la función δ de la energía. La función cuasiclásica (47.4a), normalizada de esta manera, tiene la forma:

$$\chi_{\text{nuc},2} = \sqrt{\frac{2}{\pi\hbar v_2}} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{a_*}^r p_2 dr - \frac{1}{4}\pi \right\}. \quad (90.4)$$

(el factor de normalización se determina mediante la regla indicada al final del § 21). La función de onda del estado inicial la escribiremos, en cambio, en la forma:

$$\chi_{\text{nuc},1} = \frac{2}{\sqrt{v_1}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 dr - \frac{1}{4} \pi \right). \quad (90.5)$$

Ésta se ha normalizado de manera que la densidad de corriente sea igual a la unidad en cada una de las ondas móviles en las que se descompone la onda estacionaria (90.5); v_1 y v_2 son las velocidades del movimiento relativo radial de los núcleos. Substituyendo estas funciones en (90.3), se obtiene la probabilidad de transición sin dimensiones, w . Podemos considerar w como probabilidad de transición para un doble paso de los núcleos por el punto $r = r_0$ (punto de intersección de los niveles); hay que tener en cuenta que la función de onda (90.5) corresponde, en cierto sentido, a un doble paso por este punto, ya que contiene tanto la onda incidente como la onda reflejada.

El elemento de matriz de $V(r)$, calculado mediante las funciones (90.4-5), presenta en el integrando un producto de cosenos que se puede desarrollar en cosenos de la suma y de la diferencia de los argumentos. Al integrar en torno del punto $r = r_0$ de intersección de los términos, sólo cuenta el segundo coseno, de modo que se obtiene:

$$w = \frac{4}{\hbar^2} \left| \int \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 dr - \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^r p_2 dr \right] \frac{V(r) dr}{\sqrt{(v_1 v_2)}} \right|^2.$$

La integral converge rápidamente al alejarnos del punto de intersección. Por ello cabe desarrollar el argumento del coseno en potencias de $\xi = r - r_0$ y efectuar la integración respecto de ξ entre los límites $-\infty$ y $+\infty$ (substituyendo al mismo tiempo el coeficiente lentamente variable del coseno por su valor para $r = r_0$). Teniendo en cuenta que en el punto de intersección es $p_1 = p_2$, encontramos:

$$\int_{a_1}^r p_1 dr - \int_{a_2}^r p_2 dr \cong S_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{dp_1}{dr_0} - \frac{dp_2}{dr_0} \right) \xi^2,$$

donde S_0 es el valor de la diferencia de las integrales en el punto $r = r_0$. La derivada del impulso se puede expresar en función de la fuerza $F = -dU/dr$; derivando la

igualdad $\frac{p_1^2}{2\mu} + U_1 = \frac{p_2^2}{2\mu} + U_2$ (μ es la masa reducida de los núcleos), se obtiene:

$$dp_1/dr - v_2 dp_2/dr = F_1 - F_2.$$

De esta manera,

$$\int_{a_1}^r p_1 dr - \int_{a_2}^r p_2 dr \cong S_0 + \frac{F_1 - F_2}{2v} \xi^2,$$

(v es el valor común de v_1 y v_2 en el punto de intersección). La integración se efectúa mediante la conocida fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cos(\alpha + \beta \xi^2) d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \cos(\alpha + \frac{1}{4}\pi),$$

y obtenemos en definitiva:

$$w = \frac{8\pi V^2}{\hbar v |F_2 - F_1|} \cos^2\left(\frac{S_0}{\hbar} + \frac{1}{4}\pi\right). \quad (90.6)$$

La cantidad S_0/\hbar es grande y varía rápidamente al cambiar la energía E . Por ello, al promediar, incluso en un intervalo no muy grande de energías, se puede substituir el cuadrado del coseno por su valor medio. Se obtiene así la fórmula

$$w = 4\pi V^2 / \hbar v |F_2 - F_1| \quad (90.7)$$

(L. LANDAU, 1932). Todas las cantidades que aparecen en el segundo miembro de la igualdad se toman en el punto de intersección de las curvas de la energía potencial.

Al aplicar estas consideraciones a la predisociación, nos interesa la probabilidad de desintegración de la molécula por unidad de tiempo. En su movimiento de vibración, los núcleos pasan $2\omega/2\pi$ veces, por unidad de tiempo, por el punto $r = r_0$ (ω es la pulsación de las vibraciones). La probabilidad buscada de predisociación se obtiene, por ello, multiplicando w (probabilidad de un doble paso) por $\omega/2\pi$, es decir, es igual a:

$$2V^2\omega / \hbar v |F_2 - F_1|. \quad (90.8)$$

Acerca de todos estos cálculos es necesario hacer la siguiente observación. Al hablar de intersección de los términos nos referímos a los valores propios del hamiltoniano «no perturbado» \hat{H}_0 del movimiento electrónico en la molécula, hamiltoniano en el que no se han tenido en cuenta los términos \hat{V} que conducen a las transiciones consideradas. Pero si incluimos estos términos en el hamiltoniano, será imposible que los términos se corten y las curvas se separan un poco (conforme representa la fig. 31). Esto se sigue de los resultados del § 79, considerados desde un punto de vista un tanto distinto.

Sean $U_{J1}(r)$ y $U_{J2}(r)$ dos valores propios del operador \hat{H}_0 (en el que r se considera como un parámetro). En un dominio próximo al punto r_0 de intersección de las curvas $U_{J1}(r)$ y $U_{J2}(r)$, para determinar los valores propios $U(r)$ del operador perturbado $\hat{H}_0 + \hat{V}$ hay que utilizar el método expuesto en el § 79, con lo que se obtiene la fórmula

$$U(r) = \frac{1}{2}(U_{J_1} + U_{J_2} + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{[\frac{1}{4}(U_{J_1} - U_{J_2} + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2]}; \quad (90.9)$$

(los elementos de matriz V_{11} , V_{22} , V_{12} , como los propios U_{J_1} , U_{J_2} , son funciones de r). El intervalo entre dos niveles es ahora igual a:

$$\Delta U = \sqrt{[(U_{J_1} - U_{J_2} + V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2]}. \quad (90.10)$$

Vemos así que si existen transiciones entre ambos estados (el elemento de matriz V_{12} es diferente de cero), los niveles dejan de cortarse. La distancia mínima entre las curvas será ahora igual a:

$$\Delta = 2|V_{12}|.$$

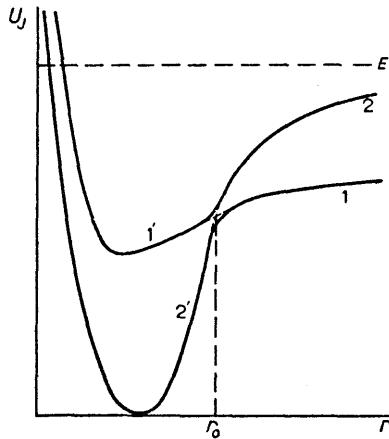


FIG. 31

Las fórmulas obtenidas antes para la probabilidad de transición son aplicables solamente en tanto que la «divergencia» de las curvas sea suficientemente pequeña. Pero si ésta llega a ser considerable, la probabilidad de transición no se puede calcular mediante la teoría ordinaria de perturbaciones.

Para investigar esta cuestión aplicaremos el siguiente método (C. ZENER, 1932). Sean ψ_1 , ψ_2 las funciones de onda de los estados electrónicos que corresponden a los términos «no perturbados» U_{J_1} y U_{J_2} , es decir, estas funciones son soluciones de las ecuaciones

$$\hat{H}_0\psi_1 = U_{J_1}\psi_1, \quad \hat{H}_0\psi_2 = U_{J_2}\psi_2.$$

Para la solución de la ecuación de onda perturbada

$$i\hbar \partial\Psi/\partial t = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi$$

buscaremos una expresión de la forma:

$$\Psi = b_1(t)\psi_1 + b_2(t)\psi_2. \quad (90.11)$$

Substituyéndola en la ecuación de onda, multiplicando ésta primero por ψ_1 y luego por ψ_2 e integrando, obtenemos dos ecuaciones para las funciones $b_1(t)$ y $b_2(t)$:

$$i\hbar db_1/dt = U_{J_1}b_1 + Vb_2, \quad i\hbar db_2/dt = U_{J_2}b_2 + Vb_1; \quad (90.12)$$

(hemos incluido V_{11} , V_{22} en U_{J_1} , U_{J_2} , y V_{12} se ha representado simplemente por $V(r)$, en correspondencia con las notaciones de las fórmulas anteriores). El movimiento de los núcleos lo consideramos en la aproximación cuasiclásica; de acuerdo con esto, las variables r y t están ligadas entre sí por la relación $dr/dt = v$, donde v es la velocidad clásica de los núcleos.

Cerca del punto r_0 de intersección de las curvas $U_{J_1}(r)$ y $U_{J_2}(r)$ (representadas por puntos en la fig. 31) se puede desarrollar U_{J_1} y U_{J_2} en serie de potencias de $\xi = r - r_0$, escribiendo

$$U_{J_1} = U_J - F_{J_1}\xi, \quad U_{J_2} = U_J - F_{J_2}\xi, \quad (90.13)$$

donde U_J es el valor común de U_{J_1} y U_{J_2} en el punto $r = r_0$ y hemos introducido la notación $F_J = -(\partial U_J / \partial r)_{r_0}$. Introduciendo también en vez de las cantidades b_1 , b_2 nuevas incógnitas a_1 , a_2 de acuerdo con

$$b_1 = a_1 e^{-(i/\hbar)U_J t}, \quad b_2 = a_2 e^{-(i/\hbar)U_J t}, \quad (90.14)$$

y substituyendo la derivación respecto de t por la derivación respecto de ξ ($d/dt = v d/d\xi$), obtenemos las ecuaciones (90.12) en la forma:

$$i\hbar v da_1/d\xi = -F_{J_1}\xi a_1 + Va_2, \quad i\hbar v da_2/d\xi = -F_{J_2}\xi a_2 + Va_1, \quad (90.15)$$

(para v y V basta tomar, con precisión suficiente, sus valores en el punto de intersección).

Si se resuelven las ecuaciones (90.15) con las condiciones de contorno $a_1 = 1$, $a_2 = 0$ para $\xi \rightarrow +\infty$, $|a_1(-\infty)|^2$ determina la probabilidad de que al pasar los núcleos por el punto $\xi = 0$ la molécula permanezca en el estado electrónico ψ_1 , lo que significa pasar de la curva 12' a la curva 21' (véase fig. 31). Análogamente, $|a_2(-\infty)|^2 = 1 - |a_1(-\infty)|^2$ es la probabilidad de la transición al estado electrónico ψ_2 , es decir, la probabilidad de que la molécula permanezca sobre la curva 12'. En cambio, el paso de la curva 1 a la curva 2 (para $\xi \rightarrow +\infty$) mediante el doble paso por el punto de intersección se puede efectuar de dos maneras: o bien mediante $1 \rightarrow 1' \rightarrow 2$ (al acercarse los núcleos tiene lugar el paso de la curva 12' a la curva 21', y al separarse los mismos la molécula permanece sobre la curva 21'), o bien mediante $1 \rightarrow 2' \rightarrow 2$. Por ello la probabilidad buscada de dicha transición es

$$w = 2|a_1(-\infty)|^2\{1 - |a_1(-\infty)|^2\}.$$

No nos detendremos aquí a exponer la marcha de la resolución de las ecuaciones (90.15) (se reducen a una ecuación de segundo orden que se puede resolver siguiendo

el método de Laplace) y únicamente daremos el resultado final ⁽¹⁾:

$$|a_1(-\infty)|^2 = e^{-2\pi V^2/\hbar v|F_s - F_1|}$$

(la diferencia $F_{J_2} - F_{J_1}$ se substituye por la diferencia $F_2 - F_1$, igual a ella). De esta manera

$$w = 2e^{-2\pi V^2/\hbar v|F_s - F_1|} \{1 - e^{-2\pi V^2/\hbar v|F_s - F_1|}\}. \quad (90.16)$$

Vemos así que la probabilidad de la transición considerada es pequeña en ambos casos límite — para valores suficientemente pequeños y para valores suficientemente grandes de V . Para $V^2 \ll \hbar v|F_2 - F_1|$, la fórmula (90.16) se reduce a la (90.7).

Finalmente, consideremos el fenómeno de las llamadas *perturbaciones* en el espectro de las moléculas diatómicas, fenómeno emparentado con el de la predisociación. Si dos niveles moleculares discretos E_1 y E_2 , que corresponden a dos términos electrónicos que se cortan, son próximos entre sí, la posibilidad de la transición entre ambos estados electrónicos conduce a un desplazamiento de los niveles. Según la fórmula general de la teoría de perturbaciones (79.4), para los niveles desplazados tenemos la expresión

$$\frac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2)^2 + |V_{12,\text{nuc}}|^2}, \quad (90.17)$$

donde $V_{12,\text{nuc}}$ es el elemento de matriz de la perturbación para la transición entre los estados moleculares 1 y 2 (los elementos de matriz $V_{11,\text{nuc}}$ y $V_{22,\text{nuc}}$, en cambio, deben incluirse, evidentemente, en E_1 y E_2). Esta fórmula nos hace ver que ambos niveles se ramifican, desplazándose en sentidos opuestos (el mayor nivel aumenta, el menor, disminuye). El valor del desplazamiento es tanto mayor cuanto menor es la diferencia $|E_1 - E_2|$.

El elemento de matriz $V_{12,\text{nuc}}$ se calcula exactamente de la misma manera como se determinó antes la probabilidad de una colisión de segunda especie. La diferencia consiste tan sólo en que las funciones de onda $\chi_{\text{nuc},1}$ y $\chi_{\text{nuc},2}$ corresponden al espectro discreto y deben normalizarse, por consiguiente, a la unidad. Según (48.3), tenemos para estas funciones:

$$\chi_{\text{nuc},1} = \sqrt{\frac{2\omega_1}{\pi v_1}} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^r p_1 dr - \frac{1}{4}\pi \right\},$$

$$\chi_{\text{nuc},2} = \sqrt{\frac{2\omega_2}{\pi v_2}} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^r p_2 dr - \frac{1}{4}\pi \right\}.$$

⁽¹⁾ Véase C. ZENER, Proc. Roy. Soc. A 137, 696, 1932.

La comparación con las fórmulas (90.3-5) prueba que el elemento de matriz ahora considerado, $V_{12,\text{nuc}}$, está ligado con la probabilidad w de la transición en un doble paso por el punto de intersección por la relación

$$|V_{12,\text{nuc}}|^2 = w(\hbar\omega_1/2\pi)(\hbar\omega_2/2\pi). \quad (90.18)$$

PROBLEMAS

- Determinar la sección eficaz total de las colisiones de segunda especie en función de la energía cinética E de los átomos que chocan y para transiciones ligadas con la interacción spin-órbita.

Solución. Teniendo en cuenta el carácter cuasiclásico del movimiento de los núcleos, es posible introducir el concepto de «parámetro de impacto» ϱ (es decir, el de distancia a que pasarían los núcleos uno de otro si no existiera interacción entre ellos) y determinar la sección eficaz $d\sigma$ como producto del «área de impacto» $2\pi\varrho d\varrho$ por la probabilidad de la transición $w(\varrho)$ correspondiente a una colisión ⁽¹⁾. La sección eficaz total σ resulta integrando respecto de ϱ .

Para la interacción spin-órbita, el elemento de matriz $V(r)$ no depende del momento cinético M de los átomos que chocan. Escribamos la velocidad v en el punto $r = r_0$ de intersección de las curvas en la forma:

$$v = \sqrt{[(2/\mu)(E - U - M^2/2\mu r_0^2)]} = \sqrt{[(2/\mu)(E - U - \rho^2 E/r_0^2)]}.$$

U es aquí el valor común de U_1 y U_2 en el punto de intersección, μ es la masa reducida de los átomos y el momento cinético $M = \mu\varrho v_\infty$ (v_∞ es la velocidad relativa de los átomos en el infinito). El origen de energías lo elegiremos de manera que la energía de interacción de los átomos en el estado inicial sea igual a cero en el infinito; entonces $E = \mu v_\infty^2/2$. Substituyendo en (90.7) encontramos:

$$d\sigma = 2\pi\rho d\rho \cdot w = \frac{8\pi^2 V^2}{\hbar |F_2 - F_1|} \frac{\rho d\rho}{\sqrt{[2(E - U - \rho^2 E/r_0^2)/\mu]}}.$$

La integración respecto de ϱ hay que efectuarla entre los límites cero y el valor de ϱ para el cual la velocidad v es nula. Como resultado se obtiene:

$$\sigma = \frac{4\sqrt{(2\mu)\pi^2 V^2 r_0^2}}{\hbar |F_2 - F_1|} \frac{\sqrt{(E - U)}}{E}.$$

- El mismo problema para las transiciones ligadas con la interacción de la rotación de la molécula con el momento cinético orbital.

Solución. El elemento de matriz V tiene la forma $V(r) = MD/\mu r^2$, donde $D(r)$ es el elemento de matriz del momento cinético orbital de los electrones. Siguiendo el mismo método que en el problema 1, obtenemos:

$$\sigma = \frac{16\sqrt{2\pi^2 D^2}}{3\hbar\sqrt{\mu}|F_2 - F_1|} \frac{(E - U)^{3/2}}{E}.$$

⁽¹⁾ Cf. tomo I, *Mecánica*, § 18.

3. Determinar la probabilidad de transición para energías E próximas al valor U_J de la energía potencial en el punto de intersección.

Solución. Para valores pequeños de $E - U_J$ la fórmula (90.7) no es aplicable, ya que es imposible considerar constante la velocidad de los núcleos v cerca del punto de intersección y, por ello, es asimismo imposible sacarla fuera de la integral, como se hizo al deducir (90.7).

Cerca del punto de intersección substituiremos las curvas de U_{J_1} , U_{J_2} por las rectas (90.13). Las funciones de onda $\chi_{\text{nuc}1}$ y $\chi_{\text{nuc}2}$ coinciden en esta región con las funciones de onda del movimiento unidimensional en un campo uniforme (§ 24). El cálculo se efectúa de manera fácil mediante las funciones de onda en la representación de impulsos. La función de onda normalizada respecto de la función σ de la energía tiene la forma (véase el problema del § 24):

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\hbar|F_{J_2}|)}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J_2}}[(E - U_J)p - p^3/6\mu]\right\},$$

y la función normalizada a la densidad de corriente unidad en las ondas incidente y reflejada se obtiene multiplicando por $\sqrt{2\pi\hbar}$:

$$a_1 = \frac{1}{\sqrt{|F_{J_1}|}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar F_{J_1}}[(E - U_J)p - p^3/6\mu]\right\}.$$

Al integrar, la energía de perturbación V (el elemento de matriz) se puede de nuevo sacar fuera de la integral substituyéndola por su valor en el punto de intersección:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V \int_{-\infty}^{\infty} a_1 a_2^* dp \right|^2.$$

Se obtiene así:

$$w = \frac{4\pi V^2 (2\mu)^{2/3}}{\hbar^{4/3} (F_{J_1} F_{J_2})^{1/3} (F_{J_2} - F_{J_1})^{2/3}} \Phi^2 \left[-(E - U_J) \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{F_{J_2}} - \frac{1}{F_{J_1}} \right)^{2/3} \right],$$

donde $\Phi(\xi)$ es la función de Airy (véase § b de los apéndices matemáticos). Para grandes valores de $E - U_J$ esta fórmula pasa a ser la (90.7).

CAPÍTULO XII

TEORÍA DE LA SIMETRÍA

§ 91. Transformaciones de simetría

La clasificación de los términos de una molécula poliatómica está ligada de manera esencial, como en el caso de la molécula diatómica, con su simetría. Por ello comenzaremos con un estudio de los tipos de simetría que puede presentar una molécula.

La simetría de un cuerpo viene determinada por el conjunto de aquellas transformaciones que llevan al cuerpo a coincidir consigo mismo; estas transformaciones se llaman *transformaciones de simetría*. Cada una de las posibles transformaciones de simetría se puede representar como combinación de una o algunas transformaciones pertenecientes a tres tipos fundamentales. Estos tipos esencialmente distintos, son: la *rotación* del cuerpo en torno de un cierto eje y de ángulo determinado, la *reflexión* en un cierto plano y la *translación* del cuerpo en cierta dirección a una cierta distancia. De ellos, únicamente pueden presentar el último tipo de simetría los cuerpos de extensión infinita (red cristalina), evidentemente. En cambio, un cuerpo de dimensiones finitas (en particular, una molécula), puede ser simétrico tan sólo respecto de las rotaciones y las reflexiones.

Si un cuerpo pasa a coincidir consigo mismo en una rotación en torno de un cierto eje y de amplitud $2\pi/n$, este eje se llama *eje de simetría n-aria*. El número n puede tomar cualquier valor entero: $n = 2, 3, \dots$; el valor $n = 1$ corresponde a una rotación de ángulo 2π o, lo que es lo mismo, de ángulo nulo, es decir, corresponde a la transformación idéntica. La operación definida por la rotación en torno del eje dado de ángulo $2\pi/n$ la representaremos simbólicamente por C_n . Repitiendo esta operación dos, tres, ... veces, obtenemos rotaciones de ángulos $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$, ..., que hacen coincidir el cuerpo consigo mismo; estas rotaciones se pueden representar en la forma C_n^2 , C_n^3 , ... Es evidente que si n es un múltiplo de p , se tendrá

$$C_n^p = C_{n/p}. \quad (91.1)$$

En particular, aplicando la rotación n veces, volvemos a la posición de partida, es decir, aplicamos la *transformación idéntica*; esta última se suele designar por E , o sea, se puede escribir:

$$C_n^n = E. \quad (91.2)$$

Si el cuerpo pasa a coincidir consigo mismo en una reflexión en un cierto plano, este plano se llama *plano de simetría*. La operación de reflexión en un plano la designaremos con el símbolo σ . Es evidente que la doble reflexión en un plano es la transformación idéntica:

$$\sigma^2 = E. \quad (91.3)$$

La aplicación simultánea de ambas transformaciones — rotación y reflexión — conduce a lo que se llama un *eje de giro reflejado*. Un cuerpo presenta un eje n -ario de giro reflejado si pasa a coincidir consigo mismo en una rotación en torno de este eje de ángulo $2\pi/n$ seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje (fig. 32). Es fácil comprender que ésta es una nueva forma de simetría tan sólo cuando n es un número par. En efecto, si n es un número impar, aplicar n veces el giro reflejado equivaldrá, simplemente, a la reflexión en un plano perpendicular al eje (ya que el ángulo de rotación será igual a 2π y un número impar de reflexiones en un mismo plano es una simple reflexión). Repitiendo esta transformación todavía n veces, llegamos al resultado de que un eje de giro reflejado se reduce a la existencia simultánea de un eje de simetría n -ario y de un plano de simetría perpendicular al mismo independientes. Si, en cambio, n es un número par, aplicar n veces la transformación reflexión-rotación vuelve el cuerpo a su posición inicial.

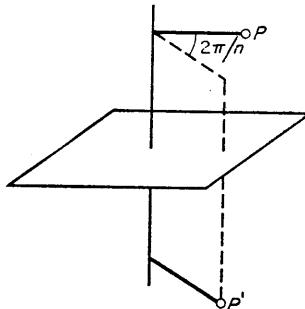


FIG. 32

La transformación reflexión-rotación la designaremos con el símbolo S_n . Representando la reflexión en un plano perpendicular a un eje dado por σ_h , podemos escribir, por definición:

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n; \quad (91.4)$$

(el orden en que se aplican las operaciones C_n y σ_h no influye, evidentemente, en el resultado).

Un caso particular importante es el de un eje de giro reflejado binario. Es fácil ver que una rotación de ángulo π seguida de la reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación es precisamente la operación *inversión*, en la que un punto P del cuerpo se transforma en otro punto P' que se encuentra sobre la recta que une el punto P con el punto O de intersección del eje con el plano y tal que las distancias OP y OP' son iguales. De un cuerpo que es simétrico respecto de esta transformación se dice que posee un *centro de simetría*. Representaremos la operación inversión por el símbolo I ; tenemos:

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h. \quad (91.5)$$

Es evidente también que $I\sigma_h = C_2$, $IC_2 = \sigma_h$; con otras palabras, un eje binario, un plano de simetría perpendicular al mismo y un centro de simetría en el punto de su intersección, dependen entre sí: la existencia de dos cualesquiera de estos elementos conduce automáticamente a la existencia del tercero.

Señalaremos aquí toda una serie de propiedades puramente geométricas de las rotaciones y las reflexiones que conviene tener presente al estudiar la simetría de los cuerpos.

La aplicación de dos rotaciones en torno de ejes que se cortan en un cierto punto es una rotación en torno de un tercer eje que pasa por el mismo punto. El producto de dos reflexiones en planos que se cortan es equivalente a una rotación; el eje de esta rotación, evidentemente, coincide con la recta de intersección de los planos y el ángulo de rotación es igual, como es fácil ver mediante una simple construcción geométrica, al doble del ángulo formado por los dos planos. Si designamos el giro de ángulo ϕ en torno de un eje por $C(\phi)$ y la reflexión en dos planos que pasan por este eje mediante los símbolos σ_v y σ'_v ⁽¹⁾, la proposición que acabamos de enunciar se puede escribir en la forma:

$$\sigma_v\sigma'_v = C(2\phi), \quad (91.6)$$

donde ϕ es el ángulo formado por los dos planos. Es necesario observar que el orden en que se aplican las dos reflexiones no es indiferente: el producto $\sigma'_v\sigma_v$ equivale a un giro en el sentido que lleva del plano σ'_v al σ_v , y al permutar los factores obtenemos un giro de sentido contrario. Multiplicando la igualdad (91.6) a la izquierda por σ_v , se obtiene:

$$\sigma'_v = \sigma_v C(2\phi); \quad (91.7)$$

con otras palabras, aplicar una rotación y una reflexión en un plano que pasa por el eje equivale a la reflexión en otro plano que corta al primero formando un ángulo igual a la mitad del ángulo de rotación. En particular, de aquí se sigue que un eje de simetría binario y dos planos de simetría perpendiculares entre sí que pasan

⁽¹⁾ Con el índice v se suele distinguir la reflexión en un plano que pasa por el eje dado (plano «vertical»), y con el índice h , la reflexión en un plano perpendicular al eje (plano «horizontal»).

por él dependen entre sí: la existencia de dos de ellos implica la existencia del tercero.

Demostremos que el producto de dos rotaciones de ángulo π en torno de dos ejes que se cortan formando el ángulo ϕ (Oa y Ob en la fig. 33) es una rotación de ángulo 2ϕ en torno de un eje perpendicular a los dos primeros (PP' en la fig. 33). En efecto, es claro desde luego que la transformación resultante es también una rotación; después de la primera rotación (en torno de Oa) el punto P pasa a coincidir con P' , y después de la segunda (en torno de Ob) vuelve a la posición de partida. Esto significa que la recta PP' no cambia y, por consiguiente, es un eje de rotación. Para determinar el ángulo de giro basta observar que en la primera rotación el eje Oa queda en reposo, y que después de la segunda pasa a ocupar la posición Oa' , que forma con Oa el ángulo 2ϕ . De la misma manera es fácil comprobar que al permutar el orden en que se aplican ambas transformaciones obtenemos una rotación en sentido contrario.

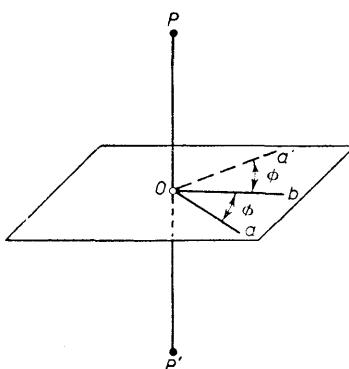


FIG. 33

Aunque el resultado de dos transformaciones sucesivas depende, en general, del orden en que se aplican, hay muchos casos en que el orden de las operaciones carece de importancia — las transformaciones son comutables. Esto ocurre para las siguientes transformaciones:

- 1) dos rotaciones en torno de un mismo eje;
- 2) dos reflexiones en planos perpendiculares entre sí (equivalentes a un giro de ángulo π en torno de la recta de intersección de los dos planos);
- 3) dos rotaciones de ángulo π en torno de dos ejes perpendiculares entre sí (equivalentes a una rotación de ángulo igual en torno de un tercer eje perpendicular a aquéllos);
- 4) rotación y reflexión en un plano perpendicular al eje de rotación;
- 5) una rotación (o una reflexión) cualquiera y la inversión respecto de un punto que se encuentra sobre el eje de rotación (o en el plano de reflexión); esto se sigue de 1 y 4.

§ 92. Grupos de transformaciones

El conjunto de todas las transformaciones de simetría de un cuerpo dado se llama su *grupo de transformaciones de simetría* o, simplemente, su *grupo de simetrías*. Hemos hablado antes de estas transformaciones como cambios geométricos del cuerpo. En las aplicaciones a la mecánica cuántica es más conveniente, sin embargo, considerar las transformaciones de simetría como transformaciones de coordenadas que dejan invariante el hamiltoniano del sistema en cuestión. Es evidente que si el sistema pasa a coincidir consigo mismo en un cierto giro, la correspondiente transformación de coordenadas no cambia su ecuación de SCHRÖDINGER. Hablaremos así de un grupo de transformaciones respecto del cual es invariante la ecuación de SCHRÖDINGER de que se trate⁽¹⁾.

El estudio de los grupos de simetrías conviene efectuarlo con ayuda del formalismo matemático general de la *teoría de grupos*, cuyos fundamentos exponemos a continuación. Consideraremos primero los grupos que contienen un número finito de transformaciones diferentes (los llamados *grupos finitos*). De cada una de las transformaciones que forman parte del grupo se dice que es un *elemento del grupo*.

Los grupos de simetrías poseen las siguientes propiedades evidentes. De cada grupo forma parte la transformación idéntica E (que se llama *elemento unidad* del grupo). Los elementos del grupo se pueden « multiplicar » entre sí; se entiende por producto de dos (o de varias) transformaciones del grupo el resultado de su aplicación sucesiva. Es evidente que el producto de dos elementos del grupo es un elemento del propio grupo. En la multiplicación de elementos vale la ley asociativa $(AB)C = A(BC)$, donde A , B , C son elementos del grupo. En cambio, la ley conmutativa en general no se cumple; en el caso general es $AB \neq BA$. Para cada elemento del grupo, A , existe en el propio grupo el elemento *inverso* A^{-1} (la transformación inversa), tal que $AA^{-1} = E$. En algunos casos un elemento puede coincidir con su inverso, en particular $E^{-1} = E$. Es evidente que dos elementos A y A^{-1} inversos el uno del otro comutan entre sí.

(1) Este punto de vista permite incluir en los razonamientos no sólo los grupos de las rotaciones y de las reflexiones, de los que tratamos aquí, sino también otros tipos de transformaciones que dejan invariante la ecuación de SCHRÖDINGER. A ellos pertenecen las permutaciones de las coordenadas de las partículas idénticas que forman parte del sistema dado (la molécula o el átomo). Del conjunto de todas las permutaciones posibles de partículas idénticas en el sistema considerado se dice que constituye su *grupo de permutaciones* (tratamos ya de él en el § 63). Las propiedades generales de los grupos que se presentan a continuación valen también para los grupos de permutaciones; no nos ocuparemos aquí en estudiar más detenidamente este tipo de grupos.

Acerca de las notaciones que hemos adoptado en este capítulo hay que hacer la siguiente observación. Las transformaciones de simetría son, en esencia, operadores como los que hemos considerado todo a lo largo del libro (en particular, el operador de inversión, se estudió ya en el § 30). Por ello habría que designarlos por letras con circunflejo. No lo haremos así: tanto para respetar la notación generalmente admitida, como teniendo en cuenta el hecho de que ello no puede conducir a confusiones en el presente capítulo. Por la misma razón, para representar la transformación idéntica utilizamos el símbolo E , y no I , como correspondería a las notaciones empleadas en los demás capítulos.

El elemento inverso del producto AB de dos elementos es igual a

$$(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1},$$

y análogamente para el producto de un mayor número de elementos; es fácil comprobarlo efectuando el producto y utilizando la propiedad asociativa.

Si todos los elementos de un grupo conmutan entre sí, este grupo se llama *abeliano*. Un caso particular de grupo abeliano lo constituyen los *grupos cíclicos*. Se entiende por grupo cíclico un grupo cuyos elementos se pueden obtener elevando a las sucesivas potencias uno de los elementos del grupo, es decir, un grupo formado por los elementos

$$A, A^2, A^3, \dots, A^n = E,$$

donde n es un número entero.

Sea G un cierto grupo ⁽¹⁾. Si es posible separar de él un conjunto de elementos H tal que este conjunto forme también un grupo, el grupo H se llama *subgrupo* del grupo G . Un mismo elemento del grupo puede pertenecer a diferentes subgrupos.

Si se elige un elemento cualquiera A del grupo y lo elevamos a potencias sucesivas, obtendremos finalmente el elemento unidad (ya que el número total de elementos del grupo es finito). Si n es el menor número para el cual $A^n = E$, el número n se llama *orden* del elemento A , y el conjunto de los elementos $A, A^2, \dots, A^n = E$, *periodo* de A . El período se representa por $\{A\}$; forma a su vez un grupo, es decir, es un subgrupo del grupo inicial, y, además, un subgrupo cíclico.

Para verificar si un conjunto dado de elementos de un grupo forma un subgrupo del mismo, basta comprobar si al multiplicar dos cualesquiera de sus elementos se obtiene un elemento que pertenece al mismo conjunto. En efecto, si así ocurre, con cada elemento A se tendrán también todas sus potencias, entre ellas A^{n-1} (n es el orden del elemento) que representa el papel de inverso (ya que $A^{n-1}A = A^n = E$); en él se tendrá también, evidentemente, el elemento unidad.

El número total de elementos del grupo se llama *orden* del grupo. Es fácil ver que el orden de un subgrupo es un divisor del orden del grupo. Para ello consideremos un subgrupo H del grupo G y sea G_1 un elemento del grupo G que no pertenezca a H . Multiplicando todos los elementos de H por G_1 (por ejemplo, a la derecha), obtenemos un conjunto de elementos (o, como se suele decir, un *complejo*) que representaremos por HG_1 . Todos los elementos de este complejo pertenecen, evidentemente, al grupo G . Sin embargo, ninguno de ellos pertenece a H ; en efecto, si para dos elementos H_a, H_b de H fuera $H_aG_1 = H_b$, de aquí se seguiría $G_1 = H_a^{-1}H_b$,

⁽¹⁾ Representaremos simbólicamente los grupos por negrillas en cursiva.

es decir, G_1 también pertenecería al subgrupo \mathbf{H} , en contra de lo supuesto. Análogamente se puede demostrar que si G_2 es un elemento del grupo \mathbf{G} , que no pertenece

ni a \mathbf{H} ni a \mathbf{HG}_1 , ningún elemento del complejo \mathbf{HG}_2 pertenecerá ni a \mathbf{H} ni a \mathbf{HG}_1 . Continuando este proceso agotaremos finalmente todos los elementos del grupo finito G . De esta manera todos los elementos se reparten entre los complejos

$$\mathbf{H}, \mathbf{HG}_1, \mathbf{HG}_2, \dots, \mathbf{HG}_m$$

(donde m es un cierto número), cada uno de los cuales contiene h elementos, donde h es el orden del subgrupo \mathbf{H} . De aquí se sigue que el orden g del grupo \mathbf{G} es $g = hm$, como se trataba de demostrar.

Si el orden de un grupo es un número primo, de lo que acabamos de demostrar se deduce que este grupo no posee ningún subgrupo (salvo E y el propio grupo). Es también válida la proposición recíproca: todo grupo que carece de subgrupos es de orden primo y, además, debe ser cíclico (de no serlo, contendría elementos cuyos períodos constituirían subgrupos).

Introduzcamos el importante concepto de *elementos conjugados*: dos elementos A y B se llaman conjugados entre sí si se tiene

$$A = CBC^{-1},$$

donde C es también un elemento del grupo (multiplicando la igualdad anterior a la derecha por C y a la izquierda por C^{-1} obtenemos la igualdad inversa $B = C^{-1}AC$). Una propiedad fundamental de la conjugación consiste en que si A es conjugado con B , y B lo es con C , A es conjugado con C ; en efecto, de $B = P^{-1}AP$, $C = Q^{-1}BQ$ (donde P, Q son elementos del grupo) se sigue que $C = (PQ)^{-1}A(PQ)$. Por esto se puede hablar del conjunto de los elementos del grupo que son conjugados entre sí. Estos conjuntos de elementos se llaman *clases* del grupo. Cada clase viene por completo determinada por uno cualquiera de sus elementos A ; en efecto, dado A obtenemos toda la clase formando los productos GAG^{-1} , donde G es uno cualquiera de los elementos del grupo (con ello, claro está, cada elemento de la clase se puede obtener más de una vez). De esta manera cabe descomponer todo el grupo en clases; cada elemento del grupo puede pertenecer, evidentemente, tan sólo a una clase. El elemento unidad del grupo forma de por sí una clase, ya que para cualquier elemento del grupo $GEG^{-1} = E$. Si el grupo es abeliano, lo mismo vale para cada uno de sus elementos; dado que todos los elementos de un grupo de este tipo comutan, por definición, entre sí, cada elemento es conjugado tan sólo consigo mismo y constituye así, él sólo, una clase. Hay que subrayar que una clase de un grupo (que no coincide con E) no es nunca un subgrupo; ello resulta claramente de que no contiene el elemento unidad.

Todos los elementos de una misma clase poseen el mismo orden. En efecto,

si n es el orden del elemento A (de forma que $A^n = E$), igual ocurrirá con el elemento conjugado $B = CAC^{-1}$: $(CAC^{-1})^n = CA^nC^{-1} = E$.

Sea H un subgrupo de G y G_1 un elemento de G que no pertenezca a H . Es fácil comprobar que el conjunto de elementos $G_1HG_1^{-1}$ satisface todas las condiciones que caracterizan un grupo, es decir, dicho conjunto es un subgrupo del grupo G . Los subgrupos H y $G_1HG_1^{-1}$ se califican de conjugados; cada elemento de uno de ellos es conjugado con un elemento del otro grupo. Dando a G_1 diferentes valores, obtenemos toda una serie de subgrupos conjugados que, en parte, pueden coincidir unos con otros. Puede ocurrir que todos los subgrupos conjugados con H coincidan con H . En este caso H se llama *divisor normal* del grupo G . Así, por ejemplo, todo subgrupo de un grupo abeliano es, evidentemente, un divisor normal del mismo.

Consideremos un grupo A con n elementos A, A', A'', \dots y un grupo B con m elementos B, B', B'', \dots y supongamos que todos los elementos de A (salvo el elemento unidad E) son diferentes de los elementos de B y que comutan con ellos. Si multiplicamos cada elemento del grupo A por cada elemento del grupo B , obtenemos un conjunto de nm elementos que forman también un grupo. En efecto, para cada dos elementos de este conjunto tenemos $AB \cdot A'B' = AA' \cdot BB' = A''B''$, es decir, de nuevo un elemento del mismo conjunto. El grupo de orden nm así obtenido se designa por $A \times B$ y se llama *producto directo* de los grupos A y B .

Finalmente, introduzcamos el concepto de *isomorfismo* de dos grupos. Dos grupos A y B del mismo orden se llaman *isomorfos* si entre sus elementos es posible establecer una correspondencia biunívoca tal que si al elemento A corresponde el elemento B y al elemento A' el elemento B' , al elemento $A'' = AA'$ corresponde el elemento $B'' = BB'$. Dos de tales grupos, considerados en abstracto, poseen, evidentemente, las mismas propiedades, aunque el significado concreto de sus elementos sea diferente.

§ 93. Grupos puntuales

Las transformaciones que forman parte del grupo de simetrías de un cuerpo de dimensiones finitas (en particular, de una molécula), deben ser tales que por lo menos un punto de éste quede en reposo al aplicar una cualquiera de dichas transformaciones. Con otras palabras, todos los ejes y planos de simetría de una molécula deben tener por lo menos un punto de intersección común. En efecto, la rotación sucesiva de un cuerpo en torno de dos ejes que no se cortan o la reflexión del mismo en dos planos que no se cortan, conduce a un movimiento del cuerpo que no puede, evidentemente, llevarlo a coincidir consigo mismo. Los grupos de simetrías que poseen aquella propiedad se llaman *grupos puntuales*.

Antes de pasar a la construcción de los tipos posibles de grupos puntuales, expondremos un simple método geométrico que permite clasificar fácilmente en clases a los elementos de un grupo. Sea Oa un cierto eje y A un elemento del grupo que representa precisamente una rotación de determinado ángulo en torno de este eje. Sea, además, G una transformación del mismo grupo (rotación o reflexión), que aplicada al mismo eje Oa lo lleva a la posición Ob . Demostremos que el elemento $B = GAG^{-1}$ corresponde entonces a una rotación en torno del eje Ob de ángulo igual al que el elemento A hace girar en torno de Oa . En efecto, consideremos el efecto de la transformación GAG^{-1} sobre el propio eje Ob . La transformación G^{-1} , inversa de G , lleva el eje Ob a la posición Oa , de modo que la rotación siguiente A lo mantiene en esta posición; finalmente, G lo vuelve a la posición de partida. De esta manera, como resultado de la operación, el eje Ob sigue en el mismo sitio, de modo que B es una rotación en torno de este eje. Dado que A y B pertenecen a la misma clase, el orden de estos elementos es el mismo; esto significa que determinan una rotación de ángulo igual.

Llegamos así al resultado de que dos rotaciones de igual ángulo pertenecen a una misma clase si entre los elementos del grupo existe una transformación mediante la cual uno de los ejes de rotación se puede hacer coincidir con el otro. Exactamente de la misma manera es posible demostrar que también dos reflexiones en planos distintos pertenecen a una misma clase si una cierta transformación del grupo lleva a uno de los planos a coincidir con el otro. De los ejes o de los planos de simetría que se pueden llevar a coincidir uno con otro se dice que son *equivalentes*.

Algunas observaciones más son necesarias en el caso en que ambas rotaciones se efectúan en torno de un mismo eje. El elemento inverso de la rotación C_n^k ($k = 1, 2, \dots, n - 1$) en torno de un eje de simetría n -ario es el elemento $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$, es decir, la rotación de ángulo $(n - k) \cdot (2\pi/n)$ en el mismo sentido o, lo que es lo mismo, la rotación de ángulo $2k\pi/n$ en sentido contrario. Si entre las transformaciones del grupo existe una rotación de ángulo π en torno de un eje perpendicular a aquél (una tal rotación cambia el sentido del eje considerado en el sentido contrario), según la regla general ya demostrada las rotaciones C_n^k y C_n^{-k} pertenecerán a la misma clase. La reflexión σ_h en un plano perpendicular al eje cambia también su sentido en el opuesto; sin embargo, hay que tener presente que la reflexión cambia el sentido de la rotación. Por ello la existencia de σ_h no hace que los elementos C_n^k y C_n^{-k} sean conjugados. En cambio, la reflexión en un plano que pasa por el eje no altera el sentido de éste, pero cambia el sentido de la rotación, y por ello $C_n^{-k} = \sigma_v C_n^k \sigma_v$, de forma que cuando existe un tal planteo de simetría, C_n^k y C_n^{-k} pertenecen a una misma clase. Si las rotaciones en torno de un eje, de ángulos iguales y sentidos contrarios, son conjugadas, este eje se llamará *bilateral*.

La determinación de las clases de un grupo puntual se facilita con frecuencia por la siguiente regla. Sea G un cierto grupo que no contiene la inversión I , y C_i

el grupo formado por los dos elementos I y E . Entonces el producto directo $\mathbf{G} \times \mathbf{C}_i$ es un grupo que contiene un número doble de elementos que el \mathbf{G} ; la mitad de ellos coinciden con los elementos del grupo \mathbf{G} y los demás se obtienen multiplicando estos últimos por I . Dado que I comuta con cualquier otra transformación del grupo puntual, es claro que el grupo $\mathbf{G} \times \mathbf{C}_i$ contiene un número de clases doble que el \mathbf{G} ; a cada clase A del grupo \mathbf{G} corresponden en el grupo $\mathbf{G} \times \mathbf{C}_i$ dos clases: la A y la AI . En particular, la inversión I siempre constituye de por sí una clase.

Pasemos ahora a enumerar todos los posibles grupos puntuales. Los construiremos empezando por los más simples, añadiéndoles luego nuevos elementos de simetría. Los grupos puntuales los designaremos por caracteres cursivos en negrillas con los correspondientes índices.

I. Grupos \mathbf{C}_n

El tipo más simple de simetría posee solamente un eje de simetría de orden n . El grupo \mathbf{C}_n es el grupo de las rotaciones en torno de un eje n -ario. Este grupo, evidentemente, es cíclico. Cada uno de sus n elementos forma de suyo una clase. El grupo \mathbf{C}_1 contiene solamente la transformación idéntica, E , y corresponde a la ausencia total de simetría.

II. Grupo \mathbf{S}_{2n}

El grupo \mathbf{S}_{2n} es el grupo de las rotaciones en torno de un eje de giro reflejado de orden par $2n$. Contiene $2n$ elementos y es, evidentemente, cíclico. En particular, el grupo \mathbf{S}_2 contiene tan sólo dos elementos: E e I ; se le representa también por \mathbf{C}_i . Observemos también que si el orden del grupo es un número de la forma $2n = 4p+2$, entre sus elementos figura la inversión; es evidente que $(S_{4p+2})^{2p+1} = C_2\sigma_h = I$. Un grupo de estas características se puede escribir como producto directo: $\mathbf{S}_{4p+2} = \mathbf{C}_{2p+1} \times \mathbf{C}_i$; se le designa también por $\mathbf{C}_{2p+1,i}$.

III. Grupos \mathbf{C}_{nh}

Estos grupos se obtienen añadiendo a un eje de simetría n -ario un plano de simetría perpendicular a él. El grupo \mathbf{C}_{nh} contiene $2n$ elementos: las n rotaciones del grupo \mathbf{C}_n y las n transformaciones de reflexión-rotación $C_n^k\sigma_h$, $k = 1, 2, \dots, n$ (entre ellas la reflexión $C_n^n\sigma_h = \sigma_h$). Todos los elementos del grupo son commutables, es decir, el grupo es abeliano; el número de clases es igual al número de elementos. Si n es par ($n = 2p$), el grupo contiene un centro de simetría (ya que $C_{2p}^p\sigma_h = C_2\sigma_h = I$). El grupo más simple \mathbf{C}_{1h} contiene en total dos elementos: E y σ_h ; se le representa también por \mathbf{C}_s .

IV. Grupo \mathbf{C}_{nv}

Si a un eje de simetría n -ario se añade un plano de simetría que pasa por él, esto

conduce automáticamente a la aparición de otros ($n - 1$) planos que se cortan a lo largo del eje formando ángulos π/n (esto se sigue directamente del teorema geométrico (91.7) demostrado en el § 91⁽¹⁾). El grupo C_{nv} que así se obtiene posee, por consiguiente, $2n$ elementos: n rotaciones en torno del eje n -ario y n reflexiones σ_n en planos verticales. En la fig. 34 se representan como ejemplos los sistemas de ejes y planos de simetría de los grupos C_{3v} y C_{4v} .

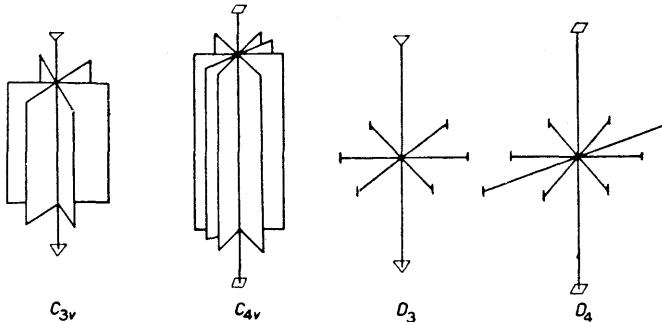


FIG. 34

Para determinar las clases observemos que, gracias a la existencia de planos de simetría que pasan por el eje de simetría, este eje es bilateral. La clasificación efectiva de los elementos en clases es diferente según n sea par o impar.

Si n es impar ($n = 2p+1$), las sucesivas rotaciones C_{2p+1} hacen coincidir cada uno de los planos con todos los restantes $2p$ planos sucesivamente, de modo que todos los planos de simetría son equivalentes y las reflexiones en ellos conducen a una sola clase. Entre las rotaciones en torno del eje, se tienen $2p$ operaciones distintas de la idéntica, que son conjugadas dos a dos y forman p clases, cada una de las cuales consta de dos elementos (C_{2p+1}^k y C_{2p+1}^{-k} , $k = 1, 2, \dots, p$); además, E forma una clase separada. De esta manera, en total tenemos $p+2$ clases.

Si, en cambio, n es par ($n = 2p$), mediante las sucesivas rotaciones C_{2p} se pueden intercambiar solamente pares de planos alternados; dos planos consecutivos no pueden intercambiarse entre sí. De esta manera se tienen dos conjuntos de p planos equivalentes cada uno y, de acuerdo con esto, dos clases de p elementos (reflexiones) cada una. En lo que concierne a las rotaciones en torno del eje, $C_{2p}^{2p} = E$ y $C_{2p}^p = C_2$ cada una constituye una clase de por sí, y las restantes $2p - 2$ rotaciones son conjugadas a pares y dan $p - 1$ clases de dos elementos cada una. Todo el grupo $C_{2p,v}$ tiene, por consiguiente, $p+3$ clases.

⁽¹⁾ Es fácil ver que en un grupo finito no pueden haber dos planos de simetría que se corten formando un ángulo que no sea igual a una fracción racional de 2π . Del hecho de la existencia de dos de tales planos se seguiría la existencia de un número infinito de otros planos de simetría que se cortarían a lo largo de una misma recta y que se obtendrían reflejando un número infinito de veces un plano en otro. Con otras palabras, la existencia de dos de tales planos conduce inmediatamente a la simetría axial total.

V. Grupos D_n

Si a un eje de simetría de orden n se añade un eje binario perpendicular al primero, esto conduce a la aparición de otros $n - 1$ ejes del mismo tipo, de forma que en total habrán n ejes horizontales de orden dos que se cortan formando ángulos π/n . El grupo D_n que así se obtiene posee $2n$ elementos: n rotaciones en torno del eje n -ario y n rotaciones de ángulo π en torno de los ejes horizontales (convendremos en designar estas últimas por U_2 , conservando la notación C_2 para el giro de ángulo π en torno de un eje vertical). En la fig. 34 se representan, como ejemplo, los sistemas de ejes de los grupos D_3 y D_4 .

De manera completamente análoga al caso anterior, se comprueba que el eje de orden n es bilateral y que los ejes horizontales binarios son todos equivalentes, si n es impar, o forman dos conjuntos no equivalentes, si n es par. Por consiguiente, el grupo D_{2p} tiene las siguientes $p+3$ clases: E , 2 clases de p rotaciones U_2 cada una, la rotación C_2 y $p-1$ clases de dos rotaciones en torno del eje vertical. En cambio, el grupo D_{2p+1} tiene $p+2$ clases: E , $2p+1$ rotaciones U_2 y p clases de dos rotaciones cada una en torno del eje vertical.

Un caso particular importante es el grupo D_2 . Su sistema de ejes está constituido por tres ejes de segundo orden perpendiculares entre sí. Este grupo se designa también por V .

VI. Grupo D_{nh}

Si se añade al sistema de ejes del grupo D_n un plano horizontal de simetría que pasa por los n ejes binarios, aparecen con ello automáticamente n planos verticales, cada uno de los cuales pasa por el eje vertical y uno de los ejes horizontales. El grupo así obtenido D_{nh} contiene $4n$ elementos; además de los $2n$ elementos del grupo D_n , de él forman parte también n reflexiones σ_v y n giros reflejados $C_n \sigma_h$. En la fig. 35 se representa el sistema de ejes y planos del grupo D_{3h} .

La reflexión σ_h commuta con todos los demás elementos del grupo; por ello se puede escribir D_{nh} como producto directo $D_{nh} = D_n \times C_s$, donde C_s es el grupo formado por los dos elementos E y σ_h . Para n par, entre los elementos del grupo figura la inversión y se puede escribir también $D_{2p,h} = D_{2p} \times C_i$.

De aquí se sigue que el número de clases en el grupo D_{nh} es igual al doble del número de clases en el grupo D_n . La mitad de ellas coincide con las clases del grupo D_n (rotaciones en torno de los ejes), y el resto se obtiene a partir de ellas multiplicando por σ_h . Las reflexiones σ_v en los planos verticales pertenecen todas a una misma clase (si n es impar) o forman dos clases (cuando n es par). Las transformaciones de reflexión-rotación $\sigma_h C_n^k$ y $\sigma_h C_n^{-k}$ son conjugadas a pares.

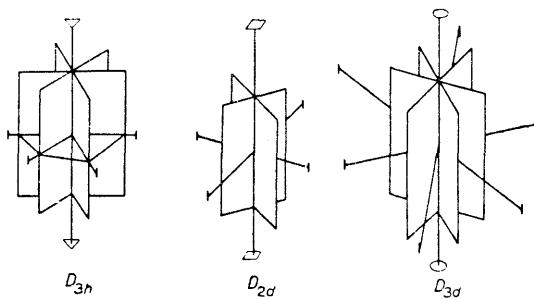


FIG. 35

VII. Grupos D_{nd}

Existe todavía otra posibilidad de añadir planos de simetría al sistema de ejes del grupo D_n . Cabe, en efecto, hacerlos pasar por el eje n -ario bisecando el ángulo entre cada dos ejes horizontales consecutivos de segundo orden. Una vez más, la adición de uno de estos planos trae consigo la aparición de otros $n-1$ planos. El sistema que se obtiene de ejes y de planos de simetría determina el grupo D_{nd} (en la fig. 35 se representan los ejes y planos de los grupos D_{2d} y D_{3d}).

El grupo D_{nd} contiene $4n$ elementos. A los $2n$ elementos del grupo D_n se añaden las n reflexiones en los planos verticales (representadas por σ_d -reflexiones en los planos «diagonales») y n transformaciones del tipo $G = U_2\sigma_d$. Para poner de manifiesto el carácter de estas últimas, observemos que la rotación U_2 se puede escribir, según (91.6), en la forma $U_2 = \sigma_h\sigma_v$, donde σ_v es la reflexión en el plano vertical que pasa por el eje dado de segundo orden; entonces $G = \sigma_h\sigma_v\sigma_d$ (de suyo, las transformaciones σ_v y σ_h no son, claro está, elementos del grupo). Dado que los planos de reflexión σ_v y σ_d se cortan a lo largo del eje n -ario formando el ángulo $(\pi/2n)(2k+1)$, donde $k = 1, 2, \dots, (n-1)$ (ya que aquí el ángulo entre planos contiguos es igual a $\pi/2n$), en virtud de (91.6) tenemos $\sigma_v\sigma_d = C_{2n}^{2k+1}$. Encontramos de esta manera que $G = \sigma_hC_{2n}^{2k+1} = S_{2n}^{2k+1}$, es decir, estos elementos son giros reflejados en torno del eje vertical, que es, por consiguiente no un simple eje de simetría n -aria, sino un eje de reflexión-rotación de orden $2n$.

Los planos diagonales reflejan entre sí dos ejes horizontales consecutivos de segundo orden; por ello, en los grupos considerados todos los ejes binarios son equivalentes (tanto para n par como para n impar). Análogamente, son equivalentes todos los planos diagonales. Los giros reflejados S_{2n}^{2k+1} y S_{2n}^{-2k-1} son conjugados a pares⁽¹⁾.

(1) En efecto, tenemos:

$$\sigma_d S_{2n}^{2k+1} \sigma_d = \sigma_d \sigma_h C_{2n}^{2k+1} \sigma_d = \sigma_h \sigma_d C_{2n}^{2k+1} \sigma_d = \sigma_h C_{2n}^{-2k-1} = S_{2n}^{-2k-1}$$

Aplicando estas consideraciones al grupo $D_{2p+1,l}$, encontramos que contiene las siguientes $2p+3$ clases: E , la rotación C_2 en torno del eje n -ario, $p-1$ clases de rotaciones conjugadas en torno del mismo eje con dos elementos cada una, la clase de $2p$ rotaciones U_2 , la clase de $2p$ reflexiones σ_d , y p clases de transformaciones de reflexión-rotación con dos elementos en cada clase.

Para n impar ($n = 2p+1$), entre los elementos del grupo figura la inversión (lo que se deduce de que uno de los ejes horizontales es, en este caso, perpendicular al plano vertical). Por ello se puede escribir $D_{2p+1,l} = D_{2p+1} \times C_i$, de modo que el grupo $D_{2p+1,l}$ contiene $2p+4$ clases, que se obtienen inmediatamente de las $p+2$ clases del grupo D_{2p+1} .

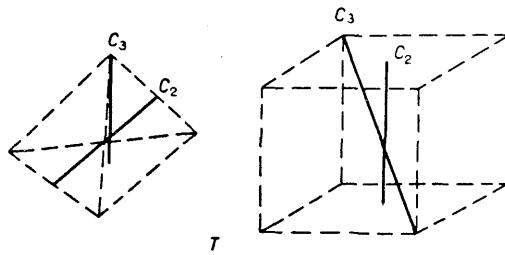


FIG. 36

VIII. Grupo T (grupo del tetraedro)

El sistema de ejes de este grupo es el sistema de ejes de simetría del tetraedro. Se puede obtener añadiendo al sistema de ejes del grupo T' cuatro ejes oblicuos de tercer orden, las rotaciones en torno de los cuales transforman entre sí los tres ejes binarios. Es cómodo representar este sistema de ejes haciendo pasar los tres ejes binarios por los centros de las caras opuestas de un cubo y representando los ejes de tercer orden como diagonales espaciales de este cubo. En la fig. 36 se indica la posición de estos ejes en el cubo y en el tetraedro (un eje de cada tipo).

Los tres ejes binarios son equivalentes entre sí. Los ejes terciarios son también equivalentes, ya que se transforman entre sí por las rotaciones C_2 , pero no son ejes bilaterales. De aquí se sigue que los 12 elementos del grupo T se distribuyen en cuatro clases: E , las tres rotaciones C_2 , las cuatro rotaciones C_3 y las cuatro rotaciones C_3^2 .

IX. Grupo T_d

Este grupo contiene todas las transformaciones de simetría del tetraedro. El sistema de sus ejes y planos se puede obtener añadiendo a los ejes del grupo T planos de simetría tales que cada uno de ellos pasa por un eje binario y dos ejes ternarios. Al hacerlo, los ejes binarios pasan a ser ejes de reflexión-rotación de orden cuatro

(de manera análoga a lo que ocurre en el grupo D_{2d}). Es cómodo representar este sistema trazando los tres ejes de reflexión-rotación por los centros de los pares de caras opuestas de un cubo, los cuatro ejes ternarios, en forma de diagonales espaciales y los seis planos de simetría, uno por cada par de aristas opuestas (en la fig. 37 se representa uno de cada uno de estos tipos de ejes y de planos).

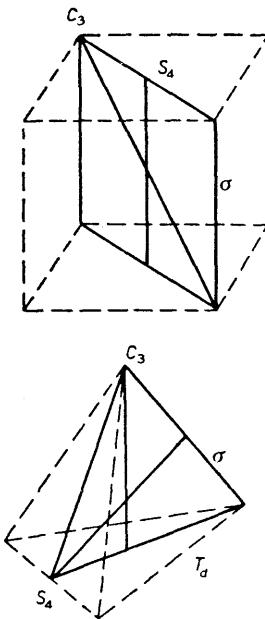


FIG. 37

Dado que los planos de simetría son verticales respecto de los ejes ternarios, éstos son ejes bilaterales. Todos los ejes y planos de cada tipo son equivalentes. Por ello, los 24 elementos del grupo se distribuyen entre las 5 clases siguientes: E , las ocho rotaciones C_3 y C_3^2 , las seis reflexiones en los planos, los seis giros reflejados S_4 y S_4^3 y las tres rotaciones $C_2 = S_4^2$.

X. Grupo T_h

Este grupo se obtiene a partir del T añadiendo un centro de simetría: $T_h = T \times C_i$. Como resultado de ello aparecen tres planos de simetría perpendiculares entre sí, que pasan por cada dos ejes binarios, y los ejes ternarios pasan a ser ejes de reflexión-rotación de orden seis (en la fig. 38 se representa uno de cada uno de estos ejes y planos).

El grupo contiene 24 elementos, distribuidos en 8 clases, que se obtienen inmediatamente a partir de las clases del grupo T .

XI. Grupo **O** (grupo del octaedro)

El sistema de ejes de este grupo es el sistema de ejes de simetría del cubo: tres ejes de cuarto orden pasan por los centros de las caras opuestas, cuatro ejes ternarios pasan por vértices opuestos y seis ejes binarios pasan por los puntos medios de pares de aristas opuestas (fig. 39).

Es fácil ver que todos los ejes de igual orden son equivalentes y que cada uno de ellos es bilateral. Por lo tanto, los 24 elementos se distribuyen en las siguientes 5 clases: E , las ocho rotaciones C_3 y C_3^2 , las seis rotaciones C_4 y C_4^2 , las tres rotaciones C_2 y las seis rotaciones C_2 .

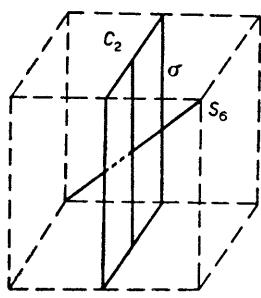


FIG. 38

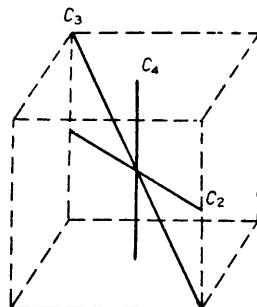


FIG. 39

XII. Grupo **O_h**

Este es el grupo de todas las transformaciones de simetría del cubo⁽¹⁾. Se obtiene añadiendo al grupo **O** un centro de simetría: $O_h = O \times C_i$. Con ello los ejes de tercer orden del grupo **O** se transforman en ejes de reflexión-rotación de sexto orden (diagonales espaciales del cubo); además, aparecen todavía seis planos de simetría,

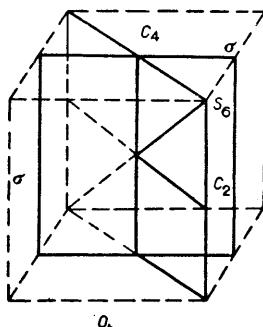


FIG. 40

(1) Los grupos **T**, **Td**, **T_h**, **O**, **O_h** se llaman con frecuencia *grupos del cubo*, o *cúbicos*.

que pasan por cada par de aristas opuestas, y tres planos, que son paralelos a las caras del cubo (fig. 40). El grupo contiene 48 elementos distribuidos en 10 clases, que se pueden obtener directamente a partir de las clases del grupo O . Así, 5 coinciden con las clases del grupo O , y las restantes son : I ; los ocho giros reflejados S_6 y S_6^5 , los seis giros reflejados $C_4\sigma_h$ y $C_4^3\sigma_h$ en torno de los ejes de cuarto orden; las tres reflexiones σ_h en los planos que son horizontales respecto de los ejes cuaternarios, y las seis reflexiones σ_v en planos verticales respecto de estos ejes.

XIII y XIV. Grupos Y , Y_h (grupos del icosaedro)

Estos grupos no tienen interés desde el punto de vista físico, ya que no se presentan en la naturaleza como grupos de simetría de las moléculas. Por ello aquí nos limitaremos a indicar que Y es el grupo de las 60 rotaciones en torno de los ejes de simetría del icosaedro (poliedro regular de 20 caras triangulares) o del dodecaedro pentagonal (poliedro regular de 12 caras pentagonales), con seis ejes de quinto orden, 10 de tercero y 15 de segundo. El grupo Y_h se obtiene añadiendo un centro de simetría: $Y_h = Y \times C_i$ y representa el grupo completo de transformaciones de simetría de los poliedros en cuestión.

Con estos grupos se agotan todos los tipos posibles de grupos puntuales que contienen un número finito de elementos. A ellos hay que añadir los llamados *grupos puntuales continuos*, que contienen un número infinito de elementos. Tales grupos se estudiarán en el § 98.

§ 94. Representaciones de los grupos

Consideremos un grupo cualquiera de simetría y sea ψ_1 una función uniforme de las coordenadas⁽¹⁾. En la transformación del sistema de coordenadas que corresponde al elemento G del grupo, esta función se transforma en otra. Aplicando sucesivamente todas las g transformaciones del grupo (g es el orden del grupo), obtenemos a partir de ψ_1 , en general, g funciones diferentes. Sin embargo, para determinadas funciones ψ_1 , algunas de estas funciones transformadas pueden resultar ser linealmente dependientes. Obtenemos así un cierto número f ($f \leq g$) de funciones linealmente independientes $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_f$ que al aplicar las transformaciones de simetría que forman el grupo considerado se transforman linealmente entre sí. Con otras palabras, como resultado de la transformación G cada una de las funciones ψ_i ($i = 1, 2, \dots, f$) pasa a ser una combinación lineal de la forma:

$$\sum_{k=1}^f G_{ik} \psi_k,$$

donde los G_{ik} son constantes que dependen de la transformación G . Se llama *matriz de la transformación*⁽²⁾ al conjunto de estas constantes.

(1) En el espacio de las configuraciones del sistema físico en cuestión.

(2) Dado que las funciones ψ_i se suponen uniformes, a cada elemento del grupo corresponde una determinada matriz.

En relación con esto conviene considerar los elementos G del grupo como operadores que actúan sobre las funciones ψ_i , de modo que se podrá escribir:

$$\hat{G}\psi_i = \sum_k G_{ki}\psi_k; \quad (94.1)$$

Las funciones ψ_i se pueden siempre elegir de tal manera que sean ortogonales dos a dos y normalizadas. El concepto de matriz de la transformación coincide entonces con el concepto de matriz de un operador en la forma como se la definió en el § 11:

$$G_{ik} = \int \psi_i^* \hat{G}\psi_k dq. \quad (94.2)$$

Al producto de dos elementos G y H del grupo corresponde la matriz definida por las matrices G y H de acuerdo con la regla ordinaria de multiplicación de matrices (11.12):

$$(GH)_{ik} = \sum_l G_{il}H_{lk}. \quad (94.3)$$

Del conjunto de las matrices de todos los elementos del grupo se dice que constituyen una *representación* del grupo. Las funciones ψ_1, \dots, ψ_f , mediante las cuales se definen estas matrices, se llama *base* de la representación. El número f de estas funciones determina la llamada *dimensión* de la representación.

Consideremos la integral $\int |\psi|^2 dq$, donde ψ es una cierta función de las coordenadas. Dado que la integral se extiende a todo el espacio, es evidente que en cualquier rotación o reflexión del sistema de coordenadas su valor no variará. Por ello, para cualquier transformación de simetría G se puede escribir:

$$\int (\hat{G}^*\psi^*)(\hat{G}\psi) dq = \int \psi^*\psi dq.$$

Introduciendo el operador \tilde{G} transpuesto del \hat{G} , tenemos

$$\int (\hat{G}^*\psi^*)(\hat{G}\psi) dq = \int \psi \tilde{G} \hat{G}^* \psi^* dq = \int \psi^* \psi dq,$$

de donde sigue, dada la arbitrariedad de ψ , que $\tilde{G} \hat{G}^* = 1$, ó

$$\tilde{G}^* = \hat{G}^{-1},$$

es decir, los operadores \hat{G} son unitarios.

Así, pues, una representación del grupo realizada mediante funciones de base ortonormalizadas es unitaria, es decir, el grupo viene representado por matrices unitarias.

Aplicando a las funciones ψ_1, \dots, ψ_f una transformación lineal unitaria

$$\psi'_i = \hat{S}\psi_i, \quad (94.4)$$

obtenemos un nuevo sistema de funciones ψ'_1, \dots, ψ'_f , también ortonormalizadas (véase § 12) ⁽¹⁾. Tomando como base de la representación las funciones ψ'_i , tendremos una nueva representación cuya dimensión será la misma. Tales representaciones, que se obtienen una de otra mediante una transformación lineal de las funciones de base, se llaman *equivalentes*; es evidente que no son esencialmente distintas.

Las matrices de dos representaciones equivalentes están ligadas entre sí por una sencilla relación: según (12.7), la matriz del operador \hat{G} en la nueva representación es igual a la matriz del operador

$$\hat{G}' = \hat{S}^{-1}\hat{G}\hat{S} \quad (94.5)$$

en la representación primera.

La suma de los elementos diagonales (es decir, la traza) de la matriz que representa a un elemento G del grupo se llama su *carácter*; designaremos los caracteres por $\chi(G)$. El hecho de que los caracteres de las matrices de representaciones equivalentes coinciden es muy importante (véase el final del § 12). Este hecho hace particularmente útil el describir la representación de un grupo por sus caracteres; ello permite distinguir inmediatamente las representaciones esencialmente distintas de las representaciones equivalentes. En lo que sigue, cuando hablemos de representaciones distintas nos referimos solamente a representaciones no equivalentes.

Si por S se entiende en (94.5) el elemento del grupo que liga dos elementos conjugados G y G' , llegamos al resultado de que, en una representación dada cualquiera del grupo, los caracteres de las matrices que representan a los elementos de una misma clase son iguales.

Al elemento unidad del grupo, E , corresponde la transformación idéntica. Por ello la matriz que lo representa es diagonal en cualquier representación y, además, los elementos diagonales son iguales a la unidad. El carácter $\chi(E)$ es, por consiguiente, igual simplemente a la dimensión de la representación

$$\chi(E) = f. \quad (94.6)$$

⁽¹⁾ Obsérvese también que una transformación unitaria deja invariable la suma de los cuadrados de los módulos de las funciones que se transforman. En efecto, teniendo en cuenta (12.6), tenemos:

$$\begin{aligned} \sum_i |\psi'_i|^2 &= \sum_{k,l,i} S_{ki}\psi_k S_{li}^*\psi_l^* \\ &= \sum_{k,l} \psi_k\psi_l^*\delta_{kl} = \sum_k |\psi_k|^2. \end{aligned}$$

Consideremos una representación de dimensión f . Puede ocurrir que, como resultado de una transformación lineal de la forma (94.4), las funciones de base se agrupen en conjuntos de f_1, f_2, \dots funciones ($f_1 + f_2 + \dots = f$) de tal manera que, al aplicar todos los elementos del grupo, las funciones de cada conjunto se transforman tan sólo entre sí, sin que intervengan funciones de los otros conjuntos. Se dice en tal caso que la representación dada es *reducible*.

Si, en cambio, el número de funciones de base que se transforman entre sí no se puede disminuir mediante combinaciones lineales de las mismas, la representación que proporcionan se llama *irreducible*. Toda representación reducible se puede *descomponer*, conforme suele decirse, en representaciones irreducibles. Esto significa que, mediante la correspondiente transformación lineal, las funciones de base se distribuyen en una serie de conjuntos, cada uno de los cuales se transforma al aplicar los elementos del grupo de acuerdo con una representación irreducible. Puede suceder que algunos conjuntos diferentes se transformen según la misma transformación irreducible; en tal caso se dice que la representación irreducible está contenida en la inicial el correspondiente número de veces.

Las representaciones irreducibles son características esenciales de un grupo y desempeñan un importante papel en todas las aplicaciones de la teoría de grupos a la mecánica cuántica. Veamos cuáles son las propiedades fundamentales de dichas representaciones ⁽¹⁾.

Se puede demostrar que el número de representaciones irreducibles de un grupo diferentes es igual al número r de clases del grupo. Distinguiremos los caracteres de las diferentes representaciones irreducibles mediante superíndices; los caracteres de las matrices del elemento G en las distintas representaciones serán

$$\chi^{(1)}(G), \chi^{(2)}(G), \dots, \chi^{(r)}(G).$$

Los elementos de matriz de las representaciones irreducibles satisfacen toda una serie de relaciones de ortogonalidad. En primer lugar, para dos representaciones irreducibles distintas vale la relación

$$\sum_G G^{(\alpha)ik} G^{(\beta)lm*} = 0 \quad (94.7)$$

donde $\alpha \neq \beta$ caracterizan dos representaciones irreducibles y la suma se extiende a todos los elementos del grupo. Para cada representación irreducible se tiene, en cambio, la relación

$$\sum_G G^{(\alpha)ik} G^{(\alpha)lm*} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{il} \delta_{km} \quad (94.8)$$

⁽¹⁾ La demostración de estas propiedades se puede encontrar en los cursos especiales de teoría de grupos, por ejemplo, en el libro de V. I. SMIRNOV, *Kurs vysshei matematiki*, tomo III, parte I, Fizmatgiz, 1958 (existe traducción inglesa; *A course of higher Mathematics*, Pergamon Press, 1964).

es decir, son diferentes de cero tan sólo las sumas de los cuadrados de los módulos de los elementos de matriz:

$$\sum_G |G^{(\alpha)}_{ik}|^2 = g/f_\alpha.$$

Las relaciones (94.7-8) se pueden escribir juntas en la forma:

$$\sum_G G^{(\alpha)}_{ik} G^{(\beta)*}_{lm} = \frac{g}{f_\alpha} \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}. \quad (94.9)$$

En particular, a partir de aquí es posible obtener una importante relación de ortogonalidad para los caracteres de las representaciones; sumando los dos miembros de la igualdad (94.9) respecto de los pares de índices i, k y l, m , obtenemos:

$$\sum_G \chi^{(\alpha)}(G) \chi^{(\beta)*}(G) = g \delta_{\alpha\beta}. \quad (94.10)$$

Para $\alpha = \beta$ se tiene:

$$\sum_G |\chi^{(\alpha)}(G)|^2 = g,$$

es decir, la suma de los cuadrados de los módulos de los caracteres de una representación irreducible es igual al orden del grupo. Obsérvese que esta relación se puede utilizar como criterio de irreducibilidad de una representación — para una representación reducible esta suma es siempre mayor que g (y, además, igual a ng , donde n es el número de representaciones irreducibles contenidas en ella).

De (94.10) se sigue también que la igualdad de los caracteres de dos representaciones irreducibles es, no sólo condición necesaria, sino también suficiente para que sean equivalentes.

Dado que los caracteres que se refieren a los elementos de una clase son iguales, en la suma (94.10) se tienen realmente, en total, r términos independientes y es posible escribirla también en la forma:

$$\sum_C g_C \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\beta)*}(C) = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (94.11)$$

donde la suma se extiende a las r clases del grupo (que convenimos en designar por la letra C), y g_C es el número de elementos en la clase C ⁽¹⁾.

(1) Dado que el número de representaciones irreducibles coincide con el número de clases, las cantidades $f_{\alpha C} = \frac{1}{g} g_C \chi^{(\alpha)}(C)$ forman una matriz cuadrada de orden r .

De las relaciones de ortogonalidad respecto del primer índice ($\sum_C f_{\alpha C} f_{\beta C}^* = \delta_{\alpha\beta}$) se siguen entonces automáticamente las relaciones de ortogonalidad respecto del segundo índice: $\sum_C f_{\alpha C} f_{\alpha C}^* = \delta_{CC}$. Por ello, junto a las (94.11), valen también las fórmulas:

$$\sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(C) \chi^{(\alpha)*}(C') = \frac{g}{g_C} \delta_{CC'}. \quad (94.11a)$$

La relación (94.10) permite muy fácilmente llevar a cabo la descomposición de toda representación reducible en representaciones irreducibles si se conocen los correspondientes caracteres.

Sean $\chi(G)$ los caracteres de una cierta representación reducible de dimensión f y supongamos que los números $a^{(1)}, a^{(2)}, \dots, a^{(r)}$ indican cuantas veces están contenidas en ella las correspondientes representaciones irreducibles, de modo que

$$\sum_{\beta=1}^r a^{(\beta)} f_{\beta} = f, \quad (94.12)$$

(f_{β} son las dimensiones de las representaciones irreducibles). Los caracteres $\chi(G)$ se pueden escribir entonces en la forma:

$$\chi(G) = \sum_{\beta=1}^r a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(G). \quad (94.13)$$

Multiplicando esta igualdad por $\chi^{(\alpha)}(G)^*$ y sumando respecto de todos los G , obtenemos en virtud de (94.10):

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G) \chi^{(\alpha)}(G)^*. \quad (94.14)$$

Consideremos la representación de dimensión $f = g$ cuya base son las g funciones $G\psi$, donde ψ es una función general cualquiera de las coordenadas (de modo que todas las g funciones $G\psi$ que se obtienen a partir de ella son linealmente independientes); dicha representación se llama *regular*. Es claro que los elementos diagonales de las matrices de esta representación serán nulos, con la única excepción de la matriz que corresponde al elemento unidad; por ello será $\chi(G) = 0$ para $G \neq E$ y $\chi(E) = g$. Descomponiendo esta representación en representaciones irreducibles, para los números $a^{(\alpha)}$ obtenemos, según (94.14), los valores $a^{(\alpha)} = (1/g)gf^{(\alpha)} = f^{(\alpha)}$, es decir, cada representación irreducible está contenida en la representación reducible considerada un número de veces igual a su dimensión. Substituyendo este resultado en (94.12), encontramos la relación

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_r^2 = g; \quad (94.15)$$

la suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles de un grupo es igual a su orden ⁽¹⁾. De aquí se sigue, en particular, que en los grupos abelianos (en los que $r = g$) todas las representaciones irreducibles son unidimensionales ($f_1 = f_2 = \dots = f_r = 1$).

Haremos notar también, sin demostrarlo, que las dimensiones de las representaciones irreducibles de un grupo son divisores de su orden.

⁽¹⁾ Obsérvese que, para los grupos puntuales, y dados r y g , la ecuación (94.15) puede de hecho quedar satisfecha tan sólo para un sistema de números enteros f_1, \dots, f_r .

Entre las representaciones irreducibles de cualquier grupo existe siempre una que es trivial, representación realizada por una función de base invariante respecto de todas las transformaciones del grupo. Esta representación unidimensional se llama representación *unidad*; todos los caracteres son en ella iguales a 1.

Consideremos dos sistemas diferentes de funciones $\psi_1^{(\alpha)}, \dots, \psi_{f_\alpha}^{(\alpha)}$ y $\psi_1^{(\beta)}, \dots, \psi_{f_\beta}^{(\beta)}$ que constituyen dos representaciones irreducibles de un grupo. Formando los productos $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$, obtenemos un sistema de $f_\alpha f_\beta$ funciones nuevas que pueden servir como base de una nueva representación de dimensión $f_\alpha f_\beta$. Esta representación se llama *producto directo* de las dos primeras, y es irreducible tan sólo si uno por lo menos de los números f_α o f_β es igual a la unidad. Es fácil ver que los caracteres del producto directo son iguales a los productos de los caracteres de las dos representaciones componentes. En efecto, si

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)} = \sum_l G_{li}^{(\alpha)}\psi_l^{(\alpha)}, \quad \hat{G}\psi_k^{(\beta)} = \sum_m G_{mk}^{(\beta)}\psi_m^{(\beta)},$$

se tendrá

$$\hat{G}\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)} = \sum_{l,m} G_{li}^{(\alpha)}G_{mk}^{(\beta)}\psi_l^{(\alpha)}\psi_m^{(\beta)};$$

de aquí se sigue para los caracteres, que designaremos por $(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G)$, la relación:

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \sum_{i,k} G_{ii}^{(\alpha)}G_{kk}^{(\beta)} = \sum_i G_{ii}^{(\alpha)} \sum_k G_{kk}^{(\beta)},$$

es decir,

$$(\chi^{(\alpha)} \times \chi^{(\beta)})(G) = \chi^{(\alpha)}(G)\chi^{(\beta)}(G). \quad (94.16)$$

En particular, las dos representaciones irreducibles que se multiplican pueden coincidir; en este caso se tienen dos sistemas distintos de funciones ψ_1, \dots, ψ_f y ϕ_1, \dots, ϕ_f que realizan una y la misma representación, y el producto directo de la representación por sí misma tiene como base las f^2 funciones $\psi_i\phi_k$ y como caracteres los valores

$$(\chi \times \chi)(G) = [\chi(G)]^2.$$

Esta representación reducible se puede descomponer inmediatamente en dos representaciones de menor dimensión (pero, en general, asimismo reducibles, con todo). Una de ellas tiene como base las $f(f+1)/2$ funciones $\psi_i\phi_k + \psi_k\phi_i$; la otra, las $f(f-1)/2$ funciones $\psi_i\phi_k - \psi_k\phi_i$, $i \neq k$ (es evidente que las funciones de cada uno de estos sistemas se transforman únicamente entre sí). El primer sistema se llama *producto simétrico* de la representación por sí misma (sus caracteres se designan por el símbolo $[\chi^2](G)$), y el segundo, *producto antisimétrico* (sus caracteres se designan por el símbolo $\{\chi^2\}(G)$).

Para determinar los caracteres del producto simétrico escribamos:

$$\begin{aligned}\hat{G}(\psi_i\phi_k + \psi_k\phi_i) &= \sum_{l,m} G_{li}G_{mk}(\psi_l\phi_m + \psi_m\phi_l) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l,m} (G_{li}G_{mk} + G_{mi}G_{lk})(\psi_l\phi_m + \psi_m\phi_l).\end{aligned}$$

De aquí resulta para el carácter

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} (G_{ii}G_{kk} + G_{ik}G_{ki}).$$

Pero $\sum_i G_{ii} = \chi(G)$, y $\sum_{i,k} G_{ik}G_{ki} = \chi(G^2)$; de esta manera obtenemos en definitiva la fórmula

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\{\chi(G)^2 + \chi(G^2)\}, \quad (94.17)$$

que permite determinar los caracteres del producto simétrico de una representación por sí misma en función de los caracteres de la representación de partida. De manera del todo análoga encontramos para los caracteres del producto antisimétrico la fórmula

$$\{\chi^2\}(G) = \frac{1}{2}\{\chi(G)^2 - \chi(G^2)\}. \quad (94.18)$$

Si las funciones ψ_i y ϕ_i coinciden, a partir de ellas es posible determinar, evidentemente, tan sólo el producto simétrico, cuya base está constituida por los cuadrados ψ_i^2 y los productos $\psi_i\psi_k$, $i \neq k$. En las aplicaciones es necesario considerar también productos simétricos de grado más elevado; sus caracteres se pueden obtener de manera análoga.

Hay que hacer notar una propiedad de los productos directos cuya importancia se verá más adelante. La descomposición del producto directo de dos representaciones irreducibles distintas en componentes irreducibles nunca contiene la representación unidad; en cambio, el producto directo de una representación irreducible por sí misma (es decir, su parte simétrica, evidentemente) siempre contiene dicha representación — y precisamente una sola vez. En efecto, para saber si en la representación (94.16) está o no contenida la representación unidad, es necesario (según (94.14)) tan sólo sumar sus caracteres respecto de G (y dividir el resultado por el orden del grupo g). Pero teniendo en cuenta las relaciones (94.10), obtenemos en este caso el valor cero si $\alpha \neq \beta$ o la unidad si $\alpha = \beta$.

Para las aplicaciones es útil conocer una fórmula que permite representar una función arbitraria ψ como suma de funciones que se transforman según las representaciones irreducibles de un grupo, es decir, en la forma:

$$\psi = \sum_{\alpha} \sum_i \psi_i^{(\alpha)}, \quad (94.19)$$

donde las funciones $\psi_i^{(\alpha)}$ ($i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$) se transforman de acuerdo con la representación irreducible α -ésima. El problema consiste en determinar las funciones

$\psi_i^{(\alpha)}$ dada la función ψ y se resuelve mediante la fórmula

$$\psi_i^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G G_{ii}^{(\alpha)*} \hat{G}\psi. \quad (94.20)$$

Para demostrarlo basta probar que la expresión que aparece en el segundo miembro de la igualdad se reduce idénticamente a $\psi_i^{(\alpha)}$ si hacemos $\psi = \psi_i^{(\alpha)}$, y a cero, si hacemos $\psi = \psi_k^{(\beta)}$ con $k \neq i$ o $\beta \neq \alpha$; tanto lo uno como lo otro se siguen inmediatamente de las relaciones de ortogonalidad (94.7-8) si en ellas se hace $\hat{G}\psi_k^{(\beta)} = \sum_l G_{lk}^{(\beta)}\psi_l^{(\beta)}$.

Si se substituye (94.20) en (94.19) y se efectúa la suma respecto de i , obtenemos un desarrollo más simple de la función arbitraria ψ en funciones $\psi^{(\alpha)}$ asociadas a las distintas representaciones irreducibles, pero no a determinadas filas de las mismas:

$$\psi = \sum_\alpha \psi^{(\alpha)}, \quad \psi^{(\alpha)} = \frac{f_\alpha}{g} \sum_G \chi^{(\alpha)}(G)^* \hat{G}\psi. \quad (94.21)$$

Finalmente, haremos algunas observaciones acerca de las representaciones irreducibles de un grupo que es producto directo de otros dos grupos (¡no se confunda con el producto directo de dos representaciones de un mismo grupo!). Si las funciones $\psi_i^{(\alpha)}$ son base de una representación irreducible del grupo **A** y las funciones $\psi_k^{(\beta)}$ lo son para el grupo **B**, los productos $\psi_k^{(\beta)}\psi_i^{(\alpha)}$ serán la base de una representación del grupo **A** \times **B** de dimensión $f_\alpha f_\beta$, y esta representación es irreducible. Los caracteres de la misma se obtienen multiplicando los correspondientes caracteres de las representaciones de partida (cf. la deducción de la fórmula (94.16)); al elemento $C = AB$ del grupo **A** \times **B** corresponde el carácter

$$\chi(C) = \chi^{(\alpha)}(A)\chi^{(\beta)}(B). \quad (94.22)$$

Multiplicando de esta manera todas las representaciones irreducibles de los grupos **A** y **B**, obtenemos todas las representaciones irreducibles del grupo **A** \times **B**.

§ 95. Representaciones irreducibles de los grupos puntuales

Pasemos ahora a la determinación concreta de las representaciones irreducibles de los grupos puntuales que son interesantes desde el punto de vista físico. La mayor parte de las moléculas poseen solamente ejes de simetría de segundo, tercero, cuarto y sexto orden. Por ello no hay necesidad de considerar los grupos del icosaedro **Y**, **Y_h**; los grupos **C_n**, **C_{nh}**, **C_{nv}**, **D_n**, **D_{nh}** los estudiaremos tan sólo para los valores $n = 1, 2, 3, 4, 6$, y los grupos **S_{2n}**, **D_{nd}** sólo para $n = 1, 2, 3$.

Los caracteres de las representaciones de estos grupos se dan en las tablas adjuntas.

tas. Los grupos isomorfos tienen las mismas representaciones y se presentan juntos en una sola tabla. Los números ante los símbolos de los elementos del grupo que aparecen en las primeras filas indican los números de elementos en las correspon-

TABLA 7

*Caracteres de las representaciones irreducibles
de los grupos funcionales*

C_1	E	C_4		C_2		E	I	C_3	E	C_3	C_3^2
A	1					E	C_2				
						E	σ	$A; z$	1	1	1
						E	$x \pm iy$		1	ϵ	ϵ^2
						1	1		1	ϵ^2	ϵ
						A_g	$A; z$	$A'; x, y$			
						$A_u; x, y, z$	$B; x, y$	$A''; z$	1	-1	
C_{2h}		E	C_2	σ_h	I	C_{3v}		E		$2C_3$	$3\sigma_v$
C_{2v}		E	C_2	σ_v	σ'_v	D_3		E		$2C_3$	$3U_2$
$V \equiv D_2$		E	C_2z	C_2y	C_2x			$A_1; z$		1	1
A_g		1	1	1	1	A_1		1		1	1
B_g		1	-1	-1	1	A_2		$A_2; z$		1	1
$A_u; z$		1	1	-1	-1	$E; x, y$		$E; x, y$		2	-1
$B_u; x, y$		1	-1	1	-1					0	
C_4		E	C_4	C_2	C_4^3	C_6		E	C_6	C_3	C_2
S_4		E	S_4	C_2	S_4^3			E	C_6	C_3	C_2
								E_1	ω	ω^2	ω^3
$A; z$		1	1	1	1	$A; z$		1	1	1	1
B		1	-1	1	-1	B		1	-1	1	-1
$E; x \pm iy$		1	i	-1	$-i$	E_1		1	ω^2	$-\omega$	1
		1	$-i$	-1	i			$E_2; x \pm iy$	1	$-\omega$	ω^2
									1	ω	ω^2
									1	$-\omega^2$	$-\omega$
									1	$-\omega^3$	$-\omega$
									1	ω^2	ω

TABLA 7 (Continuación)

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma'_v$
D_4	E	C_2	$2C_4$	$2U_1$	$2U'_1$
	E	C_2	$2S_4$	$2U_2$	$2\sigma_d$
$A_1; z$	A_1	A_1		1	1
A_2	$A_2; z$	A_2		1	1
B_1	B_1	B_1		1	-1
B_2	B_2	$B_2; z$		1	-1
$E; x, y$	$E; x, y$	$E; x, y$		2	-2
D_6	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3U_2$
C_{6v}	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_v$
	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3U'_2$
A_1	$A_1; z$	A_1'		1	1
$A_2; z$	A_2	A_2'		1	1
B_1	B_2	A_1''		1	-1
B_2	B_1	$A_2''; z$		1	-1
E_1	E_2	$E'; x, y$		2	2
$E_1; x, y$	$E_1; x, y$	E''		2	-2
T	$E \ 3C_3 \ 4C_3 \ 4C_3^2$	O	T_d	$E \ 8C_3 \ 3C_2 \ 6C_3 \ 6C_4$	
				$E \ 8C_3 \ 3C_2 \ 6\sigma_d \ 6S_4$	
A	1 1 1 1	A_1	A_1	1 1 1 1 1	
E	{ 1 1 ϵ ϵ^2	A_2	A_2	1 1 1 -1 -1	
	1 1 ϵ^2 ϵ	E	E	2 -1 2 0 0	
$F; x, y, z$	3 -1 0 0	F_2	$F_2; x, y, z$	3 0 -1 1 -1	
		$F_1; x, y, z$	F_1	3 0 -1 -1 1	

dientes clases (véase § 93). En las primeras columnas se indican los símbolos de las representaciones generalmente adoptados. Las representaciones unidimensionales se designan por las letras A , B , las de dos dimensiones por la letra E y las de tres, por F (no se confunda la notación E para una representación irreducible bidimensional con la notación E para el elemento unidad del grupo!) ⁽¹⁾. Las funciones de base de las representaciones A son simétricas, y las funciones B , antisimétricas, respecto de las rotaciones en torno del eje principal n -ario. Las funciones de distinta simetría respecto de la reflexión σ_h se distinguen entre sí mediante apóstrofos (uno o dos), y los índices g y u indican la simetría respecto de la inversión. Junto con los símbolos de las representaciones, se indica con las letras x , y , z respecto de qué representación se transforman las propias coordenadas (con vistas a las ulteriores aplicaciones a la mecánica cuántica); el eje z se elige siempre de forma que coincida con el eje principal de simetría. Las letras ϵ y ω significan:

$$\epsilon = e^{2\pi i/3}, \quad \omega = e^{2\pi i/6} = -\omega^4.$$

La determinación de las representaciones irreducibles de los grupos cíclicos (grupos C_n , S_n) es la más simple de todas. Un grupo cíclico, como todo grupo abeliano, tiene sólo representaciones unidimensionales. Sea G el elemento generador del grupo (es decir, el elemento cuya aplicación sucesiva da todos los elementos del mismo). Dado que $G^g = E$ (g es el orden del grupo), es claro que al aplicar el operador G a una función de base ψ esta última únicamente puede quedar multiplicada por $\sqrt[|g|]{1}$, es decir ⁽²⁾,

$$G\psi = e^{2\pi ik/g}\psi \quad (k = 1, 2, \dots, g).$$

El grupo C_{2h} (y sus isomorfos C_{2v} y D_2) es abeliano, de modo que todas sus representaciones irreducibles son también unidimensionales, pudiendo ser sus caracteres tan sólo iguales a ± 1 (ya que el cuadrado de cada elemento es igual a E).

Consideremos ahora el grupo C_{3v} . Comparado con el grupo C_3 , se añade aquí las reflexiones σ_v en los planos verticales (que pertenecen todas a una misma clase). Una función invariante respecto de la rotación en torno del eje (función de base de la representación A del grupo C_3), puede ser simétrica o antisimétrica respecto de las reflexiones σ_v . En cambio, las funciones que en la rotación C_3 quedan multiplicadas por ϵ y ϵ^2 (funciones de base de las representaciones conjugadas complejas E), se transforman entre sí en una reflexión ⁽³⁾. De estas consideraciones se sigue

⁽¹⁾ La razón por la que dos representaciones conjugadas complejas unidimensionales se representan como una bidimensional se explica en el § 96.

⁽²⁾ Para el grupo puntual C_n se puede elegir como función ψ , por ejemplo, la función $\psi = e^{ik\phi}$, $k = 1, 2, \dots, n$, donde ϕ es el ángulo de rotación en torno del eje contado a partir de una dirección determinada.

⁽³⁾ Estas funciones se pueden elegir, por ejemplo, de la forma $\psi_1 = e^{i\phi}$, $\psi_2 = e^{-i\phi}$. En una reflexión en un plano vertical ϕ cambia de signo.

que el grupo C_{3v} (y su isomorfo el grupo D_3) tiene dos representaciones unidimensionales y una representación bidimensional irreducibles con caracteres que se dan en la tabla. Hemos obtenido así efectivamente todas las representaciones irreducibles, como puede comprobarse observando que la suma $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$, es decir, es igual al orden del grupo.

Consideraciones análogas permiten hallar los caracteres de las representaciones de otros grupos del mismo tipo (C_{4v} , C_{6v}).

El grupo T se obtiene a partir del grupo V añadiendo las rotaciones en torno de los cuatro ejes oblicuos ternarios. Una función que es invariante respecto de las transformaciones del grupo V (base de la representación A), puede quedar multiplicada en una rotación C_3 por 1, ϵ o ϵ^2 . En cambio, las funciones de base de las tres representaciones unidimensionales B_1 , B_2 , B_3 del grupo V , en las rotaciones en torno del eje de tercer orden se transforman entre sí (lo que se ve fácilmente si, por ejemplo, se toman para estas funciones las propias coordenadas x , y , z). De esta manera obtenemos tres representaciones unidimensionales y una tridimensional irreducible ($1^2 + 1^2 + 1^2 + 3^2 = 12$).

Finalmente, consideremos los grupos isomorfos O y T_d . El grupo T_d se obtiene a partir del grupo T añadiendo las reflexiones σ_h en planos tales que cada uno pasa por dos ejes ternarios. La función de base de la representación unidimensional A del grupo T puede ser simétrica o antisimétrica respecto de estas reflexiones (que pertenecen todas a una misma clase), lo que da dos representaciones unidimensionales del grupo T_d . Las funciones que quedan multiplicadas por ϵ o ϵ^2 en una rotación en torno de un eje ternario (base de las representaciones conjugadas complejas E del grupo T), en la reflexión en un plano que pase por este eje se transforman entre sí, de modo que se obtiene una representación bidimensional. Finalmente, de las tres funciones de base de la representación F del grupo T una se transforma en sí misma en la reflexión (pudiendo conservar su signo o cambiarlo) y las otras dos se transforman entre sí. Obtenemos de esta manera, en total, dos representaciones unidimensionales, una bidimensional y dos de tres dimensiones.

En cuanto a los demás grupos puntuales que nos interesan, sus representaciones se pueden obtener directamente de las que preceden observando que estos grupos son productos directos de los grupos ya considerados por el grupo C_i (o C_s). Se tiene, en efecto:

$$\begin{array}{lll} C_{3h} = C_3 \times C_s & D_{2h} = D_2 \times C_i & D_{3d} = D_3 \times C_i \\ C_{4h} = C_4 \times C_i & D_{4h} = D_4 \times C_i & D_{6h} = D_6 \times C_i \\ C_{6h} = C_6 \times C_i & S_6 = C_3 \times C_i & T_h = T \times C_i \\ & & O_h = O \times C_i \end{array}$$

Cada uno de estos productos directos posee un número de representaciones irreducibles doble que el grupo de partida, de las cuales la mitad son simétricas respecto de la inversión (se designan por el índice g), y la otra mitad, antisimétricas (índice u). Los caracteres de estas representaciones se obtienen a partir de los caracteres de las representaciones del grupo inicial multiplicando por ± 1 (de acuerdo con la regla (94.22)). Así, por ejemplo, para el grupo D_{3d} se obtienen las representaciones:

D_{3d}	E	$2C_3$	$3U_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	-2	1	0

§ 96. Representaciones irreducibles y la clasificación de los términos

Las aplicaciones de la teoría de grupos a la mecánica cuántica se basan en que la ecuación de SCHRÖDINGER correspondiente a un sistema físico (átomo, molécula) es invariante respecto de las transformaciones de simetría de este sistema. De aquí se sigue, sin más, que después de aplicar los elementos del grupo a una función que satisface la ecuación de SCHRÖDINGER para un cierto valor de la energía (valor propio), debe obtenerse de nuevo una solución de la misma ecuación con igual valor de la energía. Con otras palabras, en una transformación de simetría las funciones de onda de los estados estacionarios del sistema que corresponden a un mismo nivel de energía se transforman entre sí, es decir, constituyen la base de una cierta representación del grupo. El hecho de que esta representación es irreducible es importante. En efecto, las funciones que se transforman entre sí en las transformaciones de simetría deben corresponder, en cualquier caso, al mismo nivel energético; pero la coincidencia de los valores propios de la energía ligados a diferentes grupos de funciones (en los que se puede descomponer la base de una representación reducible), grupos que no se transforman entre sí, sería una casualidad totalmente improbable (con tal que para ello no exista alguna causa especial, véase más adelante).

Así, pues, a cada nivel de energía del sistema corresponde una representación irreducible de su grupo de simetría. La dimensión de esta representación determina la multiplicidad de la degeneración del nivel dado, es decir, el número de estados diferentes que poseen la energía dada. Una vez dada la representación irreducible, quedan determinadas todas las propiedades de simetría del estado en cuestión,

es decir, su comportamiento con relación a las distintas transformaciones de simetría.

Representaciones irreducibles con dimensiones mayores que la unidad se encuentran tan sólo para aquellos grupos que contienen elementos no conmutativos (los grupos abelianos poseen solamente representaciones irreducibles de una dimensión). Recordemos, a propósito de esto, que la relación entre la degeneración de un nivel y la existencia de operadores que no comutan entre sí (pero sí con el hamiltoniano) se hizo notar ya antes partiendo de consideraciones no ligadas con la teoría de grupos (§ 10).

Todas estas afirmaciones están sujetas a una restricción fundamental. Conforme se indicó antes (§ 18), la simetría respecto del cambio de signo del tiempo (que se cumple cuando no existe campo magnético) conduce en mecánica cuántica a que las funciones de onda conjugadas complejas deban pertenecer a un mismo valor propio de la energía. De aquí se sigue que si un cierto sistema de funciones y el sistema de funciones conjugadas complejas de aquéllas son bases de representaciones irreducibles distintas de un mismo grupo, estas dos representaciones conjugadas complejas deben considerarse, desde un punto de vista físico, como una misma representación de dimensión doble. En el párrafo anterior encontramos ejemplos de estas representaciones. Así, el grupo C_3 tiene solamente representaciones unidimensionales; sin embargo, dos de ellas son conjugadas complejas y corresponden, físicamente, a niveles de energía doblemente degenerados. (Cuando existe campo magnético, la simetría respecto del cambio de signo del tiempo no se presenta, y por ello a las representaciones conjugadas complejas corresponden diferentes niveles de energía.)

Supongamos que el sistema físico se somete a la acción de una perturbación (es decir, el sistema se coloca en un campo exterior). Se plantea la cuestión de en qué medida puede la perturbación conducir a un desdoblamiento de los niveles degenerados. El campo exterior posee, de por sí, una cierta simetría propia (¹). Si esta simetría es igual o mayor (²) que la simetría del sistema no perturbado, la simetría del hamiltoniano perturbado $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ coincide con la simetría del operador no perturbado \hat{H}_0 . Es claro que, en este caso, no puede producirse ningún desdoblamiento de los niveles degenerados. Pero si la simetría de la perturbación es menor que la simetría del sistema no perturbado, la simetría del hamiltoniano \hat{H} coincidirá con la simetría de la perturbación \hat{V} . Las funciones de onda que son base de una representación irreducible del grupo de simetría del operador \hat{H}_0 , serán también base de una representación del grupo de simetría del operador perturbado \hat{H} , y como puede ocurrir que esta representación sea reducible, esto significa un

(¹) Por ejemplo, puede tratarse de los niveles de energía de las capas d y f de los iones en una red cristalina, iones que se encuentran en interacción débil con los átomos que los rodean. La perturbación (campo exterior) es, en este caso, el campo que actúa sobre un ion debido a los demás átomos.

(²) Si el grupo de simetría H es subgrupo del grupo G , se dice que H corresponde a una *simetría menor* que la *simetría (mayor)* del grupo G . Es evidente que la simetría de la suma de dos expresiones, de las cuales una tiene la simetría de G , y la otra, la de H , coincide con la simetría menor, la de H .

possible desdoblamiento del nivel degenerado. Veamos en un ejemplo cómo el formalismo matemático de la teoría de grupos permite resolver efectivamente el problema del desdoblamiento de un cierto nivel.

Supongamos que el sistema no perturbado posee la simetría T_d y consideremos un nivel degenerado de orden tres que corresponde a la representación irreducible F_2 de este grupo; los caracteres de esta representación son iguales a:

E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
3	0	-1	1	-1

Imaginemos que el sistema se somete a la acción de una perturbación que posee la simetría C_{3v} (con el eje ternario coincidente con uno de los ejes ternarios del grupo T_d). Tres funciones de onda del nivel degenerado constituyen la base de una representación del grupo C_{3v} (que es subgrupo del grupo T_d), siendo los caracteres de esta representación iguales, simplemente, a los caracteres de los mismos elementos en la representación inicial del grupo T_d , es decir,

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
3	0	1

Sin embargo, esta representación es reducible. Si se conocen los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo C_{3v} , es fácil conseguir su descomposición en partes irreducibles (siguiendo la regla general (94.14)). Encontramos de esta manera que aquélla se descompone en las representaciones A_1 y E del grupo C_{3v} . Por consiguiente, el nivel triplemente degenerado F_2 se descompone en un nivel no degenerado A_1 y un nivel doblemente degenerado E . Si el mismo sistema se somete a la acción de una perturbación dotada de la simetría C_{2v} (que es también subgrupo del grupo T_d), las funciones de onda del mismo nivel F_2 proporcionan una representación con los caracteres

E	C_2	σ_v	σ'_v
3	-1	1	1

Descomponiéndola en partes irreducibles, encontramos que dicha representación contiene las representaciones A_1 , B_1 , B_2 . Así, pues, en este caso se consigue un completo desdoblamiento del nivel en tres niveles no degenerados.

§ 97. Reglas de selección para los elementos de matriz

La teoría de grupos permite no solamente efectuar la clasificación de los términos de cualquier sistema físico simétrico, sino que da también un método simple para hallar las reglas de selección de los elementos de matriz de las diferentes magnitudes

que lo caracterizan.

Este método se basa en el siguiente teorema general. Sea $\psi_i^{(\alpha)}$ una de las funciones de base de una representación irreducible (distinta de la representación unidad) del grupo de simetrías. Su integral extendida a todo el espacio ⁽¹⁾ es entonces idénticamente nula:

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = 0. \quad (97.1)$$

La demostración se basa en el hecho evidente de que la integral extendida a todo el espacio es invariante respecto de cualquier transformación del sistema de coordenadas, en particular, respecto de una transformación cualquiera de simetría. Por ello

$$\int \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \hat{G} \psi_i^{(\alpha)} dq = \int \sum_k G_{ki}^{(\alpha)} \psi_k^{(\alpha)} dq.$$

Sumemos esta igualdad para todos los elementos del grupo. La integral que aparece en el primer miembro queda simplemente multiplicada por el orden del grupo, g , y obtenemos:

$$g \int \psi_i^{(\alpha)} dq = \sum_k \int \psi_k^{(\alpha)} \sum_G G_{ki}^{(\alpha)} dq.$$

Pero para cada representación irreducible distinta de la representación unidad se tiene idénticamente (éste es un caso particular de las relaciones de ortogonalidad (94.7), aquél en que una de las representaciones irreducibles es la unidad). Con esto queda demostrado el teorema.

$$\sum_G G_{ki}^{(\alpha)} = 0.$$

Si ψ es una función que corresponde a una cierta representación reducible del grupo, la integral $\int \psi dq$ será diferente de cero únicamente cuando la representación contenga la representación unidad. Este teorema es consecuencia inmediata del que precede.

Sea \hat{f} el operador de una magnitud física escalar. Por definición, este operador es invariante respecto de todas las transformaciones de simetría. Sus elementos de matriz son las integrales

$$\int \psi_i^{(\alpha)*} \hat{f} \psi_k^{(\beta)} dq, \quad (97.2)$$

⁽¹⁾ Se trata del espacio de configuraciones del sistema físico considerado.

donde los índices α, β distinguen los diferentes términos del sistema, y los índices i, k numeran las funciones de onda de los estados correspondientes a un mismo término degenerado. Designemos simbólicamente las representaciones irreducibles del grupo de simetría del sistema dado de las que son base las funciones $\psi_i^{(\alpha)}$ y $\psi_k^{(\beta)}$ por $D^{(\alpha)}$ y $D^{(\beta)}$. Los productos $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$ son base de la representación $D^{(\alpha)} \times D^{(\beta)}$; dado que el propio operador f es invariante con relación a todas las transformaciones, todo el integrando corresponderá a esta representación. Pero (véase § 94) el producto directo de dos representaciones irreducibles diferentes no contiene la representación unidad; en cambio, el producto directo de una representación irreducible por sí misma la contiene siempre (y sólo una vez, y las integrales (97.2) son iguales a const δ_{ik} , donde const no depende ni de i ni de k). Llegamos así a la conclusión de que, para una magnitud escalar, son diferentes de cero tan sólo los elementos de matriz que corresponden a transiciones entre estados del mismo tipo (es decir, que corresponden a la misma representación irreducible). Ésta es la formulación más general de un teorema cuyos casos particulares hemos encontrado ya más de una vez.

Consideremos ahora una magnitud física vectorial A . En las transformaciones de simetría, las tres componentes A_x, A_y, A_z se transforman entre sí y constituyen de esta manera una cierta representación del grupo de simetría que designaremos por D_A ⁽¹⁾. Los productos $\psi_i^{(\alpha)}\hat{A}\psi_k^{(\beta)}$ son base de una representación $D^{(\alpha)} \times D_A \times D^{(\beta)}$; los elementos de matriz son diferentes de cero si esta representación contiene la representación unidad. Desde el punto de vista práctico, conviene más descomponer en partes irreducibles el producto directo $D^{(\alpha)} \times D_A$; de esta manera se reconocen inmediatamente todos los tipos $D^{(\beta)}$ de estados para los que las transiciones (desde un estado del tipo $D^{(\alpha)}$) poseen elementos de matriz diferentes de cero.

Los elementos de matriz diagonales (en contraste con los elementos para transiciones entre estados diferentes de un mismo tipo) requieren un examen especial. En este caso tenemos, en total, sólo un sistema de funciones $\psi_i^{(\alpha)}$, y no dos sistemas distintos, y sus productos a pares constituyen el producto simétrico $[D^{(\alpha)}]^2$ de la representación $D^{(\alpha)}$ por sí misma (y no el producto directo $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$). Por ello, en el caso de una magnitud vectorial, la existencia de elementos de matriz diagonales exige la existencia de la representación unidad en la descomposición del producto $[D^{(\alpha)}]^2 \times D_A$, o, lo que es lo mismo, la existencia de D_A en $[D^{(\alpha)}]^2$ ⁽²⁾.

De modo análogo se pueden hallar las reglas de selección para los elementos de matriz de un tensor. Ejemplos de aplicación de estas reglas se presentan en los problemas propuestos en este párrafo.

(1) D_A , en general, es diferente para los vectores polares y axiles.

(2) No hicimos esta salvedad al considerar una magnitud escalar f teniendo en cuenta que el producto simétrico $[D^{(\alpha)}]^2$, al igual que el producto directo $D^{(\alpha)} \times D^{(\alpha)}$, contiene siempre la representación unidad. Por consiguiente, para una magnitud escalar los elementos de matriz diagonales son, en general, siempre distintos de cero.

PROBLEMAS

1. Hallar las reglas de selección para los elementos de matriz de un vector polar cuando existe la simetría O .

Solución. Las componentes del vector se transforman según la representación irreducible F_1 . Las descomposiciones de los productos directos de F_1 con otras representaciones del grupo O serán:

$$\begin{aligned} F_1 \times A_1 &= F_1, \quad F_1 \times A_2 = F_2, \quad F_1 \times E = F_1 + F_2, \\ F_1 \times F_1 &= A_1 + E + F_1 + F_2, \quad F_1 \times F_2 = A_2 + E + F_1 + F_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Por lo tanto, serán distintos de cero los elementos de matriz no diagonales para las transiciones:

$$F_1 \leftrightarrow A_1, E, F_1, F_2; \quad F_2 \leftrightarrow A_2, E, F_2.$$

Los productos simétricos de las representaciones irreducibles del grupo O son iguales a:

$$[A_1^2] = [A_2^2] = A_1, \quad [E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2. \quad (2)$$

F_1 no está contenida en ninguno de ellos; por consiguiente, no existen elementos de matriz diagonales.

2. El mismo problema, pero cuando existe la simetría D_{3d} .

Solución. La componente z del vector se transforma según la representación A_{2u} , y las componentes x , y , según la E_u . Tenemos:

$$\begin{aligned} E_u \times A_{1g} &= E_u \times A_{2g} = E_g, \quad E_u \times A_{1u} = E_u \times A_{2u} = E_g, \\ E_u \times E_u &= A_{1g} + A_{2g} + E_g, \quad E_u \times E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u. \end{aligned} \quad (1)$$

Por ello son distintos de cero los elementos de matriz no diagonales de A_x , A_y para las transiciones $E_u \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g$; $E_g \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}$. De la misma manera se hallan las reglas de selección para los elementos de matriz de A_z : $A_{1g} \leftrightarrow A_{2u}$, $A_{2g} \leftrightarrow A_{1u}$, $E_g \leftrightarrow E_u$.

Los productos simétricos de las representaciones irreducibles son iguales a:

$$\begin{aligned} [A_{1g}^2] &= [A_{1u}^2] = [A_{2g}^2] = [A_{2u}^2] = A_{1g}, \\ [E_g^2] &= [E_u^2] = E_g + A_{1g}. \end{aligned} \quad (2)$$

Estos productos no contienen ni A_{2u} , ni E_u ; por lo tanto, los elementos de matriz diagonales son nulos, tanto para A_z como para A_x y A_y .

3. Hallar las reglas de selección para los elementos de matriz de un tensor simétrico de segundo orden A_{ik} (con $A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} = 0$) cuando existe la simetría O .

Solución. Las componentes A_{xy} , A_{xz} , A_{yz} se transforman según F_2 . Descomponiendo los productos directos de F_2 por todas las representaciones del grupo O , encontramos las reglas de selección $F_1 \leftrightarrow A_2, E, F_1, F_2$; $F_2 \leftrightarrow A_1, E, F_1, F_2$. Los elementos de matriz diagonales existen (conforme se vé en virtud de (2), problema 1) para los estados F_1 y F_2 .

Las sumas $A_{xx} + \epsilon A_{yy} + \epsilon^2 A_{zz}$, $A_{xx} + \epsilon^2 A_{yy} + \epsilon A_{zz}$ ($\epsilon = e^{2\pi i/3}$) se transforman según la representación E . Las reglas de selección para los elementos no diagonales son: $E \leftrightarrow A_1, A_2, E$; $F_1 \leftrightarrow F_1, F_2$; $F_2 \leftrightarrow F_2$. Los elementos diagonales son diferentes de cero para los estados E , F_1 , F_2 .

4. El mismo problema para la simetría D_{3d} .

Solución. A_{zz} se transforma según A_{1g} , es decir, A_{zz} se comporta como un escalar. Las componentes $A_{xx} = A_{yy}$ y A_{xy} se transforman según E_g ; lo mismo vale para las componentes A_{xz} , A_{yz} . Descomponiendo los productos directos de E_u por todas las representaciones del grupo D_{3d} , encontramos las reglas de selección para los elementos de matriz no diagonales: $E_g \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g$; $E_u \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u$. Los elementos diagonales son diferentes de cero (conforme se deduce de (2), problema 2) sólo para los estados E_u y E_u .

§ 98. Grupos continuos

Además de los grupos puntuales finitos considerados en el § 93, existen los llamados *grupos puntuales continuos* que poseen un número infinito de elementos. Estos grupos son los de *simetría axil* y de *simetría esférica*.

El grupo más simple de simetría axil es el grupo C_∞ , que contiene las rotaciones $C(\phi)$ de ángulo arbitrario ϕ en torno del eje de simetría (es el llamado *grupo de rotaciones bidimensional*). Este grupo se puede considerar como caso límite del grupo C_n para $n \rightarrow \infty$. Análogamente, como casos límite del grupo C_{nh} , C_{nv} , D_{nh} , D_n se obtienen los grupos continuos $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , $D_{\infty h}$.

Una molécula posee simetría axil únicamente cuando está formada por átomos situados sobre una misma recta. Si en estas condiciones no es simétrica respecto de su punto medio, su grupo puntual será el grupo $C_{\infty v}$, que contiene, además de las rotaciones en torno del eje, las reflexiones σ_v en cualquier plano que pase por el mismo. Pero si la molécula es simétrica respecto de su punto medio, su grupo puntual será el grupo $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$. En cuanto a los grupos C_∞ , $C_{\infty h}$, D_∞ , no pueden ser grupos de simetrías de una molécula.

El grupo de simetría esférica completa contiene las rotaciones de ángulo arbitrario en torno de cualquier eje que pase por el centro y las reflexiones en cualquier plano que pase por dicho punto; este grupo (que designaremos por K_h) es el grupo de simetría de un ató. no aislado. Contiene como subgrupo el grupo K de todas las rotaciones espaciales (el llamado grupo de rotaciones tridimensional, o, simplemente, *grupo de rotaciones*). El grupo K_h se puede obtener a partir del grupo K añadiendo el centro de simetría ($K_h = K \times C_i$).

Los elementos de un grupo continuo se pueden distinguir mediante uno o más parámetros cuyos valores forman sucesiones continuas. Así, en el grupo de rotaciones los parámetros pueden ser, por ejemplo, dos ángulos que determinen la dirección del eje y el ángulo de rotación en torno del mismo.

Las propiedades generales de los grupos finitos descritas en el § 92 y los conceptos ligados a ellas (como los de subgrupo, de elementos conjugados, clases, etc.) se generalizan directamente a los grupos continuos. Claro está, pierden su sentido todas las proposiciones que están ligadas de modo inmediato con el concepto de

orden del grupo (por ejemplo, la proposición según la cual el orden de un subgrupo es divisor del orden del grupo).

En el grupo $C_{\infty v}$ todos los planos de simetría son equivalentes, de modo que todas las reflexiones σ_v constituyen una clase formada por una sucesión continua de elementos; el eje de simetría es bilateral, de forma que se tiene una sucesión continua de clases, cada una de las cuales contiene dos elementos $C(\pm \phi)$. Las clases del grupo $D_{\infty h}$ se obtienen inmediatamente a partir de las clases del grupo $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$.

En el grupo de rotaciones K , todos los ejes son equivalentes y bilaterales; por ello las clases de este grupo son las rotaciones de ángulo dado en valor absoluto $|\phi|$ en torno de un eje cualquiera. Las clases del grupo K_h se obtienen directamente a partir de las clases del grupo K .

Las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones tridimensional las encontramos ya, en esencia (sin utilizar entonces la terminología de la teoría de grupos), cuando determinamos los valores propios y las funciones propias del momento cinético total. El operador momento cinético es (salvo un factor constante) el operador de una rotación infinitesimal y sus valores propios caracterizan el comportamiento de las funciones de onda respecto de las rotaciones espaciales. Al valor j del momento cinético corresponden $2j+1$ funciones propias diferentes ψ_{jm} que difieren en los valores de la proyección m del momento y que corresponden a un nivel energético degenerado de orden $2j+1$. En las rotaciones del sistema de coordenadas, estas funciones se transforman entre sí, proporcionando de esta manera una representación irreducible del grupo de rotaciones. En consecuencia, desde el punto de vista de la teoría de grupos, los números j numeran las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones, correspondiendo a cada j una representación de $2j+1$ dimensiones. El número j recorre el conjunto de los números enteros y semienteros, de modo que la dimensionalidad $2j+1$ de las representaciones recorre la sucesión de los números enteros 1, 2, 3, ...

Las funciones de base de estas representaciones se estudiaron ya, en esencia, en el capítulo VIII. La base de la representación con un j dado está constituida por las $2j+1$ componentes independientes de un espinor simétrico de orden $2j$ (a las que es equivalente el conjunto de las $2j+1$ funciones ψ_{jm}).

Las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones que corresponden a valores j semienteros se distinguen por una característica fundamental. Consiste ésta en que en una rotación de ángulo 2π sus funciones de base (componentes de un espinor de orden impar) cambian de signo. Pero dado que una rotación de ángulo 2π coincide con el elemento unidad del grupo, llegamos a la conclusión de que las representaciones con valores j semienteros son, como se suele decir, bivalentes: a cada elemento del grupo (a cada rotación en torno de un eje de ángulo ϕ , $0 \leq \phi \leq$

2π) corresponde en dicha representación no una, sino dos matrices cuyos caracteres difieren en el signo ⁽¹⁾.

Un átomo aislado posee, conforme se hizo ya notar, la simetría $\mathbf{K}_h = \mathbf{K} \times \mathbf{C}_i$. Por ello, desde el punto de vista de la teoría de grupos, a cada término del átomo corresponde una cierta representación irreducible del grupo de rotaciones \mathbf{K} (que viene determinada por el valor del momento cinético total \mathbf{J} del átomo) y una representación irreducible del grupo \mathbf{C}_i (que viene determinada por la paridad del estado) ⁽²⁾.

Si se coloca el átomo en un campo eléctrico exterior, sus niveles de energía se desdoblan. El número de niveles distintos que así aparecen y la simetría de los correspondientes estados se pueden determinar siguiendo el método descrito en el § 96. Para esto es necesario descomponer la representación reducible de $2J+1$ dimensiones del grupo de simetría del campo exterior (que proporcionan las funciones ψ_{JM}) en representaciones irreducibles del mismo grupo. Se plantea con ello la necesidad de conocer los caracteres de la representación de que son base las funciones ψ_{JM} .

En una rotación de ángulo ϕ en torno de un cierto eje, las funciones de onda ψ_{JM} quedan multiplicadas, conforme sabemos, por $e^{iM\phi}$, donde M es la proyección del momento cinético sobre dicho eje. Por ello la matriz de transformación de las funciones ψ_{JM} será diagonal, con el carácter

$$\chi^{(J)}(\phi) = \sum_{m=-J}^J e^{iM\phi} = \frac{e^{i(J+1)\phi} - e^{-iJ\phi}}{e^{i\phi} - 1},$$

o bien

$$\chi^{(J)}(\phi) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\phi}{\sin \frac{1}{2}\phi}. \quad (98.1)$$

⁽¹⁾ Hay que decir que las representaciones bivalentes de un grupo no son representaciones en el sentido estricto de la palabra, ya que sus funciones de base no están definidas unívocamente; véase también § 99.

⁽²⁾ Además, el hamiltoniano del átomo es invariante respecto de las permutaciones de los electrones. En la aproximación no relativista, las funciones de onda de coordenadas y las de spin se separan, y cabe hablar de representaciones del grupo de permutaciones cuyas bases son las funciones de coordenadas. Al dar la representación irreducible del grupo de las permutaciones, se determina a la vez el spin total del átomo S (§ 63). Pero si se tienen en cuenta las interacciones relativistas, la descomposición de las funciones de onda en una parte dependiente de las coordenadas y otra dependiente del spin es imposible. La simetría respecto de las permutaciones de las coordenadas y de los spins de las partículas simultáneamente no conduce a ninguna característica del término, ya que, por el principio de PAULI, son admisibles solamente las funciones de onda completas que son antisimétricas respecto de todos los electrones. Esto corresponde a que, al tener en cuenta las interacciones relativistas, el spin, rigurosamente hablando, no se conserva (se conserva solamente el momento cinético total J).

Respecto a la inversión I , en cambio, todas las funciones $\psi_{J,M}$ con valores M distintos se comportan de la misma manera — quedan multiplicadas por $+1$ o por -1 según sea par o impar el estado del átomo. El carácter es, por consiguiente,

$$\chi^{(J)}(I) = \pm (2J+1). \quad (98.2)$$

Finalmente, los caracteres que corresponden a la reflexión en un plano σ y al giro reflejado de ángulo ϕ se calculan mediante la representación de estas transformaciones de simetría en la forma

$$\sigma = IC_2, \quad S(\phi) = IC(\pi + \phi).$$

Consideremos ahora las representaciones irreducibles del grupo de simetría axil $C_{\infty v}$. Esta cuestión fue ya resuelta esencialmente cuando expusimos la clasificación de los términos electrónicos de una molécula diatómica, que precisamente posee la simetría $C_{\infty v}$ (si ambos átomos son diferentes). A los términos 0^+ y 0^- (términos con $\Omega = 0$) corresponden dos representaciones unidimensionales: la representación unidad A_1 y la representación A_2 , en la que la función de base es invariante respecto de todas las rotaciones y cambia de signo en las reflexiones en los planos σ_v . Dblemente degenerados son, en cambio, los términos con $\Omega = 1, 2, \dots$ a los que corresponden representaciones bidimensionales que designaremos por E_1, E_2, \dots Sus funciones de base quedan multiplicadas por $e^{\pm i\Omega\phi}$ en una rotación de ángulo ϕ en torno del eje, mientras que en una reflexión en planos σ_v se transforman entre sí.

Las representaciones irreducibles del grupo $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$ se obtienen directamente a partir de las representaciones del grupo $C_{\infty v}$ (y corresponden a la clasificación de los términos de una molécula diatómica con núcleos idénticos).

Si se toman para Ω valores semienteros, las funciones $e^{\pm i\Omega\phi}$ conducen a representaciones irreducibles bivalentes del grupo $C_{\infty v}$ que corresponden a los términos de la molécula con spin semientero ⁽¹⁾.

§ 99. Representaciones bivalentes de los grupos puntuales finitos

A los estados de un sistema con spin semientero (y, por lo tanto, de momento cinético total también semientero) corresponden representaciones bivalentes del grupo puntual de simetría de dicho sistema. Es ésta una propiedad general de los espinores, y vale, por consiguiente, tanto para los grupos puntuales continuos como

⁽¹⁾ En contraste con el grupo de rotaciones en tres dimensiones, eligiendo de manera adecuada valores fraccionarios de Ω sería aquí posible obtener, no solamente representaciones univalentes y bivalentes, sino también representaciones trivalentes e incluso de orden superior. Sin embargo, los valores propios del momento cinético físicamente posibles, en tanto que operador de rotación infinitesimal, se determinan precisamente por las representaciones del grupo de rotaciones tridimensionales. Por ello las representaciones trivalentes (y de orden superior) del grupo de rotaciones bidimensionales (y también de cualquier grupo finito de simetría), aunque se pueden definir matemáticamente, carecen de significado físico.

para los finitos. Con esto se plantea el problema de hallar las representaciones irreducibles *bivalentes* de los grupos puntuales finitos.

Conforme se hizo ya notar, las representaciones bivalentes no son, en realidad, representaciones de un grupo en sentido estricto. En particular, no valen para ellas las relaciones de las que se trató en el § 94, y cuando en estas relaciones (por ejemplo, en la relación (94.15) para la suma de los cuadrados de las dimensiones de las representaciones irreducibles) se hablaba de todas las representaciones irreducibles, por todas se entendía solamente las representaciones propiamente tales, las univalentes.

Para estudiar las representaciones bivalentes conviene adoptar el siguiente artificio (H. BETHE, 1929). De manera puramente formal, introduzcamos en el grupo un nuevo elemento (que designaremos por Q) — elemento que corresponde a la rotación de ángulo 2π en torno de un eje arbitrario — que es diferente del elemento unidad, pero que coincide con E al aplicarlo dos veces: $Q^2 = E$. De acuerdo con esto, las rotaciones C_n en torno de un eje de simetría n -ario conducirán a las transformaciones idénticas tan sólo después de aplicarlas $2n$ veces (y no después de n veces):

$$C_n^n = Q, \quad C_n^{2n} = E. \quad (99.1)$$

La inversión I , en tanto que elemento que commuta con todas las rotaciones, debe dar, como antes, el elemento E después de aplicarla dos veces. Pero la doble reflexión en un plano será igual a Q , y no igual a E :

$$\sigma^2 = Q, \quad \sigma^4 = E; \quad (99.2)$$

(esto se sigue de que una reflexión se puede escribir en la forma $\sigma_h = IC_2$). Obtenemos así, en definitiva, un conjunto de elementos que forman un cierto grupo puntual de simetría ficticio cuyo orden es el doble del orden del grupo de partida; llamaremos a estos grupos, grupos puntuales *dobles*. Las representaciones bivalentes del grupo puntual real serán, evidentemente, representaciones univalentes, es decir, representaciones fieles, del correspondiente grupo doble, de forma que para hallarlas se pueden aplicar los métodos ordinarios.

El número de clases en el grupo doble es mayor que en el grupo inicial (pero, en general, no el doble). El elemento Q commuta con todos los demás elementos del grupo⁽¹⁾ y, por lo tanto, constituye de suyo siempre una clase. Si el eje de simetría es bilateral, esto significa que en el grupo doble son conjugados los elementos C_n^k y $C_n^{2n-k} = QC_n^{n-k}$. De aquí resulta que cuando existen ejes binarios, la distribución de los elementos en clases depende también de si estos ejes son o no bilaterales (en los

(1) Para las rotaciones y la inversión, esto es evidente; para las reflexiones en planos, ello se sigue de que una reflexión se puede representar como producto de una inversión y una rotación.

grupos puntuales ordinarios esto carece de importancia, ya que C_2 coincide con la rotación inversa C_2^{-1} .

Así, por ejemplo, en el grupo \mathbf{T} los ejes binarios son equivalentes, y cada uno de ellos es bilateral, mientras que los ejes ternarios son equivalentes, pero no bilaterales. Por ello los 24 elementos del grupo doble \mathbf{T}' ⁽¹⁾ se distribuyen en 7 clases: E , Q , la clase de las tres rotaciones C_2 y de las tres C_2Q , y las clases $4C_3$, $4C_3^2$, $4C_3Q$, $4C_3^2Q$.

Del conjunto de todas las representaciones irreducibles de un grupo puntual doble forman parte, en primer lugar, las representaciones que coinciden con las representaciones univalentes del grupo simple (en las que al elemento Q , de la misma manera que al E , corresponde la matriz unidad) y, en segundo lugar, las representaciones bivalentes del grupo simple, en las que al elemento Q corresponde la matriz unidad con signo negativo; nos interesan ahora precisamente estas últimas representaciones.

Los grupos dobles \mathbf{C}'_n ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) y \mathbf{S}'_4 , como también los grupos simples correspondientes, son grupos cíclicos⁽²⁾. Todas sus representaciones irreducibles son unidimensionales y se pueden hallar sin dificultad conforme se explicó en el § 95.

Las representaciones irreducibles del grupo \mathbf{D}'_n (o sus isomorfos \mathbf{C}'_{nv}) se pueden determinar siguiendo el mismo método que en el caso de los correspondientes grupos simples. Estas representaciones admiten como base funciones de la forma $e^{\pm ik\phi}$, donde ϕ es el ángulo de rotación en torno del eje n -ario, y para k se toma un valor semientero (los valores enteros corresponden a las representaciones univalentes ordinarias). Las rotaciones en torno de los ejes horizontales binarios transforman estas funciones entre sí, y la rotación C_n las multiplica por $e^{\pm 2\pi ik/n}$.

Algo más difícil es hallar las representaciones de los grupos cúbicos dobles. Los 24 elementos del grupo \mathbf{T}' se distribuyen en siete clases. Se tienen por ello en total siete representaciones irreducibles, de las cuales cuatro coinciden con las representaciones del grupo simple \mathbf{T} . La suma de los cuadrados de las dimensiones de las tres representaciones restantes debe ser igual a 12, de donde se sigue que todas ellas son bidimensionales. Dado que los elementos C_2 y C_2Q se encuentran en una misma clase, se tendrá $\chi(C_2) = \chi(C_2Q) = -\chi(C_2)$, de donde se deduce que en las tres representaciones es $\chi(C_2) = 0$. Además, una por lo menos de éstas debe ser real, ya que las representaciones complejas pueden aparecer solamente formando pares conjugados. Consideremos esta representación y supongamos que la matriz del

(1) Distinguiremos los grupos dobles por un apóstrofo en el símbolo del grupo ordinario.

(2) En cambio, los grupos $\mathbf{S}'_2 \equiv \mathbf{C}'_1$, $\mathbf{S}'_6 \equiv \mathbf{C}'_{31}$, que contienen la inversión I , son grupos abelianos, pero no cíclicos.

TABLA 8
 Representaciones bivalentes de los grupos puntuales

D_2'	E	Q	$C_2^{(x)}$ $C_2^{(x)}Q$	$C_2^{(y)}$ $C_2^{(y)}Q$	$C_2^{(z)}$ $C_2^{(z)}Q$			
E'	2	-2	0	0	0			
D_3'	E	Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	$3U_2$	$3U_2Q$		
E_1'	1	-1	-1	1	i	$-i$		
	1	-1	-1	1	$-i$	i		
E_2'	2	-2	1	-1	0	0		
D_6'	E	Q	C_2 C_2Q	C_3 C_3^2Q	C_3^2 C_3Q	C_6 C_6^5Q	C_6^5 C_6Q	$3U_2$ $3U_2Q$
E_1'	2	-2	0	1	-1	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{3}$	0
E_2'	2	-2	0	1	-1	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	0
E_3'	2	-2	0	-2	2	0	0	0
D_4'	E	Q	C_2 C_2Q	C_4 C_4^3Q	C_4^3 C_4Q	$2U_2$ $2U_2Q$	$2U_2'$ $2U_2'Q$	
E_1'	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	
E_2'	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	
T'	E	Q	$4C_3$	$4C_3^2$	$4C_3Q$	$4C_3^2Q$	$3C_2$ $3C_2Q$	
E'	2	-2	1	-1	-1	1	0	
G'	2	-2	ϵ	$-\epsilon^2$	$-\epsilon$	ϵ^2	0	
	2	-2	ϵ^2	$-\epsilon$	$-\epsilon^2$	ϵ	0	
O'	E	Q	$4C_3$ $4C_3^2Q$	$4C_3^2$ $4C_3Q$	$3C_4^3$ $3C_4^2Q$	$3C_4$ $3C_4^3Q$	$3C_4^3$ $3C_4Q$	$6C_2$ $6C_2Q$
E_1'	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
E_2'	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

elemento C_3 se ha reducido a la forma diagonal (sean a_1, a_2 sus elementos diagonales). Dado que $C_3^3 = Q$, se tendrá $a_1^3 = a_2^3 = -1$. Para que $\chi(C_3) = a_1 + a_2$ sea real hay que tomar $a_1 = e^{\pi i/3}$, $a_2 = e^{-\pi i/3}$. De aquí deducimos que $\chi(C_3) = 1$, $\chi(C_3^2) = a_1^2 + a_2^2 = -1$. De esta manera hemos encontrado una de las representaciones buscadas. Comparando sus productos directos con las dos representaciones unidimensionales conjugadas complejas del grupo T , encontramos las dos representaciones restantes.

Consideraciones análogas, que no nos detendremos en desarrollar aquí, permiten hallar las representaciones del grupo O' . En la tabla 8 adjunta se dan los caracteres de las representaciones de los grupos dobles citados (únicamente para las representaciones que corresponden a representaciones bivalentes de los grupos ordinarios). Estas mismas representaciones poseen los grupos dobles isomorfos.

Los restantes grupos puntuales o son isomorfos con los ya considerados, o se obtienen como resultado de la multiplicación directa de éstos por el grupo C_i , de modo que sus representaciones no requieren un cálculo especial.

Por las mismas razones que en el caso de las representaciones ordinarias, dos representaciones bivalentes que son conjugadas complejas deben considerarse, desde el punto de vista físico, como una sola representación de dimensión doble. En cambio, las representaciones bivalentes unidimensionales deben aparearse incluso en el caso en que sus caracteres sean reales. Ello se debe (véase § 60) a que en un sistema cuyo spin es semientero las funciones de onda conjugadas complejas son linealmente independientes. Por lo tanto, si tenemos una representación unidimensional bivalente ⁽¹⁾ con caracteres reales (cuya base es una cierta función ψ), aunque la función conjugada compleja ψ^* se transforma de acuerdo con la misma representación, con todo cabe afirmar que ψ y ψ^* son linealmente independientes. Dado que, por otra parte, las funciones de onda conjugadas complejas deben pertenecer a un mismo nivel de energía, vemos así que en las aplicaciones físicas dicha representación debe ser duplicada.

PROBLEMA

Determinar cómo se desdoblán los niveles de un átomo (con valores dados del momento cinético total J) situado en un campo que posee simetría cúbica O ⁽¹⁾.

Solución. Las funciones de onda de los estados del átomo con momento cinético J y diferentes valores M_J son base de una representación reducible de dimensión $2J+1$ del grupo O ,

⁽¹⁾ Tales representaciones se encuentran en los grupos C'_n con n impar; en ellos los caracteres son iguales a $\chi(C_n^k) = (-1)^k$.

⁽²⁾ Puede tratarse, por ejemplo, de un átomo en una red cristalina. Obsérvese también que la existencia o no existencia de un centro de simetría en el grupo de simetría del campo exterior carece de importancia para el problema considerado, ya que el comportamiento de la función de onda en una inversión (paridad o no paridad del nivel) nada tiene que ver con el momento cinético J .

con caracteres determinados por la fórmula (98.1). Descomponiendo esta representación en partes irreducibles (univalentes para J entero o bivalentes para J semientero), se determina el desdoblamiento buscado (cf. § 96). He aquí las partes irreducibles de las representaciones que corresponden a los primeros valores de J :

$J = 0$	A_1
$1/2$	E'_1
1	F_1
$3/2$	G'
2	$E + F_2$
$5/2$	$E'_2 + G'$
3	$A_2 + F_1 + F_2$

CAPÍTULO XIII

MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

§ 100. Clasificación de las vibraciones moleculares

En su aplicación a las moléculas poliatómicas, la teoría de grupos ante todo resuelve directamente el problema de la clasificación de sus términos electrónicos, es decir, el de la clasificación de los niveles de energía para una distribución dada de los núcleos. Estos términos se clasifican de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría que admite la configuración de los núcleos que se considera. Sin embargo, acerca de ello hay que subrayar el hecho evidente de que la clasificación que se obtiene de esta manera se refiere precisamente a la distribución determinada de los núcleos, de forma que cuando éstos se desplazan la simetría de la configuración, en general, queda modificada. Dicha distribución es, de ordinario, la distribución correspondiente a la posición de equilibrio de los núcleos. En este caso la clasificación sigue poseyendo un cierto sentido también para pequeñas vibraciones de los núcleos, pero pierde su significado, claro está, si las vibraciones no se pueden considerar pequeñas.

En una molécula diatómica no se planteaba esta cuestión, ya que su simetría axil se conserva, evidentemente, para cualquier desplazamiento de los núcleos. Una situación análoga tiene también lugar para las moléculas triatómicas. Tres núcleos se encuentran siempre en un plano, que es plano de simetría de la molécula. Por ello es siempre posible la clasificación de los términos electrónicos de una molécula triatómica respecto de este plano (simetría o antisimetría de las funciones de onda en la reflexión en el mismo).

Para los términos electrónicos normales de las moléculas poliatómicas vale una regla empírica según la cual, en la mayor parte de las moléculas, la función de onda del estado electrónico normal posee simetría completa (para las moléculas diatómicas se señaló ya esta regla en el § 78). Con otras palabras, dicha función es invariante respecto de todos los elementos del grupo de simetrías de la molécula, es decir, corresponde a la representación irreducible unidad del grupo.

La aplicación de los métodos de la teoría de grupos es particularmente importante en el estudio de las vibraciones moleculares (E. WIGNER, 1930). Antes de con-

siderar esta cuestión desde el punto de vista mecánicocuántico, es necesario proceder a un examen puramente clásico de las vibraciones de una molécula considerada como un sistema constituido por un cierto número de partículas en interacción (los núcleos).

Como es sabido⁽¹⁾ un sistema de N partículas (no situadas sobre una misma recta) posee $3N-6$ grados de libertad vibratorios; del número total de grados de libertad $3N$, tres corresponden al movimiento de translación y tres al movimiento de rotación del sistema en conjunto⁽²⁾. La energía de un sistema de partículas que efectúan pequeñas vibraciones se puede escribir de la siguiente forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,k} m_{ik} \dot{u}_i \dot{u}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,k} k_{ik} u_i u_k, \quad (100.1)$$

donde m_{ik} , k_{ik} son coeficientes constantes y u_i son las componentes de los vectores desplazamiento de las partículas a partir de sus posiciones de equilibrio (los índices i , k indican tanto las componentes del vector como las partículas). Mediante una transformación lineal adecuada de las cantidades u_i , es posible eliminar en (100.1) las coordenadas que corresponden al movimiento de translación y de rotación del sistema, y elegir las coordenadas vibracionales de tal manera que las dos formas cuadráticas que aparecen en (100.1) se reduzcan a sumas de cuadrados. Normalizando estas coordenadas de manera que todos los coeficientes en la expresión de la energía cinética se reduzcan a la unidad, obtenemos la energía vibratoria en la forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2. \quad (100.2)$$

Las coordenadas vibracionales $Q_{\alpha i}$ se llaman *normales*; ω_{α} son las frecuencias de las vibraciones independientes que les corresponden. Puede ocurrir que a algunas coordenadas normales corresponda una misma frecuencia (de ella se dice entonces que es *múltiple*); el índice α en una coordenada normal corresponde al número de la frecuencia, y el índice $i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$ numera las coordenadas correspondientes a una misma frecuencia (f_{α} es la multiplicidad de ésta).

La expresión (100.2) para la energía de la molécula debe ser invariante respecto de las transformaciones de simetría. Esto significa que en toda transformación relativa al grupo puntual de simetría de la molécula, las coordenadas normales $Q_{\alpha i}$, $i = 1, 2, \dots, f_{\alpha}$ (para cada α dado) se transforman linealmente entre sí, y precisamente de tal manera que la suma de los cuadrados $\sum Q_{\alpha i}^2$ permanece invariable. Con otras palabras, las coordenadas normales que se refieren a cada frecuencia propia dada de las vibraciones moleculares, constituyen la base de una representación

⁽¹⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, §§ 23 y 24.

⁽²⁾ Si todas las partículas están situadas sobre una misma recta, el número de grados de libertad vibratorios es $3N-5$ (en este caso, a la rotación corresponden, en total, dos coordenadas, ya que hablar de la rotación de una molécula lineal en torno de su eje carece de sentido).

irreducible de su grupo de simetrías; la multiplicidad de la frecuencia determina las dimensiones de la representación. El carácter de irreducible se sigue de las mismas consideraciones que se hicieron en el § 96 al tratar de las soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER. La coincidencia de las frecuencias que corresponden a dos representaciones irreducibles distintas sería una casualidad improbable. De nuevo constituyen una excepción las representaciones irreducibles con sistemas de caracteres conjugados complejos. Dado que las coordenadas normales, por su propia naturaleza, son cantidades reales, dos representaciones conjugadas complejas corresponden físicamente a una frecuencia propia de multiplicidad dos veces mayor.

Estas consideraciones permiten llevar a cabo la clasificación de las vibraciones propias de una molécula sin necesidad de resolver el complicado problema que plantea la determinación efectiva de sus coordenadas normales. Para ello hay que hallar, primero (siguiendo el método que se indica más adelante), la representación que proporciona el conjunto de todas las coordenadas vibracionales (la llamaremos *representación total*); esta representación es reducible, y descomponiéndola en sus partes irreducibles determinamos precisamente la multiplicidad de las frecuencias propias y las propiedades de simetría de las correspondientes vibraciones. Al hacerlo puede ocurrir que una misma representación irreducible esté contenida en la representación total un cierto número de veces; esto significa que se tienen ciertas frecuencias distintas, de igual multiplicidad, con vibraciones de la misma simetría.

Para hallar la representación total partiremos del hecho de que los caracteres de una representación son invariantes respecto de una transformación lineal de las funciones de base. Por ello, para calcularlos podemos utilizar como funciones de base, no las coordenadas normales, sino simplemente las componentes u_i de los vectores desplazamiento de los núcleos con relación a sus posiciones de equilibrio.

Ante todo, es evidente que al calcular el carácter de un cierto elemento G del grupo puntual hay que considerar tan sólo los núcleos cuyas posiciones (más exactamente, cuyas posiciones de equilibrio) no varían al aplicar la transformación de simetría dada. En efecto, si en la rotación o en la reflexión considerada, G , el núcleo 1 pasa a ocupar un nuevo lugar en el que antes se encontraba otro núcleo 2, esto significa que en la operación G el desplazamiento del núcleo 1 se transforma en el desplazamiento del núcleo 2. Con otras palabras, en las filas de la matriz G_{ik} que corresponden a este núcleo (es decir, a su desplazamiento u_i) no aparecerán nunca elementos diagonales. En cambio, las componentes del vector desplazamiento de un núcleo cuya posición de equilibrio no se ve modificada por la operación G , se transforman entre sí exclusivamente, de modo que es posible considerarlas con independencia de los vectores desplazamiento de los demás núcleos.

Consideremos primero la rotación $C(\phi)$ de ángulo ϕ en torno de un eje de simetría. Sean u_x, u_y, u_z las componentes del vector desplazamiento de uno de los núcleos

cuya posición de equilibrio se encuentra sobre este mismo eje, por lo que no se ve afectada por la rotación. Como la de cualquier vector ordinario (polar), estas componentes se transforman en una rotación de acuerdo con las fórmulas (el eje z coincide con el eje de simetría)

$$\begin{aligned} u'_x &= u_x \cos \phi + u_y \sin \phi, \\ u'_y &= -u_x \sin \phi + u_y \cos \phi, \\ u'_z &= u_z. \end{aligned}$$

El carácter, es decir, la suma de los términos diagonales de la matriz de la transformación, es igual a $1+2 \cos \phi$. Si sobre el eje en cuestión se encuentran situados N_C núcleos, el carácter total es igual a:

$$N_C(1+2 \cos \phi). \quad (100.3)$$

Sin embargo, este carácter corresponde a la transformación de todos los $3N$ desplazamientos u_i ; debemos por ello separar la parte correspondiente a las transformaciones de translación y rotación (pequeña) de la molécula en conjunto. La translación se define por el vector desplazamiento \mathbf{U} del centro de masas de la molécula; la parte correspondiente del carácter, por consiguiente, es igual a $1+2 \cos \phi$. En cambio, la rotación de la molécula en conjunto se determina mediante el vector $\delta\Omega$ del ángulo de rotación⁽¹⁾. El vector $\delta\Omega$ es un vector axil; pero con relación a las rotaciones del sistema de coordenadas, un vector axil se comporta de la misma manera que un vector polar. Por ello también al vector $\delta\Omega$ le corresponde un carácter igual a $1+2 \cos \phi$. Por consiguiente, de (100.3) debemos restar en total el valor $2(1+2 \cos \phi)$. Encontramos así finalmente el carácter $\chi(C)$ de la rotación $C(\phi)$ en la representación vibracional total:

$$\chi(C) = (N_C-2)(1+2 \cos \phi). \quad (100.4)$$

El carácter del elemento unidad E es igual, evidentemente, al número total de grados de libertad vibratorios: $\chi(E) = 3N-6$ (como se obtiene también de (100.4) para $N_C = N, \phi = 0$).

De manera por completo análoga se calcula el carácter del giro reflejado $S(\phi)$ (la rotación de ángulo ϕ en torno del eje z y la reflexión en el plano xy). En esta transformación, un vector se transforma de acuerdo con las fórmulas

$$\begin{aligned} u'_x &= u_x \cos \phi + u_y \sin \phi, \\ u'_y &= -u_x \sin \phi + u_y \cos \phi, \\ u'_z &= -u_z, \end{aligned}$$

(1) Como es sabido, el ángulo de una rotación infinitesimal se puede considerar como un vector $\delta\Omega$, cuyo módulo es igual al ángulo de giro y cuya dirección y sentido coinciden con los del eje de rotación de acuerdo con la regla del sacacorchos. El vector $\delta\Omega$ determinado de esta manera es, evidentemente, un vector axil.

a lo que corresponde un carácter igual a $(-1+2 \cos \phi)$. Por lo tanto, el carácter de la representación cuya base es el conjunto de los $3N$ desplazamientos u_i es igual a

$$N_S(-1+2 \cos \phi), \quad (100.5)$$

donde N_S es el número de núcleos no afectados por la operación $S(\phi)$ (este número, evidentemente, puede ser o cero o la unidad). Al vector desplazamiento del centro de masas \mathbf{U} corresponde el carácter $-1+2 \cos \phi$. En lo que concierne al vector $\delta\Omega$, dado que éste es un vector axil no cambia en la inversión del sistema de coordenadas; por otra parte, el giro reflejado $S(\phi)$ se puede representar en la forma:

$$S(\phi) = C(\phi)\sigma_h = C(\phi)C_2I = C(\pi+\phi)I,$$

es decir, como rotación de ángulo $\pi+\phi$ seguida de la inversión. Por lo tanto, el carácter de la transformación $S(\phi)$ aplicada al vector $\delta\Omega$, es igual al carácter de la transformación $C(\pi+\phi)$ aplicada a un vector ordinario, es decir, es igual a $1+2 \cos(\pi+\phi) = 1-2 \cos \phi$. La suma $(-1+2 \cos \phi)+(1-2 \cos \phi) = 0$, de modo que llegamos al resultado de que la expresión (100.5) es igual, sin más, al carácter buscado $\chi(S)$ del giro reflejado $S(\phi)$ en la representación total:

$$\chi(S) = N_S(-1+2 \cos \phi). \quad (100.6)$$

En particular, el carácter de la reflexión en un plano ($\phi = 0$) es igual a $\chi(\sigma) = N_\sigma$, y el carácter de la inversión ($\phi = \pi$) es $\chi(I) = -3N_I$.

Una vez determinados los caracteres χ de la representación total, falta tan sólo descomponerla en representaciones irreducibles, lo que se efectúa según la fórmula (94.14) con ayuda de las tablas de caracteres que se dieron en el § 95 (véanse los problemas de este párrafo).

Para clasificar las vibraciones de una molécula lineal, no hay necesidad de acudir a la teoría de grupos. El número total de grados de libertad vibratorios es igual a $3N - 5$. Entre las vibraciones, hay que distinguir aquéllas en las que los átomos se mantienen sobre una misma recta y aquéllas en las que no se cumple esta condición ⁽¹⁾. El número de grados de libertad en el movimiento de N partículas a lo largo de una recta es igual a N ; de ellos, uno corresponde a la translación de la molécula como un todo. Por consiguiente, el número de coordenadas normales de las vibraciones que conservan los átomos sobre una recta es igual a $N - 1$; a ellas corresponden, en general, $N - 1$ frecuencias diferentes. Las restantes $(3N - 5) - (N - 1) = 2N - 4$ coordenadas normales corresponden a vibraciones que no conservan el carácter lineal de la molécula; a ellas corresponden $N - 2$ frecuencias dobles diferentes (a cada frecuencia van ligadas dos coordenadas normales, las cuales corresponden a vibraciones idénticas en dos planos perpendiculares entre sí) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Si la molécula es simétrica respecto de su punto medio, existe todavía una característica más de las vibraciones, de la que se trata en el problema 10 de este párrafo.

⁽²⁾ Utilizando las notaciones de las representaciones irreducibles del grupo $C_\infty v$ (véase § 98), podemos decir que se tienen $N - 1$ vibraciones del tipo A_1 y $N - 2$ vibraciones del tipo E_1 .

PROBLEMAS

1. Clasificar las vibraciones normales de la molécula NH_3 (pirámide regular con el átomo N en la cúspide y los átomos H en los vértices de la base — fig. 41).

Solución. El grupo puntual de simetría de la molécula es el C_{3v} . Las rotaciones en torno del eje de tercer orden conservan en su sitio únicamente un átomo (el N) y la reflexión en los planos dejan invariables las posiciones de dos átomos (el N y uno de los H). Aplicando las fórmulas (100.4) y (100.6) encontramos los caracteres de la representación total:

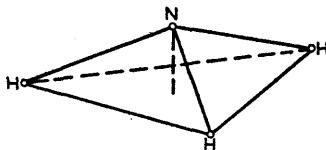


FIG. 41

Descomponiendo esta representación en partes irreducibles, se encuentra que contiene dos veces la representación A_1 y dos veces la E . Se tienen así dos frecuencias simples, que corresponden a vibraciones del tipo A_1 y conservan la simetría completa de la molécula (son las llamadas vibraciones totalmente simétricas), y dos frecuencias dobles, que corresponden a las coordenadas normales que se transforman entre sí de acuerdo con la representación E .

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ \hline 6 & 0 & 2 \end{array}.$$

2. El mismo problema para la molécula H_2O (fig. 42).

Solución. El grupo de simetría es el C_{2v} . La transformación C_2 conserva la posición del átomo O, la transformación σ_v (la reflexión en el plano de la molécula), las de los tres átomos, y la reflexión σ'_v , tan sólo la de un átomo, el O. Los caracteres de la representación total serán iguales a:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\ \hline 3 & 1 & 3 & 1 \end{array}.$$

Esta representación se descompone en las representaciones irreducibles: $2A_1$, $1B_1$, es decir, se tienen dos vibraciones totalmente simétricas y una con una simetría determinada por la representación B_1 ; todas las frecuencias son simples (en la fig. 42 se representan las correspondientes vibraciones normales).

3. El mismo problema para la molécula CHCl_3 (fig. 43, a).

Solución. El grupo de simetrías de la molécula es el C_{3v} . Siguiendo el mismo método, se encuentra que existen tres vibraciones totalmente simétricas A_1 y tres vibraciones dobles del tipo E .

4. El mismo problema para la molécula CH_4 (el átomo C en el centro, y los átomos H en los vértices de un tetraedro; fig. 43, b).

Solución. La simetría de la molécula es la T_d . Las vibraciones son $1A_1$, $1E$, $2F_2$.

5. El mismo problema para la molécula C_6H_6 (fig. 43, c).

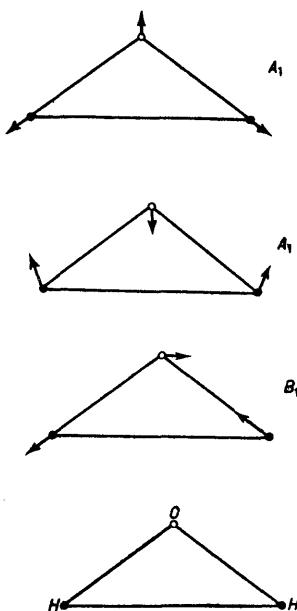


FIG. 42

Solución. La simetría de la molécula es la D_{6h} . Las vibraciones son:

$$2A_{1g}, 1A_{2g}, 1A_{2u}, 1B_{1g}, 1B_{1u}, 1B_{2g}, 3B_{2u}, 1E_{1g}, 3E_{1u}, 4E_{2g}, 2E_{2u}.$$

6. El mismo problema para la molécula OsF_8 (el átomo Os en el centro, los átomos F en los vértices de un cubo; fig. 43, d).

Solución. La simetría de la molécula es O_h . Las vibraciones son:

$$1A_{1g}, 1A_{2u}, 1E_g, 1E_u, 2F_{1u}, 2F_{2g}, 1F_{2u}.$$

7. El mismo problema para la molécula UF_6 (el átomo U en el centro, los átomos F en los vértices de un octaedro; fig. 43, e).

Solución. La simetría de la molécula es O_h . Las vibraciones son:

$$1A_{1g}, 1E_g, 2F_{1u}, 1F_{2g}, 1F_{2u}.$$

8. El mismo problema para la molécula C_2H_6 (fig. 43, f).

Solución. La simetría de la molécula es D_{3d} . Las vibraciones son:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2A_{2u}, 3E_g, 3E_u.$$

9. El mismo problema para la molécula C_2H_4 (fig. 43, g; todos los átomos en un mismo plano).

Solución. La simetría de la molécula es D_{2h} . Las vibraciones son:

$$3A_{1g}, 1A_{1u}, 2B_{1g}, 1B_{1u}, 2B_{3u}, 1B_{2g}, 2B_{2u};$$

(los ejes de coordenadas se han elegido conforme se indica en la figura).

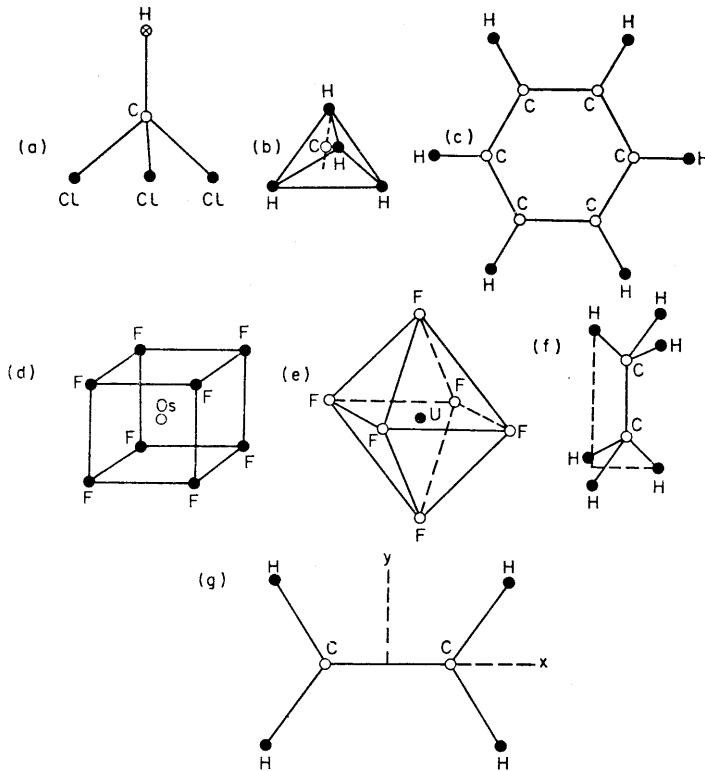


FIG. 43

10. El mismo problema para una molécula lineal formada por N átomos que es simétrica respecto del punto medio.

Solución. A la clasificación de las vibraciones de una molécula lineal considerada en el texto se añade la clasificación relativa al comportamiento en la inversión respecto del centro. Hay que distinguir los casos en que N es par y aquéllos en que es impar.

Si N es par ($N = 2p$), en el centro de la molécula no hay ningún átomo. Desplazando arbitrariamente a lo largo de la recta los p átomos de una de las mitades de la molécula y atribuyendo a los p restantes átomos desplazamientos iguales y opuestos, encontramos que p de las vibraciones que conservan los átomos sobre la recta son simétricas respecto del centro y las restantes ($2p - 1$) — $p = p - 1$ vibraciones de este tipo son antisimétricas respecto del mismo. Además, p átomos poseen $2p$ grados de libertad para movimientos en los que los átomos no se mantienen sobre la recta. Aplicando a los átomos colocados simétricamente desplazamientos iguales y opuestos, obtendríamos $2p$ vibraciones simétricas; de este número hay que restar, sin embargo, las dos que corresponden a la rotación de la molécula. De esta manera se tienen $p - 1$ frecuencias dobles de vibraciones que separan los átomos de la recta y que son simétricas respecto del centro, y otras tantas ($(2p - 2) - (p - 1) = p - 1$) que son antisimétricas. Utilizando las notaciones de las representaciones irreducibles del grupo $D_{\infty h}$ (véase el final del § 98), podemos decir que se tienen p vibraciones del tipo A_{1g} y $p - 1$ vibraciones para cada uno de los tipos A_{1u} , E_{1g} , E_{1u} .

Si N es impar ($N = 2p + 1$), consideraciones análogas prueban que se tienen p vibraciones para cada uno de los tipos A_{1g} , A_{1u} , E_{1u} y $p - 1$ vibraciones del tipo E_{1g} .

§ 101. Niveles de la energía de vibración

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la energía de vibración de la molécula se determina por los valores propios del hamiltoniano

$$\hat{H}^{(v)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{f_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_{i=1}^{f_{\alpha}} Q_{\alpha i}^2, \quad (101.1)$$

donde $\hat{P}_{\alpha i} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha i}}$ son los operadores impulso que corresponden a las coordenadas normales $Q_{\alpha i}$. Dado que este hamiltoniano se descompone en suma de sumandos independientes $\frac{1}{2}(\hat{P}_{\alpha i}^2 + \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha i}^2)$, los niveles de energía son sumas de la forma

$$E^{(v)} = \hbar \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \sum_i (v_{\alpha i} + \frac{1}{2}) = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (v_{\alpha} + \frac{1}{2} f_{\alpha}), \quad (101.2)$$

donde $v_{\alpha} = \sum_i v_{\alpha i}$ y f_{α} es la multiplicidad de la frecuencia ω_{α} . En cuanto a las funciones de onda, son productos de las correspondientes funciones de onda de los osciladores armónicos lineales:

$$\psi = \prod_{\alpha} \psi_{\alpha}, \quad (101.3)$$

$$\text{donde } \psi_{\alpha} = \text{constante} \times \exp\left\{-\frac{1}{2} c_{\alpha}^{-2} \sum_i Q_{\alpha i}^2\right\} \prod_i H_{v_{\alpha i}}(c_{\alpha} Q_{\alpha i}),$$

$$H_v \text{ designa el polinomio de Hermite de grado } v \text{ y } c_{\alpha} = \sqrt{\omega_{\alpha}/\hbar}. \quad (101.4)$$

Si entre las frecuencias ω_{α} existen frecuencias múltiples, los niveles vibratorios de la energía son degenerados, en general. La energía (101.2) depende solamente de la suma $v_{\alpha} = \sum_i v_{\alpha i}$. Por ello la multiplicidad de la degeneración del nivel es igual al número de maneras que permiten formar el conjunto dado de números v_{α} a partir de los números $v_{\alpha i}$. Para un sólo v_{α} , aquel número es igual a ⁽¹⁾:

$$(v_{\alpha} + f_{\alpha} - 1)! / v_{\alpha}! (f_{\alpha} - 1)!.$$

Por consiguiente, el grado total de degeneración es igual a:

$$\prod_{\alpha} \frac{(v_{\alpha} + f_{\alpha} - 1)!}{v_{\alpha}! (f_{\alpha} - 1)!}. \quad (101.5)$$

Para frecuencias dobles, los factores de este producto son iguales a $v_{\alpha} + 1$, y para las triples, son iguales a $\frac{1}{2}(v_{\alpha} + 1)(v_{\alpha} + 2)$.

No hay que perder de vista que esta degeneración se presenta solamente en tanto

⁽¹⁾ Éste es el número de maneras que permiten distribuir v_{α} bolas entre f_{α} urnas.

que se consideren vibraciones armónicas puras. Si se tienen en cuenta en el hamiltoniano términos de grados más elevados respecto de las coordenadas normales (vibraciones anarmónicas), la degeneración, en general, desaparece, aunque no sea del todo (para más detalles acerca de esto, véase el § 104).

Las funciones de onda (101.3) correspondientes a un mismo término vibracional degenerado permiten una representación (en general, reducible) del grupo de simetrías de la molécula. Pero las funciones que corresponden a frecuencias distintas se transforman con independencia las unas de las otras. Por lo tanto, la representación cuya base está constituida por todas las funciones (101.3) es el producto de las representaciones cuyas bases son las funciones (101.4), de modo que basta considerar estas últimas.

El factor exponencial en (101.4) es invariante respecto de todas las transformaciones de simetría. En los polinomios de Hermite, los términos de un mismo grado se transforman entre sí únicamente (es evidente que una transformación de simetría no modifica los grados de los diferentes términos). Dado que, de otra parte, cada polinomio de Hermite queda completamente determinado por su término de mayor grado, escribiendo

$$\prod_{i=1}^{f_\alpha} H_{v_{\alpha i}}(c_\alpha Q_{\alpha i}) = \text{constante} \times Q_{\alpha 1}^{v_{\alpha 1}} Q_{\alpha 2}^{v_{\alpha 2}} \dots Q_{\alpha f_\alpha}^{v_{\alpha f_\alpha}} + \\ + \text{términos de grado inferior},$$

basta considerar tan sólo el término de grado más alto.

A un mismo término corresponden las funciones para las que la suma $v_\alpha = \sum_i v_{\alpha i}$ toma el mismo valor. Tenemos así una representación realizada por los productos de v_α cantidades $Q_{\alpha i}$; ésta no es sino el producto simétrico (véase § 94) de v_α veces la representación irreducible de que son base las cantidades $Q_{\alpha i}$ por sí misma.

Para las representaciones unidimensionales, hallar los caracteres del producto simétrico de una de ellas v veces por sí misma es trivial ⁽¹⁾:

$$\chi_v(G) = [\chi(G)]^v.$$

Para las representaciones bi y tridimensionales es conveniente utilizar el siguiente artificio matemático ⁽²⁾. La suma de los cuadrados de las funciones de base de una representación irreducible es invariante respecto de todas las transformaciones de simetría. Por lo tanto, es posible considerarlas como componentes de un vector de dos o de tres dimensiones, y las transformaciones de simetría, como ciertas rotaciones (o reflexiones) aplicadas a estos vectores. Hay que subrayar que estas rotacio-

⁽¹⁾ Utilizamos aquí la notación $\chi_v(G)$ en vez de la más engorrosa $[\chi^v](G)$.

⁽²⁾ Aplicado con este fin por A. S. KOMPANEJTS (1940).

nes y reflexiones no tienen, en general, nada en común con las transformaciones reales de simetría y (para cada elemento dado del grupo G) dependen también de la representación particular considerada.

Consideremos más detenidamente las representaciones bidimensionales. Sea $\chi(G)$ el carácter de un elemento del grupo en la representación bidimensional dada, siendo $\chi(G) \neq 0$. La suma de los elementos diagonales de la matriz de transformación de las componentes x, y de un vector bidimensional en una rotación de ángulo ϕ en el plano es igual a $2 \cos \phi$. Igualando estos valores

$$2 \cos \phi = \chi(G), \quad (101.6)$$

encontramos el ángulo de rotación que corresponde formalmente al elemento G en la representación irreducible dada. El producto simétrico de la representación v veces por sí misma es la representación cuya base son las $v+1$ cantidades $x^v, x^{v-1}y, \dots, y^v$. Los caracteres de esta representación son iguales a ⁽¹⁾:

$$\chi_v(G) = \operatorname{sen}(v+1)\phi/\operatorname{sen}\phi. \quad (101.7)$$

El caso $\chi(G) = 0$ requiere examen aparte, dado que un carácter igual a cero corresponde tanto a la rotación de ángulo $\pi/2$, como a la reflexión. Si $\chi(G^2) = -2$, se trata de la rotación de ángulo $\pi/2$ y para $\chi_v(G)$ obtenemos:

$$\chi_v(G) = -\frac{1}{2}[1 + (-1)^v]. \quad (101.8)$$

En cambio, si $\chi(G^2) = 2$, hay que considerar $\chi(G)$ como el carácter de la reflexión (es decir, de la transformación $x \rightarrow x, y \rightarrow -y$); entonces

$$\chi_v(G) = \frac{1}{2}[1 + (-1)^v]. \quad (101.9)$$

De manera análoga se pueden obtener fórmulas para los productos simétricos de representaciones tridimensionales. Hallar la rotación (o la reflexión) que corresponde formalmente a un elemento del grupo en la representación dada, se consigue fácilmente con ayuda de la tabla 7. Dicha rotación (o reflexión) será la transformación que corresponde al $\chi(G)$ dado en aquel de los grupos isomorfos en el que las coordenadas se transforman de acuerdo con esta representación. Así, para la representación F_1 de los grupos O y T_d hay que elegir la transformación del grupo O , y para la representación F_2 , la del grupo T_d . No nos entretendremos aquí en deducir las fórmulas correspondientes para los caracteres $\chi_v(G)$.

⁽¹⁾ Para el cálculo conviene elegir las funciones de base en la forma:

$$(x+iy)^v, (x+iy)^{v-1}(x-iy), \dots, (x-iy)^v;$$

la matriz de la rotación es entonces diagonal y la suma de los elementos diagonales tiene la forma:

$$e^{iv\phi} + e^{i(v-2)\phi} + \dots + e^{-iv\phi}.$$

§ 102. Estabilidad de las configuraciones simétricas de una molécula

Para una distribución simétrica de los núcleos, un término electrónico de la molécula puede ser degenerado si entre las representaciones irreducibles del grupo de simetría figuran representaciones cuya dimensión es mayor que la unidad. Veámos si una tal configuración simétrica es una configuración de equilibrio estable de la molécula. Prescindiremos por completo de la influencia del spin (si lo hay) dado que en las moléculas poliatómicas esta influencia es, en general, prácticamente nula. La degeneración de los términos electrónicos de que vamos a tratar es, por ello, tan sólo una degeneración «orbital», no ligada con el spin.

Para que la configuración dada sea estable, la energía de la molécula, como función de las distancias entre los núcleos, debe presentar un mínimo para esta distribución de los mismos en el espacio. Esto significa que la variación de la energía para un pequeño desplazamiento de los núcleos no debe contener términos lineales en los desplazamientos.

Sea H el hamiltoniano del estado electrónico de la molécula, hamiltoniano en el que las distancias entre los núcleos se consideran como parámetros. Designaremos por \hat{H}_0 este hamiltoniano para la configuración simétrica dada. Como magnitudes que definen los pequeños desplazamientos de los núcleos se pueden utilizar las coordenadas vibracionales normales $Q_{\alpha i}$. El desarrollo de \hat{H} en potencias de $Q_{\alpha i}$ tiene la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{\alpha, i} V_{\alpha i} Q_{\alpha i} + \sum_{\alpha, \beta, i, k} W_{\alpha i, \beta k} Q_{\alpha i} Q_{\beta k} + \dots \quad (102.1)$$

Los coeficientes V , W , ... del desarrollo son funciones solamente de las coordenadas de los electrones. En una transformación de simetría, las cantidades $Q_{\alpha i}$ se transforman entre sí. Las sumas en (102.1) pasan a ser entonces otras sumas de la misma forma. Podemos, por lo tanto, considerar formalmente una transformación de simetría como una transformación de los coeficientes que aparecen en estas sumas, conservando invariables las coordenadas $Q_{\alpha i}$. En particular, los coeficientes $V_{\alpha i}$ (para cada α dado) se transformarán de acuerdo con la misma representación del grupo de simetría que las correspondientes coordenadas $Q_{\alpha i}$. Esto se sigue inmediatamente del hecho de que, en virtud de la invariancia del hamiltoniano respecto de todas las transformaciones de simetría, la misma invariancia debe valer también para el conjunto de los términos del mismo orden en su desarrollo, en particular para los términos lineales ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Rigurosamente hablando, las cantidades $V_{\alpha i}$ deben transformarse de acuerdo con la representación conjugada compleja de la representación según la cual se transforman las $Q_{\alpha i}$. Sin embargo, conforme se indicó, si dos representaciones conjugadas complejas no coinciden entre sí, físicamente hay que considerarlas en cualquier caso a la vez, formando una sola representación cuya dimensión es dos veces mayor. Por consiguiente, la restricción señalada carece de importancia.

Consideremos un término electrónico degenerado (en una configuración simétrica) de energía E_0 . Un desplazamiento de los núcleos que rompa la simetría de la molécula conduce, en general, a un desdoblamiento del término. La magnitud del desdoblamiento se determina, con una precisión limitada a los términos de primer orden respecto de los desplazamientos de los núcleos, mediante la ecuación secular formada con los elementos de matriz del término lineal del desarrollo (102.1)

$$V_{\rho\sigma} = \sum_{\alpha,i} Q_{\alpha i} \int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma dq, \quad (102.2)$$

donde ψ_ρ , ψ_σ son las funciones de onda de los estados electrónicos correspondientes al término degenerado dado (habiéndose elegido reales estas funciones). La estabilidad de la configuración simétrica exige que no exista un desdoblamiento lineal en las Q , es decir, todas las raíces de la ecuación secular deben anularse idénticamente y esto significa que también debe anularse toda la matriz $V_{\rho\sigma}$. En todo esto, claro está, debemos considerar solamente las vibraciones normales que rompen la simetría de la molécula, es decir, hay que prescindir de las vibraciones totalmente simétricas (correspondientes a la representación unidad del grupo).

Dado que las $Q_{\alpha i}$ son arbitrarias, los elementos de matriz (102.2) se anulan solamente si se anulan todas las integrales

$$\int \psi_\rho V_{\alpha i} \psi_\sigma dq \quad (102.3)$$

Sea $D^{(el)}$ una representación irreducible según la cual se transforman las funciones de onda electrónicas ψ_ρ , y D_α la correspondiente transformación para las cantidades $V_{\alpha i}$; conforme se indicó ya, las representaciones D_α coinciden con aquellas de acuerdo con las cuales se transforman las correspondientes coordenadas normales $Q_{\alpha i}$. Según los resultados del § 97, las integrales (102.3) serán diferentes de cero si el producto $[D^{(el)2}] \times D_\alpha$ contiene la representación unidad, o bien, lo que es lo mismo, si $[D^{(el)2}]$ contiene la representación D_α . En el caso contrario, todas las integrales se reducen a cero.

Así, pues, la configuración simétrica es estable si la representación $[D^{(el)2}]$ no contiene ni una tan sólo de las representaciones irreducibles D_α (excluida la representación unidad) que caracterizan las vibraciones de la molécula. Para los estados electrónicos no degenerados esta condición se cumple siempre, ya que el producto simétrico de una representación unidimensional por sí misma es la representación unidad.

Consideremos, por ejemplo, una molécula del tipo CH_4 , en la que un átomo (el C) se encuentra en el centro y cuatro átomos (los H) en los vértices de un tetraedro. Una tal configuración tiene la simetría T_d . Los términos electrónicos degenerados corresponden a las representaciones E , F_1 , F_2 de este grupo. La molécula posee

una vibración normal A_1 (vibración totalmente simétrica), una vibración E doble y dos F_2 triples (véase el problema 4, § 100). Los productos simétricos de las representaciones E , F_1 , F_2 por sí mismas son iguales a:

$$[E^2] = A_1 + E, \quad [F_1^2] = [F_2^2] = A_1 + E + F_2.$$

Vemos, pues, que cada uno de ellos contiene por lo menos una de las representaciones E , F_2 , y, en consecuencia, la configuración tetraédrica considerada resulta ser inestable para los estados electrónicos degenerados.

Este resultado constituye una regla general (H. JAHN y E. TELLER, 1937). El estudio (análogo al que acabamos de realizar) (¹) de todos los tipos posibles de distribuciones simétricas de los núcleos prueba que, para un estado electrónico degenerado, toda distribución simétrica de los núcleos (con la única excepción de su distribución sobre una misma recta) es inestable. Como resultado de esta inestabilidad, los núcleos se desplazan de tal manera que la simetría de su configuración se rompe hasta el punto en que la degeneración del término desaparece por completo. En particular, se puede afirmar que el término electrónico normal de una molécula simétrica (no lineal) puede ser únicamente un término no degenerado.

Conforme se señaló ya, constituyen excepción solamente las moléculas lineales. Es fácil verlo incluso sin la ayuda de la teoría de grupos. El desplazamiento de un núcleo en el que éste abandona el eje de la molécula, es un vector ordinario con componentes ξ y η (el eje ζ coincide con el eje de la molécula). Vimos en el § 87 que estos vectores poseen elementos de matriz tan sólo para transiciones que van acompañadas de un cambio del momento cinético Λ respecto del eje de una unidad. Sin embargo, a un término degenerado de una molécula lineal corresponden estados con momentos cinéticos Λ y $-\Lambda$ respecto del eje (siendo $\Lambda \geq 1$). Una transición entre ellos va acompañada de una variación del momento cinético que es, por lo menos, igual a 2 y, por consiguiente, los elementos de matriz son nulos en cualquier caso. De esta manera la distribución lineal de los núcleos en una molécula puede ser estable incluso para un estado electrónico degenerado.

§ 103. Cuantificación de la rotación de un sólido

El estudio de los niveles de rotación de una molécula poliatómica se ve con frecuencia complicado por la necesidad de considerar a la vez la rotación y las vibraciones. Como problema preliminar, consideremos la rotación de una molécula considerada como un cuerpo sólido, es decir, con los átomos «rígidamente unidos entre sí».

Sea ξ , η , ζ un sistema de coordenadas cuyos ejes coinciden con los ejes de inercia

(¹) Véase el artículo de H. A. JAHN, E. TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, A 161, 220, 1937.

del sólido y que giran junto con él. El correspondiente hamiltoniano se obtiene substituyendo en la expresión clásica de la energía las componentes J_ξ, J_η, J_ζ de su momento de rotación por los correspondientes operadores, es decir,

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar^2 \left(\frac{\hat{J}_\xi^2}{I_A} + \frac{\hat{J}_\eta^2}{I_B} + \frac{\hat{J}_\zeta^2}{I_C} \right), \quad (103.1)$$

donde I_A, I_B, I_C son los momentos de inercia principales del cuerpo.

Las reglas de conmutación de los operadores $\hat{J}_\xi, \hat{J}_\eta, \hat{J}_\zeta$ que corresponden a las componentes del momento cinético en el sistema de coordenadas en rotación no son evidentes, ya que la manera ordinaria de deducir las reglas de conmutación se aplica a las componentes $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ en un sistema de coordenadas en reposo. Sin embargo, es fácil obtener aquéllas utilizando la fórmula

$$(\mathbf{j} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{j} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{j} \cdot \mathbf{b})(\mathbf{j} \cdot \mathbf{a}) = -i\mathbf{j} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}, \quad (103.2)$$

donde \mathbf{a}, \mathbf{b} son dos vectores cualesquiera que caracterizan el cuerpo dado (y que conmutan entre sí). Es fácil verificar esta fórmula calculando el primer miembro de la igualdad en el sistema de coordenadas en reposo x, y, z mediante las reglas generales de conmutación de las componentes del momento cinético entre sí y con las componentes de un vector arbitrario.

Sean \mathbf{a} y \mathbf{b} los vectores de los ejes ξ y η . Entonces $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$ es el vector del eje ζ y (103.2) nos da:

$$\hat{J}_\xi \hat{J}_\eta - \hat{J}_\eta \hat{J}_\xi = -i\hat{J}_\zeta. \quad (103.3)$$

Análogamente se obtienen las otras dos relaciones. Llegamos así a la conclusión de que las reglas de conmutación de los operadores correspondientes a las componentes del momento cinético en el sistema de coordenadas en rotación, difieren de las reglas de conmutación en el sistema en reposo tan sólo en el signo del segundo miembro de la igualdad. De aquí se sigue que también los resultados que antes obtuvimos a partir de las reglas de conmutación, acerca de los valores propios y de los elementos de matriz, subsisten para los operadores J_ξ, J_η, J_ζ con la única diferencia de que todas las expresiones se deben substituir por sus conjugadas complejas. En particular, los valores propios J_ξ (al igual que J_z) serán números enteros, $k = -J, \dots, +J$.

La determinación de los valores propios de la energía de un cuerpo en rotación (o, como suele decirse, de un *trompo*) resulta particularmente simple cuando sus tres momentos principales de inercia son iguales entre sí: $I_A = I_B = I_C \equiv I$ (*trompo esférico*). Esto ocurre para una molécula en aquellos casos en que ésta posee la simetría de uno de los grupos puntuales cúbicos. El hamiltoniano (103.1) toma la forma:

$$\hat{H} = \hbar^2 \hat{\mathbf{j}}^2 / 2I,$$

y sus valores propios son iguales a

$$E = \hbar^2 J(J+1)/2I. \quad (103.4)$$

Cada uno de estos niveles de energía es degenerado respecto de las $2J+1$ direcciones del momento cinético referido al propio cuerpo (es decir, respecto de los valores $J_\zeta = k$) ⁽¹⁾.

Tampoco ofrece dificultad calcular los niveles de energía cuando coinciden solamente dos de los momentos de inercia del cuerpo: $I_A = I_B \neq I_C$ (*trompo simétrico*). Esto ocurre para las moléculas que poseen un eje de simetría de orden superior al segundo. El hamiltoniano (103.1) toma la forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar^2 (\hat{J}_\xi^2 + \hat{J}_\eta^2)/2I_A + \hbar^2 \hat{J}_\zeta^2/2I_C \\ &= \hbar^2 \hat{J}^2/2I_A + \frac{1}{2} \hbar^2 \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \hat{J}_\zeta^2. \end{aligned} \quad (103.5)$$

Vemos así que, en un estado con valores determinados de J y k , la energía es igual a

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_A} J(J+1) + \frac{1}{2} \hbar^2 \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) k^2, \quad (103.6)$$

con lo que se determinan los niveles energéticos del trompo simétrico.

La degeneración que encontramos en el caso del trompo esférico respecto de los valores k se rompe aquí en parte. Los valores de la energía coinciden sólo para los valores de k que difieren únicamente en el signo, lo que corresponde a sentidos opuestos del momento cinético respecto del eje del trompo. Por ello los niveles de energía del trompo simétrico son doblemente degenerados para $k \neq 0$.

Para $I_A \neq I_B \neq I_C$ (*trompo asimétrico*) el cálculo de los niveles de energía es imposible en forma general. La degeneración debida a las diferentes direcciones del momento cinético referido al cuerpo se rompe ahora por completo, de modo que a un valor dado de J corresponden $2J+1$ diferentes niveles no degenerados. Para calcularlos hay que resolver la ecuación de SCHRÖDINGER en forma matricial, lo que a su vez se reduce a resolver una ecuación secular de grado $2J+1$ formada con los elementos de matriz $H_{J,k}^{J,k}$ con los valores dados de J (O. KLEIN, 1929). Los elementos de matriz $H_{J,k}^{J,k}$ se determinan mediante las funciones de onda $\psi_{J,k}$ de los estados en los que el valor absoluto y la proyección- ζ del momento cinético tienen valores definidos (la energía, en cambio, no posee ningún valor determinado). Por

⁽¹⁾ Aquí y en lo que sigue prescindimos de la degeneración de orden $2J+1$ correspondiente a las direcciones del momento cinético respecto del sistema de coordenadas en reposo, degeneración que siempre existe, pero que físicamente carece de importancia. Si la tenemos en cuenta, la multiplicidad total de la degeneración de los niveles energéticos del trompo esférico es $(2J+1)^2$.

el contrario, en los estados estacionarios del trompo asimétrico la proyección J_ζ del momento cinético no tiene, claro está, valores determinados, es decir, es imposible atribuir a los niveles de energía valores determinados de k .

Los operadores $\hat{J}_\xi, \hat{J}_\eta$ tienen elementos de matriz tan sólo para las transiciones en las que k varía en una unidad, y el operador \hat{J}_ζ posee únicamente elementos diagonales (véanse las fórmulas (27.13), en las que hay que escribir J, k en vez de L, M). Por consiguiente, los operadores $\hat{J}_\xi^2, \hat{J}_\eta^2, \hat{J}_\zeta^2$, y con ellos también \hat{H} , tienen elementos de matriz solamente para las transiciones con $k \rightarrow k, k \pm 2$. El que no existan elementos de matriz para las transiciones entre estados con valores k pares e impares conduce a que la ecuación secular de grado $2J+1$ se descomponga automáticamente en dos ecuaciones independientes de grados J y $J+1$. Una de ellas está formada con elementos de matriz para las transiciones entre estados con valores pares de k , y la otra, con valores impares. Cada una de estas ecuaciones puede reducirse, a su vez, a dos ecuaciones de menor grado. Para ello hay que utilizar elementos de matriz determinados, no mediante las funciones ψ_{Jk} , sino mediante las funciones

$$\begin{aligned}\psi_{Jk}^+ &= (\psi_{Jk} + \psi_{J,-k})/\sqrt{2}, \\ \psi_{Jk}^- &= (\psi_{Jk} - \psi_{J,-k})/\sqrt{2} \quad (k \neq 0);\end{aligned}\tag{103.7}$$

(en cambio, la función ψ_{J_0} coincide con la función $\psi_{J_0}^+$). Las funciones que difieren en los índices + y — poseen simetría diferente (respecto de la reflexión en un plano que pase por el eje ζ , que cambia el signo de k), y se anulan por ello los elementos de matriz para las transiciones entre dichos estados.

Por consiguiente, es posible establecer ecuaciones seculares para los estados + y los estados — por separado.

El hamiltoniano (103.1), junto con las reglas de conmutación (103.3), poseen una simetría peculiar: son invariantes respecto del cambio simultáneo de signo de dos cualesquiera de los operadores $\hat{J}_\xi, \hat{J}_\eta, \hat{J}_\zeta$. Esta simetría corresponde formalmente al grupo D_2 . Por lo tanto, es posible clasificar los niveles del trompo asimétrico de acuerdo con las representaciones irreducibles de este grupo. Así, pues, se tienen cuatro tipos de niveles degenerados, correspondientes a las representaciones A , B_1 , B_2 y B_3 (véase tabla 7).

Es fácil establecer cuáles son precisamente los estados del trompo asimétrico que corresponden a cada uno de estos tipos. Para esto hay que determinar las propiedades de simetría de las funciones (103.7). Como funciones ψ_{Jk} se puede entender, simplemente, las funciones conjugadas complejas de las funciones propias del momento cinético, que coinciden con aquéllas desde el punto de vista de la simetría (el paso a una expresión conjugada compleja se debe a la variación del signo en los

segundos miembros de las relaciones de commutación (103.3)):

$$\psi_{Jk} \sim e^{-ik\phi}\Theta_{Jk}(\theta),$$

donde θ, ϕ son los ángulos esféricos en el espacio ξ, η, ζ . La rotación de ángulo π en torno del eje ζ (es decir, la operación de simetría $C_2^{(\zeta)}$) multiplica esta función por $(-1)^k$:

$$C_2^{(\zeta)}: \psi_{Jk} \rightarrow (-1)^k \psi_{Jk}.$$

La operación $C_2^{(\eta)}$ se puede considerar como resultado de aplicar, sucesivamente, la inversión y la reflexión en el plano $\xi\xi$; la primera operación multiplica ψ_{Jk} por $(-1)^J$, y la segunda (cambio del signo de ϕ) equivale a cambiar el signo de k . Teniendo en cuenta la definición de la función $\Theta_{J, -k}$ (28.6), obtenemos por consiguiente:

$$C_2^{(\eta)}: \psi_{Jk} \rightarrow (-1)^{J+k} \psi_{J, -k}.$$

Finalmente, en la transformación $C_2^{(\xi)} = C_2^{(\eta)}C_2^{(\zeta)}$ tenemos:

$$C_2^{(\xi)}: \psi_{Jk} \rightarrow (-1)^J \psi_{J, -k}.$$

Teniendo en cuenta estas leyes de transformación, encontramos que los estados definidos por las funciones (103.7) corresponden a los siguientes tipos de simetría:

$$\psi_{Jk}^+ \left\{ \begin{array}{ll} J \text{ par, } & k \text{ par, tipo } A \\ J \text{ par, } & k \text{ impar, tipo } B_3 \\ J \text{ impar, } & k \text{ par, tipo } B_1 \\ J \text{ impar, } & k \text{ impar, tipo } B_2 \end{array} \right\} \quad (103.8)$$

$$\psi_{Jk}^- \left\{ \begin{array}{ll} J \text{ par, } & k \text{ par, tipo } B_1 \\ J \text{ par, } & k \text{ impar, tipo } B_2 \\ J \text{ impar, } & k \text{ par, tipo } A \\ J \text{ impar, } & k \text{ impar, tipo } B_3 \end{array} \right\}$$

Mediante una simple cuenta es fácil encontrar el número de estados de cada tipo para un valor dado de J . Así, al tipo A y a cada uno de los tipos B_1, B_2, B_3 corresponden los siguientes números de estados:

	A	B_1, B_2, B_3	
J par,	$\frac{1}{2}J + 1$	$\frac{1}{2}J$	
J impar,	$\frac{1}{2}J - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}J + \frac{1}{2}$	(103.9)

Finalmente, he aquí algunas observaciones acerca del cálculo de los elementos de matriz de diferentes magnitudes físicas que caracterizan al trompo (a la molécula). Se trata, claro está, de los elementos de matriz respecto de las puras funciones de onda de rotación de los estados estacionarios de la molécula (sin alterar ni su estado

electrónico ni el de vibración).

Las funciones de onda del trompo simétrico coinciden, en esencia (con el correspondiente cambio de notación de los números cuánticos), con la parte angular de la función de onda de una molécula diatómica. En efecto, si se describe la rotación mediante los ángulos de Euler θ, ϕ, ψ (fig. 20, pág. 235), la función de onda del estado caracterizado por los números cuánticos k, J, M_J es

$$\psi_{kJM_J} = \frac{1}{2\pi} e^{iM_J\phi} e^{ik\psi} \Theta_{kJM_J}(\theta), \quad (103.10)$$

donde Θ son las funciones calculadas en el problema del § 82.

La dependencia de los elementos de matriz para el trompo simétrico respecto de los números cuánticos J y M_J se determina por las mismas fórmulas que se obtuvieron en el § 87 para la molécula diatómica (sin spin). En las fórmulas (87.1-4) hay que substituir para ello K, M_K y Λ , respectivamente, por el momento cinético del trompo J , su proyección M_J sobre el eje en reposo z y la proyección k sobre el eje en movimiento ζ .

El cálculo de los elementos de matriz para el trompo asimétrico es más complicado. La resolución de la ecuación secular relativa a la matriz H_{Jk}^{jk} determina las combinaciones lineales de las funciones ψ_{Jk} , introducidas antes, que reducen el hamiltoniano a la forma diagonal. Substituyendo en estas combinaciones de las funciones ψ_{Jk} las funciones de onda puras del trompo asimétrico (103.10) (con los mismos valores M_J en todas las funciones), obtenemos las funciones de onda puras de los estados estacionarios del trompo asimétrico caracterizadas por los valores de los pares de números J, M_J . En definitiva, el cálculo de los elementos de matriz de una magnitud cualquiera para el trompo asimétrico se reduce a los elementos de matriz, ya conocidos, del trompo simétrico.

Para el caso del trompo asimétrico, existen reglas de selección relativas a los elementos de matriz de las transiciones entre estados de los tipos A, B_1, B_2, B_3 , reglas que se obtienen fácilmente de la manera usual por consideraciones de simetría. Así, para las componentes de una magnitud física vectorial \mathbf{A} valen las reglas de selección:

$$\text{para } A_\xi : \quad A \leftrightarrow B_3^{(\xi)}, \quad B_1^{(\xi)} \leftrightarrow B_2^{(\eta)},$$

$$\text{para } A_\eta : \quad A \leftrightarrow B_2^{(\eta)}, \quad B_1^{(\xi)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)},$$

$$\text{para } A_\zeta : \quad A \leftrightarrow B_1^{(\xi)}, \quad B_2^{(\eta)} \leftrightarrow B_3^{(\xi)}.$$

(para mayor claridad, como superíndice del símbolo de la representación se indica el eje en torno del cual la rotación tiene carácter +1 en la representación de que se trate).

PROBLEMAS

Calcular los elementos de matriz H_{jk}^{jk} , para el trompo asimétrico.

Solución. Mediante las fórmulas (27.13) encontramos que:

$$\begin{aligned}(J_\xi^2)_k^k &= (J_\eta^2)_k^k = \frac{1}{2}[J(J+1)-k^2], \\ (J_\xi^2)_{k+2}^k &= (J_\xi^2)_k^{k+2} = -(J_\eta^2)_{k+2}^k = -(J_\eta^2)_k^{k+2} \\ &= \frac{1}{4}\sqrt{[(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)]};\end{aligned}$$

(para abreviar, prescindimos de los índices diagonales J, J en los elementos de matriz). A partir de aquí se obtiene para los elementos de matriz buscados de H :

$$\begin{aligned}H_k^k &= \frac{1}{4}\hbar^2\left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B}\right)[J(J+1)-k^2] + \hbar^2 k^2 / 2I_C, \\ H_{k+2}^k &= H_k^{k+2} = \frac{1}{8}\hbar^2\left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)\sqrt{[(J-k)(J-k-1)(J+k+1)(J+k+2)]}.\end{aligned}\quad (1)$$

Los elementos de matriz respecto de las funciones (103.7) se expresan en función de los elementos de las fórmulas (1) de acuerdo con las relaciones

$$\begin{aligned}H_{k+}^{k+} &= H_{k-}^{k-} = H_k^k \quad (k \neq 1), \quad H_{1+}^{1+} = H_1^1 + H_{-1}^1, \quad H_{1-}^{1-} = H_1^1 - H_{-1}^1, \\ H_{(k+2)+}^{k+} &= H_{(k+2)-}^{k-} = H_{k+2}^k \quad (k \neq 0), \quad H_{2+}^{0+} = \sqrt{2}H_2^0.\end{aligned}\quad (2)$$

2. Determinar los niveles de energía del trompo asimétrico para $J = 1$.

Solución. La ecuación secular de tercer grado se descompone en tres ecuaciones de primero. Una de ellas es $E_1 = H_{0+}^{0+}$, de donde

$$E_1 = \frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B}\right). \quad (3)$$

Esto permite escribir, sin más, los otros dos niveles de energía, ya que es a priori evidente que los tres momentos de inercia I_A, I_B, I_C representan en el problema un mismo papel. Por consiguiente, basta substituir simplemente los momentos de inercia I_A, I_B una vez por I_A, I_C , y la otra, por I_B, I_C . De esta manera,

$$E_2 = \frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_C}\right), \quad E_3 = \frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C}\right). \quad (4)$$

Los niveles E_1, E_2, E_3 corresponden, respectivamente, a los tipos B_1, B_2, B_3 (si I_A, I_B, I_C ⁽¹⁾ son los momentos de inercia respecto de los ejes ξ, η, ζ).

⁽¹⁾ Esto resulta inmediatamente por consideraciones de simetría. Así, la energía E_1 es simétrica respecto de los momentos de inercia I_A e I_B ; igual debe ocurrir para la energía del estado cuya simetría respecto de los ejes ξ y η es la misma (un estado del tipo B_1).

3. El mismo problema para $J = 2$.

Solución. La ecuación secular es de quinto grado y se descompone en tres ecuaciones de primero y una de segundo. Una de las ecuaciones de primer grado tiene la forma: $E_1 = H_{2-}^2$, de donde

$$E_1 = \frac{2\hbar^2}{I_C} + \frac{1}{2}\hbar^2 \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B} \right), \quad (5)$$

(nivel del tipo B_1). De aquí deducimos, sin más, que deben haber todavía dos niveles más (de los tipos B_2 y B_3):

$$E_2 = \frac{2\hbar^2}{I_B} + \frac{1}{2}\hbar^2 \left(\frac{1}{I_C} + \frac{1}{I_A} \right), \quad E_3 = \frac{2\hbar^2}{I_A} + \frac{1}{2}\hbar^2 \left(\frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right).$$

La ecuación de segundo grado será la siguiente:

$$\begin{vmatrix} H_{0+}^{0+}-E & H_{0+}^{2+} \\ H_{0+}^{2+} & H_{2+}^{2+}-E \end{vmatrix} = 0. \quad (6)$$

Resolviéndola, obtenemos:

$$E_{4,5} = \hbar^2 \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right) \pm \hbar^2 \sqrt{\left[\left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right)^2 - 3 \left(\frac{1}{I_A I_B} + \frac{1}{I_B I_C} + \frac{1}{I_A I_C} \right) \right]}. \quad (7)$$

Estos niveles corresponden al tipo A .

4. El mismo problema para $J = 3$.

Solución. La ecuación secular es de séptimo grado y se descompone en una de primero y tres de segundo. La ecuación de primer grado tiene la forma: $E_1 = H_{2-}^2$, de donde

$$E_1 = 2\hbar^2 \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B} + \frac{1}{I_C} \right), \quad (8)$$

(nivel del tipo A). Una de las ecuaciones de segundo grado es la ecuación (6) del problema anterior (con otro valor de J). Sus raíces son:

$$E_{2,3} = \frac{5\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_A} + \frac{1}{I_B} \right) + \frac{\hbar^2}{I_C} \pm \hbar^2 \sqrt{\left[4 \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B} \right)^2 + \frac{1}{I_C^2} + \frac{1}{I_A I_B} - \frac{1}{I_A I_C} - \frac{1}{I_B I_C} \right]}, \quad (9)$$

(niveles del tipo B_1). Los restantes niveles se obtienen a partir de aquí permutando I_A , I_B e I_C .

5. Determinar el desdoblamiento de los niveles de un sistema, que posee momento cuadrupolar, en un campo eléctrico exterior arbitrario.

Solución. Eligiendo como ejes de coordenadas los ejes principales del tensor $\partial^2\phi/\partial x_i \partial x_k$ (véase

el problema 4, § 75), reducimos la parte cuadripolar del hamiltoniano del sistema a la forma:

$$\hat{H} = A\hat{J}_x^2 + B\hat{J}_y^2 + C\hat{J}_z^2, \quad A+B+C=0.$$

Dada la completa analogía formal de esta expresión con el hamiltoniano (103.1), el problema planteado es equivalente al problema de hallar los niveles de energía de un trompo asimétrico, con la única diferencia de que ahora la suma de los coeficientes $A+B+C=0$, y el momento cinético puede tener también valores semienteros. Para estos últimos los cálculos deben efectuarse de nuevo, siguiendo el mismo método, y para los valores J enteros se pueden utilizar los resultados de los problemas 2-4. En definitiva obtenemos los siguientes valores del desplazamiento de la energía ΔE para los primeros valores de J :

$$J=1: \quad \Delta E = -A, -B, -C;$$

$$J=3/2: \quad \Delta E = \pm \sqrt{[3(A^2+B^2+C^2)/2]};$$

$$J=2: \quad \Delta E = 3A, 3B, 3C, \pm \sqrt{[6(A^2+B^2+C^2)]}.$$

Para $J=3/2$ los niveles de energía siguen siendo doblemente degenerados, de acuerdo con el teorema de KRAMERS (§ 60).

§ 104. Interacción de las vibraciones y de la rotación de una molécula

Hasta aquí hemos considerado la rotación y las vibraciones como movimientos independientes de una molécula. Sin embargo, en realidad, la existencia simultánea de ambas conduce a una interacción característica entre ellas (E. TELLER, L. TISZA y G. PLACZEK, 1932-1933).

Consideremos primero las moléculas poliatómicas lineales. Una molécula poliatómica puede efectuar vibraciones de dos tipos (véase el final del § 100): vibraciones longitudinales, con frecuencias simples, y vibraciones transversales, con frecuencias dobles. Nos interesan ahora estas últimas.

Una molécula que efectúe vibraciones transversales posee, en general, un cierto momento cinético. Esto es ya evidente por simples consideraciones mecánicas (¹), pero se puede demostrar también acudiendo a la mecánica cuántica. Esta última permite determinar además los posibles valores de este momento cinético en un estado de vibración dado.

Supongamos que en la molécula se ha excitado una frecuencia doble cualquiera ω_α . El nivel de energía con número cuántico vibratorio v_α es degenerado de orden $(v_\alpha+1)$. Al mismo corresponden $v_\alpha+1$ funciones de onda

$$\psi_{v_\alpha, v_{\alpha_2}} = \text{constante} \times e^{-c_\alpha(Q_{\alpha_1}^2 + Q_{\alpha_2}^2)/2} H_{v_\alpha, 1}(c_\alpha Q_{\alpha_1}) H_{v_\alpha, 2}(c_\alpha Q_{\alpha_2}),$$

(donde $v_{\alpha_1}+v_{\alpha_2}=v_\alpha$) o cualesquiera combinaciones lineales independientes de las mismas. La mayor potencia total (respecto de Q_{α_1} y Q_{α_2}) del polinomio por el que se

(¹) Así, dos vibraciones transversales perpendiculares entre sí, con una diferencia de fase de $\pi/2$, se pueden considerar como una rotación pura de la molécula curvada en torno del eje longitudinal.

multiplica el factor exponencial es la misma para todas estas funciones e igual a v_α . Es evidente que siempre es posible elegir, como funciones fundamentales, combinaciones lineales de las funciones $\psi v_{\alpha_1} v_{\alpha_2}$ de la forma:

$$\psi_{v_\alpha l_\alpha} = \text{constante} \times e^{-c_\alpha^2(Q_{\alpha_1}^2 + Q_{\alpha_2}^2)/2} [(Q_{\alpha_1} + iQ_{\alpha_2})^{(v_\alpha + l_\alpha)/2} (Q_{\alpha_1} - iQ_{\alpha_2})^{(v_\alpha - l_\alpha)/2} + \dots]. \quad (104.1)$$

Entre los paréntesis rectos aparece un cierto polinomio del cual hemos escrito solamente el término de mayor grado. El parámetro l_α es un número entero que puede tomar $v_\alpha + 1$ valores diferentes: $l_\alpha = v_\alpha, v_\alpha - 2, v_\alpha - 4, \dots, -v_\alpha$.

Las coordenadas normales $Q_{\alpha_1}, Q_{\alpha_2}$ de la vibración transversal representan dos desplazamientos perpendiculares entre sí a partir del eje de la molécula. En una rotación de ángulo ϕ en torno de este eje, el término de mayor grado del polinomio (y con él también toda la función $\psi v_{\alpha_1} v_{\alpha_2}$) queda multiplicado por

$$e^{i\phi(v_\alpha + l_\alpha)/2} e^{-i\phi(v_\alpha - l_\alpha)/2} = e^{il_\alpha \phi}.$$

Vemos así que las funciones (104.1) corresponden a un estado con momento cinético l_α respecto del eje.

De esta manera llegamos al resultado de que en el estado en el cual está excitada una frecuencia doble ω_α (con número cuántico v_α), la molécula posee un momento cinético (respecto de su eje) que toma los valores

$$l_\alpha = v_\alpha, v_\alpha - 2, v_\alpha - 4, \dots, -v_\alpha. \quad (104.2)$$

De este momento se dice que es el *momento cinético vibratorio* de la molécula. Si se excitan a la vez varias vibraciones transversales, el momento cinético vibratorio total es igual a la suma $\sum_\alpha l_\alpha$. Al componerlo con el momento cinético orbital de los electrones, se obtiene el momento cinético total, l , de la molécula respecto de su eje.

El momento cinético total de la molécula J (al igual que en una molécula diatómica) no puede ser menor que el momento cinético respecto del eje, es decir, J toma los valores

$$J = |l|, |l|+1, \dots.$$

Con otras palabras, los estados con $J = 0, 1, \dots, |l| - 1$ no existen.

En las vibraciones armónicas, la energía depende únicamente de los números v_α , y no de l_α . La degeneración de los niveles vibracionales (respecto de los valores l_α) desaparece en el caso en que la vibración es anarmónica. Sin embargo, la desaparición no es completa: los niveles siguen siendo doblemente degenerados, poseyendo la misma energía los estados que difieren en el cambio simultáneo del signo de todos los l_α y l ; en la aproximación siguiente (después de la armónica), en la expresión de la energía aparece un término cuadrático respecto de los momentos l_α , término que es de la forma $\sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta$ (las $g_{\alpha\beta}$ son constantes). Esta doble degeneración desa-

parece debido a un efecto análogo a la duplicación Λ en las moléculas diatómicas.

Al pasar a las moléculas no lineales, es necesario ante todo hacer la siguiente observación de carácter puramente mecánico. Para un sistema de partículas arbitrario (no lineal) se plantea la cuestión de cómo es posible, en general, separar el movimiento vibratorio de la rotación, con otras palabras, la pregunta de qué hay que entender por «sistema no en rotación». A primera vista, se podría pensar que el criterio que indica la ausencia de rotación puede consistir en la anulación del momento cinético:

$$\Sigma m\mathbf{r} \times \mathbf{v} = 0 \quad (104.3)$$

(la suma se extiende a las partículas del sistema). Sin embargo, la expresión que aparece en el primer miembro no es la derivada total respecto del tiempo de una función de las coordenadas. Como consecuencia, no cabe integrar la igualdad anterior respecto del tiempo de modo que se pueda formular como equivalente a la igualdad a cero de una cierta función de las coordenadas. Sin embargo, es precisamente esto último lo que es necesario para que sea posible formular de manera lógica el concepto de «vibraciones puras» y de «rotación pura».

Por ello como definición de ausencia de rotación hay que tomar la condición

$$\Sigma m\mathbf{r}_0 \times \mathbf{v} = 0, \quad (104.4)$$

donde \mathbf{r}_0 son los vectores que fijan las posiciones de equilibrio de las partículas. Haciendo $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}$, donde \mathbf{u} es el desplazamiento para pequeñas vibraciones, tenemos $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{u}}$. La ecuación (104.4) se integra respecto del tiempo, y en definitiva obtenemos:

$$\Sigma m\mathbf{r}_0 \times \mathbf{u} = 0. \quad (104.5)$$

El movimiento de una molécula lo consideramos como superposición de un movimiento puramente vibratorio, en el que se satisface la condición (104.5), y una rotación de la molécula considerada como un todo ⁽¹⁾.

Escribiendo el momento cinético en la forma:

$$\Sigma m\mathbf{r} \times \mathbf{v} = \Sigma m\mathbf{r}_0 \times \mathbf{v} + \Sigma m\mathbf{u} \times \mathbf{v},$$

vemos que, de acuerdo con la definición (104.4) relativa a la ausencia de rotación, hay que entender por momento cinético vibratorio la suma $\Sigma m\mathbf{u} \times \mathbf{v}$. Sin embargo, es necesario no perder de vista que este momento cinético, que es sólo una parte del momento cinético total del sistema, no se conserva. Por ello a cada estado vibracional se puede atribuir solamente el valor medio del momento cinético vibratorio.

⁽¹⁾ El movimiento de translación se supone eliminado desde un principio eligiendo como sistema de coordenadas aquél en que el centro de masas de la molécula se encuentra en reposo.

Las moléculas que no poseen ningún eje de simetría de orden superior al segundo pertenecen al tipo del trompo asimétrico. En ellas todas las frecuencias de vibración son simples (sus grupos de simetría poseen sólo representaciones irreducibles unidimensionales). Por lo tanto, ningún nivel vibracional es degenerado. Pero en todo estado no degenerado el momento cinético medio es nulo (véase § 26). Luego, en las moléculas del tipo del trompo asimétrico el momento cinético vibratorio medio es nulo en todos los estados.

Si entre los elementos de simetría de la molécula se tiene un eje de orden superior al segundo, la molécula pertenece al tipo del trompo simétrico. Una tal molécula posee vibraciones correspondientes tanto a frecuencias simples como a frecuencias dobles. El momento cinético vibratorio medio de las primeras es de nuevo igual a cero. En cambio, a las frecuencias dobles corresponde un valor medio no nulo de la proyección del momento sobre el eje de la molécula.

Es fácil hallar una expresión para la energía del movimiento de rotación de una molécula (del tipo del trompo simétrico) teniendo en cuenta el momento cinético de rotación. El operador de esta energía difiere del (103.5) en la substitución del momento cinético de rotación del trompo por la diferencia entre el momento cinético total de la molécula \mathbf{J} (que se conserva) y su momento vibratorio $\mathbf{J}^{(v)}$:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I_A}(\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{J}}^{(v)})^2 + \frac{1}{2}\hbar^2\left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A}\right)(\hat{J}_\zeta - \hat{J}_\zeta^{(v)})^2. \quad (104.6)$$

La energía buscada es el valor medio \bar{H}_{rot} . Los términos en (104.6) que contienen los cuadrados de las componentes de \mathbf{J} dan la energía de rotación pura, que coincide con (103.6). Los términos que contienen los cuadrados de las componentes $\mathbf{J}^{(v)}$, dan valores constantes que no dependen de los números cuánticos de rotación; se puede prescindir de ellos. En cambio, los términos que contienen los productos de las componentes de \mathbf{J} y $\mathbf{J}^{(v)}$ constituyen el efecto que aquí nos interesa, el de la interacción de las vibraciones de la molécula con su rotación; a este efecto se le llama *interacción de Coriolis* (teniendo en cuenta que corresponde a las fuerzas de Coriolis de la mecánica clásica). Al promediar estos términos hay que tener presente que los valores medios de las componentes transversales (ξ , η) del momento cinético vibratorio son iguales a cero. Por ello, para la energía de la interacción de Coriolis obtenemos:

$$E_{\text{Cor}} = -\hbar^2 k k_v / I_C, \quad (104.7)$$

donde k (un número entero) es, como en el § 103, la proyección del momento cinético total sobre el eje de la molécula, y $k_v = \bar{J}_\zeta^{(v)}$ es el valor medio de la proyección del momento cinético vibratorio que caracteriza el estado vibracional dado; k_v , no tiene por qué ser un número entero, a diferencia de k .

Finalmente, consideremos las moléculas del tipo del trompo esférico. A este tipo pertenecen las moléculas con una simetría cualquiera de los grupos cúbicos. Tales moléculas poseen frecuencias simples, dobles y triples (de acuerdo con el hecho de que entre las representaciones irreducibles de los grupos cúbicos existen representaciones de una, dos y tres dimensiones). Como siempre, la degeneración de los niveles vibracionales desaparece en parte en la aproximación anarmónica; una vez se han tenido en cuenta estos efectos, subsisten, junto con los no degenerados, tan sólo niveles cuya degeneración es de segundo y de tercer orden. Discutiremos ahora precisamente estos niveles que se desdoblan debido al carácter anarmónico del movimiento.

Es fácil ver que, en las moléculas del tipo del trompo esférico, el momento cinético vibratorio medio es nulo no solamente en los estados vibracionales no degenerados, sino también en los degenerados de orden dos. Esto se sigue ya de simples consideraciones basadas en las propiedades de simetría. En efecto, los vectores de los momentos cinéticos medios en dos estados que corresponden a un mismo nivel degenerado de la energía deberían transformarse entre sí en todas las transformaciones de simetría de la molécula. Pero ni uno solo de los grupos cúbicos de simetría admite la existencia de dos direcciones que se transforman entre sí; esto ocurre tan sólo para el conjunto de tres direcciones por lo menos.

Pero de estas mismas consideraciones se sigue que, en los estados correspondientes a niveles vibracionales triplemente degenerados, el momento cinético vibratorio medio es diferente de cero. Después de promediar respecto del estado vibracional, este momento es un operador representado por una matriz cuyos elementos corresponden a las transiciones entre tres estados mútuamente degenerados. De acuerdo con el número de tales estados, este operador debe ser de la forma $\zeta \mathbf{1}$, donde $\mathbf{1}$ es el operador del momento cinético igual a la unidad (para el cual $2l+1=3$) y ζ es una constante característica del nivel vibratorio en cuestión. El hamiltoniano del movimiento de rotación de la molécula

$$\hat{H}_{\text{rot}} = (\hbar^2/2I)(\mathbf{J} - \mathbf{J}^{(v)})$$

se transforma, después de dicho promedio, en el operador

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}\mathbf{J}^2 + \frac{\hbar^2}{2I}\overline{\mathbf{J}^{(v)2}} - \frac{\hbar^2}{I}\zeta^2 \mathbf{J} \cdot \mathbf{1} \quad (104.8)$$

Los valores propios del primer término definen la energía de rotación ordinaria (103.4), y el segundo término da una constante sin importancia que no depende del número cuántico de rotación. En cambio, el último término en (104.8) proporciona la energía buscada del desdoblamiento de Coriolis del nivel vibratorio. Los valores propios de la magnitud $\mathbf{J} \cdot \mathbf{1}$ se calculan de la manera usual; dicha magnitud puede tener (para \mathbf{J} dado) tres valores distintos (correspondientes a los valores

$J+1, J-1, J$ del vector $\mathbf{1}+\mathbf{J}$). Finalmente, obtenemos:

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{Cor}}^{(J+1)} &= -\hbar^2 \zeta J/I, \\ E_{\text{Cor}}^{(J-1)} &= \hbar^2 \zeta (J+1)/I, \\ E_{\text{Cor}}^{(J)} &= \hbar^2 \zeta /I. \end{aligned} \right\} \quad (104.9)$$

§ 105. Clasificación de los términos moleculares

La función de onda de una molécula es el producto de la función de onda electrónica, de la función de onda del movimiento vibratorio de los núcleos y de la función de onda de rotación. Hemos discutido ya la clasificación y los tipos de simetría de estas funciones por separado. Nos queda ahora por considerar el problema de la clasificación de los términos moleculares en conjunto, es decir, el de la posible simetría de la función de onda total.

Es claro que el dar la simetría de estos tres factores respecto de una transformación cualquiera determina también la simetría del producto con relación a esta misma transformación. Para una completa caracterización de la simetría del estado hay que indicar, además, el comportamiento de la función de onda total en la inversión simultánea de las coordenadas de todas las partículas (de los electrones y de los núcleos) en la molécula. El estado se llama *negativo* o *positivo* según que la función de onda cambie de signo o lo conserve en esta transformación ⁽¹⁾.

Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la característica de un estado respecto de la inversión tiene sentido solamente para las moléculas que no poseen estereoisómeros. La existencia de estereoisómeros significa que, en la inversión, la molécula adopta una configuración que ninguna rotación espacial puede llevar a coincidir con la de partida (moléculas de las modificaciones «dextrogira» y «levógira» de una substancia) ⁽²⁾. Por ello, cuando existe esteroisomería, las funciones de onda que se obtienen una de otra mediante la inversión corresponden fundamentalmente a moléculas diferentes y carece de sentido compararlas ⁽³⁾.

Vimos en el § 86 que el spin de los núcleos determina en las moléculas diatómicas un importante efecto indirecto sobre el esquema de los términos moleculares, fijando la multiplicidad de su degeneración y prohibiendo en algunos casos niveles

⁽¹⁾ Como se suele hacer, utilizamos aquí la misma terminología, poco afortunada, que en el caso de las moléculas diatómicas (§ 86).

⁽²⁾ Para que puedan existir estereoisómeros es necesario que la molécula no posea ningún elemento de simetría ligado con una reflexión (centro de inversión, plano de simetría, o eje de giro reflejado).

⁽³⁾ Rigurosamente hablando, la mecánica cuántica conduce siempre a una probabilidad no nula para la transición que lleva de una modificación a la otra. Sin embargo, esta probabilidad, vinculada al paso de los núcleos a través de una barrera, es tan pequeña que no hay necesidad de considerar dicho fenómeno.

de una u otra simetría. Lo mismo cabe decir de las moléculas poliatómicas. Sin embargo, aquí el estudio del problema es considerablemente más complejo y exige la aplicación de métodos de la teoría de grupos a cada caso particular.

La idea del método consiste en lo siguiente. La función de onda total debe tener, además de la parte dependiente de las coordenadas (que es la única que hemos considerado hasta ahora), también un factor dependiente del spin, factor que es función de las proyecciones de los spins de todos los núcleos sobre una dirección cualquiera elegida en el espacio. La proyección σ del spin de un núcleo toma $2i+1$ valores (i es el spin del núcleo); dando a todos los $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ (N es el número de átomos de la molécula) todos los valores posibles, obtenemos en total $(2i_1+1)(2i_2+1)\dots(2i_N+1)$ valores distintos del factor espinorial. En cada transformación de simetría, algunos núcleos (de la misma especie) cambian de lugar, y si imaginamos que los valores de los spins «se mantienen en los mismos lugares», la transformación será equivalente a una permutación de los valores de los spins entre los núcleos. De acuerdo con esto, los diferentes factores de spin se transformarán entre sí, realizando, de esta manera, una representación (en general reducible) del grupo de simetría de la molécula. Descomponiéndola en partes irreducibles, encontramos los tipos posibles de simetría de la función de onda de spin.

Es fácil escribir una fórmula general para los caracteres $\chi_{sp}(G)$ de la representación de la que son base los factores espinoriales. Para ello basta observar que, en una transformación, solamente no cambian los factores de spin de aquellos núcleos que sí cambian de lugar, pero que tienen el mismo valor de σ_a ; en el caso contrario, un factor de spin se transforma en otro factor de spin y no contribuye al valor del carácter. Teniendo en cuenta que σ_a toma $2i_a+1$ valores, encontramos que

$$\chi_{sp}(G) = \prod (2i_a+1), \quad (105.1)$$

donde el producto se extiende a los grupos de átomos que cambian entre sí sus posiciones en la transformación dada G (con un factor de cada grupo en el producto).

Sin embargo, no nos interesa tanto la simetría de la función de spin como la simetría de la función de onda de las coordenadas (es decir, la simetría respecto de las permutaciones de las coordenadas de los núcleos, conservando invariables las coordenadas de los electrones). Pero estas simetrías están ligadas directamente entre sí por el hecho de que la función de onda total debe permanecer invariable o cambiar de signo en la permutación de cada par de núcleos que obedecen a la estadística de Bose o a la de Fermi, respectivamente (con otras palabras, debe quedar multiplicada por $(-1)^{2i}$, donde i es el spin de los núcleos permutados). Introduciendo el correspondiente factor en los caracteres (105.1), obtenemos el sistema de caracteres $\chi(G)$ de la representación que contiene todas las representaciones irreducibles y de acuerdo con la cual se transforman las funciones de onda de coor-

denadas:

$$\chi(G) = \prod (2i_a + 1)(-1)^{2i_a(n_a - 1)}, \quad (105.2)$$

(n_a es el número de núcleos en cada grupo de núcleos que intercambian sus posiciones entre sí en la transformación dada). Descomponiendo esta representación en partes irreducibles, obtenemos los tipos posibles de simetría de las funciones de onda de coordenadas de la molécula, a la vez que la multiplicidad de la degeneración de los correspondientes niveles de energía (aquí y en lo que sigue se trata de la degeneración respecto de los diferentes estados de spin del sistema de núcleos) ⁽¹⁾.

Cada tipo de simetría de los estados está ligado con valores determinados de los spins totales de los grupos de núcleos equivalentes en la molécula (es decir, de los grupos de núcleos que intercambian entre sí sus posiciones en una transformación cualquiera de simetría de la molécula). Esta relación no es biunívoca: cada tipo de simetría de los estados puede realizarse, en general, con valores diferentes de los spins de los grupos de núcleos equivalentes. En cada caso particular, es también posible establecer dicha relación mediante los métodos de la teoría de grupos.

Consideremos por ejemplo una molécula del tipo del trompo asimétrico — la molécula de etileno $\text{C}^{12}_2\text{H}^1_4$ (fig. 43, g, grupo de simetría D_{2h}). El superíndice en un símbolo químico indica a qué isótopo pertenece el núcleo; esta indicación es necesaria, ya que los núcleos de isótopos diferentes poseen diferente spin. En el caso presente el spin del núcleo H^1 es igual a $\frac{1}{2}$ y el núcleo C^{12} carece de spin. En consecuencia, sólo hay que considerar los átomos de hidrógeno.

Elijamos el sistema de coordenadas como se indica en la fig. 43, g (el eje z es perpendicular al plano de la molécula, el eje x está dirigido en el sentido de su eje). La reflexión en el plano $\sigma(xy)$ conserva todos los átomos en sus posiciones y las demás reflexiones y rotaciones cambian de posición los átomos de hidrógeno a pares. Según la fórmula (105.2) obtenemos los siguientes caracteres de la representación

E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$
16	16	4	4	4	4	4	4

Descomponiéndola en partes irreducibles, encontramos que en ella están contenidas las siguientes representaciones irreducibles del grupo D_{2h} : $7A_g$, $3B_{1g}$, $3B_{2u}$, $3B_{3u}$. El coeficiente indica la multiplicidad con que la representación irreducible dada aparece en la reducible; estos números son también los pesos estadísticos nucleares de los niveles con la correspondiente simetría ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La multiplicidad de la degeneración de un nivel, considerada desde este punto de vista, se suele llamar su *peso estadístico nuclear* (cf. la nota en la pág. 360).

⁽²⁾ La relación entre la simetría de los estados y los valores del spin total de los cuatro núcleos de H en la molécula de etileno se establece en el problema 1.

La clasificación que hemos obtenido de los estados de una molécula de etileno se refiere a la simetría de la función de onda total (de coordenadas), que incluye las partes electrónica, vibracional y de rotación. Sin embargo, de ordinario presenta interés llegar a estos resultados desde otro punto de vista. Así, conociendo las posibles simetrías de la función de onda total cabe encontrar directamente qué niveles de rotación son posibles (y con qué peso estadístico) para un estado electrónico y vibracional dado, cualquiera.

Consideremos, por ejemplo, la estructura de rotación del más bajo nivel vibratorio (en el que las vibraciones no están excitadas) del término electrónico normal, suponiendo que la función de onda electrónica del estado normal es completamente simétrica (lo que tiene lugar prácticamente para todas las moléculas poliatómicas). La simetría de la función de onda total respecto de las rotaciones en torno del eje de simetría coincide entonces con la simetría de la función de onda de rotación. Comparando con los resultados antes obtenidos, llegamos a la conclusión de que en la molécula de etileno los niveles de rotación de los tipos A y B_1 (véase § 103) son positivos y tienen pesos estadísticos 7 y 3, mientras que los niveles de los tipos B_2 y B_3 son negativos y tienen peso estadístico 3.

Como en el caso de las moléculas diatómicas (véase el final del § 86), a causa de la extraordinaria debilidad de la interacción de los spins nucleares con los electrones, prácticamente no se producen transiciones entre estados de la molécula de etileno con diferente simetría nuclear. Por ello las moléculas que se encuentran en estos estados se comportan como modificaciones diferentes de la materia, de modo que el etileno $C^{12}_2H^1_4$ posee cuatro modificaciones con pesos estadísticos nucleares 7, 3, 3, 3. Para esta conclusión es esencial el hecho de que los estados con diferente simetría corresponden a niveles distintos de la energía (los intervalos entre los cuales son grandes comparados con la energía de interacción de los spins nucleares). No es válida, por consiguiente, para aquellas moléculas en las que existen estados de diferente simetría nuclear y correspondientes a un mismo nivel degenerado de energía.

Consideremos otro ejemplo todavía: la molécula de amoníaco $N^{14}H^1_3$, del tipo del trompo simétrico (fig. 41, grupo de simetría C_{3v}). El spin del núcleo N^{14} es igual a 1, el spin del H^1 es $\frac{1}{2}$. Mediante la fórmula (105.2) encontramos los caracteres de la representación que nos interesa del grupo C_{3v} :

E	$2C_3$	$3\sigma_v$
24	6	-12

Esta contiene las siguientes representaciones irreducibles del mismo: $12A_2$, $6E$. Resultan así ser posibles dos tipos de niveles; sus pesos estadísticos son iguales

a 12 y 6⁽¹⁾.

Los niveles de rotación del trompo simétrico se clasifican (para J dado) según los valores del número cuántico k . Consideremos, como en el ejemplo anterior, la estructura de rotación del estado electrónico y vibratorio normal de la molécula NH₃ (es decir, supongamos que las funciones de onda electrónica y de vibración son totalmente simétricas). Al determinar la simetría de la función de onda de rotación, no hay que perder de vista que sólo tiene sentido hablar de su comportamiento respecto de las rotaciones en torno del eje. Por ello substituiremos los planos de simetría por ejes de simetría de segundo orden perpendiculares a los mismos (la reflexión en un plano es equivalente a la rotación en torno de uno de estos ejes seguida de la inversión). En el presente caso, por consiguiente, en vez del C_{3v} hay que considerar el grupo isomorfo D₃.

Las funciones de onda de rotación con $k = \pm |k|$ quedan multiplicadas por $e^{\pm 2\pi i |k|/3}$ en una rotación C₃ en torno de un eje vertical de tercer orden, y se transforman entre sí en la rotación U₂ en torno de un eje horizontal de segundo orden, realizando así una representación bidimensional del grupo D₃. Para $|k|$ no múltiplo de tres, esta representación es irreducible — es la representación E. La representación del grupo C_{3v} que corresponde a la función de onda total se obtiene multiplicando el carácter $\chi(U_2)$ por +1 o por -1, según se trate de un término positivo o negativo. Pero dado que en la representación E tenemos $\chi(U_2) = 0$, en ambos casos obtenemos de nuevo la misma representación E (pero esta vez ya como representación del grupo C_{3v}, no del D₃). Teniendo en cuenta los resultados antes obtenidos, llegamos así a la conclusión de que, cuando $|k|$ no es múltiplo de tres, son posibles tanto los niveles positivos como los negativos, con pesos estadísticos nucleares iguales a 6 (niveles con una simetría del tipo E de la función de onda total de coordenadas).

Para $|k|$ múltiplo de tres (pero diferente de cero), las funciones de rotación son base de una representación (del grupo D₃) con caracteres

E	2C ₃	3U ₂
2	2	0

Esta representación es reducible y se descompone en las representaciones A₁ y A₂. Para que la función de onda total corresponda a la representación A₂ del grupo C_{3v}, el nivel de rotación A₁ debe ser negativo, y A₂ positivo. Así, pues, para $|k|$ múltiplo de tres y no nulo son posibles tanto los niveles positivos como los negativos, con pesos estadísticos nucleares iguales a 12 (niveles del tipo A₂).

(1) A los términos con la simetría A₂ corresponde el spin total de los núcleos de hidrógeno igual a 3/2, y al término E, el spin ½.

Finalmente, a la proyección del momento cinético $k = 0$ corresponde solamente una función de rotación, que es base de una representación con los caracteres⁽¹⁾

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3U_2 \\ \hline 1 & 1 & (-1)^J \end{array}$$

Para que la función de onda total tenga la simetría A_2 , su comportamiento respecto de la inversión debe quedar determinado, por consiguiente, por el factor $(-1)^J$. De esta manera, para $k = 0$ los niveles con J par (ímpar) pueden ser solamente negativos (positivos); el peso estadístico en ambos casos es igual a 6 (niveles del tipo A_2).

Resumiendo estos resultados, obtenemos la siguiente tabla de estados posibles para valores distintos del número cuántico k en el caso del término normal electrónico y de vibración de la molécula $N^{14}H^1_3$ (+ y — designan los estados positivos y negativos):

k	no múltiplo de tres	+	-
k	múltiplo de tres	$6E$	$6E$
$k = 0$	$\left\{ \begin{array}{l} J \text{ par} \\ J \text{ ímpar} \end{array} \right.$	$12A_2$	$12A_2$
		$-$	$6A_2$
		$6A_2$	$-$

Para valores dados de J y k , los niveles de energía de la molécula NH_3 resultan ser, en general, degenerados (véase también la tabla para la molécula ND_3 en el problema 3). Esta degeneración en parte se rompe y ello debido a un efecto característico ligado con la forma aplanada de la molécula de amoníaco y a la pequeña masa de los átomos de hidrógeno. Mediante un desplazamiento vertical relativamente pequeño de los átomos de esta molécula se puede conseguir la transición entre dos configuraciones que se obtienen una de otra por reflexión en un plano paralelo a la base de la pirámide (fig. 44). Estas transiciones conducen a un desdoblamiento de los niveles en el que se separan los niveles positivos y negativos (efecto análogo al caso unidimensional considerado en el problema 3 del § 50). La magnitud del desdoblamiento es proporcional a la probabilidad del paso de los átomos por la « barrera de potencial » que separa ambas configuraciones de la molécula. Aunque, debido a las propiedades antes indicadas de la misma, en la molécula de amoníaco esta probabilidad es relativamente grande, con todo, la magnitud del desdoblamiento es pequeña (1×10^{-4} eV).

Un ejemplo de molécula del tipo del trompo esférico se estudia en el problema 5 de este párrafo.

⁽¹⁾ En la rotación de ángulo π , la función propia del momento cinético con el valor J y proyección igual a cero queda multiplicada por $(-1)^J$.

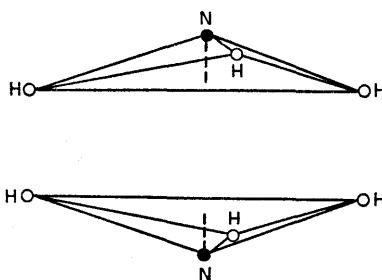


FIG. 44

PROBLEMAS

1. Establecer la relación entre la simetría del estado de la molécula $\text{C}^{12}_2\text{H}^4$ y el spin total de los núcleos de hidrógeno de la misma.

Solución (¹). El spin total de los cuatro átomos H^1 puede tener los valores $I = 2, 1, 0$, y su proyección M_I toma valores entre 2 y —2. Consideremos las representaciones dadas por los factores de spin correspondientes a cada valor M_I , por separado, comenzando por el mayor de ellos.

Al valor $M_I = 2$ corresponde tan sólo un factor de spin, en el que todos los núcleos tienen como proyección del spin el valor $+\frac{1}{2}$. Al valor $M_I = 1$ van asociados cuatro factores de spin distintos que difieren entre sí en que a cada uno de los cuatro núcleos se atribuye una proyección del spin igual a $-\frac{1}{2}$. Finalmente, el valor $M_I = 0$ se obtiene con seis factores de spin según sea el par de núcleos al que se atribuyen las proyecciones $-\frac{1}{2}$ del spin. Los caracteres de las tres representaciones correspondientes son:

	E	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$
$M_I = 2$	1	1	1	1	1	1	1	1
$M_I = 1$	4	4	0	0	0	0	0	0
$M_I = 0$	6	6	2	2	2	2	2	2

La primera de estas representaciones es la representación unidad A_g ; dado que el valor $M_I = 2$ se puede conseguir solamente para $I = 2$, llegamos a la conclusión de que al spin $I = 2$ corresponde un estado con la simetría A_g .

El valor $M_I = 1$ se puede conseguir tanto para $I = 1$ como para $I = 2$. Restando, de acuerdo con esto, de la segunda representación la primera y descomponiendo el resultado en partes irreducibles, encontramos que al spin $I = 1$ corresponden estados B_{1g} , B_{2u} , B_{3u} .

Finalmente, el valor $M_I = 0$ se puede conseguir en todos los casos en los que es posible $M_I = 1$, y, además, para $I = 0$. Restando, de acuerdo con esto, de la tercera representación la segunda, encontramos dos estados A_g que corresponden al spin $I = 0$.

2. Determinar los tipos de simetría de las funciones de onda totales (de coordenadas) y los pesos estadísticos de los correspondientes niveles para las moléculas $\text{C}^{12}_2\text{H}^2_4$, $\text{C}^{13}_2\text{H}^1_4$, $\text{N}^{14}_2\text{O}^{16}_4$ (todas estas moléculas tienen la misma forma; los spins son $i(\text{H}^2) = 1$, $i(\text{C}^{13}) = \frac{1}{2}$, $i(\text{N}^{14}) = 1$).

(¹) Un método para la resolución de problemas análogos basado en la teoría de grupos de permutaciones puede verse en E. G. KAPLAN, ZhETF, 37, 1050 (1959).

Solución. Siguiendo el mismo método que se aplicó en el texto a la molécula C^{12}H_4 , encontramos los siguientes estados (los ejes de coordenadas se eligen al igual que antes):

Molécula	+	-
C^{12}H_4	$27A_g, 18B_{1g}$	$18B_{2u}, 18B_{3u}$
C^{13}H_4	$16A_g, 12B_{1g}$	$12B_{2u}, 24B_{3u}$
$\text{N}^{14}\text{O}^{16}$	$6A_g$	$3B_{3u}$

3. El mismo problema para la molécula N^{14}H_3 .

Solución. De manera análoga a como se procedió en el texto para la molécula N^{14}H_3 , encontramos los estados: $30A_1, 3A_2, 24E$.

Para el término electrónico y de vibración normal y diferentes valores del número cuántico k son posibles los siguientes estados:

$ k $	k	+	-
		$24E$	$24E$
$ k $	múltiplo de tres	$30A_1, 3A_2$	$30A_1, 3A_2$
$k = 0$	$\left\{ \begin{array}{l} J \text{ par} \\ J \text{ impar} \end{array} \right.$	$30A_1$	$3A_2$
		$3A_2$	$30A_1$

4. El mismo problema para la molécula C^{12}H_6 (véase la fig. 43, f; simetría D_{3d}).

Solución. Son posibles estados de los siguientes tipos: $7A_{1g}, 1A_{1u}, 3A_{2g}, 13A_{2u}, 9E_g, 11E_u$.

Para el término electrónico y de vibración normal se obtienen los siguientes estados:

$ k $	k	+	-
		$9E_g$	$11E_u$
$ k $	múltiplo de tres	$7A_{1g}, 3A_{2g}$	$1A_{1u}, 13A_{2u}$
$k = 0$	$\left\{ \begin{array}{l} J \text{ par} \\ J \text{ impar} \end{array} \right.$	$7A_{1g}$	$1A_{1u}$
		$3A_{2g}$	$13A_{2u}$

5. El mismo problema para la molécula de metano C^{12}H_4 (los átomos H en los vértices, el átomo C en el centro de un tetraedro).

Solución. La molécula pertenece al tipo del trompo esférico y tiene la simetría T_d . Siguiendo el mismo método, encontramos que son posibles estados de los tipos: $5A_2, 1E, 3F_1$ (a ellos corresponde un spin total de la molécula igual, respectivamente, a 2, 0, 1).

Los estados de rotación del trompo esférico se clasifican según los valores J del momento cinético total. Las $2J+1$ funciones de rotación ligadas a un valor dado de J , son base de una representación de $2J+1$ dimensiones del grupo O , isomorfo del grupo T_d , a partir del cual se obtiene substituyendo todos los planos de simetría por ejes de segundo orden perpendiculares a ellos. Los caracteres de esta representación se determinan mediante la fórmula (98.1). Así, por ejemplo, para $J = 3$ obtenemos una representación con los caracteres

E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$
7	1	-1	-1	-1

En ella están contenidas las siguientes representaciones irreducibles del grupo O : A_2, F_1, F_2 . Considerando de nuevo la estructura de rotación del término electrónico y de vibración normal, deducimos de aquí que para $J = 3$ los estados de la función de onda total con la simetría A_2 pueden ser solamente positivos, y los niveles del estado F_1 , tanto positivos como negativos. Para los primeros valores J se obtienen, de la misma manera, los siguientes estados (los escribimos junto con

sus pesos estadísticos nucleares):

$J = 0$	$\begin{array}{c} + \\ \hline - \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ \hline 5A_2 \end{array}$
$J = 1$	$3F_1$	$\begin{array}{c} 1E \\ \hline 1E, 3F_1 \end{array}$
$J = 2$	$1E$	$1E, 3F_1$
$J = 3$	$5A_2, 3F_1$	$3F_1$
$J = 4$	$1E, 3F_1$	$5A_2, 1E, 3F_1$

CAPÍTULO XIV

COMPOSICIÓN DE MOMENTOS CINÉTICOS

§ 106. Símbolos- $3j$

La regla obtenida en el § 31 para la composición de momentos cinéticos determina los valores posibles del momento cinético total de un sistema formado por dos partículas (o por partes más complejas) que poseen momentos cinéticos j_1 y j_2 ⁽¹⁾. Esta regla, en realidad, está intimamente ligada con las propiedades de las funciones de onda respecto de las rotaciones espaciales y se siguen directamente de las consideraciones hechas en el capítulo VIII acerca de las propiedades de los espinores.

Las funciones de onda de dos partículas con momentos cinéticos j_1 y j_2 son espinores simétricos de órdenes $2j_1$ y $2j_2$, y la función de onda del sistema viene dada por su producto

$$\psi^{(1)} \frac{\lambda\mu\dots}{2j_1} \psi^{(2)} \frac{\rho\sigma\dots}{2j_2}. \quad (106.1)$$

Simetrizando éste respecto de todos los índices, obtenemos un espinor simétrico de orden $2(j_1+j_2)$ que corresponde a un estado con momento cinético total j_1+j_2 . Contraigamos ahora el producto (106.1) respecto de un par de índices, de los que uno debe pertenecer a $\psi^{(1)}$, y el otro, a $\psi^{(2)}$ (de no hacerlo así, el resultado sería cero); en virtud de la simetría de cada uno de los espinores $\psi^{(1)}$ y $\psi^{(2)}$, es indiferente cuáles sean los índices que se eligen entre los λ, μ, \dots y entre los ρ, σ, \dots Despues de simetrizar, obtenemos un espinor simétrico de orden $2(j_1+j_2 - 1)$ que corresponde a un estado con momento cinético $j_1+j_2 - 1$ ⁽²⁾. Siguiendo este proceso,

(1) Rigurosamente hablando, y aunque no se diga explícitamente cada vez, en todo lo que sigue consideraremos siempre un sistema constituido por partículas cuya interacción mutua es tan débil que, en primera aproximación, podemos suponer que sus momentos cinéticos se conservan.

Todos los resultados que se exponen a continuación se refieren, claro está, no sólo a la composición de los momentos cinéticos totales de dos partículas (o de dos sistemas), sino también a la composición del momento cinético orbital y de spin de un mismo sistema en el supuesto de que el acoplamiento spin-orbita es suficientemente débil.

(2) Para evitar confusiones, conviene hacer la siguiente observación. La función de onda de un sistema de dos partículas es siempre un espinor de orden $2(j_1+j_2)$, en general diferente de $2j$, donde j es el momento cinético total del sistema. Este espinor, sin embargo, puede ser equivalente a un espinor de orden inferior. Así, la función de onda de un sistema de dos partículas con momentos cinéticos $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ es un espinor de segundo orden; pero si el momento cinético total es $j = 0$, este espinor es antisimétrico y se reduce, por consiguiente, a un escalar. En general, el momento cinético total j determina la simetría de la función de onda de spin del sistema: ésta es simétrica respecto de $2j$ indices y antisimétrica respecto de los demás.

encontramos que, de acuerdo con la regla ya conocida, j toma los valores comprendidos entre j_1+j_2 y $|j_1-j_2|$ y cada uno de ellos una sola vez.

Para resolver del todo el problema de la composición de momentos cinéticos, hemos de estudiar todavía el problema de cómo construir la función de onda de un sistema con un valor dado del momento cinético total a partir de las funciones de onda de las dos partículas que lo constituyen.

Para empezar consideremos el caso más simple, el de la composición de dos momentos cinéticos cuya resultante es nula. En este caso, evidentemente, debe ser $j_1 = j_2$ y las proyecciones de los momentos cinéticos son tales que $m_1 = -m_2$. Sean ψ_{jm} las funciones de onda normalizadas de los estados de una partícula con momento cinético j y proyección m (en la representación no espinorial). La función Ψ_0 que buscamos del sistema es una suma de productos de funciones de onda de ambas partículas con valores opuestos de m , precisamente de la forma:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2j+1)}} \sum_{m=-j}^j (-1)^{j-m} \psi^{(1)}_{jm} \psi^{(2)}_{j,-m}, \quad (106.2)$$

(j es el valor común de j_1 y j_2). El coeficiente de la suma resulta de la normalización. En cuanto a los coeficientes que aparecen en la misma, todos ellos deben ser iguales en valor absoluto, ya por el simple hecho de que todos los valores de las proyecciones m de los momentos de las partículas deben ser igualmente probables. Por otra parte, es fácil determinar el orden de sucesión de los signos en (106.2) mediante la representación espinorial de las funciones de onda. De acuerdo con este simbolismo, la suma en (106.2) es un escalar (el momento total del sistema es igual a cero!)

$$\psi^{(1)\lambda\mu\dots} \psi^{(2)\lambda\mu\dots}, \quad (106.3)$$

formado a partir de dos espinores de orden $2j$. Teniendo esto en cuenta, a partir de la fórmula (57.3) encontramos, sin más, los signos que aparecen en (106.2).

Sin embargo, no hay que perder de vista que, en general, solamente están determinados únicamente los signos relativos de los términos de la suma (106.2), mientras que el signo común puede resultar dependiente del «orden de composición» de los momentos. En efecto, si bajamos todos los signos espinoriales (entre los que hay $j+m$ unos y $j-m$ doses) en $\psi^{(1)}$ y los subimos en $\psi^{(2)}$, el escalar (106.3) queda multiplicado por $(-1)^{2j}$, es decir, cambia de signo si j es semientero.

Consideremos ahora un sistema, cuyo momento cinético total es igual a cero, formado por tres partículas con momentos cinéticos j_1, j_2, j_3 y proyecciones de los mismos m_1, m_2, m_3 . La condición de que el momento cinético total sea igual a cero implica que $m_1+m_2+m_3 = 0$ y que j_1, j_2, j_3 tengan valores tales que cada uno de ellos

se puede obtener como resultado de la suma vectorial de los otros dos, es decir, geométricamente j_1, j_2, j_3 deben ser los lados de un triángulo; con otras palabras, cada uno de ellos no es menor que la diferencia ni mayor que la suma de los otros dos:

$$|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2, \text{ etc.}$$

Es evidente que la suma algebraica $j_1 + j_2 + j_3$ es en este caso un número entero.

La función de onda del sistema considerado tiene la forma de una suma

$$\Psi_0 = \sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \psi^{(1)}_{j_1 m_1} \psi^{(2)}_{j_2 m_2} \psi^{(3)}_{j_3 m_3}, \quad (106.4)$$

que se extiende a todos los valores de cada uno de las m_i entre los límites $-j_i$ y j_i . Los coeficientes en esta fórmula se llaman *símbolos-3j de Wigner*. Por definición, son diferentes de cero tan sólo si se cumple la condición

Al permutar los índices 1, 2, 3, la función de onda (106.4) puede variar solamente en un factor de fase que carece de importancia. De hecho los símbolos-3j se pueden definir como cantidades reales puras (véase más adelante), en cuyo caso la falta de univocidad de Ψ_0 puede solamente consistir en la indeterminación de su signo (como ocurría también en el caso de la función (106.2)). Esto significa que la permutación de las columnas de un símbolo-3j o lo deja invariante, o cambia su signo.

La manera más simétrica de determinar los coeficientes en la suma (106.4), que es la que se suele seguir para definir los símbolos-3j, consiste en lo siguiente. En el formalismo espinorial, Ψ_0 es un escalar formado multiplicando tres espinores $\psi^{(1)\lambda\mu\dots}, \psi^{(2)\lambda\mu\dots}, \psi^{(3)\lambda\mu\dots}$, y contrayendo a continuación respecto de todos los pares de índices, de forma que los índices de cada par se refieren a dos espinores distintos. Convengamos en que, para cada par relativo a las partículas 1 y 2, el índice de spin se escribirá como superíndice en $\psi^{(1)}$ y como subíndice en $\psi^{(2)}$; para un par correspondiente a las partículas 2 y 3, utilizamos un superíndice en $\psi^{(2)}$ y un subíndice en $\psi^{(3)}$; para un par correspondiente a las partículas 3 y 1, el superíndice se referirá a $\psi^{(3)}$ y el subíndice a $\psi^{(1)}$ (es fácil ver que en total se tienen $j_1 + j_2 - j_3, j_2 + j_3 - j_1$ y $j_3 + j_1 - j_2$ pares de cada una de estas «clases», respectivamente). Con esta regla el signo de Ψ_0 queda fijado únicamente.

Es evidente que, de acuerdo con esta definición, una permutación cíclica de los índices 1, 2, 3 deja Ψ_0 invariable. Esto significa que un símbolo 3j no cambia en una permutación cíclica de sus columnas. En cambio, la permutación de dos índices (cualesquiera) obliga, como se ve fácilmente, a subir los subíndices y bajar los superíndices en todos los $j_1 + j_2 + j_3$ pares. Esto significa que Ψ_0 queda multiplicada por $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$; con otras palabras, los símbolos-3j tienen la propiedad:

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \text{ etc.,} \quad (106.5)$$

es decir, cambian de signo al permutar dos columnas si $j_1+j_2+j_3$ es un número impar.

Finalmente, es fácil ver que

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}: \quad (106.6)$$

En efecto, el cambio de signo de la componente z de todos los momentos cinéticos se puede considerar como el resultado de la rotación de ángulo π en torno del eje y . Pero esta transformación equivale a subir todos los subíndices y bajar todos los superíndices espinoriales (véase (58.11)).

De la expresión (106.4) se puede pasar a una fórmula importante que determina la función de onda Ψ_{jm} de un sistema formado por dos partículas y que posee valores dados de j y m . Consideremos para ello el conjunto de las partículas 1 y 2 como un solo sistema. En tanto que el momento cinético \mathbf{j} de este sistema junto con el momento cinético \mathbf{j}_3 de la partícula 3 se componen dando lugar a un momento resultante nulo, debe ser $j = j_3$, $m = -m_3$. Según (106.2) se puede entonces escribir

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{(2j+1)}} \sum_m (-1)^{j-m} \Psi_{jm} \psi^{(3)}_{j,-m}. \quad (106.7)$$

Hay que comparar esta fórmula con la expresión (106.4) (en la que escribimos j , $-m$ en vez de j_3 , m_3). Sin embargo, es necesario tener antes en cuenta que la regla de formación de la suma (106.7) de acuerdo con (106.3) no coincide con la regla de formación de la suma (106.4): para reducir (106.7) a (106.4) es necesario, como se ve fácilmente, agrupar los superíndices y los subíndices formando pares que corresponden a las partículas 1 y 3; esto conduce a la aparición de un factor adicional $(-1)^{j_1-j_2+j_3}$. En definitiva obtenemos:

$$\Psi_{jm} = (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{(2j+1)} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \psi^{(1)}_{j_1 m_1} \psi^{(2)}_{j_2 m_2}, \quad (106.8)$$

donde la suma respecto de m_1 y m_2 se efectúa teniendo en cuenta la condición $m_1+m_2=m$.

La fórmula (106.8) da la expresión buscada de la función de onda del sistema a partir de las funciones de onda de ambas partículas para momentos cinéticos

determinados j_1 y j_2 de éstas. Dicha función se puede escribir en la forma:

$$\Psi_{jm} = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{jm} \psi^{(1)}_{j_1 m_1} \psi^{(2)}_{j_2 m_2} \quad (m_2 = m - m_1). \quad (106.9)$$

Los coeficientes ⁽¹⁾

$$C_{m_1 m_2}^{jm} = (-1)^{j_1-j_2+m} \sqrt{(2j+1)} \binom{j_1 & j_2 & j}{m_1 & m_2 & -m} \quad (106.10)$$

constituyen la matriz de transformación del sistema completo ortonormal de las $(2j_1+1)$ $(2j_2+1)$ funciones de onda de los estados con valores determinados m_1 , m_2 al mismo sistema de funciones con valores determinados j , m (para valores dados j_1 , j_2). Conforme sabemos (véase § 12), esta matriz es unitaria. Por consiguiente, podemos escribir sin más la transformación inversa

$$\psi^{(1)}_{j_1 m_1} \psi^{(2)}_{j_2 m_2} = \sum_{j=|j_2-j_1|}^{j_1+j_2} C_{m_1 m_2}^{j, m_1+m_2} \Psi_{j, m_1+m_2}, \quad (106.11)$$

(se tiene aquí en cuenta también el hecho de que los coeficientes C son reales). De acuerdo con las reglas generales de la mecánica cuántica, los cuadrados de los coeficientes del desarrollo (106.11) determinan la probabilidad de que el sistema tenga un cierto valor j (para los valores dados j_1 , m_1 y j_2 , m_2).

El carácter unitario de la transformación (106.9) significa que estos coeficientes satisfacen determinadas condiciones de ortogonalidad. Según las fórmulas (12.5), (12.6) tenemos:

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}^{jm} C_{m_1 m_2}^{j'm'} \\ &= (2j+1) \sum_{m_1, m_2} \binom{j_1 & j_2 & j}{m_1 & m_2 & -m} \binom{j_1 & j_2 & j'}{m_1 & m_2 & -m'} \\ &= \delta_{jj'} \delta_{mm'}, \end{aligned} \quad (106.12)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{j, m} C_{m_1 m_2}^{jm} C_{m'_1 m'_2}^{jm} \\ &= \sum_{j, m} (2j+1) \binom{j_1 & j_2 & j}{m_1 & m_2 & -m} \binom{j_1 & j_2 & j}{m'_1 & m'_2 & -m} \\ &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}, \end{aligned} \quad (106.13)$$

⁽¹⁾ Llamados *coeficientes de composición vectorial* o *coeficientes de Klebsch-Gordan*. En la literatura se utilizan para ellos también las notaciones $C_{j_1 m_1 j_2 m_2}^{jm}$, $(j_1, j_2, jm | j_1, j_2, m_1, m_2)$.

La forma general explícita de los símbolos-3j es bastante complicada. Cabe darla en la forma ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} \binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{m_1 \ m_2 \ m_3} &= \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!} \right]^{1/2} \times \\ &\quad \times [(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)!]^{1/2} \times \\ &\quad \times \sum_z \frac{(-1)^{z+j_1-j_2-m_3}}{z!(j_1+j_2-j_3-z)!(j_1-m_1-z)!(j_2+m_2-z)!(j_3-j_2+m_1+z)!(j_3-j_1-m_2+z)!} \end{aligned} \quad (106.14)$$

La suma se extiende a todos los valores enteros z ; sin embargo, dado que la factorial de un número negativo es igual a ∞ , el número de términos en la suma es, de hecho, finito. El coeficiente de la suma es evidentemente simétrico respecto de los índices 1, 2, 3; la simetría de la suma, en cambio, se pone de manifiesto después de cambiar la variable z respecto de la que se suma.

Además de las propiedades de simetría (106.5-6) que se siguen de manera fácil a partir de la definición de los símbolos-3j, éstos poseen todavía otras cuya deducción es, sin embargo, más complicada, y que no justificaremos aquí ⁽²⁾. Estas propiedades se formulan de manera cómoda introduciendo una tabla cuadrada (3×3) de números ligados con los parámetros de un símbolo-3j de la siguiente manera:

$$\binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{m_1 \ m_2 \ m_3} = \begin{bmatrix} j_2+j_3-j_1 & j_3+j_1-j_2 & j_1+j_2-j_3 \\ j_1-m_1 & j_2-m_2 & j_3-m_3 \\ j_1+m_1 & j_2+m_2 & j_3+m_3 \end{bmatrix}; \quad (106.15)$$

(la suma de los números en cada fila y en cada columna de esta tabla es igual a $j_1+j_2+j_3$). Entonces: 1) la permutación de dos columnas cualesquiera de la tabla multiplica el símbolo-3j por $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$ (esta propiedad coincide con (106.5)); 2) lo mismo vale para la permutación de dos filas cualesquiera (aplicada a las dos últimas filas, esta propiedad coincide con (106.6)); 3) un símbolo-3j no cambia cambiando filas por columnas.

He aquí algunas de las fórmulas más simples para unos cuantos casos particulares. El valor

⁽¹⁾ Los coeficientes del desarrollo (106.9) fueron calculados por primera vez por E. WIGNER (1931). En cuanto a las propiedades de simetría de estos coeficientes y a la expresión simétrica (106.14) de los mismos, el primero en hallarlas fue G. RACAH (1942). El método de cálculo más directo consiste, probablemente, en el paso de la representación espinorial Ψ_0 (normalizada del modo indicado) a la representación en forma de suma (106.4) mediante las fórmulas de correspondencia (58.1) (obsérvese que el carácter real del coeficiente en esta fórmula conduce automáticamente al carácter real de los símbolos-3j). Otra manera de llegar a este resultado se encuentra en el libro: A. R. EDMONDS, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton, 1957. De este mismo libro se ha tomado la tabla adjunta de símbolos-3j.

⁽²⁾ Véase T. REGGE, *Nuovo Cimento*, **10**, 544, 1958.

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{(2j+1)}} \quad (106.16)$$

corresponde a la fórmula (106.2). Las fórmulas

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_1+j_2 \\ m_1 & m_2 & -m_1-m_2 \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1-j_2+m_1+m_2} \times \\ &\times \left[\frac{(2j_1)!(2j_2)!(j_1+j_2+m_1+m_2)!(j_1+j_2-m_1-m_2)!}{(2j_1+2j_2+1)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!} \right]^{1/2}, \quad (106.17) \\ \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_1 & -j_1-m_3 & m_3 \end{pmatrix} &= (-1)^{-j_1+j_2+m_3} \times \\ &\times \left[\frac{(2j_1)!(-j_1+j_2+j_3)!(j_1+j_2+m_3)!(j_3-m_3)!}{(j_1+j_2+j_3+1)!(j_1-j_2+j_3)!(j_1+j_2-j_3)!(-j_1+j_2-m_3)!(j_3+m_3)!} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

TABLA 9
Fórmulas para los símbolos-3j

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j+\frac{1}{2} & j & \frac{1}{2} \\ m & -m-\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} &= (-1)^{j-m-1/2} \left[\frac{j-m+\frac{1}{2}}{(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2} \\ &\quad (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j_1 & j & 1 \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix} \\ j_1 \swarrow m_3 & \qquad \qquad \qquad 0 \\ j & \qquad \qquad \qquad 2m \\ & \qquad \qquad \qquad [2j(2j+1)(2j+2)]^{1/2} \\ j+1 & \qquad \qquad \qquad - \left[\frac{2(j+m+1)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2} \\ j \swarrow m_3 & \qquad \qquad \qquad 1 \\ j & \qquad \qquad \qquad \left[\frac{2(j-m)(j+m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)} \right]^{1/2} \\ j+1 & \qquad \qquad \qquad - \left[\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2} \\ & (-1)^{j-m+1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j & \frac{3}{2} \\ m & -m-m_3 & m_3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{c} \cancel{j_1} \diagup m_3 \\ j + \frac{1}{2} \end{array} - (j+3m+\frac{3}{2}) \left[\frac{j-m+\frac{1}{2}}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$$

$$j + \frac{3}{2} \left[\frac{3(j-m+\frac{1}{2})(j-m+\frac{3}{2})(j+m+\frac{3}{2})}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{array}{c} \cancel{j_1} \diagup m_3 \\ j + \frac{1}{2} \end{array} - \left[\frac{3(j-m-\frac{1}{2})(j-m+\frac{1}{2})(j+m+\frac{3}{2})}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}$$

$$j + \frac{3}{2} \left[\frac{(j-m-\frac{1}{2})(j-m+\frac{1}{2})(j-m+\frac{3}{2})}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$$

$$(-1)^{j-m} \binom{j_1 \quad j \quad 2}{m \quad -m-m_3 \quad m_3}$$

$$\begin{array}{c} \cancel{j_1} \diagup m_3 \\ j \end{array} \frac{0}{[(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)]^{1/2}}$$

$$j+1 \quad -2m \left[\frac{6(j+m+1)(j-m+1)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$$

$$j+2 \quad \left[\frac{6(j+m+2)(j+m+1)(j-m+2)(j-m+1)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{array}{c} \cancel{j_1} \diagup m_3 \\ j \end{array} \frac{1}{(1+2m) \left[\frac{6(j+m+1)(j-m)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}}$$

$$j+1 \quad -2(j+2m+2) \left[\frac{(j-m+1)(j-m)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2}$$

$$j+2 \quad 2 \left[\frac{(j+m+2)(j-m+2)(j-m+1)(j-m)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{array}{c} \cancel{j_1} \diagup m_3 \\ j \end{array} \frac{2}{\left[\frac{6(j-m-1)(j-m)(j+m+1)(j+m+2)}{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)} \right]^{1/2}}$$

$$\begin{aligned} j+1 & -2 \left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j+m+2)}{2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)} \right]^{1/2} \\ j+2 & \left[\frac{(j-m-1)(j-m)(j-m+1)(j-m+2)}{(2j+1)(2j+2)(2j+3)(2j+4)(2j+5)} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

se obtienen directamente de (106.14). En cambio, deducir la fórmula

$$\begin{aligned} \binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{0 \ 0 \ 0} = (-1)^p & \left[\frac{(j_1+j_2-j_3)!(j_1-j_2+j_3)!(-j_1+j_2+j_3)!}{(2p+1)!} \right]^{1/2} \times \\ & \times \frac{p!}{(p-j_1)!(p-j_2)!(p-j_3)!}, \quad (106.18) \end{aligned}$$

en la que $2p = j_1 + j_2 + j_3$ es un número par, requiere una serie de cálculos adicionales ⁽¹⁾ (para $2p$ impar, este símbolo-3j es igual a cero en virtud de la propiedad de simetría (106.6)).

En la tabla 9 se dan los valores de los símbolos-3j correspondientes a $j_3 = \frac{1}{2}$, $1, \frac{3}{2}, 2$. Para cada j_3 se indica el número mínimo de símbolos-3j a partir de los cuales se pueden obtener los demás mediante las relaciones (106.5), (106.6).

PROBLEMA

Determinar la dependencia angular de las funciones de onda de una partícula de spin $\frac{1}{2}$ en estados con valores dados del momento cinético orbital l , del momento total j , y de su proyección m .

Solución. El problema se resuelve con la fórmula general (106.8) en la que por $\psi^{(1)}$ hay que entender las funciones propias del momento cinético orbital (es decir, los armónicos esféricos Y_{lm_l}), y por $\psi^{(2)}$, la función de onda de spin $\chi(\sigma)$ (donde $\sigma = \pm \frac{1}{2}$):

$$\Psi_{jm} = (-1)^{l+m-1/2} \sqrt{(2j+1)} \sum_{\sigma} \binom{l \ -\frac{1}{2} \ j}{m-\sigma \ \sigma \ -m} Y_{l,m-\sigma} \chi(\sigma).$$

Substituyendo los valores de los símbolos-3j, obtenemos:

$$\begin{aligned} \Psi_{l+1/2,m} &= \sqrt{\frac{j+m}{2j}} \chi(\frac{1}{2}) Y_{l,m-1/2} + \sqrt{\frac{j-m}{2j}} \chi(-\frac{1}{2}) Y_{l,m+1/2}, \\ \Psi_{l-1/2,m} &= -\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}} \chi(\frac{1}{2}) Y_{l,m-1/2} + \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}} \chi(-\frac{1}{2}) Y_{l,m+1/2}. \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Véase el libro antes citado de EDMOND.

§ 107. Elementos de matriz de los tensores

En el § 29 se obtuvieron fórmulas que determinan la dependencia de los elementos de matriz de una magnitud física vectorial respecto del valor de la proyección del momento cinético. Estas fórmulas son, en realidad, un caso particular de fórmulas generales que resuelven el mismo problema para un tensor irreducible (véase página 231) de orden cualquiera⁽¹⁾.

El conjunto de las $2k+1$ componentes de un tensor irreducible de orden k (k es un número entero) equivale, por sus propiedades de transformación, al conjunto de los $2k+1$ armónicos esféricos Y_{kq} , $q = -k, \dots, k$ (véase la nota en la pág. 233). Esto significa que formando combinaciones lineales adecuadas de las componentes del tensor es posible obtener un sistema de cantidades que, en las rotaciones, se transforman de igual manera que los armónicos esféricos Y_{kq} . El conjunto de tales cantidades, que designaremos aquí por f_{kq} , lo llamaremos *tensor esférico* de orden k .

Así, a un vector corresponde el valor $k = 1$, y las cantidades f_{1q} están ligadas con las componentes del mismo por las siguientes fórmulas:

$$f_{10} = ia_z, \quad f_{1,\pm 1} = \mp \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x \pm ia_y); \quad (107.1)$$

(cf. (58.2a)). Las fórmulas análogas para un tensor de segundo orden se escriben:

$$\begin{aligned} f_{20} &= -\sqrt{\frac{3}{2}}a_{zz}, & f_{2,\pm 1} &= \pm(a_{xz} \pm ia_{yz}), \\ f_{2,\pm 2} &= -\frac{1}{2}(a_{xx} - a_{yy} \pm 2ia_{xy}), \end{aligned} \quad (107.2)$$

(siendo $a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 0$).

La formación de productos tensoriales de dos (o más) tensores esféricos $f_{k_1 q_1}$, $f_{k_2 q_2}$ se efectúa de acuerdo con las reglas de composición de los momentos cinéticos, en las que representan formalmente el papel de «momentos cinéticos» los parámetros k_1 y k_2 correspondientes a estos tensores. De esta manera, a partir de los tensores esféricos de órdenes k_1 y k_2 se pueden formar tensores esféricos de orden $K = k_1 + k_2, \dots, |k_1 - k_2|$ según las fórmulas:

$$\begin{aligned} (f_{k_1 q_1} g_{k_2 q_2})_{KQ} &= \sum_{q_1, q_2} C_{q_1 q_2}^{KQ} f_{k_1 q_1} g_{k_2 q_2} \\ &= (-1)^{k_1 - k_2 + Q} \sqrt{(2K+1)} \sum_{q_1, q_2} \binom{k_1 \ k_2}{q_1 \ q_2} \binom{K}{Q} f_{k_1 q_1} g_{k_2 q_2}; \end{aligned} \quad (107.3)$$

⁽¹⁾ La manera de tratar los problemas considerados en los §§ 107-109, y la mayor parte de los resultados que en ellos se presentan se deben a G. RACAH (1942-1943).

(cf. (106.9)). El producto escalar de dos tensores esféricos de igual orden k se suele definir, sin embargo, por la igualdad

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q (-1)^{k-q} f_{kq} g_{k,-q}, \quad (107.4)$$

que difiere de la definición según la fórmula (107.3), con $K = Q = 0$, en el factor $\sqrt{2k+1}$ (cf. (106.2))⁽¹⁾. Esta definición se puede presentar también en la forma

$$(f_k g_k)_{00} = \sum_q f_{kq} g_{kq}^*$$

si se observa que $g_{kq}^* = (-1)^{k-q} g_{k,-q}$ (cf. (28.8))⁽²⁾.

La representación de las magnitudes físicas en la forma de tensores esféricos es particularmente cómoda para el cálculo de sus elementos de matriz, ya que ello permite utilizar, sin más, los resultados de la teoría de composición de momentos cinéticos.

Por la definición de los elementos de matriz tenemos:

$$\hat{f}_{kq} \psi_{n jm} = \sum_{n' j' m'} (f_{kq})_{n jm}^{n' j' m'} \psi_{n' j' m'}, \quad (107.5)$$

donde $\psi_{n jm}$ son las funciones de onda de los estados estacionarios del sistema caracterizados por el valor de su momento cinético j , de su proyección m y por el conjunto de los demás números cuánticos n . En virtud de sus propiedades de transformación, las funciones que aparecen en uno y otro miembro de la igualdad (107.5) corresponden a las funciones en uno y otro miembro de la igualdad (106.11). De aquí se siguen desde luego las siguientes reglas de selección: para j, m dados, los elementos de matriz son diferentes de cero tan sólo para los valores j', m' que satisfacen la «regla de composición de los momentos» $\mathbf{j}' = \mathbf{j} + \mathbf{k}$; en todo esto es $m' = m + q$ ⁽³⁾.

Además, del mismo hecho de que las transformaciones son análogas se sigue que los coeficientes en la suma (107.5) deben ser proporcionales a los coeficientes en (106.11). De acuerdo con esto escribiremos los elementos de matriz en la forma

$$(f_{kq})_{n jm}^{n' j' m'} = i^k (-1)^{j_{\max} - m'} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} (f_k)_{n j}^{n' j'}, \quad (107.6)$$

⁽¹⁾ Si \mathbf{A} y \mathbf{B} son dos vectores, que corresponden según las fórmulas (107.1) a los tensores esféricos f_{iq} y g_{iq} , se tiene $(f_i g_i)_{00} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$.

⁽²⁾ Se supone que los tensores irreducibles de partida son cantidades físicas reales, de modo que el carácter complejo de las cantidades f_{iq} resulta solamente del paso a componentes esféricas.

⁽³⁾ En particular, partiendo de aquí se obtienen directamente las reglas de selección de que se habló en el § 29 para los elementos de matriz de un vector.

(j_{\max} es el mayor de los números j y j'), donde $(f_k)_{n'j'}^{njm}$ son cantidades que no dependen de m , m' , q ; estas cantidades reciben el nombre de *elementos de matriz «reducidos»*⁽¹⁾. Esta fórmula resuelve la cuestión planteada. En particular, para $k = 1$ se obtienen a partir de ella las fórmulas (29.7), (29.9) para los elementos de matriz de una magnitud vectorial.

Los operadores \hat{f}_{kq} están ligados entre sí por las relaciones

$$\hat{f}_{kq} = (-1)^{q-k} \hat{f}_{k,-q}^+. \quad (107.7)$$

En consecuencia, para sus elementos de matriz vale la igualdad

$$(f_{kq})_{n'jm}^{n'j'm'} = (-1)^{q-k} (f_{k,-q})_{n'j'm'}^{njm*} \quad (107.8)$$

Substituyendo aquí (107.6) y utilizando las propiedades (106.5) y (106.6) de los símbolos-3j, obtenemos para los elementos de matriz reducidos la relación de «hermiticidad»

$$(f_k)_{n'j'}^{n'j'} = (f_k)_{n'j'}^{n'j'*}. \quad (107.9)$$

Los elementos de matriz del escalar (107.4) son diagonales respecto de j y de m . Según la regla de multiplicación de matrices, tenemos:

$$[(f_k g_k)_{00}]_{n'jm}^{n'jm} = \sum_q (-1)^{k-q} \sum_{n''j''m''} (f_{kq})_{n''j''m''}^{n'jm} (g_{k,-q})_{n'jm}^{n''j''m''}$$

Substituyendo aquí las expresiones (107.6) y efectuando la suma respecto de q y m'' mediante la relación de ortogonalidad de los símbolos-3j (106.12), se obtiene la fórmula siguiente:

$$[(f_k g_k)_{00}]_{n'jm}^{n'jm} = \frac{1}{2j+1} \sum_{n''j''} (f_k)_{n''j''}^{n'j'} (g_k)_{n'j'}^{n''j''}. \quad (107.10)$$

De manera análoga es fácil obtener las siguientes fórmulas de sumación de los cuadrados de los elementos de matriz:

$$\sum_{q,m'} |(f_{kq})_{n'jm}^{n'j'm'}|^2 = \frac{1}{2j+1} |(f_k)_{n'j'}^{n'j'}|^2, \quad (107.11)$$

$$\sum_{m,m'} |(f_{kq})_{n'jm}^{n'j'm'}|^2 = \frac{1}{2k+1} |(f_k)_{n'j'}^{n'j'}|^2. \quad (107.12)$$

⁽¹⁾ El símbolo de los elementos de matriz reducidos difiere del símbolo de los elementos de matriz de partida en que en aquéllos no aparecen los índices correspondientes a las proyecciones de los momentos.

En la primera de ellas la suma se efectúa respecto de q y m' para m dado, y en la segunda, respecto de m y m' para q dado (siendo siempre $m' = m+q$).

Como aplicación interesante, consideremos el caso en que las cantidades f_{kq} son los propios armónicos esféricos Y_{kq} y calculemos sus elementos de matriz para transiciones entre estados de una misma partícula con momentos cinéticos orbitales l_1 y l_2 (números enteros). Con otras palabras, hay que calcular las integrales

$$(Y_{lm})_{l_2 m_2}^{l_1 m_1} = \int Y_{l_1 m_1} * Y_{lm} Y_{l_2 m_2} \, d\sigma. \quad (107.13)$$

Junto con las reglas de selección correspondientes a la regla de composición de momentos ($l_1 + l_2 = l$), para estos elementos de matriz vale también la regla según la cual la suma $l+l_1+l_2$ debe ser un número par. Esta regla resulta de la conservación de la paridad, en virtud de la cual el producto $(-1)^{l_1+l_2}$ de las paridades de ambos estados debe coincidir con la paridad $(-1)^l$ de la magnitud física considerada (véase § 30).

De acuerdo con (107.6) tenemos:

$$(Y_{lm})_{l_2 m_2}^{l_1 m_1} = (-1)^{l_{\max} - m_1 - l} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} (Y_l)_{l_2}^{l_1}. \quad (107.14)$$

Para determinar las cantidades $(Y_l)_{l_2}^{l_1}$ basta calcular el elemento de matriz para $m_1 = m_2 = m = 0$. La integral (107.13) se reduce en este caso a la integral del producto de tres polinomios de Legendre, igual a ⁽¹⁾:

$$\int_{-1}^1 P_l(\mu) P_{l_1}(\mu) P_{l_2}(\mu) \, d\mu = 2 \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (107.15)$$

Finalmente obtenemos:

$$(Y_l)_{l_2}^{l_1} = (\pm i)^{l_1 + l_2} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\frac{(2l+1)(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi} \right]^{1/2}, \quad (107.16)$$

donde los signos superior e inferior de i se refieren, respectivamente, a los casos $l_1 \geq l_2$ y $l_1 \leq l_2$.

§ 108. Símbolos-6j

En el § 106 hemos definido los símbolos-3j como coeficientes en la suma (106.4)

⁽¹⁾ Véase E. HOBSON, *The theory of spherical and ellipsoidal harmonics*, Cambridge Univ. Press, 1931, página 87.

que representa la función de onda de un sistema de tres partículas con momento cinético total igual a cero. Desde el punto de vista de las propiedades de transformación respecto de las rotaciones, esta suma es un escalar. De aquí se sigue que el sistema de símbolos- $3j$ con valores dados j_1, j_2, j_3 (y todos los m_1, m_2, m_3 , posibles) se puede considerar como un conjunto de cantidades que se transforman en las rotaciones según una ley contragrediente respecto de la ley de transformación de los productos $\psi^{(1)}_{j_1 m_1} \psi^{(2)}_{j_2 m_2} \psi^{(3)}_{j_3 m_3}$, de forma que queda garantizada la invariancia de toda la suma.

En relación con este punto de vista cabe plantearse el problema de cómo construir un escalar a partir tan sólo de símbolos- $3j$. Un tal escalar debe depender únicamente de los números j , pero no de los números m , que cambian en las rotaciones. Con otras palabras, debe expresarse como suma respecto de todos los valores m . Cada una de estas sumas se forma por la «contracción» del producto de dos símbolos- $3j$ de acuerdo con la regla

$$\sum_m (-1)^{j-m} \binom{j \cdot \cdot}{m \cdot \cdot} \binom{j \cdot \cdot}{-m \cdot \cdot}; \quad (108.1)$$

(cf. la manera de construir el escalar (106.2)).

Dado que en cada «contracción» figura un par de números m , para construir el escalar total hay que considerar productos de un número par de símbolos- $3j$. La contracción del producto de dos símbolos- $3j$ conduce, en virtud de la propiedad de ortogonalidad, al resultado trivial:

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2, m_3} & \binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{m_1 \ m_2 \ m_3} \binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{-m_1 \ -m_2 \ -m_3} (-1)^{j_1+j_2+j_3-m_1-m_2-m_3} \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} \left(\binom{j_1 \ j_2 \ j_3}{m_1 \ m_2 \ m_3} \right)^2 = 1; \end{aligned}$$

(se han utilizado aquí la igualdad $m_1+m_2+m_3=0$ y las fórmulas (106.6) y (106.12)). Por ello el número de factores mínimo necesario para obtener un escalar no trivial es igual a 4.

En cada símbolo- $3j$ los tres números j forman, geométricamente, un triángulo. Dado que cada número j debe figurar para la «contracción» en dos símbolos- $3j$, es claro que al formar un escalar mediante el producto de 4 símbolos- $3j$ se tienen 6 números j , que deben representarse geométricamente por las longitudes de las aristas de un tetraedro no regular (fig. 45); a cada uno de los símbolos- $3j$ corresponde una de sus caras. Para definir el escalar buscado se suele adoptar en la contrac-

ción un convenio que se expresa por la siguiente fórmula:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \sum_{\text{todo } m} (-1)^{\sum_i(j_i-m_i)} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (108.2)$$

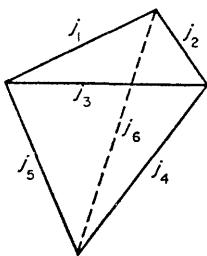


FIG. 45

La suma se efectúa aquí respecto de todos los valores posibles de los números m ; sin embargo, dado que la suma de tres valores m en cada símbolo-3j debe ser igual a cero, de hecho solamente dos de los seis valores m son independientes. Las cantidades definidas por la fórmula (108.2) se llaman *símbolos-6j* o *coeficientes de Racah*.

Partiendo de la definición (108.2) y teniendo en cuenta las propiedades de simetría de los símbolos-3j, es fácil comprobar que un símbolo-6j no cambia en una permutación cualquiera de tres de sus columnas y que en cada par de columnas se pueden permutar los números superior e inferior. En virtud de estas propiedades de simetría, la sucesión de números $j_1 \dots j_6$ en un símbolo-6j se puede presentar en 24 formas equivalentes⁽¹⁾. Además, los símbolos-6j poseen otra propiedad de simetría, menos evidente, que establece la igualdad entre símbolos con sistemas distintos de números j ⁽²⁾:

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_3-j_6) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_2-j_5) \\ j_4 \frac{1}{2}(j_2+j_5+j_6-j_3) & \frac{1}{2}(j_3+j_6+j_5-j_2) \end{Bmatrix}. \quad (108.3)$$

(1) Si imaginamos el tetraedro de la fig. 45 como tetraedro regular, las 24 permutaciones equivalentes de los números j se pueden obtener como resultado de la aplicación de las 24 transformaciones de simetría (rotaciones y reflexiones) del tetraedro.

(2) Véase T. REGGE, *Nuovo Cimento*, 11, 116, 1959.

He aquí una relación útil entre símbolos- $6j$ y $3j$ que se puede obtener a partir de la definición (108.2):

$$\sum_{m_4, m_5, m_6} (-1)^{j_4+j_5+j_6-m_4-m_5-m_6} \begin{pmatrix} j_1 & j_5 & j_6 \\ m_1 & -m_5 & m_6 \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ m_4 & m_2 & -m_6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_4 & j_5 & j_3 \\ -m_4 & m_5 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{pmatrix}. \quad (108.4)$$

La expresión que aparece en el primer miembro de la igualdad difiere de la suma en (108.2) en que falta uno de los factores (un símbolo- $3j$). Cabe decir, por consiguiente, que la suma en (108.4) se representa por un tetraedro (fig. 45) sin una de sus caras; en esto difiere de un escalar la suma considerada. Con otras palabras, por sus propiedades de transformación, dicha suma corresponde al símbolo- $3j$ que aparece en el segundo miembro de la igualdad (108.4), símbolo al que debe ser proporcional. Pero el coeficiente de proporcionalidad (símbolo- $6j$ del segundo miembro) se obtiene fácilmente multiplicando ambos miembros por $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ y sumando respecto de los números que quedan, m_1 , m_2 , m_3 .

Los símbolos- $6j$ aparecen de manera natural al estudiar el siguiente problema ligado con la composición de tres momentos cinéticos.

Supongamos que los tres momentos j_1, j_2, j_3 se componen dando lugar al momento cinético resultante J . Si sólo se da el momento cinético J (y su proyección M), el estado del sistema no queda aún determinado de manera unívoca; dicho estado depende también de cómo se hayan compuesto los momentos cinéticos (o, como suele decirse, del esquema de su acoplamiento).

Consideremos, por ejemplo, estos dos esquemas de acoplamiento: 1) los momentos j_1 y j_2 se componen primero, dando lugar a la resultante j_{12} , y luego se componen j_{12} y j_3 para formar el momento cinético final J ; 2) se componen los momentos j_2 y j_3 , formando j_{23} , y luego j_{23} y j_1 para formar J . Al primer esquema corresponden estados en los que (junto con j_1, j_2, j_3, J, M) la cantidad j_{12} tiene un valor determinado; sus funciones de onda las representaremos por $\Psi_{j_{12}, JM}$ (prescindiendo, para simplificar, de los índices que se repiten j_1, j_2, j_3). Análogamente, las funciones de onda del segundo esquema de acoplamiento las designaremos por $\Psi_{j_{23}, JM}$. En ambos casos, los valores del momento cinético «intermedio» (j_{12} o j_{23}) no están, en general, fijados unívocamente, de modo que se tienen (para valores dados J, M) dos sistemas distintos de funciones de onda que se diferencian en los valores j_{12} o j_{23} . De acuerdo con las reglas generales, las funciones de estos dos sistemas están ligadas entre

sí por una determinada transformación unitaria:

$$\Psi_{j_{23}JM} = \sum_{j_{12}} S_{j_{12}j_{23}} \Psi_{j_{12}JM}. \quad (108.5)$$

Es evidente por consideraciones físicas que los coeficientes de esta transformación no dependen del número M — no pueden depender de la orientación de todo el sistema en el espacio. Así, pues, dependen sólo de los valores de los seis momentos $j_1, j_2, j_3, j_{12}, j_{23}, J$, pero no de sus proyecciones, es decir, son magnitudes escalares (en el sentido antes indicado). El cálculo efectivo de estos coeficientes se efectúa fácilmente de la siguiente manera.

Aplicando dos veces la fórmula (106.9), encontramos:

$$\begin{aligned} \Psi_{j_{23}JM} &= \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_{23}}^{JM} \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_{23} m_{23}} \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_1 m_{23}}^{JM} C_{m_2 m_3}^{j_{23} m_{23}} \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3}, \\ \Psi_{j_{12}JM} &= \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_3 m_{12}}^{JM} C_{m_1 m_2}^{j_{12} m_{12}} \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \psi_{j_3 m_3}. \end{aligned}$$

Según las reglas generales, los coeficientes de la transformación (108.5) son iguales a las integrales:

$$\begin{aligned} S_{j_{12}j_{23}} &= \int \Psi_{j_{23}JM} \Psi_{j_{12}JM}^* dq \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_3 m_{12}}^{JM} C_{m_1 m_{23}}^{JM} C_{m_2 m_3}^{j_{12} m_{12}} C_{m_1 m_2}^{j_{23} m_{23}}, \end{aligned}$$

(utilizamos aquí la ortogonalidad de las funciones ψ_{jm}). La suma que aparece en el segundo miembro de la igualdad se forma para el valor dado de M , pero el resultado de la misma no depende en realidad de dicho valor (por lo antes dicho). Por consiguiente, la suma se puede extender también a todos los valores de M , introduciendo delante de ella el factor $1/(2J+1)$. Expresando luego los coeficientes C en función de símbolos-3j de acuerdo con (106.10), obtenemos en definitiva la siguiente expresión:

$$S_{j_{12}j_{23}} = (-1)^{j_1+j_2+j_3+J} \sqrt{[(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)]} \left\langle \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{matrix} \right\rangle. \quad (108.6)$$

La relación entre los símbolos-6j y los coeficientes de la transformación (108.5) permite obtener fácilmente algunas fórmulas útiles para sumar productos de símbolos-6j.

Ante todo observemos que, en virtud del carácter unitario de la transformación (108.5) (y del hecho de que sus coeficientes son reales), vale la relación

$$\sum_j (2j+1)(2j''+1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j' \\ j_3 & j_4 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j_2 & j \\ j_1 & j_4 & j'' \end{matrix} \right\} = \delta_{j'j''}. \quad (108.7)$$

Consideremos ahora tres esquemas de acoplamiento de tres momentos cinéticos, con sumas intermedias j_{12} , j_{23} y j_{31} , respectivamente. Los coeficientes de las correspondientes transformaciones (108.6) están ligados entre sí, de acuerdo con la regla de multiplicación de matrices, por la relación

$$\sum_{j_{23}} S_{j_{12}j_{33}} S_{j_{23}j_{31}} = S_{j_{12}j_{31}}.$$

Substituyendo aquí (108.6) y cambiando la notación de los índices, obtenemos:

$$\sum_j (-1)^{j+j_3+j_6} (2j+1) \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_4 & j_6 \\ j_1 & j_5 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_4 & j_1 & j \\ j_2 & j_5 & j_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\}. \quad (108.8)$$

Finalmente, considerando los diferentes esquemas de acoplamiento de cuatro momentos cinéticos se puede obtener ⁽¹⁾ la siguiente fórmula de composición para los productos de tres símbolos-6j:

$$\begin{aligned} \sum_j (-1)^{j+\sum_i^9 j_i} (2j+1) & \left\{ \begin{matrix} j_4 & j_2 & j_6 \\ j_9 & j_8 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ j_7 & j & j_9 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_4 & j_3 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j \end{matrix} \right\} \\ & = \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_6 & j_1 & j_5 \\ j_7 & j_8 & j_9 \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (108.9)$$

(I. C. BIEDENHARN, J. P. ELLIOTT, 1953).

He aquí algunas expresiones explícitas de símbolos-6j.

Un símbolo-6j se puede representar en el caso general como una suma de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} &= \Delta(j_1j_2j_3)\Delta(j_1j_5j_6)\Delta(j_4j_2j_6)\Delta(j_4j_5j_3) \times \\ &\times \sum_z \frac{(-1)^z(z+1)!}{(z-j_1-j_2-j_3)!(z-j_1-j_5-j_6)!(z-j_4-j_2-j_6)!(z-j_4-j_5-j_3)!} \times \\ &\times \frac{1}{(j_1+j_2+j_4+j_5-z)!(j_2+j_3+j_5+j_6-z)!(j_3+j_1+j_6+j_4-z)}, \end{aligned} \quad (108.10)$$

⁽¹⁾ Véase el libro de EDMONDS citado en la pág. 468.

donde

$$\Delta(abc) = \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \right]^{1/2},$$

y la suma se extiende a todos los valores enteros positivos z para los que ninguna de las factoriales en el denominador tiene argumento negativo.

En la tabla 10 se dan las fórmulas de los símbolos-6j para los casos en que uno de los parámetros es igual a 0, $\frac{1}{2}$ ó 1.

Para terminar, haremos algunas observaciones acerca de los escalares de orden más elevado formados a partir de símbolos-3j.

Después de un símbolo-6j, el escalar siguiente en complejidad es el obtenido por contracción de productos de seis símbolos-3j. Estos símbolos-3j contienen 18 números j que coinciden a pares, de forma que el escalar que resulta depende en definitiva de 9 parámetros j . Se le suele llamar *símbolo-9j* y definir de la siguiente manera (E. WIGNER, 1951) (¹):

TABLA 10

Fórmulas para símbolos-6j

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 0 & c & b \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^s}{\sqrt{[(2b+1)(2c+1)]}}, \quad s = a+b+c$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b+\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b)(s-2c+1)}{(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ \frac{1}{2} & c-\frac{1}{2} & b-\frac{1}{2} \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s+1)(s-2a)}{2b(2b+1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}$$

(¹) Según la regla general de contracción (108.1), habría que escribir los argumentos m en los tres últimos símbolos-3j con signo menos e introducir tras el símbolo de suma el factor $(-1)^{\sum (j-m)}$. Sin embargo, valiéndonos de la propiedad (106.6) de los símbolos-3j, y teniendo en cuenta que en el presente caso, como se ve fácilmente, la suma $\sum m$ de los nuevos números m es igual a cero, llegamos a la definición (108.11).

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left[\frac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)} \right]^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{s+1} \frac{2[b(b+1)+c(c+1)-a(a+1)]}{[2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2)]^{1/2}}$$

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_{\text{todo } m} \begin{pmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{31} & j_{32} & j_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix}. \quad (108.11)$$

Esta magnitud se puede representar también como suma de productos de tres símbolos-6j:

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_{13} \\ j_{21} & j_{22} & j_{23} \\ j_{31} & j_{32} & j_{33} \end{Bmatrix} = \sum_j (-1)^{2j} (2j+1) \begin{Bmatrix} j_{11} & j_{21} & j_{31} \\ j_{32} & j_{33} & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{12} & j_{22} & j_{32} \\ j_{21} & j & j_{23} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_{13} & j_{23} & j_{33} \\ j & j_{11} & j_{12} \end{Bmatrix}. \quad (108.12)$$

Cabe cerciorarse de la equivalencia de (108.11) y (108.12) substituyendo en esta última igualdad la definición (108.2) y utilizando las propiedades de ortogonalidad de los símbolos-3j.

Un símbolo-9j posee una elevada simetría, que se deduce inmediatamente de la definición (108.11) y de las propiedades de simetría de los símbolos-3j. Es fácil comprobar que si se permutan dos cualesquiera de sus filas o columnas, el símbolo-9j queda multiplicado por $(-1)^{\Sigma j}$. Además, un símbolo-9j no cambia en una transposición, es decir, al substituir entre sí filas por columnas.

Los escalares de órdenes aún mayores dependen de un número mayor todavía de parámetros j. Es evidente que este número debe ser siempre múltiplo de tres (símbolos-3nj). No nos detendremos aquí a considerar las propiedades de estas magnitudes. Indicaremos solamente que para cada $n > 3$ se tiene más de un tipo de símbolos-3nj diferentes, tipos que no se pueden reducir unos a otros. Así, se

tienen dos tipos distintos de símbolos- $12j$ ⁽¹⁾.

§ 109. Los elementos de matriz en la composición de momentos cinéticos

Consideremos nuevamente un sistema constituido por dos partes (a las que llamaremos subsistemas 1 y 2), y sea $f_{kq}^{(1)}$ un tensor esférico característico de la primera. Sus elementos de matriz respecto de las funciones de onda de este mismo subsistema se determinan, según (107.6), por la fórmula

$$(n_1' j_1' m_1' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 m_1) = i^k (-1)^{j_{1,\max} - m_1'} \begin{pmatrix} j_1' & k & j_1 \\ -m_1' & q & m_1 \end{pmatrix} (n_1' j_1' | f_k^{(1)} | n_1 j_1). \quad (109.1)$$

Se plantea la cuestión de cómo calcular los elementos de matriz de esta magnitud respecto de las funciones de onda del sistema en conjunto; demostraremos que es posible expresarlos en función de los mismos elementos de matriz reducidos que figuran en la expresión (109.1).

Los estados del sistema total se determinan por los números cuánticos j_1, j_2, J, M, n_1, n_2 (J, M son el valor absoluto y la proyección del momento cinético de todo el sistema). Dado que $f_{kq}^{(1)}$ se refiere al subsistema 1, su operador conmuta con el operador del momento cinético del subsistema 2. Por ello su matriz es diagonal respecto de j_2 ; es también diagonal con relación a los demás números cuánticos n_2 de este subsistema. Prescindiremos de estos índices (j_2, n_2) para abreviar, y escribiremos los elementos de matriz buscados en la forma

$$(n_1' j_1' J' M' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 JM).$$

Según (107.6), la dependencia de estos elementos con relación al número M está determinada por la fórmula

$$(n_1' j_1' J' M' | f_{kq}^{(1)} | n_1 j_1 JM) = i^k (-1)^{J_{\max} - M'} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} (n_1' j_1' J' | f_k^{(1)} | n_1 j_1 J). \quad (109.2)$$

Para establecer la relación entre los elementos de matriz reducidos que aparecen en los segundos miembros de (109.1) y (109.2) escribiremos, por la propia definición de los elementos de matriz:

⁽¹⁾ Una exposición más detallada de la teoría de los símbolos- $9j$, y también de las propiedades de los símbolos- $3nj$, se puede ver en el libro de EDMOND citado en la pág. 468 y en el libro de A. P. IUTSIS, I. B. LEVINSON y V. V. VANAGAS, *Matematicheskii apparat teorii momenta kolichestva dvizhenia*, Vil'nius, 1960. Existe traducción inglesa: *Mathematical apparatus of the theory of angular momentum*, Oldbourne Press, Londres, 1963.

$$\begin{aligned}
 & (n_1'j_1'J'M'|f_{kq}^{(1)}|n_1j_1JM) = \int \Psi_{J'M'} * \hat{f}_{kq}^{(1)} \Psi_{JM} dq \\
 &= \sum_{m_1, m_1'} (-1)^{j_1' - j_1 + M' - M} \sqrt{[(2J+1)(2J+1)]} \binom{j_1' \quad j_2 \quad J'}{m_1' \quad m_2 \quad -M'} \times \\
 & \quad \times \binom{j_1 \quad j_2 \quad J}{m_1 \quad m_2 \quad -M} (n_1'j_1'm_1'|f_{kq}^{(1)}|n_1j_1m_1).
 \end{aligned}$$

Substituyendo aquí (109.1) y (109.2) y comparando la relación obtenida con la fórmula (108.4), se ve que la razón de los elementos de matriz reducidos (en (109.1) y (109.2)) debe ser proporcional a un determinado símbolo-6j. La comparación cuidadosa de las dos relaciones indicadas conduce a la siguiente fórmula final:

$$\begin{aligned}
 & (n_1'j_1'J'|f_k^{(1)}|n_1j_1J) = (-1)^{j_{1,\max} + j_2 + J_{\min} + k} \sqrt{[(2J+1)(2J'+1)]} \times \\
 & \quad \times \binom{j_1' \quad J' \quad j_2}{J \quad j_1 \quad k} (n_1'j_1'|f_k^{(1)}|n_1j_1), \quad (109.3)
 \end{aligned}$$

(aquí $j_{1,\max}$ es el mayor de los números j_1, j'_1 ; J_{\min} es el menor de los números J, J'). La fórmula análoga para los elementos de matriz reducidos de un tensor esférico correspondiente al segundo subsistema es:

$$\begin{aligned}
 & (n_2'j_2'J'|f_k^{(2)}|n_2j_2J) = (-1)^{j_1 + j_{2,\min} + J_{\max} + k} \sqrt{[(2J+1)(2J'+1)]} \times \\
 & \quad \times \binom{j_2' \quad J' \quad j_1}{J \quad j_2 \quad k} (n_2'j_2'|f_k^{(2)}|n_2j_2). \quad (109.4)
 \end{aligned}$$

El hecho de que las expresiones (109.3) y (109.4) no sean del todo simétricas (cf. el exponente de la potencia de -1) resulta de la dependencia de la fase de las funciones de onda respecto del orden de composición de los momento cinéticos. Hay que tener en cuenta esta diferencia si se trata de calcular elementos de matriz para ambos subsistemas a la vez.

Hallaremos ahora una fórmula útil para el cálculo de los elementos de matriz, relativos a las funciones de onda de todo el sistema, que corresponden al producto escalar (véase la definición (107.4)) de dos tensores esféricos del mismo orden k asociados a los diferentes subsistemas (y que, por consiguiente, comutan entre sí). Según (107.10), estos elementos de matriz se expresan en función de los elementos de matriz reducidos de cada uno de los tensores (correspondientes a las funciones de onda del sistema en conjunto) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 & (n_1'n_2'j_1'j_2'JM|(f_k^{(1)}f_k^{(2)})_{00}|n_1n_2j_1j_2JM) \\
 &= \frac{1}{2J+1} \sum_{J''} (n_1'j_1'J|f_k^{(1)}|n_1j_1J'')(n_2'j_2'J''|f_k^{(2)}|n_2j_2J),
 \end{aligned}$$

(se utiliza aquí el hecho de que la matriz de una magnitud asociada a un subsistema es diagonal respecto de los números cuánticos del otro). Substituyendo (109.3-4) y teniendo en cuenta la fórmula de sumación (108.8), encontramos la fórmula buscada que expresa los elementos de matriz del producto escalar en función de los elementos de matriz reducidos de cada uno de los tensores respecto de las funciones de onda del correspondiente subsistema:

$$(n_1' n_2' j_1' j_2' JM | (f_k^{(1)} f_k^{(2)})_{00} | n_1 n_2 j_1 j_2 JM) \\ = (-1)^{j_{1,\min} + j_{2,\max} + J} \begin{Bmatrix} J & j_2' & j_1' \\ k & j_1 & j_2 \end{Bmatrix} (n_1' j_1' | f_k^{(1)} | n_1 j_1) (n_2' j_2' | f_k^{(2)} | n_2 j_2). \quad (109.5)$$

CAPÍTULO XV

MOVIMIENTO EN UN CAMPO MAGNÉTICO

§ 110. La ecuación de Schrödinger en un campo magnético

En la teoría no relativista, el campo magnético se puede considerar solamente como campo exterior. La interacción magnética de las partículas entre sí es un efecto relativista y para tenerlo en cuenta es necesario aplicar una teoría relativista adecuada.

El hamiltoniano de un sistema de partículas que se encuentran en un campo magnético se puede obtener a partir de la expresión clásica para la correspondiente función de Hamilton. Como es sabido por la electrodinámica, esta expresión tiene la forma:

$$H = \sum_a \frac{(\mathbf{p}_a - e_a \mathbf{A}_a/c)^2}{2m_a} + U(x, y, z),$$

donde \mathbf{p}_a es el impulso generalizado de la partícula a -ésima, \mathbf{A}_a es el potencial vector del campo magnético en el punto en que se encuentra ésta, $U(x, y, z)$ es la energía potencial de interacción de las partículas (o su energía en un campo eléctrico exterior) ⁽¹⁾. Para abreviar, a continuación todas las fórmulas las escribiremos para una sola partícula.

Si la partícula carece de spin, el paso a la mecánica cuántica se puede efectuar de la manera habitual: hay que substituir el impulso \mathbf{p} por el operador $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$, con lo que obtenemos el hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2}{2m} + U(x, y, z). \quad (110.1)$$

Pero si la partícula posee spin, esta operación resulta insuficiente. Ello se debe a que el spin interactúa directamente con el campo magnético. En la función de Hamilton clásica, esta interacción no aparece en absoluto, dado que el propio spin,

⁽¹⁾ Véase el tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 16. Designamos aquí el impulso generalizado por \mathbf{p} , y no por \mathbf{P} .

que es un efecto puramente cuántico, desaparece al pasar a la mecánica clásica. A una partícula con spin se le puede atribuir también un momento magnético propio; por consideraciones de simetría, es evidente que este momento es paralelo o anti-paralelo al spin. Lo escribiremos en la forma

$$\hat{\mu} = \mu \hat{s}/s, \quad (110.2)$$

donde s es el operador spin, y μ es una constante característica de la partícula (esta forma de escribir corresponde a la terminología generalmente adoptada según la cual se entiende por valor, μ , del momento magnético de una partícula el valor máximo de su proyección, es decir, el valor $\mu_z = \mu s/s$ para $\sigma = s$).

La expresión correcta para el hamiltoniano de la partícula se obtiene introduciendo en (110.1) el término complementario $-\hat{\mu} \cdot \mathcal{H}$, que corresponde a la energía del momento magnético μ en el campo \mathcal{H} . De esta manera, el hamiltoniano de una partícula que posee spin y se encuentra en un campo magnético tiene la forma:

$$\hat{H} = (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2/2m - (\mu/s)\hat{s} \cdot \mathcal{H} + U(x, y, z). \quad (110.3)$$

Al desarrollar el cuadrado $(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2$, hay que tener en cuenta que $\hat{\mathbf{p}}$ no commuta, en general, con el vector \mathbf{A} , que es función de las coordenadas. Por ello es necesario escribir:

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m - (e/2mc)(\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}) + e^2\mathbf{A}^2/2mc^2 - (\mu/s)\hat{s} \cdot \mathcal{H} + U. \quad (110.4)$$

Según la regla de commutación (16.4) del operador impulso con una función cualquiera de las coordenadas, tenemos:

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \operatorname{div} \mathbf{A}. \quad (110.5)$$

Así, pues, $\hat{\mathbf{p}}$ y \mathbf{A} commutan si $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$. Esto ocurre, en particular, para un campo homogéneo si se elige su potencial en la forma

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathcal{H} \times \mathbf{r}. \quad (110.6)$$

La ecuación $\hat{H}\psi = E\psi$ que da los valores propios del operador (110.3) constituye la generalización de la ecuación de SCHRÖDINGER al caso en que existe un campo magnético. Las propiedades del operador \hat{s} se examinaron detalladamente en el capítulo VIII. Las funciones de onda a las que se aplica el operador (110.3) son espines simétricos de orden $2s$.

Las funciones de onda de los estados estacionarios de una partícula en un campo magnético adolecen de una falta de unicidad característica vinculada a la no unicidad en la elección del potencial vector. Como es sabido, este último se define sólo salvo el gradiente de una función arbitraria f ; el cambio

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla f(x, y, z), \quad (110.7)$$

no se refleja en el valor de la intensidad del campo. Es claro, por esto, que la trans-

formación (110.7) no debe modificar esencialmente las funciones propias del operador (110.3); en particular, el cuadrado del módulo $|\psi|^2$ debe permanecer invariable. En efecto, es fácil convencerse de que, si a la vez que se efectúa el cambio (110.7), se aplica la sustitución

$$\psi \rightarrow \psi \exp[i(e/\hbar c)f(x, y, z)], \quad (110.8)$$

se vuelve a la ecuación de partida ⁽¹⁾. Así, pues, las fases de las funciones de onda de los estados estacionarios están determinadas salvo una función arbitraria de las coordenadas. Esta falta de unicidad, sin embargo, no se manifiesta en ninguna magnitud que posea sentido físico (en su definición no aparece nunca de manera explícita el potencial vector).

En la mecánica clásica, el impulso generalizado de una partícula está ligado con su velocidad por la relación

$$mv = p - eA/c.$$

Para hallar el operador \hat{v} en la mecánica cuántica, hay que comutar el vector r con el hamiltoniano. Un cálculo fácil conduce al resultado

$$m\hat{v} = \hat{p} - eA/c, \quad (110.9)$$

exactamente análogo a la expresión clásica. Para los operadores componentes de la velocidad valen las reglas de commutación:

$$\left. \begin{array}{l} \{\hat{v}_x, \hat{v}_y\} = i(e\hbar/m^2c)\mathcal{H}_z, \\ \{\hat{v}_y, \hat{v}_z\} = i(e\hbar/m^2c)\mathcal{H}_x, \\ \{\hat{v}_z, \hat{v}_x\} = i(e\hbar/m^2c)\mathcal{H}_y, \end{array} \right\} \quad (110.10)$$

que se verifican fácilmente mediante un cálculo directo. Vemos así que en un campo magnético los operadores de las tres componentes de la velocidad de una partícula (cargada) no commutan entre sí. Esto significa que una partícula no puede poseer simultáneamente valores determinados de la velocidad en todas las tres direcciones.

La constante $\mu/s\hbar$ determina la razón del momento magnético propio de la partícula a su momento mecánico $\hbar s$. Como es sabido ⁽²⁾, para el momento cinético ordinario (el orbital) esta razón es igual a $e/2mc$. En cambio, el coeficiente de proporcionalidad entre el momento magnético propio y el spin de la partícula resulta

⁽¹⁾ Si se trata de un sistema de varias partículas, la transformación de la función de onda tiene la forma:

$$\psi \rightarrow \psi \exp\{(i/\hbar c) \sum e_a f(x_a, y_a, z_a)\},$$

(la suma se extiende a todas las partículas del sistema).

⁽²⁾ Véase el tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 44.

ser otro. Para el electrón, es igual a $-|e|\hbar/mc$, es decir, dos veces mayor que el valor ordinario⁽¹⁾. El momento magnético propio del electrón (spin $\frac{1}{2}$) es igual, por consiguiente, a:

$$\mu_0 = |e|\hbar/2mc = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/Gauss} \quad (110.11)$$

Esta cantidad se llama *magnetón de Bohr*.

El momento magnético de las partículas pesadas se suele medir en *magnetones nucleares*, definido éste por el valor $e\hbar/2mc$ con m igual a la masa del protón. Los experimentos dan para el momento magnético propio del protón el valor 2,793 magnetones nucleares, estando dirigido el momento magnético en el mismo sentido que el spin. El momento magnético del neutrón es de sentido opuesto al del spin, e igual a 1,913 magnetones nucleares.

En el movimiento en un campo magnético la simetría respecto de la inversión del tiempo tiene lugar solamente si a la vez se cambia el signo del campo \mathcal{H} (y del potencial vector \mathbf{A}). Esto significa (véanse los §§ 18 y 60) que la ecuación de SCHRÖDINGER $\hat{H}\psi = E\psi$ debe conservar su forma al pasar a magnitudes conjugadas complejas, cambiando a la vez el signo de \mathcal{H} . Para todos los términos del hamiltoniano (110.4), con excepción del término $-\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathcal{H}$, esto es evidente, sin más. En cambio, el término $-\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathcal{H} \psi$ de la ecuación de SCHRÖDINGER se convierte, en la transformación indicada, en el término $\hat{\mathbf{s}}^* \cdot \mathcal{H} \psi^*$, lo que a primera vista viola la invariancia exigida, ya que el operador $\hat{\mathbf{s}}^*$ no coincide con $-\hat{\mathbf{s}}$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la función de onda es, en realidad, un espinor $\psi^{\lambda\mu\dots}$ y que, en la inversión del tiempo, un espinor contravariante debe substituirse por otro covariante (véase § 60), de modo que en la ecuación de SCHRÖDINGER el término $-\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathcal{H} \psi^{\lambda\mu\dots}$ viene substituido por $\hat{\mathbf{s}}^* \cdot \mathcal{H} \psi_{\lambda\mu\dots}$. Pero es fácil ver (con ayuda de las definiciones (57.4-5)), que el resultado de aplicar el operador $\hat{\mathbf{s}}^*$ a las componentes de un espinor covariante es de signo opuesto al de la aplicación del operador $\hat{\mathbf{s}}$ a las componentes de un espinor contravariante. La inversión del tiempo conduce, pues, a una ecuación de SCHRÖDINGER para las componentes $\psi_{\lambda\mu\dots}$ que tiene la misma forma que la ecuación de partida para las componentes $\psi^{\lambda\mu\dots}$.

§ 111. Movimiento en un campo magnético homogéneo

Determinemos los niveles de energía de una partícula en un campo magnético homogéneo constante (L. D. LANDAU, 1930). Conviene elegir aquí el potencial vector del campo homogéneo no en la forma (110.6), sino en la forma siguiente:

$$A_x = -\mathcal{H}y, \quad A_y = A_z = 0 \quad (111.1)$$

(el eje z se ha elegido en la dirección del campo).

⁽¹⁾ Este valor de μ_0 se obtiene teóricamente a partir de la ecuación de onda relativista de DIRAC.

El hamiltoniano (110.3) toma la forma:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x + e\mathcal{H}y/c)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} - (\mu/s)\hat{s}_z\mathcal{H}. \quad (111.2)$$

Observemos ante todo que el operador \hat{s}_z conmuta con \hat{H} , y que el coeficiente de s_z en (111.2) es una constante que no depende de las coordenadas. Del primer hecho se sigue que s_z se conserva, y del segundo, que en la ecuación de SCHRÖDINGER se pueden separar las variables de spin y las coordenadas. Con otras palabras, las funciones propias se pueden representar como producto de funciones de coordenadas por funciones de spin correspondientes a valores determinados de la proyección σ de este último. Para la función de coordenadas tenemos la ecuación

$$\left[\frac{1}{2m}(\hat{p}_x + e\mathcal{H}y/c)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} - (\mu/s)\sigma\mathcal{H} \right] \psi = E\psi. \quad (111.3)$$

El operador (111.2) no contiene explícitamente las coordenadas x, z . Por ello los operadores \hat{p}_x y \hat{p}_z conmutan con \hat{H} , es decir, las componentes x y z del impulso generalizado se conservan. De acuerdo con esto buscaremos ψ en la forma:

$$\psi = e^{i(t/\hbar)(p_xx + p_zz)}\chi(y). \quad (111.4)$$

Los valores propios p_x y p_z toman todos los valores entre $-\infty$ y $+\infty$. El impulso p_z está ligado con la velocidad por la relación $p_z = mv_z$ (véase (110.9)). Así, pues, la velocidad de la partícula en la dirección del campo puede tomar un valor arbitrario; cabe decir que el movimiento a lo largo del eje z «no se cuantifica». El sentido físico de p_x se explica más adelante.

Substituyendo (111.4) en (111.3), obtenemos la siguiente ecuación para la función $\chi(y)$:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left\{ E + (\mu/s)\sigma\mathcal{H} - \frac{p_z^2}{2m} - \frac{1}{2}m \left(\frac{e\mathcal{H}}{mc} \right)^2 (y - y_0)^2 \right\} \chi = 0,$$

donde se ha introducido la notación

$$y_0 = -cp_x/e\mathcal{H}.$$

Esta ecuación coincide formalmente con la ecuación de SCHRÖDINGER (23.6) de un oscilador lineal que vibra con la frecuencia $\omega = |e\mathcal{H}/mc|$ en torno del punto $y = y_0$. Podemos, por lo tanto, concluir, sin más, que la constante $E + \mu\sigma\mathcal{H}/s - p_z^2/2m$, que representa el papel de energía del oscilador, puede tomar los valores $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$, donde n es un número entero.

Obtenemos así la siguiente expresión para los niveles de energía de una partícula

en un campo magnético homogéneo:

$$E = (n + \frac{1}{2})|e|\hbar\mathcal{H}/mc + p_z^2/2m - (\mu/s)\sigma\mathcal{H}. \quad (111.5)$$

Las correspondientes funciones de onda son (salvo un factor de normalización constante):

$$\psi = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y z)} e^{-i\mathcal{H}(y - y_0)/2c\hbar} H_n [\sqrt{(|e|\mathcal{H}/c\hbar)(y - y_0)}], \quad (111.6)$$

(H_n son polinomios de Hermite).

La energía representada por el primer término de (111.5) corresponde al movimiento en el plano x, y . En la mecánica clásica, éste es el movimiento sobre una circunferencia de centro fijo. La magnitud conservativa y_0 corresponde a la coordenada clásica y del centro de la circunferencia. Junto con ella se conserva también la cantidad $x_0 = (cp_y/e\mathcal{H}) + x$ (es fácil ver que su operador commuta con el hamiltoniano (111.2)). Esta cantidad corresponde a la coordenada x del centro de la circunferencia⁽¹⁾. Sin embargo, los operadores \hat{x}_0 y \hat{y}_0 no commutan entre sí, de modo que las coordenadas x_0 y y_0 no pueden poseer simultáneamente valores determinados.

Dado que (111.5) no contiene la cantidad p_x , cuyos valores forman una sucesión continua, los niveles de energía son degenerados y su multiplicidad es la del continuo. Con todo, la multiplicidad de la degeneración se convierte en finita si el movimiento en el plano x, y queda limitado a un área grande, pero finita, $S = L_x L_y$. El número de valores diferentes (ahora discretos) p_x en el intervalo Δp_x es igual a $(L_x/2\pi\hbar)\Delta p_x$. Son admisibles todos los valores p_x , para los que el centro de la órbita se encuentra dentro de S (prescindimos del radio de la órbita frente al valor L_y , que es grande). De la condición $0 < y_0 < L_y$ se sigue $\Delta p_x = e\mathcal{H}L_y/c$. Por lo tanto, el número de estados (para n y p_z dados) es

$$e\mathcal{H}S/2\pi\hbar c.$$

Si el dominio en que se efectúa el movimiento está también limitado en el sentido del eje z (longitud L_z), el número de valores posibles p_z en el intervalo Δp_z es

$$(L_z/2\pi\hbar)\Delta p_z$$

y el número de estados en este intervalo es igual a:

$$\frac{e\mathcal{H}S}{2\pi\hbar c} \frac{L_z}{2\pi\hbar} \frac{\Delta p_z}{\Delta p_x} = \frac{e\mathcal{H}V\Delta p_z}{4\pi^2\hbar^2 c}. \quad (111.7)$$

(1) En efecto, en el movimiento clásico a lo largo de una circunferencia de radio $cmv_t/e\mathcal{H}$ (donde v_t es la proyección de la velocidad sobre el plano x, y ; véase tomo II, Teoría clásica de los campos, § 21) tenemos:

$$y_0 = -cp_x/e\mathcal{H} = -cmv_x/e\mathcal{H} + y.$$

De esta expresión resulta, evidentemente, que y_0 es una coordenada del centro de la circunferencia. La otra coordenada será:

$$x_0 = cmv_y/e\mathcal{H} + x = cp_y/e\mathcal{H} + x.$$

Para el electrón se da todavía una degeneración adicional: haciendo en (111.5) $\mu_0 = -|e|\hbar/2mc$, obtenemos:

$$E = (n + \frac{1}{2} + \sigma) |e|\hbar\mathcal{H}/mc + p_z^2/2m, \quad (111.8)$$

donde $\sigma = \pm \frac{1}{2}$; es evidente que los niveles con $n, \sigma = \frac{1}{2}$ y $n+1, \sigma = -\frac{1}{2}$ coinciden.

PROBLEMA

Hallar las funciones de onda de una partícula en un campo magnético homogéneo en los estados en los que la partícula posee valores determinados del impulso y del momento cinético en la dirección del campo.

Solución. En coordenadas cilíndricas ρ, ϕ, z , con el eje z dirigido en el sentido del campo, el potencial vector tiene las componentes $A_\phi = \frac{1}{2}\mathcal{H}\rho$, $A_z = A_\rho = 0$ y la ecuación de SCHRÖDINGER se escribe ⁽¹⁾:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] - \frac{i e \hbar \mathcal{H}}{2Mc} \frac{\partial \psi}{\partial \phi} + \frac{e^2 \mathcal{H}^2}{8Mc^2} \rho^2 \psi = E \psi.$$

Busquemos una solución de la forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} R(\rho) e^{im\phi} e^{ip_z z/\hbar},$$

con lo que para la función radial se obtiene la ecuación

$$R'' + \frac{1}{\rho} R' + \left[\frac{1}{\hbar^2} (2ME - p_z^2) - \left(\frac{e\mathcal{H}}{2c\hbar} \right)^2 \rho^2 + \frac{e\mathcal{H}}{c\hbar} m - \frac{m^2}{\rho^2} \right] R = 0.$$

Introduciendo una nueva variable independiente $\xi = (e\mathcal{H}/2c\hbar)\rho^2$, escribiremos esta ecuación en la forma

$$\xi R'' + R' + \left(-\frac{1}{4}\xi + \beta - \frac{m^2}{4\xi} \right) R = 0,$$

$$\beta = \frac{(2ME - p_z^2)c}{2\hbar e \mathcal{H}} + \frac{1}{2}m.$$

Para $\xi \rightarrow \infty$, la función buscada se comporta como $e^{-\xi/2}$, y para $\xi \rightarrow 0$, como $\xi^{|m|/2}$. De acuerdo con esto, adoptaremos para la solución la forma:

$$R = e^{-\xi/2} \xi^{|m|/2} w(\xi);$$

y para $w(\xi)$ se obtiene la ecuación de la función hipergeométrica confluyente

⁽¹⁾ Designamos aquí por M la masa de la partícula para distinguirla del momento cinético m y, para concretar, suponemos que su carga es negativa y la representamos por $-e$. Prescindimos del término que contiene el spin de la partícula, término no esencial para este problema.

$$w = F\{-(\beta - \frac{1}{2}|m| - \frac{1}{2}), |m| + 1, \xi\}.$$

Para que la función de onda sea finita en todo el espacio, la cantidad $\beta - (|m| + 1)/2$ debe ser un número entero no negativo n_ℓ . En estas condiciones, los niveles de energía vienen dados por la fórmula

$$E = \frac{e\mathcal{H}}{Mc}\hbar(n_\ell + \frac{1}{2}|m| - \frac{1}{2}m + \frac{1}{2}) + \frac{p_z^2}{2M},$$

equivalente a la fórmula (111.5).

§ 112. Efecto Zeeman

Consideremos un átomo que se encuentra en un campo magnético homogéneo. Su hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_a (\hat{\mathbf{p}}_a + e\mathbf{A}_a/c)^2 + U(x, y, z) + \frac{e\hbar}{mc} \mathcal{H} \cdot \sum_a \hat{\mathbf{s}}_a,$$

donde la suma se extiende a todos los electrones, y $U(x, y, z)$ es la energía de interacción de los electrones entre sí y con el núcleo ⁽¹⁾. La suma $\sum_a \hat{\mathbf{s}}_a$ es el operador $\hat{\mathbf{S}}$ del spin total del átomo. Designando por \hat{H}_0 el hamiltoniano del átomo cuando no existe campo, podemos escribir \hat{H} en la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{mc} \sum_a \mathbf{A}_a \cdot \hat{\mathbf{p}}_a + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_a \mathbf{A}_a^2 + \frac{e\hbar}{mc} \mathcal{H} \cdot \hat{\mathbf{S}},$$

(recordemos que en un campo homogéneo, con el potencial vector (110.6), \mathbf{p} y \mathbf{A} comutan entre sí). Substituyendo aquí el valor \mathbf{A} dado por (110.6), obtenemos:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{2mc} \mathcal{H} \cdot \sum_a \mathbf{r}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathcal{H} \times \mathbf{r}_a)^2 + \frac{e\hbar}{mc} \mathcal{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}.$$

Pero el producto vectorial $\mathbf{r}_a \times \hat{\mathbf{p}}_a$ es el operador momento orbital del electrón y la suma extendida a todos los electrones nos da el operador $\hbar \hat{\mathbf{L}}$ del momento cinético orbital total del átomo. Así, pues,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_0(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathcal{H} + (e^2/8mc^2) \sum_a (\mathcal{H} \times \mathbf{r}_a)^2, \quad (112.1)$$

(μ_0 es el magnetón de Bohr). El operador

$$\hat{\mu}_{\text{at}} = -\mu_0(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \quad (112.2)$$

se puede considerar como el operador del momento magnético «propio» que el átomo posee cuando no existe campo.

⁽¹⁾ En este párrafo designamos la carga del electrón por $-e$.

Supongamos que el campo magnético es tan débil que $\mu_0\mathcal{H}$ es pequeño comparado con las distancias entre los niveles energéticos del átomo, en particular comparado con los intervalos de los niveles de estructura fina. Los términos segundo y tercero de (112.1) se pueden entonces considerar como una perturbación, siendo los niveles no perturbados las componentes individuales de los multipletes. En primera aproximación se puede prescindir del tercer término, que es cuadrático respecto del campo, frente al segundo término, que es lineal.

El campo magnético, que distingue entre todas una determinada dirección en el espacio, rompe la degeneración de los niveles ligada a las direcciones posibles del momento cinético total \mathbf{J} del átomo. En virtud de la simetría axial del campo, se conserva la proyección del momento cinético total sobre la dirección de aquél y las diferentes componentes del término desdoblado se caracterizan por los valores M_J de esta proyección. La energía de desdoblamiento ΔE viene determinada por los valores medios de la perturbación en los estados con valores dados de los números cuánticos J, L, S ⁽¹⁾ y diferentes valores M_J :

$$\Delta E = \mu_0 \overline{(\mathbf{L}+2\mathbf{S}) \cdot \mathcal{H}} = \mu_0 \overline{(\mathbf{J}+\mathbf{S}) \cdot \mathcal{H}}.$$

Si se elige la dirección del campo magnético como eje z , se tiene

$$\Delta E = \mu_0 \mathcal{H} (\bar{J}_z + \bar{S}_z). \quad (112.3)$$

Para el vector \mathbf{J} , que se conserva (en el estado no perturbado), tenemos simplemente $J_z = M$. El valor medio S_z se puede encontrar fácilmente de la siguiente manera. Por razones de simetría, es evidente que el valor medio $\bar{\mathbf{S}}$ es un vector dirigido a lo largo del único vector que se conserva, el \mathbf{J} . Por ello se puede escribir $\bar{\mathbf{S}} = \text{const. } \mathbf{J}$. Multiplicando ambos miembros de esta igualdad por \mathbf{J} , obtenemos $\mathbf{J} \cdot \bar{\mathbf{S}} = \bar{\mathbf{J}} \cdot \bar{\mathbf{S}} = \text{const. } \mathbf{J}^2$, lo que permite determinar la constante. Así, pues,

$$\bar{S}_z = M_J (\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}) / \mathbf{J}^2; \quad (112.4)$$

(hemos prescindido del signo de valor medio sobre el producto $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$, ya que este producto posee un valor determinado en la aproximación de Russell-Saunders). \mathbf{J}^2 es igual aquí a su valor propio $J(J+1)$ y el valor propio de $\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$ es igual a (véase (31.3)):

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} \{ J(J+1) - L(L+1) + S(S+1) \}.$$

Reuniendo las expresiones obtenidas y substituyendo en (112.3), encontramos la siguiente expresión final para la energía de desdoblamiento:

$$\Delta E = \mu_0 g M_J \mathcal{H}, \quad M_J = -J, -J+1, \dots, J, \quad (112.5)$$

donde

$$g = 1 + [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] / 2J(J+1) \quad (112.6)$$

(1) Suponemos que para los términos atómicos vale el acoplamiento Russell-Saunders.

es el llamado *factor de Landé* o *factor giromagnético*. El desdoblamiento de los niveles en un campo magnético se llama *efecto Zeeman*. Vemos así que el campo magnético rompe la degeneración por completo (con tal que $g \neq 0$) y que la magnitud del desdoblamiento es proporcional al campo.

El factor de Landé para las diferentes componentes de un multiplete toma valores comprendidos entre los que corresponden a $J = L \pm S$ (si $L \geq S$):

$$(L+2S)/(L+S) \geq g \geq (L-2S+1)/(L-S+1),$$

o entre los valores correspondientes a $J = S \pm L$ (si $L < S$):

$$(L+2S)/(L+S) \geq g \geq (2S+2-L)/(S-L+1).$$

Si el spin es nulo ($S = 0, J = L$), g se reduce simplemente a la unidad ⁽¹⁾; pero si $L = 0$, se tiene $g = 2$. Para $J = 0$ (lo que es posible solamente cuando $S = L$) la expresión (112.6) resulta indeterminada, pero el efecto, claro está, no se produce, dado que para $J = 0$ tenemos también $M_J = 0$. Indicaremos asimismo que el desdoblamiento lineal respecto del campo puede también no existir para términos con $J \neq 0$ debido a que se anule g ; por ejemplo, $g = 0$ para los términos con

$$L = 2S - 1, J = S - 1 \quad (S > 1).$$

La derivada $-\partial\Delta E/\partial\mathcal{H}$ es el valor medio del momento magnético del átomo ⁽²⁾. Vemos así que un átomo que se encuentra en un estado con valor determinado M_J de la proyección del momento cinético total sobre una cierta dirección posee un momento magnético medio $-\mu_0 g M_J$ en esta dirección.

Si el spin y el momento orbital del átomo son nulos ($S = L = 0$), el segundo término de (112.1) no desplaza los niveles ni en la primera aproximación ni en las de orden superior (ya que se anulan todos los elementos de matriz de \mathbf{L} y \mathbf{S}). Por ello, todo el efecto está ligado en este caso al tercer término de (112.1), y en la primera aproximación de la teoría de perturbaciones el desplazamiento de un nivel es igual al valor medio

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\overline{\mathcal{H} \times \mathbf{r}_a})^2. \quad (112.7)$$

Haciendo $(\mathcal{H} \times \mathbf{r}_a)^2 = \mathcal{H}^2 r_a^2 \sin^2 \theta$, donde θ es el ángulo formado por \mathbf{r}_a y \mathcal{H} , y promediando respecto de las direcciones de \mathbf{r}_a , obtenemos $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 2/3$ (teniendo en cuenta que la función de onda de un estado con $L = S = 0$ presenta simetría esférica). De esta manera,

⁽¹⁾ El desdoblamiento dado por la fórmula general (112.5-6) se llama a veces *efecto Zeeman anómalo*. Esta poco afortunada terminología surgió históricamente en relación con el hecho de que, antes de descubrirse el spin del electrón, se consideraba como efecto normal el descrito por la fórmula (112.5) con $g = 1$.

⁽²⁾ Véase el problema del § 11.

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} \mathcal{H}^2 \sum_a \overline{r_a^2}. \quad (112.8)$$

La derivada $-\partial\Delta E/\partial\mathcal{H}$ es el momento magnético que adquiere el átomo en el campo magnético. Escribiéndolo en la forma $\chi\mathcal{H}$, podemos considerar la cantidad

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a \overline{r_a^2} \quad (112.9)$$

como susceptibilidad magnética del átomo (P. LANGEVIN, 1905). Esta es negativa, es decir, el átomo con $L = S = 0$ es diamagnético ⁽¹⁾.

En cambio, si $J = 0$, pero $S = L \neq 0$, el desplazamiento del nivel, lineal respecto del campo, es también nulo, pero el efecto cuadrático de la segunda aproximación en la perturbación $-\mu_{\text{at}} \cdot \mathcal{H}$ predomina sobre el efecto (112.7) ⁽²⁾. Esto se debe a que, de acuerdo con la fórmula general (38.9), la corrección al valor propio de la energía viene determinada en segunda aproximación por una suma de expresiones en cuyos denominadores aparecen las diferencias entre los niveles no perturbados de la energía — en el presente caso, los intervalos de estructura fina del nivel, que son cantidades pequeñas. En el § 38 se hizo notar que la corrección de segundo orden relativa al nivel normal es siempre negativa. Por consiguiente, el momento magnético en el estado normal será una cantidad positiva, es decir, un átomo que se encuentra en el estado normal con $J = 0$ y $L = S \neq 0$, es paramagnético.

En campos magnéticos intensos, cuando $\mu_0\mathcal{H}$ es comparable con los intervalos de estructura fina o los supera, el desdoblamiento de los niveles difiere del predicho por la fórmula (112.5-6); este fenómeno se llama *efecto Paschen-Back*.

El cálculo de la energía de desdoblamiento es muy simple cuando el desdoblamiento Zeeman es grande comparado con los intervalos de estructura fina, pero, claro está, es como antes pequeño respecto de las distancias entre los distintos multipletes (de modo que en el hamiltoniano (112.1) es posible prescindir del tercer término frente al segundo) ⁽³⁾. Con otras palabras, la energía en un campo magnético es considerablemente mayor que la interacción spin-órbita. Por ello es posible

⁽¹⁾ Indicaremos que para el cálculo del valor medio del cuadrado de la distancia de los electrones al núcleo es imposible utilizar el modelo de Thomas-Fermi. Aunque la integral $\int nr^2 dr$ con la densidad de Thomas-Fermi $n(r)$ también converge, su convergencia es demasiado lenta, debido a lo cual los valores que se obtienen difieren considerablemente de los valores experimentales.

⁽²⁾ Para $S = L \neq 0$, los elementos de matriz no diagonales de L_z , S_z para las transiciones $S, L, J \rightarrow S, L, J \pm 1$, son, en general, diferentes de cero.

⁽³⁾ En los casos intermedios, cuando el efecto del campo magnético es comparable con la interacción spin-órbita, no es posible calcular el desdoblamiento en forma general (para el caso $S = \frac{1}{2}$, el cálculo se efectúa en el problema 1).

prescindir, en primera aproximación, de esta última. Se conserva entonces no solamente la proyección del momento cinético total sobre el eje z , sino también las proyecciones M_L y M_S del momento cinético orbital y del spin, de modo que el desdoblamiento viene determinado por la fórmula

$$\Delta E = \mu_0 \mathcal{H} (M_L + 2M_S). \quad (112.10)$$

El desdoblamiento de multiplete se superpone al desdoblamiento en el campo magnético, y viene determinado por el valor medio del operador $A\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}$ (72.4) respecto del estado con los valores dados M_L , M_S (consideramos aquí el desdoblamiento de multiplete vinculado a la interacción spin-órbita). Para un valor dado de una de las componentes del momento cinético, los valores medios de las otras dos son iguales a cero. Por lo tanto, $\overline{\vec{\mathbf{L}} \cdot \vec{\mathbf{S}}} = M_L M_S$, de modo que en la aproximación siguiente la energía de los niveles viene dada por la fórmula

$$\Delta E = \mu_0 \mathcal{H} (M_L + 2M_S) + A M_L M_S. \quad (112.11)$$

El cálculo del desdoblamiento Zeeman en el caso general de un tipo cualquiera de acoplamiento (no ya del tipo Russell-Saunders) no es posible. Cabe solamente afirmar que el desdoblamiento (en un campo débil) es lineal respecto del campo y proporcional a la proyección M_J del momento cinético total, es decir, que tiene la forma:

$$\Delta E = \mu_0 g_{nJ} \mathcal{H} M_J, \quad (112.12)$$

donde g_{nJ} son ciertos coeficientes característicos del término dado (designamos por n el conjunto de los números cuánticos que caracterizan el término, aparte J). Aunque tampoco estos coeficientes se pueden calcular cada uno por separado, sí resulta factible obtener una fórmula, útil en las aplicaciones, que determina la suma $\sum g_{nJ}$ extendida a todos los estados posibles del átomo con una configuración electrónica dada y un momento cinético total dado.

Las cantidades $g_{nJ} M_J$ son los elementos de matriz diagonales de la magnitud $L_z + 2S_z$ calculados mediante las funciones de onda ψ_{nJM_J} . En cambio, las cantidades $g_{SLJ} M_J$ (donde g_{SLJ} es el factor de Landé (112.6) en el acoplamiento Russell-Saunders) son los elementos de matriz diagonales del mismo operador calculado mediante las funciones ψ_{SLJM_J} . Las funciones ψ_{nJM_J} con valores dados J , M_J se pueden representar como combinaciones lineales, ortogonales entre sí, de las funciones ψ_{SLJM_J} con los mismos valores J , M_J . La transformación lineal de un sistema ortogonal de funciones en otro sistema asimismo ortogonal es unitaria y deja invariante la suma de los elementos diagonales de una matriz (véase § 12). De aquí deducimos que

$$\sum_n g_{nJ} M_J = \sum_{S,L} g_{SLJ} M_J,$$

o bien, suprimiendo M_J (teniendo en cuenta que g_{nJ} y g_{SLJ} no dependen de M_J):

$$\sum_n g_{nJ} = \sum_{S,L} g_{SLJ}. \quad (112.13)$$

La suma se extiende a todos los estados, con el valor dado J , que son posibles para la configuración electrónica dada. Esta es precisamente la relación buscada.

PROBLEMAS

- Determinar el desdoblamiento de un término con $S = 1/2$ en el efecto Paschen-Back.

Solución. El campo magnético y la interacción spin-órbita deben tenerse en cuenta simultáneamente al aplicar la teoría de perturbaciones, es decir, el operador de perturbación es de la forma ⁽¹⁾:

$$\hat{V} = A \mathbf{\hat{L}} \cdot \mathbf{\hat{S}} + \mu_0 (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mathcal{H}.$$

Como funciones de onda de partida para la aproximación de orden cero elegiremos las funciones correspondientes a los estados con valores determinados $L, S = \frac{1}{2}, M_L, M_S$ (L es un valor dado, $M_L = -L, \dots, L; M_S = \pm \frac{1}{2}$). En los estados excitados se conserva solamente la suma $M_J = M_L + M_S$ (V conmuta con J_z), de modo que a las componentes del término desdoblado se pueden atribuir valores determinados de M_J .

Los valores $M_J = L + \frac{1}{2}$ y $M_J = -(L + \frac{1}{2})$ se pueden obtener de una manera solamente, con $M_L = L, M_S = \frac{1}{2}$ y $M_L = -L, M_S = -\frac{1}{2}$, respectivamente. Por lo tanto, las correcciones a la energía de los estados con estos valores de M_J son iguales, simplemente, a los elementos de matriz diagonales $(M_L M_S | V | M_L M_S)$ con los valores indicados de M_L y M_S . Los demás valores M_J se pueden obtener de dos maneras: $M_L = M_J - \frac{1}{2}, M_S = \frac{1}{2}$ y $M_L = M_J + \frac{1}{2}, M_S = -\frac{1}{2}$. A cada M_J corresponden ahora dos valores diferentes de la energía, que se determinan a partir de la ecuación secular formada con los elementos de matriz para las transiciones entre estos dos estados. Los elementos de matriz $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ se calculan multiplicando directamente las matrices $(M_L | \mathbf{L} | M'_L)$ y $(M_S | \mathbf{S} | M'_S)$ y son iguales a:

$$(M_L M_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | M_L M_S) = M_L M_S,$$

$$(M_J + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | M_J - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = (M_J - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | M_J + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{[(L + M_J + \frac{1}{2})(L - M_J + \frac{1}{2})]}.$$

Cuando no existe campo magnético, el término es un doblete, con una distancia entre componentes $\epsilon = A(L + \frac{1}{2})$ (véase (72.6)). Elegiremos el más bajo de estos niveles como origen de energía. Las fórmulas finales para los niveles E_{M_J} en un campo magnético tienen entonces la forma:

$$E_{L+\frac{1}{2}} = \epsilon + \mu_0 \mathcal{H}(L+1),$$

$$E_{-(L+\frac{1}{2})} = \epsilon - \mu_0 \mathcal{H}(L+1),$$

$$E_{M_J \pm} = \frac{1}{2} \epsilon + \mu_0 \mathcal{H} M_J \pm \sqrt{[\frac{1}{4}(\epsilon^2 + \mu_0^2 \mathcal{H}^2) + \mu_0 \mathcal{H} M_J \epsilon] / (2L+1)},$$

$$M_J = L - \frac{1}{2}, \dots, -L + \frac{1}{2}.$$

⁽¹⁾ En \hat{V} no se incluye el término proporcional a $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2$ (interacción spin-spin). Sin embargo, hay que tener presente que para el spin $S = \frac{1}{2}$ la expresión $(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2$ se reduce a la expresión $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, en virtud de las propiedades específicas de las matrices de Pauli (véase § 55) y queda así incluida en la fórmula escrita para \hat{V} .

Para valores $\mu_0\mathcal{H}/\epsilon$ pequeños se obtiene

$$E_{M_J}^+ = \epsilon + \mu_0\mathcal{H}M_J \cdot 2(L+1)/(2L+1), E_{M_J}^- = \mu_0\mathcal{H}M_J \cdot 2L/(2L+1),$$

de acuerdo con las fórmulas (112.5-6) (en las que hay que hacer $S = \frac{1}{2}$, $J = L \pm \frac{1}{2}$). Para valores grandes de $\mu_0\mathcal{H}/\epsilon$ se obtiene

$$E_{M_J^\pm} = \mu_0\mathcal{H}(M_J \pm \frac{1}{2}) + \frac{1}{2}\epsilon \pm \frac{M_J\epsilon}{2L+1},$$

de acuerdo con (112.11).

2. Determinar el desdoblamiento Zeemann de los términos de una molécula diatómica en el caso *a*.

Solución. El momento magnético debido al movimiento de los núcleos es muy pequeño comparado con el momento magnético de los electrones. Por consiguiente, la perturbación del campo magnético debe escribirse para una molécula de la misma manera que para un sistema de electrones, es decir, como antes, en la forma $\hat{V} = \mu_0\mathcal{H} \cdot (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$, donde \mathbf{L} , \mathbf{S} son los momentos cinéticos orbital y de spin de los electrones.

Promediando la perturbación respecto del estado electrónico, obtenemos en el caso *a*:

$$\mu_0\mathcal{H}n_z(\Lambda + 2\Sigma) = \mu_0\mathcal{H}n_z(2\Omega - \Lambda).$$

El valor medio de n_z respecto de la rotación de la molécula es el elemento de matriz diagonal $\langle JM_J | n_z | JM_J \rangle = \Omega M_J / J(J+1)$ (según (87.1) con J, Ω en vez de K, Λ). De esta manera el desdoblamiento buscado es igual a:

$$\Delta E = \mu_0 \frac{\Omega(2\Omega - \Lambda)}{J(J+1)} M_J \mathcal{H}.$$

3. El mismo problema en el caso *b*.

Solución. Los elementos de matriz diagonales $V_{\Lambda K_J}^{\Lambda K_J}$ que determinan el desdoblamiento que se busca se podrían calcular de acuerdo con las reglas generales expuestas en el § 87. Sin embargo, es más fácil efectuar el cálculo de una manera más intuitiva. Promediando el operador de perturbación respecto de los estados orbital y electrónico, obtenemos

$$\mu_0\mathcal{H}(\Lambda n_z + 2\hat{S}_z)$$

(el operador de spin no queda afectado por este promedio). Promediemos luego respecto de la rotación de la molécula (el valor medio de n_z se determina por la fórmula (87.1)):

$$\mu_0\mathcal{H}[\{\Lambda^2/K(K+1)\}\hat{K}_z + 2\hat{S}_z].$$

Finalmente, promediemos respecto de la función de onda de spin; después de todo este proceso, los valores medios de los vectores pueden estar dirigidos tan sólo en el sentido del único vector que se conserva, en el del momento cinético total \mathbf{J} . Obtenemos, por consiguiente (cf. (112.4))

$$\frac{\mu_0\mathcal{H}}{J(J+1)} \left[\frac{\Lambda^2}{K(K+1)} \mathbf{K} \cdot \mathbf{J} + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \right] M_J,$$

o, finalmente:

$$\Delta E = \frac{\mu_0}{J(J+1)} \left\{ \frac{\Lambda^2}{2K(K+1)} [J(J+1) + K(K+1) - S(S+1)] + \right. \\ \left. + [J(J+1) - K(K+1) + S(S+1)] \right\} \mathcal{H} M_J.$$

4. Un átomo diamagnético se encuentra en un campo magnético exterior \mathcal{H} . Determinar la intensidad del campo magnético inducido en el centro del átomo.

Solución. Para $S = L = 0$ la perturbación lineal respecto del campo no aparece en el hamiltoniano y, por lo tanto, en la función de onda del átomo no se presenta la corrección de primer orden de dicho campo magnético. La variación de la corriente electrónica \mathbf{j}' inducida por el campo magnético exterior en el átomo se traduce (en la misma primera aproximación respecto de \mathcal{H}) tan sólo en la adición del término $(e^2/mc)\mathbf{A}$ al operador velocidad de los electrones. Tenemos, por lo tanto ⁽¹⁾:

$$\mathbf{j}' = -\rho(e^2/mc)\mathbf{A} = -\rho(e^2/2mc)\mathcal{H} \times \mathbf{r}, \quad (1)$$

donde ρ es la densidad electrónica en el átomo. La intensidad del campo magnético, debido a esta corriente adicional, en el centro del átomo es ⁽²⁾

$$\mathcal{H}_{\text{ind}} = -\frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{j}' \times \mathbf{r}}{r^3} dV.$$

Substituyendo aquí (1) y promediando bajo el signo de integración respecto de las direcciones de \mathbf{r} , obtenemos:

$$\mathcal{H}_{\text{ind}} = -\frac{e^2}{3mc^2} \mathcal{H} \int \frac{\rho}{r} dV \\ = \frac{e}{3mc^2} \phi_e(0) \mathcal{H}, \quad (2)$$

donde $\phi_e(0)$ es el potencial del campo creado por la capa electrónica del átomo en el centro del mismo.

En el modelo de Thomas-Fermi $\phi_e(0) = -1.80Z^{4/3}me^3/\hbar^2$ (véase (70.8)) de modo que

$$\mathcal{H}_{\text{ind}} = -0.60(e^2/\hbar c)^2 Z^{4/3} \mathcal{H} \\ = -3.2 \times 10^{-5} Z^{4/3} \mathcal{H}.$$

§ 113. El spin en un campo magnético variable

Consideremos una partícula eléctricamente neutra que posee momento magné-

(1) Esta expresión corresponde a la precesión de Larmor de las capas electrónicas del átomo en torno de la dirección del campo magnético exterior (véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 45).

(2) Véase la nota en la pág. 140.

tico y que se encuentra en un campo magnético homogéneo, pero variable (en el tiempo). Puede tratarse bien sea de una partícula elemental (por ejemplo, un neutrón), o de una partícula compuesta (un átomo). El campo magnético se supone tan débil que la energía magnética de la partícula en el campo es pequeña comparada con los intervalos entre sus niveles energéticos. Cabe entonces considerar el movimiento de la partícula como un todo para un estado interno dado de la misma.

Sea s el operador del momento cinético « propio » de la partícula — el operador de spin para una partícula elemental o el momento cinético total \mathbf{J} en el caso de un átomo. El operador momento magnético lo representaremos en la forma (110.2). El hamiltoniano para el movimiento de una partícula neutra considerada en conjunto se escribirá en la forma ⁽¹⁾:

$$\hat{H} = -(\mu/s)\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathcal{H}. \quad (113.1)$$

En un campo homogéneo este operador no contiene las coordenadas explícitamente ⁽²⁾. Por ello la función de onda de la partícula se descompone en el producto de una función de las coordenadas por una función de spin. De ellas la primera es simplemente la función de onda del movimiento libre; en lo que sigue tan sólo nos interesa así la parte que depende del spin. Demostraremos que el problema correspondiente a una partícula con momento cinético arbitrario s se puede reducir al problema más simple que plantea el movimiento de una partícula con spin $\frac{1}{2}$ (E. MAJORANA). Para ello basta seguir el método que aplicamos en el § 57. Esto es, en vez de una partícula con spin s , se puede introducir formalmente, en efecto, un sistema de $2s$ « partículas » de spin $\frac{1}{2}$. El operador $\hat{\mathbf{s}}$ se representa entonces como suma $\sum \hat{\mathbf{s}}_a$ de los operadores de spin de estas « partículas », y la función de onda, en forma de producto de $2s$ espines de primer orden. En estas condiciones, el hamiltoniano (113.1) se descompone en la suma de $2s$ hamiltonianos independientes:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}_a, \quad \hat{H}_a = -(\mu/s)\mathcal{H} \cdot \hat{\mathbf{s}}_a, \quad (113.2)$$

de modo que el movimiento de cada una de las $2s$ « partículas » se determina independientemente del de las demás. Una vez hecho esto, basta introducir de nuevo las componentes de un spinor simétrico arbitrario de orden $2s$ en vez de los productos de las componentes de $2s$ espines de primer orden.

PROBLEMAS

- Determinar la función de onda de spin de una partícula neutra de spin $\frac{1}{2}$ que se encuentra en un campo magnético homogéneo cuya dirección es constante, pero cuyo valor absoluto varía de acuerdo con una ley arbitraria $\mathcal{H} = \mathcal{H}(t)$.

(1) Escribimos solamente aquella parte del hamiltoniano que depende del spin.

(2) Estos razonamientos se pueden aplicar también al caso en que una partícula (incluso cargada) se mueve en un campo magnético no homogéneo, con tal que quiera considerar su movimiento como cuasi-clásico. El campo magnético, que cambia al moverse la partícula a lo largo de su trayectoria, se puede considerar entonces simplemente como una función del tiempo y aplicar a la variación de la función de onda de spin las mismas ecuaciones.

Solución. La función de onda será un espinor ψ^{ν} que satisface la ecuación de onda

$$i\hbar \partial\psi^{\nu}/\partial t = -2\mu\mathcal{H} \cdot \hat{\mathbf{s}}\psi^{\nu}. \quad (1)$$

Eligiendo la dirección del campo como eje z , escribiremos esta ecuación en términos de componentes espinoriales:

$$i\hbar \partial\psi^1/\partial t = -\mu\mathcal{H}\psi^1, \quad i\hbar \partial\psi^2/\partial t = \mu\mathcal{H}\psi^2.$$

De aquí se sigue

$$\psi^1 = c_1 e^{(i\mu/\hbar)\int \mathcal{H} dt}, \quad \psi^2 = c_2 e^{-(i\mu/\hbar)\int \mathcal{H} dt}.$$

Las constantes c_1, c_2 deben determinarse a partir de las condiciones iniciales y de la condición de normalización $|\psi^1|^2 + |\psi^2|^2 = 1$.

2. El mismo problema en el caso de un campo magnético homogéneo cuyo valor absoluto es constante, pero cuya dirección gira uniformemente (con velocidad angular ω) en torno del eje z formando con él el ángulo θ .

Solución. El campo magnético tiene las componentes

$$\mathcal{H}_x = \mathcal{H} \sin \theta \cos \omega t, \quad \mathcal{H}_y = \mathcal{H} \sin \theta \sin \omega t, \quad \mathcal{H}_z = \mathcal{H} \cos \theta,$$

y a partir de (1) obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\dot{\psi}^1 = i\omega_H(\psi^1 \cos \theta + \psi^2 e^{-i\omega t} \sin \theta),$$

$$\dot{\psi}^2 = i\omega_H(\psi^1 e^{i\omega t} \sin \theta - \psi^2 \cos \theta),$$

donde $\omega_H = \mu\mathcal{H}/\hbar$. La sustitución

$$\psi^1 = e^{-i\omega t}\phi^1, \quad \psi^2 = e^{i\omega t}\phi^2$$

reduce estas ecuaciones a un sistema de ecuaciones lineales con coeficientes constantes, resolviendo el cual obtenemos:

$$\psi^1 = e^{-i\omega t/2}(c_1 e^{i\Omega t/2} + c_2 e^{-i\Omega t/2}),$$

$$\psi^2 = 2\omega_H e^{i\omega t/2} \sin \theta \left[\frac{c_1}{\Omega + \omega + 2\omega_H \cos \theta} e^{i\Omega t/2} + \frac{c_2}{\Omega - \omega - 2\omega_H \cos \theta} e^{-i\Omega t/2} \right],$$

donde

$$\Omega = \sqrt{(\omega + 2\omega_H \cos \theta)^2 + 4\omega_H^2 \sin^2 \theta}.$$

§ 114. La densidad de corriente en un campo magnético

Deduzcamos ahora la expresión cuántica de la densidad de corriente que corresponde al movimiento de partículas cargadas en un campo magnético.

Partiremos de la fórmula

$$\delta H = -(1/c) \int \mathbf{j} \cdot \delta \mathbf{A} dV, \quad (114.1)$$

(j es la densidad de corriente) que determina el cambio de la función de HAMILTON de un sistema de cargas distribuidas en el espacio debido a una variación del potencial vector (¹). En mecánica cuántica esta expresión debe aplicarse al valor medio del hamiltoniano de la partícula cargada:

$$\bar{H} = \int \Psi^* [(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A}/c)^2/2m - (\mu/s)\mathcal{H} \cdot \hat{\mathbf{s}}] \Psi dV. \quad (114.2)$$

Efectuando la variación y teniendo en cuenta que $\delta\mathcal{H} = \text{rot } \delta\mathbf{A}$, encontramos que:

$$\delta\bar{H} = \int \Psi^* \left[-\frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \delta\mathbf{A} + \delta\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{e^2}{mc^2} \mathbf{A} \cdot \delta\mathbf{A} \right] \Psi dV - (\mu/s) \int \text{rot } \delta\mathbf{A} \cdot \Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi dV. \quad (114.3)$$

El término $\hat{\mathbf{p}} \cdot \delta\mathbf{A}$ lo transformaremos integrando por partes:

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \hat{\mathbf{p}} \cdot \delta\mathbf{A} \Psi dV &= -i\hbar \int \Psi^* \nabla (\delta\mathbf{A} \cdot \Psi) dV \\ &= i\hbar \int \delta\mathbf{A} \cdot \Psi \nabla \Psi^* dV \end{aligned}$$

(como de ordinario, la integral extendida a una superficie situada en el infinito es nula). La integración por partes la aplicaremos también al último término de (114.3), utilizando la conocida fórmula del análisis vectorial:

$$\mathbf{a} \cdot \text{rot } \mathbf{b} = -\text{div}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) + \mathbf{b} \cdot \text{rot } \mathbf{a}.$$

La integral del término en div se anula, de modo que queda:

$$\int \Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi \cdot \text{rot } \delta\mathbf{A} dV = \int \delta\mathbf{A} \cdot \text{rot} (\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi) dV.$$

Finalmente obtenemos el resultado:

$$\begin{aligned} \delta\bar{H} &= -\frac{ie\hbar}{2mc} \int \delta\mathbf{A} \cdot (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) dV + \frac{e^2}{mc^2} \int \mathbf{A} \cdot \delta\mathbf{A} \Psi \Psi^* dV - \\ &\quad - (\mu/s) \int \delta\mathbf{A} \cdot \text{rot} (\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi) dV. \end{aligned}$$

(¹) La función de LAGRANGE para una carga en un campo magnético contiene el término $e/c \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}$ o bien, representando la carga como repartida en el espacio, $1/c \int \mathbf{j} \cdot \mathbf{A} dV$. El cambio de la función de LAGRANGE en una variación de \mathbf{A} es igual, por consiguiente, a:

$$\delta L = (1/c) \int \mathbf{j} \cdot \delta\mathbf{A} dV.$$

Pero la variación infinitesimal de la función de HAMILTON es igual a la variación de la función de LAGRANGE cambiada de signo (véase tomo I, Mecánica, § 40).

Comparando esta expresión con (114.1) se encuentra la siguiente expresión para la densidad de corriente:

$$\mathbf{j} = \frac{ie\hbar}{2m}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \Psi \Psi^* + (\mu/s)c \operatorname{curl}(\Psi^* \hat{\mathbf{s}} \Psi). \quad (114.4)$$

Hay que subrayar que aunque esta expresión contiene en forma explícita el potencial vector, es con todo completamente unívoca, como era de esperar. Es fácil convencerse de ello mediante un cálculo directo, recordando que a la vez que se aplica la transformación (110.7) al potencial vector, hay que aplicar también la transformación (110.8) a la función de onda.

La expresión (114.4) es el valor medio de la corriente. Cabe considerarla como elemento de matriz diagonal de un cierto operador — el operador densidad de corriente. Es entonces posible determinar también los elementos de matriz no diagonales del mismo. Dichos elementos son iguales, evidentemente, a:

$$\begin{aligned} j_{nm} = & \frac{ie\hbar}{2m}(\Psi_m \nabla \Psi_n^* - \Psi_n^* \nabla \Psi_m) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \Psi_m \Psi_n^* + \\ & + (\mu/s)c \operatorname{curl}(\Psi_n^* \hat{\mathbf{s}} \Psi_m). \end{aligned} \quad (114.5)$$

CAPÍTULO XVI

ESTRUCTURA DEL NÚCLEO ATÓMICO

§ 115. Invariancia isotópica

No existe todavía una teoría acabada de las llamadas *fuerzas nucleares*, es decir, de las fuerzas que actúan entre las partículas del núcleo (los *nucleones*) y los mantienen juntos formando el núcleo atómico. Debido a ello, al describir las fuerzas nucleares será necesario acudir a la experiencia en mayor medida de lo que hubiera sido necesario si existiera una teoría coherente.

Los dos tipos de partículas a que pertenecen los nucleones difieren, ante todo, por sus propiedades eléctricas, ya que los protones (p) tienen carga positiva y los neutrones (n) son eléctricamente neutros. A la vez, unos y otros, tienen el mismo spin, $\frac{1}{2}$, y sus masas son casi iguales (la masa del protón es igual a 1836, 1 veces la masa del electrón, y la del neutrón es 1838,6 veces dicha masa). Esta coincidencia no es puramente casual. A pesar de la diferencia en sus propiedades eléctricas, el protón y el neutrón son partículas muy parecidas entre sí y esta coincidencia posee una importancia fundamental.

El hecho es que, prescindiendo de las fuerzas eléctricas relativamente débiles, las fuerzas de interacción entre dos protones son muy parecidas a las fuerzas que actúan entre dos neutrones. Esta propiedad se llama *simetría de carga* de las fuerzas nucleares⁽¹⁾.

En tanto se mantenga esta simetría, cabe afirmar, en particular, que los sistemas de dos protones (pp) y de dos neutrones (nn) poseen estados iguales en sus propiedades. Para ello es esencial, claro está, el que tanto los protones como los neutrones obedecen a la misma estadística (la estadística de Fermi) y que, en consecuencia, para los sistemas pp y nn son admisibles solamente los estados con igual simetría de las funciones de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ — funciones antisimétricas respecto de la permutación simultánea de las coordenadas y de los spins de las partículas.

(1) Dicha propiedad se manifiesta, en particular, en las propiedades muy parecidas (energías de enlace, espectro energético, etc.) de los llamados *núcleos espejo*, es decir, de los núcleos que difieren uno de otro en la substitución de todos los protones por neutrones y recíprocamente.

La simetría con relación a la carga resulta ser, sin embargo, tan sólo una de las manifestaciones de una semejanza física más profunda entre protones y neutrones que ha recibido el nombre de *invariancia isotópica*. Esta ley más profunda traduce la existencia de una analogía no sólo entre los sistemas *pp* y *nn* (que se obtienen uno de otro substituyendo todos los protones por neutrones y recíprocamente), sino también con el sistema *pn*, formado por partículas diferentes. Claro está que no puede aquí darse una semejanza completa, ya que los estados posibles del sistema *pn*, en tanto que constituido por partículas no idénticas, en ningún caso deben quedar limitados a los estados con funciones de onda antisimétricas. Sin embargo, el hecho es que entre los estados posibles del sistema *pn* existen estados que casi exactamente coinciden en sus propiedades con los estados de los sistemas de dos nucleones idénticos⁽¹⁾; estos estados se describen, naturalmente, por funciones de onda antisimétricas (los demás estados del sistema *pn*, en cambio, se describen mediante funciones de onda simétricas y no existen para los sistemas *pp* y *nn*).

La invariancia isotópica, como la simetría de carga, es válida solamente si se prescinde de la interacción electromagnética. Otra razón de su carácter aproximado es la diferencia entre las masas del neutrón y del protón, si bien sea pequeña; que se diese la simetría exacta entre neutrones y protones supondría, claro está, la exacta coincidencia de sus masas⁽²⁾. La invariancia isotópica se cumple de hecho con buena aproximación en los núcleos no demasiado pesados, pero a medida que aumenta su peso, disminuye la precisión debido a que crece en importancia el papel relativo de la interacción coulombiana de los protones en el núcleo (interacción que crece con el cuadrado del número atómico).

Para describir la invariancia isotópica es posible introducir un formalismo que resulta cómodo. Se llega a él de manera natural observando que la invariancia isotópica se limita a establecer la posibilidad de clasificar los estados de un sistema de nucleones según la simetría de sus funciones de onda ψ dependientes de las coordenadas y de los spins, con independencia de cuál sea el tipo de nucleón, de los dos posibles, a los que aquéllos pertenecen. Por consiguiente, el formalismo que buscamos debe proporcionar la posibilidad de introducir un nuevo número cuántico para caracterizar los estados del sistema de tal manera que con él quedaría determinada de manera unívoca la simetría de las funciones ψ . Pero con una situación análoga nos encontramos ya al considerar las propiedades de un sistema de partículas de spin $\frac{1}{2}$. Vimos, en efecto (véase § 63), que dar el spin total S de un tal sistema determina unívocamente la simetría de su función de onda de las coordenadas, ϕ , con independencia de cual sea el valor de las proyecciones σ de los spins de cada una

⁽¹⁾ Este hecho fue puesto de manifiesto por primera vez por G. BREIT, E. U. CONDON y R. D. PRESENT en 1936, basándose en un análisis de los datos experimentales relativos a la dispersión de neutrones y protones por protones.

⁽²⁾ Hay que pensar que, en realidad, también esta diferencia entre las masas del neutrón y del protón es de origen electromagnético.

de las partículas de entre los dos valores posibles ($\pm \frac{1}{2}$).

Es natural, por lo tanto, que para describir formalmente la invariancia isotópica sea necesario considerar el neutrón y el protón como dos *estados de carga* diferentes de una misma partícula (el nucleón), estados que difieren en el valor de la proyección de un nuevo vector, τ , que por sus propiedades formales es análogo al vector de spin $\frac{1}{2}$. Esta nueva magnitud, que se suele llamar *spin isotópico*⁽¹⁾, es un vector de un cierto espacio auxiliar llamado *espacio isotópico* ξ, η, ζ (que nada tiene que ver, claro está, con el espacio real). Su significado físico sigue siendo, sin embargo, poco claro y solamente se podrá poner de manifiesto como resultado de la construcción de una teoría consecuente.

La proyección del spin isotópico del nucleón sobre el eje ζ puede tener tan sólo dos valores $\tau_\zeta = \pm \frac{1}{2}$. El valor $+\frac{1}{2}$ se suele atribuir al protón, y el valor $-\frac{1}{2}$, al neutrón. Los spins isotópicos de los nucleones se componen, para formar el spin isotópico total del sistema, de acuerdo con las reglas de composición de los spins ordinarios. En estas condiciones, la componente ζ del spin isotópico total del sistema es igual a la suma de los valores τ_ζ de todas las partículas que lo constituyen. Para un núcleo con un número Z de protones (es decir, de número atómico Z), un número N de neutrones y un peso $A = Z + N$, tenemos:

$$T_\zeta = \Sigma \tau_\zeta = \frac{1}{2}(Z - N) = Z - \frac{1}{2}A, \quad (115.1)$$

es decir, T_ζ determina, para un número dado de nucleones, la carga total del sistema. Es claro, por consiguiente, que la cantidad T_ζ se conserve rigurosamente, ya que esta conservación expresa simplemente la conservación de la carga.

El valor absoluto T del spin isotópico total del sistema determina, en cambio, la simetría de la « componente de carga » ω de la función de onda del sistema, de manera análoga a como el spin total S determina la simetría de la función de onda de spin. Por la misma razón, dicha magnitud determina también la simetría de la función de onda ψ de las coordenadas y del spin (es decir, de la función de onda ordinaria), ya que la función de onda total del sistema de nucleones (es decir, el producto $\psi\omega$) debe poseer una determinada simetría: en efecto, como para toda asamblea de fermiones, dicha función debe ser antisimétrica con relación a la permutación simultánea de las coordenadas, de los spins y de las « variables de carga » τ_ζ de las partículas. Por lo tanto, la existencia de una determinada simetría para las funciones de onda ψ de un sistema cualquiera de nucleones se expresa precisamente, en el esquema expuesto, por la conservación de la cantidad T .

Podemos también decir, con otras palabras, que la invariancia isotópica traduce la invariancia de las propiedades del sistema respecto de rotaciones cualesquier

(1) Fue introducida por W. HEISENBERG (1932) y aplicada a la descripción de la invariancia isotópica por B. CASSEN y E. U. CONDON (1936).

en el espacio isotópico. Los estados que difieren solamente en el valor de T_ζ (para valores dados de T y de los demás números cuánticos) coinciden en todas sus propiedades. En particular, la simetría de carga — la invariancia de las propiedades del sistema con relación al cambio de todos los neutrones por protones y recíprocamente —, que es un caso particular de la invariancia isotópica, se describe en este modelo como invariancia respecto del cambio de signo simultáneo de todos los τ_ζ , es decir, respecto de una rotación, en el espacio isotópico, de ángulo 180° en torno de un eje situado en el plano ξ, η .

Observemos también que la violación evidente de la invariancia isotópica por la interacción coulombiana es clara en el esquema considerado, incluso desde un punto de vista formal: la interacción de Coulomb depende de la carga, es decir, de las componentes ζ del spin isotópico, componentes que no son invariantes respecto de las rotaciones en el espacio ξ, η, ζ .

Consideremos, por ejemplo, un sistema de dos nucleones. Su spin isotópico total puede tomar los valores $T = 1$ y $T = 0$. Para $T = 1$ son posibles los valores $T_\zeta = 1,0, -1$ de la proyección T_ζ . A estos valores corresponden, según (115.1), los valores de la carga 2, 1, 0, es decir, el sistema con $T = 1$ se puede realizar como sistema pp , pn y nn . La parte de carga ω de la función de onda con $T = 1$ es simétrica (de manera análoga a como al valor del spin $S = 1$ corresponde una función de spin simétrica, cf. § 62). Por ello al valor $T = 1$ corresponden estados con funciones de onda ordinarias, ψ , antisimétricas. Para $T = 0$ es posible solamente el valor $T_\zeta = 0$ y la correspondiente función de onda ω es antisimétrica; a este caso corresponden, por consiguiente, los estados del sistema pn con funciones de onda ψ simétricas.

Al spin isotópico corresponde el operador $\hat{\tau}$ que actúa sobre la variable de carga τ_ζ en la función de onda de manera análoga a como el operador de spin \hat{s} actúa sobre la variable de spin σ . Vista la analogía formal completa entre uno y otro, los operadores $\hat{\tau}_\xi, \hat{\tau}_\eta, \hat{\tau}_\zeta$ se expresan por las mismas matrices de Pauli (55.6) que los operadores $\hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$.

He aquí algunas combinaciones de estos operadores que poseen un simple sentido intuitivo. La suma

$$\hat{\tau}_+ = \hat{\tau}_\xi + i\hat{\tau}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

es un operador que al ser aplicado a una función de onda característica de un neutrón la transforma en una función de onda de protón, y que al aplicarlo a una función de onda de protón, da como resultado el valor cero. Análogamente, el operador

$$\hat{\tau}_- = \hat{\tau}_\xi - i\hat{\tau}_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

transforma un protón en neutrón y «destruye» al neutrón. Finalmente, el operador

$$\frac{1}{2} + \hat{\tau}_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

conserva una función de protón y destruye un neutrón: multiplicado por e , cabe llamarlo *operador de carga del nucleón*.

Veamos aun cómo es posible expresar, en función de los operadores $\hat{\tau}_1$, $\hat{\tau}_2$ del spin isotópico de dos partículas, el operador \hat{P} que representa la permutación de una por otra. Por definición, el resultado de aplicarlo a la función de onda del sistema de dos partículas $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2)$ consiste en la permutación de las coordenadas y de los spins de dichas partículas, es decir, en la permutación de las variables \mathbf{r}_1, σ_1 y \mathbf{r}_2, σ_2 entre sí. Los valores propios de este operador son iguales a ± 1 y resultan de la aplicación a una función ψ simétrica o antisimétrica:

$$\hat{P}\psi_{\text{sim}} = \psi_{\text{sim}}; \hat{P}\psi_{\text{ant}} = -\psi_{\text{ant}}. \quad (115.2)$$

Vimos antes que a las funciones ψ_{sim} y ψ_{ant} corresponden funciones de carga ω_T con valores del spin isotópico total $T = 0$ y $T = 1$. Por ello, si queremos representar el operador \hat{P} en una forma en la cual actúa sobre las variables de carga, dicho operador debe poseer las propiedades:

$$\hat{P}\omega_0 = \omega_0, \hat{P}\omega_1 = -\omega_1. \quad (115.3)$$

A estas condiciones satisface el operador $1 - \hat{\mathbf{T}}^2$, como es fácil ver observando que ω_T es la función propia del operador $\hat{\mathbf{T}}^2$ que corresponde al valor propio $T(T+1)$. Finalmente, haciendo $\mathbf{T} = \tau_1 + \tau_2$ y teniendo en cuenta que τ_1^2 y τ_2^2 poseen los mismos valores determinados $\tau(\tau+1) = \frac{3}{2}$, encontramos la expresión ψ final buscada ⁽¹⁾

$$\hat{P} = 1 - \hat{\mathbf{T}}^2 = -\frac{1}{2} - 2\tau_1 \cdot \tau_2. \quad (115.4)$$

Para los elementos de matriz de las diferentes magnitudes físicas de un sistema de nucleones valen determinadas reglas de selección relativas al spin isotópico (L. A. RADICATI, 1952). Sea F una magnitud (de cualquier carácter tensorial) que posea la propiedad aditiva, en el sentido de que su valor para un sistema es igual a la suma de los valores correspondientes a cada uno de los nucleones por separado. Representemos el operador de una tal magnitud en la forma

$$\hat{F} = \sum_p \hat{f}_p + \sum_n \hat{f}_n,$$

donde la suma se extiende a todos los protones y neutrones del sistema. Esta expresión se puede escribir de otra forma, que equivale idénticamente a la primera:

⁽¹⁾ Un operador de este tipo, pero formado con los spins ordinarios de las partículas, lo encontramos ya en los problemas del § 62.

$$\begin{aligned}\hat{F} &= \Sigma(\frac{1}{2} + \hat{\tau}_\zeta) \hat{f}_p + \Sigma(\frac{1}{2} - \hat{\tau}_\zeta) \hat{f}_n \\ &= \frac{1}{2} \Sigma(\hat{f}_p + \hat{f}_n) + \Sigma(\hat{f}_p - \hat{f}_n) \hat{\tau}_\zeta,\end{aligned}\quad (115.5)$$

donde la suma en cada término se extiende a todos los nucleones (tanto los protones como los neutrones). El primer término en (115.5) es un escalar, el segundo es la componente ζ de un vector en el espacio isotópico. A ellos se aplican, por consiguiente, las mismas reglas de selección relativas al spin isotópico que las que valen para los escalares y los vectores en el espacio ordinario respecto del momento cinético orbital. Por ejemplo (véase el § 29), un escalar isotópico admite solamente transiciones sin cambio de T ; la componente ζ de un vector isotópico posee elementos de matriz únicamente para las transiciones en las que $\Delta T = 0, \pm 1$, resultando además prohibidas las transiciones con $\Delta T = 0$ entre estados con $T_\zeta = 0$, es decir, para sistemas con números iguales de neutrones y protones (la última regla se sigue de que el elemento de matriz de una transición con $\Delta T = 0$ es proporcional a T_ζ — véase (29.7)).

Así, para el momento dipolar del núcleo, el papel de las magnitudes f_p lo representan los productos $e\mathbf{r}$ y $f_n = 0$. El primer término en (115.5) es entonces

$$\frac{1}{2} e \Sigma \mathbf{r} = (e/2m) \Sigma m \mathbf{r},$$

es decir, resulta proporcional al vector posición del centro de masas y se puede reducir a cero mediante una elección adecuada del origen de coordenadas; con otras palabras, el momento dipolar del núcleo se reduce a la componente ζ del vector isotópico.

§ 116. Fuerzas nucleares

Las fuerzas nucleares específicas que actúan entre los nucleones se caracterizan, ante todo, por su pequeño radio de acción; dichas fuerzas disminuyen exponencialmente a distancias que son del orden de $1,5 \cdot 10^{-13}$ cm.

En el límite no relativista, cabe afirmar que las fuerzas nucleares no dependen de las velocidades de los nucleones y que derivan de un potencial. Sin embargo, no hay que perder de vista que para los núcleos reales la exactitud de la aproximación no relativista no es muy grande, ya que las velocidades de los nucleones en el núcleo son del orden de $\frac{1}{4}$ de la velocidad de la luz (véase más adelante).

La energía potencial U de interacción de dos nucleones depende no solamente de su distancia mutua r , sino también de sus spins, y esta dependencia con relación a los spins no es en modo alguno pequeña⁽¹⁾. La dependencia exacta respecto de r

⁽¹⁾ En relación con esto, la interacción de los nucleones difiere esencialmente de la interacción de los electrones, para los que la interacción spin-spin es exclusivamente de origen relativista y resulta ser pequeña (en los átomos).

se podría establecer, claro está, tan sólo mediante una teoría coherente de las fuerzas nucleares. En cambio, el carácter de la dependencia respecto de los spins puede determinarse ya mediante simples consideraciones vinculadas con las propiedades de los operadores de spin.

A nuestra disposición existen en total tres vectores de los que puede depender la energía de interacción U : el vector unitario \mathbf{n} , correspondiente al vector posición definido por dos nucleones, y sus spins \mathbf{s}_1 y \mathbf{s}_2 . En virtud de las propiedades generales del operador de spin $\frac{1}{2}$, toda función del mismo se reduce a una función lineal (§ 55). Además, hay que tener en cuenta que el producto $\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}$ no es un escalar en sentido estricto, sino un pseudoscalar (ya que \mathbf{n} es un vector polar y \mathbf{s} un vector axial). Dadas estas circunstancias, es evidente que a partir de los tres vectores \mathbf{n} , \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2 se pueden formar en total dos cantidades escalares independientes: $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ y $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_1)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{s}_2)$, lineales respecto de cada uno de los spins.

Por consiguiente, en relación con su dependencia de los spins, el operador de interacción de dos nucleones puede representarse como suma de tres términos independientes:

$$\hat{U}_{\text{ord}} = U_1(r) + U_2(r)(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) + U_3(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2], \quad (116.1)$$

de los cuales uno no depende de los spins, pero sí los otros dos. El tercer término se ha escrito aquí de forma tal que se reduzca a cero al promediar respecto de las direcciones \mathbf{n} ; las fuerzas caracterizadas por este término se suelen calificar de *tensoriales*.

Hemos afectado a la interacción (116.1) del índice « ordinaria » para subrayar el hecho de que este operador no cambia el estado de carga de los nucleones. Junto a esta interacción, cabe admitir otra, como consecuencia de la cual el protón se transforma en neutrón y recíprocamente. El operador de esta interacción « de intercambio » difiere formalmente del operador (116.1) en la existencia en él del operador (115.4) de permutación de las partículas:

$$\hat{U}_{\text{camb}} = \{U_4(r) + U_5(r)(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2) + U_6(r)[3(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}) - \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2]\}\hat{P}. \quad (116.2)$$

El operador total de interacción viene dado por la suma

$$\hat{U} = \hat{U}_{\text{ord}} + \hat{U}_{\text{camb}}. \quad (116.3)$$

De esta manera la interacción entre dos nucleones viene caracterizada por seis funciones distintas de la distancia entre uno y otro. Todos estos términos son, en general, del mismo orden de magnitud.

Los operadores de spin que aparecen en (116.1) y en (116.2) se pueden expresar en función del operador de spin total $\hat{\mathbf{S}}$. En efecto, elevando al cuadrado las igualdades $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ y $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n} = \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n} + \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}$ y teniendo en cuenta que $\hat{\mathbf{s}}_1^2 = \hat{\mathbf{s}}_2^2 = \frac{3}{4}$, $(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n})^2 = (\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n})^2 = \frac{1}{4}$ (véase (55.10-11)), encontramos:

$$\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{3}{2}), \quad (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}) = \frac{1}{2}[(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}]. \quad (116.4)$$

El operador $\hat{\mathbf{S}}^2$ commuta con el operador $\hat{\mathbf{S}}$, por lo que las interacciones definidas por los dos primeros términos de (116.1) y (116.2) conservan el vector spin total del sistema. En cambio, la interacción tensorial conserva, conforme vemos, el operador $(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2$, que commuta con el cuadrado $\hat{\mathbf{S}}^2$, pero no con el propio vector $\hat{\mathbf{S}}$. Resulta así que sólo se conserva el valor absoluto del spin total, pero no su dirección.

El spin total S del sistema de dos nucleones puede tomar los valores 0 y 1. Estos mismos valores puede tener su spin isotópico total T . Por lo tanto, todos los estados posibles de este sistema se clasifican en cuatro grupos, que difieren en los valores de los pares de números S, T . Para los estados de cada uno de estos grupos se tiene su correspondiente operador de interacción, de la forma $A(r)$ (para $S = 0$) o

$$A(r) + B(r) [(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{2}{3}]$$

(para $S = 1$), al que se reduce, en estos casos, el operador general (116.3) (véase el problema 1) ⁽¹⁾.

Para valores dados de S y T , los estados del sistema se clasifican de acuerdo con los valores del momento cinético total J y de la paridad. Conforme sabemos, al valor $T = 0$ corresponden estados con funciones de onda ψ simétricas, y al valor $T = 1$, funciones antisimétricas. Dado que, por otra parte, el valor S determina la simetría de la función de onda respecto de la variable de spin (simetría para $S = 1$ y antisimetría para $S = 0$), es claro que con dar el par de números S, T se determina también el carácter de simetría de la función de onda respecto de las variables espaciales, es decir, la paridad del estado. Es evidente que los estados del sistema con spin isotópico $T = 0$ pueden ser tan sólo tripletes pares ($S = 1$) o singletes impares ($S = 0$); en cambio, los estados del sistema con spin isotópico $T = 1$ son tripletes impares o singletes pares.

Dado que el spin, en tanto que vector, no se conserva, tampoco tiene porqué conservarse, en general, el momento cinético orbital (solamente se conserva la suma $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$). De todas maneras, puede ocurrir que se conserve el valor absoluto L , simplemente debido a que los valores dados de J, S y de la paridad (o bien, J, S y T) pueden ser compatibles tan sólo con un determinado valor de L (recordemos que la paridad del sistema de dos partículas es $(-1)^L$). Así, un estado impar con $S = 1, J = 1$ puede tener solamente el valor $L = 1$, es decir, es un estado 3P_1 . En

⁽¹⁾ Los datos experimentales acerca de las propiedades del deuteron prueban que, para $T = 0$ y $S = 1$, la interacción de los nucleones contiene una fuerte atracción asociada con un profundo « pozo de potencial » (la existencia de fuerzas tensoriales complica la expresión de este hecho en forma de propiedades de las funciones $A(r), B(r)$); además, cabe afirmar (partiendo del signo observado del momento cuadripolar del deuteron) que en este estado el coeficiente $B(r)$ de las fuerzas tensoriales es negativo. De datos relativos a la dispersión de nucleones se deduce que también para $T = 1$ y $S = 0$ se tiene una atracción, pero más débil y que en particular, no conduce a un sistema estable formado por las dos partículas.

otros casos, en cambio, a los valores dados de J , S y de la paridad pueden corresponder dos valores diferentes de L , con lo cual L no se conserva. Por ejemplo, en un estado impar, con $S = 1$ y $J = 2$, puede ser $L = 1$ y $L = 3$, es decir, este estado es una superposición ${}^3P_2 + {}^3F_2$.

Así, pues, llegamos a los siguientes estados posibles del sistema de dos nucleones (el índice + indica la paridad):

para $T = 1$: ${}^3P_0^-$, ${}^3P_1^-$, $({}^3P_2 + {}^3F_2)^-$, ${}^3F_3^-$, ... ;

${}^1S_0^+$, ${}^1D_2^+$, ${}^1G_4^+$, ... ;

para $T = 0$: $({}^3S_1 + {}^3D_1)^+$, ${}^3D_2^+$, $({}^3D_3 + {}^3G_3)^+$, ... ;

${}^1P_1^-$, ${}^1F_3^-$,

Las fuerzas nucleares son, en general, no aditivas. Esto significa que la interacción en un sistema formado por más de dos nucleones no se reduce a la suma de las interacciones de todos los pares de partículas entre sí. Sin embargo, parece ser que las interacciones ternarias, cuaternarias, etc., representan un papel relativamente sin importancia comparadas con las binarias por lo que al estudiar las propiedades de los núcleos compuestos cabe basarse, en buena medida, en las propiedades de las interacciones binarias.

Los datos experimentales relativos a los núcleos indican que a medida que aumenta el número de partículas, A , el sistema de nucleones comienza a comportarse como una «materia nuclear» macroscópica cuyo volumen y energía crecen proporcionalmente a A (salvo efectos vinculados con la interacción coulombiana de los protones y a la existencia de una superficie libre del núcleo). La propiedad de las fuerzas nucleares con la que está ligado este fenómeno se llama *propiedad de saturación*.

La existencia de esta propiedad impone ciertas limitaciones a las funciones U_1 , ..., U_6 que determinan las interacciones binarias de los nucleones. Imaginemos que todas las partículas se concentran en un volumen cuyas dimensiones son del orden del radio de acción de las fuerzas nucleares; en tal caso todos los pares de partículas interactuarán entre sí. Si existiera entonces una configuración tal de nucleones (y una orientación tal de sus spins) en la que actuaran fuerzas atractivas entre todos los pares, la energía potencial de este sistema sería una cantidad negativa proporcional a A^2 . La energía cinética del mismo, en cambio, es una cantidad positiva proporcional a $A^{5/3}$, es decir, de grado inferior respecto de A (¹). Es claro que, en estas condiciones, el conjunto de un número suficientemente grande de nucleones se concentraría de hecho en un pequeño volumen independiente de A , es decir,

(¹) La densidad n a la que están concentradas las partículas en el volumen dado es proporcional a su número A , y la energía cinética de cada una de ellas es proporcional, a su vez, a $n^{2/3}$ (cf. (70.1)). Por ello la energía cinética total es $\sim A \cdot A^{2/3}$.

no se formaría la materia nuclear. Por consiguiente, la condición de saturación de las fuerzas nucleares debe traducirse en condiciones que prohíben las configuraciones que llevan a una energía de interacción negativa proporcional a A^2 (véase problema 2).

La proporcionalidad del volumen de la materia nuclear al número de partículas se expresa por una relación de la forma

$$R = r_0 A^{1/3}, \quad (116.5)$$

que liga el radio del núcleo, R , con el número de partículas en él, A . Los datos experimentales (¹) conducen al valor $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-13}$ cm.

Determinemos el impulso límite de los nucleones en la materia nuclear (cf. § 70). El volumen del espacio de las fases correspondiente a las partículas que se encuentran en una unidad de volumen del espacio físico y que poseen impulsos $p < p_0$, es igual a $4\pi p_0^3/3$. Dividiendo este volumen por $(2\pi\hbar)^3$, obtenemos el número de «celdas» en cada una de las cuales se pueden encontrar, a la vez, dos protones y dos neutrones. Igualando el número de protones al número de neutrones, se obtiene:

$$4(4\pi/3)(p_0/2\pi\hbar)^3 = A/V,$$

(donde V es el volumen del núcleo). Substituyendo aquí (116.5), obtenemos:

$$\begin{aligned} p_0 &= (3\pi^2 A / 2V)^{1/3} \hbar \\ &= 1 \cdot 3 \times 10^{-14} \text{ g.cm/s}. \end{aligned}$$

La energía correspondiente, $p_0^2/2m_p$, (m_p es la masa de un nucleón), vale ~ 30 MeV, y la velocidad $p_0/m_p \cong c/4$.

PROBLEMAS

1. Hallar los operadores de interacción de dos nucleones en estados con valores determinados de S y T .

Solución. Estos operadores, \hat{U}_{ST} , se obtienen a partir de la expresión general (116.1-3) teniendo en cuenta las relaciones (115.3) y (116.4):

$$\begin{aligned} \hat{U}_{00} &= U_1 - \frac{3}{4}U_2 + U_4 - \frac{3}{4}U_5, \\ \hat{U}_{01} &= U_1 - \frac{3}{4}U_2 - U_4 + \frac{3}{4}U_5, \\ \hat{U}_{10} &= U_1 + \frac{1}{4}U_2 + U_4 + \frac{1}{4}U_5 + \\ &\quad + \frac{1}{2}(U_3 + U_6)[3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2 - 2], \\ \hat{U}_{11} &= U_1 + \frac{1}{4}U_2 - U_4 - \frac{1}{4}U_5 + \\ &\quad + \frac{1}{2}(U_3 - U_6)[3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{n})^2 - 2]. \end{aligned}$$

(¹) Nos referimos a datos acerca de la dispersión de electrones por núcleos.

2. Hallar las condiciones de saturación de las fuerzas nucleares admitiendo que no existen fuerzas tensoriales; los radios de acción de los restantes tipos de fuerzas se suponen iguales.

Solución. Consideremos ciertos casos límite (entre los que se encuentran todos los demás casos posibles) para el estado de un sistema de A nucleones y escribamos la condición de que la energía de interacción de un par «medio» de nucleones en este sistema sea positiva.

Supongamos que el spin total y el spin isotópico del núcleo toman sus valores máximos posibles: $S_{\text{nuc}} = T_{\text{nuc}} = A/2$ (todas las partículas del sistema son protones con spins paralelos). Para cada par de nucleones tenemos entonces $S = T = 1$ y obtenemos la condición:

$$U_{11} > 0. \quad (1)$$

Supongamos ahora que $T_{\text{nuc}} = A/2$, $S_{\text{nuc}} = 0$. Para cada par de nucleones es entonces $T = 1$, y para cada nucleón es igual a cero el valor medio de s_z . Esto último significa que un nucleón puede tener con igual probabilidad los valores $s_z = \frac{1}{2}$ y $s_z = -\frac{1}{2}$; en estas condiciones, las probabilidades de que un par de nucleones se encuentre en un estado con $S = 0$ o $S = 1$ son iguales, respectivamente, a $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ (son proporcionales al número $2S+1$ de valores posibles de S_z). Por consiguiente, la condición de que la energía media del par sea positiva da:

$$\frac{1}{4}U_{01} + \frac{3}{4}U_{11} > 0. \quad (2)$$

Análogamente, la consideración de un estado con $T_{\text{nuc}} = 0$, $S_{\text{nuc}} = A/2$, conduce a la condición:

$$\frac{1}{4}U_{10} + \frac{3}{4}U_{11} > 0. \quad (3)$$

En un estado con $T_{\text{nuc}} = S_{\text{nuc}} = 0$, la probabilidad de que un par de nucleones tenga $S = T = 1$ es igual a $\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4}$, la probabilidad de que sea $T = 1$, $S = 0$, es igual a $\frac{3}{4} \cdot \frac{1}{4}$, etc. De aquí se deduce la condición:

$$\frac{9}{16}U_{11} + \frac{3}{16}(U_{10} + U_{01}) + \frac{1}{16}U_{00} > 0. \quad (4)$$

Finalmente, supongamos que el sistema consta de $A/2$ protones y $A/2$ neutrones, siendo los spins de todos los protones paralelos entre sí y antiparalelos a los spins de todos los neutrones. Un nucleón puede resultar ser, con igual probabilidad, o un p o un n , es decir, puede tener $\tau_z = \frac{1}{2}$ o $\tau_z = -\frac{1}{2}$; la probabilidad de que un par de nucleones posea el valor $T = 0$ es igual a $\frac{1}{4}$. En este caso, uno de los nucleones del par es un p , y el otro, un n ; por lo tanto, se tendrá $S_z = 0$. Este valor S_z puede obtenerse con igual probabilidad a partir de estados con $S = 0$ o $S = 1$. Por consiguiente, las probabilidades de que un par de nucleones se encuentre en un estado con $T = 0$ y $S = 0$, o $T = 0$ y $S = 1$ son iguales a $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{8}$. Esta misma es la probabilidad de un estado con $T = 1$, $S = 0$, y los restantes $\frac{1}{8}$ corresponden al estado con $T = S = 1$. Teniendo en cuenta todo esto, obtenemos la condición:

$$\frac{1}{8}(U_{00} + U_{01} + U_{10}) + \frac{5}{8}U_{11} > 0. \quad (5)$$

Las desigualdades (1) — (5) constituyen el sistema de condiciones buscado para la saturación de las fuerzas nucleares.

§ 117. El modelo de capas

Muchas propiedades de los núcleos se pueden describir bien mediante el «modelo

de capas » que, en sus características fundamentales, es análogo a la descripción de la estructura del átomo formando capas electrónicas. En este modelo se considera que cada nucleón en el núcleo se mueve en un campo autoconsistente creado por el conjunto de todos los demás nucleones (dado el pequeño radio de acción de las fuerzas nucleares, este campo disminuye rápidamente fuera del volumen limitado por la « superficie » del núcleo). De acuerdo con esto, el estado del núcleo como un todo se describe dando los estados de los diferentes nucleones por separado.

El campo autoconsistente es un campo central y el centro de simetría es, naturalmente, el centro de masas del núcleo. Sin embargo, en relación con esto surge la siguiente dificultad. En el método del campo autoconsistente, la función de onda del sistema se construye como producto de funciones de onda de las partículas individuales (o bien, cuando así deba ser, por una suma simetrizada de productos). Pero una tal función no garantiza la inmovilidad del centro de masas: aunque el valor medio de la velocidad de éste, calculado mediante aquella función, sea igual a cero, esta misma función de onda conduce a probabilidades no nulas para valores de dicha velocidad distintos de cero ⁽¹⁾.

Se puede soslayar esta dificultad eliminando previamente el movimiento del centro de masas al calcular cualquier magnitud física mediante las funciones de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_A)$ del método del campo autoconsistente. Sea $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ una cualquiera de estas magnitudes físicas, función de las coordenadas y de los impulsos de los nucleones. Al calcular sus elementos de matriz mediante las funciones ψ , hay que efectuar en los argumentos de la función f , sin modificar $\psi(\mathbf{r}_i)$, la sustitución:

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i - \mathbf{R}, \quad \mathbf{p}_i \rightarrow \mathbf{p}_i - \mathbf{P}/A, \quad (117.1)$$

donde \mathbf{R} es el vector posición del centro de masas del núcleo, A es el número de partículas que contiene y \mathbf{P} es el impulso de su movimiento como un todo (la segunda de las sustituciones (117.1), de acuerdo con $\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i - \mathbf{V}$, equivale a restar de la velocidad de los nucleones la velocidad del centro de masas \mathbf{V} , con la que está ligado el impulso \mathbf{P} por la relación $\mathbf{P} = Am_p\mathbf{V}$) ⁽²⁾.

Así, el operador momento dipolar del núcleo es $\mathbf{d} = e \sum \mathbf{r}_p$, donde la suma se extiende a todos los protones del mismo. Para calcular los elementos de matriz en el método del campo autoconsistente, este operador debe substituirse, en cambio, por el operador $e \sum (\mathbf{r}_p - \mathbf{R})$. Las coordenadas del centro de masas del núcleo son

$$\mathbf{R} = \frac{1}{A} (\sum_p \mathbf{r}_p + \sum_n \mathbf{r}_n),$$

⁽¹⁾ En el caso de los electrones de un átomo no se plantea en general esta dificultad, ya que la inmovilidad del centro de masas queda garantizada automáticamente por su coincidencia con la posición del núcleo pesado inmóvil.

⁽²⁾ Una justificación rigurosa de este método se da en el artículo de S. GARTENHAUS, C. SCHWARTZ, *Phy. Rev.*, **108**, 482, 1957.

(la suma se extiende a todos los protones y neutrones). Dado que el número de protones en el núcleo es Z , el operador del momento dipolar debe substituirse, en definitiva, de acuerdo con:

$$e \sum_p \mathbf{r}_p \rightarrow e(1 - \frac{Z}{A}) \sum_p \mathbf{r}_p - e \frac{Z}{A} \sum_n \mathbf{r}_n. \quad (117.2)$$

Los protones intervienen aquí con una «carga efectiva» $e(1 - Z/A)$ y los neutrones, con una «carga» $-eZ/A$. Obsérvese que el orden de magnitud relativo de los términos correctivos que resultan en el cálculo del momento dipolar es del orden de ~ 1 , conforme se ve en (117.2). En cambio, las correcciones en el cálculo de los momentos magnéticos y de los siguientes momentos multipolares eléctricos resultan ser, como se ve fácilmente, de un orden relativo $\sim 1/A$.

En la aproximación no relativista la interacción de un nucleón con el campo autoconsistente no depende del spin del nucleón: esta dependencia podría expresarse solamente mediante un término proporcional a $\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n}$, donde \mathbf{n} es el vector unitario correspondiente al vector posición \mathbf{r} del nucleón; pero este producto no es un escalar, sino un pseudoescalar.

La dependencia de la energía de un nucleón respecto de su spin se manifiesta, sin embargo, al tener en cuenta los términos relativistas que dependen de la velocidad de la partícula. El mayor de ellos es un término proporcional a la primera potencia de la velocidad. A partir de los tres vectores \mathbf{s} , \mathbf{n} y \mathbf{v} se puede construir un escalar en sentido estricto: $(\mathbf{n} \times \mathbf{v}) \cdot \mathbf{s}$. Por ello, el operador del *acoplamiento spin-órbita* del nucleón en un núcleo tiene la forma:

$$\hat{V}_{sl} = -\phi(r) \mathbf{n} \times \hat{\mathbf{v}} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (117.3)$$

donde $\phi(r)$ es una cierta función de r . Dado que $m_p(\mathbf{r} \times \mathbf{v})$ es el momento cinético orbital $\hbar \mathbf{l}$ de la partícula, la expresión (117.3) se puede escribir también en la forma:

$$\hat{V}_{sl} = -f(r) \mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (117.4)$$

donde $f = \hbar \phi / r m_p$. Hay que subrayar que esta interacción es de primer orden respecto de v/c , mientras que el acoplamiento spin-órbita del electrón en un átomo es un efecto de segundo orden (§ 72); esta diferencia procede de que las fuerzas nucleares dependen del spin ya en la aproximación no relativista, mientras que la interacción no relativista de los electrones (las fuerzas coulombianas) no depende de los spins.

La energía de la interacción spin-órbita está concentrada esencialmente en la vecindad inmediata de la superficie del núcleo, es decir, la función $f(r)$ decrece a medida que se penetra en el mismo. En efecto, en la materia nuclear ilimitada una interacción de ese tipo no podría existir, como es claro sin más que tener en cuenta

que, en virtud del carácter homogéneo de un tal sistema, no existe en él ninguna dirección privilegiada a la que se pudiera asociar el vector \mathbf{n} .

La interacción (117.4) conduce al desdoblamiento del nivel de un nucleón con momento cinético orbital l en dos niveles con momentos cinéticos $j = l \pm \frac{1}{2}$. Dado que

$$\begin{aligned} \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} &= \frac{1}{2}l \text{ para } j = l + \frac{1}{2}, \\ &= -\frac{1}{2}(l+1) \text{ para } j = l - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (117.5)$$

(según la fórmula (31.2)), el valor de este desdoblamiento será

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{l-\frac{1}{2}} - E_{l+\frac{1}{2}} \\ &= \bar{f(r)}(l + \frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (117.6)$$

La experiencia prueba que el nivel con $j = l + \frac{1}{2}$ (vectores \mathbf{l} y \mathbf{s} paralelos) resulta ser más bajo que el nivel con $j = l - \frac{1}{2}$; esto significa que la función $f(r) > 0$.

El promedio de la función $f(r)$ en (117.6) se efectúa con relación a la parte radial de la función de onda del nucleón. Dado que $f(r)$ disminuye rápidamente al penetrar en el núcleo, la contribución principal a \bar{f} viene dada por la región cerca de la superficie de aquél. La cantidad $f(R)$ es inversamente proporcional al radio del núcleo R (el factor $1/R$, que aparece al pasar de (117.3) a (117.4)) y otro factor $1/R$ en \bar{f} resulta como contribución del volumen del núcleo que se encuentra en una capa cerca de su superficie. Al mismo tiempo, el valor del desdoblamiento (117.6) crece al aumentar l , y ello no solamente debido al factor $l + \frac{1}{2}$, sino también debido a que aumenta la probabilidad de encontrar el nucleón cerca de la superficie del núcleo.

El acoplamiento spin-órbita de un nucleón en el núcleo es relativamente débil comparado con su interacción con el campo autoconsistente. Al mismo tiempo resulta ser, en general, grande comparado con la energía de la interacción directa de dos nucleones en el núcleo, debido a que esta última decrece más rápidamente al aumentar el peso atómico.

Esa relación entre las energías de las diferentes interacciones conduce a que la clasificación de los niveles nucleares debe efectuarse según el tipo de acoplamiento- jj ⁽¹⁾: los momentos cinéticos orbitales y de spin de cada nucleón se componen para formar los momentos cinéticos totales $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, que resultan ser magnitudes determinadas dado que el acoplamiento entre \mathbf{l} y \mathbf{s} no se rompe por la interacción directa de las partículas entre sí. Los vectores \mathbf{j} de los nucleones individuales se combinan luego para formar el momento cinético total del núcleo \mathbf{J} (que con fre-

⁽¹⁾ Este hecho fue establecido, basándose en el análisis de datos experimentales, por M. GÖPPERT-MAYER (1949) y O. HAXEL, J. JENSEN y H. SUSS (1949).

cuencia se llama, simplemente, *spin nuclear*, como si el núcleo fuera una partícula elemental).

Debido a esto la clasificación de los niveles nucleares difiere esencialmente de la clasificación de los niveles atómicos: en una capa electrónica de un átomo el acoplamiento relativista spin-órbita es, en general, pequeño comparado con las interacciones eléctricas directas y las interacciones de intercambio, por lo cual la clasificación de los niveles se efectúa, de ordinario, de acuerdo con un acoplamiento del tipo *LS*.

El estado de cada nucleón en un núcleo se caracteriza por su momento cinético j y su paridad. Aunque cada uno de sus vectores \mathbf{l} y \mathbf{s} no se conserva por separado, el valor absoluto del momento cinético orbital del nucleón resulta, con todo, estar determinado. En efecto, el momento cinético j puede proceder bien de un estado con $l = j - \frac{1}{2}$, bien de un estado con $l = j + \frac{1}{2}$. Para un valor dado j (semientero) estos dos estados tienen diferente paridad, $(-1)^l$, y, por consiguiente, al dar j y la paridad queda determinado también el número cuántico l .

Los estados de los nucleones con iguales valores de l y j se suelen numerar (en orden creciente de la energía) por un «número cuántico principal» n que toma valores enteros a partir del valor 1 (¹). Los diferentes estados se designan por los símbolos $1s$, $1p$, $1p_{3/2}$, etc., donde el número delante de una letra es el número cuántico principal, las letras s , p , d , ... indican, como de ordinario, el valor de l , y el subíndice en cada letra, el valor de j . En un estado con valores dados de n , l y j pueden encontrarse simultáneamente no más de $2j+1$ neutrones y otros tantos protones.

Las características del estado de un núcleo en conjunto (para una configuración dada) se suelen representar en forma de un número, que da el valor de J , con un índice + o — que indica la paridad del estado (esta última se determina, en el modelo de capas, por el carácter par o impar de la suma algebraica de los valores l de todos los nucleones).

Como resultado del análisis de datos experimentales acerca de las propiedades de los núcleos, es posible establecer toda una serie de leyes relativas a la distribución de los niveles nucleares.

Se observa, ante todo, que la energía de los niveles de un nucleón crece al aumentar el momento cinético orbital l . Esta regla está ligada con el hecho de que, al aumentar l , crece la energía centrífuga de la partícula, con lo que disminuye su energía de enlace.

(¹) Lo que difiere del convenio que se adopta para los niveles electrónicos en un átomo, convenio según el cual el número n toma sus valores a partir de $l+1$.

Además, para un valor dado l , el nivel con $j = l + \frac{1}{2}$ (es decir, el que corresponde a vectores \mathbf{l} y \mathbf{s} paralelos) es más bajo que el nivel con $j = l - \frac{1}{2}$. Esta regla se señaló ya antes al tratar de las propiedades del acoplamiento spin-órbita del nucleón en el núcleo.

La siguiente regla se refiere al spin isotópico de los núcleos. Recordemos que la proyección T_ζ del spin isotópico queda ya determinada por el peso y el número atómicos del núcleo (véase (115.1)). Para un valor dado T_ζ , el valor absoluto del spin isotópico puede tomar valores cualesquiera que satisfagan la desigualdad $T > |T_\zeta|$. Al estado fundamental de un núcleo resulta corresponder precisamente el menor de estos valores admisibles del spin isotópico, es decir,

$$T_{\text{fun}} = |T_\zeta| = \frac{1}{2}(N - Z). \quad (117.7)$$

Esta regla se aplica, naturalmente, a núcleos no demasiado pesados, en los que el papel de la interacción coulombiana no es todavía muy importante, con lo que no se viola la conservación del spin isotópico, y está ligada con la propiedad de la interacción neutrón-protón en virtud de la cual en el sistema np el estado con spin isotópico $T = 0$ (estado de deuterón) tiene una energía de enlace mayor que el estado con $T = 1$ (véase la nota en la pág. 512).

Cabe también formular algunas reglas relativas a los spins de los estados fundamentales de los núcleos. Estas reglas determinan cómo se componen los momentos cinéticos \mathbf{j} de los nucleones individuales para formar el spin total del núcleo. En ellas se traduce la aparición de una tendencia de los protones y de los neutrones, que se encuentran en el núcleo en estados iguales, a «aparearse» (pares pp y nn) con momentos cinéticos opuestos entre sí (la energía de enlace de estos pares es del orden de 1-2 MeV).

Este fenómeno conduce, por ejemplo, a que si el núcleo contiene un número par de protones y de neutrones (núcleos «par-pares»), los momentos cinéticos de todos los nucleones se compensan dos a dos, de modo que el momento cinético total del núcleo se anula.

Si, en cambio, el núcleo contiene un número impar de neutrones o de protones, encontrándose todos los nucleones, por encima de las capas completas, en los mismos estados, el momento cinético total del núcleo coincide de ordinario con el momento cinético de un nucleón; todo ocurre como si después del «apareamiento» de todos los pares posibles de neutrones y protones, quedara tan sólo un nucleón con momento cinético no compensado (los momentos cinéticos totales de las capas completas son, por el contrario, iguales a cero automáticamente).

Finalmente, si tanto Z como N son impares, encontrándose como antes todos los nucleones exteriores a las capas completas en un mismo estado, de ordinario J

es igual al doble del momento cinético de un nucleón; todo ocurre como si, después de todos los apareamientos, quedaran un protón y un neutrón cuyos momentos cinéticos fueran paralelos entre sí, de tal manera que, en virtud de las propiedades de las fuerzas nucleares (véase la nota de la pág. 512), se aumente la energía de enlace respecto del caso en que sus momentos cinéticos son antiparalelos.

El estudio de la marcha concreta del proceso de formación de las capas en los núcleos exigiría un análisis detallado de los datos experimentales que se poseen, y escapa a los límites de este libro. Nos limitaremos aquí solamente a algunas indicaciones de carácter general.

Al estudiar las propiedades de los átomos vimos que, en ellos, los estados electrónicos se pueden descomponer en grupos tales que cuando se llena uno de estos grupos y se pasa al siguiente, la energía de enlace del electrón disminuye. Una situación análoga se da en los núcleos, distribuyéndose los estados nucleónicos formando los siguientes grupos (¹):

	nucleones	}
$1s_{1/2}$	2	
$1p_{3/2}, 1p_{1/2}$	6	
$1d_{5/2}, 1d_{3/2}, 2s_{1/2}, 1f_{7/2}$	20	
$2p_{3/2}, 1f_{5/2}, 2p_{1/2}, 1g_{9/2}$	22	
$2d_{5/2}, 1g_{7/2}, 1h_{11/2}, 2d_{3/2}, 3s_{1/2}$	32	
$2f_{7/2}, 1h_{9/2}, 2i_{13/2}, 2f_{5/2}, 3p_{3/2}, 3p_{1/2}$	44	

(117.8)

Para cada grupo se da el número total de puestos de protones o de neutrones. De acuerdo con este número, uno cualquiera de los grupos queda completo cuando el número total de protones Z o de neutrones N en el núcleo es igual a uno de los siguientes números:

2, 8, 28, 50, 82, 126.

Estos números se suelen calificar de *mágicos* (²).

Los diferentes estados en cada uno de los grupos (117.8) se han ordenado siguiendo más o menos el orden en que sucesivamente se ocupan en la serie de los núcleos. En realidad, sin embargo, en la marcha de este proceso se observan grandes

(¹) Los estados $1f^{7/2}$, con sus 8 puestos, se separan a veces formando con ellos un grupo aparte.

(²) Los llamados núcleos *doblemente mágicos*, en los cuales tanto Z como N son números mágicos, poseen una particular estabilidad (por ejemplo, ${}^4_2\text{He}^4$, ${}^{16}_8\text{O}^{16}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}^{208}$). Comparados con los núcleos vecinos, su afinidad para añadir un nucleón (el núcleo He^4 es completamente incapaz de capturar ni tan sólo uno) es de una pequeñez anómala, y sus primeros estados excitados se encuentran muy por encima de lo normal.

irregularidades. Además, hay que tener en cuenta que en los núcleos pesados las distancias entre los diferentes niveles pueden resultar ser comparables con la «energía de apareamiento»; en estas condiciones, el propio concepto de estados individuales de los componentes de un par pierde buena parte de su sentido.

He aquí algunas observaciones acerca del cálculo del momento magnético del núcleo en el modelo de capas. Al hablar de momento magnético de un núcleo nos referimos, naturalmente, al momento magnético promediado respecto del movimiento de las partículas en el mismo. Este momento magnético medio $\bar{\mu}$ está dirigido, evidentemente, a lo largo del spin \mathbf{J} del núcleo, cuya dirección es la única dirección privilegiada en él; por ello su operador es

$$\hat{\bar{\mu}} = \mu_0 g \hat{\mathbf{J}}, \quad (117.9)$$

donde μ_0 es el magnetón nuclear y g el factor giromagnético. El valor propio de la proyección de este momento $\bar{\mu}_z = \mu_0 g M_J$. De ordinario (cf. (110.2)) se entiende por momento magnético μ del núcleo simplemente el valor máximo de su proyección, es decir, $\mu = \mu_0 g J$; con esta notación:

$$\hat{\bar{\mu}} = \mu \hat{\mathbf{J}} / J. \quad (117.10)$$

El momento magnético del núcleo es el resultante de los momentos magnéticos de los nucleones que se encuentran fuera de las capas completas, ya que los momentos de los nucleones en estas últimas se compensan entre sí. Cada nucleón crea en el núcleo un momento magnético que se compone de dos partes: la de spin y (en el caso del protón) la orbital, es decir, se presenta como suma

$$g_s \hat{\mathbf{s}} + g_l \hat{\mathbf{l}}.$$

(Aquí y en lo que sigue prescindimos del factor μ_0 , suponiendo, como se hace de ordinario, que los momentos magnéticos se miden tomando como unidad el magnetón nuclear.) Los factores giromagnéticos de spin y orbital son: $g_l = 1$, $g_s = 5,586$ para el protón y $g_l = 0$, $g_s = -3,826$ para el neutrón.

Después de promediar respecto del movimiento del nucleón en el núcleo, su momento magnético resulta ser proporcional a \mathbf{j} ; escribiéndolo en la forma $g_j \hat{\mathbf{j}}$, tenemos:

$$\begin{aligned} g_j \hat{\mathbf{j}} &= g_s \hat{\mathbf{s}} + g_l \hat{\mathbf{l}} \\ &= \frac{1}{2}(g_l + g_s) \hat{\mathbf{j}} + \frac{1}{2}(g_l - g_s)(\hat{\mathbf{l}} - \hat{\mathbf{s}}). \end{aligned}$$

Multiplicando los dos miembros de esta igualdad por $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}$ y pasando a valores medios, se obtiene:

$$g_j j(j+1) = \frac{1}{2}(g_l + g_s)j(j+1) + \frac{1}{2}(g_l - g_s)[l(l+1) - s(s+1)],$$

y haciendo aquí $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$, encontramos:

$$g_j = g_l \pm \frac{g_s - g_l}{2l+1} \text{ para } j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (117.11)$$

Con los valores antes indicados de los factores giromagnéticos, esta fórmula da para el momento magnético del protón $\mu_p = g_j j$:

$$\begin{aligned} \mu_p &= \left(1 - \frac{2.29}{j+1}\right) j \text{ para } j = l - \frac{1}{2}, \\ \mu_p &= j + 2.29 \quad \text{para } j = l + \frac{1}{2}, \end{aligned} \quad (117.12)$$

y para el momento magnético del neutrón:

$$\begin{aligned} \mu_n &= \frac{1.91}{j+1} j \quad \text{para } j = l - \frac{1}{2}, \\ \mu_n &= -1.91 \quad \text{para } j = l + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (117.13)$$

Si fuera de las capas completas se tiene tan sólo un nucleón, las fórmulas (117.12) o (117.13) dan directamente el momento magnético del núcleo. Para dos nucleones, la composición de sus momentos magnéticos también se efectúa de manera elemental (véase problema 1). En el caso de un número mayor de nucleones, el promedio del momento magnético debe efectuarse mediante la función de onda del sistema, construida de acuerdo con las reglas a partir de las funciones de onda individuales de los nucleones. El dar la configuración nucleónica y el estado del núcleo como un todo, permite efectuar dicho promedio de manera unívoca en aquellos casos en los que a la configuración dada puede corresponder únicamente un estado del sistema con los valores dados de J y T (véase, por ejemplo, el problema 3); en caso contrario, el estado del núcleo es una «mezcla» de varios estados independientes (con valores iguales de J , T), y, en general, se desconocen los coeficientes de la combinación lineal que da la función de onda del núcleo.

Indicaremos, finalmente, que la existencia del acoplamiento spin-órbita de los nucleones en el núcleo determina la aparición de un momento magnético adicional (respecto al (117.9)) en los protones que se encuentran en él (M. GÖPPERT-MAYER, J. JENSEN, 1952). En efecto, cuando el operador de interacción depende explícitamente de la velocidad de la partícula, la transición al caso en que existe un campo exterior se realiza substituyendo el operador de impulso por otro operador, de acuerdo con $\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$. Efectuando esta sustitución en (117.3) y utilizando la expresión (110.6) para el potencial vector, encontramos que en el hamiltoniano del protón aparece un término adicional

$$\begin{aligned}\phi(r) \frac{e}{cm_p} \mathbf{n} \times \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{s}} &= f(r) \frac{e}{2c\hbar} \mathbf{r} \times (\mathcal{H} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \\ &= f(r) \frac{e}{2c\hbar} \mathbf{r} \times (\hat{\mathbf{s}} \times \mathbf{r}) \cdot \mathcal{H}.\end{aligned}$$

Este término equivale a la aparición de un momento magnético adicional cuyo operador es

$$\begin{aligned}\hat{\mu}_{\text{ad}} &= -\frac{e}{2c\hbar} f(r) \mathbf{r} \times (\hat{\mathbf{s}} \times \mathbf{r}) \\ &= -\frac{e}{2c\hbar} r^2 f(r) (\hat{\mathbf{s}} - (\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}).\end{aligned}\quad (117.14)$$

PROBLEMAS

1. Determinar el momento magnético de un sistema de dos nucleones (con momento cinético total $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$), expresándolo en función de los momentos magnéticos μ_1 y μ_2 de cada uno de los nucleones.

Solución. Análogamente a como se dedujo la fórmula (117.11), obtenemos:

$$\frac{\mu}{J} = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_1}{j_1} + \frac{\mu_2}{j_2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_1}{j_1} - \frac{\mu_2}{j_2} \right) \frac{(j_1 - j_2)(j_1 + j_2 + 1)}{J(J+1)}.$$

2. Hallar los estados posibles del sistema de tres nucleones con momento cinético $j = 3/2$ (e iguales números cuánticos principales).

Solución. Procederemos de manera análoga a como se hizo en el § 67 para hallar los estados posibles de un sistema de electrones equivalentes. Cada nucleón puede encontrarse en uno de ocho estados con los siguientes pares de valores de los números (m_j, τ_ζ):

$$(3/2, 1/2), (1/2, 1/2), (-1/2, 1/2), (-3/2, 1/2), \\ (3/2, -1/2), (1/2, -1/2), (-1/2, -1/2), (-3/2, -1/2).$$

Combinando estos estados en ternas distintas, encontramos los siguientes pares de valores (M_J, T_ζ) del sistema de tres nucleones:

$$(7/2, 1/2), 2(5/2, 1/2), (3/2, 3/2), 4(3/2, 1/2), (1/2, 3/2), 5(1/2, 1/2).$$

(el número delante de los paréntesis indica el número de estados correspondientes; no es necesario escribir los estados con valores negativos de M_J, T_ζ). A ellos corresponden estados del sistema con los siguientes valores de los números (J, T):

$$(7/2, 1/2), (5/2, 1/2), (3/2, 3/2), (3/2, 1/2), (1/2, 1/2).$$

3. Determinar el momento magnético del estado fundamental de una configuración de dos neutrones y un protón en los estados $p_{3/2}$ (con iguales valores n) teniendo en cuenta la invariancia isotópica (1).

Solución. El estado fundamental de esta configuración tiene el valor $J = 3/2$, y en virtud de la regla indicada en el texto su spin isotópico toma el menor de los valores posibles, $T = T_\zeta = \frac{1}{2}$.

(1) Una tal configuración la presenta (por encima de la capa completa $(1s_{1/2})^2$) el núcleo Li⁷.

Determinemos la función de onda del sistema que corresponde al mayor valor posible $M_J = 3/2$. Este valor M_J se puede obtener (teniendo en cuenta las condiciones que impone el principio de PAULI para dos nucleones idénticos) mediante las siguientes ternas de valores m_j para los nucleones p, n, n , respectivamente:

$$(3/2, 3/2, -3/2), (3/2, 1/2, -1/2), (1/2, 3/2, -1/2), (-1/2, 3/2, 1/2).$$

Por ello la función de onda buscada $\psi_{TT\zeta}^{JM}$ es una combinación lineal de la forma

$$\begin{aligned}\Psi_{1/2,1/2}^{3/2,3/2} = & a[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{-3/2}] + b[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}] + \\ & + c[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}] + d[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{1/2}\psi_{1/2}^{-1/2}],\end{aligned}\quad (1)$$

donde [...] significa el producto antisimétrico normalizado (es decir, un determinante de la forma (61.2)) de las funciones de onda individuales $\psi_{\tau\zeta}^{mj}$ de los nucleones.

La función (1) debe anularse al aplicarle los operadores

$$\hat{T}_- = \sum_{i=1}^3 \tau^{(i)} \quad \text{y} \quad \hat{J}_+ = \sum_{i=1}^3 \hat{j}_+^{(i)};$$

(cf. el problema del § 67). Los operadores $\hat{\tau}^{(i)}$ transforman la función de protón del i -ésimo nucleón en una función de neutrón (y reducen a cero una función de neutrón). Es fácil ver, por ello, que el operador \hat{T}_- reduce el primer término de (1) a un determinante con dos filas iguales, es decir, a cero, y los determinantes de los tres términos restantes pasan a ser iguales; obtenemos, por lo tanto, la condición

$$b + c + d = 0.$$

Además, para el nucleón individual con momento cinético $j = 3/2$ y diferentes valores m_j , tenemos (según (27.12)):

$$\hat{j}_+\psi^{3/2} = 0, \quad \hat{j}_+\psi^{1/2} = \sqrt{3}\psi^{3/2}, \quad \hat{j}_+\psi^{-1/2} = 2\psi^{1/2}, \quad \hat{j}_+\psi^{-3/2} = \sqrt{3}\psi^{-1/2}.$$

A partir de aquí se encuentra fácilmente que al aplicar el operador J_+ a la función (1) se obtiene:

$$\begin{aligned}\hat{J}_+\Psi_{1/2,1/2}^{3/2,3/2} = & \sqrt{3}(a+b-c)[\psi_{1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{-1/2}^{-1/2}] + \\ & + 2(c-d)[\psi_{-1/2}^{3/2}\psi_{1/2}^{1/2}\psi_{-1/2}^{1/2}];\end{aligned}$$

(el cambio de signo de algunos términos se debe a la permutación de filas del determinante). La condición de que esta expresión sea igual a cero nos da

$$a + b - c = 0, \quad c - d = 0.$$

Junto con la condición de normalización de la función (1), las relaciones obtenidas conducen a

$$a = 3/\sqrt{15}, \quad b = -2/\sqrt{15}, \quad c = d = 1/\sqrt{15}.$$

Teniendo en cuenta que el valor medio de la proyección del momento magnético del proton (o del neutrón) en un estado con valor dado de m_j es $\mu_p m_j/j$ (o $\mu_n m_j/j$), encontramos que el valor medio del momento del sistema, calculado mediante la función de onda (1), es igual a

$$\begin{aligned}\mu = \bar{\mu}_z &= \frac{9}{15}\mu_p + \frac{4}{15}\mu_p + \frac{1}{15}(\frac{1}{3}\mu_p + \frac{2}{3}\mu_n) + \\ &+ \frac{1}{15}(-\frac{1}{3}\mu_p + \frac{4}{3}\mu_n) = \frac{1}{15}(13\mu_p + 2\mu_n).\end{aligned}$$

Según las fórmulas (117.12), (117.13), vemos que para el nucleón en un estado $p_{3/2}$ es $\mu_n = -1,91$, $\mu_p = 3,79$. En definitiva, pues, $\mu = 3,03$.

4. Determinar el momento magnético de un núcleo en el que todos los nucleones situados fuera de las capas completas se encuentran en estados idénticos, siendo iguales los números de protones y de neutrones.

Solución. Dado que para $N = Z$ la proyección del spin isotópico es $T_z = 0$, solamente la parte escalar isotópica del operador

$$\hat{\mu} = \sum_n g_n \hat{\mathbf{j}}_n + \sum_p g_p \hat{\mathbf{j}}_p;$$

posee elementos de matriz diagonales (véase el final del § 115). Separando esta parte de acuerdo con la fórmula (115.5), encontramos que es igual a

$$\frac{1}{2}(g_n + g_p) \sum_{n,p} \hat{\mathbf{j}} = \frac{1}{2}(g_n + g_p) \hat{\mathbf{j}}.$$

Por consiguiente, el momento magnético medio total del núcleo es igual a $\frac{1}{2}(g_n + g_p)J$.

5. Calcular el momento magnético adicional de un nucleón con momento cinético j expresando aquél en función del valor del desdoblamiento spin-órbita (117.6) (M. GÖPPERT-MAYER, J. JENSEN, 1952).

Solución. El promedio de la parte angular del operador (117.14) (la expresión entre corchetes en (117.14); la designaremos por σ) se efectúa mediante la fórmula obtenida en el problema 2, § 29, y da:

$$\begin{aligned}\hat{\sigma} &\equiv \overline{\hat{\mathbf{s}} - (\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}}} \\ &= \frac{2}{3}\hat{\mathbf{s}} - \frac{(\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}})\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{l}}(\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}}) - \frac{2}{3}l(l+1)\hat{\mathbf{s}}}{(2l-1)(2l+3)}.\end{aligned}\quad (2)$$

Por otra parte, después del promedio total respecto del movimiento del nucleón, el valor medio de σ puede estar dirigido únicamente a lo largo de \mathbf{j} , es decir, $\hat{\sigma} = a\hat{\mathbf{j}}$; de aquí se sigue $a = \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{j}} / j^2$.

Proyectando el vector (2) sobre \mathbf{j} (teniendo en cuenta al hacerlo que el operador $\hat{\mathbf{j}}$ commuta con $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$), y pasando a los valores propios de las magnitudes $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$, \mathbf{l}^2 , etc., obtenemos, después de un cálculo fácil, la siguiente expresión para el momento magnético adicional del nucleón (tomando como unidad el magnéton nuclear):

$$\mu_{ad} = \mp \overline{f(r)} \frac{m_p R^2}{\hbar^2} \frac{2j+1}{2(j+1)} \quad \text{para } j = l \pm \frac{1}{2}, \quad (3)$$

(m_p es la masa del nucleón, R es el radio del núcleo; al promediar $r^2 f$, el factor r^2 lo substituimos por R^2 , teniendo en cuenta la rápida disminución de $f(r)$ cuando disminuye r). El valor medio \bar{f} en (3) se puede expresar en función del desdoblamiento spin-órbita de acuerdo con (117.6).

§ 118. Núcleos no esféricos

Un sistema de partículas que se mueven en un campo central no puede tener un espectro energético de rotación; en mecánica cuántica, el concepto de rotación carece en absoluto de sentido para un tal sistema. Esto vale también para el modelo de capas del núcleo con un campo central autoconsistente que hemos estudiado en el párrafo anterior.

La descomposición de la energía del sistema en una parte « interna » y otra de « rotación » no tiene, en general, un sentido riguroso en mecánica cuántica. Tan sólo es posible y puede tener un carácter aproximado en aquellos casos en que, por unas u otras causas físicas, constituye una buena aproximación el considerar el sistema como un conjunto de partículas que se mueven en un campo dado que no posee simetría esférica. La estructura de rotación de los niveles aparece entonces como resultado de tener en cuenta la posibilidad de rotación de dicho campo respecto de un sistema de coordenadas fijo. Un caso de este tipo se consideró, por ejemplo, en las moléculas, cuyos términos electrónicos se pueden determinar como niveles de energía de un sistema de electrones que se mueven en el campo dado de los núcleos en reposo.

Indica la experiencia que la mayor parte de los núcleos no poseen, de hecho, una estructura de rotación. Esto significa que una buena aproximación para ellos es el campo central autoconsistente, es decir, los núcleos presentan (salvo fluctuaciones cuánticas) una forma esférica.

Sin embargo, existe también una categoría de núcleos que poseen un espectro energético del tipo de rotación (a ella corresponden núcleos cuyos pesos atómicos se encuentran en los intervalos $150 < A < 190$ y $A > 220$). Esta propiedad suya significa que la aproximación del campo autoconsistente central es del todo inadecuada para ellos. El campo autoconsistente para estos núcleos debe buscarse, en principio, sin hacer ninguna hipótesis previa acerca del carácter de su simetría, a fin de que la forma del núcleo quede también determinada por la propia condición de autoconsistencia. La experiencia muestra que el modelo correcto para los núcleos de esta categoría resulta ser un campo autoconsistente que posee un eje de simetría y un plano de simetría perpendicular a este eje (es decir, un campo cuya simetría es la de un elipsoide de revolución)⁽¹⁾. El modelo de núcleos no esféricos ha sido

(1) Al parecer, actualmente es todavía imposible llegar a conclusiones del todo seguras acerca de la existencia de núcleos no axiles, cuya simetría es la de un elipsoide de tres ejes (un modelo de tales núcleos ha sido desarrollado por A. S. DAVYDOV).

particularmente desarrollado en los trabajos de O. BOHR y B. MOTTELSON (1952, 1953).

Hay que subrayar que se trata aquí de dos categorías de núcleos cualitativamente distintas. Esto se advierte, en particular, en que los núcleos o son esféricos, o son no esféricos, pero con un grado de «no esfericidad» en modo alguno pequeño. Entre estas dos categorías no existe una transición gradual.

La aparición de la no esfericidad se ve favorecida por la existencia en el núcleo de capas no completas; según parece, también el apareamiento de los nucleones representa un papel fundamental en dicho fenómeno. Por el contrario, el que las capas estén completas favorece el carácter esférico del núcleo. Es característico en este sentido el núcleo doblemente mágico $^{82}\text{Pb}^{208}$; debido a que su configuración nucleónica se manifiesta fuertemente como cerrada, este núcleo (como también los núcleos vecinos del mismo) es esférico, lo que se traduce en una anomalía en la serie de núcleos pesados no esféricos.

Los niveles de energía de un núcleo no esférico son suma de dos partes: de los niveles del núcleo «inmóvil» y de la energía de su rotación como un todo. En estas sumas los intervalos de la estructura de rotación de los niveles son pequeños comparados con las distancias entre los niveles del núcleo «inmóvil».

La clasificación de los niveles de un núcleo no esférico es análoga, en muchos aspectos, a la clasificación de los niveles de una molécula diatómica (compuesta de átomos idénticos), dado que la simetría del campo en el que se mueven las partículas (nucleones o electrones) es la misma en ambos casos. Podemos por ello utilizar, sin más, los resultados obtenidos en el capítulo XI.

Consideremos primero la clasificación de los estados del «núcleo inmóvil». En un campo con simetría axial, se conserva solamente la proyección del momento cinético sobre el eje de simetría. Por lo tanto, cada estado del núcleo se caracteriza, ante todo, por el valor Ω de la proyección de su momento cinético total (⁽¹⁾), proyección que puede tener tanto valores enteros, como semienteros. Según sea el comportamiento de la función de onda respecto del cambio de signo de todas las coordenadas de los nucleones (referidas al centro del núcleo), los niveles se dividen en pares (g) e impares (u).

Además, para $\Omega = 0$ se distingue también entre estados positivos y negativos, según sea el comportamiento de la función de onda en las reflexiones en un plano

(¹) Por definición es $\Omega \geq 0$ (de manera análoga al carácter positivo del número cuántico Λ en las moléculas diatómicas). Obsérvese que los valores negativos del número Ω en el caso de las moléculas diatómicas podían aparecer tan sólo debido a que Ω se definía como igual a la suma $\Lambda + \Sigma$, donde Σ podía ser tanto positivo como negativo (según sean los sentidos relativos del momento orbital y del spin).

que pase por el eje del núcleo (véase § 78).

Los estados fundamentales de los núcleos no esféricos par-pares son estados 0_g^+ (el número indica el valor de Ω), que corresponden a momento cinético nulo y a la más elevada simetría de la función de onda; esta circunstancia resulta del apareamiento de todos los neutrones y de todos los protones dos a dos. Si, en cambio, un núcleo contiene un número impar de protones o de neutrones, se puede considerar en él el estado del nucleón «impar» en el campo autoconsistente del núcleo «residual» par-par. El valor Ω se determina en tal caso por la proyección ω del momento cinético de dicho nucleón. Análogamente, en un núcleo impar-impar, el valor Ω se forma a partir de las proyecciones de los momentos cinéticos del neutrón impar y del protón impar ($\Omega = |\omega_p - \omega_n|$).

Hay que subrayar, al mismo tiempo, que es imposible hablar de valores determinados de las proyecciones del momento cinético orbital y del spin del nucleón. Ello se debe a que, aunque el acoplamiento spin-órbita del nucleón es débil comparado con la energía de su interacción con el campo autoconsistente del núcleo residual, dicho acoplamiento, en general, no es pequeño respecto de las distancias entre los niveles energéticos vecinos del nucleón en dicho campo. Pero es precisamente esta última condición la que debería cumplirse para que fuera aplicable la teoría de perturbaciones que permitiría considerar, a su vez, con buena aproximación el momento cinético orbital y el spin del nucleón, por separado⁽¹⁾.

Pasemos ahora a la estructura de rotación de un núcleo no esférico. Los intervalos de esta estructura son pequeños comparados con la interacción spin-órbita de los nucleones en el núcleo; esta situación corresponde al caso *a* de la teoría de las moléculas diatómicas (§ 83).

Claro está, el momento cinético total del núcleo en rotación, J , se conserva. Para Ω , dado, su valor absoluto J toma valores a partir de Ω :

$$J = \Omega, \Omega+1, \Omega+2, \dots ; \quad (118.1)$$

(véase (83.2)). Una limitación adicional a los valores posibles de J se presenta para los núcleos con $\Omega = 0$: en los estados 0_g^+ y 0_u^- el número J toma solamente valores pares, y en los estados 0_g^- y 0_u^+ , valores impares (véase § 86). En particular, en los niveles de rotación del término fundamental de los núcleos par-pares (0_g^+) el número J toma los valores 0, 2, 4, ...

La energía de rotación de un núcleo viene determinada por la fórmula

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad (118.2)$$

⁽¹⁾ En los núcleos esféricos esto resultaba posible, a pesar de todo, como consecuencia de la aplicabilidad simultánea de la conservación de la paridad y del momento cinético.

donde I es el momento de inercia del núcleo (respecto de un eje perpendicular a su eje de simetría); esta fórmula corresponde a la expresión análoga en la teoría de las moléculas diatómicas (el término que depende de J en (83.6)). El nivel más bajo corresponde al más pequeño valor posible de J , es decir, a $J = \Omega$.

En virtud de (118.2), la estructura de rotación de los niveles se caracteriza por determinadas reglas de intervalos, reglas que no dependen (para Ω dado) de las demás características del nivel. Así, las componentes de la estructura de rotación del término fundamental de un núcleo par-par (con $J = 2, 4, 6, 8, \dots$) se encuentran a distancias del nivel más profundo ($J = 0$) que están en las razones $1 : 3, 3 : 7 : 12 \dots$

La fórmula (118.2), sin embargo, es insuficiente para los estados con $\Omega = \frac{1}{2}$, que pueden presentarse en el caso de núcleos con un número impar de nucleones. En este caso aparece una contribución a la energía comparable con (118.2) debida a la interacción del nucleón impar con el campo centrífugo del núcleo en rotación. Su dependencia respecto de J se puede hallar de la siguiente manera.

Como es sabido por la mecánica ⁽¹⁾, la energía de una partícula en un sistema de coordenadas en rotación contiene un término adicional que es igual al producto de la velocidad angular de rotación por el momento del impulso de la partícula. El término correspondiente en el hamiltoniano de un núcleo se puede representar en la forma $2b\mathbf{K}\cdot\hat{\mathbf{r}}$, donde b es una constante, \mathbf{K} es el momento de rotación del núcleo «residual» (el núcleo sin el último nucleón), y σ es el momento cinético del nucleón. Hay que considerar aquí este último en un sentido puramente formal (en realidad, el vector momento cinético del nucleón no existe en el campo axial del núcleo), como un operador análogo al operador de spin $\frac{1}{2}$ que permite las transiciones entre estados con valores de la proyección del momento $\pm \frac{1}{2}$ — en correspondencia con el valor $\Omega = \frac{1}{2}$ ⁽²⁾. Dado que únicamente nos interesa la dependencia de la energía del núcleo con relación a J , en vez de $2b\mathbf{K}\cdot\hat{\mathbf{r}}$ podemos considerar el operador $2b\mathbf{J}\cdot\hat{\mathbf{r}}$, — su diferencia es, simplemente, una constante aditiva que no depende de J (dado que $\mathbf{J} = \mathbf{K} + \sigma$). Los valores propios de este operador son:

$$2b\mathbf{J}\cdot\sigma = b[J(J+1) - K(K+1) + \frac{3}{4}].$$

Restando de aquí, por comodidad, la constante $b/2$, encontramos que esta cantidad es igual a $\pm b(J+\frac{1}{2})$ para $J = K \pm \frac{1}{2}$.

⁽¹⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, § 39.

⁽²⁾ La propiedad específica del caso $\Omega = \frac{1}{2}$ radica precisamente en la existencia de elementos de matriz de la energía de perturbación para transiciones entre estados que difieren tan sólo en el signo de la proyección del momento cinético y que corresponden, por consiguiente, a un mismo valor de la energía. Esto conduce a un corrimiento de la energía que se manifiesta ya en el primer orden de aproximación de la teoría de perturbaciones.

El fenómeno considerado es análogo a la duplicación Λ de los niveles de una molécula diatómica con $\Omega = \frac{1}{2}$ (§ 88).

Esta expresión se puede escribir en la forma $(-1)^{J-\frac{1}{2}} b(J+\frac{1}{2})$ si se tiene en cuenta que el momento cinético K del «residuo» (que es un núcleo par-par) es un número par. De esta manera obtenemos finalmente la siguiente expresión para la energía de rotación de un núcleo con $\Omega = \frac{1}{2}$:

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + (-1)^{J-1/2} b(J+\frac{1}{2}) \quad (118.3)$$

(A. BOHR, B. MOTTELSON, 1953). Obsérvese que si la constante b es positiva y suficientemente grande, el nivel con $J = \frac{3}{2}$ puede resultar más bajo que el nivel con $J = \frac{1}{2}$, es decir, puede quedar violado el orden normal de los niveles de rotación, orden en el que el nivel más bajo corresponde al menor valor posible de J .

El momento de inercia de un núcleo no esférico no se puede calcular como momento de inercia de un sólido de forma dada. Un cálculo de este tipo sólo sería posible si se pudiera considerar que los nucleones, que se mueven en el campo autoconsistente del núcleo, no interactúan entre sí directamente. En realidad, sin embargo, el fenómeno del apareamiento conduce a que el momento de inercia disminuya (unas cuantas veces) respecto del valor que le correspondería si se tratara de un cuerpo sólido.

El momento magnético μ de un núcleo no esférico es la resultante del momento magnético del núcleo «inmóvil» y del momento vinculado a la rotación del núcleo. El primero (después de promediar respecto del movimiento de los nucleones en el núcleo) está dirigido a lo largo del eje del núcleo; designando el valor de este momento por μ' y el vector unitario correspondiente al eje del núcleo por \mathbf{n} , escribiremos dicho momento en la forma $\mu' \mathbf{n}$. En cambio, el momento magnético debido a la rotación está dirigido (después de efectuar el mismo promedio) a lo largo del vector $\mathbf{J} - \Omega \mathbf{n}$, es decir, del momento cinético total del núcleo después de restarle el momento de los nucleones en el «núcleo inmóvil»⁽¹⁾. De esta manera,

$$\mu = \mu' \mathbf{n} + g_r (\mathbf{J} - \Omega \mathbf{n}). \quad (118.4)$$

Aquí g_r es el factor giromagnético de rotación del núcleo. Dado que, en la rotación, sólo contribuyen al momento magnético los protones, se tiene

$$g_r = I_p / (I_p + I_n), \quad (118.5)$$

donde I_n e I_p son las partes del momento de inercia del núcleo debidas a los neutrones y a los protones (para un sistema constituido únicamente por protones, debería ser, simplemente, $g_r = 1$). La razón (118.5) no coincide, en general, con la razón Z/A del número de protones al peso total del núcleo.

⁽¹⁾ Esta notación se puede aplicar solamente para $\Omega \neq \frac{1}{2}$ (véase el problema 2).

Después de promediar respecto de la rotación del núcleo, el momento magnético está dirigido en el sentido del vector \mathbf{J} , que se conserva:

$$\hat{\mu} = \mu \hat{\mathbf{J}} / J = (\mu' - \Omega g_r) \hat{\mathbf{n}} + g_r \hat{\mathbf{J}}.$$

Como de ordinario, multiplicaremos ambos miembros de esta igualdad por $\hat{\mathbf{J}}$ y pasaremos a valores propios. En el estado fundamental del núcleo es $\Omega = J$ y obtenemos el resultado:

$$\mu = (\mu' + g_r) J / (J+1). \quad (118.6)$$

PROBLEMAS

1. Expresar el momento cuadripolar Q de un núcleo en rotación en función del momento cuadripolar Q_0 respecto de ejes ligados al núcleo (A. BOHR, 1951).

Solución. El operador del tensor momento cuadripolar del núcleo en rotación se expresa en función de Q_0 mediante la fórmula

$$Q_{ik} = \frac{3}{2} Q_0 (n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik});$$

es este un tensor simétrico de traza nula formado a partir de las componentes del vector unitario \mathbf{n} asociado al eje del núcleo, siendo además $Q_{zz} = Q_0$. El promedio respecto del estado de rotación del núcleo se efectúa de manera análoga a como se procedió al resolver el problema (2) del § 29 (con la sola diferencia de que $n_i J_i = \Omega$, y no igual a cero) y conduce a una expresión de la forma (75.2) con

$$Q = Q_0 \frac{3\Omega^2 - J(J+1)}{(2J+3)(J+1)}.$$

Para el estado fundamental del núcleo con $\Omega = J$ obtenemos:

$$Q = Q_0 \frac{(2J-1)J}{(2J+3)(J+1)}.$$

Cuando crece J , la razón Q/Q_0 tiende a 1, pero de manera bastante lenta.

2. Determinar el momento magnético en el estado fundamental de un núcleo con $\Omega = \frac{1}{2}$.

Solución. En este caso, el operador del momento magnético se puede escribir en función del operador σ introducido en el texto en la forma:

$$\hat{\mu} = 2\mu' \hat{\sigma} + g_r \hat{\mathbf{K}}, \quad \hat{\mathbf{K}} = \hat{\mathbf{J}} - \hat{\sigma}.$$

El cálculo que sigue es análogo al efectuado en el texto. Si al nivel fundamental del núcleo corresponde el valor $J = \frac{1}{2}$ (siendo $K = J - \frac{1}{2} = 0$), se obtiene $\mu = \mu'$. Si, en cambio, en el estado fundamental es $J = 3/2$ (con lo que $K = J + \frac{1}{2} = 2$) será $\mu = \frac{9}{5} g_r - \frac{3}{5} \mu'$.

3. Determinar las energías de los primeros niveles de la estructura de rotación del estado fundamental de un núcleo par-par cuya simetría es la de un elipsoide de tres ejes.

Solución. Al estado fundamental de un núcleo par-par corresponde la función de onda más simétrica del núcleo «inmóvil», es decir, una función cuya simetría corresponde a la representación A del grupo D_2 . Se tienen por ello en total $J/2+1$ (para J par) o $(J-1)/2$ (para J impar) niveles diferentes para un valor dado de J . Para $J = 2$ dichos niveles vienen dados por la fórmula (7) obtenida en los problemas del § 103, y para $J = 3$, por la fórmula (8).

§ 119. El corrimiento isotópico

Las propiedades específicas de un núcleo (masa finita, dimensiones, spin), que lo distinguen del centro puntual inmóvil de un campo coulombiano, son causa de una cierta influencia sobre los niveles de energía electrónicos de un átomo.

Uno de estos efectos es el llamado *corrimiento isotópico* de los niveles — el cambio de la energía de un nivel al pasar de un isótopo de un elemento dado a otro. De hecho, claro está, interesa no el corrimiento de la energía de un nivel tan sólo, sino la variación de la diferencia entre dos niveles, diferencia que se observa en forma de raya espectral. Por esta razón, hay que considerar de hecho no la energía de toda la envoltura electrónica del átomo en conjunto, sino solamente aquella porción de la misma que está ligada con el electrón que toma parte en la transición espectral de que se trate.

En los átomos ligeros, la fuente principal del corrimiento isotópico es el efecto debido al valor finito de la masa del núcleo. El tener en cuenta el movimiento de éste conduce a la aparición en el hamiltoniano del término

$$\frac{1}{2M} \left(\sum_i \hat{\mathbf{p}}_i \right)^2$$

donde M es la masa del núcleo y \mathbf{p}_i los impulsos de los electrones ⁽¹⁾. Por consiguiente, el corrimiento isotópico ligado con este efecto se encuentra como valor medio

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right) \overline{\left(\sum_i \mathbf{p}_i \right)^2}, \quad (119.1)$$

calculado respecto de la función de onda del estado dado del átomo (M_1, M_2 son las masas de los núcleos de los isótopos).

⁽¹⁾ En el sistema del centro de masas del átomo, la suma de los impulsos del núcleo y de los electrones es igual a cero: $\mathbf{p}_{nuc} + \sum \mathbf{p}_i = 0$. Por lo tanto, su energía cinética total será

$$\frac{\mathbf{p}_{nuc}^2}{2M} + \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2M} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \right)^2 + \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2.$$

En los átomos pesados, la contribución principal al corrimiento isotópico resulta de la extensión del núcleo. Este efecto se observa prácticamente tan sólo para el nivel de un electrón exterior que se encuentre en un estado s , ya que la función de onda de un estado de este tipo (en contraposición a las funciones de onda de los estados con $l \neq 0$) no se anula para $r \rightarrow 0$ y, por ello, la probabilidad de encontrar un electrón en el «volumen del núcleo» es relativamente grande. Calculemos el corrimiento isotópico para este caso (¹).

Sea $\phi(r)$ el potencial electrostático verdadero del campo del núcleo, potencial que difiere del potencial coulombiano Ze/r del campo de una carga puntual Ze . El cambio de la energía del electrón respecto de su valor en el campo puramente coulombiano Ze/r viene dado por

$$\Delta E = -e \int (\phi - Ze/r) \psi^2(r) dV, \quad (119.2)$$

donde $\psi(r)$ es la función de onda del electrón (en un estado s esta función presenta simetría esférica y es real). Aunque la integración se extiende aquí formalmente a todo el espacio, la diferencia $\phi - Ze/r$ que aparece en el integrando es de hecho no nula tan sólo dentro del volumen del núcleo. Por otra parte, la función de onda de un estado s tiende a un límite constante para $r \rightarrow 0$ (véase § 32), alcanzándose este valor prácticamente ya en el límite del núcleo. Por consiguiente, podemos sacar ψ^2 fuera del signo de integración, substituyendo $\psi(r)$ por su valor para $r = 0$ calculado para el campo coulombiano de una carga puntual.

Para seguir reduciendo la integral utilizaremos la identidad $\Delta r^2 = 6$ y escribiremos (119.2) en la forma

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\frac{1}{6} e \psi^2(0) \int (\phi - Ze/r) \Delta r^2 dV \\ &= -\frac{1}{6} e \psi^2(0) \int r^2 \Delta (\phi - Ze/r) dV; \end{aligned}$$

(al transformar la integral de volumen se ha tenido en cuenta que la integral, extendida a una superficie situada en el infinito, que entonces aparece es igual a cero). Pero $\Delta(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$ y $r^2\delta(\mathbf{r}) = 0$ para todo r . Por otra parte, según la ecuación de Poisson, $\Delta\phi = -4\pi\varrho$, donde, en el presente caso, ϱ es la densidad de distribución de carga eléctrica en el núcleo. Obtenemos así en definitiva:

$$\Delta E = \frac{2}{3}\pi\psi^2(0)Ze^2\overline{r^2}, \quad (119.3)$$

(¹) El cálculo que se presenta a continuación, y en el que no se tienen en cuenta los efectos relativistas sobre el movimiento del electrón cerca del núcleo, es correcto, como se puede demostrar, si se cumple la condición $Ze^2/\hbar c \ll 1$.

donde

$$\overline{r^2} = (1/Ze) \int \rho r^2 dV$$

es el radio cuadrático medio del núcleo con relación a los protones (para una distribución homogénea de protones en el núcleo, sería $\overline{r^2} = 3R^2/5$, donde R es el radio geométrico del mismo). El corrimiento isotópico de un nivel viene determinado por la diferencia de las expresiones (119.3) para los dos isótopos.

En el § 71 se estimó el valor de la cantidad $\psi(0)$ y se probó que depende del número atómico como $1/Z$ (supuesto Z grande). Por ello, la magnitud del desdoblamiento (119.3) resulta proporcional a Z^2 .

§ 120. Estructura hiperfina de los niveles atómicos

Otro efecto atómico debido a las propiedades específicas del núcleo es el desdoblamiento de los niveles atómicos de energía que resulta de la interacción de los electrones con el spin del núcleo — la llamada *estructura hiperfina* de los niveles. Dado que dicha interacción es débil, los intervalos de esta estructura son muy pequeños, en particular respecto de los intervalos de estructura fina. Por ello, la estructura hiperfina debe considerarse para cada una de las componentes de estructura fina por separado.

Designaremos en este párrafo el spin del núcleo (de acuerdo con lo que se suele hacer en la espectroscopia atómica) por i , conservando el símbolo J para el momento cinético total de las capas electrónicas del átomo. El momento cinético total del átomo (incluido el nuclear) lo representaremos por $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$. Cada componente de estructura hiperfina se caracteriza por un valor determinado del módulo de este momento. De acuerdo con las reglas generales de composición de momentos, el número cuántico F toma los valores

$$F = J+i, J+i-1, \dots, |J-i|, \quad (120.1)$$

de modo que cada nivel, con un valor dado de J , se desdobra en total en $2i+1$ (si $i < J$) o $2J+1$ (si $i > J$) componentes.

Dado que las distancias medias r de los electrones en el átomo son grandes comparadas con el radio R del núcleo, el papel principal en el desdoblamiento hiperfino lo representa la interacción de los electrones con los momentos multipolares del núcleo de órdenes más bajos. Estos son el momento dipolar magnético y el momento cuadripolar eléctrico (el momento dipolar medio es igual a cero, véase § 75).

El orden de magnitud del momento magnético del núcleo $\mu_{\text{nuc}} \sim eRv_{\text{nuc}}/c$,

donde v_{nuc} son las velocidades de los nucleones en el mismo. Su energía de interacción con el momento magnético de un electrón ($\mu_{\text{el}} \sim eh/mc$) es del orden de magnitud de

$$\frac{\mu_{\text{nuc}}\mu_{\text{el}}}{r^3} \sim \frac{e^2\hbar}{mc^2} \frac{Rv_{\text{nuc}}}{r^3}. \quad (120.2)$$

El momento cuadripolar del núcleo es $Q \sim eR^2$; la energía de interacción del campo creado por él con la carga del electrón es del orden de

$$eQ/r^3 \sim e^2R^2/r^3. \quad (120.3)$$

Comparando (120.2) y (120.3), vemos que la interacción magnética (y, por ello, también el desdoblamiento de los niveles provocado por la misma) es $(v_{\text{nuc}}/c)(\hbar/mcR) \sim 15$ veces mayor que la interacción cuadripolar; aunque la razón v_{nuc}/c es relativamente pequeña, en cambio la razón \hbar/mcR es grande.

El operador de interacción magnética de los electrones con el núcleo tiene la forma

$$\hat{V}_{iJ} = \mathbf{a}_i \cdot \hat{\mathbf{J}} \quad (120.4)$$

(análogamente a la interacción spin-órbita de los electrones (72.4)). La dependencia, respecto de F , del desdoblamiento de los niveles determinado por la misma viene dada, por consiguiente, por la expresión

$$\frac{1}{2}aF(F+1); \quad (120.5)$$

(cf. (72.5)).

El operador de interacción cuadripolar de los electrones con el núcleo se forma a partir del operador \hat{Q}_{ik} del tensor momento cuadripolar del núcleo y de las componentes del vector $\hat{\mathbf{J}}$ del momento cinético de los electrones. Dicho operador es proporcional al escalar $\hat{Q}_{ik}\hat{J}_i\hat{J}_k$ formado con estos operadores, es decir, tiene la forma

$$b[i_i i_k + i_k i_i - \frac{2}{3}(i+1)\delta_{ik}]\hat{J}_i\hat{J}_k; \quad (120.6)$$

se ha tenido en cuenta aquí que Q_{ik} se expresa en función del operador de spin del núcleo por una fórmula del tipo (75.2). Calculando los valores propios del operador (102.6) (de manera por completo análoga a como se efectuaron los cálculos del problema 1, § 84), encontramos que el desdoblamiento hiperfino cuadripolar de los niveles depende del número cuántico F de acuerdo con la expresión:

$$\frac{1}{2}bF^2(F+1)^2 + \frac{1}{2}bF(F+1)[1 - 2J(J+1) - 2i(i+1)]. \quad (120.7)$$

El efecto del desdoblamiento hiperfino magnético se observa sobre todo para los niveles ligados a un electrón exterior que se encuentra en un estado s , ya que entonces es relativamente grande la probabilidad de encontrar el electrón cerca del

núcleo.

Calculemos el desdoblamiento hiperfino para un átomo que contiene un electrón s exterior (E. FERMI, 1930). Este electrón se representa por una función de onda $\psi(r)$ que posee simetría esférica y corresponde a su movimiento en el campo auto-consistente de los restantes electrones y del núcleo ⁽¹⁾.

El operador de interacción del electrón con el núcleo lo identificaremos con el operador energía, $-\hat{\mu}_e \hat{\mathcal{H}}$, del momento magnético del núcleo $\hat{\mu} = \mu_0 i / c$ en el campo magnético $\hat{\mathcal{H}}$ creado por el electrón (en el origen de coordenadas) ⁽²⁾. Según una conocida fórmula de la electrodinámica ⁽³⁾, este campo es

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{j}}}{r^3} dV = \frac{1}{c} \int \hat{\mathbf{j}} \times \nabla \frac{1}{r} dV, \quad (120.8)$$

donde $\hat{\mathbf{j}} = -2\mu_0 c \operatorname{rot}(\psi^2 \hat{\mathbf{s}})$ es el operador espinorial de la densidad de corriente creada por el spin electrónico en movimiento (véase (114.4); μ_0 es el magnetón de Bohr). Por el momento, excluyamos del dominio de integración en (120.8) una pequeña esfera de radio r_0 y centro en el origen de coordenadas y, mediante fórmulas conocidas del análisis vectorial, transformemos la integral de la siguiente manera (introduciremos provisionalmente la notación $\mathbf{f} = -2\mu_0 \psi^2(r) \hat{\mathbf{s}}$):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \int \operatorname{rot} \mathbf{f} \times \nabla \frac{1}{r} dV \\ &= \int (\mathbf{f} \cdot \nabla) \nabla \frac{1}{r} dV + \int \nabla \frac{1}{r} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{f}) dS. \end{aligned}$$

La integral extendida a una superficie cerrada situada en el infinito es igual a cero, de modo que la segunda integral en el segundo miembro de la igualdad se extiende solamente a la superficie de la pequeña esfera (\mathbf{n} es el vector unitario de la normal exterior a la misma). En cambio, la primera integral, como se comprueba fácilmente, se reduce a cero al integrar respecto de las direcciones de \mathbf{r} . En definitiva obtenemos (haciendo $dS = r_0^2 d\Omega$ y pasando al límite para $r_0 \rightarrow 0$):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= - \int \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{f}(0)) d\Omega \\ &= 8\pi \mathbf{f}(0)/3, \end{aligned}$$

⁽¹⁾ El cálculo que se expone a continuación supone que se cumple la condición $Ze^2/\hbar c \ll 1$ (cf. la nota de la pág. 534).

⁽²⁾ Un camino más directo consistiría en calcular la energía de desdoblamiento como valor medio de la energía de interacción de los momentos magnéticos del electrón y del núcleo. Sin embargo, en el caso de un electrón s no conviene aplicar este método porque conduce a una suma de integrales cada una de las cuales, tomada por separado, diverge (cf. problema 1).

⁽³⁾ Véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, fórmula (43.7). Hay que observar que, en esta última, el vector \mathbf{R} tiene por origen el elemento dV y por extremo el punto de observación, mientras que en (120.8) el vector \mathbf{r} está orientado en el sentido opuesto (del centro al elemento dV).

o, finalmente, para el operador de interacción

$$\begin{aligned}\hat{V}_{is} &= -\mu \cdot \hat{\mathcal{H}} \\ &= (16\pi/3i)\mu\mu_0\psi^2(0)\mathbf{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}.\end{aligned}\quad (120.9)$$

Si el momento cinético total del átomo es $J = S = \frac{1}{2}$, el desdoblamiento hiperfino conduce a la formación de un doblete ($F = i \pm \frac{1}{2}$); de acuerdo con (120.5) y (120.9) encontramos para la distancia entre los dos niveles del mismo:

$$E_{i+\frac{1}{2}} - E_{i-\frac{1}{2}} = (8\pi/3i)\mu\mu_0(2i+1)\psi^2(0). \quad (120.10)$$

Dado que el valor $\psi(0)$ es proporcional a $1/Z$ (véase § 71), la magnitud de este desdoblamiento crece proporcionalmente al número atómico.

PROBLEMAS

- Calcular el desdoblamiento hiperfino (debido a la interacción magnética) para un átomo que, fuera de las capas completas, contiene un electrón con momento cinético orbital l (E. FERMI, 1930).

Solución. El potencial vector y la intensidad del campo magnético creado por el momento magnético del núcleo μ son iguales a:

$$\mathbf{A} = \frac{\mu \times \mathbf{n}}{r^2}, \quad \mathcal{H} = \frac{3\mathbf{n}(\mu \cdot \mathbf{n}) - \mu}{r^3}$$

($\text{div } \mathbf{A} = 0$). Mediante estas expresiones, escribiremos el operador de interacción en la forma

$$\frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{j}} + \frac{e\hbar}{mc} \hat{\mathcal{H}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{2\mu_0}{r^3} \hat{\mu} \cdot [\hat{\mathbf{l}} + 3(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \hat{\mathbf{s}}].$$

Después de promediar respecto de un estado con un valor dado de j , la expresión entre paréntesis rectos tendrá la dirección de \mathbf{j} . Por ello podemos escribir:

$$\hat{V}_{ij} = 2\mu_0 \hat{\mu} \cdot \hat{\mathbf{j}} [\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{j}} + 3(\hat{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{j}}) - \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{j}}] r^{-3}.$$

El valor medio $n_i n_k$ se calculó en el problema 2, § 29. Substituyéndolo en la fórmula anterior y pasando a valores propios, obtenemos:

$$\frac{2\mu_0\mu}{i} \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} \left[\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} + \frac{2l(l+1)\mathbf{s} \cdot \mathbf{j} - 6(\mathbf{s} \cdot \mathbf{l})(\mathbf{j} \cdot \mathbf{l})}{(2l-1)(2l+3)} \right] r^{-3},$$

de donde, después de un cálculo simple, se encuentra en definitiva:

$$\frac{\mu_0\mu}{i} \frac{l(l+1)}{j(j+1)} F(F+1) r^{-3},$$

donde $F = j + i$, y $j = l \pm \frac{1}{2}$. El promedio de r^{-3} se refiere a la parte radial de la función de onda del electrón.

2. Determinar el desdoblamiento Zeemann de las componentes de estructura hiperfina de un nivel atómico (S. GOUDSMIT, R. BACHER, 1930).

Solución. En la fórmula (112.3) (suponemos que el campo es tan débil que el desdoblamiento que provoca es pequeño comparado con los intervalos de estructura hiperfina) el promedio debe efectuarse ahora no solamente respecto del estado electrónico, sino también respecto de las direcciones del spin nuclear. Como resultado del primer promedio se obtiene $\Delta E = \mu_0 g_J J_z \mathcal{H}$, con el valor anterior de g_J (112.6). El segundo promedio da, análogamente a (112.4),

$$\overline{J_z} = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{F}) M_F / F^2.$$

De esta manera obtenemos, en definitiva, $\Delta E = \mu_0 g_F \mathcal{H} M_F$, donde

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - i(i+1)}{2F(F+1)}.$$

§ 121. Estructura hiperfina de los niveles moleculares

La naturaleza de la estructura hiperfina de los niveles energéticos de una molécula es análoga a la de la estructura hiperfina de los niveles atómicos.

En la inmensa mayoría de las moléculas el spin total electrónico es igual a cero. El principal origen del desdoblamiento hiperfino de los niveles es para ellas la interacción cuadripolar de los núcleos con los electrones; desde este punto de vista, claro está, toman parte en la interacción solamente aquellos núcleos cuyos spins i son diferentes de cero o de $\frac{1}{2}$, ya que en el caso contrario su momento cuadripolar es igual a cero.

Teniendo en cuenta que el movimiento de los núcleos en una molécula es relativamente lento, el promedio del operador de interacción cuadripolar respecto del estado de la misma se efectúa en dos etapas: primero hay que promediar respecto del estado electrónico para núcleos fijos, y, luego, debe promediarse respecto de la rotación de la molécula.

Consideremos, en primer lugar, una molécula diatómica. Como resultado de la primera etapa del promedio, la interacción de cada uno de los núcleos con los electrones se expresa mediante un operador que es proporcional al escalar $\hat{Q}_{ik} n_i n_k$ formado a partir del operador del tensor momento cuadripolar del núcleo y del vector unitario \mathbf{n} correspondiente al eje de la molécula — que es la única magnitud que determina la orientación de la misma respecto de la dirección del spin del núcleo. Teniendo en cuenta que $\hat{Q}_{ii} = 0$, este operador se puede representar en la forma

$$b \hat{i}_i \hat{i}_k (n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik}); \quad (121.1)$$

para un valor dado de la proyección i_ζ del spin nuclear sobre el eje de la molécula, esta cantidad es igual a $b [i^2 \zeta - \frac{1}{3}i(i+1)]$.

El resultado del promedio del operador (121.1) respecto de la rotación de la molécula, en cambio, viene dado en función del operador \hat{K} del momento de rotación, momento que se conserva. El promedio del producto $n_i n_k$ se efectúa según la fórmula obtenida en el problema 2, § 29 (con el vector \mathbf{K} en vez de \mathbf{l}) y conduce a

$$-\frac{b}{(2K-1)(2K+3)} i_i i_k [\hat{K}_i \hat{K}_k + \hat{K}_k \hat{K}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} K(K+1)]. \quad (121.2)$$

Los valores propios de este operador se encuentran de la misma manera que para el operador (120.6).

En el caso de una molécula poliatómica, en vez de (121.1) se obtiene, en general, un operador de la forma

$$b_{ik} \hat{i}_i \hat{i}_k, \quad (121.3)$$

donde b_{ik} es un tensor de traza nula característico del estado electrónico de la molécula. Después de promediar respecto de la rotación de ésta, dicho operador se expresa en función del momento total de rotación \mathbf{J} por una fórmula del tipo

$$\bar{b}_{ik} = b [\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} J(J+1) \delta_{ik}]. \quad (121.4)$$

El coeficiente b puede darse, en principio, en función de las componentes del tensor b_{ik} respecto de los ejes principales de inercia de la molécula ξ, η, ζ ; dado que estos ejes están rígidamente ligados a la misma, las componentes $b_{\xi\xi}, \dots$ constituyen una característica de la molécula no afectada por el promedio. Consideremos para ello el escalar $\overline{b_{ik} J_i J_k}$. Un cálculo que se apoya en (121.4) nos da:

$$\overline{b_{ik} J_i J_k} = b J(J+1) [\frac{4}{3} J(J+1) + 1]; \quad (121.5)$$

(el cálculo es análogo al efectuado en el problema 2, § 29). De otra parte, expresando el producto tensorial con relación a los ejes ξ, η, ζ , tenemos:

$$\overline{b_{ik} J_i J_k} = b_{\xi\xi} \overline{J_\xi^2} + b_{\eta\eta} \overline{J_\eta^2} + b_{\zeta\zeta} \overline{J_\zeta^2}, \quad (121.6)$$

donde se ha tenido en cuenta que los valores medios de los productos $J_\xi J_\zeta, \dots$ son iguales a cero (¹). Los valores medios de los cuadrados J_ξ^2, \dots se calculan, en principio, a partir de las funciones de onda de los correspondientes estados de rotación del trompo. En particular, para el trompo asimétrico tenemos simplemente:

$$\overline{J_\zeta^2} = k^2; \overline{J_\xi^2}, \overline{J_\eta^2} = \frac{1}{2}[J(J+1) - k^2].$$

(¹) En efecto, en una representación en la que la matriz de una de las componentes de \mathbf{J} (digamos J_ζ) es diagonal, las matrices de los productos $J_\xi J_\zeta, J_\eta J_\zeta$ tienen solamente elementos que corresponden a una variación del número cuántico k igual a la unidad; pero las funciones de onda de los estados estacionarios del trompo asimétrico contienen funciones ψ_{jk} con valores de k que difieren en un número par (véase § 103).

Si los spins nucleares son iguales a $\frac{1}{2}$, la interacción cuadripolar no existe. En este caso, una de las causas principales del desdoblamiento hiperfino es la interacción magnética directa de los momentos magnéticos nucleares entre sí. El operador de interacción de dos momentos magnéticos $\mu_1 = \mu_1 \mathbf{i}_1 / i_1$, $\mu_2 = \mu_2 \mathbf{i}_2 / i_2$ viene dado por la fórmula:

$$\frac{\mu_1 \mu_2}{i_1 i_2 r^3} [\hat{\mathbf{i}}_1 \cdot \hat{\mathbf{i}}_2 - 3(\mathbf{i}_1 \cdot \mathbf{n})(\mathbf{i}_2 \cdot \mathbf{n})].$$

Para calcular la energía de desdoblamiento, este operador debe promediarse respecto del estado de la molécula de manera análoga a la antes descrita.

Cuando en la molécula existen átomos pesados, una contribución al desdoblamiento hiperfino comparable a la debida a la interacción directa, procede de la interacción indirecta de los momentos nucleares por mediación de la nube electrónica. Desde un punto de vista formal, esta interacción es un efecto de segundo orden de la teoría de perturbaciones respecto de la interacción del spin nuclear con los electrones. Los resultados del § 120 permiten hallar fácilmente que la razón de la magnitud de este efecto al efecto de interacción directa de los momentos nucleares es del orden de $(Ze^2/\hbar c)^2$; para grandes valores de Z , esta razón es comparable con la unidad.

Finalmente, una cierta contribución al desdoblamiento hiperfino de los niveles moleculares se debe al efecto de interacción del momento nuclear con la rotación de la molécula. Una molécula en rotación, en tanto que sistema de cargas en movimiento, crea un determinado campo magnético; este campo se puede calcular mediante conocidas fórmulas de electrodinámica cuando se da la densidad de corriente $\mathbf{j} = \rho \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$, donde ρ es la densidad de carga (de los electrones y de los núcleos) en la molécula en reposo y $\boldsymbol{\Omega}$ es su velocidad angular de rotación. La magnitud del desdoblamiento de los niveles se obtiene como energía del momento magnético del núcleo en este campo, debiéndose expresar las componentes de la velocidad angular de la molécula en función de las componentes de su momento cinético (cf. § 103).

CAPÍTULO XVII

TEORÍA DE LAS COLISIONES ELÁSTICAS

§ 122. Teoría general de la dispersión

En la mecánica clásica, la colisión de dos partículas está del todo determinada por sus velocidades y por el « parámetro de impacto » (es decir, la distancia a que pasarían una de otra si no existiera interacción). En la mecánica cuántica, cambia el propio planteo del problema, ya que en el movimiento con velocidades determinadas deja de tener sentido el concepto de trayectoria, y con él también el de « parámetro de impacto ». El objeto de la teoría es ahora tan sólo calcular la probabilidad de que, como resultado de la colisión, las partículas se separen (o, como suele decirse, *se dispersen*) formando tal o cual ángulo. Se trata aquí de las llamadas colisiones *elásticas*, en las que ni se produce transmutación ninguna de las partículas, ni (si se trata de partículas complejas) varía su estado interno.

El problema que plantea el choque elástico, como cualquier problema de dos cuerpos, se reduce al problema de la dispersión de una partícula, con la masa reducida, en el campo $U(r)$ de un centro de fuerzas fijo ⁽¹⁾. La reducción se efectúa pasando a un sistema de coordenadas en el que el centro de masas de ambas partículas se encuentra en reposo. El ángulo de dispersión en este sistema lo designaremos por θ . Este ángulo está ligado por fórmulas sencillas con los ángulos ϑ_1 y ϑ_2 de desviación de ambas partículas en el sistema de coordenadas en el que una de ellas (la segunda) se encontraba en reposo antes de la colisión ⁽²⁾:

$$\tan \vartheta_1 = m_2 \operatorname{sen} \theta / (m_1 + m_2 \cos \theta), \quad \vartheta_2 = \frac{1}{2}(\pi - \theta), \quad (122.1)$$

donde m_1 , m_2 son las masas de las partículas. En particular, si las masas de ambas son iguales ($m_1 = m_2$), se obtiene simplemente:

$$\vartheta_1 = \frac{1}{2}\theta, \quad \vartheta_2 = \frac{1}{2}(\pi - \theta); \quad (122.2)$$

la suma $\vartheta_1 + \vartheta_2 = \pi/2$, es decir, las partículas se separan formando un ángulo recto.

⁽¹⁾ Prescindimos aquí de la interacción spin-órbita de las partículas (si es que poseen spin). Al suponer que el campo es central, excluimos del análisis también aquellos procesos tales como, por ejemplo, la dispersión de los electrones por las moléculas.

⁽²⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, § 17.

En lo que sigue utilizamos constantemente (salvo indicación explícita en contra) un sistema de coordenadas ligado con el centro de masas.

Representaremos una partícula libre que se mueve en el sentido positivo del eje z por una onda plana que escribiremos en la forma $\psi = e^{ikz}$, es decir, elegimos la normalización en la que la densidad de corriente en la onda es igual a la velocidad de la partícula, v . Las partículas dispersadas han de representarse, lejos del centro del campo, por una onda esférica divergente de la forma $f(\theta)e^{ikr}/r$, donde $f(\theta)$ es una cierta función del ángulo de dispersión θ (ángulo formado por el eje z y la dirección de la partícula dispersada); esta función se llama *amplitud de dispersión*. De esta manera la función de onda exacta, que es solución de la ecuación de SCHRÖDINGER con la energía potencial $U(r)$, debe tener a grandes distancias la forma asintótica

$$\psi \approx e^{ikz} + f(\theta)e^{ikr}/r. \quad (122.3)$$

La probabilidad de que la partícula dispersada atraviese en la unidad de tiempo el elemento de superficie $dS = r^2 d\Omega$ ($d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido) es igual a $vr^{-2}|f|^2 dS = v|f|^2 d\Omega$ ⁽¹⁾. La razón de esta probabilidad a la densidad de corriente en la onda incidente es igual a:

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega. \quad (122.4)$$

Esta magnitud tiene las dimensiones de una área y se llama *sección eficaz de dispersión* dentro del ángulo sólido $d\Omega$. Si se hace $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, obtenemos la sección eficaz

$$d\sigma = 2\pi \sin \theta |f(\theta)|^2 d\theta \quad (122.5)$$

para la dispersión en el intervalo angular $(\theta, \theta + d\theta)$.

Toda solución de la ecuación de SCHRÖDINGER en un campo central se puede escribir como suma de productos de armónicos esféricos por funciones radiales $R_l(r)$ que satisfacen las ecuaciones

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l}{dr} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U(r) \right] R_l = 0. \quad (122.6)$$

La forma asintótica de la función R_l es la onda estacionaria

$$R_l \approx \frac{a_l \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}{r}; \quad (122.7)$$

(1) En este razonamiento se supone, implícitamente, que el haz de partículas incidente está limitado por un diafragma que es grande (para evitar efectos de difracción), pero de dimensiones finitas, como de hecho ocurre en los experimentos reales de dispersión. Por esta causa no existe interferencia entre ambos términos de la expresión (122.3); el cuadrado $|\psi|^2$ se toma en puntos en los que no existe la onda incidente.

(véase (33.18)). Veamos cómo es posible expresar la amplitud de dispersión en función de las fases δ_l de estas funciones.

La forma general de una solución de la ecuación de SCHRÖDINGER que presente simetría axil (respecto del eje z), cual debe ser la solución que describe la dispersión, es una suma de productos $R_l(r)P_l(\cos \theta)$. De acuerdo con esto, escribiremos la forma asintótica general de una tal solución en la forma

$$\begin{aligned}\psi &\approx \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)A_l P_l(\cos \theta) \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}{kr} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)A_l P_l(\cos \theta) \frac{i}{2kr} \{ \exp[-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)] - \exp[i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)] \}.\end{aligned}$$

Los coeficientes A_l deben elegirse de manera que esta función tenga la forma (122.3). Para ello utilicemos el desarrollo de la onda plana en ondas esféricas obtenido en el § 34. La forma asintótica de este desarrollo es la (34.2):

$$e^{ikz} \approx \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{i}{2kr} \{ \exp[-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)] - \exp[i(kr - \frac{1}{2}l\pi)] \}.$$

La diferencia $\psi - e^{ikz}$ debe representar una onda divergente, es decir, de ella deben desaparecer todos los términos que contienen e^{-ikr} . Para ello es necesario hacer

$$A_l = i^l e^{i\delta_l}.$$

De esta manera la función de onda se escribe

$$\psi \approx \frac{i}{2kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) [(-1)^l e^{-ikr} - S_l e^{ikr}], \quad (122.8)$$

donde hemos introducido la notación

$$S_l = e^{2i\delta_l}. \quad (122.9)$$

Para el coeficiente de e^{ikr}/r en la diferencia $\psi - e^{ikz}$, es decir, para la amplitud de dispersión, obtenemos, en cambio:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)[S_l - 1] P_l(\cos \theta). \quad (122.10)$$

Esta fórmula resuelve el problema de expresar la amplitud de dispersión en función

de las fases δ_l (H. FAXÉN, J. HOLTSMARK, 1927) ⁽¹⁾.

Integrando $d\sigma$ respecto del ángulo sólido, obtenemos la sección eficaz total de dispersión σ , que es la razón de la probabilidad total de dispersión de la partícula (por unidad de tiempo) a la densidad de flujo de probabilidad de la onda incidente. Substituyendo (122.10) en la integral

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta \, d\theta,$$

y recordando que los polinomios de Legendre con valores diferentes de l son ortogonales entre sí y que

$$\int_0^\pi P_l^2(\cos \theta) \sin \theta \, d\theta = 2/(2l+1),$$

obtenemos la siguiente expresión para la sección eficaz total:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (122.11)$$

Cada uno de los términos de esta suma es una sección eficaz « parcial » σ_l correspondiente a la dispersión de las partículas con momento orbital dado l . Obsérvese que el máximo valor posible de esta sección eficaz es

$$\sigma_{l,\max} = (4\pi/k^2)(2l+1). \quad (122.12)$$

Comparándolo con la fórmula (34.4), vemos que el número de partículas dispersadas con momento cinético l puede resultar cuatro veces mayor que el número de dichas partículas en el flujo incidente. Esta circunstancia es un efecto puramente cuántico debido a la interferencia entre las partículas dispersadas y las no dispersadas.

En lo que sigue convendrá utilizar también las « amplitudes parciales de dispersión » f_l , que definiremos como coeficientes del desarrollo

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) f_l P_l(\cos \theta). \quad (122.13)$$

⁽¹⁾ El problema de reconstruir la forma del potencial, causa de la dispersión, a partir de las fases δ_l , supuestas conocidas, tiene un interés fundamental. Esta cuestión ha sido resuelta por I. M. GEL'FAND, B. M. LEVITAN, V. A. MARCHENKO. De este análisis resulta que para determinar $U(r)$ basta, en principio, conocer $\delta_0(k)$ como función del número de onda en todo el intervalo desde $k = 0$ a $k = \infty$ y también los coeficientes a_n en las expresiones asintóticas (para $r \rightarrow \infty$) de las funciones de onda de los estados que corresponden a los niveles discretos (negativos) E_n de la energía: $R_{n0} \cong (a_n/r)e^{-knr}$ ($kn = \sqrt{(2m|E_n|)/\hbar}$) cuando estos existen. La determinación de $U(r)$ a partir de estos datos se reduce a la resolución de una ecuación integral lineal (véase V. A. MARCHENKO, DAN SSSR **104**, 695, 1955).

De acuerdo con (122.10), dichas amplitudes están ligadas con las fases δ_l por la relación

$$f_l = \frac{1}{2ik}(S_l - 1) = \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_l} - 1), \quad (122.14)$$

y las secciones eficaces parciales vienen dadas por

$$\sigma_l = 4\pi(2l+1)|f_l|^2. \quad (122.15)$$

§ 123. Estudio de la fórmula general

Las fórmulas obtenidas son aplicables, en principio, a la dispersión en un campo cualquiera $U(r)$ que tiende a cero en el infinito. El estudio de estas fórmulas se reduce al estudio de las propiedades de las fases δ_l que aparecen en ellas.

Para estimar el orden de magnitud de las fases δ_l con grandes valores de l , nos apoyaremos en el hecho de que para valores l grandes el movimiento es cuasiclásico (véase § 49). Por ello, la fase de la función de onda viene determinada por la integral

$$\int_{r_0}^r \sqrt{\left[k^2 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2} - \frac{2mU(r)}{\hbar^2} \right]} dr + \frac{1}{4}\pi,$$

donde r_0 es una raíz del radicando ($r > r_0$ es la región clásicamente accesible del movimiento). Restando de aquí la fase

$$\int_{r_0}^r \sqrt{\left[k^2 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2} \right]} dr + \frac{1}{4}\pi$$

de la función de onda del movimiento libre y haciendo que $r \rightarrow \infty$, obtenemos, por definición, el valor de δ_l . Para grandes valores de l , el valor r_0 es también grande; por ello $U(r)$ es pequeño en todo el dominio de integración y obtenemos aproximadamente

$$\delta_l = - \int_{r_0}^{\infty} mU(r) dr / \hbar^2 \sqrt{\left[k^2 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2} \right]}. \quad (123.1)$$

Esta integral (si converge) es del orden de magnitud de

$$\delta_l \sim mU(r_0)r_0/k\hbar^2. \quad (123.2)$$

El orden de magnitud de r_0 es $r_0 \sim l/k$.

Si $U(r)$ tiende a cero en el infinito como r^{-n} , con $n > 1$, la integral (123.1) con-

verge y las fases δ_l son finitas. Por el contrario para $n < 1$ la integral diverge, de modo que las fases δ_l resultan ser iguales a infinito. Esto vale cualquiera que sea l , ya que la convergencia o la divergencia de la integral (123.1) depende del comportamiento de $U(r)$ para grandes valores de r , y a grandes distancias (donde el campo $U(r)$ es ya débil) el movimiento radial es cuasiclásico para cualquier l . Cómo hay que entender las fórmulas (122.10-11) cuando las fases δ_l son infinitas, se indicará más adelante.

Consideremos primero la convergencia de la serie (122.11), que representa la sección eficaz total. Para valores grandes de l , las fases $\delta_l \ll 1$, conforme se ve a partir de (123.1) si se tiene en cuenta que $U(r)$ disminuye más rápidamente que $1/r$. Por ello podemos hacer $\sin^2 \delta_l \approx \delta_l^2$, y así la suma de los términos residuales de la serie (122.11) será del orden de $\sum l \delta_l^2$. De acuerdo con un conocido criterio integral de convergencia de las series, de aquí se deduce que la serie considerada converge si converge la integral $\int_0^\infty l \delta_l^2 dl$. Substituyendo en ella (123.2) y cambiando l por kr_0 , obtenemos la integral

$$\int_0^\infty U^2(r_0) r_0^3 dr_0.$$

Si $U(r)$ disminuye en el infinito como r^{-n} con $n > 2$, esta integral converge y la sección eficaz total es finita. Por el contrario, si el campo $U(r)$ disminuye como $1/r^2$ o aun más lentamente, la sección eficaz total resulta infinita. Físicamente, esto se debe al hecho de que cuando el campo disminuye lentamente con la distancia, la probabilidad de la dispersión en ángulos pequeños es muy grande. Obsérvese, en relación con esto, que en la mecánica clásica y para todo campo que se anula sólo para $r \rightarrow \infty$, una partícula cuyo parámetro de impacto es tan grande cuanto se quiera, pero finito, experimenta siempre una desviación, ciertamente de ángulo pequeño, pero no nulo; como consecuencia, la sección eficaz total de dispersión resulta ser infinita cualquiera que sea la ley de disminución de $U(r)$ ⁽¹⁾. Este razonamiento no es aplicable en la mecánica cuántica, puesto que hablar de dispersión en un cierto ángulo sólido es sólo posible si se cumple la condición de que éste sea grande comparado con la indeterminación en la dirección del movimiento de la partícula. Pero si se conoce el «parámetro de impacto» con una precisión $\Delta\varrho$, por ello mismo se produce una indeterminación $\hbar/\Delta\varrho$ en la componente transversal del impulso, es decir, una indeterminación $\sim \hbar/mv\Delta\varrho$ en el ángulo.

Visto el importante papel que la dispersión representa en el caso de ángulos pequeños y cuando la ley de disminución de $U(r)$ es lenta, surge naturalmente la cuestión de si no divergirá la amplitud de dispersión $f(\theta)$ para $\theta = 0$ incluso cuando $U(r)$ disminuye más rápidamente que $1/r^2$. Haciendo en (122.10) $\theta = 0$ obtenemos

(1) Este hecho se manifiesta en la divergencia de la integral $\int 2\pi\varrho d\varrho$, que determina la sección eficaz total en la mecánica clásica.

para los términos residuales de la suma una expresión que es proporcional a $\sum_{l \geq 1} l \delta_l$. Razonando como en el caso anterior, al determinar el criterio de convergencia de la suma llegamos a una integral

$$\int_0^\infty U(r_0) r_0^2 dr_0,$$

que diverge ya para $U(r) \sim r^{-n}$, $n \leq 3$. Así, pues, la amplitud de dispersión tiende a infinito para $\theta = 0$ en los campos que disminuyen como $1/r^3$ o más lentamente.

Examinemos finalmente el caso en que la propia fase δ_l es infinita, lo que ocurre para $U(r) \sim r^{-n}$, $n \leq 1$. En virtud de los resultados antes obtenidos, es desde luego evidente que para una disminución tan lenta del campo serán iguales a infinito tanto la sección eficaz total como la amplitud de dispersión para $\theta = 0$. Sin embargo, queda todavía por resolver la cuestión de cómo calcular $f(\theta)$ para $\theta \neq 0$. Observemos ante todo que vale la fórmula ⁽¹⁾

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) = 4\delta(1 - \cos \theta) \quad (123.3)$$

Con otras palabras, para todos los $\theta \neq 0$ esta suma es igual a cero. Por lo tanto, en la expresión (122.10) para la amplitud de dispersión se puede prescindir de la unidad en los paréntesis $S_l - 1$ de cada término de la suma para $\theta \neq 0$, con lo que queda

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{2il\delta_l}. \quad (123.4)$$

Si se multiplica el segundo miembro de esta igualdad por el factor constante $e^{-2i\delta_0}$, esto no se refleja en la sección eficaz, determinada por el cuadrado del módulo $|f(\theta)|^2$, y la fase de la función compleja $f(\theta)$ cambia solamente en una constante que carece de importancia. Por otra parte, al formar la diferencia $\delta_l - \delta_0$ de las expresiones (123.1) la integral de $U(r)$, que diverge, se reduce y queda una cantidad finita. De esta manera, para el cálculo de la amplitud de dispersión se puede utilizar, en el caso considerado, la fórmula

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{2il(\delta_l - \delta_0)}. \quad (123.5)$$

⁽¹⁾ Esta fórmula es el desarrollo de la función δ en polinomios de Legendre y su validez se verifica directamente multiplicando ambos miembros por $\sin \theta P_l(\cos \theta)$ e integrando respecto de θ . Al hacerlo, la integral

$$\int_0^\infty \delta(x) dx$$

de la función par $\delta(x)$ se toma igual a \pm .

§ 124. La condición de unitariedad en la dispersión

La amplitud de dispersión en un campo arbitrario (no necesariamente central) satisface determinadas relaciones que son consecuencia de condiciones físicas muy generales.

La forma asintótica de la función de onda, a grandes distancias, para la dispersión elástica en un campo arbitrario es

$$\psi \approx e^{ikr\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}'} + \frac{1}{r} f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') e^{ikr}. \quad (124.1)$$

Esta expresión difiere de (122.3) en que la amplitud de dispersión depende de las direcciones de dos vectores unitarios — uno, en la dirección de la partícula incidente (\mathbf{n}), y el otro, en la dirección de dispersión (\mathbf{n}') — y no solamente del ángulo que forman.

Una combinación lineal cualquiera de funciones de la forma (124.1) con diferentes direcciones de incidencia \mathbf{n} representa también un posible proceso de dispersión. Multiplicando las funciones (124.1) por coeficientes arbitrarios $F(\mathbf{n})$ e integrando respecto de todas las direcciones \mathbf{n} (elemento de ángulo sólido $d\sigma$), escribiremos dicha combinación lineal en forma de integral:

$$\int F(\mathbf{n}) e^{ikr\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}'} d\sigma + \frac{e^{ikr}}{r} \int F(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') d\sigma. \quad (124.2)$$

Dado que la distancia r es tan grande cuanto se quiera, el factor $e^{ikr\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}'}$ en la primera integral es una función rápidamente oscilante de la dirección del vector variable \mathbf{n} . Por lo tanto, el valor de la integral viene determinado fundamentalmente por las regiones próximas a aquellos valores \mathbf{n} para los que el exponente posee un extremo ($\mathbf{n} = \pm \mathbf{n}'$). En cada una de ellas el factor $F(\mathbf{n}) \cong F(\pm \mathbf{n}')$ se puede sacar fuera del signo de integral, con lo que la integración da ⁽¹⁾:

$$2\pi i F(-\mathbf{n}') \frac{e^{-ikr}}{kr} - 2\pi i F(\mathbf{n}') \frac{e^{ikr}}{kr} + \frac{e^{ikr}}{r} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') F(\mathbf{n}) d\sigma.$$

Escribamos esta expresión en la forma compacta de un operador, prescindiendo del factor común $2\pi i/k$:

$$\frac{e^{-ikr}}{r} F(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r} \hat{S}F(\mathbf{n}'), \quad (124.3)$$

⁽¹⁾ Para el cálculo de la integral, desplazaremos el camino de integración respecto de la variable $\mu = \cos \theta$ (θ es el ángulo entre \mathbf{n} y \mathbf{n}') en el plano complejo μ de modo que se «incurve» hacia el semiplano superior, dejando fijos los extremos $\mu = \pm 1$. Entonces, al alejarse de cada uno de estos puntos, la función $e^{ikr\mu}$ disminuye rápidamente.

donde

$$\hat{S} = 1 + 2ik\hat{f} \quad (124.4)$$

y \hat{f} es el operador integral:

$$\hat{f}F(\mathbf{n}') = \frac{1}{4\pi} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') F(\mathbf{n}) d\sigma. \quad (124.5)$$

El operador \hat{S} se llama *operador* (o *matriz*) de *dispersión*, o simplemente, *matriz S*; fue introducido por primera vez por W. HEISENBERG (1943).

El primer término (124.3) representa una onda que converge hacia el centro del campo, y el segundo, una onda que diverge del mismo. La conservación del número de partículas en la dispersión elástica se expresa igualando los flujos totales de partículas en las ondas convergente y divergente. Con otras palabras, estas dos ondas deben tener la misma normalización. Para ello el operador de dispersión \hat{S} ha de ser unitario (§ 12), es decir, debe tenerse

$$\hat{S}\hat{S}^+ = 1, \quad (124.6)$$

o bien, substituyendo (124.4) y efectuando el producto:

$$\hat{f} - \hat{f}^+ = 2ik\hat{f}\hat{f}^+. \quad (124.7)$$

Finalmente, teniendo en cuenta la definición (124.5), escribiremos la condición de unitariedad para la dispersión en la forma

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') - f^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}) = \frac{ik}{2\pi} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{n}'') f^*(\mathbf{n}', \mathbf{n}'') d\sigma''. \quad (124.8)$$

Para $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$, la integral en el segundo miembro de la igualdad no es sino la sección eficaz de dispersión total $\sigma = \int |f(\mathbf{n}, \mathbf{n}'')|^2 d\sigma''$. La diferencia que aparece en el primer miembro de la misma se reduce, en este caso, a la parte imaginaria de la amplitud $f(\mathbf{n}, \mathbf{n})$. De esta manera obtenemos la siguiente relación general entre la sección eficaz total de dispersión elástica y la parte imaginaria de la amplitud de la dispersión para ángulo cero:

$$\text{im } f(\mathbf{n}, \mathbf{n}) = k\sigma/4\pi. \quad (124.9)$$

(éste es el llamado *teorema óptico* de la dispersión).

Otra propiedad general de la amplitud de dispersión se puede obtener todavía partiendo de la condición de simetría respecto de la inversión del tiempo. En la mecánica cuántica, esta simetría se expresa en el hecho de que si la función ψ representa un estado posible cualquiera, también la función conjugada compleja ψ^* corresponde a un cierto estado posible (§ 18). Por ello, la función de onda

$$\frac{e^{ikr}}{r} F^*(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r} \tilde{S}^* F^*(\mathbf{n}'),$$

conjugada compleja de la función (124.3), describe también un posible proceso de dispersión. Introduzcamos una nueva función arbitraria, haciendo
 $-\tilde{S}^* F^*(\mathbf{n}') = \Phi(-\mathbf{n}').$

Teniendo en cuenta el carácter unitario del operador \tilde{S} , resulta entonces

$$F^*(\mathbf{n}') = -(\tilde{S}^*)^{-1} \Phi(-\mathbf{n}') = -\tilde{S} \Phi(-\mathbf{n}');$$

introduciendo el operador \hat{I} de inversión de las coordenadas, que cambia el signo de los vectores \mathbf{n} y \mathbf{n}' , escribiremos:

$$F^*(-\mathbf{n}') = \hat{I} F^*(\mathbf{n}') = -\hat{I} \tilde{S} \hat{I} \Phi(\mathbf{n}').$$

Obtenemos de esta manera la función de onda, invertida respecto del tiempo, en la forma

$$\frac{e^{-ikr}}{r} \Phi(-\mathbf{n}') - \frac{e^{ikr}}{r} \hat{I} \tilde{S} \hat{I} \Phi(\mathbf{n}').$$

Esta función debe coincidir en esencia con la función de onda de partida (124.3). La comparación prueba que para ello debe cumplirse la condición

$$\hat{I} \tilde{S} \hat{I} = \tilde{S}; \quad (124.10)$$

ambas funciones difieren entonces tan sólo en la manera de representar la función arbitraria.

La relación correspondiente para la amplitud de dispersión se obtiene pasando de la igualdad entre operadores (124.10) a la forma matricial. La transposición cambia entre sí las posiciones de los vectores inicial y final, \mathbf{n} y \mathbf{n}' , y la inversión cambia sus signos. Tenemos por ello:

$$S(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = S(-\mathbf{n}', -\mathbf{n}), \quad (124.11)$$

o bien, lo que es lo mismo:

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = f(-\mathbf{n}', -\mathbf{n}). \quad (124.12)$$

Esta relación (llamada *teorema de reciprocidad*) expresa un resultado natural: la coincidencia de las amplitudes de dos procesos de dispersión que resultan ser inversos en el tiempo el uno del otro. La inversión del tiempo permuta los estados inicial y final y cambia los sentidos del movimiento de las partículas en sus opuestos.

Para la dispersión de un campo central, se simplifican las relaciones generales que hemos obtenido. En este caso, la amplitud $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ depende solamente del ángulo θ entre \mathbf{n} y \mathbf{n}' . La igualdad (124.12) se transforma entonces en una identidad.

La condición de unitariedad (124.8), en cambio, toma la forma

$$\text{Im}f(\theta) = \frac{k}{4\pi} \int f(\gamma)f^*(\gamma') d\sigma; \quad (124.13)$$

γ, γ' son los ángulos entre \mathbf{n}, \mathbf{n}' y una dirección cualquiera fija en el espacio. Si se representa $f(\theta)$ en la forma (122.13), mediante el teorema de adición de los armónicos esféricos (c. 8) se deduce de (124.13) la siguiente relación para las amplitudes parciales:

$$\text{Im}f_l = k|f_l|^2. \quad (124.14)$$

Esta fórmula se puede obtener también directamente a partir de la expresión (122.14), según la cual $|2ikf_l + 1|^2 = 1$. El teorema óptico (124.9), en el caso de dispersión por un campo central, se obtiene también de manera fácil directamente de las fórmulas (122.10) y (122.11).

Escribiendo (124.14) en la forma $\text{Im}(1/f_l) = -k$, vemos que la amplitud f_l debe tener la forma

$$f_l = 1/(g_l - ik), \quad (124.15)$$

donde $g_l = g_l(k)$ es una cantidad real ⁽¹⁾. En lo que sigue utilizaremos más de una vez esta representación de la amplitud.

Para la dispersión en un campo central, veamos qué relación existe entre el concepto de operador de dispersión, que acabamos de introducir, y las magnitudes que aparecen en la teoría desarrollada en el § 122.

Dado que el momento cinético orbital se conserva en un campo central, el operador de dispersión \hat{S} commuta con el operador $\hat{\mathbf{I}}$. Con otras palabras, la matriz S es diagonal en la representación l . En virtud del carácter unitario del operador \hat{S} , sus valores propios deben ser iguales a la unidad en módulo, es decir, deben tener la forma $e^{2i\delta_l}$, con las cantidades δ_l reales. Es fácil ver que éstas coinciden con los corrimientos de fase de las funciones de onda, de modo que los valores propios de la matriz S coinciden con las magnitudes S_l (122.9) introducidas en el § 122; los valores propios del operador $f = (\hat{S} - 1)/2ik$ coinciden, según esto, con las amplitudes parciales (122.14). En efecto, si como función $F(\mathbf{n})$ se elige $P_l(\cos \theta)$ (con lo que $F(-\mathbf{n}) = P_l(-\cos \theta) = (-1)^l P_l(\cos \theta)$), la función de onda (124.3) debe coincidir con la solución de la ecuación de SCHRÖDINGER representada por un término de la suma en (122.8); pero esto significa que $\hat{S}P_l(\cos \theta) = S_l P_l(\cos \theta)$.

⁽¹⁾ Esta cantidad está ligada con la fase δ_l por la relación

$$g_l = k \cot \delta_l. \quad (124.15a)$$

Para una onda plana que incide en la dirección del eje z , la función $F(\mathbf{n})$ en (124.2) es la función $F = 4\delta(1 - \cos \theta)$, donde θ es el ángulo que forma \mathbf{n} con el eje z , la función δ se define aquí conforme se indica en la nota de la pág. 548, y el coeficiente de la misma se elige de manera que al substituir en el segundo miembro de la definición (124.5) se obtenga simplemente $f(\theta)$ (donde ahora θ es el ángulo entre \mathbf{n}' y el eje z). Representando la función δ en la forma (123.3)

$$F = 4\delta(1 - \cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)P_l(\cos \theta), \quad (124.16)$$

y aplicándole el operador \hat{f} , obtenemos, cual debe ser, la amplitud de dispersión en la forma (122.13).

Finalmente, hagamos todavía la siguiente observación. Desde el punto de vista matemático, la condición de unitariedad (124.8) indica que no toda función dada a priori $f(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ puede ser la amplitud de dispersión en un cierto campo. En particular, no toda función $f(\theta)$ puede ser la amplitud en un campo central. En virtud de (124.13), su parte real y su parte imaginaria deben cumplir una determinada condición. Si se escribe $f(\theta) = |f|e^{i\alpha}$, dar el módulo $|f|$ para todos los ángulos reduce la relación (124.13) a una ecuación integral mediante la que es posible, en principio, determinar la fase incógnita $\alpha(\theta)$. Con otras palabras, si se conoce la sección eficaz de dispersión para todos los ángulos (el cuadrado $|f|^2$), es posible, en principio, reconstruir también la amplitud. Esta reconstrucción, sin embargo, no es del todo unívoca y la amplitud queda determinada tan sólo salvo el cambio

$$f(\theta) \rightarrow -f^*(\theta), \quad (124.17)$$

que deja invariante la ecuación (124.13) (y que, claro está, no modifica la sección eficaz $|f|^2$)⁽¹⁾. Esta falta de unicidad, sin embargo, desaparece si la amplitud de dispersión se considera no sólo como función del ángulo, sino también como función de la energía. Veremos más adelante (§§ 128-129), que las propiedades analíticas de la amplitud como función de la energía no son invariantes respecto de la transformación (124.17).

§ 125. Fórmula de Born

La sección eficaz de dispersión se puede calcular de forma general en un caso muy importante — cuando el campo dispersor puede considerarse como una perturbación⁽²⁾. En el § 45 se demostró que ello es posible con sólo que se cumpla una de las dos condiciones:

$$|U| \ll \hbar^2/m a^2 \quad (125.1)$$

⁽¹⁾ La transformación (124.17) equivale a cambiar simultáneamente los signos de todas las fases δ_l en (122.10).

⁽²⁾ En la teoría general desarrollada en el § 122, esta aproximación corresponde al caso en que las fases δ_l son pequeñas; además, es necesario que estas fases se puedan calcular a partir de una ecuación de SCHRÖDINGER en la que la energía potencial se considera como una perturbación (véase el problema 4).

o bien

$$|U| \ll \hbar v/a = (\hbar^2/m a^2)ka, \quad (125.2)$$

donde a es el radio de acción del campo $U(r)$ y U es su orden de magnitud en el dominio fundamental de existencia del mismo. Si se cumple la primera condición, la aproximación considerada es aplicable cualquiera que sea la velocidad. En cambio, la segunda condición pone de manifiesto que es siempre aplicable para velocidades suficientemente grandes.

De acuerdo con el § 45, busquemos la función de onda en la forma $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$, donde $\psi^{(0)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ corresponde a la partícula incidente con vector de onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. La fórmula (45.3) nos da:

$$\psi^{(1)}(x, y, z) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U(x', y', z') e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}' + kR)} \frac{dV'}{R}. \quad (125.3)$$

Eligiendo el centro dispersor como origen de coordenadas, introduzcamos el vector posición \mathbf{R}_0 del punto de observación de $\psi^{(1)}$ y designemos por \mathbf{n}' el versor del vector \mathbf{R}_0 . Sea \mathbf{r}' el vector posición del elemento de volumen dV' , con lo que $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'$. A grandes distancias del centro se tiene $R_0 \gg r'$, de modo que

$$R = |\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}'| \cong R_0 - \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}'.$$

Substituyendo en (125.3), obtenemos la siguiente expresión asintótica para $\psi^{(1)}$:

$$\psi^{(1)} \approx -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikR_0}}{R_0} \int U(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}'} dV'$$

(donde $\mathbf{k}' = k\mathbf{n}'$ es el vector de onda de la partícula después de la dispersión). Comparando con la definición (122.3) de la amplitud de dispersión, obtenemos para ésta la expresión

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV, \quad (125.4)$$

en la que hemos cambiado la notación correspondiente a las variables de integración y se ha introducido el vector

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad (125.5)$$

cuyo módulo es

$$q = 2k \sin \frac{1}{2}\theta, \quad (125.6)$$

donde θ es el ángulo formado por \mathbf{k} y \mathbf{k}' , es decir, el ángulo de dispersión.

Finalmente, elevando al cuadrado el módulo de la amplitud de dispersión, obtenemos la siguiente fórmula para la sección eficaz de dispersión en el elemento de ángulo sólido $d\sigma$:

$$d\sigma = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int U e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV \right|^2 d\sigma. \quad (125.7)$$

Vemos así que la dispersión acompañada de una variación del impulso igual a $\hbar\mathbf{q}$ viene determinada por el cuadrado del módulo de la correspondiente componente de Fourier del campo U . La fórmula (125.7) fue obtenida por primera vez por M. BORN (1926); la correspondiente aproximación en la teoría de colisiones se llama, frecuentemente, *aproximación de Born*.

Obsérvese que, en esta aproximación, se cumple la relación

$$f(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = f^*(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \quad (125.8)$$

entre las amplitudes de los procesos de dispersión directo e inverso (en el sentido literal de la palabra), es decir, de los procesos que difieren uno del otro en la permutación de los impulsos inicial y final, sin cambiar sus signos como ocurría en la inversión del tiempo. Se manifiesta así en la dispersión una propiedad de simetría adicional (que se añade al teorema de reciprocidad (124.12)). Esta propiedad está íntimamente vinculada con el hecho de que el valor de la amplitud de dispersión es pequeño en la teoría de perturbaciones, y se sigue directamente de la condición de unitariedad (124.8) si se prescinde en ella del término integral cuadrático respecto de f ⁽¹⁾.

La fórmula (125.7) puede obtenerse también de otra manera (que, sin embargo, deja indeterminada la fase de la amplitud de dispersión). En efecto, podemos partir de la fórmula (43.1) de la teoría de perturbaciones, según la cual la probabilidad de la transición entre estados del espectro continuo viene dada por la fórmula

$$dw_{\nu_0\nu} = (2\pi/\hbar) |U_{\nu\nu_0}|^2 \delta(E_\nu - E_{\nu_0}) d\nu.$$

En el presente caso hemos de aplicar esta fórmula a la transición desde el estado de la partícula incidente, con impulso inicial dado \mathbf{p} , al estado de la partícula con impulso \mathbf{p}' , dispersada en el elemento de ángulo sólido $d\sigma'$. Como «intervalo» de estados $d\nu$ se puede tomar el elemento de volumen $dp'_x dp'_y dp'_z$ del espacio de impulsos. Substituyendo en vez de $E_\nu - E_{\nu_0}$ la diferencia $(p'^2 - p^2)/2m$ de las energías de dos partículas libres con impulsos \mathbf{p}' y \mathbf{p} , tenemos:

$$dw_{\mathbf{pp}'} = (4\pi m/\hbar) |U_{\mathbf{pp}'}|^2 \delta(p'^2 - p^2) dp'_x dp'_y dp'_z. \quad (125.9)$$

(1) Es claro, por ello, que esta propiedad desaparezca ya al pasar a la segunda aproximación. A primera vista puede parecer que la fórmula de segunda aproximación (véase problema 6) es también simétrica respecto de la permutación de los estados inicial y final. En realidad, una tal simetría no existe, debido a que al pasar a la fórmula conjugada varía el camino de integración (es decir, el sentido en que se evita el punto singular).

Las funciones de onda de las partículas incidente y dispersada son funciones de onda del movimiento libre, es decir, ondas planas:

$$\psi_p = \text{constante} \times e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}, \quad \psi_{p'} = \text{constante} \times e^{i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}/\hbar}.$$

Dado que se ha elegido como «intervalo» $d\mathbf{v}'$ el elemento del espacio de impulsos, la función de onda $\psi_{p'}$ debe normalizarse según la función δ en dicho espacio:

$$\psi_{p'} = e^{(i/\hbar)\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}} / (2\pi\hbar)^{3/2}. \quad (125.10)$$

La función $\psi_{p'}$, en cambio, la normalizaremos de modo que corresponda a una densidad de flujo igual a la unidad:

$$\psi_{p'} = \sqrt{(m/p)} e^{(i/\hbar)\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}}. \quad (125.11)$$

Entonces la probabilidad (125.9) tendrá las dimensiones de un área y representará la sección eficaz diferencial de dispersión.

La presencia de la función δ en la fórmula (125.9) significa que $p' = p$, es decir, el valor absoluto del impulso no cambia, conforme debe ocurrir en una dispersión elástica. Cabe eliminar la función δ pasando a «coordenadas esféricas» en el espacio de impulsos (es decir, substituyendo $dp'_x dp'_y dp'_z$ por $p'^2 dp' do' = \frac{1}{2} p' d(p'^2) do'$) e integrando respecto de p'^2 . La integración se reduce a cambiar el valor absoluto p' por p en el integrando, y obtenemos:

$$d\sigma = (2\pi mp/\hbar) |\int \psi_{p'}^* U \psi_{p'} dV|^2 do'.$$

Substituyendo aquí las funciones (125.10) y (125.11), volvemos de nuevo a la fórmula (125.7).

En la forma (125.7), esta fórmula es aplicable a la dispersión en un campo $U(x, y, z)$ que es función de las coordenadas en cualquiera de sus combinaciones, y no sólo de r . Pero en el caso $U = U(r)$ puede ser sometida a ulterior transformación.

En la integral

$$\int U(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV$$

utilicemos coordenadas espaciales esféricas r, θ, ϕ con el eje polar elegido en la dirección del vector \mathbf{q} (representamos por θ el ángulo polar, para distinguirlo del ángulo de dispersión θ). La integración respecto de θ y ϕ puede efectuarse fácilmente, y obtenemos en definitiva:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi U(r) e^{iqr \cos \theta} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr = 4\pi \int_0^\infty U(r) \frac{\sin qr}{q} r dr.$$

Substituyendo esta expresión en (125.4), se obtiene la siguiente fórmula para la amplitud de dispersión en un campo central:

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) \frac{\sin qr}{q} r dr. \quad (125.12)$$

Para $\theta = 0$ (es decir, $q = 0$) la integral que aquí aparece es divergente si $U(r)$ tiende a cero en el infinito como $1/r^3$ o más lentamente (de acuerdo con los resultados generales del § 123).

Conviene llamar la atención acerca de la siguiente circunstancia interesante. El impulso p de la partícula y el ángulo de dispersión θ intervienen en (125.12) únicamente a través de q . De esta manera, en la aproximación de Born la sección eficaz depende de p y θ tan sólo en la combinación $p \sin(\theta/2)$.

Volviendo al caso general de campos arbitrarios $U(x, y, z)$, consideremos los casos límite correspondientes a velocidades pequeñas ($ka \ll 1$) y grandes ($ka \gg 1$).

Para velocidades pequeñas, en la integral (125.4) se puede hacer $e^{-iq \cdot r} \approx 1$, de modo que la amplitud de dispersión será

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U dV, \quad (125.13)$$

y si $U = U(r)$,

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) r^2 dr. \quad (125.14)$$

La dispersión resulta aquí isótropa e independiente de la velocidad, lo que está de acuerdo con los resultados generales del § 130.

En el caso límite opuesto de grandes velocidades, la dispersión es fuertemente anisótropa y dirigida hacia adelante en un cono estrecho de ángulo $\Delta\theta \sim 1/ka$. En efecto, fuera de este cono la cantidad q es grande, el factor $e^{-iq \cdot r}$ es una función rápidamente oscilante y la integral de su producto por la función lentamente variable U es prácticamente cero.

La ley de decrecimiento de la sección eficaz para grandes valores de q no es universal y depende de la forma concreta del campo. Si el campo $U = U(r)$ posee una singularidad en $r = 0$ o para cualquier otro valor real de r , el papel determinante en la integral de (125.12) lo representa la vecindad de este punto, y la disminución de la sección eficaz sigue una ley potencial. Lo mismo vale también para el caso

en que la función $U(r)$ carece de singularidades, pero no es una función par — el papel fundamental en la integral lo representa entonces la vecindad del origen $r = 0$. Si, en cambio, $U(r)$ es una función par de r , la integración se puede extender formalmente también a valores negativos de r , es decir, la integración puede efectuarse a lo largo de todo el eje real de la variable r , con lo que (si $U(r)$ no tiene puntos singulares sobre dicho eje) es posible desplazar el camino de integración al campo complejo hasta «tropezar» con el punto singular más próximo. En estas condiciones, para grandes valores de q , la integral resulta ser una función que decrece exponencialmente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para el cálculo de esta cantidad exponencialmente pequeña, la aproximación de Born, es, en general, inadecuada (véase también § 127).

Aunque el valor de la sección eficaz de dispersión diferencial dentro del cono $\Delta\theta \sim 1/ka$ no depende, esencialmente, de la velocidad, sin embargo, gracias a la disminución del ángulo de apertura del cono, la sección eficaz total (si es que la integral $\int d\sigma$ converge) disminuye para grandes valores de la energía. En efecto, la sección eficaz total disminuye junto con la amplitud del ángulo sólido, substandido por el cono, proporcionalmente a $(\Delta\theta)^2 \sim 1/k^2a^2$, es decir, en razón inversa de la energía.

En muchas aplicaciones físicas de la teoría de colisiones, se adopta como magnitud característica de la dispersión la integral

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos \theta) d\sigma, \quad (125.15)$$

llamada frecuentemente *sección eficaz de transporte*. Consideraciones análogas a las hechas anteriormente prueban que, para grandes velocidades, esta cantidad es inversamente proporcional al cuadrado de la energía.

PROBLEMAS

1. Determinar, en la aproximación de Born, la sección eficaz de dispersión de un pozo esférico de potencial: $U = -U_0$ para $r < a$, $U = 0$ para $r > a$.

Solución. El cálculo de la integral en (125.12) conduce al resultado

$$d\sigma = 4a^2 \left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{(\sin qa - qa \cos qa)^2}{(qa)^6} do.$$

La integración respecto de todos los ángulos (que conviene efectuar pasando a la variable $q = 2k \cdot \sin(\theta/2)$ y substituyendo do por $2\pi q dq/k^2$) da la sección eficaz total de dispersión:

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2} \left(\frac{mU_0a^2}{\hbar^2} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{(2ka)^2} + \frac{\sin 4ka}{(2ka)^3} - \frac{\sin^2 2ka}{(2ka)^4} \right].$$

En los casos límite esta fórmula da:

$$\sigma = \frac{16\pi a^2}{9} \left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2} \right)^2 \quad \text{para} \quad ka \ll 1,$$

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2} \left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2} \right)^2 \quad \text{para} \quad ka \gg 1.$$

2. El mismo problema en el campo $U = U_0 e^{-r^2/a^2}$.

Solución. El cálculo conviene efectuarlo mediante la fórmula (125.7), eligiendo la dirección de \mathbf{q} como uno de los ejes de coordenadas. En definitiva se obtiene

$$d\sigma = \frac{1}{4}\pi a^2 \left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2} \right)^2 e^{-q^2 a^2/2} d\omega,$$

y la sección eficaz total

$$\sigma = \frac{\pi^2}{2k^2} \left(\frac{mU_0 a^2}{\hbar^2} \right)^2 (1 - e^{-2k^2 a^2}).$$

Las condiciones de aplicabilidad de estas fórmulas vienen dadas por las desigualdades (125.1-2), con U_0 en vez de U . Además, la fórmula para $d\sigma$ no es aplicable si el exponente es grande en valor absoluto ⁽¹⁾.

3. El mismo problema en el campo $U = (\alpha/r)e^{-r/a}$.

Solución. El cálculo de la integral (125.12) da:

$$d\sigma = 4a^2 \left(\frac{\alpha m a}{\hbar^2} \right)^2 \frac{d\omega}{(q^2 a^2 + 1)^2}.$$

La sección eficaz total es:

$$\sigma = 16\pi a^2 \left(\frac{\alpha m a}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{4k^2 a^2 + 1}.$$

La condición de aplicabilidad de estas fórmulas se obtiene a partir de (125.1-2) con α/a en vez de U : $\alpha m a / \hbar^2 \ll 1$ o $\alpha/\hbar v \ll 1$.

4. Determinar las fases δ_l para la dispersión en un campo central en el caso correspondiente a la aproximación de Born.

Solución. Para la función de onda radial $\chi = rR$ del movimiento en el campo $U(r)$ y para la función $\chi^{(0)}$ del movimiento libre, tenemos las ecuaciones (véase (32.10)):

(1) Es fácil comprobar que, en este caso, no es aplicable la teoría de perturbaciones calculando la amplitud de la dispersión en segunda aproximación (véase problema 5); aunque el coeficiente de la exponencial es pequeño comparado con el del término de primera aproximación, el exponente de la exponencial negativa resulta ser dos veces menor.

$$\chi'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} U \right] \chi = 0,$$

$$\chi^{(0)''} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi^{(0)} = 0.$$

Multiplicando la primera ecuación por $\chi^{(0)}$, la segunda por χ , restando miembro a miembro una de otra e integrando luego respecto de r (teniendo en cuenta la condición de contorno $\chi = 0$ para $r = 0$), obtenemos:

$$\chi'(r)\chi^{(0)}(r) - \chi(r)\chi^{(0)'}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^r U \chi \chi^{(0)} dr.$$

Considerando U como una perturbación, podemos hacer en el segundo miembro de la igualdad $\chi \cong \chi^{(0)}$. Para $r \rightarrow \infty$, utilizaremos en el primer miembro de la misma las expresiones asintóticas (33.10), (33.18); en la integral, en cambio, substituiremos la expresión exacta (33.9 a). Obtenemos así:

$$\operatorname{sen} \delta_l \cong \delta_l = - \frac{\pi m}{\hbar^2} \int_0^\infty U(r) [J_{l+1/2}(kr)]^2 r dr.$$

Esta fórmula se podría obtener también desarrollando directamente la amplitud de dispersión de Born (125.4) en polinomios de Legendre, de acuerdo con (122.10) (para valores δ_l pequeños).

5. Determinar la amplitud de dispersión en la segunda aproximación de la teoría de perturbaciones.

Solución. Comparando las fórmulas (43.1) y (43.5), concluimos que el paso de las fórmulas de primera aproximación a las fórmulas de segundo orden se efectúa substituyendo la integral

$$U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} = \int U e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} dV$$

por

$$U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}} + \frac{2m}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int \frac{U_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}''} U_{\mathbf{k}''-\mathbf{k}}}{k^2 - k''^2 + i\delta} d^3 k'' \quad (1)$$

(después de la integración se hace que $\delta \rightarrow +0$). Obsérvese que, debido a este procedimiento de integración, el segundo término no posee ya la propiedad (125.8).

6. Determinar, en segunda aproximación, la amplitud de dispersión en el caso límite de pequeñas energías (I. IA. POMERANCHUK, 1948).

Solución. Para $k \rightarrow 0$ la integral que aparece en el segundo término de la fórmula (1) toma la forma

$$- \int \frac{U_{-\mathbf{k}''} U_{\mathbf{k}''}}{k''^2} d^3 k''$$

$$\begin{aligned}
 &= - \int \int \int U(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}'' \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{d^3 k''}{k''^2} dV dV' \\
 &= -2\pi^2 \int \int \frac{U(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV dV';
 \end{aligned}$$

hemos aplicado aquí la fórmula (1)

$$\int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{d^3 k}{2\pi^2 k^2} = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

La amplitud de dispersión es así

$$f = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U dV + \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \int \int \frac{U(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV dV'. \quad (2)$$

En el caso de un campo central, esta fórmula nos da:

$$f = -\frac{2m}{\hbar^2} \int Ur^2 dr + \frac{8m^2}{\hbar^4} \int_{r'>r} \int U(r) U(r') r^2 dr \cdot r' dr'.$$

El segundo término de la fórmula (2) es siempre positivo (como es claro teniendo en cuenta la expresión de partida de la integral en el espacio-k). De aquí se sigue que, para pequeñas energías, la primera aproximación de Born da siempre valores de la sección eficaz que son por exceso en un campo repulsivo ($U > 0$) y por defecto en un campo atractivo ($U < 0$).

§ 126. El caso cuasiclásico

Es interesante investigar cómo se efectúa el paso al límite que lleva de la teoría cuántica de la dispersión a la clásica.

Dejando de lado el ángulo de dispersión θ igual a cero, podemos escribir la amplitud de dispersión a que conduce la teoría cuántica exacta en la forma (123.4):

$$f(\theta) = (1/2ik) \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos\theta) e^{2il\delta_l}. \quad (126.1)$$

Sabemos que las funciones de onda cuasiclásicas se caracterizan por el gran valor de su fase. Es natural, por lo tanto, suponer desde un buen principio que al paso al límite en la teoría de la dispersión corresponden fases δ_l que son grandes. El valor de la suma (126.1) viene determinado esencialmente por los términos con valores grandes de l . Por ello podemos substituir $P_l(\cos\theta)$ por la expresión asintótica (49.7),

(1) Véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 51.

que escribiremos en la forma:

$$P_l(\cos \theta) \approx \frac{i}{\sqrt{(2\pi l \operatorname{sen} \theta)}} [e^{i(l+1/2)\theta + i\pi/4} - e^{-i(l+1/2)\theta - i\pi/4}].$$

Substituyendo esta expresión en (126.1), obtenemos:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l \sqrt{\frac{l}{2\pi \operatorname{sen} \theta}} \{e^{i[2\delta_l - (l+1/2)\theta - \pi/4]} - e^{i[2\delta_l + (l+1/2)\theta + \pi/4]}\}. \quad (126.2)$$

Los factores exponenciales, considerados como funciones de l , son funciones rápidamente oscilantes (dado que sus fases son grandes). Debido a ello, la mayor parte de los términos de la suma (126.2) se reducen entre sí. La suma vendrá determinada, en esencia, por el intervalo de valores de l próximos al valor para el que uno de los exponentes presenta un extremo, es decir, próximos a una raíz de la ecuación

$$2 d\delta_l/dl \pm \theta = 0. \quad (126.3)$$

En este intervalo se encuentran un gran número de términos de la serie para los que los factores exponenciales conservan valores casi constantes (los exponentes varían lentamente cerca del punto en que se alcanza el valor extremo) y que, por ello, no se reducirán entre sí.

Las fases δ_l en el caso cuasiclásico se pueden escribir (véase § 123) como límite al que tiende, para $r \rightarrow \infty$, la diferencia entre la fase

$$\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r \sqrt{2m[E - U(r)] - \hbar^2(l+\frac{1}{2})^2/r^2} dr$$

de la función de onda cuasiclásica en el campo $U(r)$ y la fase de la función de onda del movimiento libre, igual a

$$kr - \frac{1}{2}l\pi$$

(véase § 33). De esta manera

$$\delta_l = \int_{r_0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - U) - \hbar^2(l+\frac{1}{2})^2/r^2} - k \right\} dr + \frac{1}{2}\pi(l+\frac{1}{2}) - kr_0. \quad (126.4)$$

Esta expresión debe sustituirse en la ecuación (126.3). Al determinar la derivada de la integral, hay que recordar que el límite de integración r_0 depende también de l ; pero el término que así se obtiene, $k dr_0/dl$, se reduce con la derivada del término kr_0 en δ_l . El producto $h(l+\frac{1}{2})$ es el momento cinético de la partícula. En la mecánica clásica podemos escribirlo en la forma $m\varrho v$, donde ϱ es el « parámetro de impacto », y v la velocidad de la partícula en el infinito.

Efectuando esta substitución, la ecuación (126.3) toma en definitiva la forma:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{mv\rho \, dr}{r^2 \sqrt{[2m(E-U)-(mv\rho/r)^2]}} = \frac{1}{2}(\pi \mp \theta). \quad (126.5)$$

En un campo repulsivo esta ecuación tiene una raíz (para ρ) solamente para el signo menos delante de θ en el segundo miembro, y en un campo atractivo, para el signo más.

La ecuación (126.5) coincide exactamente con la ecuación clásica que determina el ángulo de dispersión en función del parámetro de impacto ⁽¹⁾. Es fácil cerciorarse también de que para la sección eficaz se obtiene asimismo la expresión clásica ⁽²⁾.

El razonamiento que hemos desarrollado prueba que la condición característica de la dispersión clásica para un ángulo dado θ se reduce a que sea grande el valor de l para el que se cumple (126.3), y que también sea grande δ_l para este valor de l . Esta condición admite una interpretación física sencilla. Para que sea posible hablar de dispersión clásica en el ángulo θ para una partícula incidente con parámetro de impacto ρ , es necesario que las indeterminaciones mecánico-cuánticas en los valores de uno y de otro sean relativamente pequeñas: $\Delta\rho \ll \rho$, $\Delta\theta \ll \theta$. La indeterminación en el ángulo de dispersión es del orden de $\Delta\theta \sim \Delta p/p$, donde p es el impulso de la partícula y Δp la indeterminación en el valor de su componente transversal. Dado que $\Delta p \sim \hbar/\Delta\rho \gg \hbar/\rho$, será $\Delta\theta \gg \hbar/p\rho$, y por ello, en cualquier caso, también

$$\theta \gg \hbar/\rho mv. \quad (126.6)$$

Substituyendo el momento cinético $m\rho v$ por $\hbar l$, obtenemos $\theta l \gg 1$, que coincide con la condición $\delta_l \gg 1$ (ya que $\delta_l \sim l\theta$, conforme se ve teniendo en cuenta (126.3)).

El ángulo clásico de desviación de una partícula se puede estimar como razón del incremento transversal del impulso, Δp , durante el «tiempo de colisión», $\tau \sim \rho/v$, al valor inicial del impulso mv . La fuerza que actúa sobre la partícula a la distancia ρ es $U'(\rho)$; por lo tanto

$$\Delta p \sim |U'(\rho)|\rho/v,$$

de modo que

$$\theta \sim |U'(\rho)|\rho/mv^2.$$

⁽¹⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, § 18.

⁽²⁾ El cálculo se efectúa substituyendo la suma respecto de l en (126.2) por una integral en un entorno del punto en que el exponente alcanza el extremo.

Esta estimación es rigurosamente válida tan sólo si el ángulo $\theta \ll 1$, pero en orden de magnitud se puede aplicar también hasta $\theta \sim 1$. Substituyendo esta expresión en (126.6), obtenemos la condición para la dispersión clásica en la forma:

$$|U'(\rho)|\rho^2 \gg \hbar v. \quad (126.7)$$

Esta desigualdad debe quedar satisfecha para todos los valores ρ para los que, además, es $|U(\rho)| \lesssim E$.

De la condición obtenida se pueden deducir una serie de consecuencias. Si el campo $U(r)$ disminuye más rápidamente que $1/r$, la condición (126.7) deja de cumplirse en cualquier caso para valores ρ suficientemente grandes. Pero a un valor ρ grande corresponden pequeños valores de θ ; así, pues, la dispersión en ángulos suficientemente pequeños no será nunca clásica. Pero si el campo disminuye más lentamente que $1/r$, la dispersión en ángulos pequeños será clásica; si en este caso la dispersión es o no clásica para ángulos grandes, depende del carácter de la marcha del campo a distancias pequeñas.

Para el campo de Coulomb $U = \alpha/r$ se cumple la condición (126.7) si $\alpha \gg \hbar v$. Esta es la condición contraria a la que permite considerar el campo de Coulomb como una perturbación. Veremos, de todas formas, que por razones puramente casuales la teoría cuántica de la dispersión en un campo coulombiano conduce a un resultado que coincide con el clásico en todos los casos.

PROBLEMA

Hallar la sección eficaz total de dispersión cuasiclásica en un campo que, a distancias suficientemente grandes, tiene la forma $U = \alpha/r^n$ (donde $n > 2$).

Solución. Teniendo en cuenta que el papel principal lo representan las fases δ_l correspondientes a grandes valores de l , calculémoslas según la fórmula (123.1):

$$\delta_l = -\frac{m\alpha}{\hbar^2} \int_{l/k}^{\infty} \frac{dr}{r^n \sqrt{(k^2 - l^2/r^2)}}. \quad (1)$$

Efectuando la sustitución $l^2/k^2 r^2 = \xi$, la integral se reduce a la conocida integral de EULER y obtenemos:

$$\delta_l = -\frac{m\alpha k^{n-2}}{2\hbar^2 l^{n-1}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2}n - \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2}n)}. \quad (2)$$

Substituyendo la suma en (122.11) por una integral, escribiremos:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \int_0^{\infty} 2l \sin^2 \delta_l dl.$$

Para efectuar la integración hagamos $\delta_t = u$, integremos una vez respecto de u por partes, con lo que la integral se reduce a la función Γ . Obtenemos así:

$$\sigma = 2\pi^{n/(n-1)} \operatorname{sen} \left[\frac{1}{2}\pi \cdot \frac{n-3}{n-1} \right] \Gamma \left(\frac{n-3}{n-1} \right) \left[\frac{\Gamma(\frac{1}{2}n - \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2}n)} \right]^{2/(n-1)} \left(\frac{\alpha}{\hbar v} \right)^{2/(n-1)} \quad (3)$$

La condición de aplicabilidad de esta fórmula es, ante todo, la de que para $\delta_t \sim 1$ sea $l \gg 1$; de aquí resulta la desigualdad

$$m\alpha k^{n-2}/\hbar^2 \gg 1.$$

El campo $U(r)$ debe presentar la forma considerada ya a distancias

$$r \sim l/k \sim (\alpha/\hbar v)^{1/(n-1)}$$

(donde l es tal que se cumple la condición $\delta_t \sim 1$), que representan el papel principal en la integral (1).

§ 127. Dispersión para grandes energías

Si $|U|$ no es pequeño comparado con \hbar^2/ma^2 , es posible una situación en la que la energía de las partículas dispersadas es tan grande que

$$|U| \ll E \sim (\hbar^2/ma^2)(ka)^2, \quad (127.1)$$

a la vez que, sin embargo, se tiene todavía

$$|U| \gtrsim (\hbar^2/ma^2)ka = \hbar v/a$$

Se trata en este caso de un tipo de dispersión de partículas rápidas a la que, con todo, no es aplicable la aproximación de Born (no se cumple ninguna de las condiciones (125.1-2)).

Para estudiar este caso cabe utilizar la expresión de la función de onda que encontramos en el § 45 en la forma

$$\psi = e^{ikz} \exp \left(-\frac{i}{\hbar v} \int_{-\infty}^z U dz \right) \quad (127.2)$$

(véase (45.9)). Conforme se hizo observar en el § 45, esta expresión es aplicable sólo si $z \ll ka^2$; por lo tanto, no es posible extender, sin más, su validez hasta distancias del centro de dispersión tales que sea ya lícito aplicar la expresión asintótica (122.3). Sin embargo, no hay necesidad de ello: para el cálculo de la sección eficaz de dispersión basta conocer la función de onda a distancias z tales que $a \ll z \ll ka^2$; la integral en el exponente de (127.2) se puede entonces extender hasta ∞ .

Consideraremos la dispersión para ángulos pequeños, con una pequeña variación $\hbar q$ del impulso; debido a que el módulo del vector q ($q \ll k$) es pequeño, cabe supo-

nerlo perpendicular al vector de onda de la partícula incidente \mathbf{k} , es decir, situado en el plano x, y . La onda dispersada cuyo vector de onda es $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ se obtiene formando la correspondiente componente de Fourier de la función de onda ψ , y la amplitud de dispersión es proporcional a la amplitud de esta componente⁽¹⁾:

$$f \sim \int \psi e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} dV.$$

En el presente caso, la integración respecto de V se reduce a la integración en el plano x, y :

$$f = C \int \exp\left(-\frac{i}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} U dz - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\right) dx dy, \quad (127.3)$$

(\mathbf{r} es el vector posición en dicho plano). El coeficiente de proporcionalidad se puede obtener pasando al límite para energías tan grandes que se tenga

$$\frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} U dz \sim \frac{Ua}{\hbar v} \ll 1,$$

de modo que sea aplicable la aproximación de Born. Efectuando el correspondiente desarrollo del integrando en (127.3), obtenemos

$$f = -C \frac{i}{\hbar v} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} U dV.$$

Comparando con la expresión (125.4), encontramos que⁽²⁾:

$$C = -ik/2\pi. \quad (127.4)$$

⁽¹⁾ Esta manera de determinar la amplitud de dispersión es análoga al método aplicado al estudiar la difracción de Fraunhofer, véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 61.

⁽²⁾ La fórmula (127.3-4) se puede obtener también directamente a partir de la fórmula general (122.10) si se tiene en cuenta que, en el caso considerado, es

$$2\delta_l = -\frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} U dz$$

(conforme se ve, por ejemplo, partiendo de la expresión (123.1) en la que hacemos $r_0 \approx l/k$, $r \approx \sqrt{z^2 + (l/k)^2}$, y utilizando para grandes valores l y ángulos θ pequeños la fórmula (49.6) para los polinomios de Legendre. Mediante la conocida expresión de la función de Bessel, dicha fórmula se escribirá

$$P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{il(\theta+1/2)} \cos \phi d\phi$$

y en (122.10) se pasará de la suma respecto de l a la integración.

En el § 125 se indicó ya que la aproximación de Born no es aplicable a la dispersión de partículas rápidas para grandes ángulos si la sección eficaz resulta entonces exponencialmente pequeña. En estas condiciones es inadecuado también el método que hemos expuesto aquí. En realidad, se trata en tales casos de una situación cuasi-clásica a la que no cabe aplicar la teoría de perturbaciones.

De acuerdo con las reglas generales de la aproximación cuasiclásica (cf. §§ 52, 53), el exponente en la ley exponencial de decrecimiento de las secciones eficaces de dispersión se puede determinar mediante el estudio de «trayectorias complejas» en el dominio clásicamente inaccesible del movimiento⁽¹⁾.

En el problema clásico de la dispersión, la dependencia entre el ángulo de desviación θ de la partícula en el campo $U(r)$ y el parámetro de impacto ρ se determina por la fórmula

$$\frac{1}{2}(\pi \mp \theta) = \int_{r_0}^{\infty} \frac{\rho \, dr}{r^2 \sqrt{(1 - \rho^2/r^2 - U/E)}}, \quad (127.5)$$

donde r_0 es la mínima distancia al centro, raíz de la ecuación

$$1 - \rho^2/r^2 - U/E = 0; \quad (127.6)$$

(véase (126.5)). El caso que nos interesa corresponde al intervalo angular hacia el que una partícula clásica no podría ser desviada⁽²⁾. A estos ángulos corresponden, por ello, soluciones complejas $\rho(\theta)$ de la ecuación (127.5) (con valores complejos de r_0). Partiendo de la función $\rho(\theta)$ obtenida de esta manera y del momento cinético orbital clásico de la partícula, $mv\rho$, se calcula la acción de acuerdo con

$$S(\theta) = mv \int \rho(\theta) \, d\theta, \quad (127.7)$$

(donde v es la velocidad de la partícula en el infinito). La amplitud de dispersión es

$$f \sim \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \operatorname{Im} S(\theta)\right). \quad (127.8)$$

La ecuación (127.6) posee, en general, más de una raíz compleja. Como valor de r_0 en (127.5) debe tomarse la raíz que conduce al menor valor absoluto de la parte $\operatorname{Im} S$. Además, si la función $U(r)$ presenta singularidades complejas, también éstas deben tenerse en cuenta como posibles valores de r_0 ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Para un estudio del coeficiente de la exponencial en esta ley, véase A. Z. PATASHINSKII, V. L. POKROVSKIY, I. M. JALATNIKOV, ZhETF, 45, n.º 10, 1963.

⁽²⁾ El método expuesto es aplicable no sólo para grandes valores de E , sino en general en todos los casos de dispersión exponencialmente pequeña.

⁽³⁾ Obsérvese (véase § 125) que si $U(r)$ presenta una singularidad para r real, la disminución de la sección eficaz no se produce, en general, siguiendo una ley exponencial.

El papel principal en la integral (127.5) lo representa el dominio $r \sim r_0$. En estas condiciones, para energías E grandes se puede prescindir del término U/E del radiando; efectuando la integración, obtenemos entonces:

$$\rho = r_0 \cos \frac{1}{2}\theta. \quad (127.9)$$

Si r_0 es un punto singular de la función $U(r)$, dicho valor depende solamente de las propiedades del campo, pero no depende ni de ϱ ni de E . Calculando S de acuerdo con (127.7), encontramos en este caso que la amplitud de la dispersión es

$$f \sim \exp\left(-\frac{2mv}{\hbar} \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta \operatorname{Im} r_0\right). \quad (127.10)$$

En cambio, si para r_0 hay que tomar una raíz de la ecuación (127.6), la forma del exponente depende de las propiedades concretas del campo. Así, para la función

$$U = U_0 e^{-(r/a)^2}$$

(que carece de puntos singulares a distancia finita), de la ecuación

$$U/E = 1 - \rho^2/r^2 \cong \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta$$

se deduce

$$r_0 = ia \sqrt{\log([E/U_0] \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta)}. \quad (127.11)$$

Teniendo en cuenta la débil dependencia con relación a θ , r_0 se puede considerar constante en la integral (127.7) y para la amplitud de dispersión obtenemos la fórmula (127.10), con r_0 dado por (127.11).

§ 128. Propiedades analíticas de la amplitud de dispersión

Toda una serie de importantes propiedades de la amplitud de dispersión se pueden establecer estudiándola como función de la energía E de la partícula dispersada, considerando formalmente dicha energía como una variable compleja.

Consideremos el movimiento de una partícula en un campo $U(r)$ que tiende a cero con rapidez suficiente en el infinito — el grado exigido de rapidez en la disminución se indicará más adelante. Para simplificar los razonamientos que siguen supondremos primero que el momento cinético orbital de la partícula es $l = 0$. Escribamos la forma asintótica de la función de onda — solución de la ecuación de SCHRÖDINGER con $l = 0$ para un valor E arbitrariamente dado — en la forma

$$\chi \equiv r\psi = A(E) \exp\left(-\frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar} r\right) + B(E) \exp\left(\frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar} r\right), \quad (128.1)$$

y consideremos E como una variable compleja; definiremos $\sqrt{-E}$ en este caso

como cantidad positiva para valores reales negativos de E . La función de onda se supone normalizada mediante una determinada condición, cualquiera, por ejemplo por la condición $\psi(0) = 1$.

En el semieje real negativo ($E < 0$), los factores exponenciales en los dos términos de (128.1) son reales; uno de ellos disminuye para $r \rightarrow \infty$, el otro, crece. De la condición de que χ sea real se sigue que las funciones $A(E)$ y $B(E)$ son reales para $E < 0$; a su vez, de aquí se sigue que estas funciones toman valores conjugados complejos en dos puntos cualesquiera simétricos respecto del eje real:

$$A(E^*) = A^*(E), \quad B(E^*) = B^*(E). \quad (128.2)$$

Pasando del semieje real negativo al semieje real positivo por un camino situado en el semiplano superior, obtenemos una expresión asintótica para la función de onda con $E > 0$ en la forma

$$\chi = A(E)e^{ikr} + B(E)e^{-ikr}, \quad k = \sqrt{(2mE)/\hbar}. \quad (128.3)$$

Si, en cambio, el paso se efectúa en el semiplano inferior, obtendríamos

$$\chi = A^*(E)e^{-ikr} + B^*(E)e^{ikr}.$$

Dado que χ debe ser función uniforme de E , esto significa que

$$A(E) = B^*(E) \quad \text{para} \quad E > 0; \quad (128.4)$$

(esta relación se deduce también directamente de la condición de que χ sea real para $E > 0$). Sin embargo, debido a la no uniformidad de la raíz $\sqrt{-E}$ en (128.1), los propios coeficientes $A(E)$ y $B(E)$ son no uniformes. Para evitar esta no uniformidad, cortaremos el plano complejo a lo largo del semieje real positivo. La existencia del corte hace de $\sqrt{-E}$ una función uniforme y garantiza así la uniformidad de la definición de las funciones $A(E)$ y $B(E)$. En estas condiciones, en los bordes superior e inferior del corte estas funciones toman valores que son conjugados complejos (en la expresión (128.3), $A(E)$ y $B(E)$ se toman en el borde superior del corte).

Llamaremos *hoja física* de la superficie de Riemann al plano complejo cortado de la manera indicada. De acuerdo con la definición adoptada, sobre esta hoja tenemos

$$\operatorname{Re} \sqrt{-E} > 0. \quad (128.5)$$

En particular, en el borde superior del corte la función $\sqrt{-E}$ así definida coincide con $-i\sqrt{E}$ ⁽¹⁾.

(1) A continuación, en todo este párrafo estudiamos las propiedades de la amplitud de dispersión sobre la hoja física. Más adelante, sin embargo, tendremos que considerar en algunos casos también la segunda hoja, «no física», de la superficie de Riemann (véase § 132). Sobre esta hoja

$$\operatorname{Re} \sqrt{-E} < 0. \quad (128.5a)$$

El paso a la hoja no física a partir del semieje real positivo tiene lugar directamente hacia abajo, «a través del corte».

En (128.3) los factores e^{ikr} y e^{-ikr} , y con ellos también los dos términos en χ , son del mismo orden de magnitud; la expresión asintótica de la forma (128.3) es, por lo tanto, siempre válida. En todo el resto de la hoja física, en cambio, el primer término en (128.1) disminuye exponencialmente, y el segundo crece, para $r \rightarrow \infty$ (en virtud de (128.5)). Por consiguiente, los dos términos de (128.1) resultan ser de diferente orden de magnitud y esta expresión, como forma asintótica de la función de onda, puede resultar no válida — el pequeño término en ella, sobre el fondo del término mayor, puede representar una exageración no justificada de la precisión. Para que la expresión (128.1) sea válida, la razón del término menor al mayor no debe ser menor que el orden de magnitud relativo de la energía potencial (U/E), de la que se prescinde en la ecuación de SCHRÖDINGER al pasar a la región asintótica. Con otras palabras, el campo $U(r)$ debe satisfacer la condición:

$U(r)$ disminuye para $r \rightarrow \infty$ más rápidamente que

$$\left(-\frac{2\sqrt{(2m)}}{\hbar} r \operatorname{Re} \sqrt{-E} \right) \quad (128.6)$$

Si se cumple esta condición, la expresión asintótica de la forma (128.1) es válida sobre toda la hoja física. Dado que es solución de una ecuación con coeficientes finitos, dicha expresión no presenta singularidades respecto de E . Esto significa que las funciones $A(E)$ y $B(E)$ son regulares sobre toda la hoja física, con excepción del punto $E = 0$; este último, que es el origen del corte, es un punto de ramificación de dichas funciones.

A los estados ligados de la partícula en el campo $U(r)$ corresponden funciones de onda que tienden a cero para $r \rightarrow \infty$. Esto significa que debe faltar el segundo término en (128.1); es decir, a los niveles discretos de energía corresponden ceros de la función $B(E)$. Dado que la ecuación de SCHRÖDINGER posee solamente valores propios reales, todos los ceros de $B(E)$ sobre la hoja física son reales (y situados sobre el semieje real negativo).

Las funciones $A(E)$ y $B(E)$ para $E > 0$ están ligadas directamente con la amplitud de dispersión en el campo $U(r)$. En efecto, comparando (128.3) con la expresión asintótica de χ , escrita en la forma (122.7),

$$\chi = \text{constante} \times [e^{i(kr+\delta_0)} - e^{-i(kr+\delta_0)}], \quad (128.7)$$

vemos que

$$-A(E)/B(E) = e^{2i\delta_0(E)}. \quad (128.8)$$

La amplitud de dispersión con momento $l = 0$ es, en cambio, de acuerdo con (122.14),

$$f_0 = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_0} - 1) = \frac{\hbar}{2\sqrt{(-2mE)}} \left(\frac{A}{B} + 1 \right); \quad (128.9)$$

A y *B* se toman aquí sobre el borde superior del corte.

Considerando ahora la amplitud de dispersión como función de *E* en toda la hoja física, vemos que los niveles discretos de la energía no son sino polos simples de esta función. Si el campo *U(r)* satisface la condición (128.6), la amplitud de dispersión no poseerá entonces, por lo antes dicho, ningún otro punto singular⁽¹⁾.

Calculemos el residuo de la amplitud de dispersión en el polo que presenta en un nivel discreto cualquiera $E = E_0 < 0$. Para ello escribamos las ecuaciones a que satisfacen la función χ y su derivada respecto de la energía:

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\chi = 0, \quad \left(\frac{\partial\chi}{\partial E}\right)'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\frac{\partial\chi}{\partial E} = -\frac{2m}{\hbar^2}\chi.$$

Multiplicando la primera por $\partial\chi/\partial E$, la segunda por χ , restando miembro a miembro una de otra e integrando respecto de *r*, obtenemos:

$$\chi' \frac{\partial\chi}{\partial E} - \chi \left(\frac{\partial\chi}{\partial E} \right)' = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^r \chi^2 dr.$$

Aplicaremos esta relación para $E = E_0$ y $r \rightarrow \infty$. La integral del segundo miembro de la igualdad tiende a la unidad para $r \rightarrow \infty$, si la función de onda del estado ligado está normalizada por la condición ordinaria $\int \chi^2 dr = 1$. En el primer miembro, en cambio, substituimos en vez de χ la expresión (128.1), teniendo en cuenta al hacerlo que cerca del punto $E = E_0$ se tiene:

$$A(E) \cong A(E_0) \equiv A_0, \quad B(E) \cong (E + |E_0|)[dB/dE]_{E=E_0} \equiv \beta(E + |E_0|).$$

Obtenemos así:

$$\beta = -\frac{1}{A_0 \hbar \sqrt{2|E_0|}} \sqrt{\frac{m}{2|E_0|}}.$$

Mediante estas expresiones encontramos que, cerca del punto $E = E_0$, el término principal de la amplitud de dispersión (que coincide con la amplitud para $l = 0$) toma la forma siguiente:

$$f = -\frac{\hbar^2 A_0^2}{2m} \frac{1}{E + |E_0|}. \quad (128.10)$$

(1) Excluido el punto $E = 0$, que es singular en virtud de la singularidad antes indicada de las funciones $A(E)$ y $B(E)$. La amplitud de dispersión, sin embargo, se conserva finita para $E \rightarrow 0$ (véase § 130).

En lo que sigue, y para abreviar, no haremos cada vez esta salvedad.

De esta manera el residuo de la amplitud de dispersión en un nivel discreto viene determinado por el coeficiente A_0 en la expresión asintótica

$$\chi = A_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{(2m|E_0|)}}{\hbar} r\right) \quad (128.11)$$

de la función de onda normalizada del correspondiente estado estacionario.

Volviendo al estudio de las propiedades analíticas de la amplitud de dispersión, consideremos casos en los que la condición (128.6) no se cumple. En tales campos, en la expresión (128.1) tan sólo el término creciente es la parte correcta de la forma asintótica de la solución de la ecuación de SCHRÖDINGER sobre toda la hoja física. De acuerdo con esto, se puede afirmar, como antes, que la función $B(E)$ carece de singularidades.

En cambio, la función $A(E)$ puede, en estas condiciones, determinarse en el plano complejo solamente como prolongación analítica de la función definida por el coeficiente, en la expresión asintótica de χ , sobre el semieje real positivo, donde ambos términos de χ son válidos. Dicha prolongación, sin embargo, da ahora, en general, resultados diversos según se efectúe a partir del borde superior o del borde inferior del corte. Para conseguir la uniformidad convendremos en definir $A(E)$ en los semiplanos superior e inferior como prolongación analítica a partir del lado superior y del lado inferior del semieje real positivo, respectivamente; el corte, en estas condiciones, debe prolongarse, en general, a todo el eje real. La función así definida posee, como antes, la propiedad $A(E^*) = A^*(E)$, pero, en general, no es real ni sobre el semieje real positivo ni sobre el negativo. En principio, dicha función puede también poseer singularidades.

Veamos, sin embargo, que, a pesar de todo, existe una categoría de campos para los que la función $A(E)$ carece de singularidades en la hoja física, a pesar de no cumplirse la condición (128.6).

Consideraremos para ello χ como función de la variable compleja r para un valor dado (complejo) de E . Basta limitarse a valores E en el semiplano superior, ya que los valores de la función $A(E)$ en ambos semiplanos son conjugados complejos entre sí. Para aquellos valores de r para los que Er^2 es un número real positivo, los dos términos de la función de onda (128.1) son del mismo orden, es decir, volvemos a la situación que encontramos para $E > 0$ y valores reales de r y en la que ambos términos de la expresión asintótica χ son válidos para cualquier campo $U(r)$ que tiende a cero en el infinito. Podemos por ello afirmar que $A(E)$ no puede tener puntos singulares para aquellos valores E para los que $U(r) \rightarrow 0$, cuando r tiende a ∞ a lo largo de un rayo sobre el que es $Er^2 > 0$. Cuando E toma todos los valores en el semiplano superior, la condición $Er^2 > 0$ aisla el cuadrante inferior derecho

del plano complejo r . Llegamos así a la conclusión de que $A(E)$ carece también de singularidades en la hoja física cuando $U(r)$ satisface la condición ⁽¹⁾:

$$U(r) \rightarrow 0, \text{ cuando } r \rightarrow \infty \text{ en el semiplano a la derecha.} \quad (128.12)$$

Las condiciones (128.6), (128.12) abarcan una categoría muy amplia de campos. Cabe por ello decir que la amplitud de dispersión, por regla general, carece de singularidades en el interior de ambos semiplanos. Con todo, sobre el propio semieje real negativo (que pertenece a la hoja física cuando el corte no pasa por él) la amplitud de dispersión tiene polos que corresponden a las energías de los estados ligados; cuando existe el corte, pueden presentarse aquí también otras singularidades.

Esto último ocurre, en particular, para campos de la forma

$$U = \text{constante} \times r^n e^{-r/a} \quad (128.13)$$

(con n cualquiera). En el segmento $0 < -E < \hbar^2/8ma^2$ del semieje negativo se cumple la condición (128.6), de modo que por él no puede pasar el corte y la amplitud de dispersión tiene aquí únicamente polos, que corresponden a los estados de enlace. Sobre el resto del semieje negativo pueden presentarse también polos «redundantes» y otras singularidades ⁽²⁾. Su aparición está ligada con el hecho de que la función (128.13) deja de tender a cero, cuando $r \rightarrow \infty$ a lo largo de un rayo sobre el que $Er^2 > 0$, no bien E cae por debajo del semieje negativo (es decir, dicho rayo pasa a la izquierda del eje imaginario del plano complejo r).

Consideremos ahora las propiedades analíticas de la amplitud de dispersión para $|E| \rightarrow \infty$. Cuando $E \rightarrow +\infty$ a lo largo del eje real, es válida la aproximación de Born y la amplitud de dispersión tiende a cero. De acuerdo con lo antes dicho, esta misma situación se presenta cuando E tiende a infinito en el plano complejo a lo largo de una recta cualquiera $\arg E = \text{const.}$, si se consideran aquellos valores complejos de r para los que $Er^2 > 0$. Si $U \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$ a lo largo de la recta $\arg r = -\frac{1}{2}\arg E$ y si $U(r)$ carece de singularidades sobre esta recta, se cumple la condición de aplicabilidad de la aproximación de Born y la amplitud de dispersión tiende a cero, como antes. Cuando $\arg E$ toma todos los valores entre cero y π , $\arg r$ varía entre 0 y $-\frac{1}{2}\pi$.

Llegamos así a la conclusión de que la amplitud de dispersión tiende a cero en el infinito en todas las direcciones del plano E si la función $U(r)$ carece de singularidades en el semiplano r a la derecha y tiende a cero en el infinito.

⁽¹⁾ Dado el carácter real de $U(r)$ sobre el eje real, se tiene $U(r^*) = U^*(r)$; por ello, el que se cumpla la condición (128.10) en el cuadrante inferior derecho significa automáticamente que dicha condición se cumple en todo el semiplano a la derecha del eje imaginario.

⁽²⁾ La posibilidad de que existan tales polos «redundantes» para $E < 0$ fue puesta de manifiesto por primera vez por S. T. MA (1946).

Aunque en todo lo que precede hemos hablado siempre de dispersión con momento cinético $l = 0$, en realidad todos los resultados expuestos son válidos también para las amplitudes parciales de dispersión con momento cinético cualquiera no nulo. La diferencia en las conclusiones consiste solamente en que en vez de los factores $e^{\pm ikr}$ en las expresiones asintóticas de χ deberían escribirse las funciones de onda radiales exactas del movimiento libre (33.14) (1).

Para $l \neq 0$, hay que introducir algunas modificaciones en las fórmulas (128.9) y (128.10). En vez de (128.7) tenemos ahora:

$$\chi_l = rR_l = \text{constante} \times \{\exp[i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)] - \exp[-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)]\}, \quad (128.14)$$

y para la amplitud parcial f_l (determinada de acuerdo con (122.14)) obtenemos:

$$f_l = \frac{\hbar}{2\sqrt{(-2mE)}} \left((-1)^l \frac{A}{B} + 1 \right). \quad (128.15)$$

El término principal en la amplitud de dispersión cerca del nivel $E = E_0$ con momento cinético l viene dado, en cambio, por la fórmula

$$\begin{aligned} f &\cong (2l+1)f_l P_l(\cos \theta) \\ &= (-1)^{l+1} \frac{\hbar^2 A_0^2}{2m} \frac{1}{E + |E_0|} (2l+1)P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (128.16)$$

en vez de la (128.10).

§ 129. Relaciones de dispersión

En el párrafo que precede hemos estudiado las propiedades analíticas de las amplitudes parciales de dispersión con valores dados de l . Vimos que estas propiedades se complican por la posibilidad de la aparición de singularidades redundantes y de una irregularidad en el infinito. Las mismas propiedades posee también, evidentemente, la amplitud total considerada como función de la energía para valores dados del ángulo de dispersión. Sin embargo, constituye excepción la amplitud de dispersión correspondiente a ángulo nulo. Conforme demostraremos inmediatamente, sus propiedades analíticas son considerablemente más simples.

Escribiendo la ecuación de SCHRÖDINGER para la función de onda de la partícula dispersada en la forma:

$$\Delta\psi + k^2\psi = (2mU/\hbar^2)\psi, \quad (129.1)$$

(1) Utilizar la forma límite (33.15) de estas funciones es admisible solamente para $E > 0$; en el resto del plano E , donde los dos términos de χ son de órdenes de magnitud diferentes, la utilización de estas formas límite introduciría en χ un error que, en general, es mayor que el error correspondiente a prescindir de U en la ecuación de SCHRÖDINGER.

consideraremos dicha ecuación, de manera formal, como una ecuación de onda con segundo miembro, es decir, como si se tratase de la ecuación de los « potenciales retardados » conocida por la electrodinámica.

La solución de esta ecuación que representa la « radiación » en cierta dirección \mathbf{k}' a gran distancia R_0 del centro emisor, tiene, como es sabido, la siguiente forma ⁽¹⁾:

$$\psi_{\text{disp}} = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikR_0}}{R_0} \int \frac{2mU}{\hbar^2} \psi e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} dV.$$

En el presente caso esta expresión representa la función de onda de la partícula dispersada, y el coeficiente de e^{ikR_0}/R_0 es la amplitud de dispersión $f(\theta, E)$. En particular, haciendo $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ (\mathbf{k} es el vector de onda de la partícula incidente), obtenemos la amplitud de dispersión para el ángulo 0:

$$f(0, E) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U \psi e^{-ikz} dV \quad (129.2)$$

(el eje z está dirigido en el sentido de \mathbf{k}). Esta expresión posee, claro está, tan sólo un sentido formal, ya que en el integrando aparece de nuevo la función de onda incógnita. Sin embargo, dicha expresión permite llegar a determinadas conclusiones acerca de las propiedades analíticas de la magnitud $f(\theta, E)$ como función de la energía E ⁽²⁾.

La función ψ que aparece en el integrando se compone, para grandes valores de r , de dos partes: una onda incidente y otra divergente. Esta última es proporcional a e^{ikr} , de modo que la parte correspondiente de la integral contiene en el integrando la expresión $e^{ik(r-z)}$. Por otro lado, al pasar al plano complejo (a partir del borde superior del corte a lo largo del semieje positivo) ik se substituye por $-\sqrt{(-2mE)/\hbar}$, siendo en toda la hoja física $\operatorname{Re} \sqrt{-E} > 0$. Dado que $r \geq z$, se tendrá $\operatorname{Re}(ik(r-z)) < 0$ y la integral converge para E complejo cualquiera. En lo que concierne a la onda incidente contenida en ψ , que es proporcional a e^{ikz} , en la parte correspondiente de la integral los factores exponenciales se reducen entre sí de modo que también esta parte converge.

La función ψ en la integral (129.2) está determinada únicamente para E complejo cualquiera como solución de la ecuación de SCHRÖDINGER que contiene, junto a una onda plana, solamente una parte que se amortigua (para $r \rightarrow \infty$). Por ello, está también determinada únicamente la integral convergente (129.2), de modo

⁽¹⁾ Véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 66.

⁽²⁾ Se supone, claro está, que el campo $U(r)$ tiende a cero para $r \rightarrow \infty$ con rapidez suficiente para que (cuando $E > 0$) exista $f(0, E)$ (véase § 123).

que sus singularidades pueden resultar tan sólo como consecuencia de que ψ tienda a infinito. Esto último ocurre en los niveles discretos de energía ⁽¹⁾.

Es fácil ver también que $f(0, E)$ se conserva finita para $|E| \rightarrow \infty$. Para valores $|E|$ grandes, en la ecuación de SCHRÖDINGER (129.1) se puede prescindir del término en U , de modo que en ψ queda únicamente la onda plana: $\psi \sim e^{ikz}$. En consecuencia, la integral (129.2) pasa a ser

$$f(0, \infty) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int U dV,$$

que coincide, cual debe ser, con la amplitud de dispersión de Born (125.4) para el ángulo 0 ($q = 0$); designémosla por $f_B(0)$.

Llegamos así a la conclusión de que la amplitud de dispersión correspondiente al ángulo 0 es regular en toda la hoja física (incluido el infinito), con la única excepción de los polos forzosos situados sobre el semieje real negativo en los niveles discretos de energía ⁽²⁾.

Consideremos la integral

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(0, E') - f_B}{E' - E} dE', \quad (129.3)$$

a lo largo del contorno representado en la fig. 46 y que está formado por una circunferencia de radio infinito, siguiendo luego los bordes del corte a lo largo del semieje positivo. La integral sobre la circunferencia tiende a cero, ya que $f(0, \infty) - f_B = 0$; la integración, en cambio, a lo largo de ambos bordes del corte nos da

$$\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E} dE';$$

⁽¹⁾ Para evitar posibles confusiones, subrayaremos que se trata aquí de la función de onda total del sistema ψ normalizada por la condición de que el coeficiente de la onda plana en su expresión asintótica (cf. 122.3) sea igual a la unidad. En el párrafo anterior, en cambio, se consideraron las partes (ψ_l) de la función de onda que corresponden a determinados valores de l , suponiendo que las ψ_l están normalizadas de acuerdo con una condición arbitraria. Si se desarrolla la función total ψ en funciones ψ_l , éstas intervienen en ψ con coeficientes que son proporcionales a $1/B_l$; así, la función (128.3) con $l = 0$ debe aparecer en ψ en la forma

$$\frac{\text{constante}}{r} \cdot \frac{1}{B} [(A + B)e^{ikr} - 2iB \operatorname{sen} kr].$$

Por ello ψ tiende a infinito en los ceros de las funciones $B_l(E)$, es decir, en los niveles discretos de energía.

⁽²⁾ La idea de la demostración expuesta se debe a L. D. FADDEEV (1958).

se ha tenido aquí en cuenta que, en virtud de la definición adoptada en el § 128, la amplitud física de dispersión para valores reales positivos de E se da para el borde superior del corte, mientras que sobre el borde inferior toma el valor conjugado complejo.

Por otra parte, según el teorema de CAUCHY, la integral (129.3) es igual a la suma

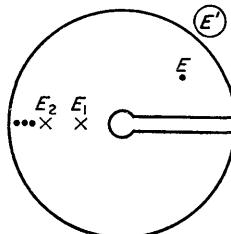


FIG. 46

de $f(0, E) - f_B$ y los residuos R_n del integrando en todos los polos $E' = E_n$ de la función $f(0, E')$, donde E_n son los niveles discretos de energía. Estos residuos se determinan mediante la fórmula (128.16) y son iguales a:

$$R_n = \frac{d_n}{E_n - E}, \quad d_n = -(-1)^{l_n} (2l_n + 1) \frac{\hbar^2 A_{0n}^2}{2m}, \quad (129.4)$$

(l_n es el momento cinético del estado con energía E_n).

Obtenemos así

$$f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E} dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}. \quad (129.5)$$

Esta es la llamada *relación de dispersión* y determina $f(0, E)$ en un punto cualquiera de la hoja física en función de los valores de su parte imaginaria para $E > 0$ (D. WONG, 1957; N. KHURI, 1957).

Cuando el punto E tiende al borde superior del corte, la integral a lo largo del eje real en (129.5) debe tomarse evitando el polo $E' = E$ por debajo; si esto se hace mediante una semicircunferencia infinitamente pequeña (fig. 47), la correspondiente parte de la integral da, en el segundo miembro de la ecuación (129.5), el valor $i \operatorname{Im} f(0, E)$, y la integral que queda desde cero hasta ∞ debe entenderse en el sentido de valor principal. En definitiva se obtiene la fórmula:

$$\operatorname{Re} f(0, E) = f_B + \frac{1}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\operatorname{Im} f(0, E')}{E' - E} dE' + \sum_n \frac{d_n}{E - E_n}, \quad (129.6)$$

que determina para $E > 0$ la parte real de la amplitud de dispersión correspondiente al ángulo θ en función de su parte imaginaria. Recuérdese que esta última, de acuerdo con (124.9), está directamente ligada con la sección eficaz total de dispersión.



FIG. 47

.§ 130. Dispersión de partículas lentes

Consideremos las propiedades de la sección eficaz de dispersión en el caso límite en que las velocidades de las partículas dispersadas son pequeñas. La velocidad se supone tan pequeña, que la longitud de onda de la partícula es grande comparada con el radio de acción a del campo $U(r)$ (es decir, $ka \ll 1$) y, además, su energía es pequeña respecto de la magnitud del campo dentro de este radio. La resolución de este problema exige determinar la ley límite de dependencia de las fases δ_l respecto del número de onda k para valores pequeños de este último.

Para $r \lesssim a$, en la ecuación exacta de SCHRÖDINGER (122.6) se puede prescindir solamente del término en k^2 :

$$R_l'' + 2R_l'/r - l(l+1)R_l/r^2 = 2mU(r)R_l/\hbar^2. \quad (130.1)$$

En cambio, en la región en que $a \ll r \ll 1/k$ se puede prescindir también del término en $U(r)$, de modo que queda

$$R_l'' + 2R_l'/r - l(l+1)R_l/r^2 = 0. \quad (130.2)$$

La solución general de esta ecuación es:

$$R_l = c_1 r^l + c_2/r^{l+1}. \quad (130.3)$$

Los valores de las constantes c_1 y c_2 se pueden determinar, en principio, tan sólo resolviendo la ecuación (130.1) para la función $U(r)$ de que se trate; dichas constantes, claro está, son diferentes para valores de l distintos.

A distancias todavía mayores, $r \sim 1/k$, en la ecuación de SCHRÖDINGER se puede prescindir del término en $U(r)$, pero es imposible dejar de tener en cuenta k^2 , de forma que

$$R_l'' + \frac{2}{r}R_l' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l = 0, \quad (130.4)$$

es decir, se tiene la ecuación del movimiento libre. La solución de esta ecuación es (véase § 33):

$$R_l = c_1(-1)^l \frac{(2l+1)!!}{k^{2l+1}} r^l \left(\frac{d}{r dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r} + \\ + c_2(-1)^l \frac{r^l}{(2l-1)!!} \left(\frac{d}{r dr} \right)^l \frac{\cos kr}{r}. \quad (130.5)$$

Los coeficientes constantes se han elegido aquí de tal manera que para $kr \ll 1$ esta solución pase a ser la (130.3); con ello se consigue el «empalme» de la solución (130.3) en el dominio $kr \ll 1$ con la solución (130.5) en el dominio $kr \sim 1$.

Finalmente, para $kr \gg 1$ la solución (130.5) toma la forma asintótica (§ 33):

$$R_l \approx c_1(2l+1)!! \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{rk^{l+1}} + \frac{c_2 k^l}{(2l-1)!! r} \cos(kr - \frac{1}{2}l\pi).$$

Esta suma se puede representar en la forma

$$R_l \approx \text{constante} \times \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}{r}, \quad (130.6)$$

donde la fase δ_l se determina por la igualdad

$$\tan \delta_l \cong \delta_l = c_2 k^{2l+1} / c_1 (2l-1)!! (2l+1)!! \quad (130.7)$$

(debido a que k es pequeño, todas las fases δ_l resultan pequeñas).

Según (122.14), las amplitudes de dispersión parciales son

$$f_l = \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l} - 1) \cong \delta_l/k,$$

y llegamos a la conclusión de que, en el caso límite de energías pequeñas, se tiene

$$f_l \sim k^{2l}. \quad (130.8)$$

Así, pues, todas las amplitudes parciales con $l \neq 0$ resultan ser pequeñas comparadas con la amplitud de dispersión con $l = 0$ (o, como suele decirse, de la dispersión s). Prescindiendo de ellas, tenemos para la amplitud total

$$f(\theta) \cong f_0 = \delta_0/k = c_2/c_1 \equiv -\alpha, \quad (130.9)$$

de modo que $d\sigma = \alpha^2 d\Omega$, y la sección eficaz total vale

$$\sigma = 4\pi\alpha^2. \quad (130.10)$$

Para velocidades pequeñas la dispersión es isotropa y su sección eficaz no depende

de la energía de las partículas ⁽¹⁾). La amplitud de dispersión puede ser tanto positiva como negativa ⁽²⁾.

En los razonamientos que preceden se ha supuesto implícitamente que el campo $U(r)$ tiende a cero a grandes distancias ($r \gg a$) con rapidez suficiente como para que sea lícito prescindir de los términos de que de hecho se ha prescindido. Es fácil determinar cuál debe ser precisamente la rapidez con que ha de disminuir $U(r)$. Para grandes valores de r , el segundo término en la función R_l (130.3) es pequeño comparado con el primero. Para que, a pesar de ello, sea lícito conservarlo, los términos pequeños conservados en la ecuación (130.2) $\sim c_2/r^{l+1}r^2$ deben ser, no obstante, grandes respecto del término $UR_l \sim Uc_1r^l$, del que se ha prescindido al pasar de (130.1) a (130.2). De aquí se sigue que $U(r)$ debe disminuir más rápidamente que $1/r^{2l+3}$ para que sea válida la ley (130.8) relativa a la amplitud parcial f_l . En particular, el cálculo de f_0 , y, por consiguiente, también el resultado (130.9) acerca de la dispersión isotrópica independiente de la energía, valen tan sólo para una disminución de $U(r)$ a grandes distancias más rápida que la de $1/r^3$.

Si a distancias grandes el campo $U(r)$ disminuye exponencialmente, es posible llegar a determinadas conclusiones acerca del carácter de los demás términos del desarrollo de la amplitud f_l , en potencias de k . Vimos en el § 128 que, en este caso, la amplitud f_l , considerada como función de la variable compleja E , es real para valores negativos reales de E ⁽³⁾. Lo mismo vale, por lo tanto, para la función $g_l(E)$ en la expresión (124.15):

$$f_l = 1/(g_l - ik)$$

(para $E < 0$, ik es real). Por otro lado, la función $g_l(E)$ es real (por definición) para $E > 0$. De esta manera, la función $g_l(E)$ resulta real para todos los valores reales de E y, por consiguiente, debe poderse desarrollar en potencias enteras de E , es decir, en potencias pares de k . En cuanto a la propia amplitud $f_l(k)$, cabe decir, por lo tanto, que se desarrolla en potencias enteras de ik ; todos los términos con potencias pares de k son reales, y los términos con potencias impares de k son imaginarios. De acuerdo con (130.8) el desarrollo de $f_l(k)$ comienza con un término $\sim \delta_l/k \sim k^{2l}$; por consiguiente, el desarrollo de $g_l(k)$ comienza con un término que es proporcional a k^{-2l} .

⁽¹⁾ En la dispersión de electrones por átomos, el papel de la longitud a , con la que debe compararse $1/k$ (la condición $ka \ll 1$), lo representa el radio atómico, que para los átomos complejos alcanza un valor igual a varias veces el radio de Bohr (varias veces el valor \hbar^2/me^2). Debido al valor grande de este radio, la sección eficaz es de hecho constante, en este caso, únicamente hasta energías que son del orden de una fracción de electrón-voltio. Para mayores energías de los electrones, en cambio, se manifiesta una fuerte dependencia de la sección eficaz con relación a la energía (el llamado efecto Ramsauer).

⁽²⁾ La cantidad α se suele llamar *longitud de dispersión*. En la dispersión provocada por una esfera impenetrable (véase problema 1) α coincide con el radio de la esfera.

⁽³⁾ Para valores E pequeños, la condición (128.6) se cumple ya cuando U disminuye según la ley $e^{-r/a}$.

Si el campo disminuye a grandes distancias según una ley potencial $U \approx \beta r^{-n}$ con $n \leq 3$, el resultado (130.9), que hace de la amplitud una constante, no es válido, conforme ya se indicó.

Consideremos la situación que se plantea para diferentes valores de n . Para $n \leq 1$ y velocidades suficientemente pequeñas, para prácticamente todos los valores del parámetro de impacto ϱ se cumple la condición

$$\rho|U(\rho)| \gg \hbar v \quad (130.11)$$

y, en consecuencia, la dispersión viene dada por las fórmulas clásicas (cf. la condición (126.7)).

Para $1 < n < 2$, la desigualdad (130.11) se cumple para valores de ϱ no demasiado grandes; de acuerdo con esto, la dispersión es clásica para ángulos no demasiado pequeños. A la vez existe un intervalo de valores de ϱ para los que

$$\rho|U(\rho)| \ll \hbar v, \quad (130.12)$$

es decir, se cumple la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones (cf. (125.2)).

Para $n > 2$, a grandes distancias se satisface la desigualdad

$$|U| \ll \hbar^2/mr^2 \quad (130.13)$$

por lo que la contribución a la dispersión resultante de la interacción a estas distancias se puede calcular mediante la teoría de perturbaciones (mientras que a distancias más próximas la condición de aplicabilidad de dicha teoría puede muy bien no quedar satisfecha)⁽¹⁾. Sea r_0 un valor de r tal que para $r \gg r_0$ se cumpla la desigualdad (130.13) a la vez que es $r_0 \ll 1/k$. La contribución a la amplitud de dispersión debida al dominio de distancias $r \geq r_0$ viene dada, según (125.12), por la integral:

$$-\frac{2m\beta}{\hbar^2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^n} \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} q^{n-3} \int_{qr_0}^{\infty} \frac{\sin \xi}{\xi^{n-1}} d\xi. \quad (130.14)$$

Para $2 < n < 3$ esta integral converge en el límite inferior y para velocidades pequeñas ($kr_0 \ll 1$) se puede substituir este límite por cero, con lo que la integral resulta proporcional a $q^{-(3-n)}$, es decir, a una potencia negativa de la velocidad. Esta contribución a la amplitud, por consiguiente, es en este caso la contribución principal, de modo que

$$f \sim q^{-(3-n)}, \quad 2 < n < 3. \quad (130.15)$$

⁽¹⁾ En este caso, la dispersión para pequeñas velocidades no es nunca cuasiclásica, ya que la desigualdad (130.11) es entonces incompatible con la condición $|U(\varrho)| \lesssim E$ que se exige a la vez.

Con esto se determina al mismo tiempo la dependencia de la sección eficaz de dispersión respecto de la velocidad de las partículas y del ángulo de dispersión.

Para $n = 3$ la integral (130.14) diverge logarítmicamente en el límite inferior. Con todo, sigue siendo la parte principal de la amplitud de dispersión, de modo que

$$f \sim \log(\text{constante}/q), \quad n = 3. \quad (130.16)$$

Para $n > 3$ la contribución del dominio $r \gg r_0$ disminuye para $k \rightarrow 0$ y la dispersión viene determinada por la amplitud constante (130.9). Sin embargo, la contribución (130.14) a la amplitud de dispersión, a pesar de su relativa pequeñez, también en este caso presenta un cierto interés en virtud de su carácter « anómalo ». La situación « normal », para una disminución suficientemente rápida de $U(r)$, es la posibilidad de desarrollar $f(k)$ en potencias enteras de k , siendo todos los términos reales del desarrollo proporcionales a potencias pares de k . En cambio, integrando (130.14) por partes (disminuyendo así el grado de ξ en el denominador) separamos de la integral una parte que contiene potencias pares de k , quedando luego una integral que converge para $qr_0 \rightarrow 0$, integral que es proporcional a la potencia k^{n-3} que, en general, no es par ⁽¹⁾.

PROBLEMAS

1. Determinar la sección eficaz de dispersión de partículas lentes por un pozo de potencial esférico de profundidad U_0 y radio a

$$U(r) = -U_0 \text{ para } r < a, \quad U(r) = 0 \text{ para } r > a.$$

Solución. Se supone que el número de onda de la partícula satisface las condiciones $ka \ll 1$ y $k \ll \varkappa$, donde $\varkappa = \sqrt{(2mU_0)/\hbar}$. Nos interesa solamente la fase δ_0 . Haremos por ello $l = 0$ en la ecuación (130.1) y para la función $\chi = rR_0(r)$ se obtendrá la ecuación

$$\chi'' + \kappa^2 \chi = 0 \text{ para } r = a.$$

La solución de esta ecuación que se anula para $r = 0$ (χ/r debe ser finito en $r = 0$), es:

$$\chi = A \sin \kappa r \quad (r < a).$$

Para $r > a$ la función χ satisface la ecuación $\chi'' + \kappa^2 \chi = 0$ (la ecuación (130.4) con $l = 0$), de donde

$$\chi = B \sin(kr + \delta_0) \quad (r > a).$$

La condición de continuidad de χ'/χ en $r = a$ nos da:

$$\kappa \cot \kappa a = k \cot(ka + \delta_0) \cong k/(ka + \delta_0),$$

⁽¹⁾ Si n es un número impar ($n = 2p+1$), $n-3 = 2p-2$ será un número par. Sin embargo, la integral (130.14) también en este caso contiene una parte « anómala » que da una contribución a la amplitud de dispersión proporcional a $q^{2p-2} \ln q$.

lo que permite determinar δ_0 . Finalmente, para la amplitud de dispersión obtenemos ⁽¹⁾:

$$f = \frac{\tan \kappa a - \kappa a}{\kappa}.$$

Para $\kappa a \ll 1$ (es decir, $U_0 \ll h^2/ma^2$) esta fórmula nos da $\sigma = \frac{4}{9}\pi a^2 \cdot (\kappa a)^4$, de acuerdo con el resultado de la aproximación de Born (véase el problema 1, § 125).

Si se cambia el signo de U_0 (con lo cual hay que cambiar κ por $i\kappa$), obtenemos la amplitud de dispersión por una «colina de potencial»:

$$f = \frac{\tanh \kappa a - \kappa a}{\kappa}.$$

En el caso límite $\kappa a \gg 1$ se tiene:

$$f = -a, \quad \sigma = 4\pi a^2;$$

este resultado corresponde a la dispersión por una esfera impenetrable de radio a ; obsérvese que la mecánica clásica daría un valor cuatro veces menor ($\sigma = \pi a^2$).

2. Determinar la sección eficaz de dispersión de las partículas de pequeña energía en el campo $U = \alpha/r^n$, $\alpha > 0$, $n > 3$.

Solución. La ecuación (130.1) con $l = 0$ se escribe:

$$\chi'' - \gamma^2 \chi/r^n = 0, \quad \gamma = \sqrt{(2m\alpha)/\hbar}.$$

Mediante las sustituciones

$$\chi = \phi \sqrt{r}, \quad r = [2\gamma/(n-2)x]^{2/(n-2)}$$

dicha ecuación se reduce a la forma

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\phi}{dx} \left(1 + \frac{1}{(n-2)^2 x^2} \right) \phi = 0,$$

es decir, a la ecuación de las funciones de Bessel de orden $1/(n-2)$ y argumento imaginario ix . La solución que se anula en $r = 0$ (es decir, para $x = \infty$), es, salvo un factor constante:

$$\chi = \sqrt{r} H_{1/(n-2)}(2i\gamma r^{-(n-2)/2}/(n-2)).$$

Mediante las conocidas fórmulas

$$H_p^{(1)}(z) = i[e^{-ip\pi} J_p(z) - J_{-p}(z)]/\sin p\pi,$$

$$J_p(z) \cong z^p/2^p \Gamma(p+1) \quad (z \ll 1),$$

⁽¹⁾ Esta fórmula deja de ser aplicable si la amplitud y la profundidad del pozo son tales que κa es próximo a un múltiplo impar de $\pi/2$. Para tales valores de κa , en el espectro discreto de niveles negativos de la energía se tiene un nivel próximo a cero (véase problema 1, § 33), y la dispersión viene descrita por fórmulas que se obtendrán en el párrafo siguiente.

obtenemos para la función χ a grandes distancias ($\gamma \ll r \ll 1/k$) una expresión de la forma $\chi = \text{const.}(c_1r + c_2)$, y de la razón c_2/c_1 deducimos para la amplitud de dispersión:

$$f = -\left(\frac{\gamma}{n-2}\right)^{2/(n-2)} \frac{\Gamma[(n-3)/(n-2)]}{\Gamma[(n-1)/(n-2)]}.$$

3. Determinar la amplitud de dispersión de las partículas lentes en un campo que disminuye a grandes distancias según la ley $U \approx \beta r^{-n}$, $2 < n \leq 3$.

Solución. El término principal en la amplitud de dispersión viene dado por la expresión (130.14), en la que el límite inferior de la integral se puede substituir por el valor cero. El cálculo de la misma conduce al resultado:

$$f = \frac{\pi m \beta}{\hbar^2} \frac{q^{n-3}}{\Gamma(n-1) \cos \frac{1}{2}\pi n}, \quad 2 < n < 3, \quad (1)$$

y para $n = 3$

$$f = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} \log \frac{\text{constante}}{q}. \quad (2)$$

Desarrollando (1) en polinomios de Legendre se pueden obtener las amplitudes parciales de dispersión (definidas por (122.12)):

$$f_l = -\frac{\sqrt{\pi m \beta}}{2\hbar^2} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}n - \frac{1}{2}) \Gamma(l - \frac{1}{2}n + \frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2}n) \Gamma(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2} + l)} k^{n-3}. \quad (3)$$

Para $n > 3$ la misma fórmula (1) determina la parte «anómala» de la amplitud de dispersión. En las amplitudes parciales, en cambio, la cantidad (3) es siempre la parte principal para aquellos valores de l para los que $2l > n - 3$; en vez de (130.8) tenemos entonces $f_l \propto k^{n-3}$.

§ 131. Dispersión de resonancia para pequeñas energías

La dispersión de partículas lentes ($ka \ll 1$) en un campo atractivo requiere consideración aparte cuando en el espectro discreto de niveles negativos de energía se tiene un estado s cuya energía es pequeña comparada con la magnitud del campo dentro de los límites de su radio de acción a . Designaremos este nivel por ϵ ($\epsilon < 0$). Dado que la energía E de la partícula dispersada es una cantidad pequeña, su energía es próxima al nivel ϵ , es decir, se encuentra, como suele decirse, casi en *resonancia* con el mismo. Esto conduce, como veremos, a un considerable aumento de la sección eficaz de dispersión.

La existencia de un nivel poco profundo se puede tener en cuenta en la teoría de la dispersión mediante un método formal que se basa en las siguientes consi-

deraciones.

En la ecuación de SCHRÖDINGER

$$\chi'' + (2m/\hbar^2)[E - U(r)]\chi = 0$$

($\chi = rR_0$) se puede prescindir de E (en virtud de la condición $ka \ll 1$) en la región $r \sim a$:

$$\chi'' - (2m/\hbar^2)U(r)\chi = 0, \quad r \sim a. \quad (131.1)$$

Por el contrario, en el dominio « exterior » ($r \gg a$) se puede prescindir, en cambio, de U :

$$\chi'' + (2m/\hbar^2)E\chi = 0, \quad r \gg a. \quad (131.2)$$

La solución de la ecuación (131.2) debería « empalmarse » para un cierto valor r_1 (tal que $1/k \gg r_1 \gg a$) con la solución de la ecuación (131.1) que satisface la condición de contorno $\chi(0) = 0$; la condición de empalme se traduce en la continuidad de la razón χ'/χ , que no depende del factor de normalización general de la función de onda.

Sin embargo, en vez de estudiar el movimiento en el dominio $r \sim a$, imponemos a la solución en el dominio exterior una condición de contorno, elegida de manera adecuada, relativa a χ'/χ y para valores de r pequeños; dado que la solución exterior varía lentamente para $r \rightarrow 0$, esta condición puede referirse formalmente al punto $r = 0$. La ecuación (131.1) en el dominio $r \sim a$ no contiene E ; por consiguiente, la condición de contorno que la substituye tampoco debe depender de la energía de la partícula. Con otras palabras, debe ser de la forma

$$[\chi'/\chi]_{r \rightarrow a} = -\kappa, \quad (131.3)$$

donde κ es una cierta constante. Pero ya que κ no depende de E , esta misma condición (131.3) debe valer para la solución de la ecuación de SCHRÖDINGER correspondiente a una pequeña energía negativa $E = -|\epsilon|$, es decir, a la función de onda del correspondiente estado estacionario de la partícula. Para $E = -|\epsilon|$ se deduce de (131.2):

$$\chi = \text{constante} \times e^{-r\sqrt{(2m|\epsilon|)/\hbar}},$$

y la sustitución de esta función en (131.3) prueba que κ es una cantidad positiva, igual a

$$\kappa = \sqrt{(2m|\epsilon|)/\hbar}. \quad (131.4)$$

Aplicemos ahora la condición de contorno (131.3) a la función de onda del movimiento libre:

$$\chi = \text{constante} \times \text{sen}(kr + \delta_0),$$

que es la solución general exacta de la ecuación (131.2) para $E > 0$. Como resultado obtenemos para la fase buscada, δ_0 ,

$$\begin{aligned}\cot \delta_0 &= -\kappa/k \\ &= -\sqrt{(|\epsilon|/E)}.\end{aligned}\quad (131.5)$$

Dado que la energía E está limitada aquí exclusivamente por la condición $ka \ll 1$, pero no tiene por qué ser pequeña comparada con ϵ , la fase δ_0 puede resultar ser una cantidad no pequeña.

En cambio, las fases δ_l con $l \neq 1$ siguen siendo pequeñas, como antes. Por consiguiente, en la amplitud de dispersión se puede prescindir, como se hizo anteriormente, de todos los términos con $l \neq 0$, de modo que la dispersión resulta isótropa. Substituyendo (131.5) en la fórmula

$$\begin{aligned}f &\cong \frac{1}{2ik}(e^{2i\delta_0} - 1) \\ &= 1/k(\cot \delta_0 - i),\end{aligned}$$

obtenemos para la amplitud de dispersión la expresión

$$f = -1/(\kappa + ik) \quad (131.6)$$

y para la sección eficaz total:

$$\sigma = \frac{4\pi}{\kappa^2 + k^2} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{1}{E + |\epsilon|}. \quad (131.7)$$

Así, pues, la sección eficaz de dispersión elástica depende de la energía, y en el dominio de una resonancia ($E \sim |\epsilon|$) es grande comparada con el cuadrado del radio de acción del campo, a^2 , (ya que $ka \ll 1$). La fórmula (131.7) fue obtenida por E. WIGNER (1933); la idea del razonamiento expuesto aquí se debe a H. BETHE y R. PEIERLS (1935).

La fórmula obtenida posee un carácter algo más general que el correspondiente a la hipótesis hecha para deducirla. Sometamos la función $U(r)$ a una variación pequeña; con ello varía también el valor de la constante κ en la condición de contorno (131.3). Mediante un cambio adecuado de $U(r)$ puede lograrse anular κ , transformándola luego en una pequeña cantidad negativa. En estas condiciones, obtenemos la misma fórmula (131.6) para la amplitud de dispersión y la misma fórmula (131.7) para la sección eficaz. Sin embargo, en esta última la cantidad $|\epsilon| = \hbar^2 \kappa^2 / 2m$ es ahora simplemente una constante característica del campo $U(r)$,

pero en modo alguno un nivel de energía en dicho campo. En tales casos se dice que en el campo se tiene un *nivel virtual*, considerando que aunque en realidad no existe ningún nivel próximo a cero, con todo, una pequeña variación del campo sería suficiente para que apareciera un tal nivel.

Mediante la prolongación analítica de la función (131.6) en el plano complejo E , sobre el semieje real negativo ik se transforma en $-\sqrt{(-2mE)/\hbar}$ (véase § 128), y vemos así que la amplitud de dispersión tiene un polo en $E = -|\varepsilon|$, de acuerdo con los resultados generales del § 128. Por el contrario, cual debe ser, a un nivel virtual no corresponde sobre la hoja física ninguna singularidad de la amplitud de dispersión (sin embargo, la amplitud de dispersión tiene un polo $E = -|\varepsilon|$ en la hoja no física: véase la nota de la pág. 569).

Desde un punto de vista formal, la fórmula (131.6) corresponde al caso en que en la expresión (124.15)

$$f_0 = \frac{1}{g_0(k) - ik},$$

el primer término del desarrollo de la función $g_0(k)$ es negativo y excepcionalmente pequeño. Para hacer la fórmula más precisa puede tenerse en cuenta el término siguiente del desarrollo, escribiendo:

$$f_0 = \frac{1}{-\kappa_0 + \frac{1}{2}r_0 k^2 - ik} \quad (131.8)$$

(L. LANDAU, IA. SMORODINSKII, 1944); recordemos que para una disminución del campo suficientemente rápida, las funciones $g_l(k)$ se desarrollan en serie de potencias pares de k — véase § 130. Designamos aquí por $-K_0$ la cantidad $g_0(0)$ a fin de conservar la notación κ para la cantidad (131.4), ligada con el nivel de energía ε . De acuerdo con lo antes dicho, K se define como el valor $-ik = K$ que anula el denominador de (131.8), es decir, como igual a la raíz de la ecuación

$$\kappa = \kappa_0 + \frac{1}{2}r_0 \kappa^2. \quad (131.9)$$

El término correctivo $r_0 k^2/2$ en el denominador de (131.8) es pequeño comparado con K_0 en virtud de la hipótesis de que k es pequeño, pero posee de suyo un orden de magnitud «normal»: el coeficiente $r_0 \sim a$ (este coeficiente es siempre positivo — véase problema 1). Hay que subrayar que tener en cuenta este término constituye una mejora válida de la fórmula para la amplitud de dispersión cuando se prescinde de las contribuciones debidas a los momentos $l \neq 0$: da en f una corrección cuyo orden relativo es ak , mientras que la contribución de la dispersión con $l = 1$

es del orden relativo de $(ak)^3$ ⁽¹⁾.

Para la sección eficaz de dispersión tenemos, en virtud de (131.8):

$$\sigma = \frac{4\pi}{(\kappa_0 - \frac{1}{2}r_0 k^2)^2 + k^2}.$$

Si se prescinde en el denominador del término $\sim k^4$ (aunque puede conservarse), cabe escribir esta fórmula (teniendo en cuenta (131.9)) en la forma

$$\sigma = \frac{4\pi(1+r_0\kappa)}{k^2 + \kappa^2} = \frac{4\pi\hbar^2}{m} \frac{1+r_0\kappa}{E+|\epsilon|}. \quad (131.10)$$

Consideremos brevemente la resonancia en la dispersión con momentos cinéticos orbitales diferentes de cero.

El desarrollo de la función $g_l(k)$ empieza con un término $\sim k^{-2l}$; conservando los dos primeros términos del desarrollo, escribiremos la amplitud parcial de dispersión en la forma

$$f_l = -\frac{1}{bE - i(-\epsilon + E) + ik}, \quad (131.11)$$

donde b y ϵ son dos constantes y $b > 0$ (véase más adelante). Al caso de resonancia corresponde un valor anómalamente pequeño del coeficiente de E^{-l} es decir, un valor ϵ excepcionalmente pequeño. Sin embargo, debido a que E es pequeño, el término $b\epsilon E^{-l}$ puede, de todas maneras, resultar a la vez grande comparado con k .

Si $\epsilon < 0$, el denominador de la expresión (131.11) posee una raíz real $E \cong -|\epsilon|$, de modo que ϵ es un nivel discreto de energía (con momento cinético l)⁽²⁾. Sin em-

(1) Para $k \rightarrow 0$ la amplitud $f_0 \rightarrow -1/\kappa_0$, es decir, $1/\kappa_0$ coincide con la longitud de dispersión α introducida en el párrafo anterior. El coeficiente de r_0 en la fórmula

$$\begin{aligned} g_0(k) &\equiv k \cot \delta_0 \\ &= -1/\alpha + \frac{1}{2}r_0 k^2 \end{aligned} \quad (131.8a)$$

se llama *radio efectivo* de la interacción.

Daremos los valores de las constantes α y r_0 para el caso importante de la interacción de dos nucleones. Para un neutrón y un protón con spins paralelos (estado isotópico $T = 0$) es $\alpha = 5,39 \cdot 10^{-19}$ cm, $r_0 = 1,70 \cdot 10^{-19}$ cm; a estos valores corresponde un nivel real con energía $|\epsilon| = 2,23$ MeV — el estado fundamental del deuteron. En cambio, para un neutrón y un protón, con spins antiparalelos (estado isotópico $T = 1$) es $\alpha = -23,7 \cdot 10^{-19}$, $r_0 = 2,67 \cdot 10^{-19}$ cm; a este valor corresponde un nivel virtual $|\epsilon| = 0,067$ MeV. En virtud de la invariancia isotópica, estos últimos valores deben corresponder también al sistema de dos neutrones con spins antiparalelos (el sistema nn en un estado s no puede, en modo alguno, poseer spins paralelos, en virtud del principio de PAULI).

(2) Para $\epsilon < 0$ y E próximo a ϵ :

$$f_l \cong (-1)^{l+1} |\epsilon|^l / b(E + |\epsilon|).$$

La comparación con (128.16) prueba que $b > 0$.

bargo, en contraposición a la resonancia en la dispersión-*s*, la amplitud (131.11) no es nunca grande comparado con a ; la amplitud de la dispersión de resonancia con momento cinético $l+1$ resulta ser tan sólo del mismo orden de magnitud que la amplitud de la dispersión sin resonancia y con momento cinético l .

En cambio, si $\epsilon > 0$, la amplitud (131.11) alcanza en el dominio $E \sim \epsilon$ el orden de magnitud de $1/k$, es decir, llega a ser grande comparada con a . La anchura relativa de este dominio es pequeña: $\Delta E/\epsilon \sim (ak)^{2l-1}$. Se presenta en este caso, por consiguiente, una resonancia muy acentuada. Este comportamiento de la dispersión de resonancia está ligado con el hecho de que un nivel positivo con $l \neq 0$, si bien no es un nivel discreto real, representa sin embargo un nivel «cuasidiscreto»: gracias a la existencia de la barrera de potencial centrífuga, la probabilidad de que una partícula con energía pequeña escape de este estado al infinito es pequeña, de modo que la «vida» del mismo es grande (véase § 132)⁽¹⁾. Es ésta precisamente la causa de la diferencia entre el carácter de la dispersión de resonancia para $l \neq 0$ y el de la dispersión de resonancia en un estado-*s*, en el que no existe barrera centrífuga.

Finalmente, he aquí una interesante propiedad de las fases δ_l que se puede establecer fácilmente a partir de los resultados antes expuestos.

Consideremos las fases $\delta_l(E)$ como funciones continuas de la energía, sin limitarlas al intervalo entre 0 y π (cf. la nota de la pág. 127). Demostraremos que entonces se cumple la igualdad

$$\delta_l(0) - \delta_l(\infty) = n\pi, \quad (131.12)$$

donde n es el número de niveles discretos con momento cinético l en el campo de atracción $U(r)$.

Observemos para ello que en un campo que satisface la condición $|U| \ll \hbar^2/ma^2$, la aproximación de Born es aplicable para todas las energías, de modo que $\delta_l(E) \ll 1$ cualquiera que sea E . En estas condiciones, $\delta_l(\infty) = 0$, ya que, para $E \rightarrow \infty$ la amplitud de dispersión tiende a cero; por otra parte, se tiene $\delta_l(0) = 0$, de acuerdo con los resultados generales del § 130. A la vez, en un campo de estas características no existen niveles discretos (véase § 45), de modo que $n = 0$. Veamos ahora cómo varía la diferencia $\delta_l(\Delta) - \delta_l(\infty)$ (donde Δ es una cantidad pequeña dada) al «ahondarse» gradualmente el pozo de potencial $U(r)$. A medida que aumenta la profundidad, aparecen sucesivamente en el límite superior del mismo los niveles 1.[°],

⁽¹⁾ Si $\epsilon > 0$, el denominador en (131.11) se anula para $E = E_0 - i(\Gamma/3)$, donde

$$E_0 \cong \epsilon, \quad \Gamma = \frac{2\sqrt{(2m)}}{b\hbar} \epsilon^{l+1/2}. \quad (131.11a)$$

Este polo de la amplitud de dispersión se encuentra, sin embargo, sobre la hoja «no física». La pequeña cantidad Γ es la anchura del nivel cuasidiscreto (véase § 132).

2.º, etc. La fase $\delta_l(\Delta)$ experimenta entonces cada vez un aumento de π ⁽¹⁾. Una vez alcanzado el $U(r)$ dado, y haciendo luego que $\Delta \rightarrow 0$, obtenemos la fórmula (131.12).

PROBLEMAS

1. Expresar el coeficiente r_0 en la fórmula (131.8) mediante la función de onda del estado estacionario $E = \varepsilon$ en la región en que $r \sim a$ (Ia. A. SMORODINSKII, 1948).

Solución. Determinando el residuo de la función (131.8) en el polo $E = \varepsilon$ y comparando con la fórmula (138.10), encontramos que:

$$\frac{1}{A_0^2} = \frac{1}{2\kappa} - \frac{1}{2}r_0,$$

donde A_0 es el coeficiente en la función $\chi = A_0 e^{-\kappa r}$ en el dominio $r \gg a$. Sea χ_0 la función de onda en la región $r \sim a$, normalizada por la condición $\chi_0 \rightarrow 1$ para $r \rightarrow \infty$. El cuadrado de la función de onda se puede entonces escribir, en todo el espacio, en la forma

$$\chi^2 = A_0^2(e^{-2\kappa r} + \chi_0^2 - 1)$$

(esta expresión se reduce a $A_0^2 e^{-2\kappa r}$ para $\kappa r \gg 1$ y a $A_0^2 \chi_0^2$ para $\kappa r \ll 1$). Este cuadrado se debe normalizar mediante la condición:

$$\int_0^\infty \chi^2 dr = A_0^2 \left(\frac{1}{2\kappa} - \int_0^\infty (1 - \chi_0^2) dr \right) = 1,$$

y la comparación con la expresión antes escrita para A_0^2 nos da:

$$r_0 = 2 \int_0^\infty (1 - \chi_0^2) dr.$$

De la ecuación (131.1) con $U(r) < 0$, cuya solución es la función χ_0 , se sigue que $\chi_0(r) < \chi_0(\infty) = 1$. Por ello, siempre es $r_0 > 0$.

2. Determinar el cambio de las fases δ_l en una variación del campo $U(r)$.

Solución. Variando $U(r)$ en la ecuación de SCHRÖDINGER

$$\chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)}{r^2} - U \right] \chi_l = 0,$$

obtenemos

$$\delta \chi_l'' + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)}{r^2} - U \right] \delta \chi_l = \frac{2m}{\hbar^2} \chi_l \delta U.$$

(1) En la fórmula (131.5) corresponde a ello la variación de δ_0 desde 0 a π , cuando, para un valor dado de k pequeño, la cantidad κ pasa del valor negativo $-\kappa \gg k$ al valor positivo $\kappa \gg k$. En el caso $l \neq 0$, lo mismo se sigue de la fórmula $k \operatorname{ctg} \delta_l = -bE^{-l}(E - \varepsilon)$, cuando, para un valor dado $E = \Delta$, ε varía de $\varepsilon \gg \Delta$ a $-\varepsilon \gg \Delta$.

Multiplicando la primera ecuación por $\delta\chi_i$, la segunda por χ_i , restando los resultados miembro a miembro e integrando respecto de r , se encuentra:

$$[\chi_i \delta\chi_i' - \chi_i' \delta\chi_i]_{r \rightarrow \infty} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \chi_i^2 \delta U \, dr.$$

Substituyendo en el primer miembro de la igualdad las expresiones asintóticas

$$\chi_i = \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi - \delta_i),$$

$$\delta\chi_i = \delta(\delta_i) \cos(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_i)$$

(eliendo igual a 1 el coeficiente en esta expresión se consigue la normalización que hemos adoptado aquí para χ_i), obtenemos

$$\delta(\delta_i) = - \frac{2m}{k\hbar^2} \int_0^\infty \chi_i^2 \delta U \, dr.$$

Basándose en esta fórmula es posible llegar a determinadas conclusiones acerca del signo de las fases δ_i consideradas como funciones continuas de la energía. Para evitar la indeterminación en la definición de estas funciones (una constante aditiva múltiplo de π) las normalizaremos mediante la condición $\delta_i(\infty) = 0$.

Partiendo de $U = 0$, cuando todas las $\delta_i = 0$, y aumentando progresivamente $|U|$, encontramos que en un campo repulsivo ($U > 0$) todas las $\delta_i < 0$, y que en un campo atractivo ($U < 0$) es $\delta_i > 0$. En un campo repulsivo $\delta_i(0) = 0$, por lo que, para pequeñas energías, las δ_i son pequeñas; por consiguiente, la amplitud de dispersión es negativa: $f \approx \delta_0/k < 0$. En un campo de atracción, cabe llegar a la misma consecuencia acerca del carácter negativo de f únicamente en el caso en que no existen niveles; en el caso contrario, para valores E pequeños las fases δ_i no son próximas a cero, sino a $n\pi$ (véase (131.12)) y nada puede deducirse acerca del signo de f .

§ 132. Resonancia en un nivel cuasidiscreto

Un sistema que es susceptible de desintegrarse no posee, estrictamente hablando, un espectro discreto de energías. La partícula que escapa del mismo en la desintegración escapa al infinito; en este sentido, el movimiento del sistema es infinito, por lo que el espectro energético es continuo.

Sin embargo, puede ocurrir que la probabilidad de desintegración del sistema sea muy pequeña. El ejemplo más simple de ese tipo de movimiento lo ofrece una partícula rodeada de una barrera de potencial suficientemente alta y ancha. Otra causa de metaestabilidad de los estados puede serlo la necesidad de que el spin del sistema cambie en la desintegración, cambio que resulta de una débil interacción spin-órbita.

Para estos sistemas, cuya probabilidad de desintegración es pequeña, se puede

introducir el concepto de estados *cuasiestacionarios* en los que las partículas se mueven durante largo tiempo « dentro del sistema », abandonándolo tan sólo después de transcurrido un considerable intervalo τ , que se puede llamar « vida » del estado dado casi estacionario ($\tau \sim 1/w$, donde w es la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo). El espectro energético de estos estados será « cuasidiscreto »; está constituido por una serie de niveles difuminados, cuya « anchura » Γ está ligada con la vida por la relación $\Gamma \sim \hbar/\tau$ (véase (44.7)). Las anchuras de los niveles cuasidiscretos son pequeñas comparadas con las distancias que los separan.

Al estudiar los estados cuasiestacionarios se puede aplicar el siguiente método formal. Hasta aquí hemos considerado siempre soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER con la condición de contorno de que la función de onda sea finita en el infinito. En vez de esto buscaremos ahora soluciones que representan en el infinito una onda esférica divergente; ésta corresponde a una partícula que escapa finalmente del sistema en la desintegración del mismo. Dado que una tal condición de contorno es compleja, no es posible ya afirmar que los valores propios de la energía deben ser reales. Por el contrario, como resultado de la resolución de la ecuación de SCHRÖDINGER obtenemos un conjunto de valores complejos que escribiremos en la forma:

$$E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma, \quad (132.1)$$

donde E_0 y Γ son dos cantidades positivas (véase más abajo).

Es fácil ver en qué consiste el sentido físico de los valores complejos de la energía. El factor temporal de la función de onda de un estado cuasiestacionario tiene la forma:

$$e^{-(i/\hbar)Et} = e^{-(i/\hbar)E_0t}e^{-(\Gamma/\hbar)t/2}.$$

Por ello, todas las probabilidades, que vienen determinadas por los cuadrados del módulo de la función de onda, disminuyen con el tiempo según la ley $e^{-(\Gamma/\hbar)t}$ ⁽¹⁾. En particular, de acuerdo con esta ley disminuye también la probabilidad de encontrar la partícula « dentro del sistema ».

Así, pues, Γ determina la duración de la vida del estado; la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo es igual a

$$w = \Gamma/\hbar. \quad (132.2)$$

A grandes distancias, la función de onda de un estado cuasiestacionario (onda divergente) contiene el factor

$$\exp[ir\sqrt{\{2m(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma)\}/\hbar}],$$

(¹) Observemos que de aquí resulta patente la necesidad física de que Γ sea positiva. Por lo demás, positiva resulta ser automáticamente (como es posible demostrar a partir de la ecuación de onda) en virtud de la condición impuesta en el infinito.

que crece exponencialmente para $r \rightarrow \infty$ (la parte imaginaria de la raíz es $\text{Im}[(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma)] < 0$).

Por ello la integral de normalización $\int |\psi|^2 dV$ para estas funciones es divergente. Observemos, sin embargo, que esta circunstancia resuelve la aparente contradicción entre la disminución del cuadrado $|\psi|^2$ con el tiempo y el hecho de que la integral de normalización debe ser una cantidad constante, conforme se sigue de la ecuación de onda.

Veamos cuál es la forma de la función de onda que describe el movimiento de una partícula cuya energía es próxima a uno de los niveles cuasidiscretos del sistema.

Como en el § 128, escribiremos la forma asintótica (a grandes distancias) de la parte radial de la función de onda en la forma (128.1)

$$R_l = \frac{1}{r} \left[A_l(E) \exp\left(-\frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar} r\right) + B_l(E) \exp\left(\frac{\sqrt{(-2mE)}}{\hbar} r\right) \right], \quad (132.3)$$

y consideraremos E como una variable compleja. Para valores reales positivos de E , es:

$$R_l = \frac{1}{r} [A_l(E) e^{ikr} + B_l(E) e^{-ikr}], \quad k = \sqrt{(2mE)/\hbar}, \quad (132.4)$$

donde $A_l(E) = B_l^*(E)$ (véase (128.3-4)); la función $B_l(E)$ se toma aquí en el borde superior del corte, practicado a lo largo del semieje real positivo.

La condición que determina los valores propios complejos de la energía se traduce en que en la expresión asintótica (132.3) no exista la onda convergente. Esto significa que para $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$ debe anularse el coeficiente $B_l(E)$:

$$B_l(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma) = 0. \quad (132.5)$$

De esta manera los niveles cuasidiscretos de energía, como los niveles realmente discretos, son ceros de la función $B_l(E)$. Sin embargo, a diferencia de los ceros que correspondan a niveles reales, dichos ceros no se encuentran sobre la hoja física. En efecto, al escribir la condición (132.5) hemos supuesto que la función de onda buscada del estado cuasiestacionario procede del mismo término de (132.3) que representa la onda divergente ($\sim e^{ikr}$) también para $E > 0$ (132.4). Pero el punto $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$ está situado por debajo del semieje real positivo. Llegar a este punto a partir del borde superior del corte (sobre el que están definidos los coeficientes en 132.4)), sin salir por ello de la hoja física, es sólo posible rodeando el punto $E = 0$. Sin embargo, entonces $\sqrt{-E}$ cambia de signo, de modo que la onda divergente se transforma en la convergente. Por consiguiente, para que se conserve el carácter divergente de la onda el paso debe efectuarse directamente hacia abajo,

atravesando el corte, de forma que vamos a parar a la otra hoja, la « no física ».

Consideremos ahora los valores positivos reales de la energía próximos a un nivel cuasidiscreto (con ello, claro está, se supone que Γ es pequeña; en el caso contrario, esta proximidad sería totalmente imposible). Desarrollando la función $B_l(E)$ en potencias de la diferencia $E - (E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma)$ y limitándonos al término de primer orden, haremos

$$B_l(E) = (E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma)b_l, \quad (132.6)$$

donde b_l es una constante. Substituyendo este resultado en (132.4), obtenemos la siguiente expresión para la función de onda de un estado próximo a un estado cuasiestacionario ⁽¹⁾:

$$R_l = \frac{1}{r}[(E - E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma)b_l^*e^{ikr} + (E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma)b_le^{-ikr}]. \quad (132.7)$$

La fase δ_l de esta función viene dada por la fórmula

$$\begin{aligned} e^{2i\delta_l} &= e^{2i\delta_l^{(0)}} \frac{E - E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} \\ &= e^{2i\delta_l^{(0)}} \left(1 - \frac{i\Gamma}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} \right), \end{aligned} \quad (132.8)$$

donde

$$e^{2i\delta_l^{(0)}} = (-1)^{l+1}b_l^*/b_l; \quad (132.9)$$

(cf. (132.7) con (122.8-9)). Para $|E - E_0| \gg \Gamma$ la fase δ_l coincide con $\delta_l^{(0)}$, de modo que $\delta_l^{(0)}$ es el valor de la fase « lejos de la resonancia ».

En el dominio de la resonancia δ_l depende fuertemente de la energía. Si se escribe la fórmula (132.8) en la forma ⁽²⁾:

$$\delta_l = \delta_l^{(0)} + \operatorname{arctg} \frac{\Gamma}{2(E - E_0)}, \quad (132.10)$$

⁽¹⁾ Para $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$ la función (132.7) se reduce a

$$|b_l|^2 = 1/\hbar v \Gamma.$$

Si se normaliza la función de onda por la condición de que sea igual a la unidad la integral de $|\psi|^2$ extendida al dominio « interior al sistema », la corriente total en esta onda divergente, igual a $v|i\Gamma b^* b_l|^2$, debe coincidir con la probabilidad de desintegración (132.2). De aquí se sigue:

⁽²⁾ Utilizamos la fórmula

$$e^{2it \tan^{-1} \lambda} = \frac{e^{it \tan^{-1} \lambda}}{e^{-it \tan^{-1} \lambda}} = \frac{1+i\lambda}{1-i\lambda}.$$

se ve desde luego que al atravesar el dominio de la resonancia (de $E \ll E_0$ a $E \gg E_0$) la fase varía en π .

Los resultados obtenidos permiten determinar la amplitud de la dispersión elástica de una partícula cuya energía E es próxima a un nivel cuasidiscreto E_0 del *sistema compuesto* formado por el sistema dispersor y la partícula dispersada. En la fórmula general (122.10), hay que substituir la expresión (132.8) en el término con el valor de l al que corresponde el nivel E_0 . Obtenemos entonces:

$$f(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{k} \cdot \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma} e^{2i\delta_l^{(0)}} P_l(\cos \theta), \quad (132.11)$$

donde $f^{(0)}(\theta)$ es la amplitud de dispersión lejos de la resonancia, amplitud que no depende de las propiedades del estado cuasiestacionario (viene determinada por la fórmula (122.10) con $\delta_l = \delta_l^{(0)}$ en todos los términos de la suma)⁽¹⁾. La amplitud $f^{(0)}(\theta)$ se suele llamar amplitud de la *dispersión potencial*, y el segundo término en la fórmula (132.11), amplitud de la *dispersión resonante*. Esta última posee un polo para $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$ que, de acuerdo con lo dicho antes, no se encuentra sobre la hoja física⁽²⁾.

La fórmula (132.11) determina la dispersión elástica en el dominio de la resonancia correspondiente a un nivel cuasidiscreto del «sistema compuesto». El intervalo en que es aplicable viene determinado por la condición de que la diferencia $|E - E_0|$ sea pequeña respecto de la distancia D entre niveles cuasidiscretos vecinos:

$$|E - E_0| \ll D. \quad (132.12)$$

Esta fórmula se simplifica algo si se trata de la dispersión de partículas lentes, es decir, si la longitud de onda de las partículas en el dominio de la resonancia es grande comparada con las dimensiones del sistema dispersor. Desde este punto de vista, importa tan sólo la dispersión s ; supondremos que el nivel E_0 corresponde precisamente a un movimiento con $l = 0$. La amplitud de la dispersión potencial se reduce ahora a una constante real α (véase § 130) ⁽³⁾. En cambio, en la amplitud de la dispersión resonante supondremos $l = 0$ y substituiremos $e^{2i\delta_l^{(0)}}$ por la unidad, ya que $\delta_0^{(0)} = -\alpha k \ll 1$. Obtenemos así:

$$f(\theta) = -\alpha - \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{k(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma)}. \quad (132.13)$$

⁽¹⁾ Si se trata de la dispersión de una partícula cargada por un sistema que posee carga, para las fases $\delta_l^{(0)}$ hay que utilizar la expresión (133.11).

⁽²⁾ Obsérvese que la fórmula (131.11) para la dispersión resonante de partículas lentes en un nivel positivo con $l \neq 0$, cuando E es próximo a ϵ , corresponde exactamente al término de resonancia en (132.11). Los valores E_0 y Γ vienen entonces dados por las fórmulas (131.11a), y teniendo en cuenta que E es pequeña, la fase $\delta_l^{(0)}$ es pequeña, de modo que $e^{2i\delta_l^{(0)}} \cong 1$.

⁽³⁾ Se supone que el campo dispersor disminuye con rapidez suficiente con la distancia. Los resultados expuestos se aplicarán en el § 142 a la dispersión de los neutrones lentes por núcleos.

En un estrecho intervalo $|E - E_0| \sim \Gamma$, el segundo término es grande comparado con la amplitud x y debe prescindirse de ésta. Sin embargo, al alejarse del punto de resonancia, ambos términos pueden llegar a ser comparables.

Al deducir estas conclusiones se supuso implícitamente que el propio valor del nivel E_0 no es demasiado pequeño y que la región de resonancia no se encuentra en la vecindad del punto $E = 0$. Pero si se trata de la resonancia en el primer nivel cuasidiscreto del sistema compuesto, nivel que se encuentra a una distancia del punto $E = 0$ que es pequeña comparada con la distancia al nivel siguiente ($E_0 \ll D$), el desarrollo (132.6) puede no ser válido; esto se manifiesta ya en que la amplitud (132.13) no tiende a un límite constante para $E \rightarrow 0$, como exige la teoría general en el caso de la dispersión-s.

Consideremos el caso de un nivel cuasidiscreto próximo a cero, suponiendo de nuevo que en el dominio de resonancia las partículas dispersadas son tan lentas que únicamente importa la dispersión-s.

El desarrollo de los coeficientes $B_l(E)$ de la función de onda debe efectuarse ahora en serie de potencias de la propia energía E . El punto $E = 0$ es un punto de ramificación de las funciones $B_l(E)$, y al rodearlo, pasando del borde superior al inferior del corte, $B_l(E)$ se transforma en $B_l^*(E)$. Esto significa que el desarrollo se efectúa en serie de potencias de $\sqrt{-E}$, que cambia de signo al rodear dicho punto. Representemos los primeros términos del desarrollo de la función $B_0(E)$ para valores reales positivos de E en la forma:

$$B_0(E) = (E - \epsilon_0 + i\gamma\sqrt{E})b_0(E), \quad (132.14)$$

donde ϵ_0 y γ son constantes reales y $b_0(E)$ es una función de la energía que se puede también desarrollar en serie de potencias de \sqrt{E} , pero que carece de ceros en un entorno del punto $E = 0$ ⁽¹⁾. Al nivel cuasidiscreto $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$ corresponde la anulación del factor $E - \epsilon_0 + i\gamma\sqrt{E}$ prolongado al semiplano inferior de la hoja no física; por consiguiente, para determinar E_0 y Γ tenemos la ecuación

$$E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma - \epsilon_0 + i\gamma\sqrt{(E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma)} = 0 \quad (132.15)$$

(las constantes ϵ_0 y γ deben ser positivas para que resulten positivas E_0 y Γ). Así, a un nivel de anchura $\Gamma \ll E_0$ corresponde la relación $\epsilon_0 \gg \gamma^2$ entre las constantes ϵ_0 y γ . De (132.15) se sigue entonces que $E_0 = \epsilon_0$, $\Gamma = 2\gamma\sqrt{\epsilon_0}$.

La expresión (132.14) substituye en el caso considerado a la fórmula (132.6); de acuerdo con ello deben modificarse las demás fórmulas (hay que substituir en todas ellas E_0 por ϵ_0 y Γ por $2\gamma\sqrt{E}$). Por consiguiente, para la amplitud de dispersión obtenemos, en vez de (132.13), la expresión siguiente:

(1) La función $b_0(E)$ determina, según (132.9), la fase de la dispersión potencial. Para la dispersión de partículas lentas, los primeros términos de su desarrollo son $b_0(E) = \text{const} \cdot i(1 + ixk)$.

$$f = -\alpha - \frac{\hbar\gamma}{\sqrt{(2m)(E-\epsilon_0+i\gamma\sqrt{E})}} \quad (132.16)$$

(hemos substituido aquí $k = \sqrt{(2mE/\hbar^2)}$, donde m es la masa reducida de la partícula del sistema dispersor). Para $E \rightarrow 0$ esta amplitud tiende, como debe ser, a un límite constante (se justifica así la forma del desarrollo (132.14)).

Obsérvese que una expresión de la forma (132.16) incluye también el caso de un nivel realmente discreto, próximo a cero, del sistema compuesto, expresión que se obtiene de acuerdo con la correspondiente relación entre las constantes ϵ_0 y γ . Si $|\epsilon_0| \ll \gamma^2$, para las energías $E \ll \gamma^2$ se puede prescindir del primer término (E) en el denominador del término de resonancia.

Prescindiendo también de la amplitud de dispersión potencial α , obtenemos la fórmula

$$f = -\frac{1}{ik - \sqrt{(2m)\epsilon_0/\hbar\gamma}},$$

que coincide con la fórmula (131.6) (con $K = -\sqrt{(2m\epsilon_0/\hbar\gamma)}$). Esta fórmula corresponde a la resonancia en el nivel $E = \epsilon_0^2/\gamma^2$, que es un nivel discreto real o virtual según sea positiva o negativa la constante K .

§ 133. Fórmula de Rutherford

La dispersión en un campo coulombiano posee particular interés desde el punto de vista de las aplicaciones físicas. Es también interesante debido al hecho de que, para este caso, el problema de las colisiones se puede resolver en la mecánica cuántica hasta el final exactamente.

Cuando existe una dirección privilegiada (en el presente caso, la dirección de la partícula incidente), la ecuación de SCHRÖDINGER para un campo coulombiano conviene resolverla en coordenadas parabólicas ξ , η , ϕ (§ 37). El problema de la dispersión de una partícula en un campo central presenta simetría axial. Por ello la función de onda ψ no depende del ángulo ϕ . Una solución particular de la ecuación de SCHRÖDINGER (37.6) puede ser de la forma:

$$\psi = f_1(\xi)f_2(\eta); \quad (133.1)$$

((37.7) con $m = 0$), y de acuerdo con esto, después de separar las variables, obtenemos las ecuaciones (37.8) con $m = 0$ (¹):

(¹) En este párrafo utilizamos unidades coulombianas (véase pág. 135).

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + (\tfrac{1}{4}k^2\xi - \beta_1)f_1 &= 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + (\tfrac{1}{4}k^2\eta - \beta_2)f_2 &= 0, \quad \beta_1 + \beta_2 = 1. \end{aligned} \tag{133.2}$$

La energía de la partícula dispersada es, claro está, positiva; hemos hecho $E = k^2/2$. Los signos en las ecuaciones (133.2) corresponden al caso de un campo repulsivo; para la sección eficaz de dispersión en un campo atractivo se obtiene exactamente el mismo resultado final.

Hemos de hallar una solución de la ecuación de SCHRÖDINGER que para valores z negativos y grandes valores de r tenga la forma de una onda plana:

$$\psi \sim e^{ikz} \text{ para } -\infty < z < 0, \quad r \rightarrow \infty,$$

lo que corresponde a una partícula que incide en el sentido positivo del eje z . Veremos en lo que sigue que la condición impuesta se puede satisfacer por una sola integral particular de la forma (133.1) (y no por una suma de integrales con valores diferentes β_1 , β_2).

En coordenadas parabólicas esta condición tiene la forma:

$$\psi \sim e^{ik(\xi-\eta)/2} \text{ para } \eta \rightarrow \infty \text{ y todo } \xi.$$

Esta condición puede cumplirse tan sólo si

$$f_1(\xi) = e^{ik\xi/2} \tag{133.3}$$

y $f_2(\eta)$ se somete a la condición

$$f_2(\eta) \sim e^{-ik\eta/2} \text{ para } \eta \rightarrow \infty. \tag{133.4}$$

Substituyendo (133.3) en la primera de las ecuaciones (133.2), vemos que esta función satisface efectivamente la ecuación si $\beta_1 = ik/2$. La segunda de las ecuaciones (133.2) con $\beta_2 = 1 - \beta_1$ toma entonces la forma:

$$\frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + (\tfrac{1}{4}k^2\eta - 1 + \tfrac{1}{2}ik)f_2 = 0.$$

Busquemos una solución de la forma:

$$f_2(\eta) = e^{-ik\eta/2}w(\eta), \tag{133.5}$$

donde la función $w(\eta)$ tiende a un límite constante cuando $\eta \rightarrow \infty$. Para $w(\eta)$ obtenemos la ecuación

$$\eta w'' + (1 - ik\eta)w' - w = 0, \quad (133.6)$$

que, mediante la introducción de una nueva variable $\nu_1 = ik\nu$, se reduce a la ecuación de la función hipergeométrica confluente con parámetros $\alpha = -i/k$, $\gamma = 1$. Entre las soluciones de la ecuación (133.6) debemos elegir la que multiplicada por $f_1(\xi)$ contiene solamente una onda esférica divergente (es decir, dispersa), pero no una onda convergente. Una tal solución viene dada por la función

$$w = \text{constante} \times F(-i/k, 1, ik\eta).$$

Así, pues, reuniendo las expresiones obtenidas, encontramos la siguiente solución exacta de la ecuación de SCHRÖDINGER, solución que describe la dispersión:

$$\psi = e^{-\pi/2k} \Gamma(1+i/k) e^{ik(\xi-\eta)/2} F(-i/k, 1, ik\eta). \quad (133.7)$$

La constante de normalización se ha elegido en ψ de manera que la onda plana incidente sea de amplitud unidad (véase más adelante).

Para separar en esta función las ondas incidente y dispersada, hay que estudiar la forma que adopta a grandes distancias del centro de dispersión. Utilizando los dos primeros términos del desarrollo asintótico ((d. 14) del apéndice matemático) de la función hipergeométrica confluente, obtenemos para grandes valores η :

$$\begin{aligned} F(-i/k, 1, ik\eta) &\approx \frac{(-ik\eta)^{i/k}}{\Gamma(1+i/k)} \left(1 + \frac{1}{ik^3\eta} \right) + \frac{(ik\eta)^{-i/k} e^{ik\eta}}{\Gamma(-i/k)} \frac{e^{ik\eta}}{ik\eta} \\ &= \frac{e^{\pi/2k}}{\Gamma(1+i/k)} \left(1 + \frac{1}{ik^3\eta} \right) e^{(i/k) \log(k\eta)} - \frac{(i/k)e^{\pi/2k}}{\Gamma(1-i/k)} \frac{e^{ik\eta}}{ik\eta} e^{-(i/k) \log(k\eta)}. \end{aligned}$$

Substituyendo esta expresión en (133.7) y pasando a coordenadas esféricas ($\xi - \eta = 2z$, $\eta = r - z = r(1 - \cos \theta)$), obtenemos la siguiente expresión asintótica final de la función de onda:

$$\psi = \left[1 + \frac{1}{ik^3r(1-\cos\theta)} \right] e^{ikz+(i/k)\log(kr-kr\cos\theta)} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr-(i/k)\log(2kr)}, \quad (133.8)$$

donde ⁽¹⁾

$$f(\theta) = -\frac{1}{2k^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta} e^{-(2i/k)\log \operatorname{sen}\theta/2} \frac{\Gamma(1+i/k)}{\Gamma(1-i/k)}. \quad (133.9)$$

⁽¹⁾ Los signos en la amplitud de dispersión (133.9) corresponden a un campo de Coulomb repulsivo. Para un campo de atracción, la expresión (133.9) se debe substituir por la conjugada compleja. En este último caso, $f(\theta)$ tiende a infinito en los polos de la función $\Gamma(1 - i/k)$, es decir, en los puntos en los que el argumento de la función Γ es un número entero negativo o cero (en todo esto es $\operatorname{Im} k > 0$ y la función γ tiende a cero en el infinito). Los correspondientes valores de la energía son

$$\frac{1}{2}k^2 = -1/2n^2 (n = 1, 2, 3, \dots),$$

y coinciden con los niveles discretos en un campo de Coulomb atractivo (cf. § 128).

El primer término en (133.8) representa la onda incidente. Vemos así que, debido a la lenta disminución del campo coulombiano, la onda plana incidente se deforma incluso a grandes distancias del centro, como demuestra la existencia del término logarítmico en la fase y también de un término del orden de $1/r$ en la amplitud de onda⁽¹⁾. Un término logarítmico de deformación en la fase se encuentra también en la onda esférica dispersa, que viene representada por el segundo término en (133.8). Estas diferencias con relación a la forma asintótica ordinaria de la función de onda (122.3), no son esenciales, sin embargo, ya que dan para la densidad de corriente una corrección que tiende a cero para $r \rightarrow \infty$.

Obtenemos así para la sección eficaz de dispersión $d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega$ la fórmula

$$d\sigma = d\Omega / 4k^4 \sin^4 \frac{1}{2}\theta,$$

o bien, en unidades ordinarias,

$$d\sigma = (\alpha/2mv^2)^2 d\Omega / \sin^4 \frac{1}{2}\theta, \quad (133.10)$$

(hemos introducido la velocidad de la partícula $v = k\hbar/m$). Esta fórmula coincide con la conocida *fórmula de Rutherford* a la que lleva la mecánica clásica. Así, pues, para la dispersión en un campo de Coulomb la mecánica cuántica y la clásica dan el mismo resultado (N. MOTT, W. GORDON, 1928). Es natural que también la fórmula de Born (125.12) conduzca a la misma expresión (133.10).

Finalmente, para completar, daremos la expresión de la amplitud de dispersión (133.9) escrita en forma de suma de armónicos esféricos. Esta expresión se obtiene substituyendo en (123.5) las fases δ_l dadas por (36.28), es decir⁽²⁾,

$$e^{2i\delta_l} = \Gamma(l+1+i/k)/\Gamma(l+1-i/k). \quad (133.11)$$

Obtenemos de esta manera:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) \frac{\Gamma(l+1+i/k)}{\Gamma(l+1-i/k)} P_l(\cos \theta). \quad (133.12)$$

§ 134. El sistema de las funciones de onda del espectro continuo

Vimos en el § 122 que una función de la forma

⁽¹⁾ El origen de esta deformación se puede explicar ya en el modelo clásico. Si consideramos una familia de trayectorias hiperbólicas clásicas en un campo de Coulomb, trayectorias cuya dirección inicial es la misma (paralelas al eje z), la ecuación de la superficie normal a aquéllas a grandes distancias del centro dispersor ($z \rightarrow -\infty$) tiende, como es fácil demostrar, no a $z = \text{const}$, sino a $z + k^{-2} \ln k(r-z) = \text{const}$. Esta superficie coincide precisamente con la superficie de fase constante de la onda incidente en (133.8).

⁽²⁾ La cantidad δ_l en esta fórmula difiere de la verdadera fase coulombiana (divergente) en un valor que es el mismo para todos los l .

$$\psi = c_k \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) R_{kl}(r), \quad (134.1)$$

(c_k es una constante) describe el estado estacionario de una partícula en un campo central en el que, en el infinito, se tiene una onda plana que se propaga en el sentido positivo del eje z y una onda esférica divergente. En esta fórmula, θ es el ángulo formado por el vector posición \mathbf{r} y el eje z , que coincide con el vector de onda de la onda incidente. Si se substituye $\theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} / kr$, la expresión (134.1) será por completo independiente de la elección de los ejes de coordenadas. Atribuyendo al vector \mathbf{k} todos los valores posibles, obtenemos, conforme se demostrará inmediatamente, un conjunto completo de funciones de onda del espectro continuo ortogonales dos a dos. Estas funciones las designaremos por $\psi_{\mathbf{k}}^+$:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{4\pi k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) e^{i\delta_l} R_{kl}(r) P_l(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} / kr). \quad (134.2)$$

Hemos elegido la constante c_k de (134.1) de modo que las funciones resulten normalizadas, como suele hacerse en el caso de espectro continuo, respecto de la función- δ en el espacio- \mathbf{k} ⁽¹⁾:

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}}^+ dV = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}); \quad (134.3)$$

(esto se verá confirmado por el cálculo que sigue). De esta manera, junto con el sistema ordinario de funciones de onda $\psi = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ (que corresponden a los estados estacionarios con valores determinados de la energía $\hbar^2 k^2 / 2\mu$, del momento cinético l y de su proyección m) tenemos también, para el espectro continuo, otro sistema de funciones que describen estados con valor determinado de la energía (pero no del momento cinético ni de su proyección) en los que en el infinito, junto con la onda divergente, se tiene una onda incidente plana caracterizada por el vector \mathbf{k} . Este sistema de funciones es muy conveniente para resolver toda una serie de problemas que plantean las colisiones.

Pasando a la demostración de (134.3), designemos por θ y θ' los ángulos formados por el vector posición y los vectores \mathbf{k} y \mathbf{k}' , respectivamente, y por α el ángulo entre \mathbf{k} y \mathbf{k}' . El producto $\psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}}^+$ se expresa como suma doble respecto de l y l' de términos que contienen los productos $P_l(\cos \theta') P_{l'}(\cos \theta)$. Observando que

$$\cos \theta' = \cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \alpha \cos \phi,$$

(1) En esta normalización, la onda plana incidente tiene (en el infinito) la forma

$$(2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

(ϕ es el ángulo formado por los planos (\mathbf{r}, \mathbf{k}) y (\mathbf{k}, \mathbf{k}')) y utilizando el teorema de adición de los armónicos esféricos (fórmula (c. 8) del apéndice matemático), tenemos:

$$\begin{aligned} P_l(\cos \theta')P_l(\cos \theta) &= P_l(\cos \theta)P_{l'}(\cos \theta)P_{l'}(\cos \alpha) + \\ &+ 2P_l(\cos \theta) \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{(l'-m')!}{(l'+m'!)^l} P_{l'}^{m'}(\cos \theta)P_{l'}^{m'}(\cos \alpha)\cos m'\phi. \end{aligned} \quad (134.4)$$

Multipliquemos primero $\psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}}$ por $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$ e integremos respecto de todos los ángulos. La integración respecto de ϕ anula todos los términos en (134.4), salvo el primero. Este último da, al integrar respecto de θ , el valor cero si $l \neq l'$ (en virtud de la ortogonalidad de los polinomios de Legendre), y para $l = l'$

$$\int_0^\pi P_l^2(\cos \theta) \sin \theta d\theta = 2/(2l+1).$$

Obtenemos así:

$$\int \psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}} dV = \frac{1}{4\pi k k'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i[\delta_{l(k)} - \delta_{l(k')}]} P_l(\cos \alpha) \int_0^\infty R_{kl}(r) R_{k'l}(r) r^2 dr.$$

Pero las funciones radiales R_{kl} son ortogonales entre sí y están normalizadas de acuerdo con

$$\int_0^\infty R_{k'l} R_{kl} r^2 dr = \delta(k' - k).$$

Por ello, en los coeficientes de las integrales se puede hacer $k = k'$; utilizando también la relación (123.3), tenemos:

$$\begin{aligned} \int \psi_{\mathbf{k}'}^* \psi_{\mathbf{k}} dV &= \frac{1}{4\pi k^2} \delta(k - k') \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \alpha) \\ &= \frac{1}{\pi k^2} \delta(k' - k) \delta(1 - \cos \alpha). \end{aligned}$$

La expresión que aparece en el segundo miembro, una vez multiplicada por $2\pi k^2 \sin \alpha dk d\alpha$ e integrada en todo el espacio \mathbf{k} , da el valor 1; con otras palabras, coincide con la función- δ en el espacio- \mathbf{k} , lo que demuestra la fórmula (134.3).

Además del sistema de funciones $\psi_{\mathbf{k}}$, se puede introducir también un sistema que corresponde a los estados en los que se tiene, en el infinito, una onda plana

y, junto con ella, una onda esférica convergente. Estas funciones, que designaremos por $\psi_{\mathbf{k}}^-$, se obtienen inmediatamente a partir de las $\psi_{\mathbf{k}}^+$. Ante todo, pasemos a la expresión conjugada compleja; con ello, a partir de una onda divergente obtenemos una onda convergente ($\sim e^{-ikr}/r$), y la onda plana toma la forma: $\sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Para que se conserve la primitiva definición de \mathbf{k} (onda plana $\sim e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$) es necesario cambiar todavía el sentido de \mathbf{k} por el sentido opuesto, es decir, cambiar \mathbf{k} por $-\mathbf{k}$. Observando que $P_l(-\cos \theta) = (-1)^l P_l(\cos \theta)$, de (134.2) deducimos:

$$\psi_{\mathbf{k}}^- = \frac{1}{4\pi k} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) e^{-i\theta_l} R_{kl}(r) P_l(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}/kr); \quad (134.5)$$

(las funciones R_{kl} se suponen reales).

El caso de un campo coulombiano es muy importante. Las funciones $\psi_{\mathbf{k}}^+$ (y $\psi_{\mathbf{k}}^-$) pueden escribirse entonces en forma finita directamente a partir de la fórmula (133.7), que hay que multiplicar por $(2\pi)^{-3/2}$ (véase la nota en la pág. 601). Expresaremos las coordenadas parabólicas mediante las relaciones

$$\frac{1}{2}k(\xi - \eta) = kz = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}, \quad k\eta = k(r-z) = kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}.$$

De esta manera obtenemos para un campo de Coulomb repulsivo ⁽¹⁾:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\pi/2k} \Gamma(1+i/k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} F(-i/k, 1, ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (134.6)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^- = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\pi/2k} \Gamma(1-i/k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} F(i/k, 1, -ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (134.7)$$

Las funciones de onda para un campo de Coulomb atractivo se obtienen a partir de éstas cambiando a la vez el signo de k y de r :

$$\psi_{\mathbf{k}}^+ = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\pi/2k} \Gamma(1-i/k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} F(i/k, 1, ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (134.8)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^- = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\pi/2k} \Gamma(1+i/k) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} F(-i/k, 1, -ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (134.9)$$

Como característica de la acción del campo coulombiano sobre el movimiento de una partícula cerca del origen de coordenadas se puede utilizar la razón del cuadrado del módulo de $\psi_{\mathbf{k}}^+$ o $\psi_{\mathbf{k}}^-$ en el punto $r = 0$ al cuadrado del módulo de la función de onda $\psi_{\mathbf{k}} = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ del movimiento libre. Mediante la fórmula

$$\begin{aligned} \Gamma(1 + i/k) \Gamma(1 - i/k) &= (i/k) \Gamma(i/k) \Gamma(1 - i/k) \\ &= \pi/k \operatorname{senh}(\pi/k), \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Utilizamos unidades coulombianas.

obtenemos fácilmente para un campo repulsivo:

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^+(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{|\psi_{-\mathbf{k}}^-(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{2\pi}{k(e^{2\pi/k} - 1)}, \quad (134.10)$$

y para un campo atractivo:

$$\frac{|\psi_{\mathbf{k}}^+(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{|\psi_{-\mathbf{k}}^-(0)|^2}{|\psi_{\mathbf{k}}|^2} = \frac{2\pi}{k(1 - e^{-2\pi/k})}. \quad (134.11)$$

Las funciones $\psi_{-\mathbf{k}}$ representan un importante papel en toda una serie de problemas vinculados con la aplicación de la teoría de perturbaciones en el espectro continuo. Supongamos que, como resultado de una perturbación, una partícula pasa a un estado del espectro continuo (pudiendo pertenecer el estado inicial tanto al espectro discreto como al espectro continuo)⁽¹⁾. Se plantea entonces la cuestión de cómo calcular la probabilidad de que la partícula en movimiento libre que se obtiene como resultado de la transición posea una determinada dirección del movimiento en el espacio. Se puede demostrar que para ello hay que adoptar como función de onda del estado final de la partícula la función $\psi_{-\mathbf{k}}$, donde \mathbf{k} es el vector de onda de la partícula en el infinito (A. SOMMERFELD).

En efecto, consideremos la función

$$\psi_{-\mathbf{k}} + \frac{\sqrt{(2m^3)}}{\hbar^3} \iint \frac{V_{\mathbf{kk}_*}}{E_0 - E} \psi_{-\mathbf{k}} \sqrt{E} dE d\sigma.$$

Esta función es la (43.3) en la que como funciones $\psi_{\nu}^{(0)}$, se han tomado las $\psi_{-\mathbf{k}}$ y en vez de $d\nu$ se ha escrito $k^2 dk d\sigma = (\sqrt{2m^3/\hbar^3}) \sqrt{E} dE d\sigma$. Dicha función describe el estado de una partícula que se produce como resultado de una perturbación que actúa de manera constante, siendo las funciones de onda no perturbadas las funciones $\psi_{-\mathbf{k}}$. La integración respecto de E se efectúa a lo largo de un camino que contornea (en el plano de la variable compleja E) el punto $E = E_0$ por debajo. Veamos cómo para grandes valores de r los términos en $\psi_{-\mathbf{k}}$ que contienen la onda convergente se anulan al integrar respecto de E . Para ello basta desplazar ligeramente el contorno de integración hacia el semiplano inferior. Sobre él tenemos entonces $E < 0$ y, por consiguiente, también $k < 0$ (la raíz $k = \sqrt{2mE/\hbar}$ se define de tal manera que sobre el semieje real positivo E sea positivo). La onda convergente contiene el factor e^{-ikr} , que para $\text{Im } k < 0$ y grandes valores de r se puede hacer tan pequeño cuanto se quiera, lo que demuestra la afirmación anterior. De esta manera, como resultado de la integración, respecto de E , de las funciones $\psi_{-\mathbf{k}}$

⁽¹⁾ Por ejemplo, un electrón, chocando con un átomo, provoca la emisión de un fotón X a la vez que con ello cambia su energía y la dirección del movimiento.

queda (en el infinito) tan sólo una onda plana que corresponde a una partícula que se mueve en determinada dirección.

§ 135. Colisiones entre partículas idénticas

El caso de la colisión de dos partículas idénticas exige un estudio aparte. La identidad de las partículas, conforme sabemos, conduce en mecánica cuántica a la aparición de una peculiar interacción de intercambio entre ellas. Dicha interacción se manifiesta notablemente también en la dispersión (N. MOTT, 1930) (¹).

La función de onda orbital del sistema de dos partículas debe ser simétrica o antisimétrica respecto de las mismas según sea par o impar el spin total de éstas (véase § 62). Por ello, la función de onda que describe la dispersión, obtenida resolviendo la ecuación ordinaria de SCHRÖDINGER, debe ser simetrizada o antisimetrizada respecto de las partículas. Una permutación de éstas equivale a invertir el sentido del radio vector que determinan. En el sistema de coordenadas en el que el centro de masas se encuentra en reposo, esto significa que r no varía y que el ángulo θ se substituye por $\pi - \theta$ (debido a lo cual $z = r \cos \theta$ se transforma en $-z$). Por lo tanto, en vez de la expresión asintótica (122.3) de la función de onda debemos escribir:

$$\psi = e^{ikz} \pm e^{-ikz} + e^{ikr} [f(\theta) \pm f(\pi - \theta)]/r. \quad (135.1)$$

En virtud de la identidad de las partículas, es imposible, claro está, señalar cuál de ellas es la partícula dispersada y cuál la partícula dispersante. En el sistema del centro de masas tenemos dos ondas planas incidentes iguales entre sí y que se propagan en sentidos opuestos (e^{ikz} y e^{-ikz} en (135.1)). En cambio, la onda esférica divergente en (135.1) tiene en cuenta la dispersión de ambas partículas, y la corriente de probabilidad calculada mediante ella determina la probabilidad de que una cualquiera de las dos partículas sea dispersada en un elemento dado $d\Omega$ de ángulo sólido. La sección eficaz es la razón de esta corriente a la densidad de corriente en cada una de las ondas incidentes planas, es decir, viene determinada, como antes, por el cuadrado del módulo del coeficiente de e^{ikr}/r en la función de onda (135.1).

Así, pues, si el spin total de las partículas que chocan es par, la sección eficaz de dispersión tiene la forma:

$$d\sigma_s = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 d\Omega, \quad (135.2)$$

y si es impar, se tendrá:

$$d\sigma_a = |f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 d\Omega. \quad (135.3)$$

(Obsérvese que $d\sigma_a = 0$ si $f = \text{const.}$). Es característico de la interacción de inter-

(¹) Como antes, no consideramos aquí la interacción spin-órbita directa.

cambio la aparición del término de «interferencia»

$$f(\theta)f^*(\pi - \theta) + f^*(\theta)f(\pi - \theta).$$

Si las partículas fueran distintas, como en la mecánica clásica, la probabilidad de dispersión de una cualquiera de ellas en el elemento dado de ángulo sólido $d\sigma$ sería igual, simplemente, a la suma de las probabilidades de la desviación de una de las partículas en un ángulo θ , y de la que se mueve a su encuentro, en un ángulo $\pi - \theta$; con otras palabras, la sección eficaz sería igual a

$$\{|f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2\} d\sigma.$$

En las fórmulas (135.2-3) se supone que el spin total de las partículas que chocan posee un valor determinado. Sin embargo, por lo general hay que considerar el choque de partículas que no se encuentran en determinados estados de spin. Para definir la sección eficaz en este caso hay que promediar respecto de todos los estados de spin posibles, considerándolos todos equiprobables. En el § 62 se demostró que del número total $(2s+1)^2$ de estados de spin diferentes de un sistema de dos partículas con spin s , $s(2s+1)$ estados corresponden a valores pares del spin total, y $(s+1)(2s+1)$, a valores impares (si s es semientero), o bien recíprocamente (si s es entero). Supongamos primero que el spin s de las partículas es semientero. Entonces la probabilidad de que el sistema de dos partículas que chocan posea un valor S par es igual a $\frac{s(2s+1)}{(2s+1)^2} = \frac{s}{2s+1}$ y la probabilidad de que S sea impar, es igual a $\frac{s+1}{2s+1}$.

Por consiguiente, la sección eficaz es igual a:

$$d\sigma = \frac{s}{2s+1} d\sigma_s + \frac{s+1}{2s+1} d\sigma_a. \quad (135.4)$$

Substituyendo aquí (135.2-3), obtenemos:

$$d\sigma = \left\{ |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - \frac{1}{2s+1} [f(\theta)f^*(\pi - \theta) + f^*(\theta)f(\pi - \theta)] \right\} d\sigma. \quad (135.5)$$

De manera análoga se obtiene para s entero:

$$d\sigma = \left\{ |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + \frac{1}{2s+1} [f(\theta)f^*(\pi - \theta) + f^*(\theta)f(\pi - \theta)] \right\} d\sigma. \quad (135.6)$$

Como ejemplo escribamos las fórmulas para la colisión de dos electrones que interactúan según la ley de Coulomb ($U = e^2/r$). La substitución de la expresión (133.9) en la fórmula (135.5) con $s = \frac{1}{2}$ da (en unidades ordinarias) después de un cálculo simple:

$$d\sigma = \left(\frac{e^2}{m_0 v^2} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4 \frac{1}{2}\theta} + \frac{1}{\cos^4 \frac{1}{2}\theta} - \frac{1}{\sin^2 \frac{1}{2}\theta \cos^2 \frac{1}{2}\theta} \cos \left(\frac{e^2}{\hbar v} \log \tan \frac{1}{2}\theta \right) \right] d\sigma, \quad (135.7)$$

(hemos introducido la masa m_0 del electrón en vez de la masa reducida $m = m_0/2$).

Esta fórmula se simplifica considerablemente si la velocidad es tan grande que $e^2 \ll v\hbar$; (observemos que ésta es precisamente la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones al campo coulombiano). El coseno en el tercer término se puede entonces substituir por la unidad y se obtiene:

$$d\sigma = \left(\frac{2e^2}{m_0 v^2} \right)^2 \frac{4 - 3 \sin^2 \theta}{\sin^4 \theta} d\Omega. \quad (135.8)$$

El caso límite opuesto, $e^2 \gg v\hbar$, corresponde al paso a la mecánica clásica (véase el final del § 126). En la fórmula (135.7) esta transición se efectúa de manera muy particular. Para $e^2 \gg v\hbar$, el coseno en el tercer término dentro del paréntesis recto es una función rápidamente oscilante. Para cada θ dado, la fórmula (135.7) conduce a un valor de la sección eficaz que, en general, difiere notablemente del que nos da la fórmula de Rutherford. Sin embargo, ya al promediar en un pequeño intervalo de valores de θ , el término oscilante en (135.7) desaparece y llegamos a la fórmula clásica.

Todas las fórmulas escritas se refieren al sistema de coordenadas en el que el centro de masas se encuentra en reposo. El paso a un sistema respecto del cual una de las partículas estaba en reposo antes del choque, se efectúa (de acuerdo con (122.2)) simplemente cambiando θ por 2ϑ . Así para la colisión de electrones obtenemos, a partir de (135.7):

$$d\sigma = \left(\frac{2e^2}{m_0 v^2} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4 \vartheta} + \frac{1}{\cos^4 \vartheta} - \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta} \cos \left(\frac{e^2}{\hbar v} \log \tan^2 \vartheta \right) \right] \cos \vartheta d\Omega, \quad (135.9)$$

donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido en el nuevo sistema de coordenadas (al cambiar θ por 2ϑ , el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ debe substituirse por $4 \cos \vartheta d\Omega$, ya que $\sin \theta d\theta d\phi = 4 \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\phi$).

PROBLEMA

Determinar la sección eficaz de dispersión de dos partículas idénticas, de spin $\frac{1}{2}$, que poseen valores determinados $\sigma = \frac{1}{2}$ de la proyección del spin sobre ejes que forman entre sí un ángulo α .

Solución. Sean χ^μ y ξ^μ los espinores que constituyen las funciones de onda espinoriales de las partículas. La función de onda del sistema formado por las partículas que chocan será el producto $\chi^\mu \xi^\nu$. Escribámoslo en la forma:

$$\chi^\mu \xi^\nu = \frac{1}{2} (\chi^\mu \xi^\nu + \chi^\nu \xi^\mu) + \frac{1}{2} (\chi^\mu \xi^\nu - \chi^\nu \xi^\mu).$$

El primer término es un espinor simétrico de segundo orden y corresponde a un estado del sistema con spin total $S = 1$; el segundo término, en cambio, es un espinor antisimétrico, que se reduce a un escalar, y corresponde al estado con $S = 0$. Por ello, las probabilidades de que el

sistema tenga spin igual a 1 o a 0 son, respectivamente,

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{1}{4}|\chi^\mu\xi^\nu + \chi^\nu\xi^\mu|^2 = \frac{1}{2}(1+|\chi^{\nu*}\xi^\nu|^2), \\ w_0 &= \frac{1}{4}|\chi^\mu\xi^\nu - \chi^\nu\xi^\mu|^2 = \frac{1}{2}(1-|\chi^{\nu*}\xi^\nu|^2); \end{aligned} \quad (1)$$

(cuando un índice de spin se repite dos veces, esto significa que se suma respecto de él; hay que recordar que $|\chi^\mu|^2 = |\xi^\mu|^2 = 1$). La sección eficaz buscada es igual a:

$$d\sigma = w_0 d\sigma_s + w_1 d\sigma_a. \quad (2)$$

Elijamos el sistema de coordenadas de forma que el eje z sea aquél respecto del cual la proyección del spin de la primera partícula posee el valor dado ($\sigma = +\frac{1}{2}$); entonces será $\chi^1 = 1, \chi^2 = 0$. Las componentes del espinor ξ^μ , en cambio, son iguales a $\xi^1 = \cos \alpha/2, \xi^2 = i \sin \alpha/2$ (véanse las fórmulas de transformación (58.10); en un sistema de coordenadas tal que la proyección del spin de la segunda partícula sobre el eje z tuviera un valor determinado, se tendría $\xi^1 = 1, \xi^2 = 0$). Substituyendo estos valores en (1), encontramos la sección eficaz (2) en la forma

$$d\sigma = \frac{1}{4}(1-\cos \alpha) d\sigma_s + \frac{1}{4}(3+\cos \alpha) d\sigma_a. \quad (3)$$

§ 136. Dispersión de resonancia de partículas cargadas

En la dispersión de partículas nucleares cargadas (por ejemplo, de protones por protones), además de las fuerzas nucleares de corto alcance se tiene también la interacción de Coulomb, que decrece lentamente. La teoría de la dispersión de resonancia se construye en este caso siguiendo el mismo método que se expuso en el § 131. La diferencia consiste solamente en que como funciones de onda en el dominio exterior al radio de acción de las fuerzas nucleares ($r \gg a$) hay que utilizar, en vez de la solución de la ecuación del movimiento libre (131.2), la solución general exacta de la ecuación de SCHRÖDINGER en un campo coulombiano. Como antes, la velocidad de las partículas se considera pequeña tan sólo en el sentido de que sea $ka \ll 1$; en cambio, la razón de $1/k$ a la unidad coulombiana de longitud

$$a_c = \hbar^2/mZ_1Z_2e^2$$

(m es la masa reducida de las partículas que chocan) puede ser arbitraria ⁽¹⁾.

Para el movimiento con $l = 0$ en un campo coulombiano repulsivo, la ecuación de SCHRÖDINGER para la función radial $\chi = rR_0$ es:

$$\chi'' + \left(k^2 - \frac{2}{r} \right) \chi = 0; \quad (136.1)$$

(utilizamos aquí unidades coulombianas). En el § 36 se halló la solución de esta ecuación que satisface la condición de que χ/r sea finita en $r = 0$. Esta solución, que designaremos aquí por K , tiene la forma (véase (36.27-28)):

⁽¹⁾ La teoría que se expone a continuación fue desarrollada por R. LANDAU y I.A. SMORODINSKII (1944).

$$K = Ae^{ikr}krF(i/k+1, 2, -2ikr),$$

$$A^2 = \frac{2\pi/k}{e^{2\pi/k}-1}. \quad (136.2)$$

La expresión asintótica de esta función a grandes distancias es

$$\begin{aligned} K &\approx \operatorname{sen}\left(kr - \frac{1}{k} \log 2kr + \delta_{0, \text{Coul}}\right), \\ \delta_{0, \text{Coul}} &= \arg \Gamma(1+i/k), \end{aligned} \quad (136.3)$$

y los primeros términos del desarrollo para valores pequeños de $r(kr \ll 1, r \ll 1)$ son:

$$K = Akr(1+r+\dots). \quad (136.4)$$

Sin embargo, al haber cambiado ahora una condición de contorno, el comportamiento de la función en el origen deja de ser esencial y necesitamos la solución general de la ecuación (136.1), solución que es combinación lineal de dos integrales independientes de la misma.

Los parámetros de la función hipergeométrica confluente en (136.2) son tales (valor entero del parámetro $\gamma : \gamma = 2$) que nos encontramos precisamente en el caso mencionado al final del § d de los apéndices matemáticos. De acuerdo con lo demostrado allí, se obtiene una segunda integral de la ecuación (136.1) substituyendo la función F de (136.2) por otra combinación lineal de dos términos cuya suma da, según (d, 14), la función hipergeométrica confluente. Eligiendo como a tal combinación la diferencia de estos términos, obtenemos una segunda solución independiente de la ecuación (136.1) (la designaremos por L) en la forma:

$$L = 2 \operatorname{Im} \frac{Ae^{-ikr}kr}{\Gamma(1+i/k)} (-2ikr)^{-1+i/k} G(1-i/k, -i/k, -2ikr); \quad (136.5)$$

(la función K , en cambio, es la parte real de la expresión que aquí aparece). Su forma asintótica a grandes distancias es:

$$L \approx \cos\left(kr - \frac{1}{k} \log 2kr + \delta_{0, \text{Coul}}\right), \quad (136.6)$$

y los primeros términos del desarrollo para valores pequeños de r se escriben:

$$L = \frac{1}{A} \{1 + 2r[\log 2r + 2\gamma - 1 + h(k)] + \dots\}, \quad (136.7)$$

donde $\gamma = 0,577\dots$ es la constante de Euler y $h(k)$ representa la función

$$h(k) = \operatorname{Re} \psi(-i/k) + \log k, \quad (136.8)$$

($\psi(z) = \Gamma'(z)/\Gamma(z)$ es la derivada logarítmica de la función Γ)⁽¹⁾.

Escribiremos la integral general de la ecuación (136.1) en forma de suma

$$\chi = \text{constante} \times (K \cot \delta_0 + L), \quad (136.9)$$

donde $\operatorname{ctg} \delta_0$ es una constante. La definición de la constante se ha elegido de manera que la forma asintótica de aquella solución sea

$$\chi \sim \operatorname{sen} \left(kr - \frac{1}{k} \log 2kr + \delta_{0,\text{Coul}} + \delta_0 \right). \quad (136.10)$$

δ_0 es así el corrimiento de fase adicional de la función de onda determinado por las fuerzas de corto alcance. Hay que ligarlo con la constante que figura en la condición de contorno $(\chi'/\chi)|_{r \rightarrow 0} = \text{const}$, condición que substituye al análisis de la función de onda dentro del radio de acción de las fuerzas nucleares. Sin embargo, teniendo en cuenta la divergencia (como $\ln r$) de la derivada logarítmica χ'/χ para $r \rightarrow 0$, esta condición debe referirse ahora, no al valor cero, sino a un valor tan pequeño cuanto se quiera, pero en cualquier caso no nulo de r , $r = \varrho$. Calculando (mediante las fórmulas (136.4) y (136.7)) la derivada $\chi'(\varrho)/\chi(\varrho)$ e igualándola a una constante, obtenemos una condición de contorno de la forma:

$$kA^2 \cot \delta_0 + 2[\log 2\varrho + 2\gamma + h(k)] = \text{constante}.$$

La expresión que aparece en el primer miembro de la igualdad contiene la constante $2 \ln 2\varrho + 4\varrho$, que no depende de k ; incluyámosla en la expresión const, designando luego ésta por $-\kappa$. Como resultado se obtiene finalmente una expresión para δ_0 que escribimos aquí en unidades ordinarias:

$$\cot \delta_0 = -\frac{1}{\pi} (e^{2\pi/ka_c} - 1) [h(ka_c) + \frac{1}{2} \kappa a_c]; \quad (136.11)$$

(en el límite $1/a_c \rightarrow 0$, es decir, al pasar a partículas sin carga, la fórmula (136.11) se transforma en la relación $\operatorname{ctg} \delta_0 = -\kappa/k$, que coincide con (131.5)).

(1) El desarrollo (136.7) se obtiene a partir de (136.5) mediante el desarrollo (d, 17) de la función G . Se ha utilizado además la conocida relación:

$$\psi(1+z) = \psi(z) + 1/z$$

(que es fácil obtener a partir de $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$) y del valor $\psi(1) = -\gamma$, $\psi(2) = -\gamma + 1$.

En la fig. 48 se presenta el gráfico de la función $h(k)$ (1).

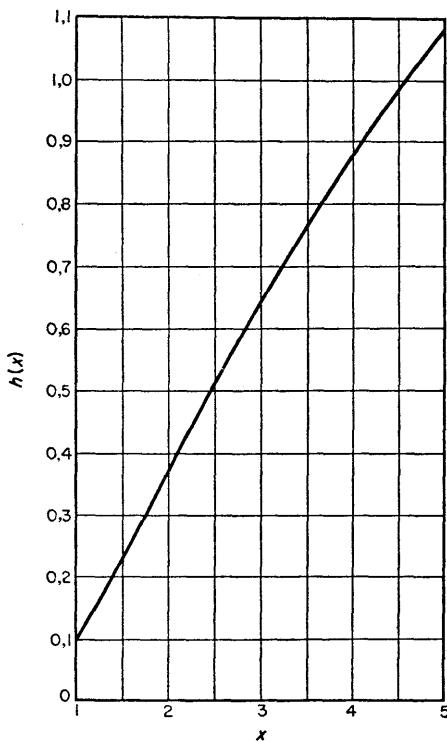


FIG. 48

(1) Para calcular la función $h(k)$ puede utilizarse la fórmula

$$h(k) = k^{-2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n^2+k^{-2})} - \gamma + \log k,$$

que se obtiene fácilmente mediante la fórmula

$$\psi(z) = -\gamma - \frac{1}{z} + z \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+z)};$$

(véase WHITTAKER-WATSON, *Course of modern analysis*, Cambridge, 1944, § 12.16). Las expresiones límite de la función $h(k)$ son:

$$h(k) \cong k^2/12 \quad \text{for } k \ll 1,$$

$$h(k) = -\gamma + \log k + 1.2/k^2 \quad \text{para } k \gg 1;$$

(la última fórmula da valores correctos de $h(k)$, con un error < 4 %, ya para $k > 2,5$).

Así, pues, cuando existe interacción coulombiana resulta « constante » la siguiente cantidad:

$$\frac{2\pi \cot \delta_0}{a_c(e^{2\pi ka_c} - 1)} + \frac{2}{a_c} h(ka_c) = -\kappa. \quad (136.12)$$

Hemos escrito la palabra « constante » entre comillas porque κ es, en realidad, el primer término del desarrollo, en serie de potencias de la pequeña cantidad ka , de una cierta función que depende de las propiedades de las fuerzas de corto alcance. A la resonancia para valores pequeños de la energía corresponde, como se demostró en el § 131, el caso de un valor anómalamente pequeño de la constante κ . Debido a esto, para mejorar la precisión hay que tener en cuenta también el término siguiente ($\sim k^2$) del desarrollo en el que figura un coeficiente cuyo orden de magnitud es « normal », es decir, hay que substituir en (136.12) — κ por ⁽¹⁾

$$-\kappa_0 + \frac{1}{2}r_0 k^2.$$

La existencia de una resonancia puede deberse, conforme se señaló en el § 131, a la existencia de un estado ligado discreto del sistema, tanto real como virtual. Se puede demostrar ⁽²⁾, que el criterio de realidad o de virtualidad de un nivel viene dado, como antes, por el signo de la constante κ .

Los corrimientos de fase totales de las funciones de onda son iguales, según (136.10), a las sumas $\delta_{l,Coul} + \delta_l$ de las fases puramente coulombianas y de las fases δ_l vinculadas a las fuerzas de corto alcance. Las primeras contribuyen a la amplitud de dispersión con valores que son del mismo orden de magnitud, cualquiera que sea el valor de l . Las segundas, en cambio, son pequeñas (para energías pequeñas) cuando $l \neq 0$ y por ello se puede prescindir de todas las δ_l con excepción de δ_0 ⁽³⁾. La amplitud de dispersión es entonces:

⁽¹⁾ Indicaremos los valores de las constantes $\alpha = 1/x_0$, y r_0 para la dispersión de un protón por un protón: $\alpha = -7,77 \times 10^{-13}$ cm, $r_0 = 2,77 \cdot 10^{-13}$ cm (la unidad coulombiana de longitud es $2\hbar^2/m_p e^3 = 57,6 \times 10^{-18}$ cm). Estos valores se refieren a un par de protones con spins antiparalelos (para spins paralelos, un sistema de dos protones no puede encontrarse nunca en un estado s , en virtud del principio de PAULI).

⁽²⁾ Véase R. LANDAU, IA. SMORODINSKII, ZhETF, 14, 269, 1944.

⁽³⁾ Para completar, he aquí la expresión de δ_l para $l \neq 0$:

$$\cot \delta_l = -\frac{1}{\pi} (e^{2\pi/ka_c} - 1) \left\{ h(ka_c) + \sum_{s=1}^l \frac{s}{s^2 + (ka_c)^2} + \alpha_l \prod_{p=1}^l [1 + p^2(ka_c)^2]^{-1} \right\},$$

donde las α_l son constantes.

$$\begin{aligned}
 f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)[e^{2il(\delta_{l,\text{coul}}+\delta_l)} - 1]P_l(\cos\theta) \\
 &\approx \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2il\delta_{l,\text{coul}}} - 1)P_l(\cos\theta) + \\
 &\quad + \frac{1}{2ik} e^{2i\delta_{0,\text{coul}}} (e^{2i\delta_0} - 1). \tag{136.13}
 \end{aligned}$$

El primer término es la amplitud de dispersión en un campo puramente coulombiano y viene dada por la fórmula (133.9):

$$f_{\text{Coul}}(\theta) = -\frac{1}{2k^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta} \exp\left(-\frac{2i}{ka_c} \log \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta + 2i\delta_{0,\text{coul}}\right).$$

El segundo término de (136.13), en cambio, se puede llamar amplitud de dispersión determinada por las fuerzas de corto alcance. Sin embargo, hay que subrayar que esta distinción es un puro convenio; la existencia de la interacción coulombiana se manifiesta también de modo esencial en el primer término, que resulta ser completamente distinto del que sería en el caso de las mismas fuerzas de corto alcance para partículas no cargadas.

En la sección eficaz de dispersión, ambas componentes de la amplitud interfieren entre sí:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f(\theta)|^2 = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2mv^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4 \frac{1}{2}\theta} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(ka_c)^2}{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\theta} \operatorname{sen} \delta_0 \cos\left(\frac{2}{ka_c} \log \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta + \delta_0\right) + 4(ka_c)^2 \operatorname{sen}^2 \delta_0 \right]. \tag{136.14}
 \end{aligned}$$

(se supone aquí que las partículas que chocan son distintas; en la dispersión de partículas idénticas, la amplitud de dispersión debe ser simetrizada previamente, antes de elevar el cuadrado — véase § 135).

§ 137. Colisiones elásticas de electrones rápidos con átomos

Las colisiones elásticas de los electrones rápidos con los átomos se pueden estudiar mediante la aproximación de Born si la velocidad del electrón incidente es grande comparada con la velocidad de los electrones atómicos.

Teniendo en cuenta la gran diferencia de masas entre un electrón y un átomo, se puede considerar que éste se encuentra en reposo antes del choque y que el sistema de coordenadas ligado al centro de masas coincide con el sistema en el que el átomo está inmóvil. En la fórmula (125.7) \mathbf{p} y \mathbf{p}' designan entonces los impulsos del electrón antes y después del choque, m es la masa del electrón y el ángulo θ coincide con el ángulo ϑ de desviación de este último. En cambio, la energía potencial $U(r)$ en la fórmula (125.7) exige la debida definición.

En el § 125 hemos calculado los elementos de matriz $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ de la energía de interacción respecto de las funciones de onda de una partícula libre antes y después del choque. En la colisión con un átomo hay que tener en cuenta también las funciones de onda que describen el estado interno del mismo. En una colisión elástica el estado del átomo no cambia. Por ello $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ debe definirse como elemento de matriz respecto de las funciones de onda $\psi_{\mathbf{p}}$ y $\psi_{\mathbf{p}'}$ del electrón, elemento que es diagonal respecto de la función de onda del átomo. Con otras palabras, en la fórmula (125.7) hay que entender por U la energía potencial de interacción del electrón con el átomo promediada respecto de la función de onda de este último. Dicha función es igual a $e\phi(r)$, donde $\phi(r)$ es el potencial del campo creado en el punto r por la distribución media de cargas en el átomo.

Designando por $\rho(r)$ la densidad de distribución de las cargas en el átomo, tenemos para el potencial ϕ la ecuación de Poisson:

$$\Delta\phi = -4\pi\rho(r).$$

El elemento de matriz buscado $U_{\mathbf{p}'\mathbf{p}}$ es, en esencia, la componente de Fourier de U (es decir, de ϕ) que corresponde al vector de onda $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Aplicando la ecuación de Poisson a cada una de las componentes de Fourier por separado, tenemos:

$$\Delta(\phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) = -q^2\phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = -4\pi\rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

de donde

$$\phi_{\mathbf{q}} = 4\pi\rho_{\mathbf{q}}/q^2,$$

es decir,

$$\int \phi e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV = (4\pi/q^2) \int \rho e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV. \quad (137.1)$$

La densidad de carga $\rho(r)$ se compone de las cargas electrónicas y de la carga del núcleo:

$$\rho = -en(r) + Z\delta(\mathbf{r}),$$

donde $en(r)$ es la densidad de carga electrónica en el átomo. Multiplicando por $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ e integrando, tenemos:

$$\int \rho e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV = -e \int n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV + Ze.$$

De esta manera se obtiene para la integral que nos interesa la expresión

$$\int U e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV = \frac{4\pi e^2}{q^2} [Z - F(q)], \quad (137.2)$$

donde la cantidad $F(q)$ viene determinada por la fórmula

$$F(q) = \int n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV \quad (137.3)$$

y se llama *factor de forma atómico*. Este factor es una función del ángulo de dispersión y también de la velocidad del electrón incidente.

Finalmente, substituyendo (137.2) en (125.7), obtenemos la siguiente expresión para la sección eficaz de dispersión elástica de electrones rápidos por un átomo ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{4m^3 e^4}{\hbar^4 q^4} [Z - F(q)]^2 d\omega \\ &= \left(\frac{e^2}{2mv^2} \right)^2 \left[Z - F\left(\frac{2mv}{\hbar} \sin \frac{1}{2}\vartheta \right) \right]^2 \frac{d\omega}{\sin^4 \frac{1}{2}\vartheta}. \end{aligned} \quad (137.4)$$

Consideremos el caso límite de valores q pequeños; se trata, esto es, de valores q que son pequeños comparados con «el inverso del radio atómico», es decir, comparados con $1/a_0$, donde a_0 es el orden de magnitud de las dimensiones del átomo ($qa_0 \ll 1$). A un valor de q pequeño corresponden ángulos de dispersión pequeños; en efecto, $\vartheta \ll v_0/v$, donde $v_0 \sim \hbar/m a_0$ es el orden de magnitud de las velocidades de los electrones atómicos.

Desarrollemos $F(q)$ en serie de potencias de q . El término de orden cero es igual a $\int n dV$, es decir, al número total Z de electrones en el átomo. El término de primer orden es proporcional a $\int r n(r) dV$, es decir, al valor medio del momento dipolar del mismo; este valor se anula idénticamente (véase § 75).

Por lo tanto, es necesario llevar el desarrollo hasta el término de segundo orden, y tenemos así:

$$Z - F(q) = \frac{1}{6} q^2 \int n r^2 dV;$$

⁽¹⁾ Prescindimos de los efectos de intercambio entre el electrón rápido dispersado y los electrones atómicos, es decir, no se simetriza la función de onda del sistema. Es desde luego evidente que esta aproximación está justificada: la interferencia entre la función de onda rápidamente oscilante de la partícula libre y la función de onda de los electrones atómicos en la «integral de intercambio» conduce a que la contribución ligada con ella a la amplitud de dispersión sea pequeña.

substituyendo en (137.4), se obtiene:

$$d\sigma = \left| \frac{me^2}{3\hbar^2} \int nr^2 dV \right|^2 d\Omega. \quad (137.5)$$

Así, pues, en el dominio de los ángulos pequeños la sección eficaz resulta ser independiente del ángulo de dispersión y viene determinada por el valor medio del cuadrado de la distancia del núcleo a los electrones atómicos.

En el caso límite opuesto de grandes valores $q(qa_0 \gg 1$, es decir, $\vartheta \gg v_0/v$) el factor $e^{-iq\cdot r}$ en el integrando de la expresión (137.3) es una función rápidamente oscilante y, por consiguiente, toda la integral es casi cero. Podemos, por lo tanto, prescindir de $F(q)$ frente a Z , de modo que

$$d\sigma = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{1}{2}\vartheta}. \quad (137.6)$$

Con otras palabras, obtenemos la dispersión de Rutherford por el núcleo del átomo.

Calculemos también la sección eficaz de transporte

$$\sigma_{tr} = \int (1 - \cos \vartheta) d\sigma.$$

En la región angular $\vartheta \ll v_0/v$ tenemos, según (137.5),

$$d\sigma = \text{const} \times \sin \vartheta d\vartheta = \text{const} \times \vartheta d\vartheta,$$

donde const no depende de ϑ . Por ello, el integrando de la integral considerada es proporcional en esta región a $\vartheta^3 d\vartheta$, de modo que en el límite inferior la integral converge rápidamente. En cambio, en la región $1 \gg \vartheta \gg v_0/v$ tenemos

$$d\sigma \cong \text{const} \times d\vartheta/\vartheta^3;$$

el integrando es proporcional a $d\vartheta/\vartheta$, es decir, la integral diverge logarítmicamente.

Vemos así que el papel principal en la integral lo representa precisamente esta región angular y que, por lo tanto, cabe limitarse tan sólo a la integración en la misma. El límite inferior de integración debe tomarse tal que sea del orden de v_0/v ; escribámoslo en la forma $e^2/\gamma\hbar v$, donde γ es una constante sin dimensiones.

Como resultado se obtiene la siguiente fórmula:

$$\sigma_{tr} = 4\pi (Ze^2/mv^2)^2 \log(\gamma\hbar v/e^2). \quad (137.7)$$

El cálculo exacto de la constante γ exige estudiar la dispersión para ángulos $\vartheta > v_0/v$ y no se puede efectuar de manera general; σ_{tr} depende poco del valor de la misma,

ya que ésta aparece después del signo de logaritmo multiplicada por la cantidad $\hbar v/e^2$, que es grande.

Para la determinación numérica del factor de forma de los átomos pesados podemos utilizar la distribución de Thomas-Fermi de la densidad $n(r)$. Vimos que en el modelo de Thomas-Fermi $n(r)$ tiene la forma:

$$n(r) = Z^2 f(rZ^{1/3}/b);$$

(todas las cantidades en esta fórmula y en las que siguen se miden en unidades atómicas). Es fácil ver que la integral (137.3), calculada precisamente con esta función $n(r)$, contendrá q tan sólo en una determinada combinación con Z :

$$F(q) = Z\phi(bqZ^{-1/3}). \quad (137.8)$$

En la tabla 11 se dan los valores de la función universal $\phi(x)$, válida para todos los átomos (¹).

TABLA 11
Factor atómico en el modelo Thomas-Fermi

x	$\phi(x)$	x	$\phi(x)$	x	$\phi(x)$
0	1,000	1,08	0,422	2,17	0,224
0,15	0,922	1,24	0,378	2,32	0,205
0,31	0,796	1,39	0,342	2,48	0,189
0,46	0,684	1,55	0,309	2,64	0,175
0,62	0,589	1,70	0,284	2,79	0,167
0,77	0,522	1,86	0,264	2,94	0,156
0,93	0,469	2,02	0,240		

Con el factor atómico (137.8) la sección eficaz (137.4) tendrá la forma:

$$d\sigma = (4Z^2/q^4)[1 - \phi(bqZ^{-1/3})]^2 do = Z^{2/3}\Phi(Z^{-1/3}v \operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta) do, \quad (137.9)$$

donde $\Phi(x)$ es una nueva función universal. Por integración se puede obtener la sección eficaz total. El papel principal en la integración lo representa la región de

(¹) No hay que perder de vista que para valores q pequeños esta fórmula es inaplicable debido a que la integral de nr^2 no se puede de hecho calcular siguiendo el método de Thomas-Fermi (véase la nota en la pág. 496).

Hay que recordar también que el modelo de Thomas-Fermi no refleja aquellas propiedades individuales de los átomos que perturban su variación sistemática con el número atómico.

pequeños valores de ϑ . Por ello se puede escribir:

$$d\sigma \cong Z^{2/3}\Phi(Z^{-1/3}v\vartheta/2)2\pi\vartheta d\vartheta,$$

y extender la integración respecto de ϑ hasta el infinito:

$$\sigma = 2\pi Z^{2/3} \int_0^\infty \Phi(Z^{-1/3}v\vartheta/2)\vartheta d\vartheta = (8\pi/v^2)Z^{4/3} \int_0^\infty \Phi(x) dx.$$

De esta manera, σ tiene la forma:

$$\sigma = \text{constante} \times Z^{4/3}/v^2. \quad (137.10)$$

De modo análogo es fácil comprobar que la constante γ de la fórmula (137.7) será proporcional a $Z^{-1/3}$.

PROBLEMA

Calcular la sección eficaz de dispersión elástica de los electrones rápidos por un átomo de hidrógeno en el estado fundamental.

Solución. La función de onda del estado normal del átomo de hidrógeno es $\psi = e^{-r}/\sqrt{\pi}$ de modo que $n = (1/\pi)e^{-2r}$ (utilizamos unidades atómicas). La integración en (137.3) respecto de los ángulos se efectúa de la misma manera que al deducir la fórmula (125.12); tenemos:

$$F = \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty n(r) \sin qr \cdot r dr = \frac{1}{(1+\frac{1}{4}q^2)^2}.$$

Substituyendo en (137.4) se obtiene:

$$d\sigma = \frac{4(8+q^2)^2}{(4+q^2)^4} do,$$

donde $q = 2v \sin \vartheta/2$. La sección eficaz total se calcula con facilidad haciendo $do = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = (2\pi/v^2)qdq$ e integrando respecto de q ; claro está, hay que conservar solamente el término que contiene la menor potencia de $1/v$. Como resultado obtenemos:

$$\sigma = 7\pi/3v^2.$$

§ 138. La dispersión con interacción spin-órbita

Hasta aquí hemos considerado sólo los choques de partículas cuya interacción no depende de sus spins. En estas condiciones, los spins o bien no influyen en absoluto en el proceso de dispersión, o bien determinan una influencia indirecta ligada con los efectos de intercambio (§ 135).

Pasemos ahora a la generalización de la teoría de la dispersión desarrollada en el § 122 al caso en que la interacción de las partículas depende esencialmente de sus

spins, cual ocurre en las colisiones de las partículas nucleares.

Consideremos con detenimiento el caso más simple, en el que una de las partículas que chocan (para concretar, supondremos que ésta es una partícula del haz incidente) tiene spin $\frac{1}{2}$ y que la otra (la partícula blanco) spin 0.

Para un valor dado (semientero) del momento cinético total j del sistema, el momento cinético orbital puede tener solamente dos valores $l = j \pm \frac{1}{2}$ a los que corresponden estados de diferente paridad. Por ello, de la conservación de \mathbf{j} y de la paridad se sigue, en este caso, que también se conserva el valor absoluto del momento cinético orbital.

El operador \hat{f} (§ 124) actúa ahora no sólo sobre las variables orbitales de la función de onda del sistema, sino también sobre las variables de spin. Dicho operador debe conmutar con el operador de la magnitud conservativa \mathbf{l}^2 . La forma más general de un tal operador es:

$$\hat{f} = \hat{a} + \hat{b}\mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (138.1)$$

donde \hat{a} , \hat{b} son operadores orbitales que dependen únicamente de \mathbf{l}^2 .

La matriz S , y con ella también la matriz del operador \hat{f} , es diagonal respecto de las funciones de onda de los estados con valores determinados de las cantidades l y j , que se conservan (y de la proyección m del momento cinético total), expresándose los elementos diagonales en función de las fases δ de las funciones de onda mediante la fórmula (122.14). Para valores dados de l y del momento total, $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$, los valores propios de $\mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ son iguales, respectivamente, a $l/2$ y $-(l+1)/2$ (véase (117.5)). Por consiguiente, para determinar los elementos de matriz diagonales de los operadores \hat{a} y \hat{b} (los designaremos por a_l y b_l) tenemos las relaciones:

$$\begin{aligned} a_{l+\frac{1}{2}} b_l &= \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l^+} - 1), \\ a_{l-\frac{1}{2}} (l+1) b_l &= \frac{1}{2ik} (e^{2i\delta_l^-} - 1), \end{aligned} \quad (138.2)$$

donde las fases δ_l^+ y δ_l^- corresponden a los estados con $j = l + \frac{1}{2}$ y $j = l - \frac{1}{2}$.

Sin embargo, no nos interesan propiamente los elementos diagonales del operador \hat{f} respecto de estados con valores de l y j dados, sino la amplitud de dispersión como función de las direcciones de las ondas incidente y dispersada. Esta amplitud será todavía un operador, pero solamente respecto de las variables de spin — un operador que es no diagonal respecto de la proyección del spin σ . En este párrafo, en lo que sigue designaremos por \hat{f} precisamente este operador.

Para hallarlo hay que aplicar el operador (138.1) a la función (124.16), que corresponde a la onda plana incidente (a lo largo del eje z). De esta manera:

$$\hat{f} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(a_l + b_l \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) P_l(\cos \theta). \quad (138.3)$$

Hay que calcular aún el resultado de aplicar el operador $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ a la función $P_l(\cos \theta)$. Esto puede hacerse escribiendo

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2}(\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) + \hat{l}_z \hat{s}_z$$

(véase (29.11)) y utilizando las fórmulas (27.12) para los elementos de matriz de los operadores \hat{l}_{\pm} ; más fácil todavía es utilizar directamente las expresiones entre operadores (26.14-15). Un cálculo sencillo da:

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} P_l(\cos \theta) = i\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{s}} P_l^1(\cos \theta),$$

donde P_l^1 es un polinomio asociado de Legendre y \mathbf{v} el vector unitario correspondiente al vector $\mathbf{n} \times \mathbf{n}'$ perpendicular al plano de dispersión (\mathbf{n} es el versor de incidencia, correspondiente al eje z ; \mathbf{n}' es el versor de dispersión, definido por los ángulos esféricos θ , ϕ).

Determinando a_l , b_l a partir de (138.2) y substituyendo en (138.3), obtenemos ahora finalmente:

$$\hat{f} = A + 2B\mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{s}}, \quad (138.4)$$

$$A = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} [(l+1)(e^{2i\delta_l^+} - 1) + l(e^{2i\delta_l^-} - 1)] P_l(\cos \theta), \quad (138.5)$$

$$B = \frac{1}{2k} \sum_{l=1}^{\infty} (e^{2i\delta_l^+} - e^{2i\delta_l^-}) P_l^1(\cos \theta).$$

Los elementos de matriz de este operador dan la amplitud de dispersión con valores determinados de la proyección del spin en el estado inicial (σ) y en el estado final (σ'). Sin embargo, con frecuencia interesa, desde el punto de vista físico, la sección eficaz sumada respecto de todos los valores posibles σ' y promediada de acuerdo con las probabilidades de los diferentes valores σ en el estado inicial (en el haz de partículas incidente). Esta sección eficaz se calcula de acuerdo con

$$d\sigma = (\overline{f^+ f})_{\sigma\sigma} d\sigma; \quad (138.6)$$

formando los elementos de matriz diagonales del producto $f^+ f$ se obtiene la suma extendida a los estados finales y el trazo significa el promedio respecto del estado

inicial⁽¹⁾. Si en éste todas las direcciones del spin son equiprobables, este promedio se reduce a calcular la traza de la matriz (dividida por el número de valores posibles de la proyección del spin σ):

$$d\sigma = \frac{1}{2} \operatorname{tr}(f^+ f) d\sigma.$$

Al substituir (138.4) en (138.6), el valor medio del cuadrado $(\mathbf{v} \cdot \mathbf{s})^2$ se calcula mediante la fórmula $\mathbf{v}^2 \cdot \mathbf{s}^2 / 3 = s(s+1)/3 = \frac{1}{4}$. Como resultado obtenemos:

$$d\sigma/d\sigma = |A|^2 + |B|^2 + 2\operatorname{Re}(AB^*) \mathbf{v} \cdot \mathbf{P}, \quad (138.7)$$

donde $\mathbf{P} = 2\bar{\mathbf{s}}$ es la polarización inicial del haz, definida como razón del valor medio del spin en el estado inicial a su valor máximo posible ($\frac{1}{2}$). Recuérdese que, en el caso de spin $\frac{1}{2}$, el vector $\bar{\mathbf{s}}$ caracteriza por completo el estado espinorial (§ 59).

Hay que llamar la atención sobre el hecho de que la polarización del haz incidente conduce a la asimetría acimutal de la dispersión: debido al factor $\mathbf{v} \cdot \mathbf{P}$ en el último término, la sección eficaz (138.7) depende no solamente del ángulo polar θ , sino también del acimut ϕ del vector \mathbf{n}' respecto del \mathbf{n} (con tal que la polarización no sea perpendicular a \mathbf{v} , de forma que se tenga $\mathbf{v} \cdot \mathbf{P} \neq 0$).

La polarización de las partículas dispersadas se puede calcular mediante la fórmula

$$\mathbf{P}' = \overline{2(f^+ \mathbf{s} f)_{\sigma\sigma}} / \overline{(f^+ f)_{\sigma\sigma}} \quad (138.8)$$

Así, si el estado inicial no está polarizado ($\mathbf{P} = 0$), un cálculo simple da

$$\mathbf{P}' = \frac{2\operatorname{Re}(AB^*)}{|A|^2 + |B|^2} \mathbf{v}. \quad (138.9)$$

De esta manera la dispersión conduce, en general, a la aparición de una polarización perpendicular al plano de dispersión. Obsérvese, sin embargo, que este efecto no aparece en la aproximación de Born: si todas las fases δ son pequeñas, en primera aproximación respecto de ellas el coeficiente A es real y B es imaginario puro, de modo que $\operatorname{Re}(AB^*) = 0$.

⁽¹⁾ Si el cuadrado del módulo $|f_{0n}|^2$ del elemento de matriz de un operador para la transición $0 \rightarrow n$ se suma respecto de los estados finales n , se obtiene:

$$\begin{aligned} \sum_n |f_{0n}|^2 &= \sum_n f_{0n} (f_{0n})^* = \sum_n f_{0n} (f^+)_{n0} \\ &= (ff^+)_{00}. \end{aligned}$$

Para evitar confusiones, subrayaremos que el signo de conjugación + en (138.6) y en todo lo que sigue se refiere a f como operador de spin y, en particular, no supone la transposición de \mathbf{n} y \mathbf{n}' .

El hecho de que la polarización \mathbf{P}' (138.9) esté dirigida a lo largo de \mathbf{v} era de prever: \mathbf{P}' es un vector axil y \mathbf{v} es el único vector axil unitario que se puede formar a partir de los vectores polares \mathbf{n} y \mathbf{n}' de que disponemos. Es evidente, por ello, que también tendrá esta propiedad la polarización que se produce en la dispersión de un haz no polarizado de partículas de spin $\frac{1}{2}$ al incidir sobre un blanco no polarizado de núcleos de spin cualquiera (y no solamente de spin nulo) ⁽¹⁾.

En la formulación del teorema de reciprocidad en la dispersión cuando los spins no son nulos, hay que tener en cuenta que la inversión del tiempo cambia los signos no sólo de los impulsos, sino también de los momentos cinéticos. Por ello, la simetría de la dispersión respecto de la inversión del tiempo debe expresarse en este caso por la igualdad de las amplitudes de los procesos que difieren uno de otro no solamente en la permutación de los estados inicial y final y en el cambio de los sentidos del movimiento en los sentidos opuestos, sino también en el cambio de los signos de las proyecciones de los spins de las partículas en ambos estados. Sin embargo, los signos de estas amplitudes pueden resultar entonces diferentes debido a que la inversión del tiempo conduce, según (60.2), a introducir en la función de onda de spin un factor $(-1)^{s-\sigma}$. Esta circunstancia conduce a que el teorema de reciprocidad deba formularse de la siguiente manera ⁽²⁾:

$$f(\sigma_1, \sigma_2, \mathbf{n}; \sigma'_1, \sigma'_2, \mathbf{n}') = (-1)^{\Sigma(s-\sigma)} f(-\sigma'_1, -\sigma'_2, -\mathbf{n}'; -\sigma_1, -\sigma_2, -\mathbf{n}). \quad (138.10)$$

$f(\sigma_1, \sigma_2, \mathbf{n}; \sigma'_1, \sigma'_2, \mathbf{n}')$ es aquí la amplitud de dispersión con cambio de las proyecciones de los spins de las partículas que chocan, pasando de los valores σ_1, σ_2 a los valores σ'_1, σ'_2 ; la suma en el exponente se refiere a ambas partículas antes y después de la dispersión.

En la aproximación de Born, la dispersión posee una simetría adicional que se traduce en la igual probabilidad de los procesos que difieren entre sí en la permutación de los estados inicial y final, sin cambio ni de los signos de los impulsos ni de las proyecciones de los spins de las partículas, como ocurría en la inversión del tiempo (véase § 125). Combinando esta propiedad con el teorema de reciprocidad, llegamos a la conclusión de que la dispersión es simétrica respecto del cambio de signo de todos los impulsos y proyecciones de los spins, sin su permutación. De aquí se deduce fácilmente que en la aproximación de Born es imposible que surja la polarización como consecuencia de la dispersión de un haz cualquiera no polarizado por un blanco asimismo no polarizado. En efecto, al aplicar la transformación

⁽¹⁾ Imaginamos aquí un blanco constituido por núcleos cuyos spins están dirigidos por completo al azar. Obsérvese que para $s > \frac{1}{2}$ el valor medio del vector de spin no determina por completo el estado espinorial y que, por consiguiente, el hecho de que sea igual a cero no significa, sin más, la ausencia completa de ordenación de los spins.

⁽²⁾ Esta relación se deduce de manera análoga a como se dedujo la fórmula (124.12). En el presente caso, deben introducirse los factores de spin en las amplitudes de las ondas convergentes y divergentes en la función de onda, y en vez de (124.10) se obtiene la condición $\hat{K}^{-1}\hat{S}\hat{K} = \hat{S}$, donde K es un operador que no sólo determina la inversión, sino que también transforma el estado de spin de acuerdo con (60.2).

indicada, el vector de polarización \mathbf{P} cambia de signo y el vector unitario $\mathbf{k} \times \mathbf{k}'$, a lo largo del cual puede estar dirigido \mathbf{P} , se conserva invariable. De esta manera, la propiedad que hemos hecho notar más arriba acerca de la dispersión de las partículas con spin $\frac{1}{2}$ por partículas de spin 0, posee en realidad un carácter general.

En el caso de spins arbitrarios de las partículas que chocan, las fórmulas generales que dan las distribuciones angulares son muy engorrosas y no nos detendremos aquí en deducirlas. Calculemos solamente el número de parámetros por los que deben venir determinadas estas distribuciones.

El caso antes considerado de la colisión de partículas con spin $\frac{1}{2}$ y cero se caracteriza, en particular, por el hecho de que a valores dados de j y de la paridad corresponde solamente un estado del sistema formado por las dos partículas (prescindiendo de la orientación del momento cinético total en el espacio, que carece de importancia). Asociado con cada uno de tales estados aparece en la amplitud de dispersión un parámetro real (la fase δ). En cambio, en el caso de otros spins, existe, en general, más de un estado diferente con iguales valores del momento cinético total J y de la paridad; estos estados se distinguen por los valores del spin total de las partículas, S , y del momento cinético orbital l en el movimiento relativo. Sea n el número de tales estados. Es fácil ver que cada uno de estos grupos de estados interviene en la amplitud de dispersión mediante $n(n+1)/2$ parámetros reales independientes.

En efecto, respecto de estos estados, la matriz S es una matriz unitaria simétrica (en virtud del teorema de reciprocidad) con $n \cdot n$ elementos complejos. Es cómodo efectuar el cálculo del número de cantidades independientes de esta matriz observando que, si representamos el operador \hat{S} en la forma:

$$\hat{S} = \frac{1+i\hat{R}}{1-i\hat{R}}, \quad (138.11)$$

la condición de que S sea unitario queda satisfecha automáticamente cuando \hat{R} es un operador hermítico cualquiera. Si la matriz \hat{S} es simétrica, también es simétrica la matriz \hat{R} y, siendo hermítica, es real. Pero una matriz simétrica real tiene $n(n+1)/2$ componentes independientes.

Como ejemplo veamos que para dos partículas de spin $\frac{1}{2}$ el número $n = 2$. En efecto, dado J , se tienen en total cuatro estados: dos estados con $l = J$ y spin total $S = 0$ ó 1, y dos estados con $l = J \pm 1$, $S = 1$. Es evidente que dos de estos estados son pares (l par), y dos impares (l impar).

La forma general de la amplitud de dispersión de las partículas de spin $\frac{1}{2}$, en tanto que operador relativo a las variables de spin de ambas partículas, se puede escribir fácilmente partiendo de las condiciones necesarias de invariancia: debe ser

un escalar, invariante respecto de la inversión del tiempo. Para construir esta expresión disponemos de los dos vectores axiles de spin de las partículas, s_1 y s_2 , y de dos vectores ordinarios (polares), n y n' . Cada uno de los operadores \hat{s}_1 y \hat{s}_2 debe aparecer en la amplitud linealmente, puesto que cualquier función del operador de spin $\frac{1}{2}$ se reduce a una función lineal. La forma más general de un operador que satisfaga a estas condiciones se puede escribir como sigue:

$$\begin{aligned} f = & A + B(\hat{s}_1 \cdot \lambda)(\hat{s}_2 \cdot \lambda) + C(\hat{s}_1 \cdot \mu)(\hat{s}_2 \cdot \mu) + \\ & + D(\hat{s}_1 \cdot v)(\hat{s}_2 \cdot v) + E(s_1 + s_2) \cdot v + F(s_1 - s_2) \cdot v. \end{aligned} \quad (138.12)$$

Los coeficientes A, B, \dots son cantidades escalares que pueden depender solamente del escalar $n \cdot n'$, es decir, del ángulo de dispersión θ (y de la energía); λ, μ, v son tres vectores unitarios, perpendiculares dos a dos, dirigidos, respectivamente, a lo largo de $n + n'$, $n - n'$ y $n \times n'$. A la operación de inversión del tiempo corresponde la sustitución

$$s_1 \rightarrow -s_1, \quad s_2 \rightarrow -s_2, \quad n \rightarrow -n', \quad n' \rightarrow -n,$$

En estas condiciones,

$$\lambda \rightarrow -\lambda, \quad \mu \rightarrow \mu, \quad v \rightarrow -v$$

y la invariancia del operador (138.12) es evidente.

En el caso de la dispersión mútua de nucleones (protónes y neutrones), no aparece el último término en (138.12). Esto se sigue ya del hecho de que las fuerzas nucleares que actúan entre los nucleones conservan el valor absoluto del spin total S del sistema; en cambio, el operador $\hat{s}_1 - \hat{s}_2$, no commuta con el operador \hat{S}^2 (los demás términos en (138.12) se expresan, de acuerdo con (116.4), en función del operador de spin total \hat{S} y commutan, por ello, con \hat{S}^2). En la dispersión de nucleones idénticos (pp o nn), los coeficientes A, B, \dots , como funciones del ángulo de dispersión, satisfacen también determinadas condiciones de simetría que son consecuencia de la identidad de ambas partículas (véase problema 2).

PROBLEMAS

1. Para la dispersión de partículas de spin $\frac{1}{2}$ por partículas de spin cero, determinar la polarización después de la dispersión si antes de ésta también la polarización era diferente de cero.

Solución. Es cómodo efectuar el cálculo de acuerdo con las fórmulas (138.8), (138.4) pasando a componentes y eligiendo el eje z en la dirección de v . Se obtiene así el resultado:

$$P' = \frac{(|A|^2 - |B|^2)P + 2|B|^2v(v \cdot P) + 2 \ln(AB^*)v \times P + 2v \operatorname{Re}(AB^*)}{|A|^2 + |B|^2 + 2 \operatorname{re}(AB^*)v \cdot P}.$$

2. Hallar las condiciones de simetría a las que satisfacen, como funciones del ángulo θ , los coeficientes en la amplitud de dispersión de dos nucleones idénticos (R. OEHME, 1955).

Solución. Agrupemos los términos de (138.12) de tal manera que cada uno de ellos sea diferente de cero tan sólo para los estados singletes ($S = 0$) o tripletes ($S = 1$) del sistema de dos nucleones:

$$\begin{aligned} \hat{f} = & a(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 - \frac{1}{4}) + b(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 + \frac{3}{4}) + c[\frac{1}{4} + (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{v})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{v})] + \\ & + d[(\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n})(\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}') + (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{n}')[\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{n}]] + e(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2) \cdot \mathbf{v}. \end{aligned} \quad (1)$$

Mediante las fórmulas (116.4) es fácil comprobar que el primer término es diferente de cero tan sólo para $S = 0$, y los restantes, para $S = 1$. En virtud de la identidad de las partículas, la amplitud de dispersión debe ser simétrica respecto de la permutación de las coordenadas de las partículas cuando $S = 0$, y antisimétrica para $S = 1$; esta transformación equivale a substituir $\theta \rightarrow \pi - \theta$, o lo que es lo mismo, a cambiar el signo de uno de los vectores \mathbf{n} y \mathbf{n}' (cf. § 135). De estas condiciones se deducen las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} a(\pi - \theta) &= a(\theta), & b(\pi - \theta) &= -b(\theta), & c(\pi - \theta) &= -c(\theta), \\ d(\pi - \theta) &= d(\theta), & e(\pi - \theta) &= e(\theta). \end{aligned} \quad (2)$$

En virtud de la invariancia isotópica, la amplitud de dispersión es la misma para las dispersiones nn y pp y también para la dispersión np en el estado isotópico con $T = 1$. Para el sistema np es también posible, sin embargo, el estado con $T = 0$; la amplitud de dispersión np se caracteriza entonces por otros coeficientes a, b, \dots en (1) que no poseen las propiedades de simetría (2).

CAPÍTULO XVIII

TEORÍA DE LAS COLISIONES INELÁSTICAS

§ 139. La colisión elástica cuando son posibles los procesos inelásticos

Una colisión se llama *inelástica* cuando va acompañada de un cambio del estado interno de las partículas que chocan. Estos cambios los entendemos aquí en el sentido más amplio, en particular puede cambiar incluso la propia especie de las partículas. Así, puede tratarse de la excitación o ionización de los átomos, de la excitación o desintegración de los núcleos, etc. En estos casos, cuando la colisión (por ejemplo, una reacción nuclear) puede verse acompañada de diferentes procesos físicos, se habla de diferentes *canales* de reacción.

La existencia de canales inelásticos influye también en las propiedades de la dispersión elástica.

En el caso general en que existen diferentes canales de reacción, la expresión asintótica de la función de onda del sistema formado por las partículas que chocan es una suma en la que a cada canal posible corresponde un término. Entre ellos figura también, en particular, un término que describe las partículas en el estado inicial no modificado (como suele decirse, en el *canal de entrada*). Dicho término es el producto de las funciones de onda del estado interno de las partículas y de la función que corresponde a su movimiento relativo (en el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo el centro de masas). Es precisamente esta última función la que aquí nos interesa; designémosla por ψ y veamos cuál es su forma asintótica.

La función de onda ψ en el canal de entrada se compone de la onda plana incidente y de una onda esférica divergente que corresponde a la dispersión elástica. Es posible representarla también como suma de ondas convergentes y divergentes, conforme se hizo en el § 122. La diferencia consiste en que la expresión asintótica de las funciones radiales $R_l(r)$ no se puede tomar en la forma de una onda estacionaria del tipo (122.7). Una onda estacionaria es suma de una onda convergente y otra divergente con iguales amplitudes. En una colisión puramente elástica, esto corresponde al sentido físico del problema; pero cuando existen canales inelásticos, la amplitud de la onda divergente debe ser menor que la amplitud de la onda con-

vergente. Por ello la expresión asintótica de ψ vendrá dada por la fórmula (122.8):

$$\psi = \frac{i}{2kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) [(-1)^l e^{-ikr} - S_l e^{ikr}], \quad (139.1)$$

con la diferencia de que las S_l no vienen ahora determinadas por la expresión (122.9), sino que son ciertas cantidades (en general, complejas) cuyos módulos son menores que la unidad. La amplitud de la dispersión elástica se expresa en función de estas cantidades por la fórmula (122.10):

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l - 1) P_l(\cos \theta). \quad (139.2)$$

Para la sección eficaz total de dispersión elástica obtenemos, en vez de (122.11), la fórmula

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S_l|^2. \quad (139.3)$$

También la sección eficaz total de dispersión inelástica, llamada asimismo *sección eficaz de reacción* σ_r para todos los canales posibles, se puede expresar en función de las cantidades S_l . Basta para ello observar que para cada valor l la intensidad de la onda divergente queda disminuida respecto de la intensidad de la onda convergente en la razón $|S_l|^2$. Esta disminución debe quedar compensada enteramente por la dispersión inelástica. Es claro, por lo tanto, que

$$\sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - |S_l|^2), \quad (139.4)$$

y la sección eficaz total será

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(1 - \operatorname{Re} S_l). \quad (139.5)$$

La amplitud parcial de dispersión elástica con momento cinético l , definida de acuerdo con (122.13), es:

$$f_l = (S_l - 1)/2ik, \quad (139.6)$$

y cada uno de los términos de la suma en (139.3) y (139.4) representa una sección eficaz parcial de dispersión elástica e inelástica de las partículas con momento cinético l :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_e^{(l)} &= (\pi/k^2)(2l+1)|1-S_l|^2, \\ \sigma_r^{(l)} &= (\pi/k^2)(2l+1)(1-|S_l|^2), \\ \sigma_t^{(l)} &= (2\pi/k^2)(2l+1)(1-\operatorname{Re} S_l). \end{aligned} \right\} \quad (139.7)$$

El valor $S_l = 1$ corresponde a la ausencia total de dispersión (con el valor dado de l). En cambio, el caso $S_l = 0$ corresponde a la «absorción» total de las partículas con el valor dado de l ; se tiene entonces

$$\sigma_e^{(l)} = \sigma_r^{(l)} = (\pi/k^2)(2l+1), \quad (139.8)$$

es decir, las secciones eficaces se dispersión elástica e inelástica son iguales entre sí.

Para un valor dado de $\sigma_r^{(l)}$ la sección eficaz parcial de dispersión elástica puede tomar valores comprendidos en el intervalo

$$\sqrt{\sigma_0 - \sigma_r^{(l)}} \leq \sqrt{\sigma_e^{(l)}} \leq \sqrt{\sigma_0 + \sigma_r^{(l)}}, \quad (139.9)$$

donde $\sigma_0 = (2l+1)\pi/k^2$. Es interesante que cuando $\sigma_r^{(l)}$ es diferente de cero, debe ser también diferente de cero $\sigma_e^{(l)}$, es decir, que la existencia de canales inelásticos de reacción conduce necesariamente a la existencia simultánea de la dispersión elástica.

Tomando en (139.2) el valor de $f(\theta)$ para $\theta = 0$ y comparando con la expresión (139.5), obtenemos la relación

$$\operatorname{Im} f(0) = k\sigma_t/4\pi, \quad (139.10)$$

que generaliza el teorema óptico (124.9) obtenido anteriormente. Como antes, $f(0)$ es aquí la amplitud de dispersión elástica para ángulo cero, pero la sección eficaz total σ_t incluye también la parte inelástica.

A su vez, las partes imaginarias de las amplitudes parciales f_l están ligadas con las secciones eficaces parciales $\sigma_t^{(l)}$ por la relación

$$\operatorname{Im} f_l = \frac{k}{4\pi} \frac{\sigma_t^{(l)}}{2l+1}, \quad (139.11)$$

que se sigue sin más de (139.6) y (139.7).

El hecho de que los coeficientes S_l en la expresión asintótica de la función de onda no sean iguales en módulo a la unidad, en modo alguno repercute en las conclusiones a que se llegó en el § 128 acerca de los puntos singulares de la amplitud de dispersión elástica, considerada como función de la variable compleja E ; estas conclusiones conservan su validez aun cuando existen procesos inelásticos. Sin embargo, las propiedades analíticas de la amplitud cambian, en el sentido de que

ahora no es ya real sobre el semieje real negativo ($E < 0$) y de que sus valores en los bordes superior e inferior del corte para $E > 0$ no son ya valores conjugados complejos (con lo que tampoco son conjugados complejos sus valores en puntos de los semiplanos superior e inferior simétricos respecto del eje real).

Al pasar del borde superior del corte al inferior rodeando el punto $E = 0$, la raíz \sqrt{E} cambia de signo, es decir, como resultado de esta operación cambia el signo de la cantidad real k (para $E > 0$). Las ondas convergente y divergente en (139.1) cambian entre sí sus papeles y, por lo tanto, el papel de nuevo coeficiente S_l lo representará la cantidad $1/S_l$, inversa de su valor anterior (que en modo alguno coincide con S_l^*). Es natural designar los valores de las amplitudes f_l en los bordes superior e inferior del corte por $f_l(k)$ y $f_l(-k)$ (amplitud física lo es, claro está, solamente $f_l(k)$!). De acuerdo con (139.6) tenemos:

$$f_l(k) = \frac{S_l - 1}{2ik}, \quad f_l(-k) = -\frac{1/S_l - 1}{2ik}.$$

Eliminando S_l entre estas dos igualdades, obtenemos la siguiente relación

$$f_l(k) - f_l(-k) = 2ikf_l(k)f_l(-k); \quad (139.12)$$

(si no existen procesos inelásticos, se tendría $f(-k) = f^*(k)$ y las relaciones (139.12) y (139.11) coincidirían).

Escribiendo (139.12) en la forma

$$\frac{1}{f_l(k)} - \frac{1}{f_l(-k)} = -2ik,$$

vemos que la suma $1/f_l(k) + ik$ debe ser función par de k . Designando esta función por $g_l(k^2)$, se tiene:

$$f_l(k) = \frac{1}{g_l(k^2) - ik}. \quad (139.13)$$

La función par $g_l(k^2)$, sin embargo, no es ahora real, como ocurría en (124.15) ⁽¹⁾.

Cuando un haz de partículas atraviesa un medio dispersor constituido por un gran número de centros de dispersión, se debilita gradualmente debido a que desaparecen de él las partículas que experimentan los diferentes procesos de colisión

⁽¹⁾ Los razonamientos expuestos, y con ellos también la conclusión a que conducen acerca de la paridad de la función g_l , suponen una disminución suficientemente rápida de la interacción para $r \rightarrow \infty$, disminución que garantice la ausencia de cortes en el semiplano izquierdo de E y haga con ello posible rodear por completo el punto $E = 0$.

elástica e inelástica. Esta atenuación viene determinada completamente por la amplitud de dispersión elástica para ángulo cero, y si se cumplen determinadas condiciones (véase más adelante) es posible describirla acudiendo al siguiente método formal⁽¹⁾.

Sea $f(0, E)$ la amplitud de dispersión para ángulo cero correspondiente a cada una de las partículas del medio. Supondremos que f es pequeña comparada con la distancia media $d \sim (V/N)^{1/3}$ entre partículas; se puede entonces considerar la dispersión por cada una de ellas separadamente. Introduzcamos como cantidad auxiliar un cierto «campo efectivo» U_{ef} de un centro inmóvil, determinándolo de tal manera que la amplitud de dispersión de Born para ángulo cero calculada mediante el mismo sea precisamente igual a la amplitud verdadera $f(0, E)$ (en modo alguno se supone con esto que la aproximación de Born sea aplicable al cálculo de $f(0, E)$ de acuerdo con la interacción real de las partículas!). Tenemos así, por definición (véase (125.4)):

$$\int U_{\text{ef}} \, dV = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} f(0, E), \quad (139.14)$$

donde m es la masa de la partícula dispersada. Al igual que la amplitud f , el campo así determinado es complejo. La relación entre su radio de acción a y la cantidad U_{ef} se obtiene estimando ambos miembros de la igualdad (139.14):

$$a^3 U_{\text{ef}} \sim \hbar^2 f/m. \quad (139.15)$$

La definición (139.14) no es, claro está, unívoca. Impongámosle todavía la condición suplementaria de que el campo U_{ef} satisfaga la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones:

$$|U_{\text{ef}}| \ll \hbar^2/ma^2, \quad (139.16)$$

(con $|f| \ll a$). Es fácil ver que, en este caso, la atenuación del haz disperso se puede representar como propagación de una onda plana en un medio homogéneo en el que la partícula posee una energía potencial constante, igual a

$$\begin{aligned} \overline{U_{\text{ef}}} &= \frac{N}{V} \int U_{\text{ef}} \, dV \\ &= -\frac{N 2\pi\hbar^2}{V m} f(0, E), \end{aligned} \quad (139.17)$$

⁽¹⁾ Las ideas que se exponen a continuación se aplican, en particular, para describir la dispersión nuclear de neutrones rápidos (con energías del orden de centenares de MeV) cuyas longitudes de onda son tan pequeñas que, comparadas con ellas, un núcleo se puede considerar como un medio macroscópico heterogéneo.

es decir, igual a la que se obtiene promediando los campos efectivos de todas las N partículas del medio respecto de su volumen V . Esto resulta evidente si se considera primero la dispersión en una porción del medio tal que, si bien se encuentran en ella todavía muchos centros de dispersión, el efecto de ésta es aún pequeño (la posibilidad de considerar tales regiones parciales viene garantizada por la condición (139.16)). La atenuación del haz al atravesar dicha porción viene determinada por la amplitud de dispersión para ángulo nulo, que, a su vez, se determina en la aproximación de Born mediante la integral del campo dispersor en todo el volumen de la porción considerada. Esto significa también que las propiedades dispersoras del medio que nos interesan quedan por completo determinadas por el campo promediado en volumen (139.17).

De esta manera el haz de partículas que atraviesa el medio se puede describir mediante una onda plana $\sim e^{ikz}$ con número de onda

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{[2m(E - \bar{U}_{\text{ef}})]}.$$

Introduciendo el número de onda $k_0 = \sqrt{2mE/\hbar}$ de las partículas incidentes, escribiremos k en la forma nk_0 ; la cantidad

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\left(1 - \frac{\bar{U}_{\text{ef}}}{E}\right)} \\ &= \sqrt{\left(1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi\hbar^2}{mE} f(0, E)\right)} \end{aligned} \quad (139.18)$$

representa el papel de «índice de refracción» del medio para el haz de partículas que lo atraviesa. Este índice, en general, es complejo (la amplitud f es compleja!) y su parte imaginaria determina la disminución de intensidad del haz. Si $E \gg |\bar{U}_{\text{ef}}|$, (139.18) nos da, como debe ser:

$$\begin{aligned} \text{Im } n &= \frac{N}{V} \frac{\pi\hbar^2}{mE} \text{Im } f(0, E) \\ &= \frac{N}{V} \frac{\sigma_t}{2k}, \end{aligned}$$

donde σ_t es la sección eficaz total de dispersión (hemos utilizado aquí el teorema óptico (139.10)); esta expresión corresponde a un resultado evidente: la intensidad de la onda disminuye según la ley

$$|e^{ikz}|^2 \sim e^{-N\sigma_t z/V}.$$

A la vez que la absorción, el índice de refracción complejo (139.18) determina

también (mediante su parte real) la ley de refracción del haz a la entrada y a la salida del medio dispersor.

PROBLEMA

Un haz de neutrones es dispersado por un núcleo pesado, siendo la longitud de onda de los neutrones pequeña comparada con el radio a del núcleo ($ka \gg 1$). Se supone que todos los neutrones que inciden con momento cinético orbital $l < ka \equiv l_0$ (es decir, con un « parámetro de impacto » $\rho = hl/mv = l/k < a$) son absorbidos por el núcleo y que para $l > l_0$ dichos neutrones no interactúan en absoluto con él. Determinar la sección eficaz de dispersión elástica para ángulos pequeños.

Solución. En las condiciones indicadas, el movimiento de los neutrones se comporta en esencia como cuasiclásico y la dispersión elástica es el resultado de una débil desviación, por completo análoga a la difracción de Fraunhofer de la luz por una esfera negra. Por ello la sección eficaz buscada se puede escribir directamente aplicando la conocida solución del problema de difracción⁽¹⁾:

$$d\sigma_e = \pi a^2 \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2} d\theta.$$

Este mismo resultado se puede obtener también a partir de la fórmula general (139.3). De acuerdo con la condición del problema, tenemos $S_l = 0$ para $l < l_0$ y $S_l = 1$ para $l > l_0$. La amplitud de la dispersión elástica es, por ello,

$$f(\theta) = -\frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos\theta).$$

El principal papel en la suma lo representan los términos con grandes valores de l . De acuerdo con esto, escribiremos $2l$ en vez de $2l+1$ y para valores pequeños de θ utilizaremos para $P_l(\cos\theta)$ la expresión aproximada (49.6), pasando de la suma a una integración:

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{i}{k} \int_0^{l_0} l J_0(\theta l) dl \\ &= \frac{i}{k\theta} l_0 J_1(\theta l_0) \\ &= (ia/\theta) J_1(ka\theta), \end{aligned}$$

como se quería demostrar⁽²⁾.

(1) Véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, problema 3 del § 61 (el problema que plantea la difracción por una esfera negra es equivalente al problema de la difracción por una abertura circular practicada en una pantalla opaca). La sección eficaz se obtiene dividiendo la intensidad de las ondas difractadas por el flujo incidente.

(2) De manera análoga se puede considerar el problema de la difracción, por un núcleo « negro », de partículas rápidas cargadas (A. I. AJIEZER, I. IA. POMERANCHUK, 1945). En este caso, el valor límite l_0 debe determinarse a partir de la condición de que la distancia mínima entre el núcleo y la partícula, que se mueve a lo largo de la trayectoria clásica en el campo coulombiano, sea precisamente igual al radio del núcleo. Para $l < l_0$ hay que hacer, como antes $S_l = 0$, y para $l > l_0$, $S_l = e^{2i\delta_l}$, donde δ_l son las fases coulombianas dadas por (133.11). Véase A. AJIEZER, I. POMERANCHUK, *Nekotorye voprosy teorii aidra* (*Algunos problemas de la teoría del núcleo*), Gostejzdat, 1950, § 22.

La sección eficaz total de dispersión elástica es

$$\begin{aligned}\sigma_e &= \pi a^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(ka\theta)}{\pi\theta^2} 2\pi\theta d\theta \\ &= \pi a^2;\end{aligned}$$

(dada la rápida convergencia, la integración puede extenderse hasta ∞): como debía ser en las condiciones dadas (cf. (139.8)), esta sección eficaz coincide con la sección eficaz de absorción, que es igual simplemente al área de la sección geométrica de la esfera. La sección eficaz total es $\sigma_t = 2\pi a^2$.

§ 140. Dispersión inelástica de partículas lentes

El razonamiento que condujo en el § 130 a la ley límite de dispersión elástica en el caso de pequeñas energías, se generaliza fácilmente al caso en que existen procesos inelásticos.

Como antes, el papel principal, para pequeñas energías, lo representa la dispersión con $l = 0$. Recordemos que, de acuerdo con los resultados obtenidos en el § 130, el elemento correspondiente de la matriz S era igual a:

$$S_0 = e^{2i\delta_0} \cong 1 + 2i\delta_0 = 1 - 2ik\alpha.$$

Las propiedades de la función de onda utilizadas en el § 130 cambian tan sólo en el sentido de que la condición que se le impone en el infinito (forma asintótica (139.1)) es ahora compleja, en vez de la condición de onda estacionaria real impuesta en el caso de la dispersión puramente elástica. Debido a ello resulta también compleja la constante $\alpha = -c_2/c_1$. El módulo $|S_0|$ no es ya igual a la unidad; la condición $|S_0| < 1$ significa que la parte imaginaria $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ debe ser negativa ($\alpha'' < 0$).

Substituyendo S_0 en (139.7), encontramos las secciones eficaces de dispersión elástica e inelástica:

$$\sigma_e = 4\pi|\alpha|^2, \quad (140.1)$$

$$\sigma_r = 4\pi|\alpha''|/k. \quad (140.2)$$

Así, pues, la sección eficaz de dispersión elástica es, como antes, independiente de la velocidad. En cambio, la sección eficaz de los procesos inelásticos resulta ser inversamente proporcional a la velocidad de las partículas, es decir, obedece a la llamada «ley $1/v$ » (H. A. BETHE, 1935). Por consiguiente, al disminuir la velocidad crece en importancia el papel de los procesos inelásticos frente a la dispersión elástica (¹).

(¹) De manera análoga se puede determinar la dependencia, respecto de la velocidad, de las secciones eficaces parciales de reacción para momentos cinéticos orbitales diferentes de cero. Dichas secciones resultan proporcionales a k^{2l-1} :

$$\sigma_{r(l)} \sim k^{2l-1}.$$

Las secciones eficaces de dispersión elástica $\sigma_e^{(l)}$, en cambio, son como antes proporcionales a k^{4l} , es decir, disminuyen para $k \rightarrow 0$ más rápidamente que las $\sigma_{r(l)}$ con iguales valores de l .

Las leyes límite (140.1) y (140.2) son, claro está, tan sólo los primeros términos del desarrollo de las secciones eficaces en potencias de k . Es interesante que el término siguiente del desarrollo de ambas secciones eficaces no contiene ninguna nueva constante aparte de las que figuran en (140.1-2) (F. L. SHAPIRO, 1958). Esta circunstancia es consecuencia de que la función $g_0(k^2)$ en la expresión (139.13)

$$f_0(k) = \frac{1}{g_0(k^2) - ik}$$

de la amplitud parcial de dispersión ($l = 0$) es par. Para valores pequeños de k , esta función se desarrolla, por consiguiente, en potencias pares de k , de forma que el término que sigue a $g_0 \cong -1/\alpha$ será un término $\sim k^2$. Prescindiendo de este término, podemos escribir aún en $f_0(k)$ dos términos del desarrollo:

$$f_0(k) \cong -\alpha(1 - ik\alpha).$$

De manera análoga se pueden conservar también los términos que siguen en el desarrollo de las secciones eficaces, para los que es fácil obtener las siguientes expresiones:

$$\sigma_e = 4\pi|\alpha|^2(1 - 2k|\alpha''|), \quad (140.3)$$

$$\sigma_r = 4\pi|\alpha''|(1 - 2k|\alpha''|)/k. \quad (140.4)$$

Los resultados obtenidos presuponen una disminución suficientemente rápida de la interacción a grandes distancias. Vimos en el § 130 que la amplitud de dispersión elástica tiende a un límite constante para $k \rightarrow 0$ si el campo $U(r)$ disminuye más rápidamente que r^{-3} . Esta condición se exige también para que valga la fórmula análoga a (140.1) cuando existen canales inelásticos ⁽¹⁾.

La ley $1/r$ para la sección eficaz de reacción supone, en cambio, que se cumpla una condición más débil: el campo debe disminuir más rápidamente que r^{-2} , lo que es claro en virtud de la siguiente justificación intuitiva de esta ley.

La probabilidad de que ocurra una reacción como consecuencia del choque, es proporcional al cuadrado del módulo de la función de onda de la partícula incidente en la «zona de reacción» (en el dominio $r \sim a$). Físicamente, esta proposición traduce el hecho de que, por ejemplo, un neutrón lento que choca con un núcleo puede provocar una reacción tan sólo «penetrando» en el mismo. Si la interacción disminuye más rápidamente que r^{-2} , al pasar de grandes valores de r a valores $r \sim a$ dicha interacción no cambia el orden de magnitud de la función de onda; con otras palabras, la razón $|\psi(a)/\psi(\infty)|^2$ tiende a un límite finito para $k \rightarrow 0$ (es fácil verlo observando que en la ecuación de SCHRÖDINGER el término $U\psi$ resulta pequeño

⁽¹⁾ La fórmula (140.3), en cambio, que tiene en cuenta el término siguiente en el desarrollo en potencias de k , exige que U disminuya más rápidamente que r^{-4} .

comparado con $\Delta\psi$). La sección eficaz se obtiene dividiendo $|\psi|^2$ por la densidad de corriente. Tomando ψ en la forma de onda plana, normalizada a la unidad de densidad de corriente, tenemos $|\psi|^2 \sim 1/v$, es decir, el resultado buscado.

En la colisión de partículas cargadas, junto a las fuerzas nucleares de corto alcance encontramos también el campo coulombiano, que disminuye lentamente. Este campo puede modificar de modo fundamental la magnitud de la onda incidente en la zona de reacción. La sección eficaz de reacción se obtiene multiplicando $1/v$ por la razón de los cuadrados de los módulos de las funciones de onda coulombiana y libre (para $r \rightarrow 0$); esta razón viene dada por las fórmulas (134.10-11). Obtenemos así (en unidades coulombianas):

$$\sigma_r = \frac{2\pi A}{k^2 |e^{\pm 2\pi/k} - 1|}; \quad (140.5)$$

el signo + en el exponente corresponde a repulsión, y el signo —, a atracción.

Si la velocidad es grande comparada con la unidad coulombiana ($k \gg 1$), la interacción de Coulomb no representa papel ninguno y volvemos de nuevo a la ley $\sigma_r = A/k$.

Si, en cambio, la velocidad es pequeña respecto de la unidad coulombiana ($k \ll 1$, es decir, en unidades ordinarias, $Z_1 Z_2 e^2 / \hbar v \gg 1$, donde $Z_1 e$, $Z_2 e$ son las cargas de las partículas que chocan), la interacción de Coulomb representa el papel dominante en la determinación de la magnitud de la función de onda en la zona de resonancia. Con esto obtenemos:

$$\sigma_r = \frac{2\pi A \hbar Z_1 Z_2 e^2}{v^2} \exp\left(-\frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2}{\hbar}\right) \quad (140.6)$$

para la colisión de partículas que se repelen, y

$$\sigma_r = \frac{2\pi A \hbar Z_1 Z_2 e^2}{v^2} \quad (140.7)$$

en el caso de partículas que se atraen⁽⁴⁾. El factor exponencial en que difiere (140.6)

(4) Obsérvese que las leyes límite (140.6-7) para la dependencia respecto de la velocidad se refieren no solamente a las secciones eficaces totales, sino también a las secciones eficaces parciales para todos los momentos cinéticos l . Esto resulta ya del hecho de que en el desarrollo (134.2) de las funciones ψ_k^\pm (que aparecen en las fórmulas que hemos utilizado, (134.10-11)), en todos los términos de la suma las funciones R_{kl} tienen la misma dependencia límite respecto de k ; así, en el caso de atracción, según (36.25), las funciones coulombianas son tales que $R_{kl} \sim 1/k r J_{sl+1}(V8r)$, y para $r \rightarrow 0$: $R_{kl} \sim 1/k r^l$. Las contribuciones, de cada uno de los momentos al cuadrado $|\psi_k^\pm(a)|^2$ son (en unidades ordinarias) del orden de $(a/a_c)^{2l} k^{-1}$ es decir, dependen de k de la misma manera, si bien se ven reducidos por el pequeño factor $(a/a_c)^{2l}$ ($a_c = \hbar^2/m Z_1 Z_2 e^2$ es la unidad coulombiana de longitud).

de (140.7) representa la pequeña probabilidad de que la partícula atraviese la barrera potencial de Coulomb.

§ 141. La matriz de dispersión en las reacciones

La sección eficaz σ_r estudiada en los §§ 139, 140 era la sección eficaz suma de todos los posibles canales inelásticos de dispersión. Veamos ahora cómo es posible construir una teoría general de las colisiones inelásticas en la que cada canal puede considerarse por separado.

Supondremos que como resultado de la colisión de dos partículas aparecen de nuevo dos partículas (las originales u otras)⁽¹⁾. Numeremos todos los canales de reacción posibles (para la energía dada) y designemos las cantidades que les corresponden mediante los correspondientes índices.

Sea a el canal de entrada. La función de onda del movimiento relativo de las partículas que chocan (en el sistema del centro de masas) viene representada en este canal por la suma, que hemos escrito ya más de una vez, de una onda plana incidente y una onda divergente dispersada elásticamente:

$$\psi_a = e^{ik_a z} + f_{aa}(\theta) \frac{e^{ik_b r}}{r}. \quad (141.1)$$

El cuadrado de la amplitud f_{aa} da la sección eficaz de dispersión elástica en el canal a :

$$d\sigma_{aa} = |f_{aa}|^2 d\Omega. \quad (141.2)$$

En otros canales (índice b), las funciones de onda del movimiento relativo de las partículas que se forman en ellos se representan por ondas divergentes. Por una razón que se expondrá más adelante, conviene escribir estas ondas en la forma:

$$\psi_b = f_{ab}(\theta) \sqrt{\frac{m_b}{m_a}} \frac{e^{ik_b r}}{r}, \quad (141.3)$$

donde \mathbf{k}_b es el vector de onda del movimiento relativo de los productos de reacción (en el canal b), θ su ángulo con el eje z , y m_a y m_b las masas reducidas de las dos partículas iniciales y de las dos partículas finales. El flujo dispersado en el ángulo sólido $d\Omega$ se obtiene multiplicando el cuadrado $|\psi_b|^2$ por $v_b r^2 dr$, y la sección eficaz de la correspondiente reacción se obtiene dividiendo este flujo por la densidad de la corriente incidente, igual a v_a . De esta manera:

⁽¹⁾ No habrá necesidad de considerar en este libro de manera explícita las reacciones que conducen a la formación de más de dos partículas (con excepción de las colisiones en las que se produce la ionización de los átomos (§ 145)). Por ello, no vamos a determinar aquí la matriz de dispersión para el caso general de las reacciones en las que toman parte un número arbitrario de partículas.

$$d\sigma_{ab} = |f_{ab}|^2 \frac{p_b}{p_a} do_b, \quad (141.4)$$

donde los impulsos $p_a = m_a v_a$, $p_b = m_b v_b$.

En el § 124 se introdujo el operador de dispersión \hat{S} que transforma la onda convergente en una divergente. Cuando existen varios canales, este operador tiene elementos de matriz para las transiciones entre canales diferentes. Los elementos de matriz « diagonales » respecto de los canales corresponden a la dispersión elástica, y los no diagonales, a los diferentes procesos inelásticos; claro está, todos estos elementos siguen siendo operadores respecto de las demás variables. Su determinación se efectúa como sigue.

De manera semejante a como se procedió en el § 124, introduzcamos los operadores f_{aa} , f_{ab} ligados a las amplitudes f_{aa} , f_{ab} . Definiremos los elementos diagonales de la matriz S por la fórmula

$$\hat{S}_{aa} = 1 + 2ik_a \hat{f}_{aa},$$

análoga a la (124.4). Los elementos no diagonales, en cambio, los definiremos por

$$\hat{S}_{ab} = 2i\sqrt{(k_a k_b)} \hat{f}_{ab}, \quad a \neq b.$$

Estas dos expresiones se pueden reunir en una fórmula única

$$\hat{S}_{ab} = \delta_{ab} + 2i\sqrt{(k_a k_b)} \hat{f}_{ab}. \quad (141.5)$$

Es fácil ver que precisamente esta definición conduce a una matriz S que deberá satisfacer la condición de ser unitaria. En efecto, escribamos la función de onda en el canal de entrada como sistema de ondas convergentes y divergentes, conforme se hizo en el § 124:

$$\begin{aligned} \psi_a &= F(-\mathbf{n}') \frac{e^{-ik_ar}}{r\sqrt{v_a}} - (1 + 2ik_a \hat{f}_{aa}) F(\mathbf{n}') \frac{e^{ik_ar}}{r\sqrt{v_a}} \\ &= F(-\mathbf{n}') \frac{e^{-ik_ar}}{r\sqrt{v_a}} - \hat{S}_{aa} F(\mathbf{n}') \frac{e^{ik_ar}}{r\sqrt{v_a}}. \end{aligned} \quad (141.6)$$

(por conveniencia, hemos introducido aquí en la expresión (124.3) el factor adicional $v_a^{-\frac{1}{2}}$). En estas condiciones, de acuerdo con las definiciones que hemos adoptado para las amplitudes, la función de onda en el canal b se escribirá en la forma

$$\begin{aligned} \psi_b &= 2ik_a \sqrt{\frac{m_b}{m_a}} \hat{f}_{ab} F(\mathbf{n}') \frac{e^{ik_ar}}{r\sqrt{v_a}} \\ &= \hat{S}_{ab} F(\mathbf{n}') \frac{e^{ik_ar}}{r\sqrt{v_b}}. \end{aligned} \quad (141.7)$$

El flujo en las ondas convergentes debe igualarse a la suma de los flujos en las ondas divergentes para todos los canales; esta condición no hace sino expresar la condición evidente de que la suma de las probabilidades de todos los procesos posibles (elásticos e inelásticos) que pueden resultar de la colisión, debe ser igual a la unidad. Gracias a haber introducido en el denominador de las ondas esféricas el factor \sqrt{v} , la velocidad desaparece en la expresión de las densidades de corriente en dichas ondas. Por ello, la condición impuesta significa simplemente que deben coincidir las normalizaciones de la onda convergente y del conjunto de ondas divergentes. Esta condición se expresa, por consiguiente, al igual que antes, por la condición de que el operador de dispersión sea unitario, entendido como matriz, en particular con relación a los números de los diferentes canales. Para los operadores \hat{f}_{ab} esta condición se expresa por la igualdad

$$\hat{f}_{ab} - \hat{f}_{ba}^+ = 2i \sum_c k_c \hat{f}_{ac} \hat{f}_{bc}^+, \quad (141.8)$$

análoga a (124.7); el índice + significa aquí el paso al complejo conjugado y la transposición respecto de todos los demás índices matriciales (aparte el número del canal).

La matriz S es diagonal con relación a los estados en los que el momento cinético orbital l tiene valores determinados; distinguiremos los correspondientes elementos de matriz por el índice (l). Aplicando los operadores \hat{f}_{aa} y \hat{f}_{ab} a la función (124.16), obtenemos las amplitudes de los procesos elásticos e inelásticos de dispersión en la forma:

$$f_{aa} = \frac{1}{2ik_a} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_{aa}^{(l)} - 1) P_l(\cos \theta), \quad (141.9)$$

$$f_{ab} = \frac{1}{2i\sqrt{(k_a k_b)}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) S_{ab}^{(l)} P_l(\cos \theta).$$

Las correspondientes secciones eficaces integrales son:

$$\sigma_{aa} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |1 - S_{aa}^{(l)}|^2, \quad (141.10)$$

$$\sigma_{ab} = \frac{\pi}{k_a^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) |S_{ab}^{(l)}|^2.$$

La primera de estas fórmulas coincide con (139.3). La sección eficaz total de reacción σ_r (partiendo del canal de entrada a) es, en cambio, igual a la suma

$$\sigma_r = \sum_b' \sigma_{ab}$$

extendida a todos los $b \neq a$. En virtud del carácter unitario de la matriz S tenemos:

$$\sum_b' |S_{ab}|^2 = 1 - |S_{aa}|^2,$$

con lo que se vuelve a la fórmula (139.4) para σ_r .

La simetría del proceso de dispersión respecto a la inversión del tiempo (teorema de reciprocidad) se expresa por la igualdad

$$\hat{S}_{ab} = \hat{S}_{b^*a^*}, \quad (141.11)$$

o, lo que es lo mismo:

$$\hat{f}_{ab} = \hat{f}_{b^*a^*}. \quad (141.12)$$

a^* y b^* representan aquí los estados que difieren de los estados a y b en el cambio de los signos de las velocidades y de las proyecciones de los momentos cinéticos de las partículas. Estas relaciones generalizan las fórmulas (124.11-12) relativas a la dispersión elástica ⁽¹⁾.

Para un proceso con direcciones determinadas (inicial y final) del movimiento, (141.12) conduce a la misma igualdad para las amplitudes de dispersión que aparecen en la fórmula (141.4). Por ello, las secciones eficaces del proceso directo y del proceso inverso respecto del tiempo están ligadas entre sí por la igualdad ⁽²⁾:

$$\frac{d\sigma_{ab}}{p_b^2 d\omega_b} = \frac{d\sigma_{b^*a^*}}{p_a^2 d\omega_a}. \quad (141.13)$$

Como se demostró en el § 125, cuando la teoría de perturbaciones es aplicable en primera aproximación, además del teorema de reciprocidad vale también otra relación entre las amplitudes de los procesos directo e inverso (en el sentido literal de la palabra): $a \rightarrow b$ y $b \rightarrow a$. Esta propiedad, que se expresa por la igualdad $f_{ab} = f_{ba}^*$, se tiene también (y en el mismo orden de aproximación) en el caso de procesos inelásticos. Las correspondientes secciones eficaces están ligadas entonces por la igualdad

⁽¹⁾ Prescindimos aquí del factor — 1, que puede resultar en la colisión de partículas que poseen spin (cf. (138.10)). Esta circunstancia no se refleja, claro está, en la relación (141.13) para las secciones eficaces.

⁽²⁾ Esta igualdad traduce el llamado principio del equilibrio detallado.

$$\frac{d\sigma_{ab}}{p_b^2 d\Omega_b} = \frac{d\sigma_{ba}}{p_a^2 d\Omega_a}. \quad (141.14)$$

La diferencia entre las transiciones $a \rightarrow b$ y $a^* \rightarrow b^*$ desaparece si se considera la sección eficaz integral (es decir, la sección eficaz integrada respecto de todas las direcciones \mathbf{p}_b), sumada, además, respecto de todas las direcciones de los momentos $\mathbf{j}_{1b}, \mathbf{j}_{2b}$ de las partículas que se forman y promediada respecto de las direcciones de los impulsos \mathbf{p}_a y de los momentos $\mathbf{j}_{1a}, \mathbf{j}_{2a}$ de las partículas incidentes. Designemos esta sección eficaz por σ_{ab} :

$$\overline{\sigma_{ab}} = \frac{1}{4\pi(2j_{1a}+1)(2j_{2a}+1)} \sum_{m_{1a}, m_{2a}} \sum_{m_{1b}, m_{2b}} \iint d\sigma_{ab} d\Omega_a.$$

Escribiendo (141.14) en la forma

$$p_a^2 d\sigma_{ab} d\Omega_a = p_b^2 d\sigma_{ba}^* d\Omega_b^*$$

y efectuando la integración y la suma, obtenemos la relación

$$(2j_{1a}+1)(2j_{2a}+1)p_a^2 \overline{\sigma_{ab}} = (2j_{1b}+1)(2j_{2b}+1)p_b^2 \overline{\sigma_{ba}}. \quad (141.15)$$

Finalmente, observemos la siguiente propiedad de la amplitud f_{ab} . Vimos en el párrafo anterior que, cuando $p_a \rightarrow 0$, la sección eficaz de reacción varía de acuerdo con la ley $\sigma_{ab} \sim 1/p_a$ (para una disminución suficientemente rápida de la interacción a grandes distancias). De acuerdo con la fórmula (141.4), esto significa que $f_{ab} \rightarrow \rightarrow \text{const}$ cuando $p_a \rightarrow 0$. En virtud de la simetría (141.12), de aquí se sigue que f_{ab} tiende a un límite constante también cuando $p_b \rightarrow 0$. Consideraremos de nuevo esta propiedad en el § 144.

§ 142. Fórmulas de Breit y Wigner

En el § 132 se introdujo el concepto de estados cuasiestacionarios como estados que poseen una vida de duración finita, pero relativamente larga. Una amplia categoría de tales estados la encontramos en el dominio de las reacciones nucleares para energías no demasiado grandes, reacciones que pasan por el estado de formación del *núcleo compuesto*⁽¹⁾.

La imagen física intuitiva de los procesos que ocurren de esta manera consiste en suponer que la partícula que incide sobre el núcleo, al interactuar con los nucleones del mismo, se « fusiona » con él formando un sistema compuesto en el que la energía aportada por la partícula se distribuye entre varios nucleones. Las energías de resonancia corresponden a niveles cuasidiscretos de este sistema compuesto. La larga duración de la vida de los estados cuasiestacionarios (comparada con los

(1) El concepto de « núcleo compuesto » fue introducido por N. BOHR (1936).

« períodos » de movimiento de los nucleones en el núcleo) está ligada con el hecho de que, durante la mayor parte del tiempo, la energía está distribuida entre muchas partículas, de modo que cada una de ellas posee una energía que es insuficiente para que escape del núcleo venciendo la atracción de las restantes partículas. Tan sólo rara vez, relativamente, se concentra sobre una partícula una energía suficientemente grande para que así ocurra. En estas condiciones, la desintegración del núcleo compuesto puede tener lugar de diferentes maneras, que corresponden a los diferentes canales de reacción posibles (¹).

El carácter de tales colisiones permite afirmar que la posibilidad de que se produzcan en ellas procesos inelásticos no se hace notar en la parte potencial de la amplitud de la dispersión elástica, que no está ligada con las propiedades del núcleo compuesto (véase § 132); dichos procesos modifican tan sólo la magnitud de la parte resonante de la amplitud de dispersión elástica. Por la misma razón, las amplitudes de los procesos de dispersión inelástica, que ocurren pasando por el estadio de formación del núcleo compuesto, poseen un carácter de resonancia puro. Los denominadores de resonancia de todas las amplitudes, que están vinculados con la anulación del coeficiente de la onda convergente para $E = E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma$, conservan entonces su forma primitiva ($E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma$), donde Γ determina, como antes, la probabilidad total de desintegración (cualquiera) del estado cuasiestacionario dado del núcleo compuesto.

Estas razones, junto con la condición de unitariedad, a la que deben satisfacer las amplitudes de dispersión, bastan para establecer su forma.

El cálculo conviene efectuarlo de forma simétrica, numerando todos los posibles canales de desintegración del núcleo compuesto y sin fijar de antemano cuál de ellos será el canal de entrada para la reacción dada (los índices que indican el número del canal los representaremos por las letras a, b, c, \dots). Además, consideraremos también las amplitudes parciales de dispersión que corresponden al valor de l asociado con el estado cuasiestacionario dado (²). De acuerdo con lo dicho antes buscaremos para estas amplitudes expresiones de la forma:

$$f_{ab}^{(l)} = \frac{1}{2ik_a} (e^{2i\delta_a} - 1) \delta_{ab} - \frac{1}{2\sqrt{(k_a k_b)}} e^{i(\delta_a + \delta_b)} \frac{\Gamma M_{ab}}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} \quad (142.1)$$

(Para simplificar la escritura, prescindimos del índice l en las constantes δ_a y M_{ab}). El primer término existe sólo para $a = b$ y representa la amplitud de la dispersión

(¹) Entre los procesos que entran en competencia figura también la captura radiativa de la partícula incidente, proceso en el que el núcleo compuesto excitado pasa a su estado fundamental emitiendo un fotón γ . Este proceso es también « lento » debido a la relativamente pequeña probabilidad de la transición acompañada de radiación.

(²) Prescindiremos por el momento de la influencia de los spins de las partículas que toman parte en el proceso, influencia que complica el problema.

elástica potencial en el canal a (las constantes δ_a coinciden con las que figuran en la fórmula (132.11) para las fases $\delta_l^{(0)}$). El segundo término en (142.1) corresponde, en cambio, a procesos resonantes. La forma de escribir el coeficiente del factor de resonancia en este término se ha elegido de manera que se simplifique el resultado de aplicar las condiciones de unitariedad (véase más adelante).

Dado que consideramos la dispersión para un valor dado del módulo del momento cinético orbital, es decir, de una cantidad que no cambia de signo en una inversión del tiempo, el teorema de reciprocidad (simetría respecto de dicha inversión) se expresa simplemente por el carácter simétricos de las amplitudes $f_{ab}^{(l)}$ respecto de los índices a, b . De aquí se sigue que deben ser también simétricos los coeficientes M_{ab} ($M_{ab} = M_{ba}$).

Las condiciones de unitariedad para las amplitudes $f_{ab}^{(l)}$ son:

$$\text{Im } f_{ab}^{(l)} = \sum_c k_c f_{ac}^{(l)} f_{bc}^{(l)*}; \quad (142.2)$$

(cf. (141.8)). Substituyendo aquí las expresiones (142.1), obtenemos, después de un cálculo sencillo:

$$\frac{M_{ab}^*}{E - E_0 - \frac{1}{2}i\Gamma} - \frac{M_{ab}}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} = \frac{i\Gamma \sum_c M_{ac} M_{bc}^*}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}.$$

Para que esta igualdad se cumpla idénticamente cualquiera que sea el valor de la energía E , ante todo debe ser $M_{ab} = M_{ab}^*$, es decir, las cantidades M_{ab} son reales. Obtenemos luego la siguiente relación:

$$M_{ab} = \sum_c M_{ac} M_{bc}, \quad (142.3)$$

es decir, la matriz de los coeficientes M_{ab} debe coincidir con su cuadrado.

La matriz real simétrica M_{ab} se puede reducir a la forma diagonal mediante una transformación lineal ortogonal adecuada \hat{U} . Designando los elementos diagonales (valores propios) de la matriz por $M^{(\alpha)}$, escribiremos esta transformación en la forma

$$\sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha a} U_{\beta b} M_{ab} = M^{(\alpha)} \delta_{\alpha \beta},$$

donde los coeficientes de la misma satisfacen las relaciones de ortogonalidad

$$\sum_c U_{\alpha c} U_{\beta c} = \delta_{\alpha \beta}. \quad (142.4)$$

Recíprocamente

$$M_{ab} = \sum_{\alpha} U_{\alpha a} U_{\alpha b} M^{(\alpha)}. \quad (142.5)$$

Las relaciones (142.3) conducen a las condiciones $M^{(\alpha)} = (M^{(\alpha)})^2$ para los valo-

res propios $M^{(\alpha)}$, de donde se sigue que estos valores sólo pueden ser iguales a cero o a 1. Si todos los $M^{(\alpha)}$ son distintos de cero salvo uno (sea éste el $M^{(1)} = 1$), en virtud de (142.5) tenemos:

$$M_{ab} = U_{1a}U_{1b}, \quad (142.6)$$

es decir, todos los elementos de matriz M_{ab} se expresan en función del conjunto de cantidades U_{1a} , $a = 1, 2, \dots$. En cambio, si son diferentes de cero algunos valores $M^{(\alpha)}$, los elementos M_{ab} son sumas de términos que se expresan en función de diferentes sistemas de cantidades U_{1a} , U_{2a} , ... ligadas entre sí tan sólo por las relaciones de ortogonalidad, siendo por lo demás independientes. Este caso correspondería a una degeneración accidental debida a que a un mismo nivel cuasidiscreto de la energía corresponden varios estados cuasiestacionarios del núcleo compuesto ⁽¹⁾. Por lo tanto, prescindiendo de estos casos, que carecen de interés, es decir, considerando los niveles como no degenerados, llegamos a la conclusión de que los elementos de matriz M_{ab} son productos de cantidades cada una de las cuales depende del número de uno sólo de los canales.

Introduciendo la notación

$$|U_{1a}| = \sqrt{(\Gamma_a/\Gamma)},$$

escribiremos la fórmula (142.6) en la forma:

$$M_{ab} = \pm \sqrt{(\Gamma_a\Gamma_b)/\Gamma}; \quad (142.7)$$

(el signo de M_{ab} depende de los signos de U_{1a} y U_{1b} y queda indeterminado). En virtud de la igualdad $\sum U_{1c}U_{1c} = 1$, las cantidades Γ_a introducidas de esta manera satisfacen la condición

$$\sum_a \Gamma_a = \Gamma. \quad (142.8)$$

Estas cantidades reciben el nombre de *anchuras parciales* de los diferentes canales. Las fórmulas (142.1), (142.7-8), proporcionan la forma general buscada de las amplitudes de resonancia.

Escribamos ahora las fórmulas finales fijando uno de los canales como canal de entrada ⁽²⁾. Designaremos la anchura parcial de este canal por Γ_e (anchura elástica), y las anchuras correspondientes a las diferentes reacciones, por Γ_{r1} , Γ_{r2} , ...

La amplitud total de dispersión elástica es

⁽¹⁾ Esto resulta particularmente claro en el caso en que todos los $M^{(\alpha)} = 1$. De (142.4-5) se sigue que entonces también $M_{ab} = \delta_{ab}$, es decir, las transiciones entre canales diferentes son por completo imposibles. Con otras palabras, este caso corresponde a un cierto número de estados cuasidiscretos independientes, cada uno de los cuales resultaría de la dispersión elástica en uno de los canales.

⁽²⁾ Estas fórmulas fueron obtenidas por primera vez por H. BREIT y E. WIGNER (1936).

$$f_e(\theta) = f^{(0)}(\theta) - \frac{2l+1}{2k} \frac{\Gamma_e}{E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma} e^{2i\delta_i(0)} P_l(\cos \theta), \quad (142.9)$$

donde k es el número de onda de la partícula incidente, y $f^{(0)}$ es la amplitud de la dispersión potencial. Esta fórmula difiere de la expresión (132.11) en la substitución de Γ por la cantidad más pequeña Γ_e en el numerador del término de resonancia.

Las amplitudes de los procesos inelásticos poseen, conforme se indicó ya, un carácter puramente de resonancia. Las secciones eficaces diferenciales son:

$$d\sigma_{ra} = \frac{(2l+1)^2}{4k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_{ra}}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} [P_l(\cos \theta)]^2, \quad (142.10)$$

y las secciones eficaces integrales valen:

$$\sigma_{ra} = (2l+1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_{ra}}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (142.11)$$

La sección eficaz total de todos los procesos inelásticos posibles es:

$$\sigma_r = (2l+1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}, \quad (142.12)$$

donde $\Gamma_r = \Gamma - \Gamma_e$ es la *anchura inelástica* total del nivel.

Interesa también el valor de la sección eficaz de reacción integrada en un dominio energético en torno del valor de resonancia $E = E_0$. Dado que σ_r disminuye rápidamente al apartarnos de la resonancia, la integración respecto de $E - E_0$ se puede extender desde $-\infty$ a ∞ , con lo que obtenemos:

$$\int \sigma_r dE = (2l+1) \frac{2\pi^2}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{\Gamma}. \quad (142.13)$$

En la dispersión de neutrones lentos (longitud de onda grande comparada con las dimensiones del núcleo) cuenta esencialmente tan sólo la dispersión s , y la amplitud de dispersión potencial se reduce a la constante real $-\alpha$. En vez de (132.13) tenemos ahora:

$$f_e = -\alpha - \frac{\Gamma_e}{2k(E-E_0+\frac{1}{2}i\Gamma)}. \quad (142.14)$$

La sección eficaz total de dispersión elástica es igual a

$$\sigma_e = 4\pi\alpha^2 + \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2 + 4\alpha k \Gamma_e (E-E_0)}{(E-E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (142.15)$$

El término $4\pi\alpha^2$ puede llamarse *sección eficaz de dispersión potencial*. Vemos así que en el dominio de resonancia se produce interferencia entre las dispersiones potencial y de resonancia. Tan sólo en la inmediata vecindad del nivel ($E - E_0 \sim \Gamma$) puede resultar posible prescindir de la amplitud α (recordemos que $|\alpha k| \ll 1$) en cuyo caso la fórmula para la sección eficaz de dispersión elástica de los neutrones lentos toma la forma:

$$\sigma_e = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e^2}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (142.16)$$

La sección eficaz total de dispersión, tanto elástica como inelástica, es entonces igual a

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_r = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (142.17)$$

En aquellas condiciones en que es posible prescindir de la dispersión potencial, las secciones eficaces σ_a , σ_{ra} se pueden escribir en la forma

$$\sigma_e = \sigma_t \Gamma_e / \Gamma, \quad \sigma_{ra} = \sigma_t \Gamma_{ra} / \Gamma.$$

La cantidad σ_t — suma de las secciones eficaces de todos los procesos de resonancia posibles — se puede considerar en tal caso como sección eficaz de formación del núcleo compuesto. En cambio, las secciones eficaces de los diferentes procesos elástico e inelásticos se obtienen multiplicando σ_t por las probabilidades relativas de la correspondiente desintegración del núcleo compuesto, probabilidades que vienen dadas por las razones de las correspondientes anchuras parciales a la anchura total del nivel. La posibilidad de representar las secciones eficaces de esta manera resulta como consecuencia de la factorización (descomposición en factores) de los coeficientes M_{ab} en los numeradores de las amplitudes de dispersión. Ello corresponde a la imagen física que ve en el proceso de colisión un proceso en dos estadios: formación del núcleo compuesto en un determinado estado estacionario y posterior desintegración en uno u otro canal⁽¹⁾.

Conforme se indicó ya en el § 132, el dominio de aplicabilidad de las fórmulas consideradas viene limitado solamente por la condición de que la diferencia $|E - E_0|$ sea pequeña comparada con la distancia D entre niveles vecinos cuasidiscretos del núcleo compuesto (con iguales valores del momento cinético). Sin embargo, también allí se indicó que, en esta forma, dichas fórmulas no admiteñ el paso al límite $E \rightarrow 0$,

⁽¹⁾ En lo que precede hemos efectuado todos los cálculos pensando en reacciones de la forma $a + X = b + Y$, en las que a partir de las dos partículas iniciales (núcleo + partícula incidente) se forman de nuevo dos partículas. Esta hipótesis, sin embargo, no tiene un carácter fundamental, como es claro en virtud del carácter físico de los resultados obtenidos. Las fórmulas de la forma (142.11) para las secciones eficaces integrales son válidas también para las reacciones en las que escapan del núcleo más de una partícula.

cuestión ésta que se plantea si el valor $E = 0$ se encuentra en el dominio de resonancia. En este caso hay que cambiar la estructura de las mismas mediante la substitución de la energía E_0 por una cierta constante ϵ_0 ligada con ella, y la de la anchura elástica Γ_e , por $\gamma_e \sqrt{E}$; la anchura inelástica, Γ_r , en cambio, debe considerarse, como antes, constante⁽¹⁾. Como resultado de esta substitución, la sección eficaz inelástica (142.12) crecerá, cuando $E \rightarrow 0$, como $1/\sqrt{E}$, de acuerdo con la teoría general de la dispersión inelástica de partículas lentes (§ 140).

El tener en cuenta los spins de las partículas que chocan conduce, en el caso general, a fórmulas bastante complicadas. Nos limitaremos al caso más simple, si bien importante, de la dispersión de neutrones lentos, cuando en la dispersión intervienen solamente momentos cinéticos orbitales $l = 0$. El spin del núcleo compuesto se obtiene en tal caso por composición del spin i del núcleo blanco con el spin $s = \frac{1}{2}$ del neutrón, es decir, puede tener los valores $j = i \pm \frac{1}{2}$ (suponemos que $i \neq 0$; en el caso contrario, no tiene lugar modificación ninguna en las fórmulas). Cada nivel cuasidiscreto del núcleo compuesto corresponde a un valor determinado de j . La sección eficaz de reacción se obtiene, por lo tanto, multiplicando la expresión (142.12) (con $l = 0$) por la probabilidad $g(j)$ de que el sistema núcleo + neutrón tenga el valor de j necesario — aquél para el que se tiene un nivel de resonancia.

Supondremos que los spins de los neutrones y de los núcleos blanco están orientados por completo al azar. En total se tienen $(2i+1)(2s+1) = 2(2i+1)$ orientaciones posibles del par de spins i y s . De éstas, al valor dado j del momento total corresponden $(2j+1)$ orientaciones. Teniendo cuenta que en todas las orientaciones son igualmente probables, se encuentra que la probabilidad del valor dado j es igual a

$$g(j) = \frac{2j+1}{2(2i+1)}. \quad (142.18)$$

De manera análoga debe modificarse la fórmula que da la sección eficaz de dispersión elástica. En este caso hay que tener en cuenta que en la dispersión potencial intervienen ambos valores de j . Por ello el factor $g(j)$ (con j correspondiente al nivel de resonancia) debe introducirse en el segundo término de (142.15) y el término $4\pi\alpha^2$ debe sustituirse por la suma

$$\sum_j g(j) \cdot 4\pi[\alpha^{(j)}]^2.$$

El hecho de que las reacciones de resonancia se producen pasando por el estadio de formación de un núcleo compuesto, núcleo que se encuentra en un determinado

(1) Es importante el que, para los procesos inelásticos que son posibles para pequeñas energías (por ejemplo, la captura radiativa), el valor $E = 0$ no sea un valor umbral. Para las anchuras parciales Γ_{ra} se requeriría una substitución, análoga a la indicada para Γ_e , cuando las energías son próximas al umbral de la reacción dada, umbral por debajo del cual dicha reacción es totalmente imposible.

La necesidad de cambiar de la manera indicada la estructura de las fórmulas para pequeñas energías, fue puesta de manifiesto por H. BETHE y H. PLACZEK (1937).

estado cuasiestacionario, permite formular algunas consideraciones generales acerca de las distribuciones angulares de los productos de estas reacciones. Cada estado cuasiestacionario posee, aparte de sus demás características, una determinada paridad. La misma paridad poseerá, por consiguiente, el sistema $(b+Y)$ de las partículas que se forman al descomponerse el núcleo compuesto. Esto significa que la función de onda de este sistema, y por ello también las amplitudes de reacción, tan sólo puede quedar multiplicada por ± 1 en una inversión del sistema de coordenadas; por consiguiente, los cuadrados de las amplitudes, es decir, las secciones eficaces, no experimentan, en cambio, variación alguna. La inversión de las coordenadas equivale (en el sistema del centro de masas de las partículas) a la sustitución $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \pi + \phi$ para el ángulo polar y el acimut que determinan la dirección de dispersión. La distribución angular de los productos de la reacción debe ser, por lo tanto, invariante con relación a este cambio. En particular, después de promediar respecto de las direcciones de los spins de todas las partículas que intervienen en la reacción, la sección eficaz depende solamente del ángulo de dispersión θ . La distribución respecto de este ángulo debe ser simétrica respecto de la sustitución $\theta \rightarrow \pi - \theta$, es decir, la distribución angular (en el sistema del centro de masas) es simétrica con relación a un plano perpendicular a la dirección de colisión de las partículas⁽¹⁾.

Como consecuencia del gran número de niveles densamente distribuidos del núcleo compuesto, el comportamiento detallado de las secciones eficaces de los diferentes procesos de dispersión respecto de la energía es muy complicado. Esta complicación hace difícil, en particular, el poner de manifiesto cambios sistemáticos en las propiedades de las secciones eficaces al pasar de unos núcleos a otros. Tiene sentido, por consiguiente, estudiar la marcha de las secciones eficaces sin tener en cuenta los detalles de la estructura de resonancia, sino promediadas en intervalos energéticos grandes en comparación con las distancias entre niveles. En un análisis de esta naturaleza renunciamos también a considerar la diferencia entre los distintos tipos de procesos inelásticos, y dividimos la dispersión — en el sentido que se indicará — únicamente en «elástica» e «inelástica»⁽²⁾.

Para aclarar el sentido de los promedios que efectuaremos, se prescindirá de nuevo de las complicaciones ligadas con los spins y consideraremos las secciones eficaces parciales de dispersión con $l = 0$.

Según las fórmulas (139.7):

⁽¹⁾ Para partículas sin spin, la sección eficaz diferencial de reacción sería, simplemente, proporcional a $(P_l(\cos \theta))^2$, en cuyo caso la simetría indicada es evidente.

⁽²⁾ El método de promedio que exponemos a continuación (para pasar al llamado *modelo óptico* de la dispersión nuclear) ha sido propuesto por V. F. W EISSKOPF, C. E. PORTER y H. FESHBACH (1954).

$$\begin{aligned}\sigma_e &= \frac{\pi}{k^2} |S - 1|^2, & \sigma_r &= \frac{\pi}{k^2} (1 - |S|)^2, \\ \sigma_t &= \frac{\pi}{k^2} \cdot 2(1 - \operatorname{Re} S),\end{aligned}\quad (142.19)$$

las secciones eficaces de dispersión elástica e inelástica, y con ellas también la sección eficaz total, se expresan en función de una sola cantidad S (prescindimos del índice (0) para abreviar). Al promediar en un intervalo energético, la sección eficaz total, que depende linealmente de S , se expresa en función del valor medio de S de acuerdo con

$$\bar{\sigma}_t = (\pi/k^2) \cdot 2(1 - \operatorname{Re} \bar{S}); \quad (142.20)$$

(suponemos que el factor lentamente variable k^{-2} no se ve alterado por el promedio). En cambio, como sección eficaz «elástica» introducimos en este modelo la cantidad

$$\bar{\sigma}_e^{\text{opt}} = (\pi/k^2) |\bar{S} - 1|^2, \quad (142.21)$$

que no coincide, en general, con el valor medio σ_e . Con otras palabras, determinamos la dispersión elástica efectuando previamente el promedio de la amplitud en la onda divergente $S e^{ikr}/r$. De acuerdo con esta definición, la dispersión elástica de un paquete de ondas conserva invariable su forma; cabe decir que la sección eficaz (142.21) se refiere a la parte «coherente» de la dispersión. Esto significa que de la dispersión elástica se excluye la parte que resulta del paso por el estadio de formación del núcleo compuesto: cuando se produce un núcleo compuesto que existe durante un cierto tiempo para desintegrarse después, se pierden, claro está, las características específicas del paquete de onda incidente. La sección eficaz «inelástica», en cambio, la definiremos ahora en el modelo de promedios, naturalmente, como igual a la diferencia $\bar{\sigma}_a^{\text{opt}} = \bar{\sigma}_t - \bar{\sigma}_e^{\text{opt}}$, es decir,

$$\bar{\sigma}_a^{\text{opt}} = (\pi/k^2)(1 - |\bar{S}|^2). \quad (142.22)$$

De esta manera, corresponden a ella no sólo los diferentes procesos inelásticos, sino también aquella parte de la dispersión elástica que ocurre con formación del núcleo compuesto intermedio.

Es fácil ver que esta interpretación refleja correctamente la situación que se produce en los casos límite y posee por ello el carácter de una interpolación razonable.

En el dominio de bajas energías, en el que nos encontramos con resonancias bien separadas ($\Gamma \ll D$), S viene dada, cerca de cada nivel, por la fórmula

$$S = e^{2i\delta^{(0)}} \left(1 - \frac{i\Gamma_e}{E - E_0 + \frac{1}{2}i\Gamma} \right).$$

Promediando esta expresión, obtenemos:

$$\bar{S} = e^{2i\delta^{(0)}}(1 - \pi\bar{\Gamma}_e/D), \quad (142.23)$$

donde $\bar{\Gamma}_e$ y D son los valores medios (respecto de los niveles contenidos en el intervalo de energías dado) de la anchura elástica y de la distancia entre niveles; la función lentamente variable $\delta^{(0)}(E)$ se puede considerar constante al efectuar el promedio. De aquí resulta:

$$\bar{\sigma}_a^{\text{opt}} = \frac{\pi}{k^2} \frac{2\pi\bar{\Gamma}_e}{D}, \quad (142.24)$$

donde se ha prescindido de términos pequeños $\sim (\Gamma/D)$ ⁽¹⁾. Esta expresión coincide, en efecto, con el valor medio de la sección eficaz (142.17), que corresponde, conforme se indicó, a la formación del núcleo compuesto.

A medida que aumenta la energía de excitación del núcleo compuesto, las distancias entre sus niveles disminuyen y las probabilidades de desintegración (y con ellas las anchuras totales de los niveles) crecen, de modo que los niveles comienzan a « solaparse » (el propio concepto de niveles cuasidiscretos pierde entonces su sentido en buena medida). Como resultado de ello, las irregularidades en la marcha de la función $S(E)$ se alisan, de modo que la diferencia entre las funciones exacta y promedia pasa a ser pequeña y la sección eficaz (142.2) coincide con la σ_r , dada por (142.19). Esto está de acuerdo con el hecho de que, para grandes energías, la desintegración del núcleo compuesto por el canal de entrada no representa ningún papel comparada con todos los otros posibles modos de desintegración para tales energías; por ello, en este dominio todos los procesos en que interviene la formación del núcleo compuesto se pueden considerar inelásticos.

Así, pues en el modelo de promedios la dispersión viene de nuevo determinada por una sola cantidad (\bar{S}), que es ahora una función lisa de la energía. En el llamado *modelo óptico*, para el cálculo de esta función, las propiedades dispersoras del núcleo se aproximan mediante un campo de fuerzas que deriva de un potencial complejo. La existencia en el potencial de una parte imaginaria conduce a que, junto a la dispersión elástica, se tenga también una absorción de las partículas. Esta absorción, cuya sección eficaz viene dada por la expresión (142.22), se identifica también con la dispersión « inelástica » en el modelo de promedios.

§ 143. Interacción en el estado final en el caso de reacciones

La interacción entre las partículas que resultan de una reacción cualquiera puede ejercer una gran influencia sobre sus distribuciones energética y angular. Es natural

(1) De este mismo orden serían también los términos que aparecerían al tener en cuenta, en el dominio próximo a un nivel, la influencia de los demás niveles.

que esta influencia sea particularmente notable en aquellos casos en los que la velocidad de las partículas que interactúan es relativamente pequeña. Nos encontramos con un fenómeno de este tipo, por ejemplo, en las reacciones nucleares que van acompañadas de la emisión de dos o más nucleones, estando ligado entonces este efecto con las fuerzas nucleares que actúan entre nucleones libres⁽¹⁾.

Sea p_0 el impulso del centro de masas del par de nucleones emitidos y \mathbf{p} el impulso de su movimiento relativo. Supondremos que $p \ll p_0$, y por ello también la energía relativa $E = p^2/m$ (m es la masa del nucleón) es pequeña comparada con la energía del movimiento del centro de masas $E_0 = p_0^2/4m$. Admitiremos también que la energía E_0 es grande respecto de la energía ϵ del nivel (real o virtual) en que se encuentra el sistema de los dos nucleones. Con otras palabras, «lento» se supone tan sólo el movimiento relativo de los nucleones, siendo éstos, en cambio, «rápidos».

La probabilidad de la reacción es proporcional al cuadrado del módulo de la función de onda de las partículas que se forman cuando se encuentran en la «zona de reacción», es decir, a una distancia una de otra que es del orden de magnitud del radio de acción a de las fuerzas nucleares (cf. las consideraciones análogas hechas en el § 140 al tratar de las partículas primarias). En el presente caso, nuestro objeto consiste en determinar cómo depende la probabilidad de reacción en relación tan sólo con las características del movimiento relativo de un par de nucleones. Basta por ello considerar únicamente la función de onda $\psi_p(\mathbf{r})$ de este movimiento, de modo que la probabilidad de la formación del par de nucleones con un impulso relativo en el intervalo d^3p es:

$$dw_p = \text{constante} \times |\psi_p(a)|^2 d^3p. \quad (143.1)$$

Como se demostró en el § 134, para hallar la probabilidad de transición del sistema, en la dispersión, a un estado con dirección determinada del movimiento, hay que utilizar como funciones de onda del estado final las funciones ψ_p^- que contienen (en el infinito) junto con una onda plana tan sólo una onda convergente; estas funciones deben estar normalizadas respecto de la función $-\delta$ del impulso. Por otra parte, las funciones ψ_p^+ se obtienen directamente (pasando a la expresión conjugada compleja y cambiando el signo de \mathbf{p}) a partir de las funciones ψ_p^- , que contienen en el infinito ondas esféricas divergentes, es decir, correspondientes al problema de la dispersión mutua de dos partículas. Al substituir en (143.1), esta diferencia carece de importancia, de modo que podemos suponer que las funciones ψ_p en (143.1) son las funciones ψ_p^+ y, de esta manera, el problema se reduce al problema que hemos estudiado ya de la dispersión de resonancia de partículas lentas.

Aunque se desconoce la verdadera forma de las funciones ψ_p en el dominio $r \sim a$, sin embargo, para determinar la dependencia de la probabilidad con relación

⁽¹⁾ Los resultados que se exponen a continuación fueron obtenidos por primera vez por A. B. MIGDAL (1950) y luego, independientemente, por K. M. WATSON (1952).

a la energía E basta considerar esta función a distancias $r \gtrsim 1/k \gg a/\hbar$ (donde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ se supone que $ak \ll 1$), extendiéndola luego, en orden de magnitud, a distancias; $r \sim a$ ⁽¹⁾. En este caso, la contribución principal a ψ_p se debe a la onda esférica (que contiene el factor $1/r$). Esta onda representa el conjunto de las ondas parciales con diferentes valores de l , ondas cuyas amplitudes son las correspondientes amplitudes de dispersión. Para determinar el cuadrado $|\psi_p(a)|^2$ basta, sin embargo, limitarse tan sólo a la onda s , ya que para energías pequeñas las amplitudes de dispersión con $l \neq 0$ son a su vez relativamente pequeñas. De acuerdo con la fórmula (131.6), tenemos, por lo tanto:

$$\psi_p \sim \frac{1}{x+ik} \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (143.2)$$

donde $\varkappa = \sqrt{(2m|\epsilon|)/\hbar}$ y ϵ es la energía del estado ligado (o virtual) del sistema constituido por los dos nucleones⁽²⁾. Substituyendo esta expresión en (143.1), obtenemos:

$$dw_p = \text{constante} \times \frac{d^3p}{E + |\epsilon|}. \quad (143.3)$$

Por consiguiente, la distribución del impulso en las diferentes direcciones (en el sistema del centro de masas de los dos nucleones) es isotrópica. En cambio, la distribución del movimiento relativo en energías viene dada por la fórmula

$$dw_E = \text{constante} \times \frac{\sqrt{E} dE}{E + |\epsilon|}. \quad (143.4)$$

Vemos así que la interacción de los nucleones conduce a que aparezca un máximo de la distribución en el dominio de pequeños valores de E (para $E \sim |\epsilon|$)⁽³⁾.

A los valores pequeños del impulso relativo ($p \ll p_0$) corresponden en el sistema del laboratorio ángulos θ pequeños entre los impulsos de ambos nucleones. Por consiguiente, a la existencia de un máximo en la distribución respecto de E corresponde en el sistema del laboratorio una correlación angular entre las direcciones

(1) El que este procedimiento sea admisible está ligado con el hecho de que, en la región $r \ll 1/k$, se puede prescindir de la energía E en la ecuación de SCHRÖDINGER que determina a la función ψ_p . Por ello la dependencia de la función ψ_p respecto de E en dicha región viene determinada completamente por su «empalme» con la función en el dominio $r \sim 1/k$.

(2) Nos referimos aquí al par np con spins paralelos o antiparalelos o al par nn con spins antiparalelos. En el caso del par pp , la situación se complica debido a la repulsión coulombiana; este caso debe considerarse basándose en la teoría expuesta en el § 136.

(3) Rigurosamente hablando, de E pueden depender también (a través de las restantes partes de la función de onda de todo el sistema de productos de reacción) los coeficientes constantes en las fórmulas (143.3-4). Esta dependencia, sin embargo, es débil — como función de E , este coeficiente cambia de manera apreciable tan sólo en el intervalo de energías ($\sim E_0$) del que puede disponer, en la reacción dada, el par de nucleones. Por ello, para la distribución en la región $E \ll E_0$, se puede prescindir de esta dependencia frente a la fuerte dependencia caracterizada por la fórmula (143.4).

de emisión de los nucleones que se traduce en un aumento de la probabilidad de los valores pequeños de θ .

Sean \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 los impulsos de los nucleones en el sistema del laboratorio. Entonces

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p} = \frac{1}{2}(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)$$

(recordemos que la masa reducida de dos partículas idénticas es $m/2$). Multiplicando vectorialmente estas dos igualdades, obtenemos $\mathbf{p}_0 \times \mathbf{p} = \mathbf{p}_1 \times \mathbf{p}_2$; para $p \ll p_0$ se sigue de aquí:

$$p_0 p_{\perp} = p_1 p_2 \sin \theta \cong \frac{1}{4} p_0^2 \theta,$$

o $\theta = 4p_{\perp}/p_0$, donde p_{\perp} es la componente transversal (respecto de la dirección de \mathbf{p}_0) del vector \mathbf{p} , y θ es el pequeño ángulo formado por las direcciones de \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 . Escribiendo la fórmula (143.3) en la forma

$$dw_p = \text{constante} \times \frac{2\pi p_{\perp} dp_{\perp} dp_{\parallel}}{(p_{\perp}^2 + p_{\parallel}^2)/M + |\epsilon|}$$

e integrando respecto de dp_{\parallel} , hallamos la distribución de probabilidades para el ángulo θ . Teniendo en cuenta la rápida convergencia de la integral, la integración se puede extender desde $-\infty$ a ∞ y se encuentra así finalmente:

$$dw_{\theta} = \text{constante} \times \frac{\theta d\theta}{\sqrt{(\theta^2 + 4|\epsilon|/E_0)}}. \quad (143.5)$$

Referida al elemento de ángulo sólido $d\Omega \cong 2\pi\theta d\theta$, la distribución angular presenta un máximo para $\theta \sim \sqrt{|\epsilon|/E_0}$.

§ 144. Comportamiento de las secciones eficaces cerca del umbral de reacción

Si la suma de las energías internas de los productos de reacción es mayor que la de las partículas iniciales, la reacción posee un *umbral*: sólo es posible cuando la energía cinética E de las partículas que chocan (en el sistema del centro de masas) supera un determinado valor «umbral» E_u . Examinemos el carácter de la dependencia energética de la sección eficaz de reacción cerca de su umbral. Al hacerlo, supondremos de nuevo que como resultado de la reacción se forman en total dos partículas (reacción del tipo $A + B = A' + B'$).

Cerca del umbral, la velocidad relativa v' de las partículas que se forman es pequeña. Una tal reacción es inversa de la reacción en la que es pequeña la velocidad de las partículas que chocan. La dependencia de su sección eficaz respecto de v' se puede, por ello, encontrar fácilmente mediante el principio de equilibrio detallado (141.13) y de acuerdo con la dependencia energética conocida de la reacción en la

que v' sería la velocidad en el canal de entrada (§ 140). Encontramos así en una amplia categoría de reacciones, para las que entre las partículas A' y B' no existe interacción coulombiana (por ejemplo, las reacciones nucleares con formación de un neutrón lento), que la sección eficaz de reacción es proporcional a $v'^2(1/v')$, es decir (1)

$$\sigma_r \sim v'. \quad (144.1)$$

De la misma manera hallamos también la dependencia de la sección eficaz respecto de la energía de las partículas que chocan: la velocidad v' , y con ella la sección eficaz de dispersión, son proporcionales a la raíz cuadrada de la diferencia $E - E_u$:

$$\sigma_r = A\sqrt{(E - E_u)}. \quad (144.2)$$

Las amplitudes de dispersión para los diferentes canales están ligadas entre sí por las condiciones de unitariedad. Debido a esto, el hecho de que se abra un nuevo canal conduce a la aparición de determinadas singularidades en las dependencias energéticas de las secciones eficaces de otros procesos, entre ellos la dispersión elástica (E. WIGNER, 1948; A. I. BAZ', 1957). Para poner en claro el origen y el carácter de este fenómeno, consideremos el caso más simple, aquél en que por debajo del umbral de reacción es sólo posible la reacción elástica.

Cerca del umbral, las partículas A' y B' se forman en estados con momentos cinéticos orbitales $l = 0$ (a esta situación precisamente corresponde la ley (144.2)). Si las partículas que toman parte en la reacción carecen de spin, el momento orbital se conserva, y por ello el sistema de partículas $A + B$ se encuentra también en un estado s . Según (139.7), la sección eficaz parcial de reacción para $l = 0$ está ligada con el elemento de matriz S correspondiente a la dispersión elástica por la fórmula

$$\sigma_r^{(0)} = \frac{\pi}{k^2} (1 - |S_0|^2), \quad (144.3)$$

donde k es el número de onda de las partículas que chocan. Igualando (144.2) y (144.3), encontramos que por encima del umbral de reacción, pero cerca de él, el módulo $|S_0|$ es igual, salvo cantidades del orden de $\sqrt{(E - E_u)}$ a:

$$|S_0| = 1 - \frac{k_t^2}{2\pi} A\sqrt{(E - E_u)} \quad (E > E_u), \quad (144.4)$$

donde $k_u = \sqrt{(2mE_u)/\hbar}$ (m es la masa reducida de las partículas A y B). En la región por debajo del umbral se tiene tan sólo la dispersión elástica, de modo que

$$|S_0| = 1 \quad (E < E_u). \quad (144.5)$$

(1) La constancia del límite a que tiende la amplitud f_{ab} para $p_b \rightarrow 0$, constancia que se hizo notar al final del § 141, corresponde precisamente a este resultado — la sección eficaz (141.4) es proporcional a p_b .

Pero la amplitud de dispersión, y con ella también S_0 , deben ser funciones analíticas en todo el dominio de variación de la energía. Una tal función, que toma los valores (144.4) y (144.5) por encima y por debajo del umbral, viene dada con la misma precisión por la fórmula:

$$S_0 = e^{2i\delta_0} \left[1 - \frac{k_t^2}{2\pi} A \sqrt{(E - E_u)} \right], \quad (144.6)$$

donde δ_0 es una constante (para $E < E_u$, la raíz $\sqrt{E - E_u}$ pasa a ser imaginaria y el módulo de la expresión entre paréntesis difiere de la unidad tan sólo en una pequeña cantidad de orden superior).

En cambio, para todos los valores $l \neq 0$, no existe dispersión inelástica, de forma que

$$S_l = e^{2i\delta_l} \quad (l \neq 0), \quad (144.7)$$

donde, en el dominio próximo al umbral, las fases δ_l deben tomarse iguales a su valor para $E = E_u$ ⁽¹⁾.

Substituyendo los valores obtenidos S_l en la fórmula (139.2), se encuentra la siguiente expresión para la amplitud de dispersión cerca del umbral de reacción:

$$f(\theta, E) = f_u(\theta) - \frac{k_t}{4\pi l} A \sqrt{(E - E_u)} e^{2i\delta_0}, \quad (144.8)$$

donde $f_u(\theta)$ es la amplitud de dispersión para $E = E_u$. Representando esta última en la forma $f_u = |f_u|e^{i\alpha(\theta)}$, obtenemos finalmente la sección eficaz de dispersión diferencial:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_u(\theta)|^2 - \frac{k_u}{2\pi} A |f_t(\theta)| \sqrt{|(E - E_u)|} \begin{cases} \frac{\sin(2\delta_0 - \alpha)}{\cos(2\delta_0 - \alpha)} & (E > E_u) \\ \frac{\cos(2\delta_0 - \alpha)}{\sin(2\delta_0 - \alpha)} & (E < E_u) \end{cases} \quad (144.9)$$

Según que el ángulo $2\delta_0 - \alpha$ se encuentre en el 1° , 2° , 3° ó 4° cuadrante, la dependencia energética de la sección eficaz dada por esta fórmula tiene la forma representada en la fig. 49 a, b, c o d. En todos los casos tenemos dos ramas situadas a uno y otro lado de una tangente vertical común.

La existencia de un umbral de reacción conduce así a la aparición de una singularidad característica en la dependencia energética de la sección eficaz de dispersión elástica. El hecho de que las partículas posean spin modifica, naturalmente, las

⁽¹⁾ Dado que las funciones $\delta_l(E)$ son reales tanto para $E > E_u$ como para $E < E_u$, dichas funciones se desarrollan en potencias enteras de la diferencia $E - E_u$.

fórmulas cuantitativas, pero el carácter general del fenómeno sigue siendo el mismo. Si por debajo del umbral son también posibles, junto a la dispersión elástica, otras reacciones, singularidades análogas se manifiestan en sus correspondientes secciones eficaces. Todas ellas presentan una singularidad para $E = E_u$, cerca de la cual son funciones lineales de la raíz $\sqrt{|E - E_u|}$ con diferentes pendientes por encima y por debajo del umbral.

Las reacciones nucleares de las que resulta una partícula cargada positivamente plantean el caso en que entre los productos de reacción (las partículas A' y B') actúan fuerzas de repulsión coulombiana. La sección eficaz de reacción, para $v' \rightarrow 0$ (es decir, para $E \rightarrow E_u$), tiende entonces exponencialmente a cero a la vez que todas sus derivadas respecto de la energía y no aparece singularidad alguna en las secciones eficaces de los demás procesos.

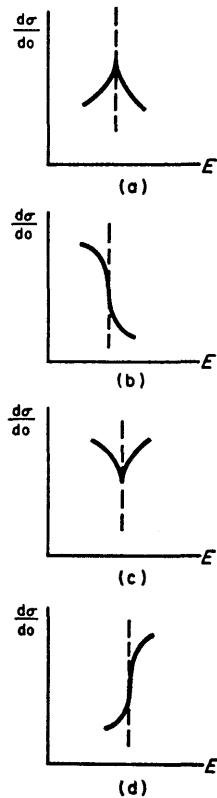


FIG. 49

Finalmente, consideremos las reacciones con formación de dos partículas lentas de cargas distintas, entre las que actúan fuerzas de atracción coulombiana. La sec-

ción eficaz de una tal reacción está ligada por el principio de equilibrio detallado con la sección eficaz (140.7) de la reacción inversa entre dos partículas lentas que se atraen. De esta manera encontramos que, cuando $v' \rightarrow 0$, la sección eficaz tiende a un límite constante

$$\sigma_r = \text{constante para } v' \rightarrow 0, \quad (144.10)$$

es decir, al atravesar el umbral, la reacción se produce súbitamente con sección eficaz no nula.

Veamos cuál es el carácter de la singularidad que presenta cerca del umbral de dicha reacción la sección eficaz de dispersión elástica (A. I. BAZ', 1959). Para ello no cabe, sin embargo, acudir a la ley ya conocida (144.10) que vale por debajo del umbral y aplicar el procedimiento simple que utilizamos antes en el caso de partículas no cargadas. Comparada con este último caso, la situación se complica ahora debido a que el sistema de partículas $A' + B'$ posee, en el dominio del umbral (para $E < E_u$), estados ligados que corresponden a niveles discretos de la energía en el campo de Coulomb atractivo. Estos estados pueden formarse, desde el punto de vista energético, en la colisión de las partículas A y B , pero teniendo en cuenta la posibilidad de dispersión elástica, serán tan sólo cuasiestacionarios. Sin embargo, su existencia debe conducir a la aparición de efectos de resonancia en la dispersión elástica (por debajo del umbral) análogos a las resonancias del tipo Breit-Wigner.

Para resolver el problema planteado, consideraremos la estructura de las funciones de onda que describen el proceso de colisión. Debido a la existencia de dos canales, la ecuación de SCHRÖDINGER del sistema de partículas en interacción posee dos soluciones independientes, finitas en todo el espacio de configuraciones; designemos por ψ_1 y ψ_2 dos de tales soluciones arbitrariamente elegidas (y arbitrariamente normalizadas). A partir de estas funciones se pueden formar combinaciones lineales que describen la dispersión cuando uno u otro de los canales es el de entrada. Designemos los canales que corresponden a los pares de partículas A , B y A' , B' por a y b y supongamos que la suma $\psi = \alpha_1\psi_1 + \alpha_2\psi_2$ corresponde al canal de entrada a ; dicha suma describe la dispersión elástica de las partículas A y B y la reacción $A + B \rightarrow A' + B'$. Cerca del umbral de reacción, los coeficientes α_1 , α_2 dependen esencialmente del pequeño impulso k_b , mientras que las funciones arbitrariamente elegidas ψ_1 , ψ_2 no poseen ninguna singularidad para $k_b = 0$.

A grandes distancias, la función ψ debe representar la suma de dos términos que corresponden al movimiento de los pares de partículas en los canales a y b . Cada uno de ellos es el producto de funciones «internas» de las partículas por la función de onda de su movimiento relativo⁽¹⁾. En el canal a , esta última tiene la

⁽¹⁾ La ley (144.10) se cumple no solamente para la sección eficaz total, sino también para las secciones eficaces parciales con diferentes valores del momento cinético l (cf. la nota de la pág. 633). Por ello, también la singularidad que se considera más adelante se presenta en todas las secciones eficaces parciales de dispersión. Su carácter queda por completo de manifiesto ya en el caso $l = 0$, que es precisamente el que consideramos a continuación. Para simplificar la notación prescindimos del índice 0 en las correspondientes amplitudes parciales.

forma $R_a^- - S_{aa}R_a^+$, y en el canal b , $-S_{ab}R_b^+$, donde R^+ , R^- son ondas divergentes y convergentes en los respectivos canales. A distancias r_0 grandes comparadas con el radio de las fuerzas de corto alcance y pequeñas respecto de $1/k_b$, estas funciones (y sus derivadas) deben «empalmarse» con los valores calculados mediante la función de onda ψ en la «zona de reacción». Estas condiciones se expresan por igualdades de la forma:

$$\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 = [R_a^- - S_{aa}R_a^+]_{r_0}, \quad \alpha_1 b_1 + \alpha_2 b_2 = [-S_{ab}R_b^+]_{r_0},$$

$$\alpha_1 a'_1 + \alpha_2 a'_2 = [R_a^- - S_{aa}R_a^+]'_{r_0}, \quad \alpha_1 b'_1 + \alpha_2 b'_2 = [-S_{ab}R_b^+]'_{r_0},$$

donde $a_1, a'_1, b_1, b'_1, \dots$ son cantidades calculadas a partir de las funciones ψ_1 y ψ_2 ; de acuerdo con lo antes dicho, cerca del umbral se pueden considerar constantes independientes de k_b . Dividiendo miembro a miembro el primero y el segundo par de igualdades, obtenemos un sistema de dos ecuaciones lineales para las dos incógnitas (α_1/α_2 y S_{aa}), figurando en los coeficientes de estas ecuaciones tan sólo una cantidad que depende «críticamente» de k_b — la derivada logarítmica de la onda divergente en el canal b ; definamos esta cantidad por

$$\lambda = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{(rR_b^+)'}{rR_b^+} \right]_{r=r_0}.$$

No hay necesidad de resolver efectivamente estas ecuaciones. Basta observar que la cantidad que nos interesa, S_{aa} (que determina la amplitud de dispersión elástica), resulta con ello ser función racional lineal de λ . Por debajo del umbral, la cantidad λ es real, puesto que la función de onda R_b^+ es real, en tanto que solución de una ecuación real de SCHRÖDINGER con condición de contorno real en el infinito (la de disminución como $e^{-\kappa_b r}$, donde $\kappa_b = \sqrt{[2m_b(E_u - E)]\hbar}$). Al mismo tiempo, por debajo del umbral debe ser $|S_{aa}| = 1$. De aquí se sigue que la función lineal racional $S_{aa}(\lambda)$ debe tener la forma:

$$S_{aa} = \frac{1 + \beta\lambda}{1 + \beta^*\lambda} e^{2i\eta^{(0)}}, \quad (144.11)$$

donde $\eta^{(0)}$ es una constante real y β una constante compleja.

Determinemos la cantidad λ como función del impulso k_b . Dado que entre las partículas A y B actúan fuerzas de atracción coulombiana, rR_b^+ coincide con la función de onda de Coulomb que en el infinito es asintóticamente proporcional a $e^{ik_b r}$. En un campo coulombiano repulsivo, esta función viene dada por la suma $L + iK$, con K y L definidas por (136.4) y (136.7). El paso a un campo de atracción se efectúa cambiando simultáneamente los signos de k y r ⁽¹⁾. Realizando este cam-

(¹) En lo que sigue utilizamos unidades coulombianas. El cambio de los signos de k y r se lleva a cabo formalmente cambiando de signo la unidad coulombiana de longitud.

bio y calculando la derivada logarítmica (véase § 136), obtenemos:

$$\lambda = \frac{i}{1 - e^{-2\pi/\kappa_b}} - \frac{1}{\pi} \left\{ \log k_b + \frac{1}{2} \left[\psi\left(\frac{i}{k_b}\right) + \psi\left(-\frac{i}{k_b}\right) \right] \right\}. \quad (144.12)$$

Aquí k_b se supone real, ya que esta fórmula se refiere al dominio por encima del umbral. Para $k_b \rightarrow 0$, el primer término de (144.12) se reduce a i y el segundo tiende a cero (véase la nota de la pág. 608). De esta manera, por encima del umbral tenemos:

$$\lambda = i \quad (E > E_u). \quad (144.13)$$

El paso a la región por debajo del umbral se efectúa substituyendo k por ix . Con esto obtenemos, a partir de (144.12) y para $\varkappa \rightarrow 0$ ⁽¹⁾:

$$\lambda = -\operatorname{ctg}(\pi/\kappa_b) \quad (E < E_u). \quad (144.14)$$

Las fórmulas obtenidas resuelven la cuestión planteada. La sección eficaz de dispersión elástica es

$$\sigma_e = \pi k_a^{-2} |S_{aa} - 1|^2.$$

Por encima del umbral tenemos:

$$S_{aa} = \frac{1 + i\beta}{1 + i\beta^*} e^{2i\delta^{(o)}} \quad (E > E_u); \quad (144.15)$$

al igual que la sección eficaz de reacción, la sección eficaz de dispersión resulta constante en este dominio. Obsérvese que la condición $|S_{aa}| \leq 1$ significa que debe tenerse $\beta'' > 0$, donde β'' es la parte imaginaria de β ($\beta = \beta' + i\beta''$).

Por debajo del umbral encontramos:

$$\begin{aligned} S_{aa} &= e^{2i\delta^{(o)}} \frac{\beta - \operatorname{tg}(\pi/\kappa_b)}{\beta^* - \operatorname{tg}(\pi/\kappa_b)} \\ &= e^{2i\delta^{(o)}} \left[1 - \frac{2i\beta''}{\operatorname{tg}(\pi/\kappa_b) - \beta' + i\beta''} \right] \end{aligned} \quad (144.16)$$

Esta expresión posee un número infinito de resonancias que se acumulan hacia el punto $E = E_u$. Las energías de resonancia son los ceros de la expresión $\operatorname{tg}(\pi/\kappa_b) - \beta'$; estos ceros se encuentran ligeramente desplazados respecto de los niveles puramente coulombianos (ceros de $\operatorname{tg}(\pi/\kappa_b)$) debido a la existencia de las fuerzas de corto al-

(1) El primer término en (144.12) da $-\frac{1}{2} \operatorname{ctg}(\pi/\kappa_b) + i\frac{\pi}{2}$ y la expresión que aparece entre corchetes se reduce a $\frac{\pi}{2} \operatorname{ctg}(\pi/\kappa_b) + i\frac{\pi}{2}$. Hemos utilizado la fórmula $\psi(x) - \psi(-x) = -\pi \operatorname{ctg} \pi x - 1/x$ (que se puede obtener derivando logarítmicamente la conocida relación $\Gamma(x)\Gamma(-x) = -\pi/x \operatorname{sen} \pi x$) y la expresión límite $\psi(x) \approx \ln x - 1/2x$ para $x \rightarrow \infty$.

cance. Cerca de cada resonancia el desarrollo del denominador de (144.16) conduce a una expresión que corresponde exactamente a la fórmula de BREIT-WIGNER (132.11). La anchura de la región subumbral en la que se manifiesta la estructura de resonancia se determina por el valor de la energía del primer nivel coulombiano.

Mencionaremos todavía, para terminar, un caso interesante de reacciones en torno de un umbral — la ionización de un átomo por un electrón cuya energía supera tan sólo ligeramente la energía del primer nivel de ionización del átomo. En estas condiciones, el proceso de colisión puede considerarse como cuasiclásico, pero el problema se complica considerablemente debido a la existencia de tres partículas cargadas en el estado final. La solución general de este difícil problema ha sido dado por G. WANNIER⁽¹⁾. La probabilidad de ionización del átomo neutro resulta proporcional a

$$(E-I)^\alpha, \quad \alpha = \frac{1}{4} \left(\sqrt{\frac{91}{3}} - 1 \right) = 1.125,$$

donde $E - I$ es el exceso de energía del electrón por encima del umbral de ionización.

§ 145. Colisiones inelásticas de electrones rápidos con átomos

Las colisiones inelásticas de electrones rápidos con átomos se pueden estudiar mediante la aproximación de Born de manera análoga a como se hizo en el § 137 para las colisiones elásticas⁽²⁾. La condición de aplicabilidad de dicha aproximación exige, como antes, que la velocidad del electrón incidente sea grande comparada con las velocidades de los electrones atómicos. En lo que concierne a la pérdida de energía en la colisión, esta pérdida puede ser cualquiera. Si el electrón pierde una parte considerable de su energía, ello conduce a la ionización del átomo, cediéndose la energía a uno de sus electrones. Pero podemos siempre considerar que, de los dos, el electrón dispersado es el que tiene mayor velocidad después del choque, con lo cual, cuando la velocidad del electrón incidente es grande, será también grande la velocidad del electrón dispersado.

En las colisiones de un electrón con un átomo, el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo el centro de masas se puede considerar que coincide, conforme se indicó ya (véase pág. 613), con el sistema en el que el átomo se encuentra en reposo; en lo que sigue nos referimos precisamente a este último sistema.

⁽¹⁾ Véase G. H. WANNIER, *Phys. Rev.*, **90**, 817, 1953.

⁽²⁾ La mayor parte de los resultados que se exponen en los §§ 145-147 fueron obtenidos por H. A. BETHE (1930).

Una colisión inelástica va acompañada de una variación del estado interno del átomo. El átomo puede pasar del estado normal a un estado excitado del espectro discreto o del espectro continuo; en este último caso, ello significa la ionización del átomo.

Al deducir las fórmulas generales, estos dos casos se pueden considerar a la vez.

Partamos (como en el § 125) de la fórmula general que da la probabilidad de transición entre estados del espectro continuo, aplicándola al sistema constituido por el electrón incidente y el átomo. Sean \mathbf{p} , \mathbf{p}' los impulsos del electrón incidente y E_0 , E_n las energías del átomo, respectivamente, antes y después del choque. Para la probabilidad de transición, en vez de (125.9) tenemos la expresión

$$dw_n = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{E_n \mathbf{p}'}^{E_0 \mathbf{p}}|^2 \delta\left(\frac{p'^2 - p^2}{2m} + E_n - E_0\right) dp'_x dp'_y dp'_z, \quad (145.1)$$

donde $U_{E_n \mathbf{p}'}^{E_0 \mathbf{p}}$, es el elemento de matriz de la energía de interacción del electrón incidente con el átomo

$$U = Ze^2/r - \sum_{a=1}^Z e^2/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|;$$

(\mathbf{r} es el vector posición del electrón incidente, \mathbf{r}_a los vectores posición de los electrones atómicos, habiendo elegido como origen de coordenadas el núcleo del átomo, y m es la masa del electrón).

Las funciones de onda $\psi_{\mathbf{p}}$, $\psi_{\mathbf{p}'}$ del electrón vienen determinadas por las fórmulas anteriores (125.10-11); dw es entonces la sección eficaz de colisión $d\sigma$. Designaremos las funciones de onda del átomo en los estados inicial y final por ψ_0 , ψ_n . Si el estado final del átomo corresponde al espectro discreto, ψ_n (como también ψ_0) está normalizada a la unidad como de ordinario. Pero si el átomo pasa a un estado del espectro continuo, la función de onda se normaliza respecto de la función — δ de los parámetros v que determinan estos estados (estos parámetros pueden ser, por ejemplo, la energía del átomo o las componentes del impulso del electrón que escapa del átomo en la ionización). Las secciones eficaces que en definitiva se obtienen determinan la probabilidad de la colisión acompañada de la transición del átomo a un estado del espectro continuo que pertenece al intervalo de valores de los parámetros comprendidos entre v y $v + dv$.

La integración de (145.1) respecto del módulo p' nos da:

$$d\sigma_n = \frac{2\pi m p'}{\hbar} |U_{np'}^{0p}|^2 dv,$$

donde p' se determina a partir de la ley de conservación de la energía:

$$(p^2 - p'^2)/2m = E_n - E_0. \quad (145.2)$$

Substituyendo en el elemento de matriz U_{np}^{0p} , las funciones de onda del electrón dadas por (125.10-11), obtenemos:

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{p'}{p} \left| \int \int U e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 d\tau dV \right|^2 do, \quad (145.3)$$

($d\tau = dV_1 dV_2 \dots dV_Z$ es el elemento del espacio de configuraciones de los Z electrones del átomo, y se ha prescindido del apóstrofo en do).

En esta forma, es ésta una fórmula general de la teoría de perturbaciones, aplicable no solamente a la colisión de los electrones con un átomo, sino a colisiones inelásticas cualesquiera de dos partículas, que determina la sección eficaz de dispersión en el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo el centro de masas de aquéllas (m es entonces la masa reducida de ambas partículas).

Para $n = 0$ y $p = p'$, (145.3) se convierte en la fórmula que da la sección eficaz de dispersión elástica.

En virtud de la ortogonalidad de las funciones ψ_n y ψ_0 , el término en U que contiene la interacción Ze^2/r con el núcleo desaparece al integrar respecto de $d\tau$, y tenemos así para las colisiones inelásticas:

$$d\sigma_n = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \frac{p'}{p} \sum_a \left| \int \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 d\tau dV \right|^2 do. \quad (145.4)$$

La integración respecto de V se efectúa de manera análoga a como se procedió en el § 137. La integral

$$\phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dV / |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a|$$

coincide formalmente con la componente de Fourier del potencial creado en el punto \mathbf{r} por las cargas distribuidas en el espacio con densidad

$$\rho = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a).$$

Por ello, según la fórmula (137.1), se encuentra:

$$\phi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_a) = (4\pi/q^2) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_a}. \quad (145.5)$$

Substituyendo esta expresión en (145.4), llegamos finalmente a la siguiente expresión general para la sección eficaz de colisión inelástica:

$$d\sigma_n = \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^2 \frac{4k'}{kq^4} \left| \int \sum_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \psi_n^* \psi_0 d\tau \right|^2 d\Omega; \quad (145.6)$$

(en vez de los impulsos \mathbf{p} , \mathbf{p}' hemos introducido los vectores de onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$, $\mathbf{k}' = \mathbf{p}'/\hbar$). Esta fórmula determina la probabilidad de la colisión en la que el electrón es dispersado en el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ y el átomo pasa al n -ésimo estado excitado. El vector $\hbar\mathbf{q}$ representa el impulso cedido por el electrón al átomo en la colisión.

En los cálculos suele resultar más cómodo referir la sección eficaz no al elemento de ángulo sólido, sino al elemento dq de valores absolutos del vector \mathbf{q} . El vector \mathbf{q} se define por $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$; para su valor absoluto tenemos:

$$q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta. \quad (145.7)$$

De aquí se sigue, para valores dados k , k' , es decir, para una pérdida dada de energía del electrón, que:

$$qdq = kk' \sin \vartheta d\vartheta = (kk'/2\pi) d\Omega. \quad (145.8)$$

La fórmula (145.6) puede, por consiguiente, escribirse en la forma:

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \frac{dq}{q^3} \left| \int \sum_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \psi_n^* \psi_0 d\tau \right|^2. \quad (145.9)$$

El vector \mathbf{q} representa un importante papel en todos los cálculos que siguen. Examinemos con mayor detenimiento la relación que lo liga al ángulo de dispersión ϑ y a la energía $E_n - E_0$ cedida en el choque. Veremos más adelante que las colisiones que determinan la dispersión para ángulos pequeños ($\vartheta \ll 1$) con una cesión de energía que es pequeña comparada con la energía $E = mv^2/2$ del electrón incidente, $E_n - E_0 \ll E$, son las que representan el papel principal. La diferencia $k - k'$ es entonces también pequeña ($k - k' \ll k$) y, por lo tanto,

$$E_n - E_0 = \hbar^2(k^2 - k'^2)/2m \cong \hbar^2 k(k - k')/m = \hbar v(k - k').$$

Dado que ϑ es pequeño, en virtud de (145.7) tenemos:

$$q^2 \cong (k - k')^2 + (k\vartheta)^2,$$

y, finalmente,

$$q = \sqrt{[(E_n - E_0)/\hbar v]^2 + (k\vartheta)^2}. \quad (145.10)$$

El valor mínimo de q es

$$q_{\min} = (E_n - E_0)/\hbar v. \quad (145.11)$$

Para ángulos pequeños, cabe todavía distinguir diferentes casos según sea el valor de la razón entre las pequeñas cantidades ϑ y v_0/v (v_0 es del orden de magnitud

de la velocidad de los electrones atómicos). Si se consideran cesiones de energía del orden de la energía ϵ_0 de los electrones atómicos ($E_n - E_0 \sim \epsilon_0 \sim mv_0^2$), para $(v_0/v)^2 \ll \vartheta \ll 1$ se tiene:

$$q = k\vartheta = (mv/\hbar)\vartheta; \quad (145.12)$$

(el primer término del radicando en (145.10) se puede suprimir frente al segundo); por consiguiente, en este dominio angular, q no depende del valor de la energía cedida. Para $\vartheta \ll 1$, el valor de q puede ser lo mismo grande que pequeño comparado con $1/a_0$ (donde a_0 es el orden de magnitud de las dimensiones atómicas). Manteniendo la misma hipótesis acerca de la magnitud de la energía cedida, tenemos:

$$qa_0 \sim 1 \text{ para } \vartheta \sim v_0/v. \quad (145.13)$$

Volvamos ahora al estudio de la fórmula general (145.9) y consideremos el caso en que los valores de q son pequeños ($qa_0 \ll 1$, es decir, $\vartheta \ll v_0/v$).

En este caso se pueden desarrollar los factores exponenciales en series de potencias de \mathbf{q} :

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \cong 1 - i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a = 1 - iqx_a;$$

(hemos elegido el eje x en el sentido del vector \mathbf{q}). Substituyendo este desarrollo en (145.9), los términos que contienen el término 1 dan el valor cero en virtud de la ortogonalidad de las funciones de onda ψ_0 y ψ_n , con lo que obtenemos

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v} \right)^2 \frac{dq}{q} |(d_x)_{0n}|^2 = \left(\frac{2e}{\hbar v} \right)^2 |(d_x)_{0n}|^2 \frac{do}{\vartheta^2}, \quad (145.14)$$

donde $d_x = e\sum x_a$ es la componente- x del momento dipolar del átomo. Vemos así que la sección eficaz (para valores q pequeños) viene determinada por el cuadrado del módulo del elemento de matriz del momento dipolar para la transición que corresponde al cambio del estado del átomo ⁽¹⁾.

Sin embargo, puede ocurrir que el elemento de matriz del momento dipolar para la transición dada se anule idénticamente en virtud de las reglas de selección (*transición prohibida*). Entonces hay que prolongar el desarrollo de $e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}$ hasta el término siguiente, y obtenemos así:

$$d\sigma_n = 2\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v} \right)^2 \left| \left(\sum_a x_a^2 \right)_{0n} \right|^2 q dq. \quad (145.15)$$

⁽¹⁾ Con frecuencia interesa, desde el punto de vista físico, la sección eficaz $d\sigma_n$ sumada para todas las direcciones del momento cinético del átomo en el estado final y promediada respecto de las direcciones del momento cinético en el estado inicial. Una vez efectuados la suma y el promedio, el cuadrado $|(\sum_a x_a^2)_{0n}|^2$ no depende ya de la dirección del eje x .

Consideremos ahora el caso límite opuesto, el de grandes valores de $q(qa_0 \gg 1)$. Que los valores de q sean grandes significa que al átomo se le cede un impulso grande comparado con el impulso propio inicial de los electrones atómicos. Es físicamente evidente que, en este caso, se pueden considerar los electrones atómicos como electrones libres, y el choque con el átomo, como choque elástico del electrón incidente con los electrones atómicos inicialmente en reposo. Esto resulta también claramente de la fórmula general (145.9). Para grandes valores q , el integrando contiene el factor rápidamente oscilante $e^{-iq \cdot r_a}$ y la integral no es prácticamente cero tan sólo si ψ_n contiene este mismo factor. Una tal función ψ_n corresponde al átomo ionizado con un electrón que escapa de él con un impulso $-\hbar q = p - p'$, es decir, con un impulso que viene determinado simplemente por la ley de conservación del impulso, como ocurriría en la colisión de dos electrones libres.

Cuando el impulso cedido en la colisión es grande, ambos electrones (el incidente y el atómico) pueden adquirir, como resultado de ella, velocidades que son comparables en magnitud. Cobran entonces importancia los efectos de intercambio que no se han tenido en cuenta en la fórmula general (145.9), efectos debidos a la identidad de las partículas que chocan. La sección eficaz de dispersión de electrones rápidos, teniendo en cuenta el intercambio, viene determinada por la fórmula (135.9); esta fórmula está referida al sistema de coordenadas en el que uno de los electrones se encontraba en reposo antes del choque. Para electrones rápidos, el coseno que aparece en el último término de (135.9) se puede substituir por la unidad. Multiplicando también por el número Z de electrones del átomo, obtenemos la sección eficaz de colisión del electrón con el átomo en la forma:

$$d\sigma = 4Z \left(\frac{e^2}{mv^2} \right)^2 \left[\frac{1}{\sin^4 \vartheta} + \frac{1}{\cos^4 \vartheta} - \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta} \right] \cos \vartheta \, d\vartheta. \quad (145.16)$$

En esta fórmula conviene expresar el ángulo de dispersión en función de la energía cedida a los electrones después del choque. Como es sabido, en la colisión de una partícula de energía $E = mv^2/2$ con una partícula en reposo de igual masa, la energía de las partículas después del choque es igual a:

$$\epsilon = E \sin^2 \vartheta, \quad E - \epsilon = E \cos^2 \vartheta.$$

Para obtener la sección eficaz correspondiente al intervalo $d\epsilon$, expresaremos $d\vartheta$ en función de $d\epsilon$ de acuerdo con la relación $\cos \vartheta \, d\vartheta = 2\pi \cos \vartheta \, \sin \vartheta \, d\vartheta = (\pi/E) \, d\epsilon$. La sustitución en (145.16) conduce a la fórmula final

$$d\sigma_\epsilon = \pi Z e^4 \left[\frac{1}{\epsilon^2} + \frac{1}{(E-\epsilon)^2} - \frac{1}{\epsilon(E-\epsilon)} \right] \frac{d\epsilon}{E}. \quad (145.17)$$

Si una de las energías ϵ o $E - \epsilon$ es pequeña comparada con la otra, de los tres términos que aparecen en esta fórmula cuenta sólo uno (el primero o el segundo).

Esto concuerda con el hecho de que, para una gran diferencia en las energías de los dos electrones, el efecto de intercambio deja de tener importancia y hemos de volver a la fórmula ordinaria de Rutherford (1).

La integración de la sección eficaz diferencial respecto del ángulo (o lo que es lo mismo, respecto de q) da la sección eficaz total σ_n de colisión acompañada de excitación del estado dado del átomo. La manera cómo σ_n depende de la velocidad del electrón incidente está íntimamente ligada con el hecho de que sea o no diferente de cero el elemento de matriz del momento dipolar del átomo para la correspondiente transición. Supongamos primero que este elemento de matriz es diferente de cero. Entonces, para valores q pequeños, $d\sigma_n$ viene determinada por la fórmula (145.14) y vemos así que, al disminuir q , la integral respecto de q diverge logarítmicamente. En cambio, en la región de grandes valores de q , la sección eficaz (para una cesión de energía dada $E_n - E_0$) disminuye exponencialmente al aumentar q debido a la existencia, ya señalada, de un factor rápidamente oscilante en el integrando de la expresión (145.9). De esta manera, el papel fundamental en la integral respecto de q lo representa el dominio de valores q pequeños y cabe limitarnos a la integración desde el valor mínimo q_{\min} (145.11) hasta un cierto valor $\sim 1/a_0$. Como resultado obtenemos

$$\sigma_n = 8\pi(e/\hbar v)^2 |(dx)_0n|^2 \log(\beta_n v \hbar/e^2), \quad (145.18)$$

donde β_n es una constante sin dimensiones que no se puede calcular en su forma general (2).

En cambio, si el elemento de matriz del momento dipolar se anula para la transición dada, la integral respecto de q converge rápidamente, tanto para valores pequeños de q (como se ve teniendo en cuenta (145.15)), como para valores grandes. En este caso, el intervalo que más cuenta para la integral es aquél en que $q \sim 1/a_0$. No se puede obtener aquí una fórmula cuantitativa general y tan sólo cabe concluir que σ_n será inversamente proporcional al cuadrado de la velocidad:

$$\sigma_n = \text{constante}/v^2. \quad (145.19)$$

Esto se sigue directamente de la fórmula general (145.9), según la cual $d\sigma_n$ es proporcional a v^{-2} para $q \sim 1/a_0$.

(1) Para la colisión de un positrón con un átomo, no existe el efecto de intercambio y la fórmula de Rutherford

$$d\sigma_e = (\pi Z e^4/E) d\epsilon/\epsilon^2$$

vale para todo $q \gg 1/a_0$.

(2) Suponemos que $E_n - E_0$ es del mismo orden que la energía de los electrones atómicos e_0 . Cuando la energía cedida es grande ($E_n - E_0 \sim E \gg e_0$), las fórmulas (145.14), (145.18) son en todo caso inaplicables, ya que el elemento de matriz del elemento dipolar pasa a ser muy pequeño y es imposible limitarnos al primer término del desarrollo respecto de q .

Determinemos la sección eficaz $d\sigma_{in}$ de dispersión inelástica en un elemento dado de ángulo sólido prescindiendo de cual sea el estado a que pasa el átomo. Para ello hay que sumar la expresión (145.9) respecto de todos los $n \neq 0$, es decir, respecto de todos los estados (tanto del espectro discreto, como del espectro continuo) excepto el normal. No se considerará ni la región en que los ángulos son grandes ni aquélla en la que son muy pequeños y supondremos $1 \gg \vartheta \gg (v_0/v)^2$. Entonces, de acuerdo con (145.12), q no depende del valor de la energía transferida ⁽¹⁾.

Esta última circunstancia permite calcular fácilmente la sección eficaz total de colisión inelástica, es decir, la suma

$$\begin{aligned} d\sigma_{in} &= \sum_{n \neq 0} d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_{n \neq 0} \left| \left(\sum_a e^{-iq \cdot r_a} \right)_{0n} \right|^2 \frac{dq}{q^3} \\ &= \left(\frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 \sum_{n \neq 0} \left| \left(\sum_a e^{-iq \cdot r_a} \right)_{0n} \right|^2 \frac{do}{q^4}. \end{aligned} \quad (145.20)$$

Observemos para ello que, cualquiera que sea la magnitud f y de acuerdo con la regla de multiplicación de matrices, se tiene:

$$\sum_n |f_{0n}|^2 = \sum_n f_{0n} f_{0n*} = \sum_n f_{0n} (f^+)_n = (ff^+)_{00}.$$

La suma se extiende aquí a todos los valores n , incluido $n = 0$. Por lo tanto

$$\sum_{n \neq 0} |f_{0n}|^2 = \sum_n |f_{0n}|^2 - |f_{00}|^2 = (ff^+)_{00} - |f_{00}|^2. \quad (145.21)$$

Aplicando esta relación a $f = \sum e^{-iq \cdot r_a}$, obtenemos

$$d\sigma_{in} = \left(\frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 \left\{ \left| \sum_a e^{-iq \cdot r_a} \right|^2 - \overline{\left| \sum_a e^{-iq \cdot r_a} \right|^2} \right\} \frac{do}{q^4}, \quad (145.22)$$

donde el trazo designa el promedio respecto del estado normal del átomo (es decir, significa que se toma el elemento de matriz diagonal 00). El valor medio $\overline{(\sum e^{-iq \cdot r_a})^2}$ es, por definición, el factor de forma atómico $F(q)$ en el estado normal. En el primer término entre paréntesis, en cambio, podemos escribir:

$$\left| \sum_{a=1}^Z e^{-iq \cdot r_a} \right|^2 = Z + \sum_{a \neq b} e^{iq \cdot (r_a - r_b)}.$$

Encontramos así la fórmula general

⁽¹⁾ La suma en (145.9) se extiende también a los estados con $E_n - E_0 \gg \varepsilon_n$, para los cuales no vale (145.12). Sin embargo, para las transiciones con gran transferencia de energía, la sección eficaz es relativamente pequeña y estos términos representan en la suma un papel del todo secundario. La condición $\vartheta \ll 1$ permite no tener en cuenta los efectos de intercambio.

$$d\sigma_{in} = \left(\frac{2e^2}{mv^2} \right)^2 \left\{ Z - F^2(q) + \sum_{a \neq b} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)} \right\} \frac{d\Omega}{\Omega^4}. \quad (145.23)$$

Esta fórmula se simplifica mucho en el caso en que los valores de q son pequeños, de modo que es posible desarrollar en serie de potencias de q ($v_0/v \ll qa_0 \ll 1$, lo que corresponde a ángulos $(v_0/v)^2 \ll \Omega \ll v_0/v$). En vez de efectuar el desarrollo en la fórmula (145.23), conviene más calcular de nuevo la suma respecto de n utilizando para $d\sigma_n$ la expresión (145.14). Sumando mediante la relación (145.21) con $f = d_x$ y recordando que $\bar{d}_x = 0$, obtenemos:

$$d\sigma_{in} = (2e/\hbar v)^2 \bar{d}_x^2 d\Omega/\Omega^2. \quad (145.24)$$

Es interesante comparar esta expresión con la sección eficaz (137.5) de dispersión elástica para ángulos pequeños; mientras que esta última no depende de Ω , la sección eficaz de dispersión inelástica en el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ crece al disminuir Ω como $1/\Omega^2$.

Para ángulos $1 \gg \Omega \gg v_0/v$ (de modo que $qa_0 \gg 1$), los términos segundo y tercero entre corchetes en (145.23) son pequeños, y se tiene simplemente

$$d\sigma_{in} = Z(2e^2/mv^2)^2 d\Omega/\Omega^4. \quad (145.25)$$

Como debía ser, hemos obtenido así la dispersión de Rutherford por Z electrones atómicos (sin tener en cuenta el intercambio). Recordemos que la sección eficaz diferencial de dispersión elástica (137.6) es proporcional a Z^2 , y no a Z .

Finalmente, integrando respecto del ángulo sólido obtenemos la sección eficaz total σ_{in} de dispersión inelástica para cualquier ángulo de dispersión y para todos los estados excitados del átomo. De manera exactamente igual a como se calculó σ_n (145.18), obtenemos:

$$\sigma_{in} = 8\pi(e/\hbar v)^2 \bar{d}_x^2 \log(\beta v \hbar/e^2). \quad (145.26)$$

PROBLEMAS (1)

- Determinar la distribución angular (cuando $1 \gg \Omega \gg v^{-2}$) de la dispersión inelástica de electrones rápidos por un átomo de hidrógeno (en el estado normal).

Solución. Para un átomo de hidrógeno no existe el tercer término entre corchetes de (145.23) y el factor de forma $F(q)$ se calculó en el problema del § 137. Substituyéndolo, obtenemos:

$$d\sigma_{in} = \frac{4}{v^4 \Omega^4} \frac{(1+v^2 \Omega^2/4)^4 - 1}{(1+v^2 \Omega^2/4)^4} d\Omega.$$

- Determinar la sección eficaz diferencial para las colisiones de electrones con un átomo de hidrógeno en el estado normal acompañadas de la excitación del n -ésimo nivel del espectro discreto

(1) En todos los problemas utilizamos unidades atómicas.

(n es el número cuántico principal).

Solución. El cálculo de los elementos de matriz se efectúa con facilidad en coordenadas parabólicas. Elijamos el eje z en la dirección del vector \mathbf{q} , con lo que

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = e^{-iqz} = e^{-i\epsilon q(\xi - \eta)}.$$

La función de onda del estado normal tiene la forma

$$\psi_{000} = \pi^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}(\xi + \eta)}.$$

Los elementos de matriz son diferentes de cero tan sólo para las transiciones a estados con $m = 0$. Las funciones de onda de estos estados son

$$\psi_{n_1 n_2 0} = (1/\sqrt{\pi n^2}) e^{-\frac{1}{2}(\xi + \eta)/n} F(-n_1, 1, \xi/n) F(-n_2, 1, \eta/n)$$

($n = n_1 + n_2 + 1$). Los elementos de matriz que interesan vienen dados por las integrales

$$(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}})_{n_1 n_2 0}^{000} = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{i\epsilon q(\xi - \eta)} \psi_{000} \psi_{n_1 n_2 0} \frac{\xi + \eta}{4} 2\pi d\xi d\eta.$$

La integración se efectúa mediante las fórmulas dadas en el § 5 del apéndice matemático. Como resultado del cálculo se obtiene:

$$|(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}})_{n_1 n_2 0}^{000}|^2 = 28n^6 q^2 \frac{[(n-1)^2 + (qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2 + (qn)^2]^{n+3}} [(n_1 - n_2)^2 + (qn)^2].$$

Todos los estados con valores iguales de $n_1 + n_2 = n - 1$ poseen la misma energía. Sumando respecto de todos los valores posibles de $n_1 - n_2$ para un n dado y substituyendo el resultado en (145.9), obtenemos la sección eficaz buscada:

$$d\sigma_n = 2^{11} \pi \frac{1}{v^2} n^7 \left[\frac{1}{3}(n^2 - 1) + (qn)^2 \right] \frac{[(n-1)^2 + (qn)^2]^{n-3}}{[(n+1)^2 + (qn)^2]^{n+3}} \frac{dq}{q}.$$

3. Determinar la sección eficaz total de excitación del primer estado excitado del átomo de hidrógeno ⁽¹⁾.

Solución. Hay que integrar

$$d\sigma_2 = 2^8 \pi \frac{1}{v^2} \frac{dq}{q(q^2 + 9/4)^5}$$

⁽¹⁾ También es posible calcularla para n arbitrario. Mediante el cálculo numérico cabe también obtener la sección eficaz total de dispersión inelástica del átomo de hidrógeno:

$$\sigma_{in} = 4\pi \log(v^2/0,160).$$

A las colisiones acompañadas de excitación de estados del espectro discreto y a las acompañadas de ionización corresponden, respectivamente,

$$\sigma_{ex} = 4\pi \times 0,715 \log(v^2/0,45),$$

$$\sigma_{io} = 4\pi \times 0,285 \log(v^2/0,012).$$

respecto de todos los valores de q desde $q_{\min} = (E_2 - E_1)/v = 3/8v$ a $q_{\max} = 2v$, conservando solamente aquellos términos que contienen la máxima potencia de v . La integración es elemental y da:

$$\sigma_2 = \frac{2^{18}\pi}{310v^2} [\log(4v) - \frac{25}{24}].$$

4. Determinar la sección eficaz de ionización del átomo de hidrógeno (en el estado normal) cuando el electrón secundario se emite en determinada dirección; la energía del electrón secundario es pequeña comparada con la energía del electrón primario, por lo que no existen efectos de intercambio (MASSEY y MOHR, 1933).

Solución. La función de onda del átomo en el estadio inicial es $\psi_0 = \tau^{-1/2}e^{-r}$. En el estado final el átomo está ionizado, y el electrón secundario que ha escapado de él posee un vector de onda que designaremos por \mathbf{x} (y una energía $x^2/2$). Este estado viene representado por la función $\psi_{\mathbf{x}} = (134.9)$, en la que la parte de «salida» contiene (en el infinito) solamente una onda plana que se propaga en la dirección de \mathbf{x} . La función de $\psi_{\mathbf{x}}$ está normalizada según la función δ del espacio- \mathbf{x} ; en consecuencia, la sección eficaz calculada a partir de ella se referirá al elemento $d\omega_x d\omega_y d\omega_z$ o al $x^2 dz do_x$, donde do_x es el elemento de ángulo sólido para la dirección del electrón secundario. De esta manera

$$d\sigma = \frac{4k' \kappa^2}{kq^4} |(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}})_{0\kappa}|^2 d\omega_x d\omega_y d\omega_z,$$

($d\omega$ es el elemento de ángulo sólido para el electrón dispersado), donde

$$(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}})_{0\kappa} = \int \psi_{-\kappa}^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_0 dV = \frac{e^{\pi/2\kappa} \Gamma(1-i/\kappa)}{2^{3/2} \pi^2} I,$$

$$I = \left[-\frac{\partial}{\partial \lambda} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\kappa \cdot \mathbf{r} - \lambda r} F(i/\kappa, 1, i(\kappa r + \mathbf{x} \cdot \mathbf{r})) \frac{dV}{r} \right]_{\lambda=1}.$$

Efectuaremos la integración en coordenadas parabólicas con el eje z en la dirección de \mathbf{x} y con el ángulo ϕ contado a partir del plano (\mathbf{q} , \mathbf{x}):

$$I = \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \exp\left\{-\frac{1}{2}iq(\xi-\eta)\cos\gamma + iq\sqrt{(\xi\eta)\sin\gamma}\cos\phi - \frac{1}{2}\lambda(\xi+\eta) - \frac{1}{2}i\kappa(\xi-\eta)\right\} \times \right. \\ \left. \times F(i/\kappa, 1, i\kappa\xi) d\phi d\xi d\eta \right]_{\lambda=1},$$

(γ es el ángulo que forman \mathbf{x} y \mathbf{q}). La integración respecto de ϕ y η se efectúa fácilmente mediante la sustitución $\frac{1}{2}\eta\cos\phi = u$, $\frac{1}{2}\eta\sin\phi = v$, hecho lo cual se obtiene:

$$\frac{I}{2\pi} = \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^\infty \exp\left\{\frac{-q^2\sin^2\gamma + \lambda^2 + (\kappa + q\cos\gamma)^2}{2[i(\kappa + q\cos\gamma) - \lambda]} \xi\right\} \times \frac{F(i/\kappa, 1, i\kappa\xi) d\xi}{i(\kappa + q\cos\gamma) - \lambda} \right]_{\lambda=1}.$$

La integral que aquí aparece se calcula aplicando la fórmula

$$\int_0^\infty e^{-\lambda t} F(\alpha, 1, kt) dt = \lambda^{\alpha-1} (\lambda - k)^{-\alpha};$$

(véase § 6 del apéndice matemático). Los cálculos subsiguientes son largos, pero elementales, y dan como resultado la siguiente expresión para la sección eficaz:

$$d\sigma = \frac{28k'\kappa[q^2 + 2q\kappa \cos\gamma + (k^2 + 1)\cos^2\gamma]}{\pi k q^2 [q^2 + 2q\kappa \cos\gamma + 1 + \kappa^2]^4 [(q + \kappa)^2 + 1][(q - \kappa)^2 + 1](1 - e^{-2\pi/\kappa})} \times \\ \times e^{-(2/\kappa) \operatorname{arctg}[2\kappa/(q^2 - \kappa^2 + 1)]} d\omega d\Omega_\kappa d\kappa.$$

La integración respecto del ángulo de emisión del electrón secundario es elemental y da la distribución angular de dispersión para un valor dado de la energía $\varepsilon^2/2$ del electrón emitido:

$$d\sigma = \frac{2^{10}k'\kappa}{kq^2} \frac{[q^2 + \frac{1}{3}(1 + \kappa^2)]e^{-(2/\kappa) \operatorname{arctg}[2\kappa/(q^2 - \kappa^2 + 1)]}}{[(q + \kappa)^2 + 1]^3[(q - \kappa)^2 + 1]^3(1 - e^{-2\pi/\kappa})} d\omega d\Omega_\kappa.$$

Para $q \gg 1$ esta expresión presenta un máximo pronunciado para $\varepsilon \approx q$; cerca del máximo

$$d\sigma = \frac{2^5}{3\pi\kappa^4} \frac{d\kappa d\omega}{[1 + (q - \kappa)^2]^3}.$$

Integrando respecto del ángulo sólido $d\omega = 2\pi q dq/k^2 \approx (2\pi\varepsilon/k^2)d(q - \varepsilon)$, obtenemos la expresión $8\pi d\varepsilon/k^2\varepsilon^3$, que coincide, como debía ser, con el primer término de la fórmula (145.17).

§ 146. Frenado eficaz

En las aplicaciones de la teoría de colisiones tiene gran importancia el cálculo de la pérdida media de energía de las partículas que chocan. Resulta conveniente caracterizar esta pérdida por la cantidad

$$d\kappa = \sum_n (E_n - E_0) d\sigma_n, \quad (146.1)$$

que llamaremos *frenado eficaz* (diferencial); la suma se extiende, naturalmente, a todos los estados, tanto del espectro discreto como del continuo. $d\varepsilon$ corresponde a la dispersión en un elemento dado de ángulo sólido ⁽¹⁾.

La fórmula general para el frenado eficaz de electrones rápidos tiene la forma:

$$d\kappa = 8\pi \left(\frac{e^2}{\hbar v}\right)^2 \sum_n (E_n - E_0) \left| \left(\sum_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \right)_{0n} \right|^2 \frac{dq}{q^3}, \quad (146.2)$$

(1) Si el electrón atraviesa un gas, la dispersión por los diferentes átomos ocurre de manera independiente y la cantidad $Nd\varepsilon$ (N es el número de átomos por unidad de volumen del gas) es la energía perdida por el electrón, por unidad de camino recorrido, en las colisiones que lo desvian hacia el elemento dado de ángulo sólido.

($d\sigma_n$ viene dada por (145.9)). Excluiremos del análisis, como al deducir (145.23), el dominio de ángulos muy pequeños y supondremos de nuevo que $1 \gg \theta \gg (v_0/v)^2$; q no depende entonces del valor de la energía transferida y la suma respecto de n se puede calcular en su forma general.

El cálculo se efectúa mediante un teorema de sumación que se deduce de la siguiente manera. Los elementos de matriz de una magnitud f (función de las coordenadas) y de su derivada respecto del tiempo \dot{f} están ligados entre sí por la fórmula

$$(\dot{f})_{0n} = -(i/\hbar)(E_n - E_0)f_{0n}. \quad (146.3)$$

Tenemos, por consiguiente,

$$\begin{aligned} \sum_n (E_n - E_0)|f_{0n}|^2 &= \sum_n (E_n - E_0)f_{0n}f_{0n}^* \\ &= \sum_n (E_n - E_0)f_{0n}(f^+)_{n0} = i\hbar \sum_n (\dot{f})_{0n}(f^+)_{n0} = i\hbar(\dot{f}f^+)_{00}. \end{aligned}$$

Las funciones de onda de los estados estacionarios del átomo se pueden elegir reales. Los elementos de matriz de la función de las coordenadas f están ligados entonces por las relaciones $f_{on} = f_{no}$ y para los elementos de matriz (146.3) tenemos, según esto, $(\dot{f})_{0n} = -(\dot{f})_{n0}$. Por ello la suma considerada se puede escribir también en la forma

$$-i\hbar \sum_n (f^+)_{0n}(\dot{f})_{n0} = -i\hbar(f^+\dot{f})_{00}.$$

La semisuma de ambas expresiones nos conduce al teorema en cuestión:

$$\sum_n (E_n - E_0)|f_{0n}|^2 = \frac{1}{2}i\hbar(f^+\dot{f} - \dot{f}^+f)_{00}. \quad (146.4)$$

Aplicuémoslo a la magnitud

$$f = \sum_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}.$$

Según (19.2), la derivada de ésta respecto del tiempo viene representada por el operador

$$\hat{\dot{f}} = -(\hbar/2m) \sum_a [e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} (\mathbf{q} \cdot \nabla_a) + (\mathbf{q} \cdot \nabla_a) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}].$$

Es fácil calcular directamente el resultado de la conmutación de \hat{f} y $\hat{\dot{f}}$:

$$\hat{f}\hat{f}^+ - \hat{f}^+\hat{f} = -(i\hbar/m)q^2 Z.$$

Substituyendo en (146.4), obtenemos la fórmula

$$\sum_n \frac{2m}{\hbar^2 q^2} (E_n - E_0) |(\sum_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a})_{0n}|^2 = Z, \quad (146.5)$$

que nos proporciona la fórmula de sumación que necesitábamos ⁽¹⁾.

Para el frenado eficaz diferencial encontramos así la fórmula

$$d\kappa = \frac{Ze^4}{mv^2} \frac{dq}{q} = \frac{2Ze^4}{mv^2} \frac{d\sigma}{q^2}. \quad (146.6)$$

El dominio de aplicabilidad de la misma viene dado por la desigualdad

$$(v_0/v)^2 \ll q \ll 1, \text{ es decir, } v_0/v \ll a_0 q \ll v/v_0.$$

Determinemos ahora el frenado eficaz total $\kappa(q_1)$ para todas las colisiones acompañadas de una transferencia de impulso que no supera un cierto valor q_1 tal que $v_0/v \ll a_0 q_1 \ll v/v_0$:

$$\kappa(q_1) = \sum_n \int_{q_{\min}}^{q_1} (E_n - E_0) d\sigma_n; \quad (146.7)$$

El valor q_{\min} viene dado por la fórmula (145.11). El símbolo de integración no se puede permutar con el de suma, ya que q_{\min} depende de n .

Dividamos el intervalo de integración en dos partes, de q_{\min} a q_0 y de q_0 a q_1 , donde q_0 es un cierto valor de q tal que $v_0/v \ll q_0 a_0 \ll 1$. En todo el dominio de integración desde q_{\min} a q_0 es posible entonces utilizar para $d\sigma_n$ la expresión (145.14):

$$\kappa(q_0) = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v} \right)^2 \sum_n |(dx)_{0n}|^2 (E_n - E_0) \int_{q_{\min}}^{q_0} \frac{dq}{q},$$

de donde

$$\kappa(q_0) = 8\pi \left(\frac{e}{\hbar v} \right)^2 \sum_n |(dx)_{0n}|^2 (E_n - E_0) \log \frac{q_0 \hbar v}{E_n - E_0}. \quad (146.8)$$

En el intervalo desde q_0 a q_1 podemos, en cambio, efectuar primero la suma respecto de n , lo que conduce para dx a la expresión (146.6), que una vez integrada respecto de q da:

$$\kappa(q_1) - \kappa(q_0) = 4\pi (Ze^4/mv^2) \log(q_1/q_0). \quad (146.9)$$

⁽¹⁾ Al deducir esta relación, en ningún momento hemos utilizado el hecho de que el estado caracterizado por el índice cero sea el estado normal del átomo. Por consiguiente, vale para cualquier estado inicial.

Para transformar las expresiones obtenidas utilizaremos el teorema de sumación que se deduce de la fórmula (146.4), haciendo en ella

$$\hat{f} = d_x/e = \sum_a x_a, \quad \hat{f} = (1/m) \sum_a \hat{p}_{xa}.$$

La conmutación de \hat{f}^+ y \hat{f} (\hat{f}^+ coincide en este caso con \hat{f}) nos da

$$\hat{f}\hat{f}^+ - \hat{f}^+\hat{f} = -i\hbar Z/m,$$

de modo que ⁽¹⁾:

$$\sum_n N_{0n} \equiv \sum_n (2m/e^2\hbar^2)(E_n - E_0)|d_x|_{0n}|^2 = Z. \quad (146.10)$$

Hemos introducido la notación especial N_{0n} para las cantidades a las que afecta el signo de suma; las llamaremos *intensidades de los osciladores* para las correspondientes transiciones.

Introduzcamos un valor medio de la energía I del átomo, valor definido por la fórmula

$$\begin{aligned} \log I &= \sum_n N_{0n} \log(E_n - E_0)/\sum_n N_{0n} \\ &= (1/Z) \sum_n N_{0n} \log(E_n - E_0). \end{aligned} \quad (146.11)$$

Utilizando entonces el teorema de sumación (146.10), la fórmula (146.8) se puede escribir en la forma:

$$\kappa(q_0) = (4\pi Ze^4/mv^2) \log(q_0\hbar v/I).$$

Sumándola con (146.9), obtenemos finalmente:

$$\kappa(q_1) = (4\pi Ze^4/mv^2) \log(q_1\hbar v/I). \quad (146.12)$$

En esta fórmula interviene tan sólo una constante característica del átomo en cuestión ⁽²⁾.

Expresando q_1 en función del ángulo de dispersión ϑ_1 de acuerdo con $q_1 = mv\vartheta_1/\hbar$, obtenemos el frenado eficaz en la dispersión para todos los ángulos $\vartheta \leq \vartheta_1$:

$$\kappa(\vartheta_1) = (4\pi Ze^4/mv^2) \log(mv^2\vartheta_1/I). \quad (146.13)$$

Si $q_1 a_0 \gg 1$ (es decir, $\vartheta_1 \gg v_0/v$), se puede expresar κ en función de la máxima energía cedida al átomo por el electrón incidente. En el párrafo anterior se demostró que para $qa_0 \gg 1$ se produce la ionización del átomo, en la que prácticamente todo el impulso, $\hbar q$, y la energía se ceden a un sólo electrón atómico. Por ello $\hbar q$ y ϵ están ligados entre sí como el impulso y la energía de un electrón, es decir, $\epsilon = \hbar^2 q^2/2m$.

⁽¹⁾ Para esta relación vale la misma observación que se hizo acerca de (146.5).

⁽²⁾ Para el hidrógeno es $I = 0,55 \text{ me}^4/\hbar^2 = 14,9 \text{ eV}$.

Substituyendo en (146.12) $q_1^2 = 2m\epsilon_1/\hbar^2$, obtenemos el frenado eficaz en las colisiones acompañadas de una cesión de energía $\epsilon \ll \epsilon_1$:

$$\kappa(\epsilon_1) = (2\pi Ze^4/mv^2) \log(2m\epsilon_1 v^2/I^2). \quad (146.14)$$

Para los átomos pesados cabe esperar que la precisión será buena si se calcula la constante I mediante el método de Thomas-Fermi. Es fácil establecer cómo dependerán respecto de Z los valores I calculados de esta manera. En el caso cuasiclásico, a las diferencias entre niveles de energía corresponden las frecuencias propias del sistema de partículas. La frecuencia propia media del átomo es del orden de v_0/a_0 ; de aquí podemos deducir que $I \sim \hbar v_0/a_0$. Las velocidades de los electrones atómicos en el modelo de Thomas-Fermi dependen de Z como $Z^{2/3}$, y las dimensiones del átomo, como $Z^{-1/3}$. Encontramos así que I debe ser proporcional a Z ⁽¹⁾:

$$I = \text{constante} \times Z.$$

Para terminar haremos la siguiente observación. Los niveles de energía del espectro discreto de un átomo están ligados fundamentalmente con las posibles excitaciones de un sólo electrón (exterior); ya la excitación de dos electrones implica de ordinario una energía que es suficiente para la ionización del átomo. Por ello, en la suma de las intensidades de los osciladores, las transiciones a estados del espectro discreto representan solamente una fracción del orden de la unidad; en cambio, las transiciones acompañadas de ionización, contribuyen con términos del orden de Z . De aquí se sigue que el papel fundamental en el frenado (por átomos pesados) lo representan las colisiones acompañadas de ionización.

PROBLEMA

Determinar el frenado eficaz total de un electrón por un átomo de hidrógeno ($I = 0,55$ unidades atómicas); para grandes transferencias de energía, se considera como electrón primario el más rápido de los dos electrones que chocan.

Solución. Cuando los electrones primario y secundario tienen después del choque energías comparables, hay que tener en cuenta el efecto de intercambio. Por ello, en el frenado con cesión de energía desde un valor ϵ_1 ($1 \ll \epsilon_1 \ll v^2$) al valor máximo $\epsilon_{\max} = E/2 = v^2/4$ (¡de acuerdo con la definición adoptada de electrón primario!) hay que utilizar la sección eficaz (145.17):

$$\begin{aligned} \kappa(\epsilon_{\max}) - \kappa(\epsilon_1) &= \frac{\pi}{E} \int_{\epsilon_1}^{\frac{1}{2}E} \epsilon \left[\frac{1}{\epsilon^2} + \frac{1}{(E-\epsilon)^2} - \frac{1}{\epsilon(E-\epsilon)} \right] d\epsilon \\ &= \frac{\pi}{E} [\log(E/8\epsilon_1) + 1]. \end{aligned}$$

(1) De los datos experimentales se deduce que la constante es del orden de 10 eV.

Sumando con (146.14), obtenemos ⁽¹⁾:

$$\kappa = \frac{4\pi}{v^2} \log \left[\frac{v^2}{2I} \sqrt{\left(\frac{1}{2}e\right)} \right] = \frac{4\pi}{v^2} \log \frac{v^2}{1 \cdot 3}$$

(en unidades atómicas).

§ 147. Choques inelásticos de partículas pesadas con átomos

La condición de aplicabilidad de la aproximación de Born a las colisiones de partículas pesadas con átomos, expresada en función de la velocidad de la partícula, sigue siendo la misma que en el caso de los electrones: $v \gg v_0$. Esto se sigue desde luego de la condición general (125.2) de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones, $Ua_0/\hbar v \ll 1$, si se observa que la masa de la partícula no aparece en ella en absoluto y que Ua_0/\hbar es una magnitud del orden de la velocidad de los electrones atómicos.

En el sistema de coordenadas en el que el centro de masas del átomo y de la partícula se encuentra en reposo, la sección eficaz viene determinada por la fórmula general (145.3) (en la que por m hay que entender ahora la masa reducida de la partícula y del átomo). Es más conveniente, sin embargo, considerar la colisión en el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo (antes del choque) el átomo dispersor. Para esto partiremos de la fórmula (145.1); en el sistema de coordenadas en el que, antes del choque, el átomo se encuentra en reposo, el argumento de la función — δ que expresa la ley de conservación de la energía tiene la forma:

$$\frac{1}{2}p'^2/M - \frac{1}{2}p^2/M + \frac{1}{2}(p' - p)^2/M_a + E_n - E_0, \quad (147.1)$$

donde M es la masa de la partícula incidente y M_a es la masa del átomo; el tercer término representa la energía cinética de «retroceso» del átomo (energía de la que se pudo prescindir por completo en el choque con un electrón).

En la colisión de una partícula pesada rápida con un átomo, la variación del impulso de la partícula es casi siempre pequeña comparada con su impulso inicial. Si se cumple esta condición, en el argumento de la función — δ cabe prescindir de la energía cedida al átomo, con lo cual volvemos exactamente a la fórmula (145.3), en la que sólo hay que substituir m por la masa M de la partícula incidente (no por la masa reducida de la partícula y del átomo!). Teniendo en cuenta que la transferencia de impulso se supone pequeña frente al impulso inicial, haremos $p \approx p'$; de esta manera, para la sección eficaz referida al sistema de coordenadas en el que, antes del choque, el átomo se encuentra en reposo, obtenemos la fórmula

$$d\sigma_n = (M^2/4\pi^2\hbar^4) | \int \int U e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 d\tau dV |^2 d\Omega. \quad (147.2)$$

⁽¹⁾ En las colisiones de un positrón con un átomo de hidrógeno no existe efecto de intercambio y el frenado total se obtiene, simplemente, substituyendo en (146.14) $\epsilon_{\text{máx}} = E = \frac{1}{2}v^2$ en vez de ϵ_1 :

$$\kappa = (4\pi/v^2) \log(v^2/0.55).$$

Teniendo en cuenta que la carga de la partícula puede ser diferente de la carga del electrón, escribiremos ze^2 en vez de e^2 , donde ze es la carga de la partícula incidente. La fórmula general para la dispersión inelástica, escrita en la forma (145.9):

$$d\sigma_n = 8\pi \left(\frac{ze^2}{\hbar v} \right)^2 \left| \left(\sum_a e^{-iq \cdot r_a} \right)_{0n} \right|^2 \frac{dq}{q^3}, \quad (147.3)$$

no contiene la masa de la partícula. De aquí se sigue que también todas las fórmulas que se obtienen a partir de ella serán aplicables al choque de partículas pesadas, con tal que estas fórmulas se expresen en función de v y q .

Es fácil ver cómo deben modificarse las fórmulas cuando se dan en función del ángulo de dispersión ϑ (ángulo de desviación de la partícula pesada que choca con el átomo). Para ello observemos, ante todo, que el ángulo ϑ es siempre pequeño en la colisión inelástica de una partícula pesada. En efecto, cuando el impulso cedido es grande (comparado con los impulsos de los electrones atómicos), se puede considerar la colisión inelástica con el átomo como una colisión elástica con los electrones libres; pero en el choque de una partícula pesada con una partícula ligera (un electrón) la partícula pesada casi no se desvía. Con otras palabras, la transferencia de impulso de la partícula pesada al átomo es pequeña comparada con el impulso inicial de la partícula (constituye excepción la dispersión elástica para grandes ángulos, dispersión que, sin embargo, es extremadamente poco probable).

De esta manera, en todo el intervalo angular se puede hacer:

$$q = \sqrt{\{(E_n - E_0)/v]^2 + (Mv\vartheta)^2}/\hbar, \quad (147.4)$$

(relación que de hecho se reduce a

$$q\hbar \cong Mv\vartheta \quad (147.5)$$

en todo aquel intervalo, con la única excepción de los ángulos más pequeños). Por otra parte, al considerar el choque de electrones con un átomo, escribíamos (para ángulos pequeños):

$$q = \sqrt{\{(E_n - E_0)/v]^2 + (mv\vartheta)^2}/\hbar.$$

La comparación de ambas expresiones permite concluir que las fórmulas que hemos obtenido para las colisiones de electrones con átomos, fórmulas expresadas en función de la velocidad y de los ángulos de desviación, se traducen en las fórmulas para la colisión de partículas pesadas substituyendo en todas partes (en particular, en el elemento de ángulo sólido $d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta = 2\pi\vartheta d\vartheta$):

$$\vartheta \rightarrow M\vartheta/m \quad (147.6)$$

con precisamente la misma velocidad v de la partícula que incide. Esto significa, cualitativamente, que toda la gráfica de dispersión para ángulos pequeños resulta

contraida (para una velocidad dada) en la razón m/M .

Las reglas obtenidas se aplican también a la dispersión elástica para ángulos pequeños. Efectuando la transformación (147.6) en la fórmula (137.4) con $\vartheta \ll 1$, obtenemos la sección eficaz

$$d\sigma_e = 8\pi(ze^2/Mv^2)^2 [Z - F(Mv\vartheta/\hbar)]^2 d\vartheta/\vartheta^3. \quad (147.7)$$

En cuanto a la dispersión elástica de partículas pesadas para ángulos $\vartheta \sim 1$, ésta se reduce a la dispersión de Rutherford por el núcleo del átomo.

La dispersión inelástica con ionización del átomo requiere un estudio aparte cuando el impulso cedido es grande. En contraposición al caso de la ionización por un electrón, no existen ahora, claro está, efectos de intercambio. Para las partículas pesadas es característico que una gran transferencia de impulso ($qa_0 \gg 1$) no significa en modo alguno una fuerte desviación; el ángulo ϑ sigue siendo siempre pequeño. La sección eficaz de ionización acompañada de emisión de un electrón con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ se obtiene directamente de la fórmula (145.25), que escribiremos en la forma:

$$d\sigma_{in} = 8\pi(ze^2/\hbar v)^2 Z dq/q^3,$$

haciendo $\hbar^2 q^2/2m = \epsilon$ (todo el impulso $\hbar q$ se cede a un sólo electrón atómico). Esto nos dará:

$$d\sigma_e = (2\pi Z z^2 e^4 / mv^2) d\epsilon/\epsilon^2. \quad (147.8)$$

En las colisiones de partículas pesadas con átomos, presentan particular interés las secciones eficaces y los coeficientes de frenado integrales. La sección eficaz total de dispersión inelástica viene determinada por la fórmula anterior (145.26). El frenado eficaz total se obtiene substituyendo en (146.12), en vez de q_1 , el máximo valor posible de transferencia de impulso, q_{\max} . Este último se expresa fácilmente en función de la velocidad de la partícula de la siguiente manera. Dado que $\hbar q_{\max}$ es en todo caso pequeño comparado con el impulso inicial Mv de la partícula, la variación de su energía está ligada con la variación del impulso por la relación $\Delta E = \mathbf{v} \cdot \hbar \mathbf{q}$. Por otra parte, cuando el impulso transferido es grande, toda esta energía se cede esencialmente a un solo electrón atómico, de modo que podemos escribir:

$$\epsilon = \hbar^2 q^2 / 2m = \hbar \mathbf{v} \cdot \mathbf{q} \leq \hbar v q.$$

De aquí se deduce $\hbar q \leq 2mv$, es decir,

$$\hbar q_{\max} = 2mv, \quad \epsilon_{\max} = 2mv^2. \quad (147.9)$$

Observemos que el ángulo de desviación máximo de la partícula en la dispersión inelástica es igual a

$$\vartheta_{\max} = \hbar q_{\max} / Mv = 2m/M.$$

Substituyendo (147.9) en (146.12), obtenemos el frenado eficaz total de una partícula cargada:

$$\kappa = (4\pi Z z^2 e^4 / mv^2) \log(2mv^2/I). \quad (147.10)$$

§ 148. Dispersión por moléculas

La teoría general de la dispersión de partículas cargadas rápidas por moléculas viene dada, en esencia, por las mismas fórmulas que la dispersión por átomos. En algunos casos, este problema se puede reducir a un problema de dispersión por los átomos individuales que constituyen la molécula.

Consideremos las colisiones de electrones rápidos con una molécula acompañadas de la excitación de los niveles de rotación y de vibración, sin que varíe el estado electrónico de la misma. Debido a que la energía de excitación de estos niveles es pequeña, se puede suponer que no varía el valor absoluto del impulso.

Sea U la energía de interacción del electrón incidente con la molécula, promediada respecto de la función de onda electrónica de esta última; U es función de las coordenadas de la partícula incidente y de los núcleos de la molécula. Sean, además, ψ_0 y ψ_n las funciones de onda inicial y final del movimiento nuclear (vibratorio y de rotación). Tenemos entonces, de manera por completo análoga a la fórmula (145.3):

$$d\sigma_n = (m^2/4\pi^2\hbar^4) \left| \int \int U e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_n^* \psi_0 d\tau dV \right|^2 d\tau \quad (148.1)$$

$d\tau$ es aquí el elemento del espacio de configuraciones de los núcleos y m es la masa del electrón. Esta fórmula se aplica tanto a la dispersión inelástica como a la elástica ($n = 0$).

Si todos los átomos de la molécula son suficientemente pesados, la mayor parte de los electrones dispersados pertenecen a las capas internas de los átomos. Por otro lado, el movimiento de los electrones interiores varía poco al unirse los átomos en la molécula (no cabe decir lo mismo, en general, acerca de los electrones exteriores). Por ello el «campo dispersor» U se puede escribir, con precisión suficiente, en forma de suma, $U = \sum U_a$, donde U_a es la energía de interacción de la partícula incidente con el a -ésimo átomo (promediada respecto de su estado electrónico); U_a es función de las coordenadas relativas de la partícula y del a -ésimo núcleo.

Substituyendo en (148.1)

$$U = \sum_a U_a \equiv \sum_a U_a e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a},$$

(\mathbf{R}_a son los vectores posición de los núcleos), podemos representar la sección eficaz en la forma:

$$d\sigma_n = \left| \sum_a f_a(\mathbf{q}) (e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a})_{0n} \right|^2 d\omega, \quad (148.2)$$

donde el elemento de matriz de la expresión entre paréntesis se forma mediante las funciones de onda nucleares ψ_0 , ψ_n y las cantidades $f_a(\mathbf{q})$ vienen determinadas por la fórmula

$$f_a(\mathbf{q}) = (-m/2\pi\hbar^2) \int U_a e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)} dV. \quad (148.3)$$

Estas últimas poseen un sentido físico sencillo: representan las amplitudes de dispersión por los átomos individuales, ya que

$$d\sigma_{a,e} = |f_a(\mathbf{q})|^2 d\omega \quad (148.4)$$

es la sección eficaz de dispersión elástica de un átomo individual (libre). La fórmula obtenida resuelve en principio la cuestión planteada.

Consideremos ahora la dispersión de los neutrones por moléculas que no poseen momento magnético (¹). Los electrones prácticamente no dispersan a los neutrones, de modo que toda la dispersión se debe, de hecho, a los núcleos. Supondremos que la dispersión es débil, en el sentido de que la amplitud de la onda dispersada por uno de los núcleos de la molécula es ya pequeña en los puntos en que se encuentran los demás núcleos; esta condición equivale a exigir que las amplitudes de dispersión por los núcleos individuales sean pequeñas comparadas con las distancias interatómicas. Cuando se cumple esta condición, la amplitud de dispersión por la molécula viene determinada por la suma de las amplitudes de dispersión por los diferentes núcleos.

Al choque de un neutrón con un núcleo no es aplicable, en general, la teoría de perturbaciones; aunque el radio de acción de las fuerzas nucleares es pequeño, dentro de los límites de este radio las fuerzas son muy grandes. Por consiguiente, la teoría de perturbaciones es también inaplicable en general a la dispersión de los neutrones por moléculas. Sin embargo, en el caso de neutrones lentos, se puede aplicar al problema de la dispersión por un sistema de núcleos (por la molécula) una particular teoría formal de perturbaciones que reduce este problema al de determinar la amplitud de dispersión del neutrón por núcleos libres (E. FERMI, 1936).

El fundamento físico de este método consiste en que la amplitud de dispersión de un neutrón lento (longitud de onda del neutrón grande comparada con las dimensiones del núcleo) por un núcleo libre es una cierta cantidad constante que no depende de la velocidad. Sea f_a la amplitud de dispersión por el a -ésimo núcleo; $|f_a|^2 d\omega$ es la sección eficaz diferencial de dispersión elástica del neutrón por un núcleo libre (en el sistema del centro de masas de ambos).

(¹) En el caso contrario se tiene, además, un efecto de dispersión específico que se debe a la interacción de los momentos magnéticos del neutrón y de la molécula.

La amplitud constante se puede obtener de manera formal a partir de la teoría de perturbaciones si se representa la interacción del neutrón con el núcleo por una energía potencial « puntual »

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2}{\mu} f \delta(\mathbf{r}), \quad (148.5)$$

donde $\mu = A/(A+1)$ es la masa reducida del neutrón y el núcleo de peso atómico A ; al substituir esta expresión en la fórmula de Born (125.4), la función δ reduce la integral a una cantidad constante, independiente de \mathbf{q} ⁽¹⁾. Subrayemos que la posibilidad de introducir el « cuasipotencial » (148.5) está ligada precisamente con el carácter constante de f . En el caso general de una energía arbitraria del neutrón, la amplitud de dispersión depende de cada uno de los impulsos \mathbf{p} y \mathbf{p}' por separado, y no tan sólo de su diferencia \mathbf{q} ; en cambio, la amplitud calculada en la aproximación de Born puede depender tan sólo de \mathbf{q} .

Si el núcleo dispersor efectúa un movimiento dado (por ejemplo, vibraciones en una molécula), al promediar respecto de este movimiento la interacción (148.5) « se difumina » en un dominio cuyas dimensiones, en general, son grandes comparadas con la amplitud de dispersión f . Para esta interacción « difuminada » se cumple la condición (125.1) de aplicabilidad de la aproximación de Born.

Así, pues, describiremos la interacción del neutrón con la molécula por una energía potencial

$$U(\mathbf{r}) = -2\pi\hbar^2 \sum_a \frac{1}{\mu_a} f_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a), \quad (148.6)$$

donde la suma se extiende a todos los núcleos que la constituyen; \mathbf{R}_a son sus vectores posición; \mathbf{r} es el vector posición del neutrón. Substituyendo esta expresión en la fórmula (143.3) (con μ_M en vez de m , donde μ_M es la masa reducida de la molécula y del neutrón), obtenemos la siguiente fórmula para la sección eficaz de dispersión del neutrón por la molécula en el sistema del centro de masas:

$$d\sigma_n = \mu_M^2 \frac{p'}{p} \left| \sum_a \frac{1}{\mu_a} f_a (e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a})_{0n} \right|^2 d\omega; \quad (148.7)$$

los elementos de matriz se toman con relación a las funciones de onda del movimiento

(1) Aunque el potencial (148.5) da el valor correcto de la amplitud de dispersión en la aplicación formal de la teoría de perturbaciones, esto no significa, en absoluto, que la teoría de perturbaciones sea efectivamente aplicable a este campo. Por el contrario, para un pozo de potencial de profundidad U_0 que tiende a infinito de tal manera que $U_0 q^3 = \text{const}$ (a es el radio del pozo, que tiende a cero), las condiciones (125.1-2) no se cumplen, evidentemente.

de los núcleos, y los impulsos p y p' están ligados entre sí por la ley de conservación de la energía

$$(p^2 - p'^2)/2\mu_M = E_n - E_0.$$

La fórmula (148.7) determina la dispersión de los neutrones por la molécula teniendo en cuenta la influencia del movimiento propio de los núcleos en aquella y los efectos de interferencia entre las dispersiones por los diferentes núcleos en función de las amplitudes de dispersión (supuestas conocidas) de los neutrones por los núcleos libres (¹).

Si los núcleos poseen un spin diferente de cero, en las fórmulas obtenidas debe tenerse todavía en cuenta la circunstancia de que las amplitudes de dispersión f_a dependen del spin total del núcleo dispersor y del neutrón. Esta corrección se puede efectuar de la siguiente manera.

El spin total del núcleo y del neutrón puede tomar dos valores: $j_a = i_a \pm \frac{1}{2}$; los valores correspondientes de la amplitud de dispersión los designaremos por f_a^+ y f_a^- . Construyamos el operador de spin cuyos valores propios, para valores determinados del spin total $j_a = i_a \pm \frac{1}{2}$, sean iguales a f_a^+ y f_a^- , respectivamente. Este operador es

$$\hat{f}_a = a_a + b_a \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}}_a, \quad (148.8)$$

donde $\hat{\mathbf{i}}_a$ y $\hat{\mathbf{s}}$ son los operadores de spin de los núcleos y del neutrón y los coeficientes a_a y b_a vienen dados por las fórmulas:

$$\begin{aligned} a_a &= \frac{1}{2i_a + 1} \left[(i_a + 1)f_a^+ + i_a f_a^- \right], \\ b_a &= \frac{2}{2i_a + 1} (f_a^+ - f_a^-). \end{aligned} \quad (148.9)$$

Es fácil comprobarlo observando que, para un valor dado de j , el valor propio del operador $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{i}}$ es

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{i} = \frac{1}{2}[j(j+1) - i(i+1) - \frac{3}{4}].$$

Los operadores (148.8) deben substituirse en la fórmula (148.7) en vez de f_a , formando los elementos de matriz que se deducen de ellos y correspondientes a la transición considerada. Si, como suele ocurrir, el haz incidente de neutrones no está polarizado (o si, en el blanco irradiado, los núcleos poseen spins con diferentes orientaciones), la sección eficaz de dispersión debe promediarse de acuerdo con ello (véanse los problemas).

(¹) Hay que subrayar que sería inadmisible, claro está, utilizar la interacción (148.6) para hallar las aproximaciones siguientes de la teoría de perturbaciones.

PROBLEMAS

1. Promediar la fórmula (148.7) suponiendo que la dirección de los spins de los neutrones y de los núcleos están distribuidas por completo al azar. Todos los núcleos en la molécula son diferentes.

Solución. Los promedios respecto de las direcciones de los spins de los neutrones y de los núcleos son independientes y cada uno de ellos da el valor cero como resultado del promedio; por ello $\langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{i}_a \rangle = 0$. Si la molécula no contiene átomos iguales, no existe interacción de intercambio entre los spins nucleares y, en virtud de la anulación de su interacción directa, las direcciones de los spins de los diferentes núcleos de la molécula pueden considerarse independientes; por consiguiente, al efectuar el promedio se anulan también los productos de la forma $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{i}_1)(\mathbf{s} \cdot \mathbf{i}_2)$. En cambio, para los cuadrados $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{i})^2$ tenemos:

$$\langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{i} \rangle^2 = \frac{1}{3} s^2 i^2 = \frac{1}{3} s(s+1)i(i+1) = \frac{1}{4} i(i+1).$$

Como resultado se obtiene la siguiente expresión para la sección eficaz promedia:

$$\begin{aligned} d\sigma_n = \mu_M^2 \frac{p'}{p} & \left[\left| \sum_a \frac{1}{\mu_a} a_a (e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a})_{0n} \right|^2 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \sum_a \frac{i_a(i_a+1)}{\mu_a^2} b_a^2 |(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_a})_{0n}|^2 \right] d\omega. \end{aligned}$$

2. Aplicar la fórmula (148.7) a la dispersión de neutrones lentos por el para- y el ortohidrógeno (J. SCHWINGER, E. TELLER, 1937).

Solución. Antes de formar los elementos de matriz de los operadores de spin, la expresión (148.7) para la dispersión por la molécula H_2 tiene la forma:

$$\begin{aligned} d\sigma_n = \frac{16}{9} \frac{p'}{p} & [a[(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} + (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n}] + \\ & + b \hat{\mathbf{s}} \cdot [\hat{\mathbf{i}}_1(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} + \hat{\mathbf{i}}_2(e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n}]]^2 d\omega, \\ a = \frac{1}{4}(3f^+ + f^-), \quad b = f^+ - f^-, \end{aligned} \quad (1)$$

($\pm \mathbf{r}/2$ son los vectores posición de los dos núcleos de la molécula respecto de su centro de masas).

Los estados de rotación y vibración de la molécula se determinan por los números cuánticos K , M_K , v (que hay que incluir en el significado de n en (1)). En el estado electrónico fundamental de la molécula H_2 , los valores K pares son sólo posibles para un spin nuclear $I = 0$ (parahidrógeno), y los valores K impares, para $I = 1$ (ortohidrógeno) (véase § 86). Por ello hay que distinguir dos casos: 1) transiciones entre estados de rotación con valores de K de igual paridad, sólo posibles sin variación de I (transiciones orto-ortho y para-para), 2) transiciones entre estados con valores de K de distinta paridad, sólo posibles con variación de I (transiciones orto-para y para-ortho).

En el primer caso tenemos:

$$\begin{aligned} (e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} &= (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} \\ &= (\cos \frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})_{0n}; \end{aligned}$$

(hay que recordar que la función de onda de rotación queda multiplicada por $(-1)^K$ al cambiar

de signo r). El operador de spin en (1) se transforma entonces en $2a + b\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{I}}$, donde $\hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{i}}_1 + \hat{\mathbf{i}}_2$. Este operador es diagonal respecto de I por lo dicho antes. El cuadrado $(2a + b\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{I}})^2$ se promedia como en el problema 1 y da:

$$4a^2 + \frac{1}{4}b^2 I(I+1).$$

El resultado que se obtiene es

$$d\sigma_n = \frac{4}{9} \frac{p'}{p} |(\cos \frac{1}{2}\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})_{0n}|^2 [(3f^+ + f^-)^2 + I(I+1)(f^+ - f^-)^2] do. \quad (2)$$

En el segundo caso

$$\begin{aligned} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} &= -(e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2})_{0n} \\ &= i(\sin \frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})_{0n}, \end{aligned}$$

y el operador de spin en (1) se reduce a $\hat{\mathbf{s}} \cdot (\hat{\mathbf{i}}_1 - \hat{\mathbf{i}}_2)$; este operador posee únicamente elementos de matriz no diagonales respecto de I . El cuadrado del módulo de estos elementos, sumado respecto de todos los valores posibles de la proyección del spin total I' en el estado final, se calcula como valor medio (elemento diagonal) del cuadrado $[\mathbf{s} \cdot (\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)]^2$ (véase la nota de la pág. 621) y es igual a

$$\begin{aligned} [\mathbf{s} \cdot (\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)]^2 &= \frac{1}{3} \cdot \frac{3}{4} \overline{(\mathbf{i}_1 - \mathbf{i}_2)^2} \\ &= \frac{1}{4} (2\mathbf{i}_1^2 + 2\mathbf{i}_2^2 - \mathbf{i}^2) \\ &= \frac{1}{4} [3 - I(I+1)]. \end{aligned}$$

Como resultado obtenemos:

$$d\sigma_n = (1)(3) \frac{4}{9} \frac{p'}{p} |(\sin \frac{1}{2}\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})_{0n}|^2 (f^+ - f^-) do, \quad (3)$$

donde el coeficiente (1) se refiere a las transiciones orto-para, y el coeficiente (3), a las transiciones para-orto.

Si los neutrones son tan lentos que su longitud de onda es también grande comparada con las dimensiones de la molécula, en los elementos de matriz que aparecen en (2) y en (3) se puede hacer $\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2) = 1$, $\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}/2) = 0$, como resultado de lo cual todos ellos se anulan salvo el elemento diagonal 00 en (2); es natural que, en estas condiciones, sea posible sólo la dispersión elástica. La sección eficaz de dispersión elástica es en este caso:

$$d\sigma_e = \frac{4}{9} [(3f^+ + f^-)^2 + I(I+1)(f^+ - f^-)^2] do.$$

3. Determinar la sección eficaz de dispersión de los neutrones por un protón ligado que se considera como un oscilador espacial isótropo de frecuencia ω (E. FERMI, 1936).

Solución. Considerando el protón como un punto que vibra en torno de un punto fijo del espacio, debemos hacer en la fórmula (148.7), en virtud del razonamiento que condujo a ella, $\mu_M = M$ y $\mu_a = M/2$ (M es la masa del protón). Entonces

$$d\sigma_n = \frac{p'}{p} \frac{\sigma_0}{\pi} \sum | \int e^{-iq \cdot r} \psi_{000}(\mathbf{r}) \psi_{n_1 n_2 n_3}(\mathbf{r}) dV |^2 do,$$

donde $\sigma_0 = 4\pi|f|^2$ es la sección eficaz de dispersión por un protón libre y $\psi_{n_1 n_2 n_3}$ las funciones propias del oscilador espacial que corresponden a los niveles de energía $E_n = \hbar\omega(n+3/2)$; la suma se extiende a todos los valores de n_1, n_2, n_3 con valor dado de la suma $n_1 + n_2 + n_3 = n$. Las funciones $\psi_{n_1 n_2 n_3}$ representan productos de funciones de onda de tres osciladores lineales (véase problema 4, § 33). La integral que necesitamos se descompone, por consiguiente, en producto de tres integrales de la forma:

$$\frac{\alpha}{\sqrt{(2^n n! \pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iq_x x} e^{-\alpha^2 x^2/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_{n_1}(\alpha x) dx$$

($\alpha = \sqrt{M\omega}/\hbar$), que se calculan substituyendo $H_{n_1}(x)$ por la expresión (a, 4) e integrando por partes n_1 veces. Como resultado se obtiene:

$$d\sigma_n = \frac{1}{\pi} \frac{v'}{v} \frac{\sigma_0}{2^n \alpha^{2n}} \sum \frac{q_x^{2n_1} q_y^{2n_2} q_z^{2n_3}}{n_1! n_2! n_3!} e^{-q^2/2\alpha^2} do.$$

La suma se calcula mediante la fórmula del binomio y se encuentra finalmente:

$$d\sigma_n = \frac{\sigma_0}{\pi n!} \sqrt{\frac{E'}{E}} \left(\frac{q^2}{2\alpha^2} \right)^n e^{-q^2/2\alpha^2} do.$$

En particular, la sección eficaz de dispersión elástica ($n = 0, E = E'$) es:

$$d\sigma_e = \frac{\sigma_0}{\pi} e^{-q^2/2\alpha^2} do, \quad \sigma_e = \sigma_0 \frac{\hbar\omega}{E} (1 - e^{-4E/\hbar\omega});$$

Cuando $E/\hbar\omega \rightarrow 0$, se tiene $\sigma_e \rightarrow 4\sigma_0$.

APÉNDICES MATEMÁTICOS

§ a. Polinomios de Hermite

La ecuación

$$y'' - 2xy' + 2ny = 0 \quad (\text{a.1})$$

pertenece a un tipo de ecuaciones que se pueden resolver mediante el llamado *método de Laplace*.

El método de Laplace ⁽¹⁾ es aplicable en general a las ecuaciones lineales de la forma

$$\sum_{m=0}^n (a_m + b_m x) \frac{d^m y}{dx^m} = 0,$$

cuyos coeficientes son de grado no superior al primero en x y consiste en lo que sigue. Construyamos los polinomios

$$P(t) = \sum_{m=0}^n a_m t^m, \quad Q(t) = \sum_{m=0}^n b_m t^m,$$

y, a partir de ellos, la función

$$Z(t) = (1/Q)e^{\int (P/Q) dt},$$

definida salvo un factor constante. La solución de la ecuación considerada puede entonces expresarse en la forma de una integral compleja

$$y = \int_C Z(t) e^{xt} dt,$$

en la que el camino de integración C se elige de manera que la integral sea finita y distinta de cero y que la función

$$V = e^{xt} Q Z$$

⁽¹⁾ Véase, por ejemplo, E. GOURSAT, *Cours d'Analyse Mathématique*, vol. II; V. I. SMIRNOV, *Course of Higher Mathematics*, vol. III, part. 2., Pergamon, Oxford, 1964.

vuelva a su valor inicial cuando t describe C por completo (el contorno C puede ser cerrado o abierto). En el caso de la ecuación (a, 1) tenemos:

$$P = t^2 + 2n, \quad Q = -2t, \quad Z = -\frac{1}{2t^{n+1}}e^{-t^2/4}, \quad V = \frac{1}{t^n}e^{xt-t^2/4},$$

de modo que su solución es de la forma:

$$y = \int e^{xt-t^2/4} dt/t^{n+1}. \quad (\text{a.2})$$

Para las aplicaciones físicas basta limitarse a considerar los valores $n > -\frac{1}{2}$. Para tales valores de n cabe elegir como camino de integración los contornos C_1 o C_2 (fig. 50), que satisfacen las condiciones necesarias, ya que en sus extremos ($t = +\infty$ o $t = -\infty$) la función V se anula (¹).

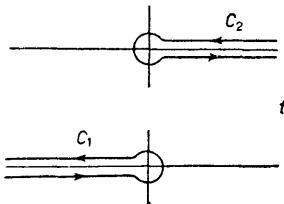


FIG. 50

Veamos para qué valores del parámetro n la ecuación (a, 1) tiene soluciones que son finitas para todos los valores finitos de x y que para $x \rightarrow \pm \infty$ tienden a infinito no más rápidamente que una potencia finita de x . Consideremos primero valores enteros de n . Las integrales (a, 2) a lo largo de C_1 y C_2 proporcionan dos soluciones independientes de la ecuación (a, 1). Transformemos la integral a lo largo de C_1 introduciendo la variable u mediante $t = 2(x - u)$. Prescindiendo de un factor constante, encontramos:

$$y = e^{x^2} \int_{C'_1} e^{-u^2} du/(u-x)^{n+1}, \quad (\text{a.3})$$

donde la integración se efectúa a lo largo del contorno C'_1 en el plano de la variable compleja u y representado en la fig. 51.

(¹) Estos caminos no valen para valores enteros negativos de n , dado que para tales valores se anula idénticamente la integral (a, 2) a lo largo de los mismos.

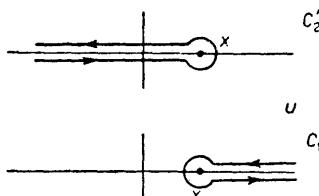


FIG. 51

Cuando $x \rightarrow +\infty$ todo el camino de integración se desplaza hacia el infinito y la integral de la fórmula (a, 3) tiende a cero como e^{-x^2} . Pero para $x \rightarrow -\infty$ dicho camino se extiende a lo largo de todo el eje real y la integral (a, 3) no tiende a cero exponencialmente, de modo que la función $y(x)$ tiende a infinito esencialmente como e^{x^2} . Análogamente es fácil comprobar que la integral (a, 2) a lo largo de C_2' diverge exponencialmente cuando $x \rightarrow +\infty$.

Para valores enteros positivos de n , en cambio (incluido el valor cero), las integrales a lo largo de las secciones rectilíneas del camino de integración se reducen entre sí y ambas integrales (a, 3) — a lo largo de C_1' y de C_2' — se reducen a una integral a lo largo de un camino cerrado en torno del punto $u = x$. Obtenemos así la solución

$$y(x) = e^{x^2} \oint e^{-u^2} du / (u-x)^{n+1},$$

que satisface las condiciones impuestas. Según la conocida fórmula de Cauchy que da las derivadas de una función analítica

$$f^{(n)}(x) = \frac{n!}{2\pi i} \oint \frac{f(t)}{(t-x)^{n+1}} dt,$$

aquella solución coincide, salvo un factor constante, con uno de los llamados polinomios de Hermite

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}. \quad (\text{a.4})$$

En forma explícita, el polinomio H_n , ordenado según las potencias decrecientes de x , se escribe:

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2x)^{n-4} - \dots \quad (\text{a.5})$$

Contiene sólo potencias de x de la misma paridad que n . He aquí los primeros

polinomios de Hermite:

$$H_0 = 1, \quad H_1 = 2x, \quad H_2 = 4x^2 - 2, \quad H_3 = 8x^3 - 12x, \quad H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12. \quad (\text{a.6})$$

Para calcular la integral de normalización, substituyamos $e^{-x^2}H_n$ por la expresión que resulta de (a, 4) e, integrando n veces por partes, obtendremos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n^2(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} (-1)^n H_n(x) \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \frac{d^n}{dx^n} H_n dx. \end{aligned}$$

Pero $\frac{d^n H_n}{dx^n}$ es una constante, igual a $2^n \cdot n!$; por consiguiente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n^2(x) dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \quad (\text{a.7})$$

§ b. La función de Airy

También la ecuación

$$y'' - xy = 0 \quad (\text{b.1})$$

pertenece al tipo de Laplace. Siguiendo el método general, introduzcamos las funciones

$$P = t^2, \quad Q = -1, \quad Z = -e^{-t^3/3}, \quad V = e^{xt-t^3/3},$$

de modo que la solución puede representarse en la forma

$$y(x) = \text{constante} \times \int_C e^{xt-t^3/3} dt. \quad (\text{b.2})$$

donde el camino de integración C debe elegirse de manera que en sus dos extremos se anule la función V . Para ello estos extremos tienen que ir al infinito en dominios del plano complejo t en los que $\operatorname{Re}(t^3) > 0$ (estos dominios aparecen rayados en la fig. 52).

Obtenemos una solución finita para todo x eligiendo el camino C conforme se representa en la figura. Este camino puede desplazarse de manera arbitraria con la única condición que sus extremos vayan a infinito en los dos mismos sectores

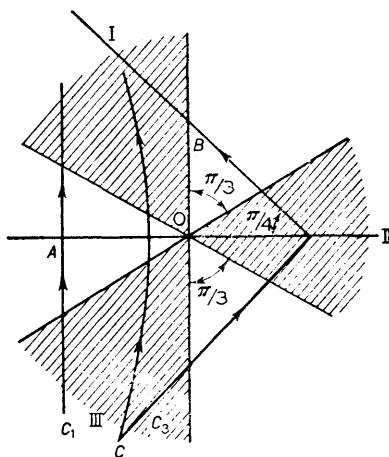


FIG. 52

rayados (I y III en la fig. 52). Obsérvese que si se elige un camino que se encuentre, por ejemplo, en los sectores III y II, obtendríamos una solución que tiende a infinito cuando $x \rightarrow \infty$.

Desplazando el camino C de modo que coincida con el eje imaginario, obtenemos la función (b, 2) en la forma (hacemos la substitución $t = iu$):

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos(ux + \frac{1}{3}u^3) du. \quad (\text{b.3})$$

La constante const en (b, 2) la hemos igualado a $-i2^{1/2}/\pi$ y la función así definida se ha representado por $\Phi(x)$; se llama función de Airy⁽¹⁾.

La expresión asintótica de $\Phi(x)$ para grandes valores de x puede obtenerse calculando la integral (b, 2) por el «método del puerto». Para $x > 0$ el exponente del integrando presenta un extremo en $t = \pm \sqrt[3]{x}$ y la dirección de «máxima pendiente» es paralela al eje imaginario. De acuerdo con esto, para obtener la expresión asintótica correspondiente a grandes valores positivos de x , desarrollemos el exponente en potencias de $t \rightarrow \sqrt[3]{x}$ e integremos a lo largo de la recta C_1 (fig. 52), paralela al eje imaginario (distancia $OA = \sqrt[3]{x}$). Haciendo la substitución $t = -\sqrt[3]{x} + iu$, obtenemos:

⁽¹⁾ Hemos adoptado la definición propuesta por V. A. FOK; véase el apéndice a su libro *Difraktsia radiovoln vokrug zemnoi poverkhnosti / Difracción de las ondas de radio en torno de la superficie terrestre*, Izd-vo AN SSSR, 1946, que contiene una colección de fórmulas y tablas numéricas (la función $\Phi(x)$ es una de las dos funciones introducidas por FOK, que la llama $v(x)$).

$$\Phi(x) \approx -\frac{i}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(2/3)x^{3/2}-u^2\sqrt{x}} du,$$

de donde

$$\Phi(x) \approx \frac{1}{2}x^{-1/4}e^{-(2/3)x^{3/2}}. \quad (\text{b.4})$$

Así, pues, para grandes valores positivos de x la función $\Phi(x)$ decrece exponencialmente.

Para hallar la expresión asintótica que corresponde a grandes valores negativos de x , observemos que cuando es $x < 0$ el exponente presenta un extremo en

$$\begin{aligned} t &= i\sqrt{|x|} \\ t &= -i\sqrt{|x|}, \end{aligned}$$

y la dirección de «máxima pendiente» en estos puntos coincide con la de rectas que forman ángulos $-\frac{\pi}{4}$ y $\frac{\pi}{4}$ con el eje real, respectivamente. Eligiendo como camino de integración la quebrada C_3 (distancia $OB = \sqrt{|x|}$), obtenemos después de sencillas transformaciones

$$\Phi(x) = |x|^{-1/4} \operatorname{sen}\left(\frac{2}{3}|x|^{3/2} + \frac{1}{4}\pi\right). \quad (\text{b.5})$$

Resulta así que en la región donde x es negativa y grande en valor absoluto, la función $\Phi(x)$ tiene carácter oscilante. Señalaremos que el primer (y mayor) máximo de la función $\Phi(x)$ es $\Phi(-1,02) = 0,95$.

La función de Airy puede expresarse mediante funciones de Bessel de orden $\frac{1}{3}$. Es fácil comprobar que la ecuación (b, 1) tiene la solución

$$\sqrt{x}Z_{1/3}\left(\frac{2}{3}x^{3/2}\right),$$

donde $Z_{1/3}(x)$ es una solución cualquiera de la ecuación de Bessel de orden $\frac{1}{3}$. La solución que coincide con (b, 3) es:

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \frac{1}{3}\sqrt{(\pi x)}\{I_{-1/3}(\frac{2}{3}x^{3/2}) - I_{1/3}(\frac{2}{3}x^{3/2})\} \text{ para } x > 0, \\ \Phi(x) &= \frac{1}{3}\sqrt{(\pi|x|)}\{J_{-1/3}(\frac{2}{3}|x|^{3/2}) + J_{1/3}(\frac{2}{3}|x|^{3/2})\} \text{ para } x < 0, \end{aligned} \quad (\text{b.6})$$

donde $I_n(x) = i^{-n}J_n(ix)$. La manera más fácil de obtener el coeficiente que aquí aparece consiste en comparar la expresión asintótica (b, 5) con la conocida expresión asintótica de las funciones de Bessel

$$J_n(x) \approx \sqrt{(2/\pi x)} \operatorname{sen}(x - \frac{1}{2}n\pi + \frac{1}{4}\pi).$$

§ c. Polinomios de Legendre

Los *polinomios de Legendre* $P_n(\cos \theta)$ se definen por la fórmula

$$P_n(\cos \theta) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{(d \cos \theta)^n} (\cos^2 \theta - 1)^n, \quad (c.1)$$

o en forma explícita:

$$P_n(\cos \theta) = \frac{(2n)!}{2^n (n!)^2} \left[\cos^n \theta - \frac{n(n-1)}{2(2n-1)} \cos^{n-2} \theta + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4 \cdot (2n-1)(2n-3)} \cos^{n-4} \theta - \dots \right]. \quad (c.2)$$

Dichos polinomios satisfacen la ecuación diferencial lineal

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n}{d\theta} \right) + n(n+1)P_n = 0. \quad (c.3)$$

Los *polinomios asociados de Legendre* se definen mediante la fórmula

$$\begin{aligned} P_n^m(\cos \theta) &= \sin^m \theta \frac{d^m P_n(\cos \theta)}{(d \cos \theta)^m} \\ &= \frac{1}{2^n n!} \sin^m \theta \frac{d^{m+n}}{(d \cos \theta)^{m+n}} (\cos^2 \theta - 1)^n, \end{aligned} \quad (c.4)$$

($m = 0, 1, \dots, n$). A esta definición equivale la expresión

$$P_n^m(\cos \theta) = (-1)^m \frac{(n+m)!}{(n-m)! 2^n n!} \sin^{-m} \theta \frac{d^{n-m}}{(d \cos \theta)^{n-m}} (\cos^2 \theta - 1)^n, \quad (c.5)$$

o en forma explícita

$$\begin{aligned} P_n^m(\cos \theta) &= \frac{(2n)!}{2^n n! (n-m)!} \sin^m \theta \left\{ \cos^{n-m} \theta - \frac{(n-m)(n-m-1)}{2(2n-1)} \cos^{n-m-2} \theta + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(n-m)(n-m-1)(n-m-2)(n-m-3)}{2 \cdot 4 \cdot (2n-1)(2n-3)} \cos^{n-m-4} \theta - \dots \right\}. \end{aligned} \quad (c.6)$$

Los polinomios asociados de Legendre satisfacen la ecuación

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] P_n^m = 0. \quad (c.7)$$

Para los polinomios de Legendre vale el siguiente « teorema de adición »⁽¹⁾. Sea γ el ángulo entre dos direcciones definidas por los ángulos esféricos θ, ϕ y θ', ϕ' .

$$\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi').$$

Entonces

$$P_n(\cos \gamma) = P_n(\cos \theta)P_n(\cos \theta') +$$

$$+ \sum_{m=1}^n 2 \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos \theta) P_n^m(\cos \theta') \cos m(\phi - \phi'). \quad (\text{c.8})$$

Para calcular la integral de normalización de los polinomios de Legendre

$$\int_0^\pi [P_n(\cos \theta)]^2 \sin \theta d\theta = \int_{-1}^1 [P_n(\mu)]^2 d\mu, \quad (\mu = \cos \theta)$$

substituyamos la expresión (c, 1) e integremos por partes n veces:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 [P_n(\mu)]^2 d\mu &= \frac{1}{2^{2n}(n!)^2} \int_{-1}^1 \frac{d^n}{d\mu^n} (\mu^2 - 1)^n \frac{d^n}{d\mu^n} (\mu^2 - 1)^n d\mu \\ &= \frac{(-1)^n}{2^{2n}(n!)^2} \int_{-1}^1 (\mu^2 - 1)^n \frac{d^{2n}}{d\mu^{2n}} (\mu^2 - 1)^n d\mu \\ &= \frac{(2n)!}{2^{2n}(n!)^2} \int_{-1}^1 (1 - \mu^2)^n d\mu \\ &= 2 \frac{(2n)!}{(n!)^2} \int_0^1 u^n (1 - u)^n du \end{aligned}$$

$(u = (1 - \mu)/2)$, de donde

$$\int_{-1}^1 [P_n(\mu)]^2 d\mu = 2/(2n+1). \quad (\text{c.9})$$

⁽¹⁾ En la literatura matemática existen muchas exposiciones buenas de la teoría de las funciones esféricas. Como referencia, presentamos aquí sólo algunas relaciones fundamentales, sin ocuparnos, en absoluto, de exponer sistemáticamente la teoría de estas funciones.

De manera análoga es fácil comprobar que las funciones $P_n(\mu)$ con valores de n diferentes son ortogonales entre sí:

$$\int_{-1}^1 P_n(\mu)P_m(\mu) d\mu = 0 \quad (n \neq m). \quad (\text{c.10})$$

El cálculo de la integral de normalización para los polinomios asociados de Legendre se efectúa fácilmente de manera análoga escribiendo $[P_n^m(\mu)]^2$ en forma de producto de las expresiones (c, 4) y (c, 5) e integrando $n - m$ veces por partes; como resultado se obtiene:

$$\int_{-1}^1 [P_n^m(\mu)]^2 d\mu = \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!}. \quad (\text{c.11})$$

Es fácil también ver que las funciones P_n^m con valores de n diferentes (e igual valor de m) son ortogonales entre sí:

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\mu)P_k^m(\mu) d\mu = 0 \quad (n \neq k). \quad (\text{c.12})$$

El cálculo de integrales de productos de tres polinomios de Legendre se discute en el § 107.

Finalmente, como referencia, damos a continuación las expresiones de los primeros armónicos esféricos Y_{lm} :

$$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi};$$

$$Y_{10} = i\sqrt{(3/4\pi)}\cos\theta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp i\sqrt{(3/8\pi)}\sin\theta \cdot e^{\pm i\phi};$$

$$Y_{20} = \sqrt{(5/16\pi)}(1 - 3\cos^2\theta),$$

$$Y_{2,\pm 1} = \pm \sqrt{(15/8\pi)}\cos\theta\sin\theta \cdot e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{2,\pm 2} = -\sqrt{(15/32\pi)}\sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\phi};$$

$$Y_{30} = -i\sqrt{(7/16\pi)}\cos\theta(5\cos^2\theta - 3),$$

$$Y_{3,\pm 1} = \pm i\sqrt{(21/64\pi)}\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{3,\pm 2} = -i\sqrt{(105/32\pi)}\cos\theta\sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\phi},$$

$$Y_{3,\pm 3} = \pm i\sqrt{(35/64\pi)}\sin^3\theta \cdot e^{\pm 3i\phi}.$$

§ d. La función hipergeométrica confluente

La función hipergeométrica confluente se define por la serie

$$F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots, \quad (\text{d.1})$$

que converge para cualquier valor finito de z ; el parámetro α es arbitrario, y se supone que el parámetro γ no es ni cero ni un número entero negativo. Si α es un número entero negativo (o nulo), la función $F(\alpha, \gamma, z)$ se reduce a un polinomio de grado $|\alpha|$.

La función $F(\alpha, \gamma, z)$ satisface la ecuación diferencial

$$zu'' + (\gamma - z)u' - \alpha u = 0, \quad (\text{d.2})$$

como es fácil ver por comprobación directa (1). La sustitución $u = z^{1-\gamma}u_1$ transforma esta ecuación en una ecuación del mismo tipo:

$$zu_1'' + (2 - \gamma - z)u_1' - (\alpha - \gamma + 1)u_1 = 0. \quad (\text{d.3})$$

De aquí resulta que para γ no entero la ecuación (d. 2) tiene también la integral particular $z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$, linealmente independiente de (d. 1) de modo que la solución general de la ecuación (d. 2) tiene la forma:

$$u = c_1 F(\alpha, \gamma, z) + c_2 z^{1-\gamma} F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z). \quad (\text{d.4})$$

El segundo término, a diferencia del primero, presenta una singularidad en $z = 0$.

La ecuación (d. 2) pertenece al tipo de Laplace y sus soluciones pueden escribirse en forma de integrales de contorno. Siguiendo el método general, introduzcamos las funciones

$$P(t) = \gamma t - \alpha, \quad Q(t) = t(t-1), \quad Z(t) = t^{\alpha-1}(t-1)^{\gamma-\alpha-1},$$

de modo que

$$u = \int e^{tz} t^{\alpha-1} (t-1)^{\gamma-\alpha-1} dt. \quad (\text{d.5})$$

El camino de integración debe elegirse de manera que, después de recorrerlo, la función $V(t) = e^{tz} t^\alpha (t-1)^{\gamma-\alpha}$ vuelva a su valor inicial. Aplicando el mismo método a la ecuación (d. 3), se puede obtener para u una integral de contorno de otra forma:

$$u = z^{1-\gamma} \int e^{tz} t^{\alpha-\gamma} (t-1)^{-\alpha} dt.$$

(1) La ecuación (d. 2) con valor entero y negativo de γ no merece consideración particular, ya que puede reducirse (mediante el paso a la ecuación (d. 3)) al caso de valores de γ enteros positivos.

En esta integral conviene hacer la sustitución $tz \rightarrow t$ que la lleva a la forma

$$u(z) = \int e^{t(z-t)} t^{\alpha-\gamma} dt, \quad (d.6)$$

con

$$V(t) = e^{t\alpha-\gamma+1}(t-1)^{1-\alpha}.$$

El integrando en (d.6) tiene, en general, dos puntos singulares — para $t = z$ y para $t = 0$. Eligiremos el contorno de integración C que viene del infinito ($\operatorname{Re} t \rightarrow -\infty$), rodea a ambos puntos singulares en sentido positivo y vuelve luego al infinito (fig. 53). Este contorno satisface las condiciones exigidas, ya que en sus extremos se anula la función $V(t)$. La integral (d.6), tomada a lo largo del contorno C , no es singular en el punto $z = 0$; por ello debe coincidir, salvo un factor constante,

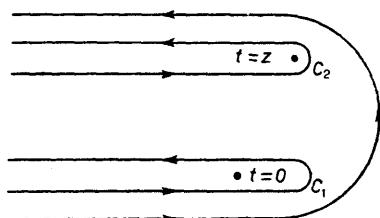


FIG. 53

con la función $F(\alpha, \gamma, z)$, que carece también de singularidades. Para $z = 0$ los dos puntos singulares del integrando coinciden; en virtud de la conocida fórmula de la teoría de la función Γ ⁽¹⁾

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C e^{t\alpha-\gamma} dt = 1/\Gamma(\gamma). \quad (d.7)$$

Dado que $F(\alpha, \gamma, 0) = 1$, es evidente que

$$F(\alpha, \gamma, z) = \frac{\Gamma(\gamma)}{2\pi i} \int_C e^{t(z-t)} t^{\alpha-\gamma} dt. \quad (d.8)$$

En (d.5) el integrando tiene puntos singulares en $t = 0$ y $t = 1$. Si $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$, y γ no es un entero positivo, como camino de integración se puede elegir el contorno C' que parte del punto $t = 1$, rodea en sentido positivo el punto $t = 0$ y vuelve a $t = 1$ (fig. 54); para $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$, como resultado de recorrer este contorno la función $V(t)$ vuelve al valor de partida ⁽²⁾. Tampoco la integral así definida es

⁽¹⁾ Véase, por ejemplo, WHITTAKER y WATSON, *Course of Modern Analysis*, Cambridge, 1944, § 12.22.

⁽²⁾ Si γ es un entero positivo, como contorno C' puede elegirse cualquier contorno que rodee a los dos puntos $t = 0$ y $t = 1$.

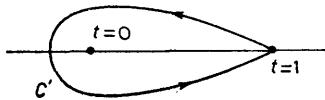


FIG. 54

singular en $z = 0$ y está ligada con $F(\alpha, \gamma, z)$ por la relación

$$F(\alpha, \gamma, z) = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \oint_{C'} e^{tz} (-t)^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt. \quad (\text{d.9})$$

Acerca de las integrales (d, 8-9) hay que hacer la siguiente observación. Para valores no enteros de α y de γ los integrandos son funciones multiformes. Suponemos que sus valores en cada punto se eligen de manera que la cantidad compleja que se eleva a una potencia se toma con el argumento de menor valor absoluto.

Haremos notar la útil relación

$$F(\alpha, \gamma, z) = e^z F(\gamma-\alpha, \gamma, -z), \quad (\text{d.10})$$

que se obtiene sin más que efectuar en la integral (d, 8) la sustitución $t \rightarrow t+z$.

Hicimos ya observar que si $\alpha = -n$, donde n es un entero positivo, la función $F(\alpha, \gamma, z)$ se reduce a un polinomio. Para estos polinomios se puede obtener una fórmula breve. Efectuando en la integral (d, 9) la sustitución $t \rightarrow 1 - (t/z)$ y aplicando a la integral que así se obtiene la fórmula de Cauchy, se encuentra la fórmula siguiente:

$$F(-n, \gamma, z) = \frac{1}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} z^{1-\gamma} e^z \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^{\gamma+n-1}). \quad (\text{d.11})$$

Si además es $\gamma = m$, con m entero positivo, vale también la fórmula

$$F(-n, m, z) = \frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1)\dots(m+n-1)} e^z \frac{d^{m+n-1}}{dz^{m+n-1}} (e^{-z} z^n). \quad (\text{d.12})$$

Esta fórmula se obtiene aplicando la fórmula de Cauchy a la integral que resulta de (d.8) mediante la sustitución $t \rightarrow z - t$.

Los polinomios $F(-n, m, z)$, $0 \leq m \leq n$ coinciden, salvo un factor constante, con los llamados *polinomios de Laguerre generalizados*, definidos por

$$\begin{aligned}
 L_n^m(z) &= (-1)^m \frac{(n!)^2}{m! (n-m)!} F(-[n-m], m+1, z) \\
 &= \frac{n!}{(n-m)!} e^z \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^{n-m}) \\
 &= (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^z z^{-m} \frac{d^{n-m}}{dz^{n-m}} (e^{-z} z^n).
 \end{aligned} \tag{d.13}$$

Los polinomios L_n^m se representan por $L_n(z)$ cuando $m = 0$ y se llaman, simplemente, polinomios de Laguerre; según (d. 13) tenemos

$$L_n(z) = e^z \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z} z^n).$$

La representación integral (d. 8) es cómoda para obtener un desarrollo asintótico de la función hipergeométrica confluente para grandes valores de z . Deformemos el contorno de manera que se convierta en los dos contornos C_1 y C_2 (fig. 53) que rodean, respectivamente, los puntos $t = 0$ y $t = z$; hay que imaginar que la rama inferior C_2 y la rama superior C_1 del camino empalman en el infinito. Dado que se pretende hallar un desarrollo en potencias negativas de z , saquemos fuera del paréntesis en el integrando la expresión $(-z)^{-\alpha}$. En la integral a lo largo del contorno C_2 efectuemos la sustitución $t \rightarrow t+z$; con esto transformamos el contorno C_2 en el contorno C_1 . La fórmula (d. 8) se representa así en la forma:

$$\begin{aligned}
 F(\alpha, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} (-z)^{-\alpha} G(\alpha, \alpha-\gamma+1, -z) + \\
 &+ \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)} e^z z^{\alpha-\gamma} G(\gamma-\alpha, 1-\alpha, z),
 \end{aligned} \tag{d.14}$$

donde hemos introducido la notación

$$G(\alpha, \beta, z) = \frac{\Gamma(1-\beta)}{2\pi i} \int_{C_1} \left(1 + \frac{t}{z}\right)^{-\alpha} t^{\beta-1} e^t dt. \tag{d.15}$$

Al elevarlas a una potencia en la fórmula (d. 14), las cantidades $-z$ y z deben tomarse con el argumento de menor valor absoluto. Finalmente, desarrollando en el integrando la expresión $(1+t/z)^{-\alpha}$ en potencias de t/z y aplicando la fórmula (d. 7), obtenemos en definitiva para $G(\alpha, \beta, z)$ la serie asintótica

$$G(\alpha, \beta, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!z} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!z^2} + \dots \tag{d.16}$$

Mediante las fórmulas (d, 14) y (d, 16) se determina el desarrollo asintótico de la función $F(\alpha, \gamma, z)$.

Cuando γ es entero y positivo, el segundo término en la solución general (d, 4) de la ecuación (d, 2) o coincide con el primero (si $\gamma = 1$) o pierde todo sentido (si $\gamma > 1$). En este caso, cabe elegir como sistema de soluciones linealmente independientes los dos términos de la fórmula (d, 14), es decir, las integrales (d, 8) tomadas a lo largo de los contornos C_1 y C_2 (estos contornos, como el contorno C , satisfacen las condiciones impuestas, de modo que las integrales a lo largo de los mismos son también soluciones de la ecuación (d, 2)). La forma asintótica de estas soluciones viene dada por las fórmulas ya obtenidas; falta hallar su desarrollo en potencias crecientes de z . Para ello partiremos de la igualdad (d, 14) y de la igualdad análoga relativa a la función $z^{1-\gamma}F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$. De estas dos igualdades se deduce la expresión de $G(\alpha, \alpha - \gamma + 1, -z)$ en función de $F(\alpha, \gamma, z)$ y $F(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z)$; se hace luego $\gamma = p + \varepsilon$ (p es un número entero positivo) y se pasa al límite para $\varepsilon \rightarrow 0$ resolviendo la indeterminación mediante la regla de L' HÔPITAL. Como resultado de un cálculo bastante largo se obtiene el desarrollo siguiente:

$$\begin{aligned} G(\alpha, \alpha - p + 1, -z) = & -\frac{\operatorname{sen} \pi \alpha \cdot \Gamma(p - \alpha)}{\pi \Gamma(p)} z^\alpha \times \\ & \times \left\{ \log z \cdot F(\alpha, p, z) + \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\Gamma(p)\Gamma(\alpha+s)[\psi(\alpha+s) - \psi(p+s) - \psi(s+1)]}{\Gamma(\alpha)\Gamma(s+p)\Gamma(s+1)} z^s + \right. \\ & \left. + \sum_{s=1}^{p-1} (-1)^{s+1} \frac{\Gamma(s)\Gamma(\alpha-s)\Gamma(p)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(p-s)} z^{-s} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{d.17})$$

en el que Ψ designa la derivada logarítmica de la función Γ : $\Psi(\alpha) = \Gamma'(\alpha)/\Gamma(\alpha)$.

§ e. La función hipergeométrica

La función hipergeométrica se define dentro del círculo $|z| < 1$ por la serie

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots, \quad (\text{e.1})$$

y para $|z| > 1$ se obtiene por prolongación analítica de esta serie. La función hipergeométrica es una integral particular de la ecuación diferencial

$$z(1-z)u'' + [\gamma - (\alpha + \beta + 1)z]u' - \alpha\beta u = 0. \quad (\text{e.2})$$

Los parámetros α y β son arbitrarios y $\gamma \neq 0, -1, -2, \dots$. La función $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ es simétrica, evidentemente, respecto de los parámetros α y β (¹).

Una segunda solución de la ecuación (e, 2), independiente de la primera, es:

$$z^{1-\gamma} F(\beta - \gamma + 1, \alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, z);$$

esta solución tiene un punto singular en $z = 0$.

Como referencia, presentaremos aquí algunas relaciones a las que satisface la función hipergeométrica.

La función $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ puede representarse para todo z , si $\operatorname{Re}(\gamma - \alpha) > 0$ (²), en forma de integral

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \oint_{C'} (-t)^{\alpha-1}(1-t)^{\gamma-\alpha-1}(1-tz)^{-\beta} dt, \quad (\text{e.3})$$

extendida a lo largo del contorno C' , representado en la fig. 54. Es fácil comprobar por sustitución directa que esta integral satisface, en efecto, la ecuación (e, 2); el factor constante se elige de manera que la función se reduzca a la unidad para $z = 0$.

La sustitución

$$u = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta} u_1$$

aplicada a la ecuación (e, 2) conduce a una ecuación del mismo tipo con parámetros $\gamma - \alpha$, $\gamma - \beta$ y γ en vez de α , β y γ , respectivamente. De aquí se sigue la igualdad

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta} F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma, z); \quad (\text{e.4})$$

(ambos miembros de la igualdad satisfacen precisamente la misma ecuación y sus valores coinciden para $z = 0$).

La sustitución

$$t \rightarrow t/(1-z+zt)$$

en la integral (e, 3) conduce a la siguiente relación entre las funciones hipergeométricas de las variables z y $z/(z-1)$:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = (1-z)^{-\alpha} F(\alpha, \gamma-\beta, \gamma, z/(z-1)). \quad (\text{e.5})$$

(¹) La función hipergeométrica confluente se obtiene a partir de $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ mediante el paso al límite:

$$F(\alpha, \gamma, z) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F(\alpha, \beta, \gamma, z/\beta).$$

(²) Esta desigualdad se cumple en todos los casos que se encuentran en las aplicaciones físicas.

El valor de la expresión multiforme $(1 - z)^{-\alpha}$ en esta fórmula (y en las expresiones análogas que se encuentran en las fórmulas que siguen a continuación) se define por la condición de que la cantidad compleja que se eleva a una potencia se toma con un argumento igual al menor en valor absoluto.

Sin deducirla, daremos también la importante fórmula que liga las funciones hipergeométricas de las variables z y $1/z$:

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}F(\alpha, \alpha+1-\gamma, \alpha+1-\beta, 1/z) + \\ &+ \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(-z)^{-\beta}F(\beta, \beta+1-\gamma, \beta+1-\alpha, 1/z). \end{aligned} \quad (\text{e.6})$$

Esta fórmula expresa $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ en forma de serie convergente para $|z| > 1$, es decir, representa la prolongación analítica de la serie partida (e, 1).

La fórmula

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}F(\alpha, \beta, \alpha+\beta+1-\gamma, 1-z) + \\ &+ \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}F(\gamma-\alpha, \gamma-\beta, \gamma+1-\alpha-\beta, 1-z) \end{aligned} \quad (\text{e.7})$$

liga las funciones hipergeométricas de z y de $1 - z$ (se deduce de manera análoga a como se deduce (e, 6)). Combinando (e, 7) y (e, 5) con (e, 6), obtenemos las relaciones

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(1-z)^{-\alpha}F(\alpha, \gamma-\beta, \alpha+1-\beta, 1/(1-z)) + \\ &+ \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(1-z)^{-\beta}F(\beta, \gamma-\alpha, \beta+1-\alpha, 1/(1-z)), \end{aligned} \quad (\text{e.8})$$

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, \gamma, z) &= \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}z^{-\alpha}F\left(\alpha, \alpha+1-\gamma, \alpha+\beta+1-\gamma, \frac{z-1}{z}\right) + \\ &+ \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}z^{\alpha-\gamma}F\left(1-\beta, \gamma-\beta, \gamma+1-\alpha-\beta, \frac{z-1}{z}\right). \end{aligned} \quad (\text{e.9})$$

Cada uno de los términos de la suma en los segundos miembros de las igualdades (e, 6-9) representa por sí solo una solución de la ecuación hipergeométrica.

Si α (o β) es un número entero negativo (o nulo), $\alpha = -n$, la función hiper-

geométrica se reduce a un polinomio de grado n y puede representarse en la forma

$$F(-n, \beta, \gamma, z) = \frac{z^{1-\gamma}(1-z)^{\gamma+n-\beta}}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \frac{d^n}{dz^n} [z^{\gamma+n-1}(1-z)^{\beta-\gamma}]. \quad (\text{e.10})$$

$F(\alpha, \beta, \gamma, z)$ se reduce a un polinomio también cuando $\alpha = \gamma + n$ y cuando $\alpha = n$, $\gamma = m + 1$ (n, m son enteros positivos y $n \leq m$). Expresiones explícitas para estos polinomios se pueden obtener, en el primer caso, combinando (e, 10) con (e, 5), y en el segundo, con (e, 9).

§ f. Cálculo de integrales que contienen funciones

Consideremos una integral de la forma

$$J_{\alpha\gamma}^\nu = \int_0^\infty e^{-\lambda z} z^\nu F(\alpha, \gamma, kz) dz. \quad (\text{f.1})$$

Supongamos que esta integral converge. Para ello debe ser $\operatorname{Re} \nu > -1$ y $\operatorname{Re} \lambda > |\operatorname{Re} k|$; si α es un entero negativo, en vez de la segunda condición basta exigir que sea $\operatorname{Re} \lambda > 0$.

Es fácil calcular la integral (f, 1) utilizando para $F(\alpha, \gamma, kz)$ la representación integral (d, 9) y efectuando la integración respecto de z antes que la integración de contorno:

$$\begin{aligned} J_{\alpha\gamma}^\nu &= -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \oint_{C'} \int_0^\infty e^{-(\lambda-kt)z} z^\nu (-t)^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} dt dz \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)} \lambda^{-\nu-1} \Gamma(\nu+1) \times \\ &\quad \times \oint_{C'} (-t)^{\alpha-1} (1-t)^{\gamma-\alpha-1} (1-kt/\lambda)^{-\nu-1} dt. \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta (e, 3), encontramos finalmente:

$$J_{\alpha\gamma}^\nu = \Gamma(\nu+1) \lambda^{-\nu-1} F(\alpha, \nu+1, \gamma, k/\lambda). \quad (\text{f.2})$$

En los casos en que la función $F(\alpha, \nu+1, \gamma, k/\lambda)$ se reduce a un polinomio, para la integral $J_{\alpha\gamma}^\nu$ se obtienen expresiones en términos de funciones elementales:

$$J_{\alpha\gamma}^{\gamma+n-1} = (-1)^n \Gamma(\gamma) \frac{d^n}{d\lambda^n} [\lambda^{\alpha-\gamma} (\lambda-k)^{-\alpha}], \quad (\text{f.3})$$

$$J_{-n,\gamma} = (-1)^n \frac{\Gamma(\nu+1)(\lambda-k)^{\gamma+n-\nu-1}}{\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \frac{d^n}{d\lambda^n} [\lambda^{-\nu-1}(\lambda-k)^{\nu-\gamma+1}], \quad (f.4)$$

$$J_{\alpha m} = \frac{(-1)^{m-n}}{k^{m-1}(1-\alpha)(2-\alpha)\dots(m-1-\alpha)} \left\{ -(m-1)! \frac{d^n}{d\lambda^n} [\lambda^{\alpha-1}(\lambda-k)^{m-\alpha-1}] + \right. \\ \left. + n! (m-n-1)\dots(m-1) \lambda^{\alpha-n-1} (\lambda-k)^{-1+m-n-\alpha} \frac{d^{m-n-2}}{d\lambda^{m-n-2}} [\lambda^{m-\alpha-1}(\lambda-k)^{\alpha-1}] \right\}; \quad (f.5)$$

(m, n son números enteros, $0 \leq n \leq m-2$).

Calculemos ahora la integral

$$J_\nu = \int_0^\infty e^{-kz} z^{\nu-1} [F(-n, \gamma, kz)]^2 dz, \quad (f.6)$$

(n , entero positivo, $\operatorname{Re} \nu > 0$). Para ello partiremos de una integral más general que contiene en el integrando $e^{-\lambda z}$ en vez de e^{-kz} .

Escribamos una de las funciones $F(-n, \gamma, kz)$ en forma de integral de contorno y efectuemos luego la integración respecto de z mediante la fórmula (f.3):

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\nu-1} [F(-n, \gamma, kz)]^2 dz &= -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1+n)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma+n)} \times \\ &\times \int_0^\infty \oint_{C'} (-t)^{-n-1} (1-t)^{\gamma+n-1} e^{-(\lambda-kt)z} z^{\nu-1} F(-n, \gamma, kz) dt dz \\ &= -\frac{1}{2\pi i} (-1)^n \frac{\Gamma(1+n)\Gamma^2(\gamma)\Gamma(\nu)}{\Gamma^2(\gamma+n)} \times \\ &\times \oint_{C'} (\lambda-kt-k)^{\gamma+n-\nu} (-t)^{-n-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \frac{d^n}{d\lambda^n} [(\lambda-kt)^{-\nu} (\lambda-kt-k)^{\nu-\gamma}] dt. \end{aligned}$$

Es evidente que la derivada n -ésima respecto de λ se puede substituir por una derivada de igual orden respecto de t ; una vez hecho esto, hagamos $\lambda = k$, volviendo con ello a la integral J_ν :

$$J_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(n+1)\Gamma(\nu)\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma^2(\gamma+n)k^\nu} \times \oint_{C'} (-t)^{\gamma-\nu-1} (1-t)^{\gamma+n-1} \frac{d^n}{dt^n} [(1-t)^{-\nu} (-t)^{\nu-\gamma}] dt.$$

Integrando n veces por partes, transferimos el operador $\frac{d^n}{dt^n}$ a la expresión $(-t)^{\gamma-\nu-1}$ $(1-t)^{\gamma+n-1}$; desarrollemos luego la derivada según la fórmula de LEIBNITZ. Como resultado se obtiene una suma de integrales cada una de las cuales se reduce a la conocida integral de EULER. Se llega así finalmente a la siguiente expresión para la integral buscada:

$$J_\nu = \frac{\Gamma(\nu)n!}{k^\nu\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \left\{ 1 + \frac{n(\gamma-\nu-1)(\gamma-\nu)}{1^2\gamma} + \right. \\ \left. + \frac{n(n-1)(\gamma-\nu-2)(\gamma-\nu-1)(\gamma-\nu)(\gamma-\nu+1)}{1^22^2\gamma(\gamma+1)} + \dots + \right. \\ \left. + \frac{n(n-1)\dots 1(\gamma-\nu-n)\dots(\gamma-\nu+n-1)}{1^22^2\dots n^2\gamma(\gamma+1)\dots(\gamma+n-1)} \right\}. \quad (\text{f.7})$$

Es fácil ver que entre las integrales J_ν existe la siguiente relación:

$$J_{\gamma+p} = \frac{(\gamma-p-1)(\gamma-p)\dots(\gamma+p-1)}{k^{2p+1}} J_{\gamma-1-p}, \quad (\text{f.8})$$

(p es un número entero).

De manera análoga se calcula la integral

$$J = \int_0^\infty e^{-\lambda z} z^{\gamma-1} F(\alpha, \gamma, kz) F(\alpha', \gamma, k'z) dz. \quad (\text{f.9})$$

Representemos la función $F(\alpha', \gamma, k'z)$ como integral de contorno e integremos respecto de z mediante la fórmula (f.3) (con $n = 0$):

$$J = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha')\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha')} \oint_{C'} \int_0^\infty (-t)^{\alpha'-1} (1-t)^{\gamma-\alpha'-1} z^{\gamma-1} e^{-z(\lambda-k't)} F(\alpha, \gamma, kz) dz dt \\ = -\frac{1}{2\pi i} \frac{\Gamma(1-\alpha')\Gamma^2(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha')} \oint_{C'} (-t)^{\alpha'-1} (1-t)^{\gamma-\alpha'-1} (\lambda-k't)^{\alpha-\gamma} (\lambda-k't-k)^{-\alpha} dt.$$

La sustitución $t \rightarrow \frac{\lambda t}{k't+\lambda-k}$, lleva esta integral a la forma (e, 3), lo que conduce al resultado

$$J = \Gamma(\gamma) \lambda^{\alpha+\alpha'-\gamma} (\lambda-k)^{-\alpha} (\lambda-k')^{-\alpha'} F\left(\alpha, \alpha', \gamma, \frac{kk'}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\right). \quad (\text{f.10})$$

Si α (o α') es un entero negativo, $\alpha = -n$, la relación (e, 7) permite escribir esta expresión en la forma:

$$\begin{aligned} J &= \frac{\Gamma^2(\gamma) \Gamma(\gamma+n-\alpha')}{\Gamma(\gamma+n) \Gamma(\gamma-\alpha')} \lambda^{-n+\alpha'-\gamma} (\lambda-k)^n (\lambda-k')^{-\alpha'} \times \\ &\quad \times F\left(-n, \alpha', -n+\alpha'+1-\gamma, \frac{\lambda(\lambda-k-k')}{(\lambda-k)(\lambda-k')}\right). \end{aligned} \quad (\text{f.11})$$

Finalmente, consideremos las integrales del tipo

$$J_{\gamma}^{sp}(\alpha, \alpha') = \int_0^{\infty} e^{-(k+k')z/2} z^{\gamma-1+s} F(\alpha, \gamma, kz) F(\alpha', \gamma-p, k'z) dz. \quad (\text{f.12})$$

Se supone que los valores de los parámetros son tales que la integral es absolutamente convergente; s, p son enteros positivos. La más simple de estas integrales $J_{\gamma}^{00}(\alpha, \alpha')$ es, según (f, 10), igual a

$$J_{\gamma}^{00}(\alpha, \alpha') = 2\gamma \Gamma(\gamma) (k+k')^{\alpha+\alpha'-\gamma} (k'-k)^{-\alpha} (k-k')^{-\alpha'} F\left(\alpha, \alpha', \gamma, -\frac{4kk'}{(k'-k)^2}\right); \quad (\text{f.13})$$

y si α (o α') es un número entero negativo, $\alpha = -n$, de acuerdo con (f, 11) se puede escribir también

$$\begin{aligned} J_{\gamma}^{00}(-n, \alpha') &= 2\gamma \frac{\Gamma(\gamma)(\gamma-\alpha')(\gamma-\alpha'+1) \dots (\gamma-\alpha'+n-1)}{\gamma(\gamma+1) \dots (\gamma+n-1)} \times \\ &\quad \times (-1)^n (k+k')^{-n+\alpha'-\gamma} (k-k')^n \alpha' F\left[-n, \alpha', \alpha'+1-n-\gamma, \left(\frac{k+k'}{k-k'}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (\text{f.14})$$

Se puede deducir una fórmula general para $J_{\gamma}^{sp}(\alpha, \alpha')$, pero es tan complicada, que resulta incómodo utilizarla. Es más conveniente emplear fórmulas de recurrencia que permiten reducir las integrales $J_{\gamma}^{sp}(\alpha, \alpha')$ a la integral con $s = p = 0$. Las reproducimos aquí sin demostrarlas⁽¹⁾. La fórmula

$$J_{\gamma}^{sp}(\alpha, \alpha') = \frac{\gamma-1}{k} \{ J_{\gamma-1}^{s,p-1}(\alpha, \alpha') - J_{\gamma-1}^{s,p-1}(\alpha-1, \alpha') \} \quad (\text{f.15})$$

⁽¹⁾ La demostración puede encontrarse en un trabajo de W. GORDON, *Annalen der Physik*, 2, 1031, 1929.

hace posible la reducción de $J_\gamma^{sp}(\alpha, \alpha')$ a la integral con $p = 0$. La fórmula

$$\begin{aligned} J_\gamma^{s+1,0}(\alpha, \alpha') &= \frac{4}{k^2 - k'^2} \{ [\frac{1}{2}\gamma(k-k') - k\alpha + k'\alpha' - k's] J_\gamma^{s0}(\alpha, \alpha') + \\ &+ s(\gamma - 1 + s - 2\alpha') J_\gamma^{s-1,0}(\alpha, \alpha') + 2\alpha's J_\gamma^{s-1,0}(\alpha, \alpha' + 1) \} \end{aligned} \quad (\text{f.16})$$

permite luego efectuar la reducción definitiva a la integral con $s = p = 0$.

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Acoplamiento CS, 290
 - jj, 290
 - Russell-Saunders, 494
 - spin-órbita, 517
- Airy (Función), 87, 688, 383
- Alternación, 251
- Amplitud de dispersión, 543
 - (Propiedades analíticas), 568
 - de onda, 24
 - de probabilidad, 7
 - parcial de dispersión, 545
- Anchura elástica, 643
 - inelástica, 644
- Anchuras parciales, 643
- Anticonmutación, 113
- Antihermítico (Operadores), 18
- Aparato, 3
 - (Carácter clásico), 27
 - (Indicaciones), 26
- Aproximación de Born, 555
 - de Russell-Saunders, 290
- Área de impacto, 132, 382
- Armónicos esféricos, 232
- Atómicas (Unidades), 136
- Átomo residual, 273
- Átomos, 267
 - (Capacidad de combinarse), 333
 - (Estado de los electrones), 269
 - (Términos espectrales), 268
- Auger (Efecto), 301
- Autoconjugados (Operadores), 14
- Barrera de potencial, 198
- Bessel (Funciones), 124
- Bohr (Magnetón), 489
 - (Teoría del sistema periódico), 291
 - Sommerfeld (Regla de cuantificación), 188
- Born (Aproximación), 555
 - (Fórmula), 553
- Bose (Estadística), 256
 - -Einstein (Estadística) 243
- Bosones, 243
- Breit y Wigner (Fórmulas), 640
- «Caida» de una partícula hacia un centro de fuerzas, 132
- Caja de potencial, 76
- Cálculo de integrales que contienen funciones hipergeométricas confluentes, 701
- Caminos de transición, 216
- Campo autoconsistente, 269, 274
 - central (Movimiento), 118
 - — (Movimiento cuasiclásico), 193
 - coulombiano (Movimiento), 135, 146
 - de Coulomb repulsivo, 143
 - homogéneo (Movimiento), 87
 - magnético, 486
 - — (Densidad de corriente), 502
 - — (Ecuación de Schrödinger), 486
 - — homogéneo, 489
 - — — (Movimiento), 489
- Canal de entrada, 626
- Canales de reacción, 626
- Capa cerrada, 270
- Carácter de la matriz, 402
- Caso cuasiclásico, 183, 561
 - — (Condiciones en los límites), 186
 - — (Función de onda), 183
 - — (Probabilidad de transición), 209
- Cayley-Klein (Parámetros), 224
- Celda, 190
- Centro de simetría, 386
- Coeficiente de reflexión, 89
 - de transmisión, 88
 - — de la barrera de potencial, 200
- Coeficientes de composición vectorial, 467
 - de Klebsch-Gordan, 467
 - de Racah, 477
- Colisión de segunda especie, 373
 - elástica cuando son posibles los procesos
 - inelásticos, 626
- Colisiones elásticas, 542
 - — de electrones rápidos con átomos, 613
 - entre partículas idénticas, 605
 - inelásticas de electrones rápidos con átomos, 659
- Composición de momentos cinéticos (Elementos de matriz), 483

Composición de paridades, 116
 Compuestos complejos, 337
 Condición de normalización, 8
 — de unitariedad en la dispersión, 549
 Conexión brusca, 165
 Configuración electrónica, 269
 Configuraciones (Espacio), 7
 — simétricas de una molécula (Estabilidad), 439
 Conjuguado (Operador), 14
 Comutabilidad (Operadores), 17
 Comutador de dos operadores, 19
 Conservativas (Funciones), 33
 Constante de Planck, 25
 — de rotación, 342
 Contravariante de un espinor, 224
 Coordenada múltiple, 429
 Coordenadas parabólicas, 146
 — vibracionales (Representación total), 430
 — normales, 429
 Coriolis (Interacción), 452
 Corrección de Rydberg, 274
 Corrimiento de fase, 127
 — isotópico, 533
 Coulombianas (Unidades), 136
 Covariantes, 224
 Cuantificación (Grado), 25
 — (Segunda), 256, 263
 — de la rotación de un sólido, 441
 Cuasiclásico (Caso), 561

Choques inelásticos de partículas pesadas con átomos, 675

De Broglie (Longitud de onda), 61
 Degeneración accidental, 101, 138, 273
 Densidad de corriente, 66
 — — de probabilidad, 67
 — — en un campo magnético, 502
 Derivada (Concepto respecto del tiempo), 31
 Desarrollo de una onda plana, 130
 Desdoblamiento multiplete, 268
 — en multipletes, 350
 Desintegración prohibida, 117
 Diagonales (Elementos de matriz), 38
 Diagrama de Young, 252
 Difracción de electrones, 1
 Dispersión (Amplitud), 543
 — (Amplitud parcial) 545
 — (Condición de unitariedad), 549
 — (Longitud), 580
 — (Operador), 550

Dispersión (Relaciones), 574
 — (Sección eficaz), 543
 — (Teorema óptico), 550
 — (Teoría general), 542
 — con interacción spin-órbita, 618
 — de partículas lentes, 578
 — de resonancia de partículas cargadas, 608
 — para pequeñas energías, 584
 — inelástica de partículas lentes, 633
 — nuclear (Modelo óptico), 647
 — para grandes energías, 565
 — por moléculas, 678
 — potencial, 595
 — — (Sección eficaz), 645
 — resonante, 595
 Dobletes apantallados, 300
 — irregulares, 300
 — regulares, 300
 — relativistas, 300
 Duplicación Λ , 366

Ecuación de onda, 31
 — — relativista de Dirac, 489
 — de Schrödinger, 59, 246
 — — (Propiedades fundamentales), 62
 — — en un campo magnético, 486
 — de Thomas-Fermi, 279
 — secular, 154
 Efecto Auger, 301
 — Paschen-Back, 496
 — Ramsauer, 580
 — Stark, 306
 — — en el hidrógeno, 311
 — — lineal, 311
 — Zeeman, 493
 — — anómalo, 495
 Eje bilateral, 392
 — de giro reflejado, 385
 — de simetría n -aria, 384
 Ejes equivalentes, 392
 Electrón (Grado de polarización), 238
 — (Medición de las coordenadas), 4
 — completamente polarizado, 236
 — parcialmente polarizado, 236
 Electrones (Difracción), 1
 — en un átomo (Estados), 269
 Elemento del grupo, 388
 — de matriz, 37
 — inverso del grupo, 388
 — unidad del grupo, 388
 Elementos (Potenciales de ionización), 292

- Elementos conjugados, 390
 - de los grupos de transición, 294
 - — principales, 294
 - — — (Configuraciones electrónicas), 295
 - de matriz (Reglas de selección), 108, 415
 - — cuasiclásicos (Cálculo), 204
 - — de los tensores, 472
 - — de vectores, 107
 - — diagonales, 637
 - — para una molécula diatómica, 361
 - — reducidos, 109, 474
 - — diagonales, 38
- Energía, 33
 - (Niveles atómicos), 267
 - centrífuga, 120
 - de rotación, 342
 - de vibración (Niveles), 436
 - potencial como perturbación, 178
 - rotatoria, 342
- Enlace del tipo jj , 290
 - — LS, 290
 - heteropolar, 335
 - homopolar, 335
 - tipo a , 347
- Escala de energía, 123
- Escalares en sentido estricto, 112
- Espacio de configuraciones, 7
 - isotópico, 507
- Espectro continuo, 10, 19
 - — (Sistema de las funciones de onda), 600
 - de valores propios, 10
 - discreto, 10
- Espinor unidad, 227
- Espinores, 221
 - antisimétricos, 228
 - de orden superior, 227
 - simétricos, 227
- Estadística de Bose, 256
 - de Bose-Einstein, 243
 - de Fermi-Dirac, 243
- Estado (Paridad), 111
 - cuasiestacionario, 177
 - fundamental, 34
 - ligado, 36
 - normal, 34
- Estados cuasiestacionarios, 592
 - de carga, 507
 - de ortohelio, 275
 - de parahelio, 275
 - equivalentes (Electrones), 270
 - estacionarios, 33
- Estados intermedios, 174
 - mezclados, 47
 - puros, 47
- Estructura fina, 348
 - — del nivel, 268
 - — de niveles atómicos, 286
 - — hiperfina de los niveles atómicos, 535
 - — moleculares, 539
 - — de los térmicos, 360
- Estructuras de vibración y rotación en una molécula diatómica, 339
- Fase (Corrimiento), 127
 - (Factor constante), 8
 - de onda, 24
- Factor atómico en el modelo Thomas-Fermi, 617
 - de fase, 8
 - de forma atómico, 615
 - de Landé, 495
 - giromagnético, 495
- Fermat (Principio), 25
- Fermi-Dirac (Estadística), 243
- Fermiones, 243
- Fórmula de Bohr, 273
 - de Born, 553
 - de Rutherford, 597
- Fórmulas de Breit y Wigner, 640
- Fok (Método), 275
- Franke-Condon (Principio), 375
- Frecuencia de transición, 37
- Frenado eficaz, 670
- Fuerzas de van der Waals, 370
 - nucleares, 505, 510
 - — (Propiedad de saturación), 513
 - — (Simetría de carga), 505
 - tensoriales, 511
- Función de Airy, 87, 383, 688
 - de Hankel, 126
 - delta, 21
 - de onda, 7, 26
 - — antisimétrica, 243
 - — casi clásica, 25
 - — cuasiclásica, 25
 - — de coordenadas, 245
 - — de spin, 246
 - — en el caso cuasiclásico, 183
 - — impar, 112
 - — par, 112
 - — simétrica, 243
 - — y medición, 28
 - hipergeométrica, 698
 - — confluyente, 85, 137, 694

- Función propia del operador, 232
 — radial, 119
 Funciones (Sistema cerrado), 10
 — (Sistema completo), 10
 — conservativas, 33
 — de Bessel, 124
 — de Legendre asociadas, 86
 — de onda (Propiedades espinoriales), 223
 — cerca del núcleo, 285
 — — de las partículas de spin arbitrario, 228
 — propias, 10
 — — del momento cinético, 104
- Grado de cuantificación, 25
 Grupo (Elemento), 388
 — (Elemento inverso), 388
 — (Elemento unidad), 388
 — (Orden), 389
 — abeliano, 389
 — del hierro, 295
 — — (Configuraciones electrónicas), 296
 — del paladio, 295
 — — (Configuraciones electrónicas), 296
 — de los actinidos (Configuraciones electrónicas), 297
 — del platino, 295
 — — (Configuraciones electrónicas), 296
 — de permutaciones, 388
 — de rotaciones, 419
 — — bidimensional, 419
 — de simetrías, 388
 Grupos (Representaciones), 400
 — (Teoría), 388
 — cíclicos, 389
 — continuos, 419
 — de simetría axial, 419
 — — esférica, 419
 — de transformaciones, 388
 — de transición (Elementos), 294
 — finitos, 388
 — isomorfos, 391
 — principales (Elementos), 294
 — puntuales, 391
 — — (Representaciones irreducibles), 408
 — — continuos, 400, 419
 — — dobles, 423
 — — finitos (Representaciones bivalentes), 422
- Hamilton (Operador), 30
 — (Principio), 25
- Hamiltoniano del sistema, 31
 Hankel (Función), 126
 Heisenberg (Representación), 44
 Hermite (Polinomios), 82, 685
 Hermítico (Operador), 14
 Hidrógeno (Efecto Stark), 311
 Hoja física de la superficie de Riemann, 569
 — no física de la superficie de Riemann, 569
 Hund (Regla), 270
- Iconal, 24
 Impacto (Parámetro), 132
 Impulso, 49
 Indeterminación (Principio), 1
 — (Relaciones), 54
 Indicaciones del aparato, 26
 Índice de spin, 218
 Índices mudos, 97
 Indistinguibilidad (Principio), 242
 Instante de transición, 213
 Integral de intercambio, 249
 Intensidades de los osciladores, 673
 Interacción (Radio efectivo), 588
 — de átomos a grandes distancias, 369
 — de Coriolis, 452
 — de intercambio, 245
 — de las vibraciones y de la rotación de una molécula, 449
 — en el estado final en el caso de reacciones, 649
 — spin-eje, 347
 — — órbita, 286
 — — spin, 286
- Intercambio (Integral), 249
 Intersección de términos electrónicos, 323
 Invariancia isotópica, 505
 Inversión del tiempo, 238
 Inversos (Operadores), 17
 Isomorfismo, 391
 Isotropía, 95
- Klebsch-Gordan (Coeficientes), 467
 Kramers (Teorema), 240
- Laguerre (Polinomios generalizados), 138
 Landé (Factor), 495
 — (Regla de intervalos), 288
 Laplace (Método), 685
 Legendre (Polinomios), 105, 691
 — (Polinomios asociados), 105
 Ley de composición de momentos cinéticos, 114
 — de conservación de la paridad, 112

- Longitud de dispersión, 580
 — de onda de De Broglie, 61, 194
- Magnetón de Bohr, 489
 Magnetones nucleares, 489
 Magnitudes físicas, 6
 Masa de la partícula, 59
 — reducida, 118
 Matriz (Carácter), 402
 — (Elementos), 108
 — (Elementos reducidos), 109
 — de dispersión en las reacciones, 636
 — de la transformación, 400
 — densidad, 45
 — — (Elementos diagonales), 47
 — — de spin, 237
 — de una magnitud física, 40
 — reducida a la forma diagonal, 40
 — *S*, 550
 Matrices, 36
 — (Regla de multiplicación), 39
 — (Transformación), 42
 — de Pauli, 222
 — hermíticas, 38
 Mecánica cuántica, 2
 — ondulatoria, 2
 Medición, 3
 — (Proceso), 4
 — de las coordenadas del electrón, 4
 Mediciones predecibles, 6
 Mendeleev (Sistema periódico), 291
 Método de Laplace, 685
 Modelo de capas, 515
 — óptico, 649
 — — de dispersión nuclear, 647
 — Thomas-Fermi (Factor atómico), 617
 — vectorial, 116
 Molécula (Función de onda), 360
 — diatómica, 320
 — — (Elementos de matriz), 361
 — — (Perturbaciones en el espectro), 381
 — — (Términos electrónicos), 320
 Moléculas poliatómicas, 428
 Momento cinético, 95, 121
 — — (Funciones propias), 104
 — — (Valores propios), 100
 — — orbital, 217
 — — — total, 220
 — — propio, 217
 — — vibratorio, 450
 — cuadripolar, 302
 — dipolar, 302

- Momentos (Suma), 114
 — cinéticos (Elementos de matriz en la composición), 483
 — — (Ley de composición), 114
 — multipolares, 302
 Movimiento cuasiclásico en un campo central, 193
 — cuasiperiódico, 192
 — del núcleo, 217
 — de un campo coulombiano, 135
 — en una dimensión (Propiedades generales), 71
 — en un campo central, 118
 — — — coulombiano (Coordenadas parabólicas), 146
 — — — homogéneo, 86
 — libre, 122
 Multiplete invertido, 289
 Multipletes normales, 289
 Multiplicación de espinores, 227
 Multiplicidad del término, 268, 321
 Muro de potencial, 88
- Nivel cuasidiscreto, 589
 — — (Resonancia), 591
 — virtual, 587
 Niveles atómicos (Estructura fina), 286
 — — (Estructura hiperfina), 535
 — — de energía, 267
 — — de energía degenerados, 34
 — — de vibración, 436
 — — hidrogenoides, 273
 — energéticos, 34
 — moleculares (Estructura hiperfina), 539
 Nodos, 70
 Normalización (Condición), 8
 Núcleo compuesto, 640
 — del operador, 13
 — inmóvil, 528
 — residual, 530
 Nucleón (Operador de carga), 509
 Nucleones, 505
 Núcleos doblemente mágicos, 521
 — espejos, 505
 — no esféricos, 527
 Número cuántico acimutal, 121
 — — magnético, 121
 — — parabólico, 148
 — — principal, 138, 148, 269
 — — radial, 121
 — — vibratorio, 342
 — de onda, 122, 190

Números de ocupación, 257
 — mágicos, 521

Onda (Amplitud), 24
 — (Ecuación), 31
 — (Fase), 24
 — (Función), 7, 26
 — (Número), 190
 — esférica convergente, 126
 — — divergente, 125
 — — estacionaria, 125
 — plana (Desarrollo), 130
 Ondas planas estacionarias, 72

Operador (Núcleo), 13
 — antihermítico, 18
 — conjugado, 14
 — de carga del nucleón, 509
 — de creación, 259
 — de destrucción, 258
 — de dispersión, 550
 — de Hamilton, 30
 — de rotación, 95
 — — infinitesimal, 95
 — hamiltoniano, 31
 — hermítico, 14
 — impulso, 50
 — matemático, 12
 — transpuesto, 14

Operadores, 9
 — (Derivación respecto del tiempo), 31
 — (Potencia), 17
 — (Producto), 16
 — (Suma), 15
 — autoconjungados, 14
 — de spin, 218
 — del momento cinético total, 220
 — en la representación de Heisenberg, 44
 — inversos, 17
 — que comutan, 17

Orbital, 246

Orden del grupo, 389

Ortogonalidad de las funciones, 12

Ortohelio (Estados), 275

Ortohidrógeno, 361

Ortonormal (Sistema), 12

Oscilación (Teorema), 72

Oscilador lineal, 79
 — — (Hamiltoniano), 79

Osciladores (Intensidades), 673

Paquete de ondas, 25

Parahelio (Estados), 275

Parahidrógeno, 361

Parámetro de impacto, 132, 382, 542

Parámetros (Separación), 147
 — de Cayley-Klein, 224

Paréntesis de Poisson, 32

Paridad (Ley de conservación), 112
 — de un estado, 111

Partícula cuasiclásica, 185
 — de medida, 176

Partículas cargadas (Dispersión de resonancia), 608
 — idénticas, 242
 — — (Colisiones), 605
 — lentas (Dispersión), 578
 — — (Dispersión inelástica), 633

Paschen-Back (Efecto), 496

Paso al límite, 24
 — a través de una barrera de potencial, 198

Pauli (Matrices), 222
 — (Principio), 243

Permutación impar, 251
 — par, 251

Permutaciones (Simetría), 250

Perturbación periódica (Transiciones provocadas), 170

Perturbaciones, 151
 — (Teoría), 150
 — adiabáticas, 213
 — dependientes del tiempo, 159
 — en el espectro de moléculas, 381
 — independientes del tiempo, 150

Peso estadístico, 360
 — — nuclear, 456

Planck (Constante), 25

Plano de simetría, 385

Poisson (Paréntesis), 32

Polarización parcial de las partículas, 236

Polinomios asociados de Legendre, 105, 691
 — de Hermite, 82, 685
 — de Legendre, 105, 691
 — generalizados de Laguerre, 696

Polos redundantes, 573

Potencia de operadores, 17

Potencial (Pozo), 75

Potenciales retardados, 178

Pozo de potencial, 75

Príncipio de Fermat, 25
 — de Frank-Condon, 375
 — de Hamilton, 25
 — de indeterminación, 1
 — de indistinguibilidad, 242
 — de la mínima acción, 25
 — del equilibrio detallado, 639

Principio de Pauli, 244
 — de relatividad de Galileo, 59
 — de superposición, 7
 — — de los estados, 9
 — variacional, 68
 Predisociación, 373
 Probabilidad de transición en el caso cuasi-clásico, 209
 Producto antisimétrico, 406
 — de operadores, 16
 — simétrico, 406
 Productos simetrizados, 18
 Propiedad de saturación de las fuerzas nucleares, 513
 Pseudoescalares, 112
 Punto de transición, 209
 Puntos de retroceso, 185

R
 Racah (Coeficientes), 477
 Radio de Bohr, 136
 — efectivo de la interacción, 588
 Ramsauer (Efecto), 580
 Reflexión (Coeficiente), 89
 — por encima de la barrera, 209
 — total, 89
 Regiones clásicamente inaccesibles, 185
 Regla de cuantificación de Bohr-Sommerfeld, 188
 — de intervalos de Landé, 288
 — de Hund, 270
 Reglas de selección para los elementos de matriz, 415
 Relación de indeterminación para la energía, 175
 — entre espinores y tensores, 231
 — entre términos moleculares y atómicos, 327
 Relaciones de dispersión, 574
 — de indeterminación, 54
 Representaciones bivalentes de los grupos puntuales finitos, 422
 — de grupos, 400
 — — (Base), 401
 — — (Dimensión), 401
 — equivalentes, 402
 — irreducibles, 403
 — — de los grupos puntuales, 408
 — reducibles, 403
 — regulares, 405
 — unidad, 406
 Resonancia en un nivel cuasidiscreto, 591
 Rotación (Constante), 342

Rotación (Energía), 342
 — de un sólido (Cuantificación), 441
 Rotador (Sistemas), 342
 Russell-Saunders (Aproximación), 290
 Rutherford (Fórmula), 597

Schrödinger (Ecuación), 246
 Sección eficaz de dispersión, 543
 — — — potencial, 645
 — — — de reacción, 627
 — — — de transporte, 558
 — — — parcial, 545
 Secciones eficaces cerca del umbral de reacción (Comportamiento), 652
 Secular (Ecuación), 154
 Segunda cuantificación, 256, 263
 Simbolismo, 121
 Símbolo-9 *j*, 481
 Símbolos-3 *nj*, 482
 — — 3 *j*, 463
 — — 6 *j*, 475
 Simetría (Centro), 386
 — (Plano), 385
 — (Teoría), 384
 — (Transformaciones), 384
 — de carga, 505
 — de los términos moleculares, 358
 — respecto de las permutaciones, 250
 Simetrias (Grupos), 388
 Sistema cerrado de funciones, 10
 — completo de funciones, 10
 — cuasiclásico, 25
 — de las funciones de onda del espectro continuo, 600
 — físico, 5
 — ortonormal, 12
 — periódico de los elementos, 291
 Sistemas completos, 6
 Simetrización, 251
 Simetrizados (Productos), 18
 Spin, 217
 — (Índice), 218
 — (Operadores), 218
 — (Variable), 218
 — en un campo magnético variable, 500
 — isotópico, 507
 — nuclear, 519
 — órbita (Acoplamiento), 517
 — total, 220
 Stark (Efecto), 306
 Subgrupo, 389
 Subsistemas, 483

Suma de momentos, 114
 — de operadores, 15
 Superposición (Principio), 7

Tensor axial unidad, 97
 — esférico, 472
 — irreducible, 233
 — métrico, 224
 — unidad antisimétrico, 97

Tensores (Elementos de matriz), 472

Teorema de Kramers, 240
 — de oscilación, 71
 — de reciprocidad, 551
 — óptico de la dispersión, 550

Teoría de grupos, 388
 — de la simetría, 384
 — de perturbaciones, 150

Término antisimétrico, 360
 — simétrico, 360

Términos de rayos X, 299
 — electrónicos (Intersección), 323
 — — de la molécula, 320
 — espectrales de átomos, 268
 — moleculares (Clasificación), 454
 — — (Simetría), 358
 — — y átomos (Relación), 327
 — multiplete, 347
 — — Caso *a*, 347
 — — Caso *b*, 347, 351
 — — Casos *c* y *d*, 355
 — negativos, 358
 — positivos, 358

Thomas-Fermi (Ecuación), 279

Tierras raras, 298
 — — (Configuraciones electrónicas), 297

Tipo *jj* (Enlace), 290
 — *LS* (Enlace), 290

Transformación (Matriz), 400
 — de inversión, 111
 — de matrices, 42
 — idéntica, 384

Transformaciones (Grupos), 388
 — binarias, 224
 — de simetría, 384

Transición, 37
 — prohibida, 663

Transiciones debidas a perturbaciones adiabáticas, 213
 — debidas a una perturbación, 164
 — en el espectro continuo, 172
 — provocadas por una perturbación periódica, 170

Transmisión (Coeficiente), 88

Transpuerto (Operador), 14

Trayectoria de la transición, 209

Trayectorias complejas, 567

Trazas de las matrices, 43

Trompo, 442
 — asimétrico, 443
 — esférico, 442
 — simétrico, 443

Umbral de reacción, 652

Unidad atómica de carga, 136
 — — de energía, 136
 — — de longitud, 136

Unidades atómicas, 136
 — coulombianas, 136

Valencia, 331

Valor medio, 12

Valores propios, 10
 — — del momento cinético, 100

Van der Waals (Fuerzas), 370

Variable de spin, 218

Variación adiabática, 165

Vibraciones moleculares (Clasificación), 428

Wigner (Símbolos-3 *j*), 465

Young (Diagrama), 252

Zeeman (Efecto), 493