

FÍSICA TEÓRICA

TEORÍA
CUÁNTICA
(NO-RELATIVISTA)

LANDAU^y LIFSHITZ

VOLÚMEN 3

SEGUNDA EDICIÓN

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 3

MECÁNICA CUÁNTICA NO-RELATIVISTA

L. D. LANDAU E. M. LIFSHITZ

Academia de Ciencias, U.R.S.S.

MECÁNICA CUÁNTICA NO-RELATIVISTA

Volumen 3
del
CURSO DE FÍSICA TEÓRICA



EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
BARCELONA-BOGOTÁ-BUENOS AIRES-CARACAS-MÉXICO-RIO DE JANEIRO

Título de la obra original
КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА
Нерелятивистская теория

Editada por
MEZHDUNARODNAYA KNIGA, Moscou

Versión española directamente del ruso por el
Prof. Dr. Ramón Ortiz Fornaguera
Jefe de la División de Física Teórica
de la Junta de Energía Nuclear - Madrid

Propiedad de EDITORIAL REVERTÉ, S. A. Encarnación, 86. Barcelona (24)

Reservados todos los derechos. Ninguna parte del material cubierto por este título de propiedad literaria puede ser reproducida, almacenada en un sistema de informática o transmitida de cualquier forma o por cualquier medio electrónico, mecánico, fotocopia, grabación u otros métodos sin el previo y expreso permiso por escrito del editor.

Edición en español
© EDITORIAL REVERTÉ, S. A., 1983
Impreso en España Printed in Spain

ISBN - 84 - 291 - 4079 - 4 obra completa

ISBN - 84 - 291 - 4083 - 2 tomo 3

Dep. Leg. B. 44.226 - 1982
LITOCLUB, S.A. - Nápoles, 300 - Barcelona-25

DEL PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

Junto a los fundamentos de la mecánica cuántica, se exponen también en el libro sus numerosas aplicaciones en grado considerablemente mayor que el normal en los cursos generales de mecánica cuántica. Hemos dejado a un lado tan sólo aquellas cuestiones cuyo estudio exigiría de modo esencial el realizar a la vez un detallado análisis de los datos experimentales, lo que inevitablemente se saldría de los límites de la obra.

Hemos intentado exponer de la manera lo más completa posible los diferentes problemas concretos. En relación con esto hay que decir que se han estimado innecesarias las referencias a los trabajos originales, limitándonos a indicar sus autores.

Como en los tomos precedentes, nos esforzamos en presentar las cuestiones generales de tal manera que, en lo posible, resulte claramente evidente la esencia física de la teoría y sobre esta base se construye el formalismo matemático. Esto se advierte particularmente en los primeros párrafos del libro, dedicados a elucidar las propiedades generales de los operadores de la mecánica cuántica.

En contraste con el esquema de exposición que se adopta de ordinario, esquema que parte de teoremas matemáticos referentes a los operadores lineales, nosotros, al revés, deducimos las condiciones matemáticas que se imponen a los operadores y funciones propias partiendo del planteo físico del problema.

Es imposible dejar de hacer notar que en muchos cursos de mecánica cuántica la exposición se ha complicado considerablemente en comparación con los trabajos originales. Aunque esta complicación se suele justificar por razones de generalidad y de rigor, sin embargo, un examen atento permite advertir fácilmente que en realidad, una y otro, son con frecuencia ilusorios, hasta tal punto que una parte considerable de los teoremas «rigurosos» es errónea.

Dado que ese complicar la exposición nos parece algo completamente injustificado, hemos tendido a la mayor simplicidad y, en muchos casos, se ha vuelto a los trabajos originales.

Algunos conocimientos puramente matemáticos se presentan al final del libro en forma de «Apéndices matemáticos», para, en lo posible, no interrumpir la exposición en el texto con incisos orientados hacia lo que es puramente cálculo. Estos apéndices persiguen también una finalidad informativa general.

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

El tercer tomo del Curso de física teórica está dedicado a la exposición de la mecánica cuántica no relativista. La teoría cuántica relativista, en cambio, formará el contenido del volumen siguiente. Entendemos aquí por teoría relativista, en el más amplio sentido, la teoría de todos los fenómenos cuánticos que dependen de la velocidad de la luz de manera esencial. De acuerdo con esto, en ella se incluirá no sólo la teoría basada en la ecuación relativista de Dirac, sino también y de modo general toda la teoría cuántica de la radiación.

Para esta segunda edición, el libro ha sido revisado y ampliado considerablemente, si bien el plan general de la obra, al igual que su carácter, siguen siendo los mismos. La revisión ha afectado a todos los capítulos. En particular, en las secciones que se refieren a la teoría de la composición de momentos y a la teoría de las colisiones se han realizado grandes cambios. Se ha añadido un nuevo capítulo acerca de la estructura del núcleo; de acuerdo con el plan general del Curso, estas cuestiones se exponen aquí tan sólo en la medida en que es conveniente hacerlo sin entrar a la vez en un análisis detallado de los datos experimentales.

Quisiéramos expresar nuestra sincera gratitud a todos aquellos numerosos compañeros que nos han hecho observaciones referentes a la primera edición del libro, observaciones que se han tenido en cuenta al redactarlo de nuevo. Una gran cantidad de ellas, relativas a la teoría de las colisiones, fueron hechas por Ia. A. Smorodinskii. Agradecemos en particular a L. P. Pitaevskii la gran ayuda prestada en la corrección de fórmulas y problemas y en la lectura de las pruebas de imprenta.

L. D. LANDAU y E. M. LIFSHITZ

Moscú, enero de 1962.

NOTACIONES

Los operadores se caracterizan por el símbolo $\hat{}$

Elemento del espacio de configuraciones dq .

$f_{nm} = f_m^n = (n|f|m)$ Elementos de matriz de la magnitud f (véase la definición en la página 14)

$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ Frecuencias de las transiciones

$\{f, g\} = fg - gf$ Comutador de dos operadores

\hat{H} Hamiltoniano

\mathcal{E}, \mathcal{H} Campo eléctrico y campo magnético

δ_l Corrimientos de fase de las funciones de onda δ_e

e_{ikl} Tensor unidad antisimétrico

$$A_{\pm} = A_x \pm i A_y$$

ÍNDICE DE MATERIAS

CAPÍTULO I. CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA	1
1 El principio de la indeterminación	1
2 El principio de la superposición	7
3 Operadores	9
4 Suma y producto de operadores	15
5 El espectro continuo	19
6 El paso al límite	24
7 Función de onda y medición	26
 CAPÍTULO II. ENERGÍA E IMPULSO	30
8 El operador de Hamilton	30
9 Derivación de los operadores respecto del tiempo	31
10 Estados estacionarios	33
11 Matrices	36
12 Transformación de matrices	42
13 Los operadores en la representación de Heisenberg	44
14 La matriz densidad	45
15 Impulso	49
16 Relaciones de indeterminación	54
 CAPÍTULO III. LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER	59
17 La ecuación de Schrödinger	59
18 Propiedades fundamentales de la ecuación de Schrödinger	62
19 Densidad de corriente	66
20 El principio variacional	68
21 Propiedades generales del movimiento en una dimensión	71
22 El pozo de potencial	75
23 El oscilador lineal	79
24 Movimiento en un campo homogéneo	86
25 Coeficiente de transmisión	88
 CAPÍTULO IV. MOMENTO CIÉTICO	95
26 Momento cinético	95
27 Valores propios del momento cinético	100
28 Funciones propias del momento cinético	104
29 Elementos de matriz de vectores	107

30 Paridad de un estado	111
31 Suma de momentos	114
CAPÍTULO V. MOVIMIENTO EN UN CAMPO CENTRAL	118
32 Movimiento en un campo central	118
33 Movimiento libre (coordenadas esféricas)	122
34 Desarrollo de una onda plana	130
35 «Caída» de una partícula hacia un centro de fuerzas	132
36 Movimiento de un campo coulombiano (coordenadas esféricas)	135
37 Movimiento en un campo coulombiano (coordenadas parabólicas)	146
CAPÍTULO VI. TEORÍA DE PERTURBACIONES	150
38 Perturbaciones independientes del tiempo	150
39 La ecuación secular	154
40 Perturbaciones dependientes del tiempo	159
41 Transiciones debidas a una perturbación que actúa durante un tiempo finito	163
42 Transiciones provocadas por una perturbación periódica	170
43 Transiciones en el espectro continuo	172
44 La relación de indeterminación para la energía	175
45 La energía potencial como perturbación	178
CAPÍTULO VII. EL CASO CUASICLÁSICO	183
46 La función de onda en el caso cuasiclásico	183
47 Condiciones en los límites en el caso cuasiclásico	186
48 Regla de cuantificación de Bohr-Sommerfeld	188
49 Movimiento cuasiclásico en un campo central	193
50 Paso a través de una barrera de potencial	198
51 Cálculo de los elementos de matriz cuasiclásicos	204
52 Probabilidad de transición en el caso cuasiclásico	209
53 Transiciones debidas a perturbaciones adiabáticas	213
CAPÍTULO VIII. SPIN	217
54 Spin	217
55 Espinores	221
56 Espinores de orden superior	227
57 Funciones de onda de las partículas de spin arbitrario	228
58 La relación entre espinores y tensores	231
59 Polarización parcial de las partículas	236
60 Inversión del tiempo y teorema de Kramers	238
CAPÍTULO IX. PARTÍCULAS IDÉNTICAS	242
61 Principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas	242
62 Interacción de intercambio	245
63 Simetría respecto de las perturbaciones	250
64 Segunda cuantificación. Estadística de Bose	256
65 Segunda cuantificación. Caso de la estadística de Fermi	263

CAPÍTULO X. EL ÁTOMO	267
66 Niveles atómicos de energía	267
67 Estados de los electrones en un átomo	269
68 Niveles de energía hidrogenoides	273
69 El campo autoconsistente	274
70 Ecuación de Thomas-Fermi	279
71 Funciones de onda de los electrones exteriores cerca del núcleo	285
72 Estructura fina de los niveles atómicos	286
73 El sistema periódico de los elementos de D. I. Mendeleev	291
74 Términos de rayos X	299
75 Momentos multipolares	302
76 Efecto Stark	306
77 El efecto Stark en el hidrógeno	311
CAPÍTULO XI. LA MOLÉCULA DIATÓMICA	320
78 Términos electrónicos de una molécula diatómica	320
79 La intersección de términos electrónicos	323
80 Relación entre los términos moleculares y los atómicos	327
81 La valencia	331
82 Estructuras de vibración y rotación de los términos singlete de una molécula diatómica	339
83 Términos multiplete. Caso <i>a</i>	347
84 Términos multiplete. Caso <i>b</i>	351
85 Términos multiplete. Casos <i>c</i> y <i>d</i>	355
86 Simetría de los términos moleculares	358
87 Elementos de matriz para una molécula diatómica	361
88 Duplicación Λ	366
89 La interacción de los átomos a grandes distancias	369
90 Predisociación	373
CAPÍTULO XII. TEORÍA DE LA SIMETRÍA	384
91 Transformaciones de simetría	384
92 Grupos de transformaciones	388
93 Grupos puntuales	391
94 Representaciones de los grupos	400
95 Representaciones irreducibles de los grupos puntuales	408
96 Representaciones irreducibles y la clasificación de los términos	413
97 Reglas de selección para los elementos matriz	415
98 Grupos continuos	419
99 Representaciones bivalentes de los grupos puntuales finitos	422
CAPÍTULO XIII. MOLÉCULAS POLIATÓMICAS	428
100 Clasificación de las vibraciones moleculares	428
101 Niveles de energía de vibración	436
102 Estabilidad de las configuraciones simétricas de una molécula	439

103	Cuantificación de la rotación de un sólido	441
104	Interacción de las vibraciones y de la rotación de un molécula	449
105	Clasificación de los términos moleculares	454
CAPÍTULO XIV. COMPOSICIÓN DE MOMENTOS CINÉTICOS		463
106	Símbolos 3,	463
107	Elementos de matriz de los tensores	472
108	Símbolos 6,	475
109	Los elementos de matriz en la composición de momentos cinéticos	483
CAPÍTULO XV. MOVIMIENTO EN UN CAMPO MAGNÉTICO		486
110	La ecuación de Schrödinger en un campo magnético	486
111	Movimiento en un campo magnético homogéneo	489
112	Efecto Zeeman	493
113	El spin en un campo magnético variable	500
114	La densidad de corriente en un campo magnético	502
CAPÍTULO XVI. ESTRUCTURA DEL NÚCLEO ATÓMICO		505
115	Invariancia isotópica	505
116	Fuerzas nucleares	510
117	El modelo de capas	515
118	Núcleos no esféricos	527
119	El corrimiento isotópico	533
120	Estructura hiperfina de los niveles atómicos	535
121	Estructura hiperfina de los niveles moleculares	539
CAPÍTULO XVII. TEORÍA DE LAS COLISIONES ELÁSTICAS		542
122	Teoría general de la dispersión	542
123	Estudio de la fórmula general	546
124	La condición de unitariedad en la dispersión	549
125	Fórmula de Born	553
126	El caso cuasiclásico	561
127	Dispersión para grandes energías	565
128	Propiedades analíticas de la amplitud de dispersión	568
129	Relaciones de dispersión	574
130	Dispersión de partículas lentas	578
131	Dispersión de resonancia para pequeñas energías	584
132	Resonancia en un nivel cuasidiscreto	591
133	Fórmula de Rutherford	597
134	El sistema de las funciones de onda del espectro continuo	600
135	Colisiones entre partículas idénticas	605
136	Dispersión de resonancia de partículas cargadas	608
137	Colisiones elásticas de electrones rápidos con átomos	613
138	La dispersión con interacción spin-órbita	618

CAPÍTULO XVIII. TEORÍA DE LAS COLISIONES INELÁSTICAS	626
139 La colisión elástica cuando son posibles los procesos inelásticos	626
140 Dispersión inelástica de partículas lentes	633
141 La matriz de dispersión en las reacciones	636
142 Fórmulas de Breit y Wigner	640
143 Interacción en el estado final en el caso de reacciones	649
144 Comportamiento de las reacciones eficaces cerca del umbral de reacción	652
145 Colisiones inelásticas de electrones rápidos con átomos	659
146 Frenado eficaz	670
147 Choques inelásticos de partículas pesadas con átomos	675
148 Dispersión por moléculas	678
APÉNDICES MATEMÁTICOS	685
a Polinomios de Hermite	685
b Función de Airy	688
c Polinomios de Legendre	691
d La función hipergeométrica confluyente	694
e La función hipergeométrica	698
f Cálculo de integrales que contienen funciones hipergeométricas confluentes	701
ÍNDICE	707

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 3

MECÁNICA CUÁNTICA NO-RELATIVISTA

CAPÍTULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

§ 1. El principio de indeterminación

Cuando se intenta aplicar la mecánica y la electrodinámica clásicas a la explicación de los fenómenos atómicos, ambas conducen a resultados que se encuentran en abierta contradicción con la experiencia. Un ejemplo muy claro de esto lo proporciona ya la contradicción a que se llega al aplicar la electrodinámica ordinaria al modelo de átomo en el que los electrones se mueven en torno del núcleo siguiendo órbitas clásicas. En este movimiento, como en cualquier movimiento acelerado de las cargas, los electrones deberían radiar continuamente ondas electromagnéticas. Con la radiación, los electrones perderían su energía y esto debería conducir, en último término, a su caída sobre el núcleo. Así, pues, según la electrodinámica clásica el átomo sería inestable, lo que en modo alguno corresponde a la realidad.

Esta profunda contradicción entre teoría y experimento nos dice que la construcción de una teoría aplicable a los fenómenos atómicos — esto es, a fenómenos que ocurren con partículas de masa muy pequeña y en muy pequeñas regiones del espacio —, exige un cambio esencial en las leyes y nociones fundamentales de las teorías clásicas.

Como punto de partida para descubrir cuáles son estos cambios resulta conveniente adoptar un fenómeno observado experimentalmente, la llamada *difracción de los electrones*⁽¹⁾. Cuando un haz homogéneo de electrones atraviesa un cristal, a la salida del mismo se observa una figura constituida por máximos y mínimos de intensidad consecutivos del todo análoga a la figura de difracción que se observa en la difracción de las ondas electromagnéticas. Así, en ciertas condiciones el comportamiento de las partículas materiales — de los electrones — presenta rasgos típicos de los procesos ondulatorios.

El siguiente experimento ideal, que corresponde a una esquematización de la

(1) En realidad, el fenómeno de la difracción de los electrones fue descubierto después de fundada ya la mecánica cuántica. Sin embargo, en nuestra exposición no nos atenemos al desarrollo histórico de la teoría, sino que tratamos de construirla de tal manera que mejor quede de manifiesto cómo los principios fundamentales de la mecánica cuántica están ligados con fenómenos observados.

difracción electrónica por un cristal, pone claramente de manifiesto hasta qué punto es profunda la contradicción entre este fenómeno y las nociiones ordinarias acerca del movimiento. Imaginemos una pantalla que no se deja atravesar por los electrones y en la cual se han practicado dos rendijas. Si se observa el paso del haz de electrones ⁽¹⁾ por una de ellas, cuando la otra rendija permanece cerrada, obtenemos sobre una pantalla plana colocada detrás de la rendija una cierta figura de distribución de la intensidad; de la misma manera obtenemos otra figura abriendo la segunda rendija y cerrando la primera. En cambio, observando el paso del haz simultáneamente por las dos rendijas, de acuerdo con las ideas ordinarias, deberíamos esperar hallar una figura consistente en la simple superposición de las dos anteriores, ya que cada electrón, moviéndose en su trayectoria, pasa por una de las rendijas sin ejercer influencia alguna sobre los electrones que pasan por la otra. El fenómeno de la difracción electrónica muestra, sin embargo, que en realidad se obtiene una figura de difracción que, gracias a la interferencia, de ningún modo se reduce a la suma de las figuras dadas por cada una de las rendijas por separado. Es claro que este resultado en manera alguna se puede conciliar con el concepto de movimiento de los electrones a lo largo de una trayectoria.

Resulta así que la mecánica a que obedecen los fenómenos atómicos — la llamada *mecánica ondulatoria* o *cuántica* —, debe basarse en nociiones acerca del movimiento diferentes en esencia de las ideas de la mecánica clásica. En la mecánica cuántica no existe el concepto de trayectoria de una partícula. Esta circunstancia constituye el contenido del llamado *principio de indeterminación* — uno de los conceptos fundamentales de la mecánica cuántica descubierto por W. HEISENBERG en 1927 ⁽²⁾.

Al rechazar las nociiones ordinarias de la mecánica clásica, el principio de indeterminación posee, por así decirlo, un contenido negativo. Es natural que de por sí es del todo insuficiente para construir, tomándolo como base, la nueva mecánica de las partículas. En la base de una tal teoría deben encontrarse, claro está, ciertas proposiciones afirmativas que se considerarán más adelante (§ 2). Sin embargo, para formularlas es necesario examinar previamente cómo se plantean los problemas con que se enfrenta la mecánica cuántica. Para ello analicemos ante todo el carácter peculiar de la relación que existe entre la mecánica cuántica y la clásica.

De ordinario, la teoría más general se puede formular de manera lógicamente cerrada con independencia de una teoría menos general que constituye un caso límite de la primera. Así, la mecánica relativista se puede construir partiendo de sus principios fundamentales y sin hacer referencia ninguna a la mecánica newton-

⁽¹⁾ El haz se supone enrarecido hasta tal punto que la interacción mutua de las partículas que lo constituyen no representa papel alguno.

⁽²⁾ Es interesante observar que todo el formalismo matemático de la mecánica cuántica fue establecido por W. HEISENBERG y E. SCHRÖDINGER en 1925-1926, antes del descubrimiento del principio de indeterminación, que pone de manifiesto el contenido físico de dicho formalismo.

niana. La formulación de las tesis fundamentales de la mecánica cuántica, en cambio, es en principio imposible sin acudir a la mecánica clásica.

El que un electrón⁽¹⁾ carezca de trayectoria determinada le priva también, al mismo tiempo, de cualesquiera otras características dinámicas⁽²⁾. Es claro por ello que para un sistema constituido solamente por objetos cuánticos sería imposible construir una mecánica lógicamente cerrada. La posibilidad de una descripción cuantitativa del movimiento de un electrón exige la existencia de objetos físicos que, con precisión suficiente, obedecen a la mecánica clásica. Si el electrón entra en interacción con un « objeto clásico », el estado de éste, en general, cambia. El carácter y la magnitud de este cambio dependen del estado del electrón y pueden así servir para caracterizarlo cuantitativamente.

En tales circunstancias el « objeto clásico » se suele llamar *aparato* y del proceso de su interacción con el electrón se suele decir que se trata de una *medición*. Es necesario subrayar, sin embargo, que en modo alguno se trata aquí de un proceso de *medición* en el que participa el físico observador. En mecánica cuántica se entiende por medición cualquier proceso de interacción entre objetos clásicos y cuánticos que ocurre aparte y con independencia de un observador cualquiera. Fue N. BOHR quien puso de manifiesto el profundo papel que desempeña el concepto de medición en la mecánica cuántica.

Hemos definido un aparato como un objeto físico que obedece con precisión suficiente a la mecánica clásica. Tal es, por ejemplo, un cuerpo de masa suficientemente grande. Con todo, no hay que pensar que el carácter macroscópico constituye una propiedad ineludible de un aparato. En ciertas condiciones puede representar también el papel de aparato un objeto evidentemente microscópico, dado que el concepto de « con precisión suficiente » depende del problema concreto planteado. Así, el movimiento de un electrón en una cámara de Wilson se observa por la traza de niebla que deja, traza cuyo grosor es grande comparado con las dimensiones atómicas; dentro de este grado de precisión en la definición de trayectoria, el electrón es un objeto enteramente clásico.

La mecánica cuántica ocupa así una posición muy particular en el conjunto de las teorías físicas: contiene la mecánica clásica como caso límite, y al mismo tiempo tiene necesidad de este caso límite para su propia fundamentación.

(¹) En este párrafo y en el siguiente hablamos, para abreviar, de un electrón, si bien pensamos en general en un objeto cuántico arbitrario, es decir, en una partícula o un sistema de partículas que obedecen a la mecánica cuántica, pero no a la clásica.

(²) Se trata de magnitudes que caracterizan el movimiento del electrón, no de magnitudes que caracterizan a éste como partícula (carga, masa), que son parámetros.

Podemos formular ahora el problema que se plantea la mecánica cuántica. Un problema típico consiste en predecir el resultado de una medición, partiendo del resultado conocido de mediciones anteriores. Además, veremos más adelante que, en general, la mecánica cuántica limita, por comparación con la mecánica clásica, el conjunto de valores que pueden tomar las diferentes magnitudes físicas (por ejemplo, la energía), es decir, los valores que pueden constituir el resultado de la medición de una cantidad dada. El formalismo de la mecánica cuántica debe hacer posible determinar estos valores permitidos.

El proceso de medición posee en mecánica cuántica una peculiaridad muy importante: ejerce siempre una acción sobre el electrón a que se aplica, y esta acción no se puede hacer, por principio, tan débil cuanto se quiera para una precisión dada de la medición. Cuanto más precisa ésta, tanto más intensa es la acción que se ejerce, y tan sólo en las mediciones de precisión muy pequeña puede conseguirse que la acción sobre el objeto de la medición sea débil. Esta propiedad de las mediciones está lógicamente ligada con el hecho de que las características dinámicas del electrón se manifiestan tan sólo como resultado de la propia medición; es claro que si la acción del proceso de medición sobre el objeto se pudiera debilitar cuanto se quisiera, ello significaría que la cantidad medida posee de suyo un valor determinado, independiente de la medición.

Entre los diferentes tipos de medición representa un papel fundamental la medición de las coordenadas del electrón. Dentro de los límites de aplicabilidad de la mecánica cuántica, es siempre posible realizar⁽¹⁾ la medición de las coordenadas de un electrón con precisión arbitraria.

Supongamos que al cabo de determinados intervalos de tiempo Δt se efectúan sucesivas mediciones de las coordenadas de un electrón. Los resultados, en general, no se encuentran sobre una curva lisa. Por el contrario, cuanto más exactamente se efectúan las mediciones, tanto más discontinua, más desordenada es la marcha que presentan sus resultados en correspondencia con el hecho de que no existe para un electrón el concepto de trayectoria. Una trayectoria más o menos lisa se obtiene solamente si se determinan las coordenadas de un electrón con un grado de precisión no muy grande, como, por ejemplo, mediante la condensación de gotitas de vapor en la cámara de Wilson.

Si, en cambio, manteniendo constante la precisión de las medidas, se disminuyen los intervalos Δt entre mediciones, las medidas vecinas darán, claro está, valores de las coordenadas próximos entre sí. Sin embargo, si bien los resultados de una serie de mediciones sucesivas se encontrarán en una pequeña región del espacio,

(1) Subrayaremos una vez más que al hablar de una «medición realizada», nos referimos a la interacción del electrón con un «aparato» clásico, sin suponer en modo alguno la presencia de un observador exterior.

se distribuirán en ella de una manera totalmente desordenada, sin situarse en modo alguno sobre una curva lisa. En particular, cuando Δt tiende a cero, los resultados de mediciones vecinas nunca tienden a colocarse sobre una recta.

Este último hecho indica que en mecánica cuántica no existe el concepto de velocidad de una partícula en el sentido clásico de la palabra, es decir, como límite al que tiende la diferencia de las coordenadas correspondientes a dos instantes dividida por el intervalo Δt entre ellos. Sin embargo, veremos más adelante que en dicha mecánica es posible, con todo, dar una definición razonable de la velocidad de una partícula en un instante dado, definición que, al pasar a la mecánica clásica, se reduce al concepto clásico de velocidad.

Pero mientras en mecánica clásica una partícula posee en cada instante unas coordenadas y una velocidad determinadas, en mecánica cuántica las cosas ocurren de una manera completamente distinta. Si como resultado de una medida se atribuyen determinadas coordenadas al electrón, en tales condiciones no posee absolutamente ninguna velocidad determinada. Recíprocamente, si el electrón posee una velocidad determinada, no puede tener una posición determinada en el espacio. En efecto, la existencia simultánea, en un instante arbitrario, de coordenadas y de velocidad significaría que existe una determinada trayectoria, trayectoria que el electrón no posee. Así, pues, en mecánica cuántica las coordenadas y la velocidad del electrón son cantidades que no se pueden medir simultáneamente con exactitud, es decir, no pueden tener simultáneamente valores determinados. Cabe decir que las coordenadas y la velocidad de un electrón son cantidades que no existen a la vez. Más adelante se deducirá una relación cuantitativa que determina la posibilidad de una medición no exacta de las coordenadas y de la velocidad en un mismo instante.

Una descripción completa del estado de un sistema físico se obtiene en mecánica clásica dando, para un cierto instante, todas sus coordenadas y velocidades; con estos datos iniciales las ecuaciones del movimiento determinan por completo el comportamiento del sistema en cualquier instante ulterior. En mecánica cuántica esta descripción es imposible por principio, dado que las coordenadas y las correspondientes velocidades no existen simultáneamente. De esta manera la descripción del estado de un sistema cuántico se realiza con un número menor de cantidades que en mecánica clásica, es decir, aquélla resulta menos detallada que la descripción clásica.

De aquí se sigue una consecuencia muy importante acerca del carácter de las predicciones que es posible hacer en mecánica cuántica. Mientras que la descripción clásica basta para predecir el movimiento de un sistema mecánico en el futuro de manera completamente exacta, la descripción menos detallada de la mecánica cuántica no puede bastar, evidentemente, para ello. Esto significa que si el electrón se

encuentra en un estado descrito de la manera más completa posible en mecánica cuántica, su comportamiento en instantes ulteriores es, con todo, incierto por principio. Por ello la mecánica cuántica no puede hacer predicciones rigurosamente determinadas acerca del comportamiento futuro del electrón. Para un estado inicial dado de éste, una medición ulterior puede dar diferentes resultados. El problema de la mecánica cuántica consiste simplemente en determinar la probabilidad de obtener un cierto resultado en dicha medición. En algunos casos, claro está, la probabilidad de un determinado resultado de la medición puede ser igual a la unidad, es decir, la probabilidad puede transformarse en certeza, con lo cual el resultado de la medición en cuestión sólo puede ser uno..

Todos los procesos de medición en mecánica cuántica se pueden clasificar en dos categorías. A una de ellas, que incluye la mayor parte de las mediciones, pertenecen las mediciones que, cualquiera que sea el estado del sistema, no conducen con certeza a un resultado único. A la otra categoría, en cambio, pertenecen las mediciones tales que para cada uno de sus resultados existe un estado en el que la medición conduce con certeza al resultado en cuestión. Precisamente estas últimas mediciones, que se pueden calificar de *predecibles*, representan en mecánica cuántica un papel fundamental. Las características cuantitativas de un estado definidas por tales mediciones son lo que en mecánica cuántica se llaman *magnitudes físicas*. Si en un cierto estado la medida da con certeza un resultado único, diremos que en este estado la correspondiente magnitud física posee un determinado valor. En lo que sigue entenderemos siempre la expresión «magnitud física» precisamente en este sentido.

Veremos más de una vez en lo que sigue que no todo sistema de magnitudes físicas, ni mucho menos, pueden ser medidas en mecánica cuántica simultáneamente, es decir, no todas pueden tener simultáneamente valores determinados (se presentó ya un ejemplo: las velocidades y coordenadas de un electrón).

Representan un importante papel en mecánica cuántica los conjuntos de magnitudes físicas que gozan de la siguiente propiedad: las cantidades de uno de ellos se pueden medir simultáneamente, y si éstas poseen simultáneamente determinados valores, ninguna otra cantidad física (que no sea función de ellas) puede poseer en dicho estado un valor determinado. De tales sistemas de magnitudes físicas diremos que constituyen *sistemas completos*; en ciertos casos particulares, un sistema completo puede quedar reducido a una sola magnitud.

Toda descripción del estado de un electrón es consecuencia del resultado de una cierta medida. Veamos ahora qué caracteriza la descripción completa de un estado en mecánica cuántica. Los estados completamente definidos surgen como resultado de la medición simultánea de un sistema completo de magnitudes físicas. A partir de los resultados de una tal medición es posible, en particular, determinar la pro-

babilidad de los resultados de cualquier medición ulterior con total independencia de lo que ocurrió al electrón antes de la primera medida.

En mecánica cuántica hay que considerar prácticamente tan sólo estados descritos de manera completa, y en lo que sigue entenderemos siempre (excluido tan sólo el § 14) por estados de un sistema cuántico precisamente dichos estados.

§ 2. El principio de superposición

Expongamos ahora los fundamentos del formalismo matemático de la mecánica cuántica y convengamos en designar por q el conjunto de las coordenadas del sistema cuántico y por dq el producto de las diferenciales de estas coordenadas. Con frecuencia se llama a dq elemento de volumen del *espacio de configuraciones* del sistema; para una partícula dq coincide con el elemento de volumen dV del espacio ordinario.

El elemento básico del formalismo matemático de la mecánica cuántica consiste en el hecho de que cada estado del sistema se puede describir, en un instante dado, por una determinada función (en general, compleja) de las coordenadas $\Psi(q)$, de forma tal que el cuadrado del módulo de esta función determina la distribución de probabilidades de los valores de las coordenadas: $|\Psi|^2 dq$ es la probabilidad de que al realizar una medición de las coordenadas del sistema los valores de éstas pertenezcan al elemento dq del espacio de configuraciones. La función Ψ se llama *función de onda* del sistema (a veces se la llama también *amplitud de probabilidad*)⁽¹⁾.

El conocimiento de la función de onda permite también, en principio, calcular las probabilidades de los diferentes resultados de cualquier otra medición (distinta de la medición de las coordenadas). En todos estos casos las probabilidades se definen por expresiones que son bilineales respecto de Ψ y Ψ^* . La forma más general de una expresión de este tipo es

$$\int \int \Psi(q) \Psi^*(q') \phi(q, q') dq dq', \quad (2.1)$$

donde la función $\phi(q, q')$ depende del género y del resultado de la medición y la integración se extiende a todo el espacio de configuraciones. La propia probabilidad $\Psi \Psi^*$ de los diferentes valores de las coordenadas es también una expresión de este tipo⁽²⁾.

A medida que transcurre el tiempo, el estado de un sistema, y con él también

(1) Fue introducida por primera vez en mecánica cuántica por E. SCHRÖDINGER, en 1926.

(2) Se obtiene a partir de (2.1) haciendo $\phi(q, q') = \delta(q - q_0) \delta(q' - q_0)$, donde δ representa la llamada función- δ que se define más adelante, en el § 5; con q_0 representamos el valor de la coordenada cuya probabilidad buscamos.

la función de onda, cambian, en general. En este sentido se puede considerar la función de onda como función también del tiempo. Si la función de onda se conoce en un cierto instante inicial, en virtud del propio sentido del concepto de descripción completa de un estado dicha función debe en principio estar determinada también para cualquier instante ulterior. La dependencia efectiva de la función de onda con relación al tiempo se determina mediante ecuaciones que se deducirán más adelante.

La suma de las probabilidades de todos los posibles valores de las coordenadas de un sistema debe ser, por definición, igual a la unidad. Es necesario, por lo tanto, que el resultado de la integración de $|\Psi|^2$ en todo el espacio de configuraciones sea igual a la unidad:

$$\int |\Psi|^2 dq = 1. \quad (2.2)$$

Esta igualdad es la llamada *condición de normalización* de las funciones de onda. Si la integral de $|\Psi|^2$ converge, es siempre posible conseguir normalizar la función Ψ , mediante la elección oportuna de un coeficiente constante. A veces, sin embargo, se utilizan también funciones de onda no normalizadas; además, veremos más adelante que la integral de $|\Psi|^2$ puede diverger, en cuyo caso la función Ψ no se puede normalizar de acuerdo con la condición (2.2). En tales casos $|\Psi|^2$ no determina, claro está, los valores absolutos de la probabilidad de las coordenadas, pero la razón de los valores de $|\Psi|^2$ en dos puntos distintos del espacio de configuraciones determina la probabilidad relativa de los correspondientes valores de las coordenadas.

Dado que todas las cantidades con sentido físico inmediato que se calculan con ayuda de la función de onda son de la forma (2.1), en la que Ψ aparece multiplicada por Ψ^* , es claro que la función de onda normalizada está definida salvo un factor constante de fase de la forma $e^{i\alpha}$ (α es un número real arbitrario) de módulo igual a la unidad. Esta falta de unicidad es inevitable y de carácter fundamental; sin embargo, de hecho carece de importancia, ya que no se refleja en ningún resultado físico.

En la base del contenido positivo de la mecánica cuántica encontramos toda una serie de proposiciones relativas a las propiedades de la función de onda, proposiciones que se pueden enunciar como sigue.

Supongamos que en el estado caracterizado por la función de onda $\Psi_1(q)$ se efectúa una medición que conduce con certeza a un determinado resultado (resultado 1) y que el hacerlo en el estado $\Psi_2(q)$ conduce al resultado 2. Se admite entonces que toda combinación lineal de Ψ_1 y Ψ_2 , esto es, toda función de la forma $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (con c_1, c_2 constantes), representa un estado en el que la misma medición puede dar o el resultado 1 o el resultado 2. Además, cabe afirmar que si cono-

emos la dependencia de los estados respecto del tiempo, dependencia que en un caso viene dada por la función $\Psi_1(q, t)$ y en el otro por la $\Psi_2(q, t)$, cualquier combinación lineal da también la dependencia posible de un estado con relación al tiempo. Estas proposiciones se generalizan de manera inmediata a un número cualquiera de estados distintos.

El conjunto de las proposiciones que acabamos de enunciar acerca de las funciones de onda constituye el llamado *principio de superposición de los estados* — principio fundamental positivo de la mecánica cuántica. De él se sigue inmediatamente, en particular, que todas las ecuaciones a las que satisfacen las funciones de onda deben ser lineales respecto de Ψ .

Consideremos un sistema constituido por dos partes y supongamos que su estado se da de forma tal que cada una de las partes viene descrita de manera completa⁽¹⁾. Cabe afirmar entonces que las probabilidades de las coordenadas q_1 de la primera parte son independientes de las probabilidades de las coordenadas q_2 de la segunda parte, y por ello la distribución de probabilidades para el sistema como un todo debe ser igual al producto de las probabilidades correspondientes a cada una de sus partes. Esto significa que la función de onda $\Psi_{12}(q_1, q_2)$ del sistema se puede representar como producto de las funciones de onda $\Psi_1(q_1)$ y $\Psi_2(q_2)$ de sus partes :

$$\Psi_{12}(q_1, q_2) = \Psi_1(q_1) \Psi_2(q_2). \quad (2.3)$$

Si ambas partes no se encuentran en interacción mutua, esta relación entre la función de onda del sistema y las de sus partes se conserva también en cualquier instante futuro, es decir, se puede escribir:

$$\Psi_{12}(q_1, q_2, t) = \Psi_1(q_1, t) \Psi_2(q_2, t). \quad (2.4)$$

§ 3. Operadores

Consideremos una magnitud física f que caracteriza el estado de un sistema cuántico. Hablando estrictamente, en las consideraciones que siguen deberíamos hablar no de una magnitud, sino, ya desde el principio, de un sistema completo de magnitudes. Sin embargo, ninguna de aquéllas cambiaría por ello esencialmente y para abreviar, y por razones de simplicidad, hablaremos siempre en lo que sigue tan sólo de una magnitud física.

Los valores que puede tomar una magnitud física dada se llaman en mecánica

(1) Con ello, claro está, se da también una descripción completa del estado del sistema como un todo. Hay que subrayar, sin embargo, que la proposición recíproca no es en general cierta: una descripción completa del estado del sistema como un todo es insuficiente, en general, para determinar de manera completa los estados de sus partes por separado (véase también § 14).

cuántica sus *valores propios* y el conjunto de éstos se denomina *espectro* de valores propios de la magnitud en cuestión. En mecánica clásica las magnitudes toman, en general, valores que constituyen una sucesión continua. También en mecánica cuántica existen magnitudes físicas (por ejemplo, las coordenadas) cuyos valores propios forman una tal sucesión; en estos casos se habla de un *espectro continuo* de valores propios. Sin embargo, junto a tales magnitudes encontramos en mecánica cuántica otras cuyos valores propios constituyen una sucesión discreta; en tales casos se habla de un *espectro discreto*.

Para simplificar, supondremos que la magnitud que aquí consideraremos, f , posee espectro discreto; el caso de un espectro continuo se estudia en el § 5. Designaremos los valores propios de la magnitud f por f_n , donde el índice n toma los valores 0, 1, 2, 3, ... Representemos además por Ψ_n la función de onda del sistema en un estado en que la magnitud f toma el valor f_n . Las funciones de onda Ψ_n se llaman *funciones propias* de la magnitud física dada f . Cada una de estas funciones se supone normalizada, de forma que

$$\int |\Psi_n|^2 dq = 1. \quad (3.1)$$

Si el sistema se encuentra en un estado cualquiera caracterizado por la función de onda Ψ , la medición de la magnitud f efectuada en él dará como resultado uno de los valores propios f_n . En virtud del principio de superposición podemos afirmar que la función de onda Ψ debe ser combinación lineal de aquellas funciones propias Ψ_n que corresponden a los valores f_n que es posible obtener con probabilidad distinta de cero en una medición realizada en el sistema que se encuentra en el estado considerado. Por esto, en el caso general de un estado arbitrario, la función Ψ se puede representar en forma de serie:

$$\Psi = \sum a_n \Psi_n, \quad (3.2)$$

donde la suma se extiende a todos los valores n , y los a_n son ciertos coeficientes constantes.

Llegamos así a la conclusión de que toda función de onda puede desarrollarse en serie de funciones propias de una magnitud física cualquiera. De un sistema de funciones que haga posible efectuar este desarrollo se dice que constituye un *sistema completo* (o *cerrado*) de *funciones*.

El desarrollo (3.2) permite determinar la probabilidad de encontrar en el sistema, supuesto en el estado caracterizado por la función de onda Ψ , uno de los valores f_n de la magnitud f (es decir, la probabilidad de obtener el correspondiente resultado en una medición). En efecto, de acuerdo con lo dicho en el párrafo anterior, estas probabilidades deben determinarse por ciertas expresiones bilineales respecto de Ψ y Ψ^* y, por consiguiente, deben ser bilineales con relación a a_n y a_n^* . Además,

estas expresiones, claro está, han de ser esencialmente positivas. Finalmente, la probabilidad del valor f_n debe reducirse a la unidad si el sistema se encuentra en un estado cuya función de onda es $\Psi = \Psi_n$ y ha de anularse si en el desarrollo (3.2) de la función de onda Ψ no existe un término con la Ψ_n en cuestión. Esto último significa que la probabilidad buscada debe ser igual a la unidad si son nulos todos los coeficientes a_n salvo uno (con el valor de n dado), que es igual a la unidad, y debe ser nula si se tiene para el a_n dado $a_n = 0$. La única magnitud esencialmente positiva que satisface esta condición es el cuadrado del módulo del coeficiente a_n . Llegamos así al resultado de que el cuadrado del módulo $|a_n|^2$ de cada uno de los coeficientes del desarrollo (3.2) determina la probabilidad del correspondiente valor f_n de la cantidad f en el estado caracterizado por la función de onda Ψ . La suma de las probabilidades de todos los valores posibles f_n debe ser igual a la unidad; con otras palabras, debe cumplirse la relación

$$\sum_n |a_n|^2 = 1 \quad (3.3)$$

Si la función Ψ no estuviese normalizada, tampoco se cumpliría la relación (3.3). La suma $\sum_n |a_n|^2$ debería entonces determinarse mediante una expresión bilineal respecto de Ψ y Ψ^* y que se reduzca a la unidad cuando Ψ está normalizada. La única expresión de este tipo es la integral $\int \Psi \Psi^* dq$. Así, pues, debe quedar satisfecha la igualdad

$$\sum_n a_n a_n^* = \int \Psi \Psi^* dq \quad (3.4)$$

De otra parte, multiplicando por Ψ el desarrollo $\Psi^* = \sum_n a_n^* \Psi_n$ de la función Ψ^* , conjugada compleja de la Ψ , e integrando, obtenemos:

$$\int \Psi \Psi^* dq = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi dq.$$

Comparando este resultado con (3.4), se tiene:

$$\sum_n a_n a_n^* = \sum_n a_n^* \int \Psi_n^* \Psi dq,$$

de donde resulta la fórmula siguiente que determina los coeficientes a_n del desarrollo de la función Ψ en serie de funciones propias Ψ_n :

$$a_n = \int \Psi \Psi_n^* dq. \quad (3.5)$$

Si substituimos aquí la expresión (3.2), se obtiene:

$$a_n = \sum_m a_m \int \Psi_m \Psi_n^* dq,$$

de donde se sigue, evidentemente, que las funciones propias deben satisfacer las

condiciones

$$\int \Psi_m \Psi_n^* dq = \delta_{nm}, \quad (3.6)$$

donde $\delta_{nm} = 1$ para $n = m$ y $\delta_{nm} = 0$ para $n \neq m$. La anulación de las integrales de los productos $\Psi_m \Psi_n^*$ con $m \neq n$ traduce la llamada *ortogonalidad* de las funciones Ψ_n . Tenemos así que el conjunto de las funciones propias Ψ_n constituye un sistema completo de funciones normalizadas y ortogonales dos a dos (o, como suele decirse para abreviar, un sistema *ortonormal*).

Introduzcamos ahora el concepto de *valor medio* f de una magnitud f en un estado dado. De acuerdo con la definición ordinaria de valores medios, definiremos \hat{f} como suma de todos los valores propios f_n de la magnitud dada multiplicados cada uno por la correspondiente probabilidad $|a_n|^2$. Se tiene así

$$\hat{f} = \sum_n f_n |a_n|^2. \quad (3.7)$$

Escribamos \hat{f} en la forma de una expresión que contenga, no los coeficientes a_n del desarrollo de la función Ψ , sino la propia función. Dado que en (3.7) aparecen los productos $a_n a_n^*$, es claro que la expresión buscada debe ser bilineal respecto de Ψ y Ψ^* . Introduzcamos un *operador* matemático, que designaremos por $\hat{f}^{(1)}$ y que definiremos de la siguiente manera. Sea $(\hat{f}\Psi)$ el resultado de aplicar el operador \hat{f} a la función Ψ . Definiremos \hat{f} de tal manera que la integral del producto de $(\hat{f}\Psi)$ por la función conjugada compleja Ψ^* sea igual al valor medio \hat{f} :

$$\hat{f} = \int \Psi^* (\hat{f}\Psi) dq. \quad (3.8)$$

Es fácil ver que en el caso general el operador \hat{f} es un operador integral lineal ⁽²⁾. En efecto, teniendo en cuenta la expresión (3.5) para a_n , podemos escribir la definición (3.7) del valor medio en la forma

$$\hat{f} = \sum_n f_n a_n a_n^* = \int \Psi^* \left(\sum_n a_n f_n \Psi_n \right) dq.$$

Comparando con (3.8), vemos que el resultado de aplicar el operador \hat{f} a la función Ψ es de la forma:

$$(\hat{f}\Psi) = \sum_n a_n f_n \Psi_n. \quad (3.9)$$

Si se substituye aquí la expresión (3.5) para a_n , se encuentra que \hat{f} es un operador

⁽¹⁾ Convenimos en designar siempre los operadores mediante letras con circunflejo.

⁽²⁾ Un operador se califica de lineal si posee las propiedades siguientes: $\hat{f}(\Psi_1 + \Psi_2) = \hat{f}\Psi_1 + \hat{f}\Psi_2$, $\hat{f}(a\Psi) = a\hat{f}\Psi$, donde Ψ_1 , Ψ_2 son funciones cualesquiera y a una constante arbitraria.

integral de la forma:

$$(\hat{f}\Psi) = \int K(q, q')\Psi(q') dq', \quad (3.10)$$

donde la función $K(q, q')$ (el llamado *núcleo* del operador) es

$$K(q, q') = \sum_n f_n \Psi_n^*(q') \Psi_n(q). \quad (3.11)$$

Resulta así que a cada magnitud física corresponde en mecánica cuántica un determinado operador lineal.

De (3.9) se sigue que si la función Ψ es una de las funciones propias Ψ_n (de forma que todos los a_n son nulos, salvo uno), al aplicarle el operador \hat{f} esta función queda simplemente multiplicada por el correspondiente valor propio f_n :

$$\hat{f}\Psi_n = f_n \Psi_n. \quad (3.12)$$

(En lo que sigue, y siempre que ello no pueda conducir a confusión, prescindiremos del paréntesis en la expresión $(\hat{f}\Psi)$, sobreentendiendo que el operador se aplica a la expresión que la sigue inmediatamente.) Podemos así decir que las funciones propias de una magnitud física dada f son soluciones de la ecuación

$$\hat{f}\Psi = f\Psi,$$

donde f es una constante, y que los valores propios son precisamente aquellos valores de esta constante para los que dicha ecuación posee soluciones que satisfacen las condiciones impuestas. Claro está, dado que por el momento el operador \hat{f} se ha definido solamente mediante las expresiones (3.10-3.11), que contienen las funciones propias Ψ_n , del resultado obtenido no se pueden deducir consecuencias ulteriores. Sin embargo, conforme veremos más adelante, la forma de los operadores que corresponden a las diferentes magnitudes físicas se puede determinar a partir de consideraciones físicas directas, y entonces aquella propiedad de los operadores hace posible encontrar las funciones propias y los valores propios mediante la resolución de las ecuaciones $\hat{f}\Psi = f\Psi$.

Los valores que pueden tomar las magnitudes físicas reales son, evidentemente, valores reales. Por esta razón también el valor medio de una magnitud física debe ser real, cualquiera que sea el estado. Recíprocamente, si el valor medio de una magnitud física es real cualquiera que sea el estado, reales serán también sus valores propios; basta observar que los valores medios coinciden con los valores propios en los estados caracterizados por las funciones Ψ_n .

Del hecho de que los valores medios son reales cabe deducir algunas conclusio-

nes relativas a las propiedades de los operadores. Igualando la expresión (3.8) con su conjugada compleja, obtenemos la relación

$$\int \Psi^*(\hat{f}\Psi) dq = \int \Psi(\hat{f}^*\Psi^*) dq, \quad (3.13)$$

donde \hat{f}^* designa el operador conjugado complejo del \hat{f} ⁽¹⁾. Un operador lineal arbitrario no cumple esta relación, en general, de forma que ésta constituye una cierta limitación impuesta a la posible forma de los operadores \hat{f} . Dado un operador cualquiera \hat{f} se puede encontrar un operador, llamado operador *transpuesto* del primero, $\tilde{\hat{f}}$, y definido de forma que se tenga

$$\int \Psi(\hat{f}\Phi) dq = \int \Phi(\tilde{\hat{f}}\Psi) dq, \quad (3.14)$$

donde Ψ, Φ son dos funciones diferentes. Si para la función Φ se elige la función Ψ^* , conjugada compleja de la Ψ , la comparación con (3.13) prueba que debe tenerse

$$\tilde{\hat{f}} = \hat{f}^*. \quad (3.15)$$

Los operadores que satisfacen esta condición se califican de *hermíticos*⁽²⁾. Así, pues, los operadores que en el formalismo matemático de la mecánica cuántica corresponden a las magnitudes físicas reales deben ser hermíticos.

Desde un punto de vista formal es también posible considerar magnitudes físicas complejas, es decir, magnitudes cuyos valores propios son complejos. Sea f una de estas magnitudes. Cabe entonces introducir la magnitud compleja conjugada f^* , cuyos valores propios son conjugados complejos de los valores propios de f . El operador que corresponde a la magnitud f^* lo designaremos por f^+ . Se le suele llamar operador *conjugado* del operador \hat{f} y, en general, es necesario distinguirlo del operador conjugado complejo \hat{f}^* . De la condición $f^* = (\tilde{\hat{f}})^*$ se obtiene sin más

$$\hat{f}^+ = \tilde{\hat{f}}^*, \quad (3.16)$$

de donde resulta, evidentemente, que \hat{f}^+ , en general, no coincide con \hat{f}^* . Para una magnitud física real se tiene $\hat{f} = \hat{f}^+$, es decir, el operador coincide con su conjugado (los operadores hermíticos se llaman también *autoconjugados*).

Veamos cómo se puede demostrar directamente la ortogonalidad dos a dos de las funciones propias de un operador hermítico asociadas a diferentes valores pro-

⁽¹⁾ Por definición, si para el operador \hat{f} tenemos $\hat{f}\psi = \phi$, el operador complejo conjugado \hat{f}^* será el operador para el que se tiene $\hat{f}^*\psi^* = \phi^*$.

⁽²⁾ Para un operador integral lineal de la forma (3.10) la condición de hermiticidad significa que el núcleo del operador debe ser tal que $K(q, q') = K^*(q', q)$.

pios. Sean f_n, f_m dos valores propios de la magnitud f diferentes y Ψ_n, Ψ_m las correspondientes funciones propias:

$$\hat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n, \quad \hat{f}\Psi_m = f_m\Psi_m.$$

Multipliquemos los dos miembros de la primera de estas igualdades por Ψ_m^* , y la igualdad conjugada compleja de la segunda multipliquémosla por Ψ_n . Restando miembro a miembro estos dos productos, se obtiene:

$$\Psi_m^*\hat{f}\Psi_n - \Psi_n\hat{f}^*\Psi_m^* = (f_n - f_m)\Psi_n\Psi_m^*.$$

Integremos los dos miembros de esta igualdad respecto de q . Dado que $\hat{f}^* = \tilde{f}$, la integral del primer miembro de la igualdad se anula en virtud de (3.14), con lo que resulta

$$(f_n - f_m) \int \Psi_n \Psi_m^* dq = 0,$$

de donde se sigue, dado que $f_n \neq f_m$, la propiedad de ortogonalidad buscada de las funciones Ψ_n y Ψ_m .

Hablamos aquí constantemente de una magnitud física f tan sólo, cuando debería hablarse, conforme se indicó al principio de este párrafo, de un sistema completo de magnitudes físicas. Encontraríamos entonces que a cada una de estas magnitudes f, g, \dots corresponde su operador \hat{f}, \hat{g}, \dots . Las funciones propias Ψ_n corresponden en tal caso a estados en los que todas las magnitudes consideradas toman valores determinados, es decir, corresponden a sistemas determinados de valores propios f_n, g_n, \dots y son soluciones del sistema de ecuaciones

$$\hat{f}\Psi = f\Psi, \quad \hat{g}\Psi = g\Psi, \dots$$

§ 4. Suma y producto de operadores

Sean f y g dos magnitudes físicas que pueden tomar simultáneamente valores determinados y \hat{f} y \hat{g} sus operadores. Los valores propios de la suma $f+g$ de estas magnitudes son iguales a las sumas de los valores propios de las magnitudes f y g . A esta nueva magnitud corresponderá, evidentemente, un operador igual a la suma de los operadores \hat{f} y \hat{g} . En efecto, si Ψ_n son las funciones propias comunes a los operadores \hat{f} y \hat{g} , de $\hat{f}\Psi_n = f_n\Psi_n$, $\hat{g}\Psi_n = g_n\Psi_n$ se sigue que

$$(\hat{f} + \hat{g})\Psi_n = (f_n + g_n)\Psi_n,$$

es decir, los valores propios del operador $\hat{f} + \hat{g}$ son iguales a las sumas $f_n + g_n$.

En cambio, si las magnitudes f y g no pueden tomar simultáneamente valores determinados, hablar de su suma en el sentido en que acabamos de hacerlo carece, evidentemente, de significado. En mecánica cuántica, se conviene en tales casos en definir la suma de las magnitudes f y g como aquella magnitud cuyo valor medio en un estado arbitrario es igual a la suma de los valores medios \bar{f} y \bar{g} :

$$\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}. \quad (4.1)$$

Es claro que a la magnitud $f+g$ así definida corresponderá el operador $\hat{f}+\hat{g}$. En efecto, según la fórmula (3.8) tenemos:

$$\overline{f+g} = \int \Psi^*(\hat{f}+\hat{g})\Psi dq = \int \Psi^*\hat{f}\Psi dq + \int \Psi^*\hat{g}\Psi dq = \bar{f} + \bar{g}.$$

Sin embargo, en lo que concierne a los valores propios y a las funciones propias del operador $\hat{f}+\hat{g}$, en este caso no tendrán, en general, relación ninguna con los valores propios y las funciones propias de las magnitudes f y g . Evidentemente, si los operadores \hat{f} y \hat{g} son autoconjungados, también será autoconjungado el operador $\hat{f}+\hat{g}$ de forma que los valores propios de éste serán reales y representarán los valores propios de la nueva magnitud $f+g$ así determinada.

Consideremos el siguiente teorema. Sean f_0 , g_0 los valores propios mínimos de las magnitudes f , g y $(f+g)_0$ el correspondiente valor para la magnitud $f+g$. Cabe afirmar entonces que

$$(f+g)_0 \geq f_0 + g_0. \quad (4.2)$$

El signo de igualdad vale si las magnitudes f y g son simultáneamente medibles. La demostración se sigue del hecho evidente de que el valor medio de una magnitud es siempre mayor o igual que su valor propio mínimo. En un estado en el que la magnitud $(f+g)$ toma el valor $(f+g)_0$, tendremos $\overline{(f+g)} = (f+g)_0$ y dado que, por otra parte, $\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g} \geq f_0 + g_0$, llegamos a la desigualdad (4.2).

Consideremos ahora de nuevo dos magnitudes simultáneamente medibles, f y g . Junto a su suma, cabe también introducir el concepto de su producto, entendiendo por tal una magnitud cuyos valores propios son iguales a los productos de los valores propios de las magnitudes f y g . Es fácil ver que a esta magnitud corresponde un operador tal que su aplicación consiste en aplicar sucesivamente a una función primero un operador (el g) y después el otro (el f). Este operador se representa matemáticamente como producto de los operadores \hat{f} y \hat{g} . En efecto, si Ψ_n son las funciones propias comunes a los operadores \hat{f} y \hat{g} , tendremos:

$$\hat{f}\hat{g}\Psi_n = \hat{f}(\hat{g}\Psi_n) = \hat{f}g_n\Psi_n = g_n\hat{f}\Psi_n = g_n f_n \Psi_n$$

(el símbolo $\hat{f}\hat{g}$ representa el operador cuya aplicación a la función Ψ equivale a la aplicación sucesiva de, primero, el operador \hat{g} a la función Ψ y, luego, del operador \hat{f} a la función $\hat{g}\Psi$). De la misma manera podríamos formar en vez del operador $\hat{f}\hat{g}$ el operador $\hat{g}\hat{f}$, que difiere del primero en el orden de los factores. Es evidente que el resultado de la aplicación de ambos operadores a la función Ψ_n será el mismo. Pero dado que cada función de onda Ψ se puede representar como combinación lineal de funciones Ψ_n , se sigue de aquí que también será el mismo el resultado de la aplicación de los operadores $\hat{f}\hat{g}$ y $\hat{g}\hat{f}$ a una función cualquiera. Este hecho se puede traducir en forma de una igualdad simbólica $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ o bien

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = 0. \quad (4.3)$$

De dos operadores \hat{f} y \hat{g} que poseen esta propiedad se dice que *commutan* entre sí. Llegamos de esta manera a un importante resultado: si dos magnitudes f y g pueden tomar simultáneamente valores determinados, sus operadores commutan entre sí.

Se puede también demostrar el teorema recíproco (véase el § 11): si los operadores \hat{f} y \hat{g} commutan, es posible elegir todas sus funciones propias de forma que sean comunes a ambos, lo que físicamente significa la mensurabilidad simultánea de las correspondientes magnitudes físicas. Así, pues, la commutabilidad de los operadores es condición necesaria y suficiente para la mensurabilidad simultánea de las magnitudes físicas.

Un caso particular de producto de operadores es el de un operador elevado a una potencia. Partiendo de lo que acabamos de decir, se llega a la conclusión de que los valores propios del operador \hat{f}^p (donde p es un número entero) son iguales a las potencias de igual grado de los valores propios del operador \hat{f} . De una manera general, es posible definir una función cualquiera del operador $\varphi(\hat{f})$ como el operador cuyos valores propios son iguales a la misma función $\varphi(f)$ de los valores propios del operador f . Si la función $\varphi(f)$ se puede desarrollar en serie de Taylor, en virtud de este desarrollo la aplicación del operador $\varphi(\hat{f})$ se reduce a la aplicación de las diferentes potencias \hat{f}^p .

En particular, el operador f^{-1} se llama *inverso* del operador f . Es evidente que como resultado de la aplicación sucesiva de los operadores f y f^{-1} a una función arbitraria, esta última no varía, es decir, $\hat{f}\hat{f}^{-1} = \hat{f}^{-1}\hat{f} = 1$

Si las magnitudes f y g no pueden tomar simultáneamente valores determinados, no es posible definir el concepto de producto de la manera antes indicada. Esto se traduce en el hecho de que el operador $\hat{f}\hat{g}$ no es autoadjunto en este caso y, por consiguiente, no puede corresponder a ninguna magnitud física. En efecto, de acuerdo con la definición de operador transpuesto podemos escribir

$$\int \Psi \hat{f} \hat{g} \Phi \, dq = \int \Psi \hat{f} (\hat{g} \Phi) \, dq = \int (\hat{g} \Phi) (\hat{f} \Psi) \, dq.$$

El operador \hat{f} se aplica aquí solamente a la función Ψ y el operador \hat{g} a la función Φ , de forma que en el integrando aparece simplemente el producto de dos funciones $\hat{g}\Phi$ y $\hat{f}\Psi$. Aplicando una vez más la definición de operador transpuesto, escribiremos:

$$\int \Psi \hat{f} \hat{g} \Phi \, dq = \int (\hat{f} \Psi) (\hat{g} \Phi) \, dq = \int \Phi \hat{g} \hat{f} \Psi \, dq.$$

Hemos obtenido así una integral en la que, comparada con la primera, las funciones Ψ y Φ han permutado sus papeles. Con otras palabras, el operador $\hat{g} \hat{f}$ es el operador transpuesto del $\hat{f} \hat{g}$ y podemos escribir:

$$\hat{f} \hat{g} = \hat{g} \hat{f}, \quad (4.4)$$

esto es, el operador transpuesto del producto $\hat{f} \hat{g}$ es el producto de los transpuestos de los factores tomados en orden inverso. Formando la expresión conjugada compleja de ambos miembros de la igualdad (4.4), se encuentra que

$$(\hat{f} \hat{g})^+ = \hat{g}^+ \hat{f}^+. \quad (4.5)$$

Si cada uno de los operadores \hat{f} y \hat{g} es hermítico, se tendrá $(\hat{f} \hat{g})^+ = \hat{g}^+ \hat{f}$. De aquí se sigue que el operador $\hat{f} \hat{g}$ será hermítico sólo si los factores \hat{f} y \hat{g} son comutables.

Obsérvese que a partir de los productos $\hat{f} \hat{g}$ y $\hat{g} \hat{f}$ de dos operadores hermíticos no comutables se puede deducir un operador asimismo hermítico formando la combinación simétrica

$$\frac{1}{2}(\hat{f} \hat{g} + \hat{g} \hat{f}). \quad (4.6)$$

A veces conviene utilizar expresiones de este tipo; de ellas se dice que son *productos simetrizados*.

Es fácil también comprobar que la diferencia $\hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f}$ es un operador «antihermítico» (es decir, un operador tal que el operador transpuesto es igual al operador conjugado complejo tomado con signo contrario). A partir de él se puede formar un operador hermítico sin más que multiplicarlo por i ; de esta forma

$$i(\hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f})$$

es también un operador hermítico.

En lo que sigue utilizaremos a veces, para abreviar, la notación

$$\{f, g\} = \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}, \quad (4.7)$$

para representar el llamado *comutador* de dos operadores. Es fácil ver que se tiene la relación

$$\{\hat{f}\hat{g}, h\} = \{\hat{f}, h\}\hat{g} + \hat{f}\{\hat{g}, h\}. \quad (4.8)$$

Obsérvese que si $\{\hat{f}\hat{h} = 0\}$ y $\{\hat{g}\hat{h} = 0\}$ de aquí generalmente no se sigue, en modo alguno, la comutabilidad de \hat{f} y \hat{g} .

§ 5. El espectro continuo

Todas las relaciones deducidas en los §§ 3-4 relativas a las propiedades de las funciones propias del espectro discreto, se pueden generalizar sin dificultad al caso de un espectro continuo de valores propios.

Sea f una magnitud física que posee espectro continuo. Designaremos sus valores propios simplemente por la misma letra f , sin subíndice, para expresar el hecho de que f recorre una sucesión continua de valores. La función propia que corresponde al valor propio f la representaremos por Ψ_f . De manera análoga a como una función de onda arbitraria Ψ se puede desarrollar en serie (3.2) de funciones propias de una magnitud con espectro discreto, cabe también desarrollarla — pero esta vez como integral — tomando como base un sistema completo de funciones propias de una magnitud con espectro continuo. Un desarrollo de esta clase es de la forma

$$\Psi(q) = \int a_f \Psi_f(q) df, \quad (5.1)$$

donde la integración se extiende a todo el dominio de valores que puede tomar la magnitud f .

Más complicada que en el caso del espectro discreto se presenta la cuestión de la normalización de las funciones propias de un espectro continuo. La condición de que la integral del cuadrado del módulo de la función sea igual a la unidad no se puede cumplir aquí, conforme veremos. En vez de ella, normalizaremos la función Ψ_f de tal manera que $|a_f|^2 df$ represente la probabilidad de que la magnitud considerada tome valores comprendidos en un intervalo dado, f y $f + df$, en el estado descrito por la función de onda Ψ_f . Esto constituye una inmediata generalización del caso del espectro discreto, en el que el cuadrado $|a_n|^2$ determina la probabilidad del correspondiente valor f_n . Dado que la suma de las probabilidades de todos los valores posibles f debe ser igual a la unidad, se tiene:

$$\int |a_f|^2 df = 1 \quad (5.2)$$

(relación análoga a la (3.3) para el espectro discreto).

Procediendo exactamente de la misma manera a como se hizo al deducir la fórmula (3.5) y apoyándonos en las mismas consideraciones, escribiremos, de una parte,

$$\int \Psi \Psi^* dq = \int |a_f|^2 df$$

y, de otra parte:

$$\int \Psi \Psi^* dq = \iint a_f^* \Psi_f^* \Psi^* df dq.$$

Comparando entre sí ambas expresiones encontramos la fórmula que determina los coeficientes del desarrollo

$$a_f = \int \Psi(q) \Psi_f^*(q) dq, \quad (5.3)$$

exactamente análoga a (3.5).

Para deducir la condición de normalización, substituyamos ahora (5.1) en (5.3), con lo que se obtendrá:

$$a_f = \int a_{f'} (\int \Psi_{f'} \Psi_{f'}^* dq) df'.$$

Esta relación debe cumplirse cualesquiera que sean las a_f y, por consiguiente, debe cumplirse idénticamente. Para que así ocurra es necesario, ante todo, que el coeficiente de a_f en el integrando (es decir, la integral $\int \Psi_{f'} \Psi_{f'}^* dq$) se anule para todo $f' \neq f$. Para $f' = f$ este coeficiente debe hacerse infinito (en caso contrario la integral respecto de f' sería, simplemente, igual a cero). Así, pues, la integral $\int \Psi_{f'} \Psi_{f'}^* dq$ es una función de la diferencia $f - f'$ que se anula para todos los valores del argumento distintos de cero y se hace infinita cuando el argumento se anula. Representaremos esta función por $\delta(f' - f)$:

$$\int \Psi_{f'} \Psi_{f'}^* dq = \delta(f' - f). \quad (5.4)$$

La manera como la función $\delta(f' - f)$ se hace infinita para $f' - f = 0$ se determina teniendo en cuenta que debe tenerse

$$\int \delta(f' - f) a_{f'} df' = a_f.$$

Es claro que para ello ha de ser

$$\int \delta(f' - f) df' = 1.$$

La función así definida se llama *función-δ* (introducida en la mecánica cuántica por P. A. M. DIRAC). Escribamos una vez más las fórmulas que la definen. Tenemos:

$$\delta(x) = 0 \text{ para } x \neq 0, \quad \delta(0) = \infty, \quad (5.5)$$

de tal manera que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (5.6)$$

Como límites de integración se pueden elegir cualesquiera otros que comprendan entre ellos el punto $x = 0$. Si $f(x)$ es una función cualquiera continua para $x = 0$, se tendrá

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)f(x) dx = f(0). \quad (5.7)$$

Esta fórmula se puede escribir en la forma más general

$$\int \delta(x-a)f(x) dx = f(a), \quad (5.8)$$

donde el intervalo de integración incluye el punto $x = a$ y $f(x)$ es continua para $x = a$. Es evidente también que la función- δ es par, es decir,

$$\delta(-x) = \delta(x), \quad (5.9)$$

Finalmente, escribiendo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\alpha x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) \frac{dy}{|\alpha|} = \frac{1}{|\alpha|},$$

llegamos a la conclusión de que

$$\delta(\alpha x) = (1/|\alpha|) \delta(x), \quad (5.10)$$

donde α es una constante arbitraria.

La fórmula (5.4) expresa la regla de normalización de las funciones propias de un espectro continuo y substituye la condición (3.6) del espectro discreto. Vemos, pues, que las funciones Ψ_f y $\Psi_{f'}$, con $f \neq f'$, son ortogonales entre sí, como antes. En cambio, las integrales de los cuadrados $|\Psi_f|^2$ de las funciones del espectro continuo son divergentes.

Las funciones $\Psi_f(q)$ satisfacen además una relación análoga a la (5.4). Para deducirla substituyamos (5.3) en (5.1), lo que da:

$$\Psi(q) = \int \Psi(q') (\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q) df) dq',$$

de donde se deduce sin más que debe ser:

$$\int \Psi_f^*(q') \Psi_f(q) dq = \delta(q' - q). \quad (5.11)$$

Una relación análoga se puede deducir también, claro está, para el espectro discreto, en cuyo caso toma la forma

$$\sum_n \Psi_n^*(q') \Psi_n(q) = \delta(q' - q). \quad (5.12)$$

Comparando el par de fórmulas (5.1), (5.4) con el par (5.3), (5.11) vemos que, de una parte, las funciones $\Psi_f(q)$ permiten el desarrollo de la función $\Psi(q)$ con los a_f como coeficientes del desarrollo y que, de otra parte, se puede considerar la fórmula (5.3) como un desarrollo completamente análogo de la función $a_f \equiv a(f)$ en funciones $\Psi_f^*(q)$, representando $\Psi(q)$ el papel de coeficientes del desarrollo. La función $a(f)$, como la $\Psi(q)$, determina completamente el estado del sistema; de ella se dice a veces que es la función de onda en la *representación-f* (y de la función $\Psi(q)$, que es la función de onda en la *representación-q*). De manera análoga a como $|\Psi(q)|^2$ determina la probabilidad de que el sistema tenga coordenadas pertenecientes a un intervalo dado dq , $|a(f)|^2$ determina la probabilidad de que los valores de la magnitud f se encuentren en un intervalo df . Las funciones $\Psi_f(q)$, en cambio, son, de una parte, funciones propias de la magnitud f en la representación- q , y, de otra, sus conjugadas complejas son las funciones propias de la coordenada q en la representación- f .

Sea $\phi(f)$ una función de la magnitud f tal que ϕ y f están ligadas entre sí de manera biunívoca. Cada una de las funciones $\Psi_f(q)$ puede entonces considerarse como función propia de la magnitud ϕ correspondiente al valor ϕ de esta última determinado por la relación $\phi = \phi(f)$. Sin embargo, es necesario en tal caso cambiar la normalización de estas funciones. En efecto, las funciones propias $\Psi_\phi(q)$ de la magnitud ϕ deben normalizarse por la condición

$$\int \Psi_{\phi(f')} \Psi_{\phi(f)}^* dq = \delta[\phi(f') - \phi(f)],$$

mientras que las funciones Ψ_f están normalizadas de acuerdo con la condición (5.4). El argumento de la función- δ se anula para $f' = f$. Para f' próximo a f , tenemos:

$$\phi(f') - \phi(f) = [d\phi(f)/df] \cdot (f' - f).$$

Teniendo en cuenta (5.10), podemos por ello escribir ⁽¹⁾:

⁽¹⁾ En general, si $\phi(x)$ es una función uniforme (si bien su función inversa puede no serlo) vale la fórmula

$$\delta[\phi(x)] = \sum_i \frac{1}{|\phi'(x_i)|} \delta(x - x_i),$$

donde x_i son las raíces de la ecuación $\phi(x) = 0$.

$$\delta[\phi(f') - \phi(f)] = \frac{1}{|\mathrm{d}\phi(f)/\mathrm{d}f|} \delta(f' - f). \quad (5.13)$$

Así, pues, la condición de normalización de la función Ψ_ϕ se puede escribir en la forma

$$\int \Psi_{\phi(f')} \Psi_{\phi(f)}^* \mathrm{d}q = \frac{1}{|\mathrm{d}\phi(f)/\mathrm{d}f|} \delta(f' - f).$$

Comparando este resultado con (5.4), vemos que las funciones Ψ_ϕ y Ψ_f están ligadas entre sí por la relación

$$\Psi_{\phi(f)} = \frac{1}{\sqrt{|\mathrm{d}\phi(f)/\mathrm{d}f|}} \Psi_f. \quad (5.14)$$

Existen magnitudes físicas tales que en un cierto dominio de sus valores poseen un espectro discreto, y en otro, uno continuo. Para las funciones propias de una tal magnitud valen, claro está, todas las relaciones que se han deducido en los párrafos precedentes. Sólo hay que observar que el sistema completo de funciones está constituido por el conjunto de las funciones propias de ambos espectros. Por consiguiente, el desarrollo de una función de onda cualquiera respecto de las funciones propias de dicha magnitud tiene la forma:

$$\Psi(q) = \sum_n a_n \Psi_n(q) + \int a_f \Psi_f(q) \mathrm{d}f, \quad (5.15)$$

donde la suma se extiende al espectro discreto, y la integral, a todo el espectro continuo.

La propia coordenada q constituye un ejemplo de magnitud que posee espectro continuo. Es fácil ver que el operador que le corresponde es la simple multiplicación por q . En efecto, dado que la probabilidad de los diferentes valores de las coordenadas está determinada por el cuadrado $|\Psi(q)|^2$, el valor medio de la coordenada es igual a $\bar{q} = \int q |\Psi|^2 \mathrm{d}q$. Por otra parte, el valor medio de la coordenada debe definirse en función de su operador por $\hat{q} = \int \Psi^* \hat{q} \Psi \mathrm{d}q$. La comparación de ambas expresiones muestra que el operador q es la mera multiplicación por q ; esto se puede escribir simbólicamente en la forma ⁽¹⁾:

$$\hat{q} = q. \quad (5.16)$$

Las funciones propias de este operador deben determinarse, de acuerdo con la regla general, por la ecuación $q\Psi_{q_0} = q_0\Psi_{q_0}$, donde con q_0 designamos, por el mo-

⁽¹⁾ En lo que sigue, para simplificar el simbolismo, convendremos en escribir siempre los operadores que se reducen a la multiplicación por una cierta cantidad utilizando simplemente el mismo símbolo que para dicha cantidad.

mento, los valores concretos de la coordenada para distinguirlos de la variable q . Dado que esta igualdad queda satisfecha bien para $\Psi_{q_0} = 0$, bien para $q = q_0$, es claro que las funciones propias que satisfacen la condición de normalización son⁽¹⁾:

$$\Psi_{q_0} = \delta(q - q_0). \quad (5.17)$$

§ 6. El paso al límite

La mecánica cuántica incluye en sí la mecánica clásica como un cierto caso límite. Surge la cuestión de cómo se puede llevar a cabo este paso al límite.

En mecánica cuántica el electrón se describe mediante una función de onda que determina los diferentes valores de sus coordenadas; de esta función sólo sabemos hasta ahora que es solución de una ecuación lineal entre derivadas parciales. En mecánica clásica, en cambio, el electrón se considera como una partícula material que se mueve a lo largo de una trayectoria determinada por completo por las ecuaciones del movimiento. Una relación mutua, en cierto sentido análoga a la existente entre la mecánica cuántica y la clásica, existe en electrodinámica entre la óptica ondulatoria y la geométrica. En la óptica ondulatoria las ondas electromagnéticas se definen por los vectores de los campos eléctrico y magnético, vectores que satisfacen un determinado sistema de ecuaciones diferenciales lineales (ecuaciones de Maxwell). En la óptica geométrica, en cambio, se considera la propagación de la luz siguiendo determinadas trayectorias: los rayos. Tal analogía permite concluir que el paso al límite que lleva de la mecánica cuántica a la clásica se efectúa de manera análoga al paso de la óptica ondulatoria a la geométrica.

Recordemos cómo se lleva a cabo matemáticamente esta última transición. Sea u una cualquiera de las componentes del campo electromagnético. Podemos escribirla en la forma $u = ae^{i\phi}$ (con a y ϕ reales), donde a es la amplitud y ϕ la fase de la onda. El caso límite que constituye la óptica geométrica corresponde a pequeñas longitudes de onda, lo que se traduce matemáticamente en el hecho de que la fase ϕ (que en óptica geométrica se llama *iconal*) varía considerablemente entre puntos separados por pequeñas distancias; esto significa, en particular, que podemos suponerla grande en valor absoluto.

⁽¹⁾ Los coeficientes del desarrollo de una función arbitraria Ψ respecto de estas funciones propias son iguales a

$$a_{q_0} = \int \Psi(q) \delta(q - q_0) dq = \Psi(q_0).$$

La probabilidad de que los valores de las coordenadas pertenezcan a un intervalo dado dq_0 es igual a

$$|a_{q_0}|^2 dq_0 = |\Psi(q_0)|^2 dq_0,$$

como debía ser.

De acuerdo con esto, partamos de la hipótesis de que al caso límite que representa la mecánica clásica corresponden en mecánica cuántica funciones de onda de la forma $\Psi = ae^{i\phi}$, donde a es una función lentamente variable y ϕ toma valores que son grandes. Como es sabido, las trayectorias de las partículas se pueden determinar en mecánica mediante un principio variacional, según el cual la llamada acción S del sistema mecánico debe ser un mínimo (principio de la mínima acción o principio de Hamilton). En óptica geométrica, en cambio, la marcha de los rayos se determina por el principio de Fermat, según el cual debe ser mínima la *longitud óptica del rayo*, es decir, la diferencia entre los valores de la fase en el extremo y en el origen del mismo.

Partiendo de esta analogía, podemos afirmar que la fase ϕ de la función de onda en el caso límite clásico debe ser proporcional a la acción mecánica S del sistema físico considerado, es decir, debe tenerse $S = \text{const. } \phi$. El coeficiente de proporcionalidad se llama *constante de Planck* y se designa con la letra \hbar ⁽¹⁾. Su dimensión es la de una acción (puesto que ϕ carece de dimensiones) y su valor es igual a

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-27} \text{ erg. s.}$$

Así, pues, la función de onda « casi clásica » (o, como suele decirse, *cuasiclásica*) de un sistema tiene la forma:

$$\Psi = ae^{iS/\hbar}. \quad (6.1)$$

La constante de Planck representa un papel fundamental en todos los fenómenos cuánticos. Su valor relativo (respecto de otras magnitudes de igual dimensión) determina el « grado de cuantificación » de un sistema físico. El paso de la mecánica cuántica a la clásica, la cual corresponde a grandes valores de la fase, se puede describir formalmente como paso al límite para $\hbar \rightarrow 0$ (de manera análoga a como el paso de la óptica ondulatoria a la geométrica corresponde al paso al límite cuando la longitud de onda tiende a cero, $\lambda \rightarrow 0$).

Hemos establecido la forma límite de la función de onda, pero subsiste todavía la cuestión de cómo está ligada con el movimiento clásico a lo largo de trayectorias. En general, el movimiento descrito por la función de onda no se reduce, en modo alguno, al movimiento siguiendo una determinada trayectoria. El vínculo con el movimiento clásico consiste en que si en un cierto instante inicial se da la función de onda, y con ella también la distribución de probabilidades de las coordenadas, esta distribución se « desplazará » en instantes ulteriores como suponen las leyes de la mecánica clásica (para más detalles, véase el final del § 17).

Para obtener el movimiento a lo largo de una trayectoria determinada, hay que partir de una función de onda de tipo especial (el llamado *paquete de ondas*),

⁽¹⁾ Fue introducida por el físico M. PLANCK en 1900. La constante \hbar , que utilizaremos siempre en este libro, es, en rigor, la constante de Planck \hbar dividida por 2π .

que es apreciablemente distinta de cero tan sólo en una pequeña región del espacio; las dimensiones de esta región se pueden hacer tender a cero junto con h . Cabe entonces afirmar que, en el caso cuasiclásico, el paquete de ondas se desplazará en el espacio siguiendo la trayectoria clásica de una partícula.

Finalmente, en lo que concierne a los operadores de la mecánica cuántica, éstos deben reducirse en el límite a la multiplicación por la correspondiente magnitud física.

§ 7. Función de onda y medición

Volvamos de nuevo al proceso de medición, proceso cuyas propiedades se consideraron cualitativamente en el § 1, y veamos cómo estas propiedades están ligadas con el formalismo matemático de la mecánica cuántica.

Consideremos un sistema constituido por dos partes, un aparato clásico y un electrón (considerado como un objeto cuántico). El proceso de medición consiste en que estas dos partes entran en interacción mútua, como resultado de la cual el aparato pasa del estado inicial a otro estado, y gracias a este cambio de estado podemos sacar conclusiones acerca del estado del electrón. Los estados del aparato se distinguen por los valores de una cierta magnitud física (o de unas ciertas magnitudes) que los caracteriza: las *indicaciones del aparato*. Convengamos en designar esta magnitud por g y sus valores propios por g_n ; estos últimos recorren, de acuerdo con la naturaleza clásica del aparato, una sucesión continua de valores, en general, pero nosotros supondremos — tan sólo para simplificar la escritura de las fórmulas que siguen — que el espectro es discreto. La descripción de los estados del aparato se realiza mediante funciones de onda cuasiclásicas, las cuales representaremos por $\Phi_n(\xi)$, donde el subíndice n corresponde a la « indicación » g_n del aparato, y ξ representa el conjunto de sus coordenadas. El carácter clásico del mismo se traduce en que, en cada instante dado, es posible afirmar con certeza que se encuentra en uno de los estados conocidos Φ_n con cierto valor determinado de la magnitud g ; para el sistema cuántico, claro está, una tal afirmación no sería legítima.

Sea $\Phi_0(\xi)$ la función de onda del estado inicial del aparato (antes de la medición) y $\Psi(q)$ una función de onda inicial normalizada arbitraria del electrón (q designa sus coordenadas). Estas funciones describen el estado del aparato y del electrón de manera independiente y, por consiguiente, la función de onda inicial de todo el sistema es el producto

$$\Psi(q)\Phi_0(\xi). \quad (7.1)$$

El aparato y el electrón entran luego en interacción mutua. Aplicando las ecuaciones de la mecánica cuántica es posible seguir en principio el cambio de la función de onda del sistema con el tiempo. Terminado el proceso de medición, la función de onda,

claro está, no será ya un producto de funciones de ξ y de q . Desarrollándola en funciones propias Φ_n del aparato (que forman un sistema completo de funciones), obtenemos una suma de la forma:

$$\sum_n A_n(q) \Phi_n(\xi), \quad (7.2)$$

donde las $A_n(q)$ son ciertas funciones de q .

Entran ahora en escena el carácter « clásico » del aparato y el doble papel de la mecánica clásica, como caso límite y, al mismo tiempo, como fundamento de la mecánica cuántica. Conforme se indicó ya, gracias al carácter clásico del aparato, en cada instante la magnitud g (la « indicación del aparato ») tiene un valor determinado. Esto permite afirmar que el estado del sistema aparato+electrón después de la medición se describirá, en realidad, no por toda la suma (7.2), sino solamente por un término, el que corresponde a la « indicación » g_n del aparato:

$$A_n(q) \Phi_n(\xi). \quad (7.3)$$

Se sigue de aquí que $A_n(q)$ es proporcional a la función de onda del electrón después de la medición. No es aún la propia función de onda, lo que se reconoce ya en el hecho de que la función $A_n(q)$ no está normalizada. Dicha función encierra en sí tanto información acerca de las propiedades del estado resultante del electrón, como la probabilidad de que se obtenga la n -ésima « indicación » del aparato, probabilidad determinada por el estado inicial del sistema.

En virtud del carácter lineal de las ecuaciones de la mecánica cuántica, la relación entre $A_n(q)$ y la función de onda inicial del electrón $\Psi(q)$ se expresa, en general, mediante un cierto operador integral lineal:

$$A_n(q) = \int K_n(q, q') \Psi(q') dq', \quad (7.4)$$

cuyo núcleo $K_n(q, q')$ caracteriza el proceso de medición considerado.

Supondremos que la medida en cuestión es tal que como resultado de la misma se consigue una descripción completa del estado del electrón. Con otras palabras (véase § 1), en el estado resultante las probabilidades de todas las magnitudes deben ser independientes del estado precedente del electrón (el estado antes de la medición). Esto significa matemáticamente que la forma de las funciones $A_n(q)$ ha de venir determinada por el mismo proceso de medición y no debe depender de la función de onda inicial del electrón $\Psi(q)$.

Así, pues, las A_n deben tener la forma:

$$A_n(q) = a_n \phi_n(q), \quad (7.5)$$

donde ϕ_n son ciertas funciones, que supondremos normalizadas, y sólo las constan-

tes a_n dependen del estado inicial $\Psi(q)$. En la relación integral (7.4), a este caso corresponde un núcleo $K_n(q, q')$ que se descompone en el producto de una función de q por una función de q' :

$$K_n(q, q') = \phi_n(q)\Psi_n^*(q'); \quad (7.6)$$

con lo que la relación lineal de las constantes a_n con la función $\Psi(q)$ viene dada por fórmulas del tipo:

$$a_n = \int \Psi(q)\Psi_n^*(q) dq, \quad (7.7)$$

donde $\Psi_n(q)$ son determinadas funciones que dependen del proceso de medición.

Las funciones $\phi_n(q)$ son las funciones de onda normalizadas del electrón después de la medición. Vemos así cómo el formalismo matemático de la teoría refleja la posibilidad de obtener, mediante una medición, el estado de un electrón descrito por una determinada función de onda.

Si la medición se efectúa en un electrón con función de onda dada $\Psi(q)$, las constantes a_n tienen un simple significado físico: en virtud de las reglas generales, $|a_n|^2$ es la probabilidad de que la medición dé el n -ésimo resultado. La suma de las probabilidades de todos los resultados es igual a la unidad:

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \quad (7.8)$$

La licitud de las fórmulas (7.7) y (7.8) para una función de onda arbitraria (normalizada) $\Psi(q)$ equivale (cf. § 3) a afirmar que una función arbitraria $\Psi(q)$ se puede desarrollar en funciones $\Psi_n(q)$. Esto significa que las funciones $\Psi_n(q)$ constituyen un sistema completo de funciones normalizadas y ortogonales dos a dos.

Si la función de onda inicial del electrón coincide con una de las funciones $\Psi_n(q)$, la correspondiente constante a_n será, evidentemente, igual a la unidad y todas las demás serán nulas. Con otras palabras, si la medición se efectúa en un electrón que se encuentra en el estado $\Psi_n(q)$, ésta da con certeza un resultado determinado (el n -ésimo).

Todas estas propiedades de las funciones $\Psi_n(q)$ muestran que son funciones propias de una cierta magnitud física característica del electrón (representémosla por f), y de la medición considerada podemos decir que es una medición de esta magnitud.

Es muy importante el hecho de que las funciones $\Psi_n(q)$ no coinciden, en general, con las funciones $\phi_n(q)$ (estas últimas, en general, incluso ni son ortogonales dos a dos, ni forman un sistema completo de funciones propias de un cierto operador).

Esta circunstancia expresa, ante todo, la no reproducibilidad de los resultados de las mediciones en mecánica cuántica. Si el electrón se encontraba en el estado $\Psi_n(q)$, al efectuar en él una medida de la magnitud f se obtiene con certeza el valor f_n . Pero después de la medición el electrón se encuentra en un estado $\phi_n(q)$ distinto del inicial, estado en el cual la magnitud f no posee en absoluto ningún valor determinado, cualquiera que sea. Por consiguiente, si inmediatamente después de la primera medición del electrón se efectúa una segunda, obtendríamos para f un valor que no coincide con el obtenido como resultado de la primera medida⁽¹⁾. Para predecir (en el sentido de calcular su probabilidad) el resultado de la segunda medición cuando se conoce el resultado de la primera, es necesario deducir de ésta la función de onda $\phi_n(q)$ del estado originado por ella, y de la segunda medición, la función de onda $\Psi_n(q)$ del estado cuya probabilidad nos interesa. Esto significa lo siguiente: partiendo de las ecuaciones de la mecánica cuántica determinamos la función de onda $\phi_n(q, t)$ que en el momento de la primera medición es igual a $\phi_n(q)$. La probabilidad del m -ésimo resultado en la segunda medición, realizada en el instante t , viene dada por el cuadrado del módulo de la integral

$$\int \phi_n(q, t) \Psi_m^*(q) dq.$$

Vemos así que el proceso de medición en mecánica cuántica presenta « dos caras »: su papel respecto del pasado y del futuro no coinciden. Con relación al pasado, dicho proceso « verifica » las probabilidades de los diferentes resultados posibles predichos por el estado resultante de la medición anterior. En cambio, en relación al futuro, da lugar a un nuevo estado (véase también el § 44). En la propia naturaleza del proceso de medición se encierra así una profunda irreversibilidad.

Esta irreversibilidad tiene un importante significado fundamental. Como veremos más adelante (véase el final del § 18), las ecuaciones básicas de la mecánica cuántica poseen de suyo un carácter simétrico con relación al cambio de signo de la variable tiempo; en este respecto la mecánica cuántica no difiere de la clásica. La irreversibilidad del proceso de medición, en cambio, introduce en los fenómeros cuánticos una no equivalencia física de los dos sentidos del tiempo, es decir, conduce a la aparición de una diferencia entre futuro y pasado.

(1) Es necesario observar, sin embargo, que existe una importante excepción a la no reproducibilidad de las mediciones: la única magnitud cuya medición se puede repetir es una coordenada. Dos mediciones de una coordenada del electrón efectuadas después de transcurrido un intervalo de tiempo suficientemente corto deben dar valores próximos entre sí; lo contrario significaría que el electrón posee una velocidad infinita. Esta circunstancia está relacionada matemáticamente con el hecho de que una coordenada commuta con el operador de energía de interacción entre el electrón y el aparato, operador que (en la teoría no relativista) es función sólo de las coordenadas.

CAPÍTULO II

ENERGÍA E IMPULSO

§ 8. El operador de Hamilton

La función de onda Ψ determina completamente el estado de un sistema físico en mecánica cuántica. Esto significa que dar esta función para un cierto instante no sólo define todas las propiedades del sistema en el mismo, sino que determina también su comportamiento en los instantes futuros — tan sólo, claro está, hasta el grado de definición que permite en general la mecánica cuántica. Desde el punto de vista matemático esto se traduce en que el valor de la derivada $\partial\Psi/\partial t$ de la función de onda respecto del tiempo debe quedar determinado en cada instante por el valor de la propia función Ψ correspondiente al mismo, debiéndolo ser además esta dependencia, según el principio de superposición, una dependencia lineal. En la forma más general se puede escribir

$$i \partial\Psi/\partial t = \hat{L}\Psi,$$

donde \hat{L} es un operador lineal; el factor i se introduce aquí por conveniencia.

Veamos algunas propiedades del operador \hat{L} . Dado que la integral $\int \Psi\Psi^* dq$ es una constante que no depende del tiempo, tenemos:

$$\frac{d}{dt} \int |\Psi|^2 dq = \int \Psi \frac{\partial\Psi^*}{\partial t} dq + \int \Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial t} dq = 0.$$

Substituyendo aquí $\partial\Psi/\partial t = -i\hat{L}\Psi$, $\partial\Psi^*/\partial t = i\hat{L}^*\Psi^*$ y aplicando a la primera integral la definición de operador transpuesto, escribiremos:

$$\begin{aligned} \int \Psi \hat{L}^* \Psi^* dq - \int \Psi^* \hat{L} \Psi dq &= \int \Psi^* \tilde{\hat{L}}^* \Psi dq - \int \Psi^* \hat{L} \Psi dq \\ &= \int \Psi^* (\tilde{\hat{L}}^* - \hat{L}) \Psi dq = 0. \end{aligned}$$

Dado que esta igualdad debe quedar satisfecha cualquiera que sea la función Ψ , de ella se sigue que ha de tenerse idénticamente $\tilde{\hat{L}}^* - \hat{L} = 0$, o bien

$$\tilde{\hat{L}} = \hat{L}^*.$$

El operador \hat{L} es así hermítico. Examinemos a qué magnitud clásica corresponde. Utilicemos para ello la expresión límite (6.1) de la función de onda y escribamos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial t} \Psi;$$

no es necesario derivar la amplitud lentamente variable a . Comparando esta igualdad con la definición $\partial\Psi/\partial t = -i\hat{L}\Psi$, vemos que en el caso límite el operador \hat{L} se reduce a la simple multiplicación por la cantidad $-(1/\hbar) \partial S/\partial t$. Esto significa que esta última es precisamente la magnitud física a la que se reduce el operador hermítico \hat{L} .

Conforme enseña la mecánica, la derivada $-\partial S/\partial t$ no es sino la función de Hamilton H del sistema mecánico. Así, pues, el operador $\hbar\hat{L}$ es el operador que corresponde en mecánica cuántica a la función de HAMILTON; este operador, que representaremos por \hat{H} , se llama *operador hamiltoniano* o, más brevemente, *hamiltoniano* del sistema. La relación entre $\partial\Psi/\partial t$ y Ψ toma la forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi. \quad (8.1)$$

Si se conoce la forma del hamiltoniano, la ecuación (8.1) determina las funciones de onda del sistema físico dado. Esta ecuación fundamental de la mecánica cuántica se llama *ecuación de onda*.

§ 9. Derivación de los operadores respecto del tiempo

El concepto de derivada respecto del tiempo de una magnitud física no se puede definir en mecánica cuántica en el mismo sentido que tiene en la mecánica clásica. En efecto, la definición de derivada está ligada en mecánica clásica con la consideración de los valores de una magnitud en dos instantes próximos, pero distintos. Ahora bien, en mecánica cuántica una magnitud que en cierto instante posee un valor determinado no posee en general ningún determinado valor en los instantes siguientes; de esto se trató con mayor detalle en el § 1.

El concepto de derivada respecto del tiempo, por consiguiente, debe definirse en mecánica cuántica de otra manera. Es natural definir la derivada \hat{f} de una magnitud f como aquella magnitud cuyo valor medio es igual a la derivada respecto del tiempo del valor medio \hat{f} . Tenemos así, por definición:

$$\hat{f} = \hat{f}. \quad (9.1)$$

Partiendo de esta definición no es difícil obtener la expresión del operador \hat{f} que corresponde a la magnitud f en la mecánica cuántica. Dado que $\hat{f} = \int \Psi^* f \Psi dq$, será

$$\hat{f} = \hat{f} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi dq + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{f} \Psi dq + \int \Psi^* \hat{f} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dq.$$

Aquí $\partial \hat{f} / \partial t$ es el operador que se obtiene al derivar el operador \hat{f} respecto del tiempo, variable ésta de la que el operador puede depender en forma paramétrica. Substituyendo en vez de las derivadas $\partial \Psi / \partial t$, $\partial \Psi^* / \partial t$ sus expresiones dadas por (8.1), obtenemos:

$$\hat{f} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi dq + \frac{i}{\hbar} \int (\hat{H}^* \Psi^*) \hat{f} \Psi dq - \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{f} (\hat{H} \Psi) dq.$$

Dado que el operador \hat{H} es hermítico, es

$$\int (\hat{H}^* \Psi^*) (\hat{f} \Psi) dq = \int \Psi^* \hat{H} \hat{f} \Psi dq;$$

y así tenemos:

$$\hat{f} = \int \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{f}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{f} - \frac{i}{\hbar} \hat{f} \hat{H} \right) \Psi dq.$$

Por otra parte, dado que por la definición de valores medios ha de tenerse $\hat{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq$, de ahí se sigue que la expresión que aparece en el integrando entre paréntesis representa el operador buscado $\hat{f}^{(1)}$:

(¹) En mecánica clásica, para la derivada total respecto del tiempo de una magnitud f , que es función de las coordenadas generalizadas q_i y de los impulsos p_i del sistema, se tiene:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right).$$

Substituyendo, de acuerdo con las ecuaciones de Hamilton $\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i$, $\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i$, obtenemos

$$df/dt = \partial f / \partial t + [H, f],$$

donde

$$[H, f] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

es el llamado paréntesis de Poisson para las magnitudes f y H (véase tomo I. *Mecánica*, § 42). Comparando con la expresión (9.2), vemos que, al pasar al límite clásico, el operador $i(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H})$ se reduce a cero en primera aproximación, como era de esperar, y que en la siguiente aproximación (respecto de \hbar) se reduce a la magnitud $\hbar[H, f]$. Este resultado es también válido para dos magnitudes cualesquiera f y g : el operador $i(\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f})$ se reduce en el límite a la magnitud $\hbar[f, g]$, donde $[f, g]$ es el paréntesis de Poisson.

$$[f, g] \equiv \sum_i \left(\frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial f}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial f}{\partial q_i} \right).$$

Esto último se sigue inmediatamente de que siempre podemos imaginar formalmente un sistema cuyo hamiltoniano coincide con g .

$$\hat{f} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}). \quad (9.2)$$

Observemos que si el operador \hat{f} no depende explícitamente del tiempo, el operador \hat{f} se reduce, salvo un factor, al resultado de la conmutación del operador \hat{f} con el hamiltoniano.

Una categoría muy importante de magnitudes físicas está constituida por los operadores que no dependen explícitamente del tiempo y que, además, conmutan con el hamiltoniano, de forma que $\hat{f} = 0$. Tales funciones se califican de *conservativas*.

Si el operador \hat{f} se anula idénticamente, se tendrá $\dot{f} = \hat{f} = 0$, es decir, $f = \text{const.}$ Con otras palabras, el valor medio de esta magnitud se mantiene constante en el curso del tiempo. Cabe también afirmar que si en un estado dado la magnitud f tiene un valor determinado (es decir, la función de onda es una función propia del operador \hat{f}), también en los instantes ulteriores poseerá un valor determinado — precisamente el mismo.

§ 10. Estados estacionarios

Si un sistema no se encuentra en un campo exterior variable, su hamiltoniano no puede contener el tiempo explícitamente. Esto se sigue inmediatamente del hecho que cuando no existe un campo exterior (o si el campo exterior es constante) todos los instantes son equivalentes en lo que concierne al sistema físico dado. Por otra parte, puesto que todo operador conmuta, claro está, consigo mismo, llegamos a la conclusión de que la función de HAMILTON se conserva en los sistemas que no se encuentran en un campo exterior variable. Como es sabido, una función de HAMILTON que se conserva recibe el nombre de energía. Obtenemos así la ley de conservación de la energía en mecánica cuántica. Ella significa en nuestro caso que si en un estado dado la energía tiene un valor determinado, este valor se conserva constante en el tiempo.

Los estados en los que la energía tiene valores determinados se llaman *estados estacionarios* del sistema. Estos estados se describen mediante funciones de onda que son funciones propias del operador de HAMILTON, es decir, funciones que satisfacen a la ecuación $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, donde E_n son los valores propios de la energía. De acuerdo con esto, la ecuación de onda (8.1) para la función Ψ_n

$$i\hbar \partial\Psi_n/\partial t = \hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$$

se puede integrar inmediatamente respecto del tiempo y nos da

$$\Psi_n = e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q), \quad (10.1)$$

donde ψ_n es función sólo de las coordenadas. Mediante esta fórmula se determina la dependencia temporal de las funciones de onda de los estados estacionarios.

La letra ψ minúscula designará las funciones de onda de los estados estacionarios sin el factor dependiente del tiempo. Estas funciones, y también los valores propios de la energía, se determinan mediante la ecuación

$$H\psi = E\psi. \quad (10.2)$$

Haremos notar que el estado estacionario al que corresponde el menor de todos los valores posibles de la energía se llama *estado normal o fundamental* del sistema.

El desarrollo de una función de onda arbitraria Ψ en funciones de onda de los estados estacionarios es de la forma:

$$\Psi = \sum_n a_n e^{-(i/\hbar)E_n t} \psi_n(q). \quad (10.3)$$

Los cuadrados $|a_n|^2$ de los coeficientes del desarrollo determinan, como siempre, las probabilidades de los diferentes valores de la energía del sistema.

La distribución de probabilidades de las coordenadas en un estado estacionario viene determinada por el cuadrado $|\Psi_n|^2 = |\psi_n|^2$; no depende, pues, del tiempo. Lo mismo vale para los valores medios

$$\hat{f} = \int \Psi_n * \hat{f} \Psi_n dq = \int \psi_n * \hat{f} \psi_n dq$$

de cualquier magnitud física f (cuyo operador no depende del tiempo explicitamente), y, por consiguiente, también para las probabilidades de sus diferentes valores.

Conforme se indicó, el operador de una magnitud cualquiera conservativa commuta con el hamiltoniano. Esto significa que toda magnitud física que se conserve puede medirse a la vez que la energía.

Entre los diferentes estados estacionarios puede haber también algunos que corresponden a un mismo valor de la energía, difiriendo entre sí por los valores de cualesquiera otras magnitudes físicas. De tales valores propios de la energía (o de los, como se les llama también, diferentes *niveles energéticos* del sistema), a los que corresponden diferentes estados estacionarios, se dice que son *degenerados*. La posibilidad de existencia de niveles degenerados está ligada físicamente con el hecho de que la energía no constituye de suyo, en general, un sistema completo de magnitudes físicas.

En particular, es fácil ver que si se tienen dos magnitudes físicas conservativas f y g cuyos operadores no commutan entre sí, los niveles de energía del sistema son,

en general, degenerados. En efecto, sea ψ la función de onda de un estado estacionario en el que, junto con la energía, posee un valor determinado la magnitud f . Cabe entonces afirmar que la función $\hat{g}\psi$ no coincide (ni aun salvo un factor constante) con ψ ; lo contrario significaría que también g tiene un valor determinado, lo que es imposible, ya que f y g no se pueden medir simultáneamente. De otra parte, la función $\hat{g}\psi$ es función propia del hamiltoniano correspondiente al mismo valor E de la energía que la función ψ :

$$\hat{H}(\hat{g}\psi) = \hat{g}\hat{H}\psi = E(\hat{g}\psi).$$

Vemos así que a la energía E corresponde más de una función propia, es decir, que el nivel energético es degenerado.

Es evidente que cualquier combinación lineal de funciones de onda correspondientes a un mismo nivel degenerado de la energía es también función propia asociada al mismo valor de la energía. Con otras palabras, la elección de las funciones propias correspondientes a un valor propio de la energía degenerado no es única. Las funciones propias de un nivel energético elegidas arbitrariamente no son, en general, ortogonales dos a dos. Sin embargo, eligiendo convenientemente sus combinaciones lineales es siempre posible construir un sistema de funciones propias ortogonales dos a dos (y normalizadas). Esta elección se puede efectuar de infinitas maneras; en efecto, el número de coeficientes independientes en una transformación lineal de n funciones es igual a n^2 , y el número de condiciones que traducen la normalización y ortogonalidad de las n funciones es igual a $n(n+1)/2$, es decir, menor que n^2 .

Estas consideraciones relativas a las funciones propias de un nivel energético degenerado valen, claro está, no sólo para las funciones propias de la energía, sino también para las funciones propias de cualquier otro operador. Así, tan sólo las funciones que corresponden a valores propios distintos del operador en cuestión son automáticamente ortogonales; en cambio, las funciones que corresponden a un mismo valor propio degenerado no son, en general, ortogonales dos a dos.

Si el hamiltoniano del sistema es la suma de dos (o más) términos $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, uno de los cuales contiene solamente las coordenadas q_1 y el otro las coordenadas q_2 , las funciones propias del operador \hat{H} se pueden escribir como productos de las funciones propias de los operadores \hat{H}_1 y \hat{H}_2 , y los valores propios de la energía son iguales a las sumas de los valores propios de dichos operadores.

El espectro de valores propios de la energía puede ser tanto discreto como continuo. Un estado estacionario del espectro discreto corresponde siempre a un movimiento finito del sistema, es decir, a un movimiento en el que ni el sistema ni una parte cualquiera del mismo escapan al infinito. En efecto, para las funciones propias del espectro discreto la integral $\int |\Psi|^2 dq$ extendida a todo el espacio es finita. Esto

significa, en cualquier caso, que el cuadrado $|\Psi|^2$ disminuye con rapidez suficiente, tiendiendo a cero en el infinito. Con otras palabras, la probabilidad de que las coordenadas tomen valores infinitos es igual a cero, es decir, el sistema realiza un movimiento finito o, conforme suele decirse, se encuentra en un estado *ligado*.

Para las funciones de onda del espectro continuo la integral $\int |\Psi|^2 dq$ diverge. El cuadrado de la función de onda $|\Psi|^2$ no determina ahora de manera inmediata la probabilidad de los diferentes valores de las coordenadas y debe considerarse solamente como una cantidad proporcional a dicha probabilidad. La divergencia de la integral $\int |\Psi|^2 dq$ está siempre ligada con el hecho de que $|\Psi|^2$ no tiende a cero en el infinito (o tiende a cero, pero no con la suficiente rapidez). Por consiguiente, se puede afirmar que la integral $\int |\Psi|^2 dq$ extendida a la región del espacio exterior a una superficie cerrada cualquiera, pero finita y tan grande cuanto se quiera, será siempre divergente. Esto significa que en el estado considerado el sistema (o una cualquiera de sus partes) se encuentra en el infinito. Para una función de onda que es superposición de diferentes funciones de onda de estados estacionarios del espectro continuo, la integral $\int |\Psi|^2 dq$ puede resultar convergente, de forma que el sistema se encuentre en una región finita del espacio. Sin embargo, es posible demostrar que en el curso del tiempo este dominio se extenderá sin límites y en último término el sistema escapará al infinito⁽¹⁾. Los estados estacionarios del espectro continuo corresponden así a un movimiento infinito del sistema.

§ 11. Matrices

Supondremos para simplificar que el sistema considerado posee un espectro discreto (todas las relaciones que se obtienen a continuación se generalizan inmediatamente también al caso del espectro continuo). Sea $\Psi = \sum a_n \Psi_n$ el desarrollo

(1) Es fácil ver que así ocurre de la siguiente manera. Una superposición de funciones de onda del espectro continuo tiene la forma:

$$\Psi = \int a_E e^{-(i/\hbar)Et} \psi_E(q) dE.$$

El cuadrado del módulo de Ψ se puede escribir en forma de integral doble

$$|\Psi|^2 = \iint a_E a_{E'}^* e^{(i/\hbar)(E'-E)t} \psi_E(q) \psi_{E'}^*(q) dEdE'.$$

Si se promedia esta expresión en un intervalo de tiempo T y se hace luego que T tienda a infinito, los valores medios del factor oscilante $e^{(i/\hbar)(E'-E)t}$, y con ellos toda la integral, tienden a cero en el límite. Por consiguiente, el valor medio respecto del tiempo de la probabilidad de encontrar el sistema en un lugar dado cualquiera del espacio de configuraciones tiende a cero; pero esto es sólo posible si el movimiento se efectúa en todo el espacio infinito.

Observemos que para una función Ψ que es superposición de funciones del espectro discreto sería

$$\overline{|\Psi|^2} = \sum_m \sum_n a_n a_m^* \overline{e^{(i/\hbar)(E_m - E_n)t}} \psi_n \psi_m^* = \sum_n |a_n \psi_n(q)|^2,$$

es decir, la probabilidad buscada se conserva finita al promediar respecto del tiempo.

de una función de onda cualquiera en funciones de onda Ψ_n de los estados estacionarios. Si se substituye este desarrollo en la definición $\hat{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi dq$ del valor medio de una magnitud f , obtenemos:

$$\hat{f} = \sum_n \sum_m a_n^* a_m f_{nm}(t), \quad (11.1)$$

donde las $f_{nm}(t)$ designan las integrales

$$f_{nm}(t) = \int \Psi_n^* \hat{f} \Psi_m dq. \quad (11.2)$$

El conjunto de cantidades $f_{nm}(t)$, con todos los valores posibles n, m , se llama *matriz* de la magnitud f ⁽¹⁾, y de cada una de las $f_{nm}(t)$ se dice que es un *elemento de matriz* correspondiente a la *transición* del estado n al estado m ⁽²⁾.

La dependencia de los elementos de matriz $f_{nm}(t)$ respecto del tiempo viene determinada (si el operador \hat{f} no contiene t explícitamente) por la dependencia temporal de las funciones Ψ_n . Substituyendo en vez de éstas las expresiones (10.1), se encuentra que

$$f_{nm}(t) = f_{nm} e^{i\omega_{nm} t}, \quad (11.3)$$

donde

$$\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar \quad (11.4)$$

es la llamada *frecuencia de transición* entre los estados n y m , y las cantidades

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq \quad (11.5)$$

constituyen la matriz no dependiente del tiempo de la magnitud f , matriz que se utiliza a menudo⁽³⁾. Observemos que las frecuencias ω_{nm} satisfacen las relaciones evidentes:

$$\omega_{nm} + \omega_{ml} = \omega_{nl}. \quad (11.6)$$

Los elementos de matriz de la derivada \dot{f} se obtienen derivando respecto del tiempo los elementos de matriz de la magnitud f ; esto se sigue desde luego del hecho

(1) La representación matricial de las magnitudes físicas fue introducida por W. HEISENBERG en 1925, antes del descubrimiento por SCHRÖDINGER de la ecuación de onda. La «mecánica matricial» fue luego desarrollada por M. BORN, W. HEISENBERG y P. JORDAN.

(2) En ciertos casos, cuando es necesario escribir cada uno de los índices n, m , como conjunto de varias letras, utilizaremos la notación f_{mn} en vez de f_{nm} . Para los mismos elementos de matriz se emplea también la notación $(n|f|m)$.

(3) Ho hay que perder de vista que, debido a la indeterminación del factor de fase en las funciones de onda normalizadas (véase § 2), también los elementos de matriz f_{mn} (y $f_{mn}(t)$) están determinados salvo un factor de la forma $e^{i(\alpha_m - \alpha_n)}$. También aquí esta indeterminación no se refleja en ninguno de los resultados físicos.

que el valor medio \hat{f} es igual \bar{f} , es decir,

$$\hat{f} = \sum_{n,m} a_n^* a_m f_{nm}(t).$$

En virtud de (11.3) tenemos así para los elementos de matriz de \hat{f} :

$$f_{nm}(t) = i\omega_{nm} f_{nm}(t) \quad (11.7)$$

o (dividiendo ambos miembros por el factor temporal $e^{i\omega_{nm} t}$) para los elementos de matriz no dependientes del tiempo:

$$(f)_{nm} = i\omega_{nm} f_{nm} = (i/\hbar)(E_n - E_m) f_{nm}. \quad (11.8)$$

Para simplificar la notación en las fórmulas, todas las relaciones que se deducen a continuación se refieren a los elementos de matriz no dependientes del tiempo; las mismas relaciones exactamente valen también para las matrices dependientes de él.

Para los elementos de matriz de la magnitud f^* conjugada compleja de f se obtiene, teniendo en cuenta la definición de operador conjugado:

$$(f^*)_{nm} = \int \psi_n^* f^+ \psi_m dq = \int \psi_n^* \hat{f}^* \psi_m dq = \int \psi_m f^* \psi_n^* dq$$

o bien

$$(f^*)_{nm} = (f_{mn})^*. \quad (11.9)$$

Para las magnitudes físicas reales, que son las que habitualmente tan sólo consideramos, tenemos, por consiguiente,

$$f_{nm} = f_{mn}^* \quad (11.10)$$

$(f^*_{mn}$ aparece aquí en vez de $(f_{mn})^*$). Estas matrices, como sus correspondientes operadores, se llaman *hermíticas*.

Los elementos de matriz con $n = m$ se llaman *diagonales*. Estos elementos no dependen en general del tiempo, y de (11.10) se sigue, evidentemente, que son reales. El elemento f_{nn} representa el valor medio de la magnitud f en el estado ψ_n .

No es difícil obtener la *regla de multiplicación* de matrices. Observemos para ello, ante todo, que vale la fórmula

$$\hat{f}\psi_n = \sum_m f_{mn} \psi_m \quad (11.11)$$

Esto no es sino el desarrollo de la función $\hat{f}\psi_n$ en funciones ψ_m con coeficientes determinados siguiendo la regla general (3.5). Teniendo en cuenta esta fórmula, escribamos el resultado de aplicar a la función ψ_n el producto de dos operadores:

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \hat{f}(\hat{g}\psi_n) = \hat{f} \sum_k g_{kn}\psi_k = \sum_k g_{kn}\hat{f}\psi_k = \sum_{k,m} g_{kn}f_{mk}\psi_m.$$

Dado que, de otra parte, debe tenerse

$$\hat{f}\hat{g}\psi_n = \sum_m (fg)_{mn}\psi_m,$$

llegamos al resultado de que los elementos de matriz del producto fg vienen dados por la fórmula

$$(fg)_{mn} = \sum_k f_{mk}g_{kn}. \quad (11.12)$$

Esta regla coincide con la adoptada en matemáticas para el producto de matrices.

Dar una matriz es equivalente a dar el propio operador. En particular, dar la matriz proporciona en esencia la posibilidad de determinar los valores propios de la magnitud física en cuestión y las correspondientes funciones propias.

Consideremos ahora los valores de todas las magnitudes en un cierto instante y desarrollemos una función de onda cualquiera Ψ (correspondiente a este instante) en funciones propias del operador de HAMILTON \hat{H} , es decir, en funciones de onda ψ_m , independientes del tiempo, de los estados estacionarios:

$$\Psi = \sum_m c_m \psi_m, \quad (11.13)$$

donde hemos representado los coeficientes del desarrollo por c_m . Substituyamos este desarrollo en la ecuación $\hat{f}\Psi = f\Psi$ que determina los valores propios y las funciones propias de la magnitud f . Tenemos:

$$\sum_m c_m (\hat{f}\psi_m) = f \sum_m c_m \psi_m.$$

Multipliquemos ambos miembros de esta ecuación por ψ_n^* e integremos respecto de q . Cada una de las integrales $\int \psi_n^* \hat{f}\psi_m dq$ que aparecen en el primer miembro de la igualdad es el correspondiente elemento de matriz f_{nm} . En cambio, en el segundo miembro todas las integrales $\int \psi_n^* \psi_m dq$ con $m \neq n$ desaparecen en virtud de la ortogonalidad de las funciones ψ_m dos a dos, y la integral $\int \psi_n^* \psi_n dq = 1$ en virtud de su normalización:

$$\sum_m f_{nm} c_m = f c_n,$$

o bien

$$\sum_m (f_{nm} - f\delta_{nm}) c_m = 0, \quad (11.14)$$

donde $\delta_{nm} = 0$ para $m \neq n$, e igual a 1 para $m = n$.

Hemos obtenido así un sistema de ecuaciones algebraicas homogéneas de primer grado (respecto de las incógnitas c_m). Como es sabido, un sistema de este tipo tiene soluciones diferentes de cero sólo si se cumple la condición de anulación del determinante formado por los coeficientes de las ecuaciones, es decir, si se cumple la condición

$$|f_{nm} - f\delta_{nm}| = 0.$$

Las raíces de esta ecuación (en la que f se considera como incógnita) representan también los valores posibles de la magnitud f . El conjunto de las cantidades c_m que satisfacen las ecuaciones (11.14) con f igual a uno cualquiera de estos valores, determina la correspondiente función propia.

Si en la definición (11.5) de los elementos de matriz de la magnitud f se toma para ψ_n las funciones propias de esta misma magnitud, en virtud de la ecuación $f\psi_n = f_n\psi_n$ tendremos:

$$f_{nm} = \int \psi_n * f\psi_m dq = f_m \int \psi_n * \psi_m dq.$$

Dada la ortogonalidad y normalización de las funciones ψ_m esta relación conduce a $f_{nm} = 0$ para $n \neq m$ y $f_{mm} = f_m$. Resultan así diferentes de cero tan sólo los elementos de matriz diagonales y cada uno de ellos es igual al correspondiente valor propio de la magnitud f ; de una matriz en la que sólo son diferentes de cero estos elementos se dice que está *reducida a la forma diagonal*. En particular, en la representación ordinaria, con las funciones de onda de los estados estacionarios utilizadas como funciones ψ_n , la matriz de la energía es diagonal (como también las matrices de todas las otras magnitudes físicas que poseen valores definidos en los estados estacionarios). En general, de la matriz de una magnitud f determinada mediante las funciones propias de un cierto operador \hat{g} se dice que es la matriz f en la representación en la que \hat{g} es diagonal. Salvo indicación explícita, entenderemos en lo que sigue por matriz de una magnitud física la matriz en la representación ordinaria, en la que la energía es diagonal. Todo lo dicho antes acerca de la dependencia de una matriz respecto del tiempo se aplica, claro está, a esta representación ordinaria⁽¹⁾.

Con ayuda de la representación matricial de los operadores se puede demostrar el teorema mencionado en el § 4: si dos operadores comutan entre sí, poseen un sistema completo común de funciones propias. Sean \hat{f} y \hat{g} dos de estos operadores. De $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ y de la regla de multiplicación de matrices (11.12) se sigue que

$$\sum_k f_{mk} g_{kn} = \sum_k g_{mk} f_{kn}.$$

⁽¹⁾ Teniendo en cuenta el carácter diagonal de la matriz energía, es fácil comprobar que la igualdad (11.8) no es sino la relación entre operadores (9.2) escrita en forma matricial.

Tomando como sistema de funciones ψ_n para el cálculo de los elementos de matriz las funciones propias del operador f , tendremos $f_{mk} = 0$ para $m \neq k$, de forma que la igualdad anterior se reduce a la igualdad $f_{mm}g_{mn} = g_{mn}f_{nn}$, o bien

$$g_{mn}(f_m - f_n) = 0.$$

Si todos los valores propios f_n de la magnitud f son diferentes, para todos los $m \neq n$ tendremos $f_m - f_n = 0$, de forma que debe ser $g_{mn} = 0$. Así, pues, también la matriz g_{mn} resulta diagonal, es decir, las funciones ψ_n son también funciones propias de la magnitud física g . En cambio, si entre los valores f_n los hay iguales (es decir si existen valores propios tales que a ellos les corresponden varias funciones propias), los elementos de matriz g_{mn} correspondientes a cada uno de estos grupos de funciones ψ_n resultan, en general, diferentes de cero. Sin embargo, las combinaciones lineales de funciones ψ_n que corresponden a un mismo valor propio de la magnitud f son también, evidentemente, funciones propias de la misma; es siempre posible elegir estas combinaciones de tal manera que se reduzcan a cero los correspondientes elementos de matriz g_{mn} no diagonales y, por consiguiente, también en este caso obtenemos un sistema de funciones que son funciones propias de los operadores f y \hat{g} simultáneamente.

Observemos que se puede considerar la matriz \hat{f}_{nm} como el operador f en la representación energética. En efecto, el conjunto de los coeficientes c_n del desarrollo (11.13) en funciones propias ψ_n del hamiltoniano se puede considerar (cf. § 5) como función de onda en la «representación-E» (donde el índice n es una variable que indica el número del estado estacionario). La fórmula

$$\hat{f} = \sum_n \sum_m c_n^* f_{nm} c_m$$

para el valor medio de la magnitud f corresponde entonces a la expresión general del valor medio de una magnitud, en mecánica cuántica, en función de su operador y de la función de onda del sistema dado.

PROBLEMA

El hamiltoniano de un sistema, y con él las funciones propias de la energía, E_n , son funciones de un cierto parámetro λ . Demostrar que

$$(\partial H / \partial \lambda)_{nn} = \partial E_n / \partial \lambda.$$

Solución. Derivando la ecuación $(\hat{H} - E_n)\psi_n = 0$ respecto de λ y multiplicando luego a la izquierda por ψ_n^* , obtenemos:

$$\psi_n^*(\hat{H} - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} = \psi_n^* \left(\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \psi_n.$$

Al integrar respecto de q , el primer miembro de esta igualdad se anula, por lo que

$$\int \psi_n^*(\hat{H} - E_n) \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} dq = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} - E_n)^* \psi_n^* dq.$$

dado el carácter hermítico del operador H . El segundo miembro da precisamente la igualdad buscada.

§ 12. Transformación de matrices

Los elementos de matriz de una misma magnitud física pueden definirse con relación a diferentes sistemas de funciones de onda. Estas pueden ser, por ejemplo, funciones de onda de estados estacionarios descritos por diferentes conjuntos de magnitudes físicas, o funciones de onda de estados estacionarios de un mismo sistema que se encuentra en diferentes campos exteriores. Ligada con esto se plantea la cuestión de transformar las matrices pasando de una representación a otra.

Sean $\psi_n(q)$ y $\psi_n'(q)$ ($n = 1, 2, \dots$) dos sistemas completos ortonormales de funciones. Estos sistemas están ligados entre sí por ciertas transformaciones lineales

$$\psi_n' = \sum_m S_{mn} \psi_m, \quad (12.1)$$

que representan simplemente el desarrollo de las funciones ψ_n' en funciones ψ_n de un sistema completo. Esta transformación se puede escribir en forma de operador:

$$\psi_n' = \hat{S}\psi_n. \quad (12.2)$$

El operador \hat{S} debe satisfacer determinada condición a fin de que garantice el carácter ortonormal del sistema de funciones ψ_n' cuando lo es el sistema constituido por las funciones ψ_n . En efecto, substituyendo (12.2) en la condición

$$\int \psi_{m'}^* \psi_n' dq = \delta_{mn},$$

y teniendo en cuenta la definición de operador transpuesto (3.14), obtenemos:

$$\int (\hat{S}\psi_n) \hat{S}^* \psi_{m'} dq = \int \psi_n^* \hat{S}^* \hat{S} \psi_{m'} dq = \delta_{mn}.$$

Para que esta igualdad se cumpla para todos los m, n , debe ser $\hat{S}^* \hat{S} = 1$, o bien

$$\hat{S}^* \equiv \hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}, \quad (12.3)$$

es decir, el operador inverso coincide con el conjugado hermítico. Los operadores que gozan de esta propiedad se llaman *unitarios*. En virtud de ella la transformación $\psi_n = \hat{S}^{-1} \psi_n'$, inversa de la transformación (12.1), viene dada por la fórmula

$$\psi_n = \sum_m S_{nm}^* \psi_m'. \quad (12.4)$$

Escribiendo la igualdad $\hat{S}^+ S = 1$ o $\hat{S}\hat{S}^+ = 1$ en forma matricial, obtenemos la condición que traduce el carácter unitario en la forma:

$$\sum_l S_{lm}^* S_{ln} = \delta_{mn}, \quad (12.5)$$

o bien

$$\sum_l S_{ml}^* S_{nl} = \delta_{mn}. \quad (12.6)$$

Consideremos ahora una magnitud física cualquiera f y escribamos sus elementos de matriz en la «nueva» representación, es decir, respecto de las funciones ψ_n' . Dichos elementos vienen dados por las integrales:

$$\begin{aligned} \int \psi_{m'}^* f \psi_{n'} dq &= \int (\hat{S}^* \psi_{m'}^*) (f \hat{S} \psi_n) dq \\ &= \int \psi_{m'}^* \tilde{S}^* f \tilde{S} \psi_n dq \\ &= \int \psi_{m'}^* \hat{S}^{-1} f \hat{S} \psi_n dq. \end{aligned}$$

De aquí se sigue, evidentemente, que la matriz del operador f en la nueva representación es igual a la matriz del operador

$$f' = \hat{S}^{-1} f \hat{S} \quad (12.7)$$

en la representación antigua.

Un importante papel en diferentes cálculos de mecánica cuántica lo representan las sumas de los elementos diagonales de las matrices; tales sumas se llaman *traza* de las matrices y se designan por $\text{tr } f$ ⁽¹⁾:

$$\text{tr } f = \sum_n f_{nn}. \quad (12.8)$$

Observemos, ante todo, que la traza del producto de dos matrices es independiente del orden de los factores:

$$\text{tr } (fg) = \text{tr } (gf), \quad (12.9)$$

En efecto, según la regla de multiplicación de matrices tenemos:

$$\text{tr } (fg) = \sum_n \sum_k f_{nk} g_{kn} = \sum_k \sum_n g_{kn} f_{nk} = \text{tr } (gf).$$

(1) De la palabra *traza*. Se utiliza también la notación *Sp*, del alemán *Spur* = traza. Claro está, sólo es posible considerar la traza cuando converge la suma respecto de n , condición que supondremos se cumple.

De manera análoga es fácil comprobar que la traza del producto de varias matrices no varía cuando se efectúa una permutación circular de los factores; así

$$\text{tr}(fgh) = \text{tr}(hfg) = \text{tr}(ghf). \quad (12.10)$$

La propiedad más importante de la traza consiste en que es independiente de la elección del sistema de funciones respecto del cual se determinan los elementos de matriz. En efecto:

$$(\text{tr } f)' = \text{tr}(S^{-1}fS) = \text{tr}(SS^{-1}f) = \text{tr } f.$$

§ 13. Los operadores en la representación de Heisenberg

En el formalismo matemático de la mecánica cuántica que acabamos de exponer, los operadores que corresponden a las diferentes magnitudes físicas se aplican a funciones de las coordenadas y ellos mismos no dependen por lo general explícitamente del tiempo. Los valores medios de las magnitudes físicas dependen del tiempo tan sólo como consecuencia de la dependencia, con relación al tiempo, de la función de onda del estado, y de acuerdo con la fórmula

$$\tilde{f}(t) = \int \Psi^*(q, t) \hat{f} \Psi(q, t) dq. \quad (13.1)$$

Sin embargo, el formalismo de la mecánica cuántica se puede presentar en otra forma diferente, que equivale a la primera, en la cual la dependencia temporal pasa de las funciones de onda a los operadores. Aunque en este libro no utilizaremos esta representación de los operadores (llamada *representación de Heisenberg*), la formularemos aquí con vistas a su aplicación ulterior a la teoría relativista.

Introduzcamos el operador

$$\hat{S} = \exp[-(i/\hbar)\hat{H}t], \quad (13.2)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema. Por definición, sus funciones propias coinciden con las funciones propias del operador H , es decir, con las funciones de onda de los estados estacionarios $\psi_n(q)$, y se tiene

$$\hat{S}\psi_n(q) = e^{-(i/\hbar)E_nt}\psi_n(q). \quad (13.3)$$

Se sigue de aquí que el desarrollo (10.3) de una función de onda arbitraria en funciones de onda de los estados estacionarios se puede escribir en forma de operador:

$$\Psi(q, t) = \hat{S}\Psi(q, 0), \quad (13.4)$$

es decir, la aplicación del operador \hat{S} conduce al paso de una función de onda del sistema en un cierto instante inicial a la función de onda en un instante cualquiera.

De acuerdo con la definición (3.16) tenemos (dado que el operador \hat{H} es hermítico):

$$\hat{S}^+ = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}^*t\right) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right) = \hat{S}^{-1},$$

es decir, \hat{S} es un operador unitario, conforme debía ser, ya que se puede considerar la fórmula (13.3) (con el tiempo t como parámetro) como caso particular de la transformación (12.1).

Introduciendo, de acuerdo con (12.7), el operador dependiente del tiempo

$$\hat{f}(t) = \hat{S}^{-1}\hat{f}\hat{S}, \quad (13.5)$$

tendremos:

$$\hat{f}(t) = \int \Psi^*(q, 0)\hat{f}(t)\Psi(q, 0) dq, \quad (13.6)$$

es decir, representamos la fórmula que da el valor medio de la magnitud f (y que es la que define los operadores) en una forma en la que la dependencia respecto del tiempo recae completamente en el operador.

Evidentemente, los elementos de matriz del operador (13.5) respecto de las funciones de onda de los estados estacionarios coinciden con los elementos de matriz $f_{nm}(t)$, dependientes del tiempo, determinados por la fórmula (11.3).

Finalmente, derivando la expresión (13.5) respecto del tiempo (en el supuesto de que los propios operadores \hat{f} y \hat{H} no contienen t), obtenemos la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{f}(t) = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\hat{f} - \hat{f}\hat{H}), \quad (13.7)$$

que es análoga a la fórmula (9.2), pero que tiene un sentido algo distinto: la expresión (9.2) es la definición del operador \hat{f} , que corresponde a la magnitud física f , mientras que en el primer miembro de la ecuación (13.7) aparece la derivada respecto del tiempo del operador de la propia magnitud f .

§ 14. La matriz densidad

Consideremos un sistema que es parte de un cierto sistema aislado. Supongamos que éste, considerado como un todo, se encuentra en un cierto estado definido por la función de onda $\Psi(q, x)$, donde x representa el conjunto de las coordenadas del sistema parcial considerado y q las restantes coordenadas del sistema aislado. Esta función, por lo general, no se descompone en producto de una función de x

solamente y de una función de sólo q , de forma que el sistema considerado no posee su propia función de onda⁽¹⁾.

Sea f una magnitud física relativa a nuestro sistema. Su operador se aplica, por ello, tan sólo a las coordenadas x , pero no a las q . El valor medio de esta magnitud en el estado considerado es:

$$\bar{f} = \iint \Psi^*(q, x) f \Psi(q, x) dq dx. \quad (14.1)$$

Introduzcamos la función $\rho(x', x)$ definida por

$$\rho(x', x) = \int \Psi^*(q, x') \Psi(q, x) dq, \quad (14.2)$$

donde la integración se refiere tan sólo a las coordenadas q ; la llamaremos *matriz densidad* del sistema. Por la definición (14.2) es evidente que dicha función posee la propiedad de hermiticidad.

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x). \quad (14.3)$$

Los «elementos diagonales» de la matriz densidad

$$\rho(x, x) = \int |\Psi(q, x)|^2 dq$$

definen, evidentemente, la distribución de probabilidad de las coordenadas del sistema.

Mediante la matriz densidad, el valor medio \bar{f} se puede escribir en la forma:

$$\bar{f} = \int [\bar{f}\rho(x', x)]_{x'=x} dx. \quad (14.4)$$

En ella \bar{f} se aplica a la función $\rho(x', x)$ tan sólo en tanto depende de las variables x ; después de calcular el resultado de la aplicación hay que hacer $x' = x$. Vemos, pues, que si se conoce la matriz densidad, es posible calcular el valor medio de cualquier magnitud característica del sistema. Se sigue de aquí que mediante $\rho(x', x)$ es posible determinar también las probabilidades de los diferentes valores de las magnitudes físicas del mismo. Llegamos así a la conclusión de que un estado del sistema que no posea función propia se puede describir mediante la matriz densidad. Esta no contiene las coordenadas q , que no se refieren al sistema dado, si bien, claro está, depende esencialmente del estado del sistema aislado considerado como un todo.

(1) Para que $\Psi(q, x)$ se descomponga (en un instante dado) en un producto de este tipo, la medición, como resultado de la cual se produjo el estado en cuestión, debe describir de manera completa y por separado el sistema considerado y el resto del sistema aislado. Pero para que $\Psi(q, x)$ siga conservando esta forma en los instantes ulteriores, es necesario también que estas partes del sistema aislado no se encuentren en interacción mutua (véase § 2). No suponemos ahora ni lo uno ni lo otro.

La descripción mediante la función densidad resulta ser la forma más general de describir los sistemas en mecánica cuántica. La descripción que proporciona una función de onda es, en cambio, un caso particular, caso que corresponde a una matriz densidad de la forma $\rho(x', x) = \Psi^*(x')\Psi(x)$. Entre este caso particular y el caso general existe la siguiente diferencia importante (¹). Para un estado que posee función de onda existe siempre un sistema completo de procesos de medición que conducen con certeza a resultados determinados (esto significa matemáticamente que Ψ es función propia de un cierto operador). En cambio, para los estados que poseen solamente una matriz densidad no existe un sistema completo de mediciones que conduzcan a resultados únicamente predecibles.

Supongamos que el sistema considerado es aislado, o que se convierte en tal a partir de un cierto instante. Es posible entonces deducir una ecuación que determina la variación de la matriz densidad con el tiempo, ecuación que es análoga a la ecuación de onda para la función Ψ . Se puede simplificar el cálculo observando que la ecuación diferencial lineal buscada para $\rho(x', x, t)$ debe quedar satisfecha también en el caso particular en que el sistema posee función de onda, es decir, cuando se tiene

$$\rho(x', x, t) = \Psi^*(x', t)\Psi(x, t).$$

Derivando respecto del tiempo y utilizando la ecuación de onda (8.1), tenemos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= i\hbar \Psi^*(x', t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} + i\hbar \Psi(x, t) \frac{\partial \Psi^*(x', t)}{\partial t} \\ &= \Psi^*(x', t) \hat{H} \Psi(x, t) - \Psi(x, t) \hat{H}'^* \Psi^*(x', t), \end{aligned}$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema, que se aplica a funciones de x , y \hat{H}' el mismo operador aplicado a funciones de x' . Las funciones $\Psi^*(x', t)$ y $\Psi(x, t)$ se pueden permutar, evidentemente, con los símbolos de los operadores \hat{H} y \hat{H}' , respectivamente, y obtenemos así la ecuación buscada

$$i\hbar \frac{\partial \rho(x', x, t)}{\partial t} = (\hat{H} - \hat{H}'^*)\rho(x', x, t). \quad (14.5)$$

Sean $\Psi_n(x, t)$ las funciones de onda de los estados estacionarios del sistema, es decir, las funciones propias del hamiltoniano. Desarrollemos la matriz densidad respecto de estas funciones; el desarrollo constituye una serie doble en las funciones $\Psi_n(x, t)$ y $\Psi_n(x', t)$, desarrollo que escribiremos en la forma:

$$\begin{aligned} \rho(x', x, t) &= \sum_m \sum_n a_{mn} \Psi_n^*(x', t) \Psi_m(x, t) \\ &= \sum_m \sum_n a_{mn} \psi_n^*(x') \psi_m(x) e^{i(E_n - E_m)t}. \end{aligned} \quad (14.6)$$

(¹) Los estados descritos por una función de onda se llaman a veces *estados puros* y, en contraposición a ellos, los estados descritos por la matriz densidad se llaman *estados mezclados*.

Este desarrollo representa para la matriz densidad un papel análogo al del desarrollo (10.3) para las funciones de onda. En vez del conjunto de coeficientes a_n , encontramos aquí un doble sistema de coeficientes a_{mn} . Estas cantidades poseen, evidentemente, al igual que la propia matriz densidad, el carácter de hermiticidad

$$a_{nm}^* = a_{mn}. \quad (14.7)$$

Para el valor medio de una magnitud f tenemos, substituyendo (14.6) en (14.4):

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n a_{mn} \int \Psi_n^*(x, t) f \Psi_m(x, t) dx,$$

o bien

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n a_{mn} f_{nm}(t) = \sum_m \sum_n a_{mn} f_{nm} e^{(i/\hbar)(E_n - E_m)t}, \quad (14.8)$$

donde f_{nm} son los elementos de matriz de la magnitud f . Esta expresión es análoga a la fórmula (11.1) ⁽¹⁾.

Las cantidades a_{mn} deben satisfacer determinadas desigualdades. Los «elementos diagonales» $\varrho(x, x)$ de la matriz densidad, que determinan la distribución de probabilidad de las coordenadas, deben ser, evidentemente, cantidades positivas. De la expresión (14.6) (con $x' = x$) se sigue, por lo tanto, que la forma cuadrática construida con los coeficientes a_{nm}

$$\sum_m \sum_n a_{mn} \xi_n^* \xi_m$$

(donde ξ_n son cantidades complejas arbitrarias) debe ser definida positiva. Esto impone a las cantidades a_{nm} ciertas condiciones bien conocidas por la teoría de las formas cuadráticas. En particular, deben ser positivas, evidentemente, todas las cantidades «diagonales»

$$a_{nn} \geq 0, \quad (14.9)$$

y cada tres cantidades a_{nn} , a_{mm} , a_{mn} deben satisfacer la desigualdad

$$a_{nn} a_{mm} \geq |a_{mn}|^2. \quad (14.10)$$

Al caso «puro», en el que la matriz densidad se reduce a un producto de funciones, corresponde, evidentemente, una matriz a_{mn} de la forma:

$$a_{mn} = a_m a_n^*.$$

Véase un criterio simple que permite decidir fácilmente, a partir de la matriz a_{mn} , si se trata de un estado «puro» o «mezclado». En el caso puro tenemos:

⁽¹⁾ La descripción de un sistema mediante las cantidades a_{mn} fue introducida por L. LANDAU y F. BLOCH, independientemente, en 1927.

$$\begin{aligned}
 (a^2)_{mn} &= \sum_k a_{mk} a_{kn} \\
 &= \sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k \\
 &= a_m a_n^* \sum_k |a_k|^2 \\
 &= a_m a_n^*,
 \end{aligned}$$

o bien

$$(a^2)_{mn} = a_{mn}, \quad (14.11)$$

es decir, el cuadrado de la matriz densidad coincide consigo misma.

§ 15. Impulso

Consideremos un sistema de partículas que no se encuentra en un campo exterior. Dado que todas las posiciones, en el espacio, de este sistema como un todo son equivalentes, es posible afirmar, en particular, que el hamiltoniano del mismo no varía en una translación arbitraria del sistema. Basta imponer que se cumpla esta condición para un desplazamiento paralelo arbitrariamente pequeño; se cumplirá entonces también para una translación finita.

Una translación infinitamente pequeña caracterizada por el vector $\delta\mathbf{r}$ representa una transformación en la cual los vectores posición \mathbf{r}_a de todas las partículas (a es el número que indica la partícula) experimentan el incremento $\delta\mathbf{r} : \mathbf{r}_a \rightarrow \mathbf{r}_a + \delta\mathbf{r}$. Una función cualquiera $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ de las coordenadas de las partículas se convierte, en una transformación de este tipo, en la función

$$\begin{aligned}
 \psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots) &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \delta\mathbf{r} \cdot \sum_a \nabla_a \psi \\
 &= (1 + \delta\mathbf{r} \cdot \sum_a \nabla_a) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)
 \end{aligned}$$

(∇_a designa el « vector » cuyas componentes son los operadores $\partial/\partial x_a, \partial/\partial y_a, \partial/\partial z_a$). La expresión entre paréntesis, es decir,

$$1 + \delta\mathbf{r} \cdot \sum_a \nabla_a,$$

se puede considerar como el operador de una translación infinitesimal que convierte la función $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ en la función

$$\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}, \dots).$$

Afirmar que una cierta transformación no altera el hamiltoniano significa que si se aplica esta transformación a la función $\hat{H}\psi$, el resultado será el mismo que el de su aplicación sólo a la función ψ seguida de la aplicación del operador \hat{H} . Podemos escribir esto matemáticamente de la siguiente manera. Sea \hat{O} un operador que « efectúa » la transformación considerada. Tenemos entonces $\hat{O}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{O}\psi)$, de donde

$$\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O} = 0,$$

es decir, el hamiltoniano debe conmutar con el operador \hat{O} .

En el caso presente el operador \hat{O} es el operador, introducido más arriba, que corresponde a una translación infinitesimal. Dado que el operador unidad (el operador de la multiplicación por 1), conmuta, claro está, con cualquier operador, y que el factor constante ∂r se puede permutar con el símbolo \hat{H} , la condición $\hat{O}\hat{H} - \hat{H}\hat{O} = 0$ se reduce aquí a la condición

$$\left(\sum_a \nabla_a \right) \hat{H} - \hat{H} \left(\sum_a \nabla_a \right) = 0. \quad (15.1)$$

Conforme sabemos, la conmutabilidad de un operador (que no contiene el tiempo explícitamente) con \hat{H} significa que la magnitud física que le corresponde se conserva. La magnitud cuyo carácter conservativo para un sistema aislado se sigue de la homogeneidad del espacio se llama *impulso*. Así, pues, la relación (15.1) expresa la ley de conservación del impulso en mecánica cuántica; el operador $\sum_a \nabla_a$ debe corresponder, salvo un factor constante, al impulso total del sistema, y cada uno de los términos ∇_a de la suma, al impulso de cada una de las partículas.

El coeficiente de proporcionalidad entre el operador \mathbf{p} del impulso de una partícula y el operador ∇ se puede determinar mediante el paso al límite de la mecánica clásica. Escribiendo $\mathbf{p} = c\nabla$ y utilizando la expresión límite (6.1) de la función de onda, tenemos

$$\hat{\mathbf{p}}\Psi = (i/\hbar)cae^{(i/\hbar)S}\nabla S = c(i/\hbar)\Psi\nabla S,$$

es decir, en la aproximación clásica la aplicación del operador \mathbf{p} se reduce a la multiplicación por $(i/\hbar)c\nabla S$. Conforme es sabido por la mecánica, el gradiente ∇S es el impulso \mathbf{p} de la partícula; se debe tener, por consiguiente, $(i/\hbar)c = 1$, es decir $c = -i\hbar$.

El *operador impulso* de una partícula es, por consiguiente, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, o bien, para las componentes:

$$\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x, \quad \hat{p}_y = -i\hbar\partial/\partial y, \quad \hat{p}_z = -i\hbar\partial/\partial z. \quad (15.2)$$

Es fácil comprobar que estos operadores son hermíticos, cual debía ser. En efecto, para funciones arbitrarias $\psi(x)$ y $\phi(x)$ que tienden a cero en el infinito, tenemos:

$$\int \phi \hat{p}_x \psi \, dx = -i\hbar \int \phi \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx = i\hbar \int \psi \frac{\partial \phi}{\partial x} \, dx = \int \psi \hat{p}_x^* \phi \, dx,$$

que es precisamente la condición de hermiticidad del operador.

Dado que el resultado de derivar funciones respecto de dos variables diferentes no depende del orden de derivación, es claro que los operadores de las tres componentes del impulso conmutan entre sí:

$$\hat{p}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_y \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{p}_y = 0. \quad (15.3)$$

Esto significa que las tres componentes del impulso de una partícula pueden tener simultáneamente valores definidos.

Determinemos las funciones propias y los valores propios de los operadores de impulso. Unas y otros se determinan mediante las ecuaciones

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y} = p_y \psi, \quad -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial z} = p_z \psi. \quad (15.4)$$

La solución de la primera de ellas es

$$\psi = f(y, z) e^{(i/\hbar)p_x x},$$

donde f no depende de x . Esta solución se conserva finita para todos los valores de x , cualquiera que sea el valor real de p_x . Así, pues, los valores propios de las componentes p_x del impulso forman un espectro continuo que se extiende de $-\infty$ a $+\infty$; lo mismo vale, naturalmente, para las componentes p_y, p_z .

Las tres ecuaciones (15.4) poseen también, en particular, soluciones comunes, que corresponden a estados con valores determinados de las tres componentes del impulso que forman el vector \mathbf{p} . Estas soluciones son de la forma:

$$\psi = C e^{(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}, \quad (15.5)$$

(C es una constante). Dar a la vez las tres componentes del impulso determina por completo, conforme vemos, la función de onda de una partícula. Con otras palabras, las magnitudes p_x, p_y, p_z constituyen uno de los posibles sistemas completos de magnitudes físicas.

Determinemos el coeficiente de normalización en (15.5). Según la regla (5.4) de normalización de las funciones propias del espectro continuo, debe ser

$$\int \psi_{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}}^* dV = \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (15.6)$$

donde la integración ha de extenderse a todo el espacio ($dV = dx dy dz$) y $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$ es la función- δ tridimensional definida de manera análoga a la función unidimensional (función de una sola variable)⁽¹⁾. La integración se efectúa mediante la fórmula⁽²⁾

⁽¹⁾ La función- δ tridimensional $\delta(\mathbf{r})$ se puede representar, en particular, como producto $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ de funciones- δ de las componentes cartesianas del vector \mathbf{r} .

⁽²⁾ El significado convencional de esta fórmula es el de que la función que aparece en el primer miembro de la igualdad posee la propiedad característica de la función- δ expresada por la igualdad

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0).$$

Este resultado se sigue de la fórmula integral de Fourier

$$f(x') = (1/2\pi) \iint f(x) e^{i(x-x')\alpha} dx d\alpha,$$

si se supone en ella $x' = 0$.

Separando la parte real, es también posible escribir la fórmula (15.7) en la forma:

$$(1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} \cos \alpha x dx = \delta(\alpha). \quad (15.7a)$$

$$(1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha x} dx = \delta(\alpha). \quad (15.7)$$

Tenemos:

$$\begin{aligned} \int \psi_p \psi_p^* dV &= C^2 \int e^{(i/\hbar)(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{r}} dV \\ &= C^2 (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}). \end{aligned}$$

De aquí se sigue, evidentemente, que debe ser $C^2(2\pi\hbar)^3 = 1$. La función normalizada ψ_p es así igual a:

$$\psi_p = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}. \quad (15.8)$$

El desarrollo de una función de onda arbitraria de una partícula $\psi(\mathbf{r})$ en funciones propias ψ_p del operador de impulso no es sino el desarrollo de aquélla en integral de Fourier:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int a(\mathbf{p}) \psi_p(\mathbf{r}) d^3p = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int a(\mathbf{p}) e^{(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} d^3p \quad (15.9)$$

($d^3p = dp_x dp_y dp_z$). Los coeficientes del desarrollo $a(\mathbf{p})$ son iguales, de acuerdo con la fórmula (5.3), a

$$a(\mathbf{p}) = \int \psi(\mathbf{r}) \psi_p^*(\mathbf{r}) dV = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-(i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} dV. \quad (15.10)$$

La función $a(\mathbf{p})$ se puede considerar (véase § 5) como función de onda de una partícula en la «representación-p»: $|a(\mathbf{p})|^2 d^3p$ es la probabilidad de que el impulso tome valores en el intervalo d^3p . Las fórmulas (15.9-10) determinan la relación entre las funciones de onda en ambas representaciones.

De manera análoga a como el operador \mathbf{p} corresponde al impulso, determinando sus funciones propias en la «representación-r» es posible introducir el concepto de operador \mathbf{r} del vector posición de la partícula en la «representación-p». El operador \mathbf{r} se debe definir de manera que el valor medio de las coordenadas se pueda representar en la forma:

$$\bar{\mathbf{r}} = \int a^*(\mathbf{p}) \hat{\mathbf{r}} a(\mathbf{p}) d^3p. \quad (15.11)$$

Por otra parte, este mismo valor medio se determina a partir de la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ mediante la relación

$$\bar{\mathbf{r}} = \int \psi^* \mathbf{r} \psi dV.$$

Escribiendo $\psi(\mathbf{r})$ en la forma (15.9), tenemos (integrando por partes) (1):

(1) La derivada respecto del vector \mathbf{p} se interpreta como un vector cuyas componentes son las derivadas respecto de p_x, p_y, p_z .

$$\begin{aligned}\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \mathbf{r}a(\mathbf{p})e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3p \\ &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int i\hbar e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} [\partial a(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}] d^3p.\end{aligned}$$

Mediante esta expresión y teniendo en cuenta (15.10), se encuentra:

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{r}} &= \int \psi^*\mathbf{r}\psi dV = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \int \psi^*(\mathbf{r})i\hbar[\partial a(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}]e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} d^3p dV \\ &= \int i\hbar a^*(\mathbf{p})[\partial a(\mathbf{p})/\partial \mathbf{p}] d^3p.\end{aligned}$$

Comparando con (15.11), vemos que el operador del vector posición en la «representación-p» es

$$\hat{\mathbf{r}} = i\hbar\partial/\partial\mathbf{p}. \quad (15.12)$$

El operador de impulso en esta representación, en cambio, se reduce simplemente a la multiplicación por \mathbf{p} .

PROBLEMAS

1. Expresar el operador \hat{T}_a de la translación finita caracterizada por el vector \mathbf{a} mediante el operador de impulso.

Solución. Por definición del operador \hat{T}_a , debe ser

$$\hat{T}_a\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}).$$

Desarrollando la función $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ en serie de Taylor, tenemos:

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \psi(\mathbf{r}) + \mathbf{a} \cdot \partial\psi(\mathbf{r})/\partial\mathbf{r} + \dots,$$

o bien, introduciendo el operador $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$:

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \left[1 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}} \right)^2 + \dots \right] \psi(\mathbf{r}).$$

La expresión que aparece dentro del paréntesis recto es el operador

$$\hat{T}_a = e^{(i/\hbar)\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{p}}}.$$

Este es precisamente el operador buscado de la translación finita.

2. Hallar la ley de transformación de la función de onda en una transformación de Galileo.

Solución. Aplicaremos la transformación a la función de onda del movimiento libre de una partícula (onda plana). Dado que cualquier función Ψ se puede desarrollar en ondas planas, esto nos permite hallar también la ley de transformación para una función de onda arbitraria.

Las funciones de onda del movimiento libre en los sistemas de referencia K y K' (K' se mueve respecto de K con velocidad \mathbf{V}) son:

$$\Psi = \text{constante} \times e^{(i/\hbar)(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)},$$

$$\Psi' = \text{constante} \times e^{(i/\hbar)(\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}' - E't)},$$

donde $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{V}t$ y los impulsos y las energías en ambos sistemas están ligados entre sí por las fórmulas (1)

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{V},$$

$$E = E' + \mathbf{V} \cdot \mathbf{p}' + \frac{1}{2}mV^2.$$

Substituyendo estas expresiones de \mathbf{r} , \mathbf{p} , E en Ψ , obtenemos

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi' \exp \left[\frac{i}{\hbar} m\mathbf{V} \cdot (\mathbf{r}' + \frac{1}{2}\mathbf{V}t) \right] \\ &= \Psi' \exp \left[\frac{i}{\hbar} m\mathbf{V} \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \right].\end{aligned}\quad (1)$$

En esta forma la fórmula en cuestión no contiene ya magnitudes que caractericen el movimiento libre de una partícula y constituye la ley general de transformación buscada para la función de onda de un estado arbitrario de una partícula. Para un sistema de partículas, como exponente en (1) deberá aparecer la suma respecto de las diferentes partículas.

§ 16. Relaciones de indeterminación

Deduzcamos ahora las reglas de conmutación entre los operadores del impulso y de las coordenadas. Dado que el resultado de la derivación sucesiva respecto de una de las variables x , y , z y la multiplicación por otra de ellas no depende del orden de estas operaciones, se tendrá

$$\hat{p}_x y - y \hat{p}_x = 0, \quad \hat{p}_x z - z \hat{p}_x = 0, \quad (16.1)$$

y análogamente para \hat{p}_y , \hat{p}_z .

Para deducir la regla de conmutación de \hat{p}_x con x , escribamos:

$$\begin{aligned}(\hat{p}_x x - x \hat{p}_x)\psi &= -i\hbar \partial(x\psi)/\partial x + i\hbar x \partial\psi/\partial x \\ &= -i\hbar\psi.\end{aligned}$$

El resultado de aplicar el operador $\hat{p}_x x - x \hat{p}_x$ se reduce, pues, a multiplicar la función por $-i\hbar$ lo mismo vale, naturalmente, para los conmutadores de \hat{p}_y con y y de \hat{p}_z con z . Tenemos así (2):

$$\hat{p}_x x - x \hat{p}_x = -i\hbar, \quad \hat{p}_y y - y \hat{p}_y = -i\hbar, \quad \hat{p}_z z - z \hat{p}_z = -i\hbar. \quad (16.2)$$

(1) Véase tomo I, *Mecánica*, § 8.

(2) Estas relaciones, descubiertas en forma matricial por HEISENBERG en 1925, sirvieron de punto de partida para fundar la actual mecánica cuántica.

Todas las relaciones (16.1-2) se pueden escribir en la forma:

$$\hat{p}_i x_k - x_k \hat{p}_i = -i\hbar \delta_{ik} \quad (i, k = x, y, z). \quad (16.3)$$

Antes de pasar al análisis del sentido físico de estas relaciones y sus consecuencias, deduzcamos dos fórmulas que serán útiles más adelante. Sea $f(\mathbf{r})$ una función de las coordenadas; se tendrá entonces

$$\hat{\mathbf{p}}f(\mathbf{r}) - f(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla f. \quad (16.4)$$

En efecto:

$$(\hat{\mathbf{p}}f - f\hat{\mathbf{p}})\psi = -i\hbar [\nabla(f\psi) - f\nabla\psi] = -i\hbar\psi\nabla f.$$

Una relación análoga vale también para la conmutación de \mathbf{r} con una «función» $f(\hat{\mathbf{p}})$ del operador impulso:

$$f(\hat{\mathbf{p}})\mathbf{r} - \mathbf{r}f(\hat{\mathbf{p}}) = -i\hbar\partial f/\partial\mathbf{p}. \quad (16.5)$$

Esta puede deducirse de la misma manera que (16.4) si se efectúa el cálculo en la representación- \mathbf{p} , utilizando para los operadores de las coordenadas las expresiones (15.12).

Las relaciones (16.1-2) demuestran que la coordenada de una partícula a lo largo de un eje puede tener un valor determinado a la vez que las componentes del impulso respecto de los otros dos ejes; en cambio, una coordenada y la componente del impulso a lo largo del mismo eje no existen simultáneamente. En particular, una partícula no puede encontrarse en un punto determinado del espacio y poseer al mismo tiempo un impulso determinado \mathbf{p} .

Supongamos que una partícula se encuentra en una cierta región finita del espacio cuyas dimensiones respecto de los tres ejes son del orden de magnitud Δx , Δy , Δz . Además, sea \mathbf{p}_0 el valor medio del impulso de la partícula. Esto significa, desde el punto de vista matemático, que la función de onda tiene la forma $\psi = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}/\hbar}$, donde $u(\mathbf{r})$ es una función que difiere apreciablemente de cero tan sólo en aquella región del espacio. Desarrollemos la función ψ en funciones propias del operador de impulso (es decir, en integral de Fourier).

Los coeficientes $a(\mathbf{p})$ de este desarrollo vienen determinados por las integrales (15.10) de funciones de la forma $u(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$. Para que una tal integral difiera de cero de manera apreciable, los períodos del factor oscilante $e^{i(\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{p})\mathbf{r}/\hbar}$, no deben ser pequeños respecto de las dimensiones Δx , Δy , Δz de la región en la que la función $u(\mathbf{r})$ es diferente de cero. Esto significa que $a(\mathbf{p})$ diferirá apreciablemente de cero tan sólo para valores \mathbf{p} tales que $(p_{0x} - p_x)\Delta x/\hbar \lesssim 1, \dots$. Dado que $|a(\mathbf{p})|^2$ determina la probabilidad de los diferentes valores del impulso, los intervalos de valores de p_x, p_y, p_z en los que $a(\mathbf{p})$ es diferente de cero no son sino aquellos intervalos de valores en los que puedan encontrarse las componentes del impulso de la partícula

en el estado considerado. Designando estos intervalos por Δp_x , Δp_y , Δp_z , tenemos así:

$$\Delta p_x \Delta x \sim \hbar, \quad \Delta p_y \Delta y \sim \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \sim \hbar. \quad (16.6)$$

Estas relaciones (las llamadas *relaciones de indeterminación*) fueron obtenidas por HEISENBERG.

Vemos, pues, que con cuanta mayor precisión se conoce una coordenada de la partícula (es decir, cuanto menor es Δx), tanto mayor es la indeterminación Δp_x relativa a los valores de la componente del impulso a lo largo del mismo eje, y recíprocamente. En particular, si la partícula se encuentra en un punto rigurosamente determinado del espacio ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0$), se tendrá $\Delta p_x = \Delta p_y = \Delta p_z = \infty$. Esto significa que en este caso todos los valores del impulso son igualmente probables. Recíprocamente, si la partícula posee un impulso rigurosamente determinado p , todas las posiciones en el espacio son equiprobables (lo que también se ve inmediatamente observando que la función de onda (15.8) es tal que el cuadrado del módulo no depende en absoluto de las coordenadas).

Como ejemplo consideremos una partícula en el estado definido por la función de onda

$$\psi = \text{constante} \times e^{(i/\hbar)p_0x - px^2/2\hbar} \quad (16.7)$$

(para simplificar consideramos el caso unidimensional, con la función de onda dependiente tan sólo de una coordenada). Las probabilidades de los diferentes valores de las coordenadas son iguales a

$$|\psi|^2 = \text{constante} \times e^{-\alpha x^2/\hbar},$$

es decir, se distribuyen en torno del origen (valor medio $\bar{x} = 0$) de acuerdo con la ley de Gauss, con una fluctuación cuadrática media $\sqrt{[(\Delta x)^2]} = \sqrt{(\hbar/2\alpha)(\Delta x)}$ designa la diferencia $x - \bar{x}$)⁽¹⁾. El cálculo de los coeficientes $a(p_x)$ del desarrollo de esta función en integral de Fourier según la fórmula

$$a(p_x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-(i/\hbar)p_x x} dx,$$

conduce a una expresión de la forma:

$$a(p_x) = \text{constante} \times e^{-(p_0 - p_x)^2/2\hbar\alpha}.$$

La distribución de probabilidades de los valores del impulso

$$|a|^2 = \text{constante} \times e^{-(p_0 - p_x)^2/2\hbar\alpha},$$

⁽¹⁾ Como es sabido, la distribución gaussiana para la probabilidad $w(x)$ de los valores de una cierta magnitud x es de la forma:

$$w(x) = [2\pi(\Delta x)^2]^{-1/2} e^{-(\Delta x)^2/2(\Delta x)^2}.$$

tiene, por consiguiente, la misma forma gaussiana, con una fluctuación cuadrática media

$$\sqrt{[(\Delta p_x)^2]} = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\alpha\hbar\right)}$$

(donde $\Delta p_x = p_x - p_0$). El producto de las fluctuaciones cuadráticas medias de la coordenada y del impulso son iguales, por consiguiente, a

$$\sqrt{[(\Delta p_x)^2](\Delta x)^2} = \frac{1}{2}\hbar, \quad (16.8)$$

de acuerdo con (16.6) ⁽¹⁾.

Finalmente, deduzcamos aun otra relación útil. Sean f y g dos magnitudes físicas cuyos operadores satisfacen la relación de conmutación

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar\hat{c}, \quad (16.9)$$

⁽¹⁾ Se puede demostrar que este valor del producto de las fluctuaciones es el menor posible. Para ello consideremos la siguiente deducción formal (H. WEYL). Supongamos que el estado de una partícula viene descrito por la función $\psi(x)$ y que los valores medios de las coordenadas y del impulso en este estado son, para simplificar la demostración, iguales a cero. Consideremos la desigualdad evidente

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| \alpha x\psi + \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx \geq 0,$$

donde α es una constante real arbitraria (el signo de igualdad vale para una función ψ de la forma (16.7)). Para calcular esta integral observemos que

$$\begin{aligned} \int x^2 |\psi|^2 dx &= (\overline{\Delta x})^2, \\ \int \left(x \frac{d\psi^*}{dx} \psi + x \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) dx &= \int x \frac{d|\psi|^2}{dx} dx = - \int |\psi|^2 dx = -1, \\ \int \frac{d\psi^*}{dx} \frac{d\psi}{dx} dx &= - \int \psi^* \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = \frac{1}{\hbar^2} \int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi dx = \frac{1}{\hbar^2} (\overline{\Delta p_x})^2, \end{aligned}$$

con lo que se obtiene

$$\alpha^2 (\overline{\Delta x})^2 - \alpha + (1/\hbar^2) (\overline{\Delta p_x})^2 \geq 0.$$

Para que este trinomio cuadrático (respecto de α) sea positivo cualesquiera que sean los valores de α , debe quedar satisfecha la condición

$$4(\overline{\Delta x})^2 (1/\hbar^2) (\overline{\Delta p_x})^2 \geq 1$$

o bien

$$\sqrt{[(\overline{\Delta x})^2 (\overline{\Delta p_x})^2]} \geq \frac{1}{2}\hbar \quad (16.8a)$$

donde \hat{c} es el operador de una magnitud física c . En el segundo miembro de la igualdad hemos introducido el factor \hbar para tener en cuenta que en el límite clásico (es decir, para $\hbar \rightarrow 0$) todos los operadores de las magnitudes físicas se reducen a la multiplicación por estas mismas magnitudes y conmutan entre sí. En el caso «cuasiclásico» es posible, por consiguiente, considerar en primera aproximación igual a cero el segundo miembro de la igualdad (16.9). En la siguiente aproximación, en cambio, cabe substituir el operador \hat{c} por un operador que consiste simplemente en multiplicar por la magnitud c . Se obtiene entonces:

$$\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f} = -i\hbar c.$$

Esta igualdad es exactamente análoga a la relación $\hat{p}_x x - x \hat{p}_x = -i\hbar$, con la única diferencia de que en vez de la constante \hbar aparece en ella la magnitud hc ⁽¹⁾. De esto podemos concluir, por analogía con la relación $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$, que en el caso cuasiclásico vale para las magnitudes f, g la relación de indeterminación

$$\Delta f \Delta g \sim \hbar c \quad (16.10)$$

En particular, si una de las magnitudes es la energía ($f \equiv H$) y el otro operador (\hat{g}) no depende explícitamente del tiempo, según (9.2) será $c = g$ y la relación de indeterminación en el caso cuasiclásico es:

$$\Delta E \Delta g \sim \hbar g. \quad (16.11)$$

(1) La magnitud clásica c es el paréntesis de Poisson correspondiente a las magnitudes f y g , véase la nota en la pág. 32).

CAPÍTULO III

LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

§ 17. La ecuación de Schrödinger

Pasemos ahora a determinar la forma del hamiltoniano-cuestión esta de la mayor importancia, porque es este operador el que determina la forma de la ecuación de onda.

Empecemos por considerar una partícula libre, es decir, una partícula que no se encuentra en ningún campo exterior. Dada la completa homogeneidad del espacio para una tal partícula, su hamiltoniano no puede contener en forma explícita las coordenadas y debe expresarse tan sólo en función del operador impulso. Además, para una partícula libre se conservan tanto la energía como el impulso, por lo cual ambas magnitudes pueden existir simultáneamente. Dado que el valor del vector impulso determina por completo el estado de la partícula, los valores propios de la energía E deben ser función del valor del impulso en el mismo estado. Además, E debe ser función solamente del módulo del impulso, no de su dirección; esto último se sigue de la completa isotropía del espacio con relación a una partícula libre, es decir, de la equivalencia en él de todas las direcciones. La propia forma de la función $E(p)$ queda completamente determinada por las condiciones que impone el llamado *principio de relatividad de Galileo*, principio que debe quedar satisfecho en la mecánica cuántica no relativista al igual que en la mecánica clásica (no relativista). Como se demuestra en mecánica⁽¹⁾, esta condición conduce a una dependencia cuadrática de la energía con relación al impulso $E = p^2/2m$, donde la constante m se llama *masa* de la partícula.

Para que la relación $E = p^2/2m$ se cumpla para todos los valores propios de la energía y del impulso, esta misma relación debe ser también válida para sus operadores:

$$\hat{H} = (1/2m)(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2). \quad (17.1)$$

Substituyendo aquí (15.2), obtenemos el hamiltoniano de una partícula que se mueve libremente en la forma:

(1) Véase tomo 1, *Mecánica*, § 4.

$$\hat{H} = -(\hbar^2/2m)\Delta,$$
 (17.2)

donde $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ es el operador de Laplace.

Si tenemos un sistema de partículas que no interactúan entre sí, su hamiltoniano es igual a la suma de los hamiltonianos de cada una de ellas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\hbar^2 \sum_a (1/m_a) \Delta_a$$
 (17.3)

(el índice a numera las partículas; Δ_a es el operador de Laplace en el que la derivación se efectúa respecto de las coordenadas de la a -ésima partícula).

La forma del hamiltoniano para un sistema de partículas en interacción mútua no se puede deducir partiendo únicamente de los principios generales de la mecánica cuántica. Su forma es análoga a la función de HAMILTON de la mecánica clásica, y se obtiene sumando al hamiltoniano de las partículas sin interacción una cierta función $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ de sus coordenadas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\hbar^2 \sum_a \Delta_a/m_a + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots).$$
 (17.4)

El primer término se puede considerar como el operador de la energía cinética y el segundo como el operador de la energía potencial. Este último se reduce a la simple multiplicación por la función U , y del paso al límite de la mecánica clásica se sigue que esta función debe coincidir con la que determina la energía potencial en dicha mecánica. En particular, el hamiltoniano de una sola partícula que se encuentra en un campo exterior es

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + U(x, y, z) = -(\hbar^2/2m)\Delta + U(x, y, z),$$
 (17.5)

donde $U(x, y, z)$ es la energía potencial de la partícula en dicho campo.

Observemos que los valores propios del operador de la energía cinética son positivos, lo que se sigue desde luego del hecho que este operador es igual a la suma de los cuadrados de los operadores que corresponden a las componentes del impulso con coeficientes positivos. En consecuencia, también el valor medio de la energía cinética en un estado arbitrario será siempre positivo.

La sustitución de las expresiones (17.2)-(17.5) en la ecuación general (8.1) nos da la ecuación de onda de los correspondientes sistemas. Escribamos, en particular, la ecuación de onda de una partícula en un campo exterior

$$i\hbar \partial\Psi/\partial t = -(\hbar^2/2m)\Delta\Psi + U(x, y, z)\Psi.$$
 (17.6)

La ecuación (10.2) que determina los estados estacionarios toma, en cambio, la forma:

$$(\hbar^2/2m)\Delta\Psi + [E - U(x, y, z)]\Psi = 0.$$
 (17.7)

Las ecuaciones (17.6), (17.7), fueron obtenidas por E. SCHRÖDINGER en 1926 y se llaman *ecuaciones de Schrödinger* — temporal y no temporal, respectivamente.

Para una partícula libre la ecuación de Schrödinger (17.7) tiene la forma:

$$(\hbar^2/2m)\Delta\psi + E\psi = 0. \quad (17.8)$$

Esta ecuación posee soluciones finitas en todo el espacio para cualquier valor positivo de la energía E (incluido el valor 0). Como a tales soluciones se pueden tomar las funciones propias (15.5) comunes a los operadores de las tres componentes del impulso. Las funciones de ónda completas de los estados estacionarios tendrán entonces la forma:

$$\Psi = \text{constante} \times e^{-(i/\hbar)Et + (i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} (E = p^2/2m). \quad (17.9)$$

Cada una de estas funciones describe un estado en el que la partícula posee una energía determinada E y un impulso determinado \mathbf{p} . Es una onda plana que se propaga en la dirección \mathbf{p} y que posee una frecuencia E/\hbar y una longitud de onda $2\pi\hbar/p$ (esta última se llama *longitud de onda de De Broglie* de la partícula)⁽¹⁾.

El espectro energético de una partícula que se mueve libremente resulta así ser continuo, extendiéndose de cero a $+\infty$. Cada uno de estos valores propios (con la única excepción del valor $E = 0$) es degenerado y la degeneración es de multiplicidad infinita. En efecto, a cada valor E diferente de cero corresponde una multiplicidad infinita de funciones propias (17.9) que difieren entre sí en la dirección del vector \mathbf{p} para un mismo valor absoluto del mismo.

Veamos de qué manera tiene lugar en la ecuación de Schrödinger el paso al límite de la mecánica clásica, considerando, para simplificar, una sola partícula en un campo exterior. Substituyendo en la ecuación de Schrödinger (17.6) la expresión límite (6.1) de la función de onda $\Psi = ae^{iS/\hbar}$, obtenemos, efectuando la derivación,

$$a \frac{\partial S}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} (\nabla S)^2 - \frac{i\hbar}{2m} a \Delta S - \frac{i\hbar}{m} \nabla S \cdot \nabla a - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta a + Ua = 0.$$

En esta ecuación aparecen términos puramente reales y términos puramente imaginarios (recordemos que S y a son reales); igualando unos y otros a cero por separado, obtenemos dos ecuaciones:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\nabla S)^2 + U - \frac{\hbar^2}{2ma} \Delta a = 0,$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} \Delta S + \frac{1}{m} \nabla S \cdot \nabla a = 0.$$

⁽¹⁾ El concepto de onda asociada a una partícula fue introducido por vez primera por L. DE BROGLIE en 1924.

Prescindiendo en la primera de estas ecuaciones del término que contiene \hbar^2 , obtenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + U = 0, \quad (17.10)$$

es decir, cual debe ser, la conocida ecuación clásica de Hamilton-Jacobi para la acción S de la partícula. Obsérvese, a propósito, que cuando $\hbar \rightarrow 0$, la mecánica clásica es válida con una precisión que es del primer orden de magnitud (y no de orden cero) respecto de \hbar .

La segunda de las ecuaciones precedentes se puede escribir, después de multiplicarla por $2a$, en la forma:

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \text{div}\left(a^2 \frac{\nabla S}{m}\right) = 0. \quad (17.11)$$

Esta ecuación posee un significado físico intuitivo: a^2 es la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en un lugar del espacio ($|\Psi|^2 = a^2$); $\nabla S/m = \mathbf{p}/m$ es la velocidad clásica \mathbf{v} de la partícula. La ecuación (17.11) no es, por lo tanto, sino la ecuación de continuidad que nos dice que la densidad de probabilidad « se desplaza » según las leyes de la mecánica clásica con la velocidad clásica \mathbf{v} en cada punto.

§ 18. Propiedades fundamentales de la ecuación de Schrödinger

Las condiciones a que deben satisfacer las soluciones de la ecuación de Schrödinger son de un carácter muy general. Ante todo la función de onda debe ser uniforme y continua en todo el espacio. La condición de continuidad se mantiene también en aquellos casos en que el propio campo $U(x, y, z)$ presenta superficies de discontinuidad. En tales superficies deben conservarse continuas tanto la función de onda como sus derivadas. Acerca de la continuidad de las derivadas hay que hacer, sin embargo, la reserva de que éstas dejan de ser continuas si más allá de una cierta superficie la energía potencial U se hace infinita. Una partícula no puede en absoluto penetrar, evidentemente, en una región del espacio donde $U = \infty$, es decir, en dicha región debe ser en todas partes $\psi = 0$. La continuidad de ψ , exige que en la frontera de este dominio ψ se anule; en cambio, las derivadas de ψ experimentan en este caso, por lo general, una discontinuidad finita.

Si el campo $U(x, y, z)$ no se hace infinito en ningún punto, también la función de onda debe ser finita en todo el espacio. Esta misma condición debe quedar satisfecha en los casos en que U se hace infinito en algún punto, pero no más rápidamente que $1/r^s$ con $s < 2$ (véase también § 35).

Sea U_{\min} el valor mínimo de la función $U(x, y, z)$. Dado que el hamiltoniano de una partícula es suma de dos términos — el operador energía cinética \hat{T} y el

operador energía potencial —, el valor medio de la energía en un estado arbitrario es igual a la suma $\bar{E} = \bar{T} + \bar{U}$. Pero todos los valores propios del operador \hat{T} (que coincide con el hamiltoniano de una partícula libre) son positivos; por ello también el valor medio $\bar{T} \geq 0$. Teniendo también en cuenta la desigualdad evidente $\bar{U} > U_{\min}$, encontramos que $\bar{E} > U_{\min}$. Dado que esta desigualdad se cumple para cualquier estado, es evidente que vale también para todos los valores propios de la energía:

$$E_n > U_{\min}. \quad (18.1)$$

Consideremos una partícula que se mueve en un campo de fuerzas que se anula en el infinito; la función $U(x, y, z)$, como de costumbre, la definiremos de manera que en el infinito tienda a cero. Es fácil ver que el espectro de valores propios negativos de la energía será entonces discreto, es decir, en un campo que se anula en el infinito todos los estados con $E < 0$ son estados ligados. En efecto, en los estados estacionarios del espectro continuo, estados que corresponden a un movimiento infinito, la partícula se encuentra en el infinito (véase § 10). Pero a distancias suficientemente grandes se puede prescindir de la existencia del campo, con lo que es posible considerar el movimiento de la partícula como un movimiento libre; ahora bien, en un movimiento libre la energía sólo puede ser positiva.,

Por el contrario, los valores propios positivos forman un espectro continuo y corresponden a un movimiento infinito; para $E > 0$ la ecuación de SCHRÖDINGER no tiene, por lo general (en el campo considerado), soluciones para las que la integral $\int |\psi|^2 dV$ converja ⁽¹⁾.

Debemos hacer notar que en la mecánica cuántica y para un movimiento finito la partícula puede encontrarse también en regiones del espacio en las que $E < U$; aunque la probabilidad $|\psi|^2$ de encontrar la partícula en ellas tiende rápidamente a cero al penetrar en una región de este tipo, con todo dicha probabilidad es distinta de cero a cualquier distancia finita. Se presenta aquí una diferencia fundamental con la mecánica clásica, en la que una partícula no puede en modo alguno penetrar en una región donde $U > E$. En la mecánica clásica, la imposibilidad de penetrar en esta región está ligada con el hecho de que para $E < U$ la energía cinética sería negativa, es decir, la velocidad sería imaginaria, lo que es absurdo. En mecánica cuántica los valores propios de la energía cinética son también positivos; sin embargo, no llegamos aquí a una contradicción dado que si en el proceso de medición la partícula se localiza en un determinado punto del espacio, como resultado de este mismo proceso el estado de la partícula se perturba de tal manera que ésta deja de poseer una energía cinética determinada, cualquiera que sea.

Si en todo el espacio es $U(x, y, z) > 0$ (con $U \rightarrow 0$ en el infinito), en virtud de la

⁽¹⁾ Desde un punto de vista puramente matemático es necesario advertir, sin embargo, que para ciertas formas determinadas de la función $U(x, y, z)$ (que carecen de significación física) pueden dejar de pertenecer al espectro continuo los puntos de un conjunto discreto de valores.

desigualdad (18.1) tenemos $E_n > 0$. Dado que, por otra parte, cuando $E > 0$ el espectro debe ser continuo, llegamos a la conclusión de que en el caso considerado el espectro discreto no existe, es decir, es sólo posible un movimiento infinito de la partícula.

Supongamos que U tiende a $-\infty$ en un cierto punto (que elegimos como origen de coordenadas) de acuerdo con la ley

$$U \approx -\alpha r^{-s} \quad (\alpha > 0). \quad (18.2)$$

Consideremos una función de onda que es finita en una pequeña región (de radio r_0) en torno del origen de coordenadas e igual a cero fuera de ella. La indeterminación de los valores de las coordenadas de la partícula en un tal paquete de ondas es del orden de r_0 ; por consiguiente, la indeterminación en el valor del impulso es $\sim \hbar/r_0$. El valor medio de la energía cinética en este estado es del orden de magnitud de \hbar^2/mr_0^2 , y el valor medio de la energía potencial es del orden de $\sim -\alpha/r_0^s$. Supongamos primero que $s > 2$. Entonces la suma

$$\hbar^2/mr_0^2 - \alpha/r_0^s$$

para valores de r_0 suficientemente pequeños toma valores negativos tan grandes cuanto se quiera en valor absoluto. Pero si la energía media puede tomar tales valores, ello significa en cualquier caso que existen valores propios negativos de la energía que, en valor absoluto, son tan grandes cuanto se quiera. A los niveles de energía con $|E|$ grande corresponde un movimiento de la partícula en una región muy pequeña del espacio en torno del origen de coordenadas. El estado «normal» corresponderá a una partícula que se encuentra en el propio origen de coordenadas, es decir, tiene lugar una «caída» de la partícula al punto $r = 0$.

Si, en cambio, $s < 2$, la energía no puede tomar valores negativos tan grandes cuanto se quiera en valor absoluto. El espectro discreto comienza con un cierto valor finito negativo. No tiene lugar en este caso la «caída» de la partícula al centro. Obsérvese que en la mecánica clásica una tal «caída» de la partícula es en principio posible en cualquier campo atractivo (es decir, para cualquier valor positivo de s). El caso $s = 2$ se considerará aparte en el § 35.

Examinemos ahora el carácter del espectro energético en su dependencia del comportamiento del campo a grandes distancias. Supongamos que para $r \rightarrow \infty$ la energía potencial, que es negativa, tiende a cero de acuerdo con la ley (18.2) (en esta fórmula se supone ahora que r es grande). Consideremos un paquete de ondas que «lleva» un estrato esférico de gran radio r_0 y de espesor $\Delta r \ll r_0$. En estas condiciones, el orden de magnitud de la energía cinética será de nuevo $\hbar^2/m(\Delta r)^2$, y la energía potencial será del orden de $-\alpha/r_0^s$. Aumentemos r_0 y a la vez también el valor de Δr (de forma que Δr crezca proporcionalmente a r_0). Si $s < 2$, para valores r_0 suficientemente grandes la suma $\hbar^2/m(\Delta r)^2 - \alpha/r_0^s$ pasa a ser negativa.

Se sigue de aquí que existen estados estacionarios con energías negativas en los que la partícula puede encontrarse, con probabilidad apreciable, a grandes distancias del origen de coordenadas. Pero esto significa que existen niveles energéticos negativos de valor absoluto arbitrariamente pequeño (es necesario recordar que en un dominio del espacio donde $U > E$ las funciones de onda se amortiguan rápidamente). Así, pues, en el caso considerado el espectro discreto contiene una infinidad de niveles que se acumulan hacia el nivel $E = 0$.

Si, en cambio, el campo tiende a cero en el infinito como $-1/r^s$ con $s > 2$, no existen niveles negativos con valores absolutos arbitrariamente pequeños. El espectro discreto termina a un nivel con valor absoluto diferente de cero, de forma que el número total de niveles es finito.

La ecuación de SCHRÖDINGER (no temporal), al igual que las condiciones impuestas a sus soluciones, es real. Por lo tanto, sus soluciones ψ se pueden siempre elegir reales⁽¹⁾. En lo que concierne a las funciones propias de los valores no degenerados de la energía, éstas resultan automáticamente reales, salvo un factor de fase que carece de importancia. En efecto, ψ^* satisface la misma ecuación que ψ y, por consiguiente, es también función propia para aquel mismo valor de la energía; por lo tanto, si este valor no es degenerado, ψ y ψ^* deben ser en esencia idénticas, es decir, tan sólo pueden diferir en un factor constante (de módulo igual a la unidad). En cambio, las funciones de onda que corresponden a un mismo nivel degenerado de la energía, no son necesariamente reales, pero mediante una elección adecuada de combinaciones lineales de las mismas es siempre posible obtener un sistema de funciones reales.

Las funciones de onda completas Ψ , en cambio, se determinan por una ecuación entre cuyos coeficientes aparece i . Esta ecuación, sin embargo, conserva su forma si en ella se cambia t en $-t$ y a la vez se pasa a la conjugada compleja⁽²⁾. Por esto es siempre posible elegir las funciones Ψ tales que Ψ y Ψ^* difieren tan sólo en el signo del tiempo — resultado éste que ya conocemos en virtud de las fórmulas (10.1), (10.3).

Como es sabido, las ecuaciones de la mecánica clásica no cambian en la *inversión del tiempo*, es decir, al cambiar el signo de éste. En mecánica cuántica la simetría con relación a los dos sentidos del tiempo se expresa, conforme vemos, en la invariancia de la ecuación de onda respecto del cambio de signo de t acompañado simultáneamente de la sustitución de Ψ por Ψ^* . Sin embargo, hay que recordar que esta simetría se refiere aquí tan sólo a las ecuaciones, no al propio concepto

⁽¹⁾ Estas proposiciones no son válidas para los sistemas que se encuentran en un campo magnético (véase cap. XV).

⁽²⁾ Se supone que la energía potencial U no depende explícitamente del tiempo: o el sistema es aislado, o se encuentra en un campo constante (no magnético).

de medición, que representa un papel fundamental en mecánica cuántica (conforme se discutió ya detenidamente en el § 7).

§ 19. Densidad de corriente

En mecánica clásica la velocidad de una partícula es igual al impulso dividido por la masa. Veamos cómo esta misma relación se cumple, como era de esperar, también en la mecánica cuántica.

Según la fórmula general (9.2) de derivación de los operadores respecto del tiempo, para el operador velocidad se tiene $\hat{v} \equiv \hat{r}$

$$\hat{v} = (i/\hbar)(\hat{H}\hat{r} - \hat{r}\hat{H}).$$

Valiéndonos de la expresión (17.5) de \hat{H} y de la fórmula (16.5), obtenemos:

$$\hat{v} = \hat{\mathbf{p}}/m. \quad (19.1)$$

Las mismas relaciones existirán también, evidentemente, entre los valores propios de la velocidad y del impulso y entre sus valores medios en un estado cualquiera.

La velocidad, como el impulso de una partícula, no puede tener un valor determinado a la vez que sus coordenadas. Pero la velocidad multiplicada por un elemento de tiempo infinitesimal dt , determina el desplazamiento de la partícula en el tiempo dt . Por consiguiente, el hecho de que no exista la velocidad a la vez que las coordenadas significa que si la partícula se encuentra en un determinado punto del espacio en un cierto instante, no podrá tener una posición definida en un instante infinitamente próximo.

He aquí una fórmula útil relativa al operador \hat{f}' correspondiente a la derivada respecto del tiempo de una magnitud $f(\mathbf{r})$ que es función del vector posición. Teniendo en cuenta que f commuta con $U(\mathbf{r})$, encontramos:

$$\hat{f}' = (i/\hbar)(\hat{H}f - f\hat{H}) = (i/2m\hbar)(\hat{\mathbf{p}}^2f - f\hat{\mathbf{p}}^2).$$

Mediante (16.4) podemos escribir

$$\hat{\mathbf{p}}^2f = \hat{\mathbf{p}} \cdot (f\hat{\mathbf{p}} - i\hbar\nabla f) = \hat{\mathbf{p}}f \cdot \hat{\mathbf{p}} - i\hbar\hat{\mathbf{p}} \cdot \nabla f,$$

$$f\hat{\mathbf{p}}^2 = (\hat{\mathbf{p}}f + i\hbar\nabla f) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}f \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\hbar\nabla f \cdot \hat{\mathbf{p}}.$$

Substituyendo en la fórmula para \hat{f}' , obtenemos la expresión buscada

$$\hat{f}' = (1/2m)(\hat{\mathbf{p}} \cdot \nabla f + \nabla f \cdot \hat{\mathbf{p}}). \quad (19.2)$$

Determinemos ahora el operador aceleración. Tenemos:

$$\hat{\mathbf{v}}' = (i/\hbar)(\hat{H}\hat{\mathbf{v}} - \hat{\mathbf{v}}\hat{H}) = (i/m\hbar)(\hat{H}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H}) = (i/m\hbar)(U\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}U)$$

(con $\hat{\mathbf{p}}$ conmutan todos los términos de \hat{H} salvo $U(\mathbf{r})$). Teniendo en cuenta la fórmula (16.4), se encuentra:

$$\hat{m\mathbf{v}} = -\nabla U. \quad (19.3)$$

Esta ecuación entre operadores coincide exactamente en su forma con la ecuación del movimiento de la mecánica clásica (ecuación de NEWTON).

La integral $\int |\Psi|^2 dV$, extendida a un cierto volumen finito V , representa la probabilidad de encontrar la partícula en dicho volumen. Calculemos la derivada de esta magnitud respecto del tiempo. Tenemos:

$$\frac{d}{dt} \int_V |\Psi|^2 dV = \int_V \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dV = \frac{i}{\hbar} \int_V (\Psi \hat{H}^* \Psi^* - \Psi^* \hat{H} \Psi) dV.$$

Substituyendo aquí

$$\hat{H} = \hat{H}^* = -(\hbar^2/2m)\Delta + U(x, y, z)$$

y utilizando la identidad

$$\Psi \Delta \Psi^* - \Psi^* \Delta \Psi = \operatorname{div}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi),$$

obtenemos:

$$\frac{d}{dt} \int_V |\Psi|^2 dV = - \int_V \operatorname{div} \mathbf{i} dV,$$

donde \mathbf{i} designa el vector:

$$\mathbf{i} = (i\hbar/2m)(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi). \quad (19.4)$$

La integral de $\operatorname{div} \mathbf{i}$ se puede transformar mediante el teorema de GAUSS en una integral extendida a la superficie cerrada S que rodea el volumen V ⁽¹⁾:

$$\frac{d}{dt} \int_V |\Psi|^2 dV = - \int_S \mathbf{i} \cdot d\mathbf{f}. \quad (19.5)$$

Vemos así que se puede llamar a \mathbf{i} vector *densidad de corriente de probabilidad*. La integral de este vector extendida a una superficie es la probabilidad de que en la unidad de tiempo la partícula atraviese esta superficie. El vector \mathbf{i} y la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ satisfacen la ecuación

$$\partial |\Psi|^2 / \partial t + \operatorname{div} \mathbf{i} = 0, \quad (19.6)$$

análoga a la ecuación clásica de continuidad.

(1') El elemento de superficie $d\mathbf{f}$ se define como un vector cuyo valor absoluto es igual al área $d\mathbf{f}$ del elemento y cuyo versor coincide con el de la normal exterior al dominio.

Introduciendo el operador de impulso, es posible escribir el vector **i** en la forma:

$$\mathbf{i} = (1/2m)(\Psi \hat{\mathbf{p}}^* \Psi^* + \Psi^* \hat{\mathbf{p}} \Psi). \quad (19.7)$$

Es útil demostrar cómo de la ecuación de Schrödinger se sigue inmediatamente la ortogonalidad de las funciones de onda de dos estados con valores diferentes de la energía. Sean ψ_m y ψ_n dos de tales funciones; una y otra satisfacen las ecuaciones

$$\begin{aligned} -(\hbar^2/2m) \Delta \psi_m + U \psi_m &= E_m \psi_m, \\ -(\hbar^2/2m) \Delta \psi_n^* + U \psi_n^* &= E_n \psi_n^* \end{aligned}$$

Multipliquemos la primera de ellas por ψ_n^* , la segunda por ψ_m y restemos miembro a miembro una de otra; esto da:

$$\begin{aligned} (E_m - E_n) \psi_m \psi_n^* &= (\hbar^2/2m)(\psi_m \Delta \psi_n^* - \psi_n^* \Delta \psi_m) \\ &= (\hbar^2/2m) \operatorname{div}(\psi_m \nabla \psi_n^* - \psi_n^* \nabla \psi_m). \end{aligned}$$

Si ahora integramos ambos miembros de la ecuación en todo el espacio, el segundo miembro, transformándolo mediante el teorema de GAUSS, se reduce a cero y obtenemos:

$$(E_m - E_n) \int \psi_m \psi_n^* dV = 0,$$

de donde, en virtud de la hipótesis $E_m \neq E_n$, se sigue la relación de ortogonalidad buscada

$$\int \psi_m \psi_n^* dV = 0.$$

§ 20. El principio variacional

La ecuación de SCHRÖDINGER en su forma general $\hat{H}\psi = E\psi$, se puede obtener a partir del principio de variación

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi dq = 0. \quad (20.1)$$

Dado el carácter complejo de ψ , la variación de ψ y de ψ^* se puede efectuar independientemente. Variando ψ^* , tenemos:

$$\int \delta \psi^* (\hat{H} - E) \psi dq = 0,$$

de donde se sigue, dada la arbitrariedad de $\delta\psi^*$, la ecuación buscada $\hat{H}\psi = E\psi$. La variación de ψ no da nada nuevo. En efecto, variando ψ y teniendo en cuenta

el carácter hermítico del operador \hat{H} tenemos:

$$\int \psi^*(\hat{H} - E)\delta\psi \, dq = \int \delta\psi(\hat{H}^* - E)\psi^* \, dq = 0,$$

lo que conduce a la ecuación conjugada compleja $\hat{H}^*\psi^* = E\psi^*$.

El principio variacional (20.1) impone a la integral la condición de extremo incondicionado. Es posible presentarlo en otra forma considerando a E como un multiplicador de Lagrange en el problema de extremo condicionado

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi \, dq = 0, \quad (20.2)$$

con la condición suplementaria

$$\int \psi \psi^* \, dq = 1. \quad (20.3)$$

El valor mínimo de la integral (20.2) (con la condición suplementaria (20.3)) es el primer valor propio de la energía, es decir, la energía E_0 del estado normal. La función ψ , que conduce a este mínimo es, por consiguiente, la función de onda ψ_0 del estado normal ⁽¹⁾. En cambio, las funciones de onda $\psi_n (n > 0)$ de los siguientes estados estacionarios corresponden simplemente a extremos, no a un mínimo de la integral en sentido estricto.

Para obtener a partir de la condición de mínimo de la integral (20.2) la función de onda ψ_1 y la energía E_1 del estado que sigue al normal, hay que admitir como funciones ψ únicamente aquéllas que no sólo satisfacen la condición de normalización (20.3), sino también la condición de ser ortogonales a la función de onda ψ_0 del estado normal $\int \psi \psi_0 \, dq = 0$. De manera general, si se conocen las funciones de onda $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{n-1}$ de los n primeros estados (ordenados de acuerdo con los valores crecientes de la energía), la función de onda del estado siguiente hace mínima la integral (20.2) en el supuesto de que se cumplen las condiciones suplementarias:

$$\int \psi^2 \, dq = 1, \quad \int \psi \psi_m \, dq = 0 \quad (m = 0, 1, 2, \dots, n-1). \quad (20.4)$$

Presentemos aquí algunos teoremas generales que se pueden demostrar a partir del principio variacional ⁽²⁾.

La función de onda ψ_0 del estado fundamental no se anula (o, como se suele

⁽¹⁾ En lo que resta de este párrafo supondremos que las funciones de onda ψ son reales, lo cual siempre se puede conseguir (si no existe un campo magnético).

⁽²⁾ La demostración de los teoremas relativos a los ceros de las funciones propias (véase también el párrafo siguiente) se puede encontrar en los libros: M. A. LAVRENT'EV y L. A. LIUSTERNIK, *Curso de cálculo de variaciones*, 2.^a edición, Cap. IX, GOSTEJIZDAT, 1950; R. COURANT y D. HILBERT, *Methods of Mathematical Physics*, Vol. I, Chapter VI, Interscience Publishers, 1953.

decir, no presenta *nodos*) para ningún valor finito de las coordenadas⁽¹⁾. Con otras palabras, posee un signo constante en todo el espacio. De aquí se sigue que las funciones de onda ψ_n ($n > 0$) de los demás estados estacionarios, que son ortogonales a ψ_0 , deben presentar necesariamente nodos (si ψ_n fuera también de signo constante, la integral $\int \psi_0 \psi_n dq$ no podría reducirse a cero).

Además, del hecho de que ψ_0 carezca de nodos se sigue que el nivel energético fundamental no puede ser degenerado. En efecto, supongamos que sí lo fuera y sean ψ_0 , ψ_0' dos funciones propias distintas correspondientes al nivel E_0 . Toda combinación lineal $c\psi_0 + c'\psi_0'$ sería también función propia; pero eligiendo de manera conveniente las constantes c , c' , es siempre posible conseguir que esta función se anule en un punto dado cualquiera del espacio, es decir, obtendríamos una función propia con nodos.

Si el movimiento tiene lugar en un dominio finito del espacio, en su frontera debe ser $\psi = 0$ (véase § 18). Para determinar los niveles de energía hay que encontrar, mediante el principio variacional, el mínimo de la integral (20.2) para esta condición de contorno. El teorema según el cual la función de onda del estado fundamental carece de nodos significa aquí que ψ_0 no se anula en punto ninguno interior el dominio considerado.

Observemos que al aumentar las dimensiones de la región en que tiene lugar el movimiento todos los niveles de energía E_n disminuyen; esto se sigue desde luego de que el crecimiento del dominio aumenta el sistema de funciones admisibles que pueden conducir al mínimo de la integral y como resultado de ello el valor mínimo de la integral sólo puede disminuir.

La expresión

$$\int \psi \hat{H} \psi dq = \int [- \sum_a (\hbar^2 / 2m_a) \psi \Delta_a \psi + U \psi^2] dq$$

para los estados del espectro discreto de un sistema de partículas se puede transformar en otra, más cómoda para efectuar de hecho la variación. En el primer término del integrando haremos:

$$\psi \Delta_a \psi = \text{div}_a(\psi \nabla_a \psi) - (\nabla_a \psi)^2.$$

La integral de $\text{div}_a(\psi \nabla_a \psi)$ respecto de q_a se transforma en una integral extendida a una superficie cerrada situada en el infinito, y dado que en éste las funciones de onda de los estados del espectro discreto tienden a cero de manera suficientemente rápida, esta integral se anula. Así, pues,

⁽¹⁾ Este teorema (al igual que sus consecuencias) deja de valer, en general, para las funciones de onda de los sistemas constituidos por partículas idénticas (véase la nota al final del § 63).

$$\int \psi \hat{H} \psi dq = \int [\sum_a (\hbar^2/2m_a)(\nabla_a \psi)^2 + U\psi^2] dq. \quad (20.5)$$

§ 21. Propiedades generales del movimiento en una dimensión

Si la energía potencial de la partícula depende de una sola coordenada (x), la función de onda se puede buscar en la forma de producto de una función de y , z por una función de x solamente. De ellas, la primera se determina mediante la ecuación de Schrödinger del movimiento libre y la segunda mediante la ecuación unidimensional de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(x)]\psi = 0. \quad (21.1)$$

A la misma ecuación unidimensional conduce, evidentemente, el problema que plantea el movimiento en un campo con energía potencial $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$, que se descompone en suma de funciones cada una de las cuales depende de una sola coordenada. En los §§ 22-24 se estudiarán toda una serie de ejemplos concretos de este tipo de movimiento «unidimensional». Pero aquí nos limitaremos a ciertas consideraciones previas relativas a algunas de sus propiedades generales.

Demostremos ante todo que en el problema unidimensional ningún nivel energético del espectro discreto es degenerado. Para ello supongamos que así no fuera y sean ψ_1 y ψ_2 dos funciones propias distintas correspondientes a un mismo valor de la energía. Dado que ambas satisfacen la misma ecuación (21.1) tenemos:

$$\psi_1''/\psi_1 = (2m/\hbar^2)(U-E) = \psi_2''/\psi_2,$$

o bien $\psi_1''\psi_2 - \psi_2''\psi_1 = 0$ (se representa con un apóstrofo la derivación respecto de x). Integrando esta relación, encontramos:

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = \text{constante}. \quad (21.2)$$

Dado que en el infinito $\psi_1 = \psi_2 = 0$, la const. debe ser igual a cero, de forma que

$$\psi_1'\psi_2 - \psi_1\psi_2' = 0,$$

o bien $\psi_1'/\psi_1 = \psi_2'/\psi_2$. Integrando de nuevo, obtenemos $\psi_1 = \text{const. } \psi_2$, es decir, en esencia ambas funciones coinciden.

Para las funciones de onda $\psi_n(x)$ del espectro discreto se puede enunciar el siguiente teorema (llamado *teorema de oscilación*): la función $\psi_n(x)$ que corresponde al $n+1$ -ésimo valor propio, ordenados éstos en orden creciente, E_n , se anula

(para valores finitos de x) n veces ⁽¹⁾.

Supondremos que la función $U(x)$ tiende a límites finitos para $x \rightarrow \pm \infty$ (pero no que deba ser función monótona). El límite $U(+\infty)$ lo tomaremos como origen de energías (es decir, suponemos que $U(+\infty) = 0$), y el límite $U(-\infty)$ lo designaremos por U_0 , suponiendo, además, que $U_0 > 0$. El espectro discreto pertenece al intervalo de valores de la energía para los que la partícula no puede escapar al infinito; para ello la energía debe ser menor que ambos límites $U(\pm \infty)$, es decir, debe ser negativa:

$$E < 0, \quad (21.3)$$

donde, claro está, en cualquier caso debe tenerse $E > U_{min}$, es decir, la función $U(x)$ debe presentar por lo menos un mínimo con $U_{min} < 0$.

Consideremos ahora el intervalo de valores positivos de la energía menores que U_0 :

$$0 < E < U_0. \quad (21.4)$$

En este intervalo el espectro será continuo y el movimiento de la partícula en los correspondientes estados estacionarios será infinito, escapando la partícula hacia $x = +\infty$. Es fácil ver que todos los valores propios de la energía en esta parte del espectro son también no degenerados. Para ello basta observar que en la demostración anterior (correspondiente al espectro discreto) es suficiente que las funciones ψ_1, ψ_2 tiendan a cero aunque sólo sea en uno de los dos valores infinitos (en el presente caso tienden a cero para $x \rightarrow -\infty$).

Para valores de x positivos suficientemente grandes, se puede prescindir de $U(x)$ en la ecuación de SCHRÖDINGER (21.1):

$$\psi'' + (2m/\hbar^2)E\psi = 0.$$

Esta ecuación posee soluciones reales cuya forma es la de «ondas planas estacionarias»:

$$\psi = a \cos(kx + \delta), \quad (21.5)$$

donde a, δ son constantes y el «vector de onda» $k = p/\hbar = \sqrt{(2mE)/\hbar}$. Mediante esta fórmula se determina la forma asintótica (para $x \rightarrow +\infty$) de las funciones de onda de los niveles energéticos no degenerados en el intervalo (21.4) del espectro continuo. Para grandes valores negativos, la ecuación de SCHRÖDINGER es

$$\psi'' - (2m/\hbar^2)(U_0 - E)\psi = 0.$$

⁽¹⁾ Si la partícula se puede encontrar sólo en un segmento finito del eje x , hay que hablar de ceros de la función $\psi_n(x)$ interiores a este segmento.

La solución que no tiende a infinito para $x \rightarrow -\infty$ es

$$\psi = be^{\kappa x}, \quad \text{donde } \kappa = \sqrt{[2m(U_0 - E)]/\hbar}. \quad (21.6)$$

Esta es la forma asintótica de la función de onda para $x \rightarrow -\infty$. Así, pues, la función de onda se amortigua exponencialmente cuando penetraremos en la región en la que $E < U$.

Finalmente, para

$$E > U_0 \quad (21.7)$$

el espectro será continuo, y el movimiento infinito en ambos sentidos. En esta parte del espectro todos los niveles son doblemente degenerados. Esto se sigue de que las correspondientes funciones de onda se determinan por la ecuación de segundo orden (21.1) y de que las dos soluciones de esta ecuación independientes satisfacen las condiciones en el infinito (mientras que, por ejemplo, en el caso anterior una de las soluciones tiende a infinito para $x \rightarrow -\infty$ y es necesario, por consiguiente, prescindir de ella). La forma asintótica de la función de onda para $x \rightarrow +\infty$ es

$$\psi = a_1 e^{ikx} + a_2 e^{-ikx}, \quad (21.8)$$

y análogamente para $x \rightarrow -\infty$. El término con e^{ikx} corresponde a una partícula que se mueve hacia la derecha y el término con e^{-ikx} a una partícula que se mueve hacia la izquierda.

Supongamos que la función $U(x)$ es par ($U(-x) = U(x)$). En tal caso, al cambiar el signo de la coordenada la ecuación de SCHRÖDINGER (21.1) no varía. Se sigue de aquí que si $\psi(x)$ es una solución de esta ecuación, también lo es $\psi(-x)$ y coincide con $\psi(x)$ salvo un factor constante: $\psi(-x) = c\psi(x)$. Cambiando otra vez el signo de x , obtenemos $\psi(x) = c^2\psi(x)$, de donde $c = \pm 1$. Así, pues, cuando la energía potencial es simétrica (respecto del punto $x = 0$) las funciones de onda de los estados estacionarios pueden ser o pares ($\psi(-x) = \psi(x)$) o impares ($\psi(-x) = -\psi(x)$)⁽¹⁾. En particular, la función de onda del estado fundamental es par: en efecto, dicha función no puede presentar nodos, y una función impar siempre se anula para $x = 0$ ($\psi(0) = -\psi(0) = 0$).

Para normalizar las funciones de onda del movimiento unidimensional (en el espectro continuo) existe un método simple que permite determinar el coeficiente de normalización directamente a partir de la expresión asintótica de la función de onda para grandes valores de $|x|$.

⁽¹⁾ En estas consideraciones se supone que el estado estacionario no es degenerado, es decir, que el movimiento no es infinito en ambos sentidos. En caso contrario, al cambiar el signo de x , dos funciones de onda relativas al nivel energético dado pueden transformarse entre sí. Sin embargo, en este caso, las funciones de onda de los estados estacionarios, aunque no son necesariamente pares o impares, siempre se pueden elegir de forma que lo sean (mediante una elección conveniente de combinaciones lineales de las funciones de partida).

Consideremos la función de onda del movimiento infinito en un sentido, es decir, de un estado estacionario del intervalo (21.4) del espectro continuo. La integral de normalización diverge para $x \rightarrow \infty$ (para $x \rightarrow -\infty$ la función decrece exponencialmente, de forma que la integral converge rápidamente). Por consiguiente, en la determinación de la constante de normalización se puede substituir ψ por su valor asintótico (para grandes valores $x > 0$) y efectuar la integración eligiendo como límite inferior un valor finito cualquiera x , por ejemplo el valor cero; esto equivale a prescindir de una cantidad finita frente a otra infinitamente grande. Demostremos que la función de onda normalizada según la función- δ de p (el impulso de la partícula en el infinito) debe presentar la forma asintótica (21.5) con $a = \sqrt{(2/\pi\hbar)}$, es decir,

$$\psi_p \approx \sqrt{(2/\pi\hbar)} \cos(kx + \delta) = \sqrt{(1/2\pi\hbar)} [e^{i(kx+\delta)} + e^{-i(kx+\delta)}]. \quad (21.9)$$

donde $k = p/h$.

Dado que no se trata de comprobar la ortogonalidad dos a dos de las funciones que corresponden a valores distintos de p , al substituir las funciones (21.9) en la integral de normalización $\int \psi_p^* \psi_{p'} dx$ consideraremos impulsos p infinitamente próximos; podemos así suponer $\delta = \delta'$ (δ es, en general, una función de p). Además, en el integrando conservaremos solamente aquellos términos que divergen para $p = p'$; con otras palabras, prescindiremos de términos que contienen los factores $e^{\pm i(k+k')x}$. Obtenemos así:

$$\int \psi_p^* \psi_{p'} dx = (1/2\pi\hbar) \left(\int_0^\infty e^{i(k'-k)x} dx + \int_0^\infty e^{-i(k'-k)x} dx \right),$$

o bien, de otra manera,

$$\int \psi_p^* \psi_{p'} dx = (1/2\pi\hbar) \int_{-\infty}^\infty e^{i(k'-k)x} dx.$$

Pero la integral así obtenida coincide con la integral de normalización para la función de onda del movimiento libre

$$\psi_p = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ikx}, \quad (21.10)$$

normalizada según la función- δ del impulso (cf. (15.8)).

El paso a la normalización según la función- δ de la energía se efectúa de acuerdo con (5.14), multiplicando ψ_p por $\sqrt{dp/dE} = 1/\sqrt{v}$ (v es la velocidad). Así, para el movimiento libre tenemos:

$$\psi_E = (2\pi\hbar v)^{-1/2} e^{ikx}. \quad (21.11)$$

Observemos que la densidad de corriente de probabilidad en esta onda es igual a

$$v|\psi_E|^2 = 1/2\pi\hbar. \quad (21.12)$$

Dividiendo la función (21.9) por \sqrt{v} y teniendo en cuenta la igualdad (21.12),

podemos formular la siguiente regla para la normalización de la función de onda del movimiento infinito en un sólo sentido respecto de la función- δ de la energía: una vez representada la expresión asintótica de la función de onda como suma de dos ondas planas que se mueven en sentidos opuestos, hay que elegir el coeficiente de normalización de tal manera que la densidad de corriente de probabilidad en la onda que se mueve hacia el origen de coordenadas (o que se aparta de este origen) sea igual a $1/2 \pi \hbar$.

De manera análoga se puede obtener la regla para la normalización de las funciones de onda del movimiento infinito en ambos sentidos. La función de onda estará normalizada respecto de la función- δ de la energía si la suma de las corrientes de probabilidad en las ondas que se mueven hacia el origen de coordenadas a lo largo de los semirrayos negativo y positivo del eje x es igual a $1/2 \pi \hbar$.

§ 22. El pozo de potencial

Como ejemplo simple de movimiento en una dimensión consideremos el movimiento en un *pozo de potencial* unidimensional de forma rectangular, es decir, en el campo caracterizado por la función $U(x)$ representada en la fig. 1: $U(x) = 0$ para $0 < x < a$, $U(x) = U_0$ para $x < 0, x > a$. Es desde luego evidente que para $E < U_0$ el espectro será discreto y que para $E > U_0$ se tiene un espectro continuo cuyos niveles son doblemente degenerados.

En el dominio $0 < x < a$ tenemos la ecuación de Schrödinger

$$\psi'' + (2m/\hbar^2)E\psi = 0 \quad (22.1)$$

(el apóstrofo designa la derivación respecto de x), y en la región exterior al pozo se tiene:

$$\psi'' + (2m/\hbar^2)(E - U_0)\psi = 0. \quad (22.2)$$

Para $x = 0, a$, las soluciones de estas ecuaciones deben enlazarse de manera continua al igual que sus derivadas primeras, y para $x = \pm \infty$ la solución de la ecuación (22.2) debe conservarse finita (para el espectro discreto, cuando $E < U_0$, debe tender a cero).

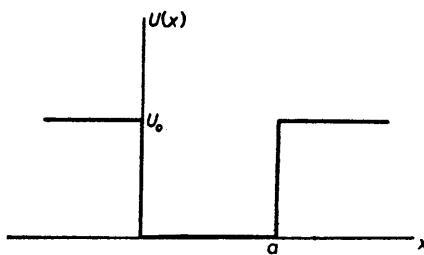


FIG. 1

Para $E < U_0$, la solución de la ecuación (22.2) que tiende a cero en el infinito es

$$\psi = \text{constante} \times e^{\mp \kappa x}, \text{ donde } \kappa = \sqrt{[(2m/\hbar^2)(U_0 - E)]}; \quad (22.3)$$

(los signos — y + en el exponente se refieren, respectivamente, a los dominios $x > a$ y $x < 0$). La probabilidad $|\psi|^2$ de encontrar la partícula decrece exponencialmente al penetrar en el dominio en el que $E < U(x)$. En vez de la continuidad de ψ y ψ' en la frontera del pozo de potencial, es conveniente imponer la continuidad de ψ y de la derivada logarítmica ψ'/ψ . Teniendo en cuenta (22.3), obtenemos la condición de contorno en la forma:

$$\psi'/\psi = \mp \kappa. \quad (22.4)$$

No nos entretendremos aquí en determinar los niveles de energía en un pozo de profundidad arbitraria U_0 (véase el problema 2) y analizaremos tan sólo el caso límite en que las paredes del pozo son de altura infinita ($U_0 \rightarrow \infty$).

Para $U_0 = \infty$ el movimiento se efectúa solamente en el segmento limitado por los puntos $x = 0$, y $x = a$ y, conforme se indicó en el § 18, la condición de contorno en estos puntos debe ser:

$$\psi = 0. \quad (22.5)$$

(Es fácil ver que esta condición se obtiene también a partir de la condición general (22.4). En efecto, para $U_0 \rightarrow \infty$ tenemos asimismo $\kappa \rightarrow \infty$ y por ello $\psi'/\psi \rightarrow \infty$; dado que ψ' no puede hacerse infinita, de aquí se sigue que $\psi = 0$.) Busquemos la solución de la ecuación (22.1) dentro del pozo en la forma:

$$\psi = c \operatorname{sen}(kx + \delta), \text{ donde } k = \sqrt{(2mE/\hbar^2)}. \quad (22.6)$$

La condición $\psi = 0$ para $x = 0$ nos da $\delta = 0$, con lo cual la misma condición en $x = a$ da $\operatorname{sen} ka = 0$, de donde $ka = n\pi$ (n es un número entero positivo, mayor o igual que la unidad ⁽¹⁾) o bien

$$E_n = (\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2)n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (22.7)$$

Mediante esta fórmula se determinan los niveles de la energía de una partícula en el pozo de potencial. Las funciones de onda normalizadas de los estados estacionarios son

$$\psi_n = \sqrt{(2/a)} \operatorname{sen}(\pi nx/a). \quad (22.8)$$

Basándonos en estos resultados es posible escribir sin más los niveles de energía de una partícula en una «caja de potencial» tridimensional rectangular, es decir, para el movimiento en tres dimensiones en un campo caracterizado por la energía potencial $U = 0$ para $0 < x < a$, $0 < y < b$, $0 < z < c$ y $U = \infty$ fuera de este dominio. Estos niveles vienen determinados precisamente por las sumas

⁽¹⁾ Para $n = 0$ se obtendría la identidad $\psi \equiv 0$.

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots), \quad (22.9)$$

y las correspondientes funciones de onda por los productos

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{\pi n_1}{a} x \sin \frac{\pi n_2}{b} y \sin \frac{\pi n_3}{c} z. \quad (22.10)$$

Observemos que la energía del estado fundamental resulta ser, de acuerdo con (22.7) o (22.9), del orden de $E_0 \sim \hbar^2/m l^2$, donde l representa las dimensiones lineales del dominio en que se efectúa el movimiento de la partícula. Este resultado concuerda con las relaciones de indeterminación: para una indeterminación de una coordenada $\sim l$, la indeterminación del impulso, y con ella el orden de magnitud del propio impulso, es $\sim \hbar/l$; la energía correspondiente resulta ser $\sim (\hbar/l)^2/m$.

PROBLEMAS

1. Determinar la distribución de probabilidad de los diferentes valores del impulso en el estado normal de una partícula que se encuentra en un pozo de potencial rectangular (unidimensional) de profundidad infinita.

Solución. Los coeficientes $a(p)$ del desarrollo de la función Ψ_1 (22.8) en funciones propias del impulso (21.10) son iguales a:

$$a(p) = \int \psi_p * \psi_1 dx = \frac{1}{\sqrt{(\pi a \hbar)}} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) e^{-(i/\hbar)p x} dx.$$

Calculando la integral y elevando al cuadrado su módulo, obtenemos la distribución de probabilidades buscada:

$$|a(p)|^2 = \frac{4\pi\hbar^3 a}{(p^2 a^2 - \pi^2 \hbar^2)^2} \cos^2 \frac{pa}{2\hbar}.$$

2. Determinar los niveles de energía para el pozo de potencial representado en la fig. 2.

Solución. El espectro de energías $E < U_1$ es discreto, y es precisamente éste el que consideraremos. En la región $x < 0$ la función de onda es

$$\psi = c_1 e^{\kappa_1 x}, \text{ donde } \kappa_1 = \sqrt{[(2m/\hbar^2)(U_1 - E)]},$$

y en la región $x > a$

$$\psi = c_2 e^{-\kappa_2 x}, \text{ donde } \kappa_2 = \sqrt{[(2m/\hbar^2)(U_2 - E)]}.$$

Dentro del pozo ($0 < x < a$) escribiremos ψ en la forma

$$\psi = c \operatorname{sen}(kx + \delta), \text{ donde } k = \sqrt{(2mE/\hbar^2)}.$$

La condición de continuidad de ψ'/ψ en las fronteras del pozo da las ecuaciones

$$k \operatorname{ctg} \delta = \kappa_1 = \sqrt{[(2m/\hbar^2)U_1 - k^2]}, \quad k \operatorname{ctg}(ka + \delta) = -\kappa_2 = -\sqrt{[(2m/\hbar^2)U_2 - k^2]},$$

o bien

$$\operatorname{sen} \delta = k\hbar/\sqrt{(2mU_1)}, \quad \operatorname{sen}(ka + \delta) = -k\hbar/\sqrt{(2mU_2)}.$$

Eliminando δ , obtenemos la ecuación transcendente

$$ka = n\pi - \arcsen[k\hbar/\sqrt{(2mU_1)}] - \arcsen[k\hbar/\sqrt{(2mU_2)}] \quad (1)$$

(donde $n = 1, 2, 3, \dots$ y los valores de \arcsen se toman entre 0 y $\pi/2$), cuyas raíces determinan los niveles de energía $E = k^2\hbar^2/2m$. Para cada valor de n se tiene, en general, una raíz; los valores n numeran los niveles en orden creciente de energías.

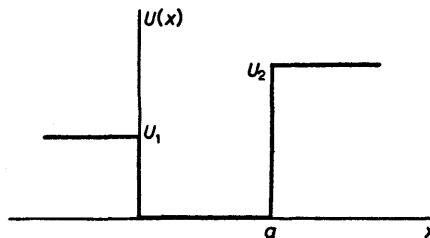


FIG. 2

Dado que el argumento del \arcsen no puede ser mayor que 1, es claro que los valores de k pueden pertenecer sólo al intervalo entre 0 y $\sqrt{(2mU_1/\hbar^2)}$. El primer miembro de la ecuación (1) es función monótona creciente de k , y el segundo, función monótona decreciente. Por consiguiente, para que exista una raíz de la ecuación (1) es necesario que para $k = \sqrt{(2mU_1/\hbar^2)}$ el segundo miembro sea menor que el primero. En particular, la desigualdad

$$a\sqrt{(2mU_1)/\hbar} \geq \frac{1}{2}\pi - \arcsen\sqrt{(U_1/U_2)}, \quad (2)$$

que se obtiene para $n = 1$ es la condición para que en el pozo exista por lo menos un nivel energético. Vemos así que para valores dados $U_1 \neq U_2$ existen siempre valores de la anchura a del pozo tan pequeños que no existirá ni un solo nivel discreto de la energía. Cuando $U_1 = U_2$, la condición (2) se cumplirá siempre, evidentemente.

Para $U_1 = U_2 = U_0$ (pozo simétrico) la ecuación (1) se reduce a

$$\arcsen[\hbar k/\sqrt{(2mU_0)}] = \frac{1}{2}(n\pi - ka). \quad (3)$$

Introduciendo la variable $\xi = ka/2$, obtenemos para n impar la ecuación

$$\cos \xi = \pm \gamma \xi, \quad \text{donde } \gamma = (\hbar/a)\sqrt{(2/mU_0)}, \quad (4)$$

de la que hay que tomar aquellas raíces para las que $\operatorname{tg} \xi > 0$. Para n par, obtenemos la ecuación

$$\operatorname{sen} \xi = \pm \gamma \xi, \quad (5)$$

y hay que elegir las raíces para las que $\operatorname{tg} \xi < 0$. De las raíces de estas dos ecuaciones se deducen los niveles energéticos $E = 2\xi^2\hbar^2/ma^2$, y el número de niveles (para $\gamma \neq 0$) es finito.

En particular, para un pozo no profundo, en el que $U_0 \ll \hbar^2/ma^2$, tenemos $\gamma \gg 1$ y la ecuación (5) no tiene ninguna raíz. La ecuación (4), en cambio, tiene una raíz (para el signo superior en el segundo miembro), raíz $\xi \cong 1/\gamma(1 - 1/2\gamma^2)$. En este pozo de potencial se tiene así únicamente un nivel energético

$$E_0 \cong U_0 - (ma^2/2\hbar^2)U_0^2,$$

situado cerca de su « boca ».

3. Determinar la presión que ejercen sobre las paredes de una « caja de potencial » rectangular tridimensional las partículas que se encuentran en ella.

Solución. La fuerza que se ejerce sobre la pared perpendicular al eje x es igual al valor medio de la derivada $-\partial H/\partial a$ de la función de Hamilton de la partícula respecto de la longitud del pozo a lo largo del eje x ; la presión, por su parte, se obtiene dividiendo esta fuerza por la superficie bc de la pared. Según la fórmula obtenida en el problema del § 11, el valor medio buscado se encuentra derivando el valor propio de la energía (22.9). En consecuencia, para la presión se obtiene

$$p^{(x)} = \pi^2 \hbar^2 n_1^2 / ma^3 bc.$$

§ 23. El oscilador lineal

Consideremos una partícula que efectúa oscilaciones pequeñas en una dimensión (el llamado *oscilador lineal*). La energía potencial de esta partícula es igual, conforme es sabido, a $m\omega^2 x^2/2$, donde ω es, en mecánica clásica, la frecuencia propia (cíclica) de las oscilaciones. De acuerdo con esto, el hamiltoniano del oscilador será

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{p}^2/m + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2. \quad (23.1)$$

Dado que la energía potencial tiende a infinito cuando $x = \pm \infty$ y que su valor mínimo (para $x = 0$) es nulo, en virtud de las reglas generales es desde luego evidente que el espectro energético del oscilador será discreto con valores positivos de la energía.

Determinemos los niveles de la energía del oscilador siguiendo el método matricial (¹). Partiremos de las « ecuaciones del movimiento » en la forma (19.3); en el presente caso dan:

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0. \quad (23.2)$$

En forma matricial esta ecuación es:

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2 x_{mn} = 0.$$

Para los elementos de matriz de la aceleración tenemos, según (11.8), $(\ddot{x})_{mn} = i\omega_{mn}(\dot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Obtenemos, por lo tanto:

$$(\omega_{mn}^2 - \omega^2)x_{mn} = 0.$$

(¹) Éste fue el método seguido por HEISENBERG (1925) antes del descubrimiento de la ecuación de onda por SCHRÖDINGER.

De aquí se sigue que todos los elementos de matriz x_{mn} son nulos salvo aquéllos para los que $\omega_{mn} = \pm \omega$. Numeremos los estados estacionarios de tal manera que las frecuencias $\pm \omega$ correspondan a las transiciones $n \rightarrow n \mp 1$, es decir, $\omega_{n,n\pm 1} = \pm \omega$. En tales condiciones, serán diferentes de cero tan sólo los elementos de matriz $x_{n,n\pm 1}$.

Supondremos que las funciones de onda ψ_n se han elegido reales. Dado que x es una magnitud real, también serán reales todos los elementos de matriz x_{mn} . La condición de hermiticidad (11.10) conduce ahora a que la matriz x_{mn} sea simétrica: $x_{mn} = x_{nm}$.

Para calcular los elementos de matriz de la coordenada diferentes de cero utilizaremos la regla de conmutación

$$\hat{x}\hat{x} - \hat{x}\hat{x} = -i\hbar/m,$$

escribiéndola en forma matricial:

$$(\hat{x}\hat{x})_{mn} - (\hat{x}\hat{x})_{nm} = -(i\hbar/m)\delta_{mn}.$$

Mediante la regla de multiplicación de matrices (11.12), obtenemos de aquí para $m = n$

$$i \sum_l (\omega_{nl}x_{nl}x_{ln} - x_{nl}\omega_{ln}x_{ln}) = 2i \sum_l \omega_{nl}x_{nl}^2 = -i\hbar/m.$$

En esta suma los únicos términos no nulos son aquéllos para los que $l = n \pm 1$, de forma que se tiene:

$$(x_{n+1,n})^2 - (x_{n-1,n})^2 = \hbar/2m\omega. \quad (23.3)$$

De esta igualdad se deduce que las cantidades $(x_{n+1,n})^2$ forman una progresión aritmética que crece sin límites, pero necesariamente acotada inferiormente, ya que en ella pueden figurar solamente términos positivos. Dado que hasta aquí hemos fijado solamente el orden relativo de los números de los estados n , pero no sus valores absolutos, podemos elegir arbitrariamente el valor n correspondiente al primer estado — el normal — del oscilador. Elijámoslo igual a cero. Según esto, $x_{0,-1}$ debe considerarse idénticamente nulo, y la aplicación sucesiva de las ecuaciones (23.3) con $n = 0, 1, \dots$ conduce al resultado

$$(x_{n,n-1})^2 = n\hbar/2m\omega.$$

Obtenemos así finalmente la siguiente expresión para los elementos de matriz de la coordenada diferentes de cero (1):

(1) Elegimos las fases indeterminadas χ_n (véase la nota de la pág. 37) de tal manera que para todos los elementos de matriz (23.4) se obtenga el signo + delante de la raíz. Esta elección es siempre posible para una matriz en la que son diferentes de cero únicamente los elementos que representan transiciones entre estados consecutivos.

$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{(n\hbar/2m\omega)}. \quad (23.4)$$

La matriz del operador \hat{H} es diagonal y los elementos de matriz H_{nn} constituyen los valores propios buscados de la energía E_n , del oscilador. Para calcularlos escribamos:

$$\begin{aligned} H_{nn} &= E_n = \frac{1}{2}m[(\dot{x}^2)_{nn} + \omega^2(x^2)_{nn}] \\ &= \frac{1}{2}m[\sum_l i\omega_{nl}x_{nl}i\omega_{ln}x_{ln} + \omega^2 \sum_l x_{nl}x_{ln}] \\ &= \frac{1}{2}m \sum_l (\omega^2 + \omega_{nl}^2)x_{ln}^2. \end{aligned}$$

En la suma respecto de l son diferentes de cero sólo los términos con $l = n \pm 1$; substituyendo (23.4), obtenemos:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (23.5)$$

Los niveles de energía del oscilador aparecen así distribuidos a intervalos iguales $\hbar\omega$ uno del otro. La energía del estado normal ($n = 0$) es igual a $\hbar\omega/2$; subrayemos que esta energía resulta ser no nula.

El resultado (23.5) se puede obtener también resolviendo la ecuación de SCHRÖDINGER. Para un oscilador, esta ecuación tiene la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \frac{1}{2}m\omega^2x^2)\psi = 0. \quad (23.6)$$

Conviene aquí introducir en vez de la coordenada x la variable sin dimensiones ξ definida por la relación

$$\xi = \sqrt{(m\omega/\hbar)}x. \quad (23.7)$$

Obtenemos entonces

$$\psi'' + [(2E/\hbar\omega) - \xi^2]\psi = 0; \quad (23.8)$$

(El apóstrofo designa aquí la derivación respecto de ξ .)

Para grandes valores de ξ se puede prescindir de $2E/\hbar\omega$ frente a ξ^2 ; la ecuación $\psi'' = \xi^2\psi$ tiene las integrales asintóticas $\psi = e^{\pm i\xi^2}$ (la derivación de esta función da, en efecto, prescindiendo de términos de orden inferior respecto de ξ , $\psi'' = \xi^2\psi$). Dado que la función de onda ψ debe conservarse finita para $\xi = \pm \infty$, en el exponente se debe elegir el signo menos. Debido a ello es natural efectuar en la ecuación (23.8) la sustitución

$$\psi = e^{-\xi^2/2} \chi(\xi). \quad (23.9)$$

Para la función $\chi(\xi)$ obtenemos la ecuación (se ha introducido la notación $(2E/\hbar\omega) - 1 = 2n$; dado que, conforme sabemos ya, $E > 0$, se tiene $n > -\frac{1}{2}$)

$$\chi'' - 2\xi\chi' + 2n\chi = 0, \quad (23.10)$$

donde la función χ debe conservarse finita para todos los valores finitos de ξ y para $\xi \rightarrow \pm \infty$ puede tender a infinito, pero no más rápidamente que una potencia finita de ξ (de modo que la función ψ tienda a cero).

Tales soluciones de la ecuación (23.10) existen solamente para valores enteros y positivos de n (incluido el valor cero, véase el § a de los apéndices matemáticos); esto da para la energía los valores propios ya conocidos (23.5). Las soluciones de la ecuación (23.10) que corresponden a los distintos valores enteros de n son: $\chi = \text{const. } H_n(\xi)$, donde $H_n(\xi)$ son los llamados *polinomios de Hermite*, que son los polinomios de grado n respecto de ξ definidos por la fórmula

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} d^n(e^{-\xi^2}) / d\xi^n. \quad (23.11)$$

Determinando la constante de manera que las funciones ψ_n satisfagan la condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^2(x) dx = 1,$$

obtenemos (véase (a, 7))

$$\psi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \frac{1}{2^{n/2}\sqrt{(n!)}} e^{-m\omega x^2/2\hbar} H_n(x\sqrt{[m\omega/\hbar]}). \quad (23.12)$$

Así, pues, la función de onda del estado normal es

$$\psi_0(x) = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (23.13)$$

Como debe ser, esta función carece de ceros para valores de x finitos.

Calculando las integrales $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \psi_m \xi d\xi$, se pueden determinar los elementos de matriz de la coordenada; dicho cálculo conduce, claro está, a los mismos valores (23.4).

Para terminar, demostraremos cómo es posible calcular las funciones de onda ψ_n siguiendo el método matricial. Observemos que en las matrices de los operadores $\hat{x} \pm i\omega x$, son no nulos únicamente los elementos

$$(\hat{x} - i\omega x)_{n-1, n} = -(\hat{x} + i\omega x)_{n, n-1} = -i\sqrt{(2\omega\hbar n/m)}. \quad (23.14)$$

Partiendo de la fórmula general (11.11) y teniendo en cuenta que $\psi_{-1} \equiv 0$, llegamos a la conclusión de que

$$(\hat{x} - i\omega x)\psi_0 = 0.$$

Después de substituir la expresión $\hat{x} = -i(\hbar/m)\partial/\partial x$, de aquí se obtiene la ecuación

$$\partial\psi_0/\partial x = -(m\omega/\hbar)x\psi_0,$$

cuya solución normalizada es (23.13). Además, dado que

$$(\hat{x} + i\omega x)\psi_{n-1} = (\hat{x} + i\omega x)_{n,n-1}\psi_n = i\sqrt{(2\omega\hbar n/m)}\psi_n,$$

obtenemos la fórmula recurrente

$$\begin{aligned}\psi_n &= \sqrt{(m/2\omega\hbar n)}[-(\hbar/m)\partial/\partial x + \omega x]\psi_{n-1} \\ &= \frac{1}{\sqrt{(2n)}}\left(-\frac{\partial}{\partial\xi} + \xi\right)\psi_{n-1} = -\frac{1}{\sqrt{(2n)}}e^{\xi^2/2}\frac{d}{d\xi}(e^{-\xi^2/2}\psi_{n-1});\end{aligned}$$

cuya aplicación reiterada n veces a la función (23.13) conduce a la expresión (23.12) para las funciones normalizadas ψ_n .

PROBLEMAS

1. Determinar la distribución de las probabilidades de los diferentes valores del impulso para un oscilador.

Solución. En vez de desarrollar la función de onda de un estado estacionario en funciones propias del impulso, en el caso de un oscilador es más sencillo partir directamente de la ecuación de Schrödinger en la «representación- p ». Substituyendo en (23.1) el operador coordenada (15.12) $\hat{x} = i\hbar\partial/\partial p$ obtenemos el hamiltoniano en la «representación- p »:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}p^2/m - \frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\partial^2/\partial p^2.$$

La correspondiente ecuación de Schrödinger $\hat{H}a(p) = Ea(p)$ para la función de onda $a(p)$ en la representación- p es

$$\frac{d^2a(p)}{dp^2} + \frac{2}{m\omega^2\hbar^2}\left(E - \frac{p^2}{2m}\right)a(p) = 0.$$

Esta ecuación es exactamente de la misma forma que la (23.6); por ello sus soluciones se pueden escribir directamente por analogía con (23.12) (substituyendo en esta fórmula $x\sqrt{(m\omega/\hbar)}$ por $p/\sqrt{(m\omega\hbar)}$). Encontramos así la distribución de probabilidades buscada:

$$|a_n(p)|^2 = \frac{1}{2^n n! \sqrt{(\pi m\omega\hbar)}} e^{-p^2/(m\omega\hbar)} H_n^2(p/\sqrt{[m\omega\hbar]}).$$

2. Determinar el límite inferior de los posibles valores de la energía de un oscilador mediante la relación de indeterminación (16.8a).

Solución. Para el valor medio de la energía del oscilador tenemos

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2\overline{x^2} + \frac{1}{2}\overline{p^2}/m \geq \frac{1}{2}m\omega^2\overline{(\Delta x)^2} + \frac{1}{2}\overline{(\Delta p)^2}/m,$$

o bien, utilizando la relación (16.8a):

$$E \geq \overline{(\Delta p)^2}/2m + m\omega^2\hbar^2/8(\Delta p)^2.$$

Determinando el valor mínimo de esta expresión (considerada como función de $(\Delta p)^2$), encontramos el límite inferior de los valores medios de la energía y, por consiguiente, también de todos los valores posibles de la misma:

$$E \geq \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

3. Determinar los niveles de energía de una partícula que se mueve en un campo caracterizado por la energía potencial

$$U(x) = A(e^{-2ax} - 2e^{-ax})$$

(fig. 3; P. M. MORSE).

Solución. El espectro de valores propios positivos de la energía es continuo (con niveles no degenerados) y el espectro de valores negativos es discreto.

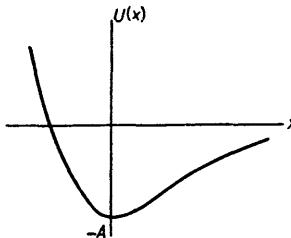


FIG. 3

La ecuación de SCHRÖDINGER es:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2} (E - A e^{-2ax} + 2A e^{-ax}) \right) \psi = 0.$$

Introduzcamos la nueva variable

$$\xi = \frac{2\sqrt{(2mA)}}{\alpha\hbar} e^{-ax}$$

(que toma valores entre 0 e ∞) y la notación (consideraremos el espectro discreto, de modo que $E < 0$)

$$s = \sqrt{(-2mE)/\alpha\hbar}, \quad n = \sqrt{(2mA)/\alpha\hbar} - (s + \frac{1}{2}). \quad (1)$$

La ecuación de SCHRÖDINGER adopta entonces la forma

$$\psi'' + \frac{1}{\xi} \psi' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n+s+\frac{1}{2}}{\xi} - \frac{s^2}{\xi^2} \right) \psi = 0.$$

Para $\xi \rightarrow \infty$ la función ψ se comporta asintóticamente como $e^{\pm \xi/2}$, y cuando $\xi \rightarrow 0$ es proporcional a $\xi^{\pm s}$. Por consideraciones de finitud, hay que elegir la solución que se comporta como $e^{-\xi/2}$ para

$\xi \rightarrow \infty$ y como ξ^s para $\xi \rightarrow 0$. Efectuemos la sustitución

$$\psi = e^{-\xi/2} \xi^s w(\xi)$$

con lo que se obtiene para w la ecuación

$$\xi w'' + (2s+1-\xi)w' + nw = 0, \quad (2)$$

que debe resolverse con las condiciones siguientes: w es finita para $\xi = 0$, y cuando $\xi \rightarrow \infty$, w tiende a infinito no más rápidamente que una potencia finita de ξ . La ecuación (2) es la ecuación de una función hipergeométrica confluente (véase § d de los apéndices matemáticos):

$$w = F(-n, 2s+1, \xi).$$

La solución que satisface la condición impuesta se obtiene para valores enteros no negativos de n (caso en que la función F se reduce a un polinomio). De acuerdo con las definiciones (1), obtenemos, por consiguiente, para los niveles de energía los valores

$$-E_n = A \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{(2mA)}} (n + \frac{1}{2}) \right]^2,$$

donde n recorre los valores enteros positivos a partir de cero y hasta el valor máximo para el cual todavía es

$$\sqrt{(2mA)/\alpha \hbar} > n + \frac{1}{2}$$

(de modo que el parámetro s , de acuerdo con su definición, es positivo). El espectro discreto contiene así una sucesión finita de niveles. Si

$$\sqrt{(2mA)/\alpha \hbar} < \frac{1}{2},$$

no existe espectro discreto.

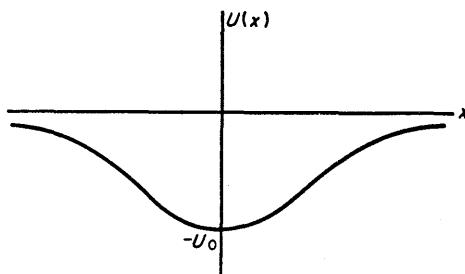


FIG. 4

4. El mismo problema que en el caso anterior, pero con $U = -U_0/\cosh^2 \alpha x$ (fig. 4).

Solución. El espectro de energías positivas es continuo y el de energías negativas es discreto; consideremos este último. La ecuación de SCHRÖDINGER es

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{U_0}{\cosh^2 \alpha x} \right) \psi = 0.$$

Efectuemos el cambio de variable $\xi = \tgh \alpha x$; introduciendo la notación

$$\epsilon = \sqrt{(-2mE)/\hbar\alpha}, \quad 2mU_0/\alpha^2\hbar^2 = s(s+1),$$

$$s = \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{\left[1 + \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2} \right]} \right),$$

obtenemos:

$$\frac{d}{d\xi} \left[(1-\xi^2) \frac{d\psi}{d\xi} \right] + \left[s(s+1) - \frac{\epsilon^2}{1-\xi^2} \right] \psi = 0.$$

Esta es la ecuación de las funciones de Legendre asociadas. Llevémosla a la forma hipergeométrica mediante la sustitución $\psi = (1-\xi^2)^{\epsilon/2} w(\xi)$ y con el cambio provisional de variable $\frac{1}{2}(1-\xi) = u$:

$$u(1-u)w'' + (\epsilon+1)(1-2u)w' - (\epsilon-s)(\epsilon+s+1)w = 0.$$

La solución finita para $\xi = 1$ (es decir, para $x = \infty$), es

$$\psi = (1-\xi^2)^{\epsilon/2} F[\epsilon-s, \epsilon+s+1, \epsilon+1, \frac{1}{2}(1-\xi)].$$

Para que ψ se conserve finita también para $\xi = -1$ (es decir, para $x = -\infty$), debe ser $\epsilon - s = -n$, donde $n = 0, 1, 2, \dots$ (F es entonces un polinomio de grado n , finito para $\xi = -1$).

Los niveles de energía se determinan así por la condición $s - \epsilon = n$, de donde

$$E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{8m} \left[-(1+2n) + \sqrt{\left(1 + \frac{8mU_0}{\alpha^2\hbar^2} \right)} \right]^2.$$

Existe un número finito de niveles determinado por la condición $\epsilon > 0$, es decir, $n < s$.

§ 24. Movimiento en un campo homogéneo

Consideremos el movimiento de una partícula en un campo exterior homogéneo. Elegiremos la dirección del campo como eje x y sea F la fuerza que el campo ejerce sobre la partícula; en un campo eléctrico de intensidad E , esta fuerza es $F = eE$, donde e es la carga de la partícula.

La energía potencial de la partícula en un campo homogéneo es de la forma $U = -Fx + \text{const.}$; eligiendo la constante de forma que sea $U = 0$ para $x = 0$, tenemos $U = -Fx$. La ecuación de SCHRÖDINGER del problema en cuestión es de la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{(2m/\hbar^2)(E-Fx)}{m}\psi = 0. \quad (24.1)$$

Dado que U tiende a $+\infty$ para $x \rightarrow -\infty$ y $U \rightarrow -\infty$ para $x \rightarrow +\infty$, es evidente, sin más, que los niveles de energía forman un espectro continuo que cubre todo el intervalo de valores de la energía E , desde $-\infty$ a $+\infty$. Ninguno de estos valores propios es degenerado y corresponden a un movimiento que es finito en el sentido $x = -\infty$ e infinito en el sentido $x = +\infty$.

Introduzcamos en vez de la coordenada x la variable sin dimensiones

$$\xi = (x + E/F)(2mF/\hbar^2)^{1/3}. \quad (24.2)$$

La ecuación (24.1) toma entonces la forma

$$\psi'' + \xi\psi = 0. \quad (24.3)$$

Esta ecuación no contiene ya el parámetro energía. Por consiguiente, si hallamos la solución que satisface las condiciones necesarias de finitud, habremos con ello obtenido la función propia correspondiente a valores arbitrarios de la energía.

La solución de la ecuación (24.3) que es finita para todo valor de x tiene la forma (véase § b de los apéndices matemáticos):

$$\psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \quad (24.4)$$

donde

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \cos(\tfrac{1}{3}u^3 + u\xi) du$$

es la llamada *función de Airy* y A es un factor de normalización que determinaremos más adelante.

Para $\xi \rightarrow -\infty$ la función $\psi(\xi)$ tiende a cero exponencialmente. Una expresión asintótica, que determina a $\psi(\xi)$ para valores negativos de ξ grandes en valor absoluto, tiene la forma (véase (b, 4)):

$$\psi(\xi) \approx \frac{A}{2|\xi|^{1/4}} \exp[-\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}]. \quad (24.5)$$

En cambio, para grandes valores positivos de ξ , una expresión asintótica de la función $\psi(\xi)$ es la siguiente (véase (b, 5))⁽¹⁾:

$$\psi(\xi) = A\xi^{-1/4} \sin(\tfrac{2}{3}\xi^{3/2} + \tfrac{1}{4}\pi). \quad (24.6)$$

Según la regla general (5.4) de normalización de las funciones propias del espectro continuo, normalizaremos las funciones (24.4) respecto de la función- δ de la energía, de forma que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(\xi)\psi(\xi') dx = \delta(E' - E). \quad (24.7)$$

En el § 21 se indicó un método sencillo para determinar el coeficiente de normaliza-

⁽¹⁾ Observemos, adelantando ideas, que las expresiones asintóticas (24.5) y (24.6) corresponden precisamente a las expresiones cuasiclásicas de la función de onda (47.1) y (47.4a).

ción mediante la expresión asintótica de las funciones de onda. Siguiendo este método, representemos la función (24.6) como suma de dos ondas móviles:

$$\psi(\xi) \approx \frac{1}{2} A \xi^{-1/4} \exp(i[\frac{2}{3}\xi^{3/2} - \frac{1}{4}\pi]) + \frac{1}{2} A \xi^{-1/4} \exp(-i[\frac{2}{3}\xi^{3/2} - \frac{1}{4}\pi]).$$

La densidad de corriente de probabilidad ($v|\psi|^2$), calculada mediante cada uno de estos dos términos, debe ser igual a

$$\sqrt{[2(E+Fx)/m](A/2\xi^{1/4})^2} = A^2(2\hbar F)^{1/3}/4m^{2/3} = 1/2\pi\hbar,$$

de donde se sigue:

$$A = \frac{(2m)^{1/3}}{\pi^{1/2} F^{1/6} \hbar^{2/3}}. \quad (24.8)$$

PROBLEMA

Determinar las funciones de onda en la representación-*p* para una partícula en un campo homogéneo.

Solución. El operador hamiltoniano en la representación-*p* es

$$\hat{H} = p^2/2m - i\hbar F \partial/\partial p,$$

de modo que la ecuación de Schrödinger para la función de onda $a(p)$ tiene la forma:

$$-i\hbar F \frac{da}{dp} + \left(\frac{p^2}{2m} - E \right) a = 0.$$

Resolviendo esta ecuación, obtenemos las funciones buscadas

$$a_E(p) = (2\pi\hbar F)^{-1/2} e^{(i/\hbar F)(Ep - p^3/6m)}.$$

Estas funciones se normalizan de acuerdo con la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} a_{E'}^*(p) a_E(p) dp = \delta(E' - E).$$

§ 25. Coeficiente de transmisión

Consideremos el movimiento de partículas en un campo del tipo representado en la fig. 5: $U(x)$ crece con monotonía desde un límite constante ($U = 0$ para $x \rightarrow -\infty$) a otro ($U = U_0$ para $x \rightarrow +\infty$). Según la mecánica clásica, una partícula con energía $E < U_0$ que se mueva en un campo de estas características de izquierda a derecha, al llegar al *muro de potencial* «es reflejada» por éste, comenzando a moverse en sentido opuesto; si, en cambio $E > U_0$, la partícula sigue moviéndose en el sentido inicial con menor velocidad. En mecánica cuántica encontramos un nuevo movimiento: incluso para $E > U_0$ la partícula puede «ser reflejada» por el muro

de potencial. La probabilidad de reflexión debe calcularse, en principio, de la siguiente manera.

Supongamos que la partícula se mueve de izquierda a derecha. Para grandes valores positivos de x , la función de onda debe representar una partícula que ha pasado por «encima del muro» y que se mueve en el sentido positivo del eje x , es decir, debe tener la forma asintótica:

$$\text{para } x \rightarrow \infty, \psi \approx Ae^{ik_2 x}, \text{ donde } k_2 = (1/\hbar)\sqrt{[2m(E - U_0)]} \quad (25.1)$$

(A es una constante). Para hallar la solución de la ecuación de Schrödinger que

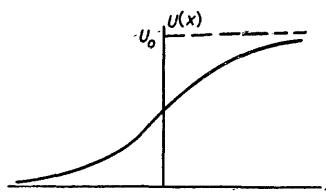


FIG. 5

satisface a esta condición en el límite, calculemos la expresión asintótica cuando $x \rightarrow +\infty$; esta es una combinación lineal de las dos soluciones de la ecuación del movimiento libre, es decir, tiene la forma

$$\text{para } x \rightarrow +\infty, \psi \approx e^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x}, \text{ donde } k_1 = \sqrt{(2mE)/\hbar}. \quad (25.2)$$

El primer término corresponde a una partícula que incide sobre el «muro» (suponemos que ψ está normalizada de tal manera que el coeficiente de este término es igual a la unidad); el segundo término, en cambio, representa una partícula reflejada por el mismo. La densidad de corriente de probabilidad que corresponde a la onda incidente es proporcional a k_1 , la que corresponde a la reflejada es $k_1|B|^2$, mientras que a la transmitida corresponde $k_2|A|^2$. Definiremos el *coeficiente de transmisión* D de la partícula como razón de la densidad de corriente de probabilidad en la onda transmitida a la densidad de corriente en la onda incidente:

$$D = (k_2/k_1)|A|^2. \quad (25.3)$$

Análogamente, se puede definir el *coeficiente de reflexión* R como razón de la densidad de corriente reflejada a la incidente; es evidente que $R = 1 - D$:

$$R = |B|^2 = 1 - (k_2/k_1)|A|^2 \quad (25.4)$$

(esta relación entre A y B se cumple automáticamente).

Si la partícula se mueve de izquierda a derecha con energía $E < U_0$, el factor k_2 es imaginario puro y la función de onda disminuye exponencialmente para $x \rightarrow +\infty$. La corriente reflejada es igual a la incidente, es decir, tiene lugar una «reflexión total»

de la partícula en el muro de potencial. Subrayemos, sin embargo, que en este caso la probabilidad de encontrar la partícula en la región donde $E < U$ es con todo diferente de cero, aunque disminuye rápidamente al aumentar x .

En el caso general de un estado estacionario arbitrario (de energía $E > U_0$) la forma asintótica de la función de onda, tanto para $x \rightarrow -\infty$ como para $x \rightarrow +\infty$, es suma de dos ondas que se propagan en ambos sentidos a lo largo del eje x :

$$\begin{aligned}\psi &= A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x} && \text{para } x \rightarrow -\infty, \\ \psi &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} && \text{para } x \rightarrow +\infty.\end{aligned}\quad (25.5)$$

Dado que estas dos expresiones son las formas asintóticas de una misma solución de una ecuación diferencial lineal, entre los coeficientes A_1 , B_1 y A_2 , B_2 existe una relación lineal. Sea $A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1$, donde α , β son constantes (en general complejas) que dependen de la forma concreta del campo $U(x)$. Una relación análoga se puede entonces escribir para B_2 basándose en consideraciones ligadas con el carácter real de la ecuación de SCHRÖDINGER. En virtud de esta última, si ψ es una solución de una ecuación de SCHRÖDINGER dada, también la función conjugada compleja ψ^* es solución de la misma ecuación. La forma asintótica

$$\begin{aligned}\psi^* &= A_1^* e^{-ik_1 x} + B_1^* e^{ik_1 x} && \text{para } x \rightarrow -\infty, \\ \psi^* &= A_2^* e^{-ik_2 x} + B_2^* e^{ik_2 x} && \text{para } x \rightarrow +\infty\end{aligned}$$

difiere de (25.5) tan sólo en la notación adoptada para los coeficientes constantes; tenemos por ello $B_2^* = \alpha B_1^* + \beta A_1^*$ o $B_2 = \alpha^* B_1 + \beta^* A_1$. Así, pues, los coeficientes que aparecen en (25.5) están ligados entre sí por relaciones de la forma

$$A_2 = \alpha A_1 + \beta B_1, \quad B_2 = \beta^* A_1 + \alpha^* B_1. \quad (25.6)$$

La condición de que la corriente de probabilidad sea constante a lo largo del eje x conduce a la relación entre los coeficientes de (25.5)

$$k_1(|A_1|^2 - |B_1|^2) = k_2^2(|A_2|^2 - |B_2|^2).$$

Expresando aquí A_2 , B_2 en función de A_1 , B_1 según (25.6), obtenemos:

$$|\alpha|^2 - |\beta|^2 = k_1/k_2. \quad (25.7)$$

Mediante las relaciones (25.6) es posible, en particular, demostrar que los coeficientes de reflexión son iguales (para una energía dada $E > U_0$) en el caso de partículas que se mueven en el sentido positivo o en el sentido negativo del eje x . En efecto, obtenemos el primer caso haciendo en las funciones (25.5) $B_2 = 0$, y el segundo, tomando $A_1 = 0$. Los correspondientes coeficientes de reflexión son

$$R_1 = |B_1/A_1|^2 = |\beta^*/\alpha^*|^2,$$

$$R_2 = |A_2/B_2|^2 = |\beta/\alpha|^2,$$

de donde resulta, evidentemente, que $R_1 = R_2$.

PROBLEMAS

- Determinar el coeficiente de reflexión de una partícula por un muro rectangular de potencial (fig. 6); energía de la partícula, $E > U_0$.

Solución. En toda la región $x > 0$ la función de onda tiene la forma (25.1), y en la región $x < 0$, la forma (25.2). Las constantes A y B se determinan a partir de la condición de continuidad de ψ y $d\psi/dx$ para $x = 0$:

$$1+B = A, \quad k_1(1-B) = k_2A,$$

de donde

$$A = 2k_1/(k_1+k_2), \quad B = (k_1-k_2)/(k_1+k_2).$$

El coeficiente de reflexión (25.4) (¹) es:

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 = \left(\frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2} \right)^2.$$

Para $E = U_0$, ($k_2 = 0$), R se reduce a la unidad, y para $E \rightarrow \infty$, tiende a cero como $R = (U_0/4E)^2$.

- Determinar el coeficiente de transmisión de una partícula a través de una barrera rectangular de potencial (fig. 7).

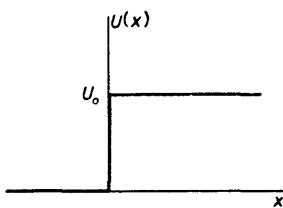


FIG. 6

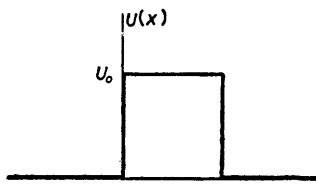


FIG. 7

Solución. Sea $E > U_0$ y supongamos que la partícula incidente se mueve de izquierda a derecha. Tenemos entonces para la función de onda en las diferentes regiones expresiones de la forma:

$$\text{para } x < 0, \quad \psi = e^{ik_1 x} + A e^{-ik_1 x},$$

$$\text{para } 0 < x < a, \quad \psi = B e^{ik_1 x} + B' e^{-ik_1 x},$$

$$\text{para } x > a, \quad \psi = C e^{ik_1 x}$$

(¹) En el caso límite de la mecánica clásica el coeficiente de reflexión debe anularse. La expresión obtenida, sin embargo, no contiene la constante cuántica. Esta aparente contradicción se explica de la siguiente manera. El límite clásico corresponde al caso en que la longitud de onda de De Broglie de la partícula $\lambda \sim h/p$ es pequeña respecto de las dimensiones características que aparecen en el problema, es decir, respecto de las distancias para las que cambia de manera apreciable el campo $U(x)$. Pero en el ejemplo esquemático considerado, esta distancia es igual a cero (se reduce al punto $x = 0$), con lo que no es posible llevar a cabo el paso al límite.

(en la región $x > a$ debe existir tan sólo la onda transmitida, que se propaga en el sentido positivo del eje x). Las constantes A, B, B' , C se determinan a partir de las condiciones de continuidad de ψ y $d\psi/dx$ en los puntos $x = 0, a$. El coeficiente de transmisión se determina mediante la relación $D = k_1 |C|^2/k_1 = |C|^2$. El cálculo conduce al siguiente resultado:

$$D = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \operatorname{sen}^2 a k_2 + 4k_1^2 k_2^2}.$$

Para $E < U_0$, k_2 es una cantidad imaginaria pura; las correspondientes expresiones para D se obtienen substituyendo k_2 por $i\kappa_2$, donde $\hbar\kappa_2 = \sqrt{[2m(U_0 - E)]}$:

$$D = \frac{4k_1^2 \kappa_2^2}{(k_1^2 + \kappa_2^2)^2 \operatorname{senh}^2 a \kappa_2 + 4k_1^2 \kappa_2^2}.$$

3. Determinar el coeficiente de reflexión de una partícula por un muro de potencial definido por la fórmula $U(x) = U_0/(1 + e^{-ax})$ (fig. 5); energía de la partícula $E > U_0$.

Solución. La ecuación de SCHRÖDINGER es:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{U_0}{1 + e^{-ax}} \right) \psi = 0.$$

Hemos de encontrar la solución que para $x \rightarrow +\infty$ tiene la forma:

$$\psi = \text{constante} \times e^{ik_1 x}.$$

Introduzcamos una nueva variable

$$\xi = -e^{-ax}$$

(que toma valores entre $-\infty$ y 0) y busquemos una solución de la forma:

$$\psi = \xi^{-ik_1/a} w(\xi),$$

donde $w(\xi)$ tiende a una constante para $\xi \rightarrow 0$ (es decir, para $x \rightarrow \infty$). Para $w(\xi)$ obtenemos una ecuación de tipo hipergeométrico:

$$\xi(1 - \xi)w'' + (1 - 2ik_1/\alpha)(1 - \xi)w' + (k_2^2 - k_1^2)w/\alpha^2 = 0,$$

que tiene por solución la función hipergeométrica

$$w = F(i[k_1 - k_2]/\alpha, -i[k_1 + k_2]/\alpha, -2ik_2/\alpha + 1, \xi)$$

(no hemos escrito el factor constante). Cuando $\xi \rightarrow 0$ esta función tiende a 1, es decir, satisface la condición impuesta.

La forma asintótica de la función ψ para $\xi \rightarrow -\infty$ (es decir, $x \rightarrow -\infty$) es ⁽¹⁾:

$$\psi \approx \xi^{-ik_1/a} [C_1(-\xi)^{i(k_2 - k_1)/a} + C_2(-\xi)^{i(k_1 + k_2)/a}] = (-1)^{-ik_1/a} [C_1 e^{ik_1 x} + C_2 e^{-ik_1 x}],$$

⁽¹⁾ Véase la fórmula (e, 6); en cada uno de los dos sumandos hay que tomar sólo el primer término del desarrollo, es decir, substituir las funciones hipergeométricas de $1/z$ por la unidad.

donde

$$C_1 = \frac{\Gamma(-2ik_1/\alpha)\Gamma(-2ik_2/\alpha+1)}{\Gamma(-i(k_1+k_2)/\alpha)\Gamma(-i(k_1+k_2)/\alpha+1)},$$

$$C_2 = \frac{\Gamma(2ik_1/\alpha)\Gamma(-2ik_2/\alpha+1)}{\Gamma(i(k_1-k_2)/\alpha)\Gamma(i(k_1-k_2)/\alpha+1)}.$$

El coeficiente de reflexión buscado es $R = |C_2/C_1|^2$; el cálculo mediante las conocidas fórmulas

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad \Gamma(x)\Gamma(1-x) = \pi/\operatorname{sen}\pi x,$$

conduce al resultado

$$R = \left(\frac{\operatorname{senh}[\pi(k_1-k_2)/\alpha]}{\operatorname{senh}[\pi(k_1+k_2)/\alpha]} \right)^2.$$

Para $E = U_0$, ($k_2 = 0$), R se reduce a la unidad y para $E \rightarrow \infty$ tiende a cero de acuerdo con la ley

$$R = \left(\frac{\pi U_0}{\alpha \hbar} \right)^2 \frac{2m}{E} e^{-4\pi \sqrt{(2mE)/\alpha \hbar}}.$$

Al pasar al límite de la mecánica clásica, R se reduce a cero, como debe ser.

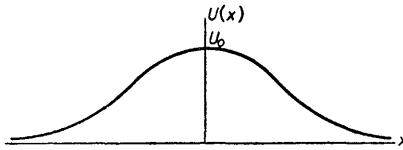


FIG. 8

4. Determinar el coeficiente de transmisión de una partícula a través de una barrera de potencial definida por la fórmula

$$U(x) = U_0/\cosh^2 \alpha x$$

(fig. 8); energía de la partícula $E < U_0$.

Solución. La ecuación de SCHRÖDINGER para este problema se obtiene a partir del problema 4, § 23, cambiando el signo de U_0 y considerando ahora la energía E como positiva.

Siguiendo el mismo método se obtiene la solución

$$\psi = (1-\xi^2)^{-ik/2\alpha} F[-ik/\alpha-s, -ik/\alpha+s+1, -ik/\alpha+1, \tfrac{1}{2}(1-\xi)], \quad (1)$$

donde

$$\xi = \operatorname{tgh} \alpha x, \quad k = \sqrt{(2mE)/\hbar},$$

$$s = \tfrac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{\left[1 - \frac{8mU_0}{x^2 \hbar^2} \right]} \right)$$

Esta solución cumple ya la condición de que cuando $x \rightarrow \infty$ (es decir, para $\xi \rightarrow 1$, $(1 - \xi) \approx 2e^{-x}$) la función de onda contenga solamente la onda transmitida ($\sim e^{ikx}$). La forma asintótica de la función de onda para $x \rightarrow -\infty$ ($\xi \rightarrow -1$) se encuentra transformando la función hipergeométrica mediante la fórmula (e, 7):

$$\psi \sim e^{-ikx} \frac{\Gamma(ik)\Gamma(1-ik)}{\Gamma(-s)\Gamma(1+s)} + e^{ikx} \frac{\Gamma(-ik)\Gamma(1-ik)}{\Gamma(-ik-s)\Gamma(-ik+s+1)}. \quad (2)$$

Calculando el cuadrado del módulo de la razón de coeficientes en esta función, obtenemos la siguiente expresión para el coeficiente de transmisión $D = 1 - R$:

$$D = \frac{\operatorname{senh}^2(\pi k/\alpha)}{\operatorname{senh}^2(\pi k/\alpha) + \cos^2[\frac{1}{2}\pi \sqrt{(1 - 8mU_0/\hbar^2\alpha^2)}]}$$

para $8mU_0/\hbar^2\alpha^2 < 1$,

$$D = \frac{\operatorname{senh}^2(\pi k/\alpha)}{\operatorname{senh}^2(\pi k/\alpha) + \cosh^2[\frac{1}{2}\pi \sqrt{(8mU_0/\hbar^2\alpha^2 - 1)}]}$$

para $8mU_0/\hbar^2\alpha^2 > 1$.

La primera de estas fórmulas vale también para el caso en que $U_0 < 0$, es decir, cuando la partícula pasa no por encima de una barrera de potencial, sino por encima de un pozo de potencial. Es interesante que en estas condiciones sea $D = 1$ si $1 + 8m|U_0|/\hbar^2\alpha^2 = (2n+1)^2$; es decir, que para determinados valores de la profundidad del pozo U_0 las partículas que pasan por encima de él no se reflejan. Esto se advierte ya en la expresión (2), en la cual desaparece el término que contiene e^{-ikx} cuando s es un entero positivo.

CAPÍTULO IV

MOMENTO CINÉTICO

§ 26. Momento cinético

En el § 15 al deducir la ley de conservación del impulso nos apoyamos en la homogeneidad del espacio con relación a un sistema aislado de partículas. Junto a la homogeneidad, el espacio posee también la propiedad de isotropía — es decir, todas las direcciones son en él equivalentes. Por consiguiente, el hamiltoniano de un sistema aislado no debe cambiar al someter el sistema como un todo a una rotación, cualquiera que sea su amplitud y cualquiera que sea su eje. Como en el § 15, es suficiente imponer la condición de que se cumpla esta condición en una rotación infinitesimal arbitraria.

Sea $\delta\varphi$ el vector infinitesimal de la rotación, igual en valor absoluto al ángulo $\delta\phi$ de la rotación y cuyo vector coincide con el eje en torno del cual se realiza aquélla. Los cambios $\delta\mathbf{r}_a$ (de los vectores posición de las partículas, \mathbf{r}_a) en dicha rotación son, como es sabido, iguales a:

$$\delta\mathbf{r}_a = \delta\varphi \times \mathbf{r}_a.$$

Una función arbitraria $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ se convierte en esta transformación en la función

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}_2, \dots) &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \sum_a \delta\mathbf{r}_a \cdot \nabla_a \psi \\ &= \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \sum_a \delta\varphi \times \mathbf{r}_a \cdot \nabla_a \psi \\ &= (1 + \delta\varphi \cdot \sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots).\end{aligned}$$

La expresión

$$1 + \delta\varphi \cdot \sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a$$

se puede considerar como el «operador de rotación infinitesimal». El hecho de que una rotación infinitesimal no cambia el hamiltoniano del sistema, se traduce en la comutabilidad del «operador rotación» con el operador \hat{H} (véase § 15). Dado que el operador multiplicación por la unidad conmuta con todos los operado-

res, y que $\delta\phi$ es un vector constante, esta condición conduce a la relación

$$\left(\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a\right) \hat{H} - \hat{H} \left(\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a\right) = 0, \quad (26.1)$$

que expresa una ley de conservación.

La magnitud cuya conservación para un sistema aislado se sigue de la propiedad de isotropia del espacio es el *momento cinético* del sistema. El operador $\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a$ debe así corresponder, salvo un factor constante, al momento cinético total del sistema, y cada uno de los términos $\mathbf{r}_a \times \nabla_a$ de la suma, al momento cinético de cada una de las partículas.

El coeficiente de proporcionalidad debe tomarse igual a $-i\hbar$; esto resulta inmediatamente de que entonces la expresión para el operador momento de la partícula $-i\hbar \mathbf{r} \times \nabla = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ corresponderá exactamente a la expresión clásica ordinaria $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$. En lo que sigue utilizaremos siempre el momento cinético medido en unidades \hbar . El operador determinado de esta manera para el momento de una partícula lo representaremos por \hat{l} , y el momento cinético de todo el sistema lo designaremos por $\hat{\mathbf{L}}$. Tenemos así para los operadores componentes del momento cinético de una partícula las expresiones

$$\hbar \hat{l}_x = y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, \quad \hbar \hat{l}_y = z \hat{p}_x - x \hat{p}_z, \quad \hbar \hat{l}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x. \quad (26.2)$$

Para un sistema que se encuentra en un campo exterior, el momento cinético, en general, no se conserva. Sin embargo, el momento cinético puede conservarse cuando el campo posee determinada simetría. Así, si el sistema se encuentra en un campo que presenta simetría esférica, todas las direcciones en el espacio que parten del centro son equivalentes y, por lo tanto, se conservará el momento cinético respecto de este punto. Análogamente, en un campo con simetría axil se conserva la componente del momento cinético a lo largo del eje de simetría. Todas estas leyes de conservación, que se cumplen en la mecánica clásica, conservan su validez también en la mecánica cuántica.

En un sistema en el que no se conserve el momento cinético en los estados estacionarios, el momento cinético carece de valores determinados. En tales casos presenta a veces interés el valor medio del momento cinético en un estado estacionario dado. Es fácil ver que en todo estado estacionario no degenerado el valor medio del momento cinético es igual a cero. En efecto, si se cambia el signo del tiempo, no cambia la energía, y dado que al nivel energético en cuestión corresponde un sólo estado estacionario, se sigue de aquí que al cambiar t en $-t$ el estado del sistema debe permanecer inalterado. Esto significa que tampoco pueden variar los valores medios de las diferentes magnitudes, en particular, el del momento cinético. Pero al cambiar el signo del tiempo, cambia el signo del momento cinético, con lo que

obtendríamos $\mathbf{L} = -\mathbf{L}$; de aquí se sigue que $\mathbf{L} = 0$. El mismo resultado se puede obtener partiendo de la definición matemática de valor medio de la magnitud, \mathbf{L} , como integral de $\psi^* \mathbf{L} \psi$. Las funciones de onda de los estados no degenerados son reales (véase el final del § 18). Por consiguiente, la expresión

$$\bar{\mathbf{L}} = -i\hbar \int \psi (\sum_a \mathbf{r}_a \times \nabla_a) \psi d\mathbf{q}$$

es imaginaria pura, y dado que $\bar{\mathbf{L}}$ debe ser, claro está, una cantidad real, es evidente que $\mathbf{L} = 0$.

Hallemos las reglas de commutación de los operadores del momento cinético con los operadores de las coordenadas y de los impulsos. Mediante las relaciones (16.2) obtenemos fácilmente:

$$\left. \begin{array}{l} \{\hat{l}_x, x\} = 0, \quad \{\hat{l}_x, y\} = iz, \quad \{\hat{l}_x, z\} = -iy, \\ \{\hat{l}_y, y\} = 0, \quad \{\hat{l}_y, z\} = ix, \quad \{\hat{l}_y, x\} = -iz, \\ \{\hat{l}_z, z\} = 0, \quad \{\hat{l}_z, x\} = iy, \quad \{\hat{l}_z, y\} = -ix. \end{array} \right\} \quad (26.3)$$

Así, por ejemplo

$$\begin{aligned} \hat{l}_x y - y \hat{l}_x &= (1/\hbar)(y \hat{p}_z - z \hat{p}_y)y - y(y \hat{p}_z - z \hat{p}_y)(1/\hbar) \\ &= -(z/\hbar)\{\hat{p}_y, y\} = iz. \end{aligned}$$

Todas las relaciones (26.3) se pueden escribir en forma tensorial de la siguiente manera:

$$\{\hat{l}_i, x_k\} = ie_{ikl}x_l, \quad (26.4)$$

donde e_{ikl} es el tensor unidad antisimétrico de tercer orden ⁽¹⁾ y donde se sobreentiende la sumación para cada dos índices *mudos* que se repiten.

Como es fácil comprobar, relaciones de commutación totalmente análogas valen para los operadores del momento cinético y del impulso:

$$\{\hat{l}_i, \hat{p}_k\} = ie_{ikl}\hat{p}_l. \quad (26.5)$$

⁽¹⁾ El tensor unidad antisimétrico de tercer orden e_{ikl} (llamado también tensor axil unidad) se define como el tensor antisimétrico respecto de sus tres índices y tal que $e_{123} = 1$. Es evidente que de las 27 componentes de este tensor, sólo son distintas de cero las 6 componentes para las que los índices *i*, *k*, *l*, forman una permutación cualquiera de los números 1, 2, 3. De éstas, las componentes iguales a +1 corresponden a las permutaciones *i*, *k*, *l*, que se obtienen a partir de 1, 2, 3, mediante un número par de transposiciones, y son iguales a -1 las que resultan de un número impar. Es evidente que

$$e_{iklekm} = 2\delta_{lm}, \quad e_{iklekl} = 6.$$

Las componentes del vector $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$, que son las componentes del producto vectorial de los dos vectores \mathbf{A} y \mathbf{B} , se pueden escribir mediante el tensor e_{ikl} en la forma

$$C_i = e_{ikl} A_k B_l.$$

Mediante estas fórmulas es fácil encontrar las reglas de commutación de los operadores $\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z$ entre sí. Tenemos:

$$\begin{aligned}\hbar(\hat{l}_x\hat{l}_y - \hat{l}_y\hat{l}_x) &= \hat{l}_x(x\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (x\hat{p}_x - x\hat{p}_z)\hat{l}_x \\ &= (\hat{l}_x z - z\hat{l}_x)\hat{p}_x - x(\hat{l}_x\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{l}_x) \\ &= -iy\hat{p}_x + ix\hat{p}_y = i\hbar\hat{l}_z.\end{aligned}$$

Así, pues,

$$\{\hat{l}_y, \hat{l}_z\} = i\hat{l}_x, \quad \{\hat{l}_z, \hat{l}_x\} = i\hat{l}_y, \quad \{\hat{l}_x, \hat{l}_y\} = i\hat{l}_z, \quad (26.6)$$

o bien

$$\{\hat{l}_i, \hat{l}_k\} = ie_{ikl}\hat{l}_l. \quad (26.7)$$

Exactamente las mismas relaciones valen también para los operadores $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ del momento cinético total del sistema. En efecto, dado que los operadores del momento cinético de las diferentes partículas commutan entre sí, se tiene, por ejemplo:

$$\sum_a \hat{l}_{ay} \sum_a \hat{l}_{az} - \sum_a \hat{l}_{az} \sum_a \hat{l}_{ay} = \sum_a (\hat{l}_{ay}\hat{l}_{az} - \hat{l}_{az}\hat{l}_{ay}) = i\sum_a \hat{l}_{ax}.$$

Por lo tanto,

$$\{\hat{L}_y, \hat{L}_z\} = i\hat{L}_x, \quad \{\hat{L}_z, \hat{L}_x\} = i\hat{L}_y, \quad \{\hat{L}_x, \hat{L}_y\} = i\hat{L}_z. \quad (26.8)$$

Las relaciones (26.8) demuestran que las tres componentes del momento cinético no pueden poseer simultáneamente valores determinados (con la única excepción del caso en que las tres componentes son simultáneamente nulas — véase más adelante). Desde este punto de vista, el momento cinético difiere esencialmente del impulso, para el cual las tres componentes pueden tomar simultáneamente valores determinados.

A partir de los operadores $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ formemos el operador $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, que se puede considerar como el operador del cuadrado del módulo del vector momento cinético; representémoslo por $\hat{\mathbf{L}}^2$:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (26.9)$$

Este operador commuta con cada uno de los operadores $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$:

$$\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_y\} = 0, \quad \{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\} = 0. \quad (26.10)$$

En efecto, teniendo en cuenta (26.8), resulta, por ejemplo:

$$\begin{aligned}\{\hat{L}_x^2, \hat{L}_z\} &= \hat{L}_x\{\hat{L}_x, \hat{L}_z\} + \{\hat{L}_x, \hat{L}_z\}\hat{L}_x \\ &= -i(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x), \\ \{\hat{L}_y^2, \hat{L}_z\} &= i(\hat{L}_x\hat{L}_y + \hat{L}_y\hat{L}_x), \\ \{\hat{L}_z^2, \hat{L}_z\} &= 0.\end{aligned}$$

Sumando estas igualdades obtenemos $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z\} = 0$.

Las relaciones (26.10) significan físicamente que el cuadrado del momento cinético (es decir, de su módulo) puede tener un valor determinado a la vez que una de sus componentes.

En vez de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y , con frecuencia resulta más conveniente utilizar sus combinaciones complejas

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y. \quad (26.11)$$

Es fácil verificar, mediante un cálculo directo y teniendo en cuenta (26.8), que para estas combinaciones valen las siguientes reglas de conmutación:

$$\begin{aligned} \{\hat{L}_+, \hat{L}_-\} &= 2\hat{L}_z, & \{\hat{L}_z, \hat{L}_+\} &= \hat{L}_+, \\ \{\hat{L}_z, \hat{L}_-\} &= -\hat{L}_-, \end{aligned} \quad (26.12)$$

Tampoco es difícil comprobar que

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z \\ &= \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hat{L}_z. \end{aligned} \quad (26.13)$$

Finalmente, escribamos unas expresiones frecuentemente utilizadas para el operador del momento cinético de una sola partícula en coordenadas esféricas. Introduciendo éstas mediante las relaciones habituales

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta,$$

después de un cálculo simple obtenemos las siguientes expresiones:

$$\hat{l}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad (26.14)$$

$$\hat{l}_{\pm} = e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right). \quad (26.15)$$

Substituyéndolas en (26.13), obtenemos el operador del cuadrado del momento cinético de una partícula en la forma:

$$\hat{l}^2 = - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (26.16)$$

Obsérvese que esta expresión es, salvo un factor, la parte angular del operador de Laplace.

§ 27. Valores propios del momento cinético

Para determinar los valores propios de la proyección del momento cinético de una partícula en una dirección conviene utilizar la expresión de su operador en coordenadas esféricas, eligiendo el eje polar en el sentido de la dirección considerada. Según la fórmula (26.14), la ecuación $\hat{l}_z\psi = l_z\psi$ puede escribirse en la forma:

$$-i \frac{\partial \psi}{\partial \phi} = l_z \psi. \quad (27.1)$$

Su solución es

$$\psi = f(r, \theta) e^{il_z\phi},$$

donde $f(r, \theta)$ es una función arbitraria de r y θ . Para que la función ψ sea una función uniforme, es necesario que sea periódica respecto de ϕ con período 2π . De aquí se sigue ⁽¹⁾:

$$l_z = m, \text{ donde } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (27.2)$$

Así, pues, los valores propios l_z son iguales a los números enteros, positivos y negativos, incluido el valor cero. El factor que depende de ϕ , y que caracteriza las funciones propias del operador l_z , lo designaremos por

$$\Phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}. \quad (27.3)$$

Estas funciones se normalizan de forma que

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) \Phi_{m'}(\phi) d\phi = \delta_{mm'}. \quad (27.4)$$

Los valores propios de la componente-z del momento cinético total de un sistema son también iguales, evidentemente, a los números enteros positivos y negativos:

$$L_z = M, \text{ donde } M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (27.5)$$

(esto se sigue del hecho que el operador \hat{L}_z es la suma de los operadores l_z correspondientes a las diferentes partículas, operadores que comutan entre sí).

Dado que la dirección del eje z no es una dirección privilegiada a priori, es claro que el mismo resultado se obtiene para \hat{L}_x , \hat{L}_y y, en general, para la componente del momento cinético respecto de una dirección cualquiera — todas ellas pueden tomar solamente valores enteros. Este resultado puede parecer a primera vista paradójico, sobre todo si se aplica a dos direcciones infinitamente próximas. En realidad, sin embargo, no hay que perder de vista que la única función propia común a los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z corresponde a los valores simultáneos

$$L_x = L_y = L_z = 0;$$

⁽¹⁾ La notación generalmente admitida que representa los valores propios de la proyección del momento cinético por la letra m — que es la misma con la que se designa la masa de una partícula —, no puede de hecho conducir a confusión.

en este caso el vector momento cinético, y, por lo tanto, también su proyección sobre una dirección cualquiera, es igual a cero. Pero basta que uno sólo de los valores propios L_x , L_y , L_z sea diferente de cero, para que no exista función propia alguna común a los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y , \hat{L}_z . Con otras palabras, no existe un estado tal que en él dos o tres componentes del momento cinético relativas a direcciones diferentes posean simultáneamente valores determinados (diferentes de cero), de forma que tan sólo de una de ellas podemos decir que toma valores enteros.

Los estados estacionarios de un sistema que difieren tan sólo en el valor L_z poseen la misma energía, conforme se sigue de consideraciones generales ligadas con el hecho de que la dirección del eje z no es a priori privilegiada. Así, pues, los niveles energéticos de un sistema cuyo momento cinético se conserva (y es distinto de cero) son siempre degenerados⁽¹⁾.

Pasemos ahora a determinar los valores propios del cuadrado \mathbf{L}^2 del momento cinético, y veamos cómo es posible encontrar estos valores partiendo solamente de las condiciones de commutación (26.8). Designemos por ψ_M las funciones de onda de los estados estacionarios correspondientes a un nivel de energía degenerado y que difieren en el valor $L_z = M$. Junto con la energía, en estos estados tiene un valor determinado (y único) el cuadrado \mathbf{L}^2 del momento cinético⁽²⁾.

Observemos ante todo, que en tanto la diferencia

$$\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$$

es igual al operador de una magnitud física esencialmente positiva, $L_x^2 + L_y^2$, para un valor dado \mathbf{L}^2 del cuadrado del momento cinético y para todos los valores propios posibles de la magnitud L_z debe cumplirse la desigualdad $\mathbf{L}^2 \geq L_z^2$, o bien

$$-\sqrt{\mathbf{L}^2} \leq L_z \leq +\sqrt{\mathbf{L}^2}, \quad (27.6)$$

Así, pues, los valores posibles L_z (para un \mathbf{L}^2 dado) están limitados por ciertas cotas superior e inferior; llamemos L el valor del número entero que corresponde al mayor valor de $|L_z|$.

(1) Esta circunstancia es un caso particular del teorema general demostrado en el § 10 relativo a la degeneración de los niveles cuando existen por lo menos dos magnitudes que se conservan y que no comutan entre sí. Tales magnitudes son aquí las componentes del momento cinético.

(2) Se supone aquí que no existe ninguna degeneración adicional que conduzca a valores de la energía iguales para diferentes valores del cuadrado del momento cinético. Esto es lícito para el espectro discreto (con excepción del caso de la llamada *degeneración accidental* en un campo de Coulomb, véase § 36) y, en general, no lo es para los niveles energéticos del espectro continuo. Sin embargo, incluso cuando existe una tal degeneración adicional es siempre posible elegir las funciones propias de modo que correspondan a estados con valores determinados de \mathbf{L}^2 y entre ellos elegir luego los estados con valores iguales de E y \mathbf{L}^2 . Esto se traduce matemáticamente en que las matrices de operadores que comutan entre sí pueden siempre reducirse simultáneamente a la forma diagonal. En lo que sigue, en casos análogos y para abreviar, discurrirremos como si no existiera ninguna degeneración adicional, teniendo en cuenta que, en virtud de lo dicho, los resultados obtenidos no dependen, en realidad, de esta hipótesis.

Aplicando el operador $\hat{L}_z \hat{L}_{\pm}$ a la función propia ψ_M del operador L_z y utilizando la regla de conmutación $\{\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}\} = \pm \hat{L}_{\pm}$ (26.12), obtenemos:

$$\hat{L}_z \hat{L}_{\pm} \psi_M = (M \pm 1) \hat{L}_{\pm} \psi_M.$$

De aquí se sigue que la función $\hat{L}_{\pm} \psi_M$ es (salvo una constante de normalización) función propia correspondiente al valor $M \pm 1$ de la magnitud L_z ; podemos escribir:

$$\psi_{M+1} = \text{constante} \times \hat{L}_+ \psi_M, \quad \psi_{M-1} = \text{constante} \times \hat{L}_- \psi_M. \quad (27.7)$$

Si en la primera de estas igualdades se hace $M = L$, debe tenerse idénticamente

$$\hat{L}_+ \psi_L = 0, \quad (27.8)$$

dado que, por definición, no existen estados con $M > L$. Aplicando a esta igualdad el operador \hat{L}_- y teniendo en cuenta la relación (26.13), obtenemos:

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ \psi_L = (\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z) \psi_L = 0.$$

Pero dado que las ψ_M son funciones propias comunes a los operadores \mathbf{L}^2 y \hat{L}_z , será

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \psi_L = \mathbf{L}^2 \psi_L, \quad \hat{L}_z^2 \psi_L = L^2 \psi_L, \quad \hat{L}_z \psi_L = L \psi_L,$$

de modo que la ecuación obtenida da

$$\mathbf{L}^2 = L(L+1). \quad (27.9)$$

La fórmula (27.9) determina los valores propios buscados del cuadrado del momento cinético. El número L toma todos los valores enteros positivos, incluido el valor cero. Para un valor dado del número L , la componente $L_z = M$ del momento cinético puede tener los valores

$$M = L, L-1, \dots, -L, \quad (27.10)$$

es decir, en total $2L+1$ valores diferentes. El nivel de energía que corresponde al momento cinético L ⁽¹⁾ presenta así una degeneración de orden $2L+1$. El estado con valor nulo del momento cinético $L = 0$ (con lo que también las tres componentes son iguales a cero) no es degenerado; observemos que la función de onda de dicho estado presenta simetría esférica. Esto se sigue ya de que al aplicarle el operador momento cinético, el resultado se reduce a cero, es decir, dicha función no varía en una rotación infinitesimal.

Para el momento cinético de una sola partícula escribiremos la fórmula (27.9) en la forma:

$$\mathbf{l}^2 = l(l+1), \quad (27.11)$$

(1) Para abreviar, y como es costumbre, hablaremos con frecuencia del «momento cinético L » de un sistema, sobreentendiendo con ello el momento cinético con valor máximo posible de la proyección de dicho momento igual a L .

es decir, representaremos el momento cinético de una partícula por la letra minúscula l .

Calculemos los elementos de matriz de las magnitudes L_x y L_y en la representación en la que, junto con la energía, son diagonales L_z y L^2 (M. BORN, W. HEISENBERG, P. JORDAN; 1926). Observemos ante todo que dado que los operadores \hat{L}_x y \hat{L}_y commutan con el operador \hat{l} , sus matrices son diagonales respecto de la energía, es decir, todos los elementos de matriz correspondientes a transiciones entre estados con energía diferente (y diferentes momentos cinéticos L) son iguales a cero. Basta, pues, considerar los elementos de matriz para las transiciones dentro de un grupo de estados con valores diferentes M y correspondientes a un mismo nivel degenerado de la energía.

De las fórmulas (27.7) se deduce que en la matriz del operador \hat{L}_+ son distintos de cero tan sólo los elementos que corresponden a las transiciones $M+1 \rightarrow M$, y en la matriz del operador \hat{L}_- , los elementos correspondientes a $M-1 \rightarrow M$. Teniendo esto en cuenta, formemos los elementos de matriz diagonales en ambos miembros de la igualdad (26.13) y obtendremos ⁽¹⁾:

$$L(L+1) = (L_+)_{M,M-1}(L_-)_{M-1,M} + M^2 - M.$$

Observando que en virtud del carácter hermítico de los operadores \hat{L}_x , \hat{L}_y ,

$$(L_-)_{M-1,M} = (L_+)^*_{M,M-1},$$

escribiremos esta igualdad en la forma:

$$\begin{aligned} |(L_+)_{M,M-1}|^2 &= L(L+1) - M(M-1) \\ &= (L-M+1)(L+M), \end{aligned}$$

de donde ⁽²⁾:

$$\begin{aligned} (L_+)_{M,M-1} &= (L_-)_{M-1,M} \\ &= \sqrt{[(L+M)(L-M+1)]}. \end{aligned} \quad (27.12)$$

Para los elementos de matriz, distintos de cero, de las propias magnitudes L_x y L_y se deducen de aquí los valores:

$$\begin{aligned} (L_x)_{M,M-1} &= (L_x)_{M-1,M} = \frac{1}{2}\sqrt{[(L+M)(L-M+1)]}, \\ (L_y)_{M,M-1} &= -(L_y)_{M-1,M} = -\frac{1}{2}i\sqrt{[(L+M)(L-M+1)]}. \end{aligned} \quad (27.13)$$

⁽¹⁾ Al representar los elementos de matriz prescindimos, para simplificar, de todos los índices respecto de los cuales dichos elementos son diagonales (entre ellos, del índice L).

⁽²⁾ La elección del signo en esta fórmula está de acuerdo con la elección de los factores de fase en las funciones propias del momento cinético.

En las fórmulas análogas para el momento cinético de una partícula hay que escribir l, m en vez de L, M .

§ 28. Funciones propias del momento cinético

Dar los valores de \hat{l}^2 y \hat{l}_z no determina por completo la función de onda de una partícula. Esto se ve ya sin más que tener en cuenta que las expresiones de los operadores correspondientes a estas magnitudes en coordenadas esféricas contienen solamente los ángulos θ y ϕ de modo que sus funciones propias pueden contener un factor arbitrario función de r . Consideraremos aquí tan sólo la parte angular de la función de onda, parte característica de las funciones propias del momento cinético. La representaremos por $Y_{lm}(\theta, \phi)$ y la normalizaremos mediante la condición

$$\int |Y_{lm}|^2 d\Omega = 1,$$

($d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ es el elemento de ángulo sólido).

Como demostrarán los cálculos que siguen, el problema de determinar las funciones propias comunes a los operadores \hat{l}^2 y \hat{l}_z admite la separación de las variables θ y ϕ y dichas funciones pueden buscarse en la forma:

$$Y_{lm} = \Phi_m(\phi)\Theta_{lm}(\theta), \quad (28.1)$$

donde $\Phi_m(\phi)$ son las funciones propias del operador \hat{l}_z determinadas por la fórmula (27.3). Dado que las funciones Φ_m están ya normalizadas por la condición (27.4), las funciones Θ_{lm} deben normalizarse según la condición

$$\int_0^\pi |\Theta_{lm}|^2 \sin \theta d\theta = 1. \quad (28.2)$$

Las funciones Y_{lm} con valores diferentes de l o de m resultan ser automáticamente ortogonales entre sí:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (28.3)$$

en tanto que funciones propias de los operadores de momento cinético correspondientes a diferentes valores propios. Por separado son también ortogonales las funciones $\Phi_m(\phi)$ (véase (27.4)) en tanto que funciones propias del operador \hat{l}_z correspondientes a sus diferentes valores propios m . Las funciones $\Theta_{lm}(\theta)$, en cambio, no son de suyo funciones propias de ninguno de los operadores del momento cinético; son ortogonales dos a dos para diferentes l , pero no para diferentes m .

El método más directo para el cálculo de las funciones buscadas consiste en resolver sin más el problema de hallar las funciones propias del operador $\hat{\mathbf{P}}^2$ escrito en coordenadas esféricas (fórmula (26.16)). La ecuación $\hat{\mathbf{P}}^2\psi = \mathbf{I}^2\psi$ se escribe:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + l(l+1)\psi = 0.$$

Substituyendo en esta ecuación ψ en la forma (28.1), obtenemos para la función Θ_{lm} la ecuación

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta_{lm}}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta_{lm} + l(l+1)\Theta_{lm} = 0. \quad (28.4)$$

Esta ecuación es bien conocida por la teoría de armónicos esféricos. Posee soluciones que cumplen las condiciones de finitud y uniformidad para valores positivos enteros $l \geq |m|$, de acuerdo con los valores propios del momento cinético obtenido antes siguiendo el método matricial. Las correspondientes soluciones son los *polinomios asociados de Legendre* $P_l^m(\cos\theta)$ (véase el § c de los apéndices matemáticos). Normalizando la solución mediante la condición (28.2), obtenemos ⁽¹⁾:

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m i^l \sqrt{[\frac{1}{2}(2l+1)(l-m)!/(l+m)!]} P_l^m(\cos\theta). \quad (28.5)$$

Se supone aquí que $m \geq 0$. Para valores m negativos, definimos Θ_{lm} por la relación

$$\Theta_{l,-|m|} = (-1)^m \Theta_{l|m|}. \quad (28.6)$$

es decir, Θ_{lm} con $m < 0$ viene dada por la fórmula (28.5) en la que hay que escribir $|m|$ en vez de m y prescindir del factor $(-1)^m$. Para $m = 0$ los polinomios asociados de Legendre se llaman, simplemente, polinomios de Legendre $P_l(\cos\theta)$; tenemos:

$$\Theta_{l0} = i^l \sqrt{[\frac{1}{2}(2l+1)]} P_l(\cos\theta). \quad (28.7)$$

Desde el punto de vista matemático, las funciones propias del momento cinético resultan no ser así sino los armónicos esféricos normalizados de determinada manera. En virtud de (27.3) y (28.6), las funciones que difieren en el signo de m están ligadas entre sí por la relación

$$(-1)^{l-m} Y_{l,-m} = Y_{lm}* \quad (28.8)$$

He aquí algunas observaciones relativas a las funciones propias del momento cinético. Para $l = 0$ (de modo que también $m = 0$) esta función se reduce a una constante. Con otras palabras, las funciones de onda de los estados de una partícula

⁽¹⁾ La elección del factor de fase no queda determinada, claro está, por la condición de normalización. La definición (28.5), que utilizaremos en este libro, es la más natural desde el punto de vista de la teoría general de composición de momentos cinéticos (véase cap. XIV), y difiere de la que se suele aplicar en el factor i^l .

con momento cinético igual a cero dependen sólo de r , es decir, poseen simetría esférica.

Para un m dado, los valores l a partir de $|m|$ ordenan los sucesivos valores propios de la magnitud l en orden creciente. Por lo tanto, teniendo en cuenta el teorema general relativo a los ceros de las funciones propias (§ 21), podemos concluir que las funciones Θ_{lm} se anulan para $l = |m|$ valores distintos del ángulo- θ ; con otras palabras, dicha función posee como líneas nodales $l = |m|$ « paralelos » de la esfera. En cuanto a las funciones angulares completas, si las elegimos con los factores reales $\cos m\phi$ o $\sin m\phi$ en vez de $e^{+im\phi}$ ⁽¹⁾, tendrán además como líneas nodales $|m|$ « meridianos »; el número total de líneas nodales será, por lo tanto, igual a l .

Finalmente, veamos cómo es posible calcular las funciones Θ_{lm} siguiendo el método matricial. El problema se resuelve de manera análoga a como se calcularon en el § 23 las funciones de onda de un oscilador. Partiremos de la igualdad (27.8)

$$\hat{L}_+ Y_{ll} = 0.$$

Teniendo en cuenta la expresión (26.15) para el operador L y substituyendo

$$Y_{ll} = (2\pi)^{-1/2} e^{il\phi} \Theta_{ll}(\theta),$$

obtenemos para Θ_{ll} la ecuación

$$d\Theta_{ll}/d\theta - l \operatorname{ctg} \theta \Theta_{ll} = 0,$$

de donde $\Theta_{ll} = \text{const. } \operatorname{sen}^l \theta$. Determinando la constante a partir de la condición de normalización, se obtiene:

$$\Theta_{ll} = (-i)^l \sqrt{[(2l+1)!/2^l(l!)^2]} \operatorname{sen}^l \theta. \quad (28.9)$$

Recordando (27.12), escribamos luego:

$$\begin{aligned} \hat{L}_- Y_{l,m+1} &= (L)_m Y_{l,m+1} \\ &= \sqrt{[(l-m)(l+m+1)]} Y_{l,m}. \end{aligned}$$

La aplicación reiterada de esta fórmula da:

$$\sqrt{[(l-m)!/(l+m)!]} Y_{l,m} = [(2l)!]^{-1/2} (\hat{L}_-)^{l-m} Y_{ll}.$$

El cálculo del segundo miembro de la igualdad se efectúa fácilmente con ayuda de la expresión (26.15) para el operador \hat{L}_- , según la cual

$$\hat{L}_- [f(\theta) e^{im\phi}] = e^{i(m-1)\phi} \operatorname{sen}^{1-m} \theta d(f \operatorname{sen}^m \theta)/d(\cos \theta).$$

(1) Cada una de estas funciones corresponde a un estado en el que I_z no tiene un valor determinado, pero puede tener, con igual probabilidad, los valores $+m$.

La aplicación reiterada de esta fórmula da:

$$(l_{-})^{l-m} e^{im\phi} \Theta_{ll} = e^{im\phi} \sin^{-m}\theta d^{l-m}(\sin^l\theta \cdot \Theta_{ll}) / d(\cos\theta)^{l-m}.$$

Finalmente, teniendo en cuenta estas relaciones y la expresión (28.9) para Θ_{ll} , obtenemos la fórmula

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-i)^l \sqrt{\left[\frac{(2l+1)(l+m)!}{2(l-m)!} \right]} \frac{1}{2^l l! \sin^m\theta} \frac{d^{l-m}}{d(\cos\theta)^{l-m}} \sin^{2l}\theta, \quad (28.10)$$

que coincide con (28.5).

§ 29. Elementos de matriz de vectores

Consideremos de nuevo un sistema aislado de partículas ⁽¹⁾, y sea f una magnitud física escalar cualquiera que lo caracterice y \hat{f} el operador que corresponde a esta magnitud. Todo escalar es invariante respecto de una rotación del sistema de coordenadas. Por consiguiente, el operador escalar \hat{f} no varía en una rotación, es decir, commuta con el operador de rotación. Pero sabemos que el operador de una rotación infinitesimal coincide, salvo un factor constante, con el operador del momento cinético, de modo que

$$\{\hat{f}, \hat{L}_x\} = \{\hat{f}, \hat{L}_y\} = \{\hat{f}, \hat{L}_z\} = 0 \quad (29.1)$$

(y también $\{\hat{f}, \hat{\mathbf{L}}^2\} = 0$).

De la commutabilidad de \hat{f} con el operador del momento cinético se sigue que la matriz de la magnitud f en una representación en la que L^2 y L_z son diagonales, será también diagonal respecto de los índices L, M . Convendremos en representar por n el conjunto de los demás índices que determinan el estado del sistema. Demostremos que los elementos de matriz $f_{n'L'M}^{nLM}$ no dependen del valor del índice M . Para ello valgámonos de la commutabilidad de \hat{f} y \hat{L}_+

$$\hat{f} \hat{L}_+ - \hat{L}_+ \hat{f} = 0.$$

Escribamos el elemento de matriz de esta igualdad correspondiente a la transición $n, L, M \rightarrow n', L, M - 1$. Teniendo en cuenta que la matriz de la magnitud L_+ posee solamente elementos con $n, L, M \rightarrow n, L, M - 1$, obtenemos:

$$f_{n'L'M}^{nLM} (L_+)^{n'L'M-1} - (L_+)^{nLM} f_{n'L'M-1}^{nL,M-1} = 0,$$

y dado que los elementos de matriz de la magnitud L_+ no dependen del índice n , encontramos:

$$f_{n'L'M}^{nLM} = f_{n'L,M-1}^{nL,M-1},$$

⁽¹⁾ Todos los resultados de este párrafo valen también para una partícula en un campo con simetría central (en general, siempre que se conserve el momento cinético total del sistema).

de donde se sigue que todos los $f_{n'L}^{nLM}$ con valores de M distintos (y con los restantes índices iguales) son iguales entre sí.

Así, pues, los elementos de matriz de la magnitud f distintos de cero serán:

$$f_{n'L}^{nLM} = f_{n'L}^{nL}, \quad (29.2)$$

donde $f_{n'L}^{nL}$ representa una cantidad que depende de los valores de los índices n , n' , L .

Si se aplica este resultado al propio hamiltoniano, obtenemos la independencia ya conocida de la energía de los estados estacionarios respecto de M , es decir, la degeneración de orden $2L+1$ de los niveles energéticos.

Sea ahora \mathbf{A} una magnitud física vectorial característica del sistema aislado. En una rotación del sistema de coordenadas (en particular, en la aplicación del operador de rotación infinitesimal, es decir, del operador del momento cinético) las componentes del vector se transformarán entre sí. Por consiguiente, y como resultado de la conmutación de los operadores \hat{L}_i con los operadores \hat{A}_i , deben obtenerse de nuevo componentes del mismo vector \hat{A}_i . Puede encontrarse qué componentes se obtienen precisamente observando que, en el caso particular en que \mathbf{A} es el vector posición de una partícula, deben obtenerse las fórmulas (26.3). Encontramos así las reglas de conmutación

$$\{\hat{L}_x, \hat{A}_x\} = 0, \quad \{\hat{L}_x, \hat{A}_y\} = i\hat{A}_z, \quad \{\hat{L}_x, \hat{A}_z\} = -i\hat{A}_y, \quad \dots \quad (29.3)$$

(las restantes se obtienen a partir de éstas por permutación circular de los índices x , y , z) o bien

$$\{\hat{L}_i, \hat{A}_k\} = ie_{ikl}\hat{A}_l. \quad (29.4)$$

Estas relaciones permiten obtener una serie de resultados relativos a la forma de las matrices de las componentes de un vector \mathbf{A} (M. BORN, W. HEISENBERG, P. JORDAN; 1926). Ante todo, es posible encontrar *reglas de selección* que determinan para qué transiciones los elementos de matriz pueden ser diferentes de cero. Sin embargo, no nos detendremos aquí en efectuar los correspondientes cálculos, bastante pesados, dado que más adelante veremos (§ 107) que estas reglas son, en realidad, consecuencia directa de propiedades generales de las transformaciones de las magnitudes vectoriales y se pueden obtener a partir de ellas, en esencia, sin cálculo ninguno. Con todo, daremos aquí estas reglas sin demostración.

Los elementos de matriz de todas las componentes de un vector pueden ser diferentes de cero tan sólo para aquellas transiciones en las que el momento cinético L varía como máximo en una unidad:

$$L \rightarrow L \quad \text{o} \quad L \pm 1. \quad (29.5)$$

Además, se cumple otra regla de selección que prohíbe las transiciones entre dos estados cualesquiera con $L = 0$; esta regla es consecuencia, evidentemente, de la completa simetría esférica de los estados con momento cinético nulo.

Las reglas de selección relativas a la proyección M del momento cinético son diferentes para las diferentes componentes del vector. Así, pueden ser diferentes de cero los elementos de matriz para las transiciones acompañadas de las siguientes variaciones del valor M :

$$\left. \begin{array}{ll} \text{para } A_+ = A_x + iA_y, & M \rightarrow M-1, \\ \text{para } A_- = A_x - iA_y, & M \rightarrow M+1, \\ \text{para } A_z, & M \rightarrow M. \end{array} \right\} \quad (29.6)$$

Además, es posible determinar de forma general la dependencia de los elementos de matriz de un vector respecto del número M . Estas importantes fórmulas, utilizadas con frecuencia, las damos aquí también sin demostración, puesto que también ellas resultan ser, en realidad, un caso particular de relaciones más generales (relativas a cualquier magnitud tensorial) que se obtendrán en el § 107.

Los elementos de matriz distintos de cero de la magnitud A_z se determinan por las fórmulas siguientes:

$$\left. \begin{array}{l} (A_z)_{n'L}^{nLM} = \frac{M}{\sqrt{[L(L+1)(2L+1)]}} A_{n'L}^{nL}, \\ (A_z)_{n',L-1,M}^{nLM} = \frac{L^2 - M^2}{\sqrt{L(2L-1)(2L+1)}} A_{n',L-1}^{nL}, \\ (A_z)_{n,L-1,M}^{nLM} = \frac{L^2 - M^2}{\sqrt{L(2L-1)(2L+1)}} A_{n,L-1}^{nL}. \end{array} \right\} \quad (29.7)$$

En ellas $A_{n'L}^{nL}$ son cantidades que no dependen de M ⁽¹⁾, y están ligadas entre sí por las relaciones de «hermiticidad»

$$A_{n'L}^{nL} = (A_{nL}^{n'L})^*, \quad (29.8)$$

(1) Estas cantidades se llaman a veces *elementos de matriz reducidos*. Que en las fórmulas (29.7), (29.9) aparezcan denominadores que dependen de L resulta de la notación general introducida en el § 107. La conveniencia de que aparezcan estos denominadores se manifiesta, en particular, en la forma simple que adopta la fórmula (29.12) para los elementos de matriz del producto escalar de dos vectores.

Observemos que para el propio vector \mathbf{L} los elementos de matriz reducidos son

$$L_L^L = \sqrt{[L(L+1)(2L+1)]}, \quad L_{L-1}^{L-1} = L_{L-1}^L = 0,$$

dado que la matriz L_z es diagonal respecto de L y los elementos diagonales son iguales a M . Estos mismos valores se obtienen también, naturalmente, comparando las fórmulas (29.9) y (27.12).

que se siguen inmediatamente del carácter hermítico del operador \hat{A}_z .

Mediante estas mismas cantidades $A_{n'L'}^{nL}$, se determinan los elementos de matriz de las magnitudes A_- y A_+ . Los elementos de matriz no nulos de A_- son iguales a

$$\left. \begin{aligned} (A_-)_{n'L'M}^{nL,M-1} &= \sqrt{\frac{(L-M+1)(L+M)}{L(L+1)(2L+1)}} A_{n'L}^{nL}, \\ (A_-)_{n'L-1,M}^{nL,M-1} &= \sqrt{\frac{(L-M+1)(L-M)}{L(2L-1)(2L+1)}} A_{n',L-1}^{nL}, \\ (A_-)_{n'LM}^{n,L-1,M-1} &= -\sqrt{\frac{(L+M-1)(L+M)}{L(2L-1)(2L+1)}} A_{n',L}^{n,L-1}. \end{aligned} \right\} \quad (29.9)$$

Los elementos de matriz de A_+ no exigen fórmulas especiales, ya que en virtud del carácter real de A_x y A_y tenemos (recordando (11.9)):

$$(A_+)_{n'L'M'}^{nLM} = [(A_-)_{n'LM}^{n'L'M'}]^*. \quad (29.10)$$

Es útil destacar una fórmula que expresa los elementos de matriz del escalar $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ (\mathbf{A} , \mathbf{B} , son dos magnitudes físicas vectoriales) en función de los coeficientes $A_{n'L'}^{nL}$, $B_{n'L'}^{nL}$ que aparecen en las fórmulas (29.7-9); en las aplicaciones hay que considerar a menudo productos de este tipo. El cálculo se efectúa de una manera cómoda expresando el operador $\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}}$ en la forma:

$$\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{B}} = \frac{1}{2}(\hat{A}_+ \hat{B}_- + \hat{A}_- \hat{B}_+) + \hat{A}_z \hat{B}_z. \quad (29.11)$$

Es evidente desde luego, que la matriz de $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$ (como la de todo escalar) es diagonal respecto de L y M . El cálculo con ayuda de las fórmulas (29.7-9) conduce al resultado

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})_{n'L'M}^{nLM} = \frac{1}{2L+1} \sum_{n'',L''} A_{n''L''}^{nL} B_{n'L''}^{n''L''}, \quad (29.12)$$

(L'' toma los valores L , $L \pm 1$).

PROBLEMAS

- Determinar los elementos de matriz (respecto de las funciones propias del momento cinético) del versor \mathbf{n} del vector posición de una partícula.

Solución. Los elementos de matriz de un vector polar relativo a una sola partícula son distintos de cero únicamente para las transiciones $l \rightarrow l \pm 1$ (véase § 30). Su dependencia con relación al número cuántico m se determina mediante las fórmulas generales (29.7-9), de modo que basta calcular el coeficiente $n_{l-1}^l = (n_l^{l-1})^*$ en dichas fórmulas). Para ello determinemos, por ejemplo, el elemento de matriz de $n_z = \cos \theta$:

$$\sqrt{\frac{l}{(2l-1)(2l+1)}} n_i^{l-1} = (\cos \theta)_{l0}^{l1-0} = \int_0^\pi \Theta_{l-1,0} * \cos \theta \cdot \Theta_{l0} \sin \theta d\theta,$$

con las funciones Θ_{l0} de (28.7) (la integral se calcula mediante la fórmula (107.15) con $l_1 = 1$, $l_2 = l - 1$). Como resultado se obtiene:

$$n_i^{l-1} = i\sqrt{l}.$$

2. Promediar el tensor $n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik}$ (donde \mathbf{n} es el versor del vector posición de una partícula) respecto de un estado con valor absoluto dado del vector \mathbf{l} , pero sin que se dé su dirección (es decir, para l_z indeterminado).

Solución. El valor medio buscado es un operador que puede expresarse en función sólo del operador \mathbf{l} . Supongámoslo de la forma

$$\bar{n_i n_k} - \frac{1}{3} \delta_{ik} = a[\hat{l}_i \hat{l}_k + \hat{l}_k \hat{l}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} l(l+1)];$$

esta es la forma más general de un tensor simétrico de segundo orden con traza nula que se puede construir a partir de las componentes de $\hat{\mathbf{l}}$. Para determinar la constante a multipliquemos la igualdad que precede a la izquierda por \hat{l}_i y a la derecha por \hat{l}_k (sumando respecto de i y k). Dado que el vector \mathbf{n} es perpendicular al vector $\hbar \mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, se tiene $n_i \hat{l}_i = 0$. El producto $\hat{l}_i \hat{l}_k \hat{l}_i \hat{l}_k = (\hat{\mathbf{l}}^2)^2$ lo substituiremos por el valor propio $l^2(l+1)^2$, y el producto $\hat{l}_i \hat{l}_k \hat{l}_i \hat{l}_k$ lo transformaremos mediante las relaciones de commutación (26.7) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \hat{l}_i \hat{l}_k \hat{l}_i \hat{l}_k &= \hat{l}_i \hat{l}_i \hat{l}_k \hat{l}_k - i e_{ikil} \hat{l}_i \hat{l}_k \\ &= (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \frac{1}{2} i e_{ikil} (\hat{l}_i \hat{l}_k - \hat{l}_k \hat{l}_i) \\ &= (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 + \frac{1}{2} e_{ikle} e_{km} \hat{l}_i \hat{l}_m \\ &= (\hat{\mathbf{l}}^2)^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 \\ &= l^2(l+1)^2 - l(l+1) \end{aligned}$$

(hemos utilizado la relación $e_{ikle} e_{mkj} = 2\delta_{im}$). Despues de una simple reducción obtenemos el resultado:

$$a = -1/(2l-1)(2l+3).$$

§ 30. Paridad de un estado

Además de la translación del sistema de coordenadas (utilizada en el § 15) y la rotación del mismo (utilizada en el § 26), existe todavía una transformación que deja invariante el hamiltoniano de un sistema aislado (¹). Es la llamada *transformación de inversión*, que consiste en cambiar simultáneamente el signo de todas las coordenadas. En mecánica clásica la invariancia de la función de HAMILTON respecto de la inversión no conduce a ninguna ley de conservación. En mecánica cuántica, en cambio, la situación es otra.

(¹) Lo mismo vale para un sistema que se encuentre en un campo central.

Representemos por \hat{I} el operador inversión; el resultado de aplicarlo a una función consiste en el cambio de signo de todas las coordenadas. La invariancia de \hat{H} respecto de la inversión significa que

$$\hat{H}\hat{I} - \hat{I}\hat{H} = 0. \quad (30.1)$$

El operador \hat{I} commuta también con los operadores del momento cinético:

$$\{\hat{I}, \hat{L}_x\} = \{\hat{I}, \hat{L}_y\} = \{\hat{I}, \hat{L}_z\} = 0, \quad \{\hat{I}, \hat{\mathbf{L}}^2\} = 0 \quad (30.2)$$

(en la inversión cambian de signo tanto las coordenadas como los operadores de derivación respecto de las mismas, con lo cual los operadores del momento cinético no varían).

Es fácil encontrar los valores propios I del operador inversión, determinados por la ecuación

$$\hat{I}\psi = I\psi.$$

Para ello observemos que la doble aplicación del operador \hat{I} conduce a la identidad, ya que todas las coordenadas recobran su signo inicial. Con otras palabras, tenemos $\hat{I}^2\psi = I^2\psi = \psi$, es decir $I^2 = 1$, de donde

$$I = \pm 1. \quad (30.3)$$

De esta manera las funciones propias del operador inversión o no cambian en modo alguno al aplicarles este operador, o cambian de signo. En el primer caso la función de onda (y el correspondiente estado) se llama *par*, y en el segundo, *impar*.

La igualdad (30.1) expresa, por consiguiente, la *ley de conservación de la paridad*: si el estado de un sistema aislado posee una determinada paridad (es decir, si es par o si es impar), esta paridad se conserva en el tiempo.

Las igualdades (30.2) significan físicamente que el sistema puede poseer valores determinados de L y M y a la vez una determinada paridad del estado. Además, cabe afirmar que todos los estados que difieren únicamente en el valor de M poseen la misma paridad. Esto se puede demostrar partiendo de la relación

$$\hat{L}_+\hat{I} - \hat{I}\hat{L}_+ = 0$$

exactamente de la misma manera como se obtuvo (29.2).

Al aplicar la inversión, las magnitudes escalares o no cambian (*escalares en sentido estricto*) o cambian de signo (en cuyo caso se las llama *pseudoscalares*)⁽¹⁾. Si la magnitud física f es un escalar en sentido estricto, su operador commutará con \hat{I} :

$$\hat{I}f - f\hat{I} = 0. \quad (30.4)$$

(1) Pseudoscalar lo es, por ejemplo, el producto escalar de un vector axil y un vector polar.

De aquí se sigue que si la matriz de I es diagonal, también lo será la matriz de f con relación al índice que indica la paridad del estado, es decir, sólo son diferentes de cero los elementos de matriz que corresponden a las transiciones $u \rightarrow u$, $g \rightarrow g$ (con los índices g y u designamos los estados pares e impares, respectivamente).

Para el operador de una magnitud pseudoescalar, en cambio, tenemos $\hat{I}f = -f\hat{I}$, o bien

$$\hat{I}f + f\hat{I} = 0; \quad (30.5)$$

\hat{I} anticonmuta con f . El elemento de matriz de esta igualdad para la transición $g \rightarrow g$ es

$$I_{gg}f_{gg} + f_{gg}I_{gg} = 0,$$

y dado que $I_{gg} = 1$, se tendrá $f_{gg} = 0$ (prescindimos de todos los índices salvo del índice que indica la paridad). Análogamente encontramos que también $f_{uu} = 0$. Resulta así que en la matriz de una magnitud pseudoescalar sólo pueden ser distintos de cero los elementos no diagonales respecto del índice de paridad (transiciones con cambio de paridad).

Para las magnitudes vectoriales se obtienen resultados análogos. Los operadores de un vector polar⁽¹⁾ anticonmutan con \hat{I} y sus matrices (en una representación en la que \hat{I} es diagonal) contienen solamente elementos para las transiciones con cambio de paridad. Los operadores de un vector axil, por el contrario, commutan con \hat{I} y sus matrices contienen solamente elementos para transiciones sin cambio de paridad.

Conviene indicar también otra manera de obtener estos resultados. Por ejemplo, el elemento de matriz de un escalar f para la transición entre estados de paridad diferente es la integral $f_{ug} = \int \psi_u^* \hat{f} \psi_g dq$, donde la función ψ_g es par, y la ψ_u , impar. Al cambiar de signo todas las coordenadas, el integrando cambia de signo si f es un escalar en sentido estricto; por otra parte, la integral extendida a todo el espacio no puede variar al cambiar la manera de designar las variables de integración. De aquí se sigue que $f_{ug} = -f_{ug}$, es decir, $f_{ug} \equiv 0$.

Determinemos la paridad del estado de una partícula con momento cinético I . La inversión ($x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$, $z \rightarrow -z$) equivale, en coordenadas esféricas, a la transformación

$$r \rightarrow r, \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \phi \rightarrow \pi + \phi. \quad (30.6)$$

La dependencia de la función de onda de la partícula con relación a los ángulos viene dada por la función propia del momento cinético Y_{lm} que, salvo una cons-

(1) Los vectores ordinarios, es decir, los vectores polares, cambian de signo en la inversión. En cambio, los vectores axiles (por ejemplo, el producto vectorial de dos vectores polares) no cambian en dicha transformación.

tante que no nos interesa aquí, es de la forma $P_l^m(\cos \theta)e^{im\phi}$. Al cambiar ϕ en $\phi + \pi$, el factor $e^{im\phi}$ queda multiplicado por $(-1)^m$, y al cambiar θ en $\pi - \theta$, $P_l^m(\cos \theta)$ se transforma en $P_l^m(-\cos \theta) = (-1)^{l-m}P_l^m(\cos \theta)$. Así, pues, dicha función queda multiplicada por el número $(-1)^l$ (que no depende de m , de acuerdo con lo dicho antes), es decir, la paridad del estado con valor dado l es

$$I = (-1)^l. \quad (30.7)$$

Vemos así que todos los estados con l par son pares y los de l impar son impares.

Una magnitud física vectorial asociada a una partícula individual puede tener elementos de matriz tan sólo para transiciones del tipo $l \rightarrow l, l \pm 1$ (§ 29). Teniendo esto presente y comparando la fórmula (30.7) con lo antes dicho respecto del cambio de paridad en los elementos de matriz de los vectores, llegamos a la conclusión de que los elementos de matriz de un vector polar son distintos de cero tan sólo para las transiciones con $l \rightarrow l \pm 1$, mientras que para un vector axil lo son únicamente para las transiciones $l \rightarrow l$.

§ 31. Suma de momentos

Consideremos un sistema constituido por dos partes débilmente acopladas entre sí. Si se prescinde por completo de la interacción, para cada una de ellas vale la ley de conservación del momento cinético, y el momento cinético total \mathbf{L} del sistema se puede considerar como suma de los momentos \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 de sus partes. En la aproximación siguiente, al tener en cuenta la débil interacción, las leyes de conservación de \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 no se cumplen ya rigurosamente, pero los números L_1, L_2 que determinan sus cuadrados siguen siendo «buenos» números cuánticos, adecuados para una descripción aproximada del estado del sistema. Gráficamente, esto es, considerando los momentos cinéticos clásicamente, cabe decir que en esta aproximación \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 giran en torno de la dirección de \mathbf{L} conservando invariable su módulo.

Ligado con la consideración de tales sistemas se plantea el problema de la *ley de composición de los momentos cinéticos*. ¿Cuáles son los valores posibles de L para valores dados de L_1 y L_2 ? En lo que concierne a la ley de composición de las componentes del momento cinético, esta ley es evidente: del hecho de ser

$$\hat{L}_z = \hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z},$$

se sigue $M = M_1 + M_2$. Para los operadores de los cuadrados de los momentos cinéticos, en cambio, no existe una relación tan simple, y para deducir su ley de composición razonaremos de la siguiente manera.

Si se elige como sistema completo de magnitudes físicas el formado por las mag-

nitudes $L_1^2, L_2^2, L_{1z}, L_{2z}$ (1), cada estado vendrá determinado por los valores de los números L_1, L_2, M_1, M_2 . Para valores dados de L_1 y L_2 , los números M_1 y M_2 toman, respectivamente, $2L_1+1$ y $2L_2+1$ valores, de forma que en total se tienen $(2L_1+1) \cdot (2L_2+1)$ estados diferentes con los mismos valores L_1, L_2 . Las funciones de onda de los estados en esta representación las designaremos por $\phi_{L_1 L_2 M_1 M_2}$.

En vez de las cuatro magnitudes indicadas es posible elegir como sistema completo las cuatro magnitudes L_1^2, L_2^2, L^2, L_z . Cada estado se caracterizará entonces por los valores de los números L_1, L_2, L, M (las correspondientes funciones de onda las designaremos por $\psi_{L_1 L_2 L M}$). Para valores dados de L_1 y L_2 deben existir, claro está, al igual que antes $(2L_1+1) \cdot (2L_2+1)$ estados diferentes, es decir, para valores dados de L_1, L_2 , el par de números L, M puede tomar $(2L_1+1) \cdot (2L_2+1)$ pares de valores. Estos valores se pueden determinar mediante las siguientes consideraciones.

A cada valor L corresponden $2L+1$ diferentes valores posibles M desde $-L$ a $+L$. El valor mayor posible de M en los estados ϕ (para L_1 y L_2 dados) es $M = L_1 + L_2$, que se obtiene para $M_1 = L_1, M_2 = L_2$. Por ello, también el valor máximo de M en los estados ψ , y por consiguiente, también el valor máximo de L , es $L_1 + L_2$. Además, se tienen dos estados ϕ con $M = L_1 + L_2 - 1$, el que corresponde a $M_1 = L_1, M_2 = L_2 - 1$ y el que corresponde a $M_1 = L_1 - 1, M_2 = L_2$. En consecuencia, deben existir también dos estados ψ con estos valores de M ; uno de ellos es el estado con $L = L_1 + L_2$ (y $M = L - 1$), y el otro, evidentemente, con $L = L_1 + L_2 - 1$ (y $M = L$). Para el valor $M = L_1 + L_2 - 2$ existen tres estados ψ distintos — con los siguientes pares de valores (M_1, M_2) : $(L_1, L_2 - 2), (L_1 - 1, L_2 - 1), (L_1 - 2, L_2)$. Esto significa que junto a los valores $L = L_1 + L_2, L = L_1 + L_2 - 1$, es también posible el valor $L = L_1 + L_2 - 2$.

Este razonamiento se puede repetir exactamente de la misma forma mientras al disminuir en 1 el valor de M aumente en 1 el número de estados con valor dado M . Es fácil ver que ello ocurrirá hasta que M alcance el valor $|L_1 - L_2|$. Si se sigue disminuyendo el valor de M , el número de estados deja de crecer, manteniéndose igual a $2L_2+1$ (si $L_2 \leq L_1$). Esto significa, que $|L_1 - L_2|$ es el menor valor posible de L .

Llegamos así al resultado de que, para valores dados de L_1 y L_2 , el número L puede tomar los valores

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, |L_1 - L_2|; \quad (31.1)$$

es decir, en total $2L_2+1$ valores diferentes (suponiendo que $L_2 \leq L_1$). Es fácil com-

(1) Y todo un conjunto de otras magnitudes que, con las cuatro indicadas, formen un sistema completo. Estas magnitudes complementarias no representan papel alguno en las consideraciones que siguen, y para simplificar las expresiones no hablaremos de ellas, conviniendo en llamar sistema completo el de las cuatro magnitudes indicadas.

probar que efectivamente se obtienen $(2L_1+1)(2L_2+1)$ pares distintos de valores de los números M, L . En relación con esto importa hacer notar que (si se prescinde de los $2L+1$ valores distintos de M para un L dado) a cada uno de los valores posibles de L (31.1) corresponde solamente un estado.

Este resultado se puede representar gráficamente mediante el llamado *modelo vectorial*. Si se introducen dos vectores $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ de longitudes L_1 y L_2 , los valores de L se representan como longitudes de valor entero de los vectores \mathbf{L} que se obtienen como resultado de la suma vectorial de \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 ; el valor máximo de L , (L_1+L_2) , se obtiene cuando \mathbf{L}_1 y \mathbf{L}_2 son paralelos, y el menor, $|L_1 - L_2|$, cuando dichos vectores son antiparalelos.

La regla de composición de los momentos cinéticos que acabamos de obtener ofrece la posibilidad, claro está, de componer un número arbitrario de momentos cinéticos (mayor que 2) mediante aplicación reiterada de la misma.

En los estados con valores determinados de los momentos cinéticos L_1, L_2 y del momento cinético total L , poseen también valores determinados los productos escalares $\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1, \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_2$. Es fácil encontrar estos valores. Para calcular $\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2$ escribamos $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2$ o bien, elevando al cuadrado y pasando términos de un miembro a otro:

$$2\hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{L}}_2 = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{L}}_1^2 - \hat{\mathbf{L}}_2^2.$$

Substituyendo los operadores que aparecen en el segundo miembro de la igualdad por sus valores propios, obtenemos el valor propio del operador que figura en el primer miembro de la misma:

$$\mathbf{L}_1 \cdot \mathbf{L}_2 = \frac{1}{2}\{L(L+1) - L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \quad (31.2)$$

De manera análoga se encuentra:

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{L}_1 = \frac{1}{2}\{L(L+1) + L_1(L_1+1) - L_2(L_2+1)\}. \quad (31.3)$$

Consideremos ahora la regla de *composición de paridades*. Conforme sabemos, la función de onda Ψ del sistema constituido por dos partes independientes es igual al producto de las funciones de onda Ψ_1 y Ψ_2 de estas partes. Es claro, por consiguiente, que si estas dos últimas poseen la misma paridad (es decir, si ambas cambian, o ambas no cambian, de signo al cambiar de signo todas las coordenadas), la función de onda de todo el sistema será par. Recíprocamente, si Ψ_1 y Ψ_2 poseen paridad diferente, la función Ψ será impar.

Esta regla, claro está, se generaliza inmediatamente al caso de un sistema constituido por un número arbitrario n de partes independientes. Si éstas se encuentran en estados de paridades determinadas, definidas por los correspondientes valores propios $I_i = \pm 1$ del operador \hat{I}_i , la paridad I del estado de todo el sistema viene

definida por el producto

$$I = I_1 I_2 \dots I_n. \quad (31.4)$$

En particular, si se trata de un sistema de partículas que se encuentran en un campo central (pero pudiéndose considerar débil la interacción de las partículas entre sí), se tendrá $I_i = (-1)^{l_i}$, donde l_i es el momento cinético de la i -ésima partícula (véase (30.7)), de forma que la paridad del estado del sistema total viene dada por

$$I = (-1)^{l_1 + l_2 + \dots + l_n}. \quad (31.5)$$

Hay que subrayar que el exponente representa aquí la suma algebraica de los momentos cinéticos l_i que, en general, difiere de su « suma vectorial », es decir, del momento cinético L del sistema.

Si un sistema aislado se desintegra en partes (bajo la acción de las fuerzas internas), deben conservarse su momento cinético total y su paridad. Esta circunstancia puede hacer imposible la desintegración de un sistema, incluso cuando ésta es posible desde el punto de vista energético.

Consideremos, por ejemplo, un átomo que se encuentra en un estado par de momento cinético $L = 0$ y que energéticamente se podría desintegrar en un electrón libre y un ion en un estado impar con igual momento cinético $L = 0$. Es fácil ver que esta desintegración de hecho no puede tener lugar (como suele decirse, dicha desintegración está *prohibida*). En efecto, en virtud de la ley de conservación del momento cinético, el electrón libre debería poseer también momento cinético igual a cero y encontrarse por ello en un estado par ($I = (-1)^0 = +1$); pero en este caso el estado del sistema ion+electrón libre sería impar, mientras que el estado inicial del átomo era par.

CAPÍTULO V

MOVIMIENTO EN UN CAMPO CENTRAL

§ 32. Movimiento en un campo central

El problema del movimiento de dos partículas en interacción mutua se puede reducir en mecánica cuántica al problema de una sola partícula, de manera análoga a como se puede hacer en la mecánica clásica. El hamiltoniano de dos partículas (de masas m_1, m_2) cuya energía de interacción viene dada por la ley $U(r)$ (r es la distancia entre las partículas), es de la forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + U(r), \quad (32.1)$$

donde Δ_1, Δ_2 son los operadores de Laplace relativos a las coordenadas de las partículas. Introduzcamos en vez de los vectores posición de las partículas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 nuevas variables \mathbf{R} y \mathbf{r} :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad \mathbf{R} = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/(m_1 + m_2); \quad (32.2)$$

\mathbf{r} es el vector de posición relativa de las partículas y \mathbf{R} el vector posición de su centro de masas. Un cálculo simple conduce al resultado

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)}\Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r), \quad (32.3)$$

(Δ_R y Δ son los operadores de Laplace correspondientes a los vectores \mathbf{R} y \mathbf{r} , respectivamente; $m_1 + m_2$ es la masa total del sistema, $m = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ es la llamada masa reducida). Así, pues, el hamiltoniano se descompone en la suma de dos partes independientes. En consecuencia, cabe buscar $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en forma de producto $\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$, donde la función $\phi(\mathbf{R})$ describe el movimiento del centro de masas (como movimiento libre de una partícula de masa $m_1 + m_2$), y $\psi(\mathbf{r})$ describe el movimiento relativo de las partículas (como movimiento de una partícula de masa m en un campo central $U = U(r)$).

La ecuación de Schrödinger para el movimiento de una partícula en un campo central es de la forma

$$\Delta\psi + (2m/\hbar^2)[E - U(r)]\psi = 0. \quad (32.4)$$

Utilizando la conocida expresión del operador de Laplace en coordenadas esféricas, escribiremos esta ecuación en la forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)]\psi = 0. \quad (32.5)$$

Si se introduce aquí el operador \hat{l}^2 (26.12) del cuadrado del momento cinético, obtenemos ⁽¹⁾:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{r^2} \psi \right] + U(r)\psi = E\psi. \quad (32.6)$$

En el movimiento en un campo central, el momento cinético se conserva. Consideremos los estados estacionarios en los que \hat{l}^2 y l_z tienen valores determinados. Con otras palabras, determinemos las funciones propias comunes a los operadores \hat{H} , \hat{l}^2 y \hat{l}_z .

La condición de que ψ sea función propia de los operadores \hat{l}^2 y l_z determina su dependencia angular. De acuerdo con ello, buscaremos la solución de la ecuación (32.6) en la forma:

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (32.7)$$

donde las funciones $Y_{lm}(\theta, \phi)$ se definen mediante las fórmulas del § 28.

Dado que $\hat{l}^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$, para la «función radial» $R(r)$ obtenemos la ecuación

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(r)] R = 0. \quad (32.8)$$

Observemos que esta ecuación no contiene el valor $l_z = m$, lo que corresponde a la degeneración de orden $2l+1$ del nivel ya conocida.

⁽¹⁾ Si se introduce el operador de la componente radial p_r del impulso en la forma:

$$\hat{p}_r \psi = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\psi) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi,$$

el hamiltoniano se escribe:

$$\hat{H} = (1/2m)(\hat{p}_r^2 + \hbar^2 \hat{l}^2 / r^2) + U(r),$$

que coincide formalmente con la función de Hamilton clásica en coordenadas esféricas.

Pasemos ahora a investigar la componente radial de las funciones de onda. La substitución

$$R(r) = \chi(r)/r \quad (32.9)$$

reduce la ecuación (32.8) a la forma:

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - U) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi = 0. \quad (32.10)$$

Si la energía potencial $U(r)$ es finita para todo valor de r , también la función de onda deberá ser finita en todo el espacio, incluido el origen de coordenadas, y, por consiguiente, también su parte radial $R(r)$. De aquí se sigue que $\chi(r)$ debe anularse para $r = 0$:

$$\chi(0) = 0. \quad (32.11)$$

En realidad, esta condición subsiste también (véase § 35) para un campo que tiende a infinito para $r \rightarrow 0$.

La condición de normalización para la función radial $R(r)$ viene dada por la integral $\int_0^\infty |R|^2 r^2 dr$ y, por consiguiente, para la función $\chi(r)$, por la integral $\int_0^\infty |\chi|^2 dr$.

La ecuación (32.10) coincide formalmente con la ecuación de SCHRÖDINGER para el movimiento unidimensional en un campo con energía potencial

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (32.12)$$

igual a la suma de la energía $U(r)$ y un término

$$\hbar^2 l(l+1)/2mr^2 = \hbar^2 l^2/2mr^2,$$

que se puede llamar *energía centrífuga*. De esta manera, el problema que plantea el movimiento en un campo central se reduce a un problema de movimiento unidimensional en un intervalo limitado por uno de sus extremos (la condición de contorno para $r = 0$).

En el caso del movimiento unidimensional en un intervalo limitado por un extremo, los niveles de energía no son degenerados (§ 21). Por lo tanto, podemos decir que si se da el valor de la energía, la solución de la ecuación (32.10), es decir, la parte radial de la función de onda, queda completamente determinada. Teniendo también en cuenta que la parte angular de la función de onda está completamente definida por los valores l y m , llegamos a la conclusión de que en el movimiento en un campo central la función de onda viene únicamente determinada por los valores E , l , n . Con otras palabras, la energía, el cuadrado del momento cinético y la componente-

del mismo constituyen un sistema completo de magnitudes físicas para ese tipo de movimiento.

La reducción del problema del movimiento en un campo central a un problema en una dimensión permite aplicar el teorema de oscilación (véase § 21). Ordenemos los valores propios de la energía (del espectro discreto) para un valor dado de l en orden creciente, numerándolos mediante números ordinales n_r de forma que al nivel más bajo le corresponda el número $n_r = 0$. En estas condiciones, n_r determina el número de nodos de la parte radial de la función de onda para valores finitos de r (sin contar el punto $r = 0$). El número n_r se llama *número cuántico radial*. En el movimiento en un campo central, el número l se llama a veces *número cuántico acimutal*, y m , *número cuántico magnético*.

Para designar los estados con diferentes valores del momento cinético l de una partícula se adopta en general el siguiente simbolismo: los estados se representan mediante letras del alfabeto latino de acuerdo con la correspondencia:

$$\begin{aligned} l &= 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \dots \\ s \ p \ d \ f \ g \ h \ i \ k &\dots \end{aligned}$$

El estado normal para el movimiento de una partícula en un campo central es siempre un estado- s ; en efecto, para $l \neq 0$ la parte angular de la función de onda posee siempre nodos, mientras que la función de onda del estado normal no puede poseerlos en modo alguno. Cabe también afirmar que el menor valor propio de la energía para un valor de l dado crece al aumentar l . Ello se sigue de que la existencia de un momento cinético va ligada con la adición al hamiltoniano de un término esencialmente positivo $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$, que crece al aumentar l .

Determinemos la forma de la función radial cerca del origen de coordenadas. Supondremos que

$$\lim_{r \rightarrow 0} U(r)r^2 = 0.$$

Escribamos $R(r)$ como serie de potencias crecientes de r , conservando para valores pequeños de r únicamente el primer término del desarrollo; con otras palabras, representemos $R(r)$ en la forma $R = \text{const.} \times r^5$. Substituyendo esta expresión en la ecuación

$$d(r^2 dR/dr)/dr - l(l+1)R = 0,$$

que se obtiene a partir de (32.8) multiplicando esta última por r^2 y pasando al límite para $r \rightarrow 0$, se encuentra

$$s(s+1) = l(l+1).$$

De aquí se sigue

$$s = l \quad \text{o} \quad s = -(l+1).$$

La solución con $s = -(l+1)$ no satisface las condiciones necesarias, ya que tiende a infinito en $r = 0$ (recordemos que $l \geq 0$). Queda así la solución con $s = l$, es decir, cerca del origen de coordenadas las funciones de onda de los estados con valor dado de l son proporcionales a r^l :

$$R_l \cong \text{constante} \times r^l. \quad (32.13)$$

La probabilidad de que la partícula se encuentre a una distancia del centro comprendida entre r y $r + dr$ viene dada por $r^2|R|^2$ y es así proporcional a $r^{2(l+1)}$. Vemos, pues, que dicha probabilidad tiende a cero en el origen de coordenadas tanto más rápidamente cuanto mayor es el valor l .

§ 33. Movimiento libre (coordenadas esféricas)

La función de onda de una partícula que se mueve libremente

$$\psi_{\mathbf{p}} = \text{constante} \times e^{it/\hbar p \cdot \mathbf{r}}$$

describe un estado estacionario en el que la partícula posee un impulso determinado \mathbf{p} (y una energía $E = p^2/2m$). Consideremos ahora los estados estacionarios de una partícula libre en los que ésta posee no sólo un valor determinado de la energía, sino también valores determinados del módulo y de la proyección del momento cinético. En vez de la energía convendrá introducir el *número de onda*

$$k = p/\hbar = \sqrt{(2mE)/\hbar}. \quad (33.1)$$

La función de onda del estado con momento cinético l y su proyección m tiene la forma:

$$\psi_{klm} = R_{kl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (33.2)$$

donde la función radial se determina mediante la ecuación

$$R_{kl}'' + \frac{2}{r} R_{kl}' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{kl} = 0 \quad (33.3)$$

(la ecuación (32.8) con $U(r) \equiv 0$). Las funciones de onda ψ_{klm} satisfacen las condiciones de normalización y de ortogonalidad dos a dos:

$$\int \psi_{k'l'm'}^* \psi_{klm} dV = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta(k' - k).$$

La ortogonalidad mutua para diferentes l , l' y m , m' queda garantizada por las funciones angulares. Las funciones radiales, en cambio, deben normalizarse por la condición

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{k'l} R_{kl} dr = \delta(k' - k). \quad (33.4)$$

Si se normalizan las funciones de onda no «en la escala k », sino «en la escala de energía», es decir, mediante la condición

$$\int_0^{\infty} r^2 R_{E'l} R_{El} dr = \delta(E' - E),$$

según la fórmula general (5.14) tendremos:

$$R_{El} = R_{kl} \sqrt{(dk/dE)} = (1/\hbar) \sqrt{(m/k)} R_{kl}. \quad (33.5)$$

Para $l = 0$ la ecuación (33.3) se puede escribir:

$$\frac{d^2(rR_{k0})}{dr^2} + k^2 r R_{k0} = 0;$$

su solución, finita para $r = 0$ y normalizada por la condición (33.4) (cf. (21.9)), es:

$$R_{k0} = \sqrt{\frac{2 \operatorname{sen} kr}{\pi r}}. \quad (33.6)$$

Para resolver la ecuación (33.3) con $l \neq 0$, haremos la sustitución:

$$R_{kl} = r^l \chi_{kl}. \quad (33.7)$$

Para χ_{kl} se tendrá la ecuación

$$\chi_{kl}'' + 2(l+1)\chi_{kl}'/r + k^2 \chi_{kl} = 0.$$

Si se deriva esta ecuación respecto de r , se obtiene:

$$\chi_{kl}''' + \frac{2(l+1)}{r} \chi_{kl}'' + \left[k^2 - \frac{2(l+1)}{r^2} \right] \chi_{kl}' = 0.$$

Mediante la sustitución $\chi_{kl}' = r \chi_{k,l+1}$, esta ecuación toma la forma:

$$\chi_{k,l+1}'' + \frac{2(l+2)}{r} \chi_{k,l+1}' + k^2 \chi_{k,l+1} = 0,$$

que coincide exactamente con la que debe satisfacer la función $\chi_{k,l+1}$. De este modo las sucesivas funciones χ_{kl} están ligadas entre sí por la relación

$$\chi_{k,l+1} = \chi_{kl}'/r, \quad (33.8)$$

y por consiguiente

$$\chi_{kl} = \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \chi_{k0},$$

donde $\chi_{k0} = R_{k0}$ se define por la fórmula (33.6) (esta expresión puede todavía multiplicarse, claro está, por una constante arbitraria).

Así, pues, para las funciones radiales del movimiento libre de una partícula obtenemos en definitiva la siguiente expresión:

$$R_{kl} = (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin kr}{r} \quad (33.9)$$

(el factor k^{-l} se introduce por razones de normalización — cf. más adelante; el factor $(-1)^l$ se introduce por comodidad ⁽¹⁾).

Para obtener una expresión asintótica de la función radial (33.9) a grandes distancias, observemos que el término que menos rápidamente decrece para $r \rightarrow \infty$ se obtiene derivando l veces la expresión $\sin kr$:

$$R_{kl} \approx (-1)^l \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{k^l r} \frac{d^l}{dr^l} \sin kr.$$

Dado que

$$-\frac{d}{dr} \sin kr = k \sin(kr - \frac{1}{2}\pi), \dots, \left(-\frac{d}{dr} \right)^l \sin kr = k^l \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi),$$

⁽¹⁾ Las funciones R_{kl} se pueden expresar mediante funciones de Bessel de orden semientero en la forma:

$$R_{kl} = \sqrt{(k/r)} J_{l+1/2}(kr). \quad (33.9a)$$

He aquí algunas de las primeras funciones R_{kl} :

$$R_{k0} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin kr}{kr},$$

$$R_{k1} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\frac{\sin kr}{(kr)^2} - \frac{\cos kr}{kr} \right],$$

$$R_{k2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\left(\frac{3}{(kr)^3} - \frac{1}{kr} \right) \sin kr - \frac{3 \cos kr}{(kr)^2} \right].$$

obtenemos la siguiente expresión asintótica:

$$R_{kl} \approx \sqrt{\frac{2 \operatorname{sen}(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{\pi r}}. \quad (33.10)$$

La normalización de las funciones R_{kl} se puede efectuar mediante sus expresiones asintóticas conforme se explicó en el § 21. Comparando la fórmula asintótica (33.10) con la función normalizada R_{k0} (33.6), vemos que las funciones R_{kl} , con los coeficientes elegidos en (33.9), están efectivamente normalizadas como deben.

Cerca del origen de coordenadas (r pequeño) tenemos, conservando solamente el término con la más baja potencia de r :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\operatorname{sen} kr}{r} &= \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{k^{2n+1} r^{2n}}{(2n+1)!} \\ &\cong (-1)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{k^{2l+1} r^{2l}}{(2l+1)!} \\ &= (-1)^l k^{2l+1} \frac{2 \cdot 4 \dots 2l}{(2l+1)!} \\ &= (-1)^l k^{2l+1} / 1 \cdot 3 \dots (2l+1). \end{aligned}$$

Por consiguiente, cerca del origen las funciones R_{kl} son de la forma ⁽¹⁾:

$$R_{kl} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{k^{l+1}}{(2l+1)!!} r^l, \quad (33.11)$$

de acuerdo con el resultado general (32.13).

En algunos problemas es necesario considerar funciones de onda que no satisfacen las condiciones ordinarias de finitud, sino que corresponden a un flujo de partículas que parten del origen de coordenadas. La función de onda que describe este flujo de partículas con momento cinético $l = 0$ se obtiene si en vez de la « onda esférica estacionaria » (33.6) se toma la solución en forma de « onda esférica divergente »:

$$R_{k0}^+ = A e^{ikr} / r. \quad (33.12)$$

En el origen de coordenadas esta función tiende a infinito.

⁽¹⁾ El símbolo $!!$ representa el producto de todos los números naturales de igual paridad hasta el número dado inclusive.

Análogamente, un flujo de partículas que se dirigen hacia el centro del campo (con momento cinético $l = 0$), se representa mediante una función de onda cuya forma es la de una « onda esférica convergente »:

$$R_{k0}^- = Ae^{-ikr}/r. \quad (33.13)$$

En el caso general de un momento cinético $l \neq 0$ obtenemos la solución de la ecuación (33.3) en la forma ⁽¹⁾:

$$R_{kl}^\pm = (-1)^l A \frac{r^l}{k^l} \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{e^{\pm ikr}}{r}. \quad (33.14)$$

Una expresión asintótica para esta función es

$$R_{kl}^\pm \approx Ae^{\pm i(kr-l\pi/2)}/r. \quad (33.15)$$

En cambio, cerca del origen de coordenadas toma la forma:

$$R_{kl}^\pm \approx A \frac{(2l-1)!!}{k^l} r^{l-1}. \quad (33.16)$$

Normalicemos estas funciones de modo que correspondan a la emisión (o a la absorción) de una partícula por unidad de tiempo. Observemos para ello que, a grandes distancias, cada porción pequeña de la onda esférica puede considerarse como plana y que la densidad de flujo de probabilidad en aquélla es igual a $i = v\psi\psi^*$, donde $v = k\hbar/m$ es la velocidad de la partícula. La normalización se determina mediante la condición $\oint i \, d\Omega = 1$, donde la integración se extiende a una superficie esférica de radio r grande, es decir, $\int ir^2 \, d\Omega = 1$, donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido. Conservando la condición de normalización de las funciones angulares como antes, debemos igualar, por consiguiente, el coeficiente A de la función radial a

$$A = 1/\sqrt{v} = \sqrt{(m/k\hbar)}. \quad (33.17)$$

Una expresión asintótica análoga a la (33.10) vale no solamente para la parte radial de la función de onda del movimiento libre, sino también para el movimiento (con energía positiva) en un campo cualquiera que disminuye con rapidez suficiente al crecer la distancia ⁽²⁾. A grandes distancias, es posible prescindir en la ecua-

⁽¹⁾ Estas funciones se pueden expresar mediante la función de Hankel

$$R_{kl}^\pm = \pm iA \sqrt{(k\pi/2r)} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1,2)}(kr), \quad (33.14a)$$

(de especie 1 ó 2, según el signo sea + o -). El desarrollo asintótico de las funciones R_{kl} para grandes valores de r es:

$$R_{kl}^\pm = A \frac{e^{\pm i(kr-l\pi/2)}}{r} \left[1 \mp \frac{l(l+1)}{1! 2ikr} + \frac{(l-1)l(l+1)(l+2)}{2!(2ikr)^2} \mp \dots \right].$$

⁽²⁾ Como se demostrará en el § 123, el campo debe disminuir más rápidamente que $1/r$.

ción de Schrödinger tanto del campo como de la energía centrífuga, con lo que queda la ecuación aproximada

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(rR_{kl})}{dr^2} + k^2 R_{kl} = 0.$$

Su solución general es

$$R_{kl} \approx \sqrt{\frac{2 \operatorname{sen}(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}{\pi r}}, \quad (33.18)$$

donde δ_l es una constante (el *corrimiento de fase*), y el factor común se ha elegido de acuerdo con la normalización de la función de onda «en la escala k »⁽¹⁾. La constante de fase δ_l se determina mediante la condición de contorno (finitud de R_{kl} para $r \rightarrow 0$) para lo que hay que resolver la ecuación de SCHRÖDINGER exacta, y no se puede calcular de forma general. Los corrimientos de fase δ_l son, claro está, funciones tanto de l como de k y constituyen una importante característica de las funciones de onda del espectro continuo.

PROBLEMAS

1. Determinar los niveles de energía para el movimiento de una partícula con momento cinético $l = 0$ en un pozo de potencial central:

$$U(r) = -U_0 \text{ por } r < a, \quad U(r) = 0 \text{ por } r > a.$$

Solución. Para $l = 0$ las funciones de onda dependen sólo de r . Dentro del pozo la ecuación de SCHRÖDINGER es de la forma:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\psi) + k^2\psi = 0, \quad k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{[2m(U_0 - |E|)]}.$$

La solución finita para $r = 0$ será

$$\psi = A \frac{\operatorname{sen} kr}{r}.$$

Para $r > a$ tenemos la ecuación

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\psi) - \kappa^2\psi = 0, \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{(2m|E|)}.$$

La solución que tiende a cero en el infinito será:

⁽¹⁾ El término $-l\pi/2$ en el argumento del seno se ha introducido a fin de que cuando no existe campo sea $\delta_l = 0$. Dado que el signo de la función de onda carece de importancia, las fases δ_l se determinan salvo un múltiplo $n\pi$ (y no $2n\pi$); por ello sus valores se pueden siempre limitar al intervalo comprendido entre 0 y π .

$$\psi = A'e^{-\kappa r}/r.$$

La condición de continuidad de la derivada logarítmica de $r\psi$ en $r = a$ nos da

$$k \operatorname{ctg} ka = -\kappa = -\sqrt{[(2mU_0/\hbar^2) - k^2]}, \quad (1)$$

o bien

$$\operatorname{sen} ka = \pm \sqrt{(\hbar^2/2ma^2U_0)ka}. \quad (2)$$

Esta ecuación determina en forma implícita los niveles de energía buscados (deben tomarse aquellas raíces de la ecuación para las que $\operatorname{ctg} ka < 0$, conforme se deduce de (1)). El primero de estos niveles (el nivel con $l = 0$) es a la vez el más bajo de todos los niveles energéticos, es decir, corresponde al estado normal de la partícula.

Para una profundidad U_0 demasiado pequeña del pozo de potencial, no existe ningún nivel de energía negativo, la partícula no puede ser «retenida» por el pozo. Esto se ve fácilmente teniendo en cuenta la ecuación (2) y con ayuda de la siguiente construcción gráfica. Las raíces de una ecuación de la forma $\pm \operatorname{sen} x = \alpha x$ se representan por los puntos de intersección de la recta $y = \alpha x$ con la curva $y = \pm \operatorname{sen} x$, debiéndose considerar solamente aquellos puntos de intersección en los que $\operatorname{ctg} x < 0$; los correspondientes arcos de las curvas $y = \pm \operatorname{sen} x$ se representan en la fig. 9 mediante líneas de trazo continuo. Vemos que para valores demasiado grandes de α (demasiado pequeños de U_0) no existen tales puntos de intersección. El primero de ellos aparece cuando la recta $y = \alpha x$ toma la posición Oa , es decir, para $\alpha = 2/\pi$ y se encuentra para $x = \pi/2$. Haciendo $\alpha = \hbar/\sqrt{(2ma^2U_0)}$, $x = ka$, obtenemos a partir de aquí y para la mínima profundidad del pozo tal que aparezca el primer nivel negativo, la expresión

$$U_{0,\min} = \pi^2 \hbar^2 / 8ma^2. \quad (3)$$

Esta cantidad es tanto mayor cuanto menor es el radio del pozo a . La posición del primer nivel E_1 en el momento en que aparece se determina a partir de $ka = \pi/2$ y es igual a $E_1 = 0$, como era natural esperar. A medida que aumenta la profundidad del pozo, baja también el nivel normal E_1 .

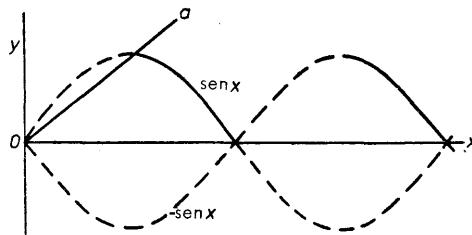


FIG. 9

2. Determinar el orden de los niveles energéticos con diferentes valores del momento cinético l en un pozo de potencial muy profundo ($U_0 \gg \hbar^2/m a^2$) (W. ELSASSER, 1933).

Solución. La condición en la frontera del pozo exige que para $U_0 \rightarrow \infty$ la función ψ tienda a cero (véase § 22). Escribiendo la función de onda radial dentro del pozo en la forma (33.9a), obtenemos la ecuación

$$J_{l+1/2}(ka) = 0,$$

cuyas raíces determinan la posición de los niveles a partir del fondo del pozo ($U_0 - |E| = \hbar^2 k^2 / 2m$) para diferentes valores de l . El orden en que se colocan, partiendo del estado fundamental, resulta ser el siguiente:

$$1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 1h, 3s, 2f, \dots .$$

El número delante de la letra ordena de manera creciente la sucesión de niveles con igual valor de l ⁽¹⁾.

3. Determinar el orden en que aparecen los niveles con diferentes valores de l a medida que crece la profundidad del pozo U_0 .

Solución. En el momento en que aparece por primera vez, el nuevo nivel posee la energía $E = 0$. La correspondiente función de onda en la región fuera del pozo y que tiende a cero para $r \rightarrow \infty$ es $R_l = \text{const} \times r^{-(l+1)}$ (solución de la ecuación (33.3) con $k = 0$). De la continuidad de R_l y R'_l en el límite del pozo se sigue, en particular, la continuidad de la derivada $(r^{l+1}R_l)'$, de donde se deduce, en el presente caso, para la función de onda dentro del pozo la siguiente condición:

$$(r^{l+1}R_l)' = 0 \quad \text{para} \quad r = a.$$

Esta ecuación es equivalente⁽²⁾ a la condición de que se anule la función R_{l-1} y, teniendo en cuenta (33.9a), obtenemos la ecuación

$$J_{l-1/2}(a\sqrt{(2mU_0)/\hbar}) = 0;$$

para $l = 0$ hay que substituir la función $J_{l-\frac{1}{2}}$ por la función cos. De aquí resulta el siguiente orden de aparición de nuevos niveles al crecer U_0 :

$$1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, 1g, 2d, 3s, 1h, 2f, \dots .$$

Obsérvese que las diferencias en el orden de los niveles con relación al caso del pozo profundo se manifiestan solamente para niveles relativamente altos.

4. Determinar los niveles de energía del oscilador espacial (es decir, de una partícula en el campo $U = \frac{1}{2} m\omega^2 r^2$), la multiplicidad de su degeneración y los valores posibles del momento cinético orbital en los correspondientes estados estacionarios.

Solución. La ecuación de SCHRÖDINGER para una partícula en el campo $U = \frac{1}{2} m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$ admite la separación de variables, que conduce a tres ecuaciones del tipo correspondiente a un oscilador lineal. Por consiguiente, los niveles de energía son:

$$E_n = \hbar\omega(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}) \equiv \hbar\omega(n + \frac{3}{2}).$$

El orden de degeneración del n -ésimo nivel es igual al número de descomposiciones de n en suma de tres números enteros positivos (incluido el valor 0)⁽³⁾; dicho número es igual a

(1) Esta notación es la adoptada para los niveles de las partículas en un núcleo (véase cap. XVI).

(2) De acuerdo con (33.7-8) tenemos $(r^{-l}R_l)' \sim r^{-l}R'_{l+1}$. Dado que la ecuación (33.3) no cambia al substituir l por $-l-1$, tenemos también $(r^{l+1}R_{-l-1})' = r^{l+1}R'_{-l}$. Finalmente, puesto que las funciones R_{-l} y R_{l-1} , satisfacen la misma ecuación, obtenemos en definitiva $(r^{l+1}R_l)' \sim r^{l+1}R_{l-1}$, relación que se utiliza en el texto.

(3) Con otras palabras, éste es el número de maneras posibles de distribuir n bolas idénticas entre tres urnas.

$$\frac{1}{2}(n+1)(n+2).$$

Las funciones de onda de los estados estacionarios son

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \text{constante} \times e^{-\alpha^2 r^2/2} H_{n_1}(\alpha x) H_{n_2}(\alpha y) H_{n_3}(\alpha z), \quad (1)$$

donde $\alpha = \sqrt{(m\omega/\hbar)}$ (m es la masa de la partícula). Al cambiar el signo de una coordenada, el polinomio H_n queda multiplicado por $(-1)^n$. Por consiguiente, la paridad de la función (1) es $(-1)^{n_1+n_2+n_3} = (-1)^n$. Formando las combinaciones lineales de estas funciones para un valor dado de la suma $n_1+n_2+n_3 = n$, se pueden construir las funciones

$$\psi_{nlm} = \text{constante} \times e^{-\alpha^2 r^2/2} r^n \Theta_{lm}(\theta) e^{\pm im\phi}, \quad (2)$$

donde $m = 0, 1, \dots, l$, y l toma los valores $0, 2, \dots, n$ para n par y $1, 3, \dots, n$ para n impar; esto último es evidente comparando la paridad $(-1)^n$ de las funciones (1) y la paridad $(-1)^l$ de las funciones (2), que deben ser iguales. Se determinan así los valores posibles del momento cinético orbital que corresponden a los niveles energéticos considerados.

El orden de sucesión de los niveles del oscilador espacial (con la misma notación que en los problemas (2) y (3)) es, por lo tanto, la siguiente:

$$(1s), (1p), (1d, 2s), (1f, 2p), (1g, 2d, 3s), \dots,$$

donde dentro de un paréntesis se encierran los estados degenerados de igual energía.

§ 34. Desarrollo de una onda plana

Consideremos una partícula libre que se mueve con impulso determinado $p = kh$ en el sentido positivo del eje z . La función de onda de esta partícula tiene la forma:

$$\psi = \text{constante} \times e^{ikz}.$$

Desarrollemos esta función en funciones de onda ψ_{klm} del movimiento libre con valores del momento cinético determinados. Dado que en el estado considerado la energía posee un determinado valor $E = k^2 \hbar^2 / 2m$, es claro que en el desarrollo que se busca aparecerán solamente funciones con el mismo valor de k . Además, puesto que la función e^{ikz} posee simetría axil en torno del eje z , en su desarrollo pueden aparecer solamente funciones que no dependan del ángulo ϕ , es decir, funciones con $m = 0$. Así, pues, debe ser:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l \psi_{kl0} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l R_{kl} \Theta_{l0} \Phi_0,$$

donde los a_l son constantes. Substituyendo las expresiones (27.3), (28.7), (33.9) para las funciones Φ , Θ , R , obtenemos:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} C_l P_l(\cos \theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{kr} \quad (z = r \cos \theta),$$

donde C_l son otras constantes. Estas últimas se determinan sin dificultad comparando los coeficientes de $(r \cos \theta)^n$ en los desarrollos de ambos miembros de la igualdad en potencias de r . En el segundo miembro de ésta, un término de dicho tipo aparece únicamente en el n -ésimo sumando; para $l > n$ el desarrollo de la función radial comienza con potencias de mayor grado en r , y para $l < n$ el polinomio $P_l(\cos \theta)$ contiene potencias menores de $\cos \theta$. El término con $\cos^l \theta$ en $P_l(\cos \theta)$ tiene por coeficiente $(2l)!/2^l(l!)^2$ (véase la fórmula (c, 2)). Utilizando también la fórmula (33.11), encontramos el término que nos interesa del desarrollo del segundo miembro de la igualdad,

$$(-1)^l C_l \frac{(2l)! (kr \cos \theta)^l}{2^l (l!)^2 (2l+1)!!}.$$

En el primer miembro, el término correspondiente (en el desarrollo de $e^{ikr} \cos \theta$) es

$$(ikr \cos \theta)^l / l!.$$

Igualando estas dos cantidades, encontramos $C_l = (-i)^l (2l+1)$. Obtenemos así en definitiva el desarrollo buscado:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \left(\frac{r}{k}\right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr}\right)^l \frac{\sin kr}{kr}. \quad (34.1)$$

Para grandes distancias este desarrollo toma la forma asintótica:

$$e^{ikz} \approx \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi). \quad (34.2)$$

Normalizaremos la función de onda e^{ikz} igualando a la unidad la densidad de corriente de probabilidad, es decir, de forma que corresponda a un flujo de partículas (paralelo al eje z) a través de la superficie unidad tal que por ella pase una partícula por unidad de tiempo. Es fácil ver que esta función es

$$\psi = v^{-1/2} e^{ikz} = \sqrt{(m/k\hbar)} e^{ikz}, \quad (34.3)$$

(v es la velocidad de las partículas). Multiplicando ambos miembros de la igualdad (34.1) por $\sqrt{(m/k\hbar)}$ e introduciendo en el segundo miembro las funciones normalizadas $\psi_{kl0}^{\pm} = R_{kl}^{\pm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$, obtenemos:

$$\frac{1}{\sqrt{v}} e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{[\pi(2l+1)]} \frac{1}{ik} (\psi_{kl0}^+ - \psi_{kl0}^-).$$

El cuadrado del módulo del coeficiente de ψ_{kl0}^- (o de ψ_{kl0}^+) en este desarrollo determina, de acuerdo con las reglas generales, la probabilidad de que una partícula del flujo que se dirige hacia el origen (o que diverge de él) posea un momento cinético l

(con relación al origen de coordenadas). Dado que la función de onda e^{ikz}/\sqrt{v} corresponde a un flujo de partículas de densidad igual a la unidad, dicha «probabilidad» posee las dimensiones del cuadrado de una longitud; se puede representar intuitivamente como valor del «área de impacto» (en el plano x, y), área a la que tiene que ir a parar la partícula incidente si su momento cinético es igual a l . Representando esta cantidad por σ_l , tenemos:

$$\sigma_l = \pi(2l+1)/k^2 = \pi(\lambda/2\pi)^2(2l+1), \quad (34.4)$$

(λ es la longitud de onda de De Broglie de la partícula).

Para grandes valores de l la suma de las áreas de impacto correspondientes al intervalo Δl de valores l (tal que $1 \ll \Delta l \ll l$) es igual a:

$$\sum_{\Delta l} \sigma_l \cong \frac{\pi}{k^2} 2l \Delta l = 2\pi \frac{l\hbar^2}{p^2} \Delta l.$$

Substituyendo la expresión clásica del momento cinético $\hbar l = \rho p$ (donde ρ es el llamado *parámetro de impacto*) esta expresión se transforma en

$$2\pi\rho\Delta\rho,$$

que coincide con la expresión clásica. No se trata aquí de un hecho casual: veremos más adelante que para grandes valores de l el movimiento es cuasiclásico (véase capítulo VII).

§ 35. «Caída» de una partícula hacia un centro de fuerzas

Para explicar ciertas características peculiares del movimiento en mecánica cuántica, es útil estudiar un caso que, a decir verdad, no tiene un sentido físico inmediato: el movimiento de una partícula en un campo cuya energía potencial se hace infinita en un cierto punto (el origen de coordenadas) de acuerdo con la ley $U(r) \approx -\beta/r^2$, $\beta > 0$; la forma del campo lejos del origen de coordenadas no nos interesa aquí. Vimos en el § 18 que es éste un caso intermedio, en cierto sentido, entre aquellos casos en los que se tienen estados estacionarios en sentido ordinario, y aquellos otros en los que tiene lugar una «caída» de la partícula al origen de coordenadas.

Cerca del origen de coordenadas, la ecuación de SCHRÖDINGER en el caso considerado será la siguiente:

$$R'' + 2R'/r + \gamma R/r^2 = 0, \quad (35.1)$$

($R(r)$ es la parte radial de la función de onda), donde se ha introducido la constante

$$\gamma = 2m\beta/\hbar^2 - l(l+1) \quad (35.2)$$

y se ha prescindido de todos los términos de orden inferior en $1/r$; el valor de la ener-

gía E se supone finito y, por consiguiente, también se prescinde en la ecuación del término correspondiente.

Busquemos para R una expresión de la forma $R \sim r^s$; se obtiene entonces para s la ecuación de segundo grado

$$s(s+1) + \gamma = 0,$$

que posee las dos raíces

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(\frac{1}{4} - \gamma\right)}, \quad s_2 = -\frac{1}{2} - \sqrt{\left(\frac{1}{4} - \gamma\right)}. \quad (35.3)$$

Para continuar el análisis conviene proceder de la siguiente manera. Tracemos alrededor del origen de coordenadas un pequeño entorno de radio r_0 y substituyamos en él la función $-\gamma/r^2$ por la cantidad constante $-\gamma/r_0^2$. Determinando las funciones de onda en este campo «cortado», veamos qué se obtiene al pasar al límite para $r_0 \rightarrow 0$.

Supongamos primero que $\gamma < \frac{1}{4}$. Entonces s_1 y s_2 son números reales negativos, siendo además $s_1 > s_2$. Para $r > r_0$ la solución general de la ecuación de SCHRÖDINGER tiene la forma (se trata siempre de valores de r pequeños):

$$R = Ar^{s_1} + Br^{s_2}, \quad (35.4)$$

(A, B son constantes). Para $r < r_0$ la solución de la ecuación

$$R'' + 2R'/r + \gamma R/r_0^2 = 0$$

que es finita en el origen es de la forma:

$$R = C \frac{\operatorname{sen} kr}{r}, \quad k = \sqrt{\gamma}/r_0. \quad (35.5)$$

Para $r = r_0$ la función R y su derivada R' deben ser funciones continuas. Conviene escribir una de estas condiciones como condición de continuidad de la derivada logarítmica de rR . Esto conduce a la ecuación

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1} + B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1+1} + Br_0^{s_2+1}} = k \operatorname{ctg} kr_0,$$

o bien

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1} + B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1} + Br_0^{s_2}} = \sqrt{\gamma} \operatorname{ctg} \sqrt{\gamma}.$$

Una vez resuelta respecto de la razón B/A , esta ecuación conduce a una expresión de la forma

$$B/A = \text{constante} \times r_0^{s_1-s_2}. \quad (35.6)$$

Pasando ahora al límite $r_0 \rightarrow 0$, encontramos que $B/A \rightarrow 0$ (recordemos que $s_1 > s_2$). De esta manera resulta que de las dos soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER (35.1) que divergen en el origen de coordenadas debe elegirse la que tiende a infinito más lentamente:

$$R = A/r^{|s_1|}. \quad (35.7)$$

Supongamos ahora $\gamma > 1/4$. Las raíces s_1 y s_2 son entonces complejas:

$$s_1 = -\frac{1}{2} + i\sqrt{(\gamma - \frac{1}{4})}, \quad s_2 = s_1^*.$$

Repetiendo los razonamientos anteriores, llegamos de nuevo a la igualdad (35.6), la cual, al substituir los valores de s_1 y s_2 , nos da:

$$B/A = \text{constante} \times r_0^{i\sqrt{(4\gamma-1)}}. \quad (35.8)$$

Para $r_0 \rightarrow 0$ esta expresión no tiende a ningún límite determinado, de modo que es imposible el paso directo al límite para $r_0 \rightarrow 0$. Teniendo en cuenta (35.8), la forma general de la solución real se puede escribir de la siguiente manera:

$$R = \text{constante} \times r^{-1/2} \cos(\sqrt{(\gamma - \frac{1}{4})} \log(r/r_0) + \text{constante}). \quad (35.9)$$

Esta función posee ceros cuyo número crece sin límite al disminuir r_0 . Dado que, de una parte, la expresión (35.9) es válida para la función de onda (y valores de r suficientemente pequeños) cualquiera que sea el valor finito de la energía E de la partícula, y que, de otra parte, la función de onda del estado normal no puede tener ceros, podemos concluir que el « estado normal » de una partícula en el campo considerado corresponde a la energía $E = -\infty$. Pero en cualquier estado del espectro discreto la partícula se encuentra esencialmente en una región del espacio en la que $E > U$. Por lo tanto, para $E \rightarrow -\infty$ la partícula se encuentra en una región infinitamente pequeña en torno del origen de coordenadas, es decir, tiene lugar la « caída » de la partícula al centro.

El campo « crítico » U_{cr} para el que es justo posible la « caída » de la partícula al centro, corresponde al valor $\gamma = \frac{1}{4}$. El menor valor del coeficiente de $-1/r^2$ se obtiene para $l = 0$, es decir,

$$U_{cr} = -\hbar^2/8mr^2. \quad (35.10)$$

De la fórmula (35.3) (para s_1) resulta evidente que la solución admisible de la ecuación de SCHRÖDINGER (cerca del punto en el que $U \sim 1/r^2$) diverge para $r \rightarrow 0$ no más rápidamente que $1/r$. Si el campo tiende a infinito más lentamente que $1/r^2$ para $r \rightarrow 0$, en la ecuación de SCHRÖDINGER y en el entorno del origen de coordenadas se puede prescindir por completo de $U(r)$ frente a los términos restantes y obtenemos las mismas soluciones que en el caso del movimiento libre, es decir, $\psi \sim r^l$ (véase § 33). Finalmente, si el campo tiende a infinito más rápidamente que

$1/r^2$ (como $-1/r^s$ con $s > 2$), la función de onda en el entorno del origen es proporcional a r^{1-s_1} (véase el problema del § 49). En todos estos casos el producto $r\psi$ se anula para $r = 0$.

Examinemos ahora las propiedades de las soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER correspondiente a un campo que decrece a grandes distancias de acuerdo con la ley $U \approx -\beta/r^2$, con independencia de su forma a distancias pequeñas. Supongamos primero que $\gamma < \frac{1}{4}$. Es fácil ver que en este caso puede existir solamente un número finito de niveles de energías negativos (¹). En efecto, para la energía $E = 0$ la ecuación de SCHRÖDINGER a grandes distancias es de la forma (35.1) con la solución general (35.4). Pero la función (35.4) carece de ceros (para $r \neq 0$); por consiguiente, todos los ceros de la función de onda radial buscada se encuentran a distancias finitas del origen de coordenadas y su número es, en cualquier caso, finito. Con otras palabras, el número ordinal que corresponde al nivel $E = 0$, que cierra el espectro discreto, es finito.

Si, en cambio $\gamma > \frac{1}{4}$, el espectro discreto contiene un número infinito de niveles de energía negativos. En efecto, la función de onda del estado con $E = 0$ posee a grandes distancias la forma (35.9), con un número infinito de ceros, de modo que el número ordinal correspondiente es, en cualquier caso, infinito.

Finalmente, supongamos que el campo es $U = -\beta/r^2$ en todo el espacio. En estas condiciones, para $\gamma > \frac{1}{4}$ tiene lugar la «caída» de la partícula. Si, en cambio, $\gamma < \frac{1}{4}$, no existe ningún nivel de energía negativo. En efecto, la función de onda del estado con $E = 0$ será en todo el espacio de la forma (35.7); carece así de ceros a distancia finita, es decir, corresponde al más bajo nivel de energía (para el valor dado de I).

§ 36. Movimiento de un campo coulombiano (coordenadas esféricas)

Un caso muy importante de movimiento en un campo central lo constituye el movimiento en un *campo coulombiano*

$$U = \pm \alpha/r$$

(α es una constante positiva). Consideraremos primero la atracción coulombiana, de acuerdo con lo cual escribiremos $U = -\alpha/r$. De las consideraciones generales que preceden resulta evidente que el espectro de valores propios negativos de la energía será discreto (con un número infinito de niveles), y que el espectro de energías positivas será continuo.

La ecuación (32.8) para las funciones radiales es de la forma:

(¹) Se supone que para valores pequeños de r el campo es tal que no puede tener lugar una «caída» de la partícula.

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{\alpha}{r} \right) R = 0. \quad (36.1)$$

Si se trata del movimiento relativo de dos partículas que se atraen, hay que entender por m su masa reducida.

En los cálculos relacionados con el campo de Coulomb, es cómodo utilizar en vez de las unidades ordinarias ciertas unidades particulares para la medida de todas las cantidades, unidades que llamaremos *unidades coulombianas*. Eligiremos así como unidades de masa de longitud y de tiempo, respectivamente, las cantidades:

$$m, \quad \hbar^2/m\alpha, \quad \hbar^3/m\alpha^2.$$

Todas las demás unidades se deducen de aquí; así, la unidad de energía será:

$$mx^2/\hbar^2.$$

A partir de aquí, en este párrafo y en el que sigue utilizaremos siempre (salvo indicación expresa) esas unidades ⁽¹⁾.

Escribamos la ecuación (36.1) en las nuevas unidades:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + 2 \left(E + \frac{1}{r} \right) R = 0. \quad (36.2)$$

Introduzcamos en vez del parámetro E y de la variable r nuevas cantidades

$$n = 1/\sqrt{(-2E)}, \quad \rho = 2r/n. \quad (36.3)$$

Para valores negativos de E (que serán los que primero consideraremos) n es un número real positivo. La ecuación (36.2), después de substituir (36.3), toma la forma:

$$R'' + \frac{2}{\rho} R' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0 \quad (36.4)$$

(los apóstrofos significan la derivación respecto de ρ).

⁽¹⁾ Si $m = 9,11 \times 10^{-28}$ g es la masa del electrón y $\alpha = e^2$ (e es la carga del electrón), las unidades coulombianas coinciden con las llamadas *unidades atómicas*. La unidad atómica de longitud es:

$$\hbar^2/me^2 = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

(el llamado *radio de Bohr*). La unidad atómica de energía es igual a

$$me^4/\hbar^2 = 4,36 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27,21 \text{ electrón-volts.}$$

La unidad atómica de carga es $e = 4,80 \times 10^{-10}$ es. El paso a las fórmulas con unidades atómicas se efectúa formalmente haciendo $e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$. Para $\alpha = Ze^2$, las unidades coulombianas difieren de las atómicas.

Para valores pequeños de ϱ , la solución que cumple las condiciones necesarias de finitud es proporcional a ϱ^l (véase (32.13)). Para determinar el comportamiento asintótico de R para grandes valores de ϱ , prescindiremos en (36.4) de los términos con $1/\varrho$ y $1/\varrho^2$, obteniendo así la ecuación

$$R'' = \frac{1}{4}R,$$

de donde $R = e^{\pm \varrho/2}$. La solución que nos interesa — la que se anula en el infinito — se comporta, por consiguiente, para grandes valores de ϱ como $e^{-\varrho/2}$.

En estas condiciones, es natural efectuar la sustitución

$$R = \varrho^l e^{-\varrho/2} w(\varrho), \quad (36.5)$$

con lo cual la ecuación (36.4) toma la forma:

$$\varrho w'' + (2l+2-\varrho)w' + (n-l-1)w = 0. \quad (36.6)$$

La solución de esta ecuación debe diverger en el infinito no más rápidamente que una potencia finita de ϱ , y para $\varrho = 0$ debe ser finita. La solución que satisface esta última condición es la función hipergeométrica confluyente

$$w = F(-n+l+1, 2l+2, \varrho) \quad (36.7)$$

(véase § d de los apéndices matemáticos) ⁽¹⁾). La solución que satisface la condición en el infinito se obtiene únicamente para valores enteros y negativos (o para el valor nulo) de $-n+l+1$, en cuyo caso la función (36.7) se reduce a un polinomio de grado $(n-l-1)$. En el caso contrario, dicha solución diverge en el infinito como e^ϱ (véase (d, 14)).

Llegamos así a la conclusión de que el número n debe ser un entero positivo y tal que, para un l dado:

$$n \geq l+1. \quad (36.8)$$

Recordando la definición (36.3) del parámetro n encontramos que:

$$E = -1/2n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (36.9)$$

Queda así resuelto el problema de determinar los niveles de energía del espectro discreto en un campo coulombiano. Vemos que existe una multiplicidad infinita de niveles entre el nivel normal $E_1 = -\frac{1}{2}$ y cero. Los intervalos entre cada dos niveles

⁽¹⁾ La segunda solución de la ecuación (36.6) diverge para $\varrho \rightarrow 0$ como ϱ^{-2l-1} .

consecutivos disminuyen al aumentar n ; los niveles se adensan a medida que nos acercamos al valor $E = 0$, valor en el cual el espectro discreto enlaza con el continuo. En unidades ordinarias la fórmula (36.9) tiene la forma siguiente⁽¹⁾:

$$E = -ma^2/2\hbar^2n^2. \quad (36.10)$$

El número entero n se llama *número cuántico principal*. El número cuántico radial, definido en § 32, es, en cambio, igual a

$$n_r = n-l-1.$$

Para un valor dado del número cuántico principal, el número l puede tomar los valores

$$l = 0, 1, \dots, n-1, \quad (36.11)$$

en total n valores diferentes. En la expresión (36.9) de la energía aparece sólo el número n . Por consiguiente, todos los estados con valores diferentes de l , pero con iguales valores de n , poseen la misma energía. Así, pues, cada valor propio resulta degenerado, no sólo en relación con el número cuántico magnético m (cual ocurre en todo movimiento en un campo central), sino también respecto del número l . Esta última degeneración (calificada de *accidental*) es específica precisamente del campo coulombiano. A cada valor dado de l corresponden, conforme sabemos, $2l+1$ valores diferentes m . Por lo tanto, la multiplicidad de la degeneración del n -ésimo nivel energético es igual a:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (36.12)$$

Las funciones de onda de los estados estacionarios se determinan mediante las fórmulas (36.5), (36.7). La función hipergeométrica confluente con valores enteros de ambos parámetros coincide, salvo un factor, con los llamados *polinomios generalizados de Laguerre* (véase § d de los apéndices matemáticos). Por lo tanto,

$$R_{nl} = \text{constante} \times \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho).$$

Las funciones radiales deben normalizarse mediante la condición

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2 r^2 dr = 1.$$

⁽¹⁾ N. BOHR fue el primero en obtener la fórmula (36.10) en 1913, antes de que apareciera la mecánica cuántica. Dentro del marco de esta última, fue deducida por W. PAULI, en 1926, siguiendo el método matricial y por SCHRÖDINGER, al cabo de unos meses, a partir de la ecuación de ondas.

Su forma final es la siguiente ⁽¹⁾:

$$\begin{aligned} R_{nl} &= -\frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} e^{-r/n} \left(\frac{2r}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n}\right) \\ &= \frac{2}{n^{l+2}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} (2r)^l e^{-r/n} F(-n+l+1, 2l+2, 2r/n); \end{aligned} \quad (36.13)$$

(para el cálculo de la integral de normalización, véase § f, integral (f.6)) ⁽²⁾.

Cerca del origen de coordenadas R_{nl} tiene la forma:

$$R_{nl} \approx r^l \frac{2^{l+1}}{n^{2+l}(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}. \quad (36.14)$$

A grandes distancias,

$$R_{nl} \approx (-1)^{n-l-1} \frac{2^n}{n^{n+1} \sqrt{[(n+l)!(n-l-1)!]}} r^{n-1} e^{-r/n}. \quad (36.15)$$

La función de onda R_{10} del estado normal disminuye exponencialmente a distancias del orden de $r \sim 1$, es decir, en unidades ordinarias, del orden de $\hbar^2/m\alpha$.

Los valores medios de las diferentes potencias de r se calculan mediante la fórmula

$$\overline{r^k} = \int_0^\infty r^{k+2} R_{nl}^2 dr.$$

⁽¹⁾ He aquí, en forma explícita, algunas de las primeras funciones R_{nl} :

$$R_{10} = 2e^{-r},$$

$$R_{20} = (1/\sqrt{2})e^{-r/2}(1-\frac{1}{2}r),$$

$$R_{21} = (1/2\sqrt{6})e^{-r/2}r,$$

$$R_{30} = (2/3\sqrt{3})e^{-r/3}\left(1-\frac{2}{3}r+\frac{2}{27}r^2\right),$$

$$R_{31} = (8/27\sqrt{6})e^{-r/3}r\left(1-\frac{1}{6}r\right),$$

$$R_{32} = (4/81\sqrt{30})e^{-r/3}r^2.$$

⁽²⁾ La integral de normalización se puede calcular también substituyendo la expresión (d. 13) para los polinomios de Laguerre e integrando por partes (de manera análoga a como se calcula la integral (c.11) para los polinomios de Legendre).

La fórmula general para r^k se puede obtener mediante la fórmula (f.7). He aquí algunos de los primeros valores r^k (para k positivo y negativo):

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{1}{2}[3n^2 - l(l+1)], \quad \bar{r^2} = \frac{1}{2}n^2[5n^2 + 1 - 3l(l+1)], \\ \bar{r^{-1}} &= 1/n^2, \quad \bar{r^{-2}} = 1/n^3(l+\frac{1}{2}). \end{aligned} \quad (36.16)$$

El espectro de valores propios de la energía positivos es continuo y se extiende de cero hasta infinito. Cada uno de estos valores propios es degenerado con multiplicidad infinita; a cada valor de la energía E corresponde una multiplicidad infinita de estados con valores de l que recorren todos los valores enteros de cero hasta ∞ (y con todos los valores posibles de m , para cada l dado).

El número n y la variable ϱ definidos por las fórmulas (36.3) son ahora imaginarios puros:

$$n = -i/\sqrt{2E} = -i/k, \quad \varrho = 2ikr \quad (36.17)$$

(hemos introducido en vez de la energía el «número de onda» $k = \sqrt{2E}$). Las funciones propias radiales del espectro continuo son de la forma:

$$R_{kl} = \frac{C_k}{(2l+1)!} (2kr)^l e^{-ikr} F(i/k+l+1, 2l+2, 2ikr), \quad (36.18)$$

donde C_k es un factor de normalización. Dichas funciones se pueden representar en la forma de una integral compleja (véase § d)

$$R_{kl} = C_k (2kr)^l e^{-ikr} \frac{1}{2\pi i} \oint e^\xi \left(1 - \frac{2ikr}{\xi}\right)^{-i/k-l-1} \xi^{-2l-2} d\xi, \quad (36.19)$$

que se extiende al contorno representado en la fig. 10⁽¹⁾. La sustitución $\xi = 2ikr(t + \frac{1}{2})$ reduce esta integral a la forma más simétrica:

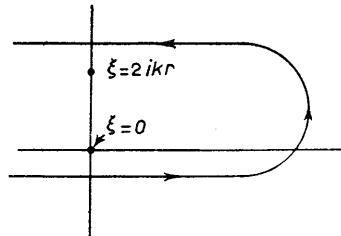


FIG. 10

⁽¹⁾ En vez de este contorno se puede utilizar también cualquier otro circuito cerrado que rodee los puntos singulares $\xi = 0$ y $\xi = 2ikr$ en sentido positivo. Para l entero, la función $V(\xi) = \xi^{-n-l} \cdot (\xi - 2ikr)^{n-l}$ (véase § d) vuelve al valor de partida al recorrer por completo dicho contorno.

(el camino de integración rodea en sentido positivo los puntos $t = \pm \frac{1}{2}$). De esta expresión resulta inmediatamente que las funciones R_{kl} son reales.

$$R_{kl} = C_k \frac{(-2kr)^{-l-1}}{2\pi} \oint e^{2ikrt} (t + \frac{1}{2})^{i/k-l-1} (t - \frac{1}{2})^{-i/k-l-1} dt; \quad (36.20)$$

El desarrollo asintótico (d.14) de la función hipergeométrica confluyente permite obtener sin más el mismo desarrollo para las funciones de onda R_{kl} . Los dos términos en (d.14) conducen en la función R_{kl} a dos expresiones conjugadas complejas y el resultado que se obtiene es:

$$R_{kl} = C_k \frac{e^{-\pi/2k}}{kr} \operatorname{re} \left\{ \frac{e^{-i[kr - \pi(l+1)/2 + (1/k)\log 2kr]}}{\Gamma(l+1-i/k)} G(l+1+i/k, i/k-l, -2ikr) \right\}. \quad (36.21)$$

Si se normalizan las funciones de onda «en la escala k » (es decir, mediante la condición (33.4)), el coeficiente de normalización C_k es igual a

$$C_k = \sqrt{(2/\pi)ke^{\pi/2k}} |\Gamma(l+1-i/k)|. \quad (36.22)$$

En efecto, la expresión asintótica de R_{kl} para grandes valores de r (primer término del desarrollo (36.21)) tiene entonces la forma:

$$R_{kl} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi r}} \frac{1}{\operatorname{sen}(kr + \frac{1}{k} \log 2kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)}, \quad (36.23)$$

$$\delta_l = \arg \Gamma(l+1-i/k),$$

de acuerdo con la forma general (33.18) de las funciones de onda normalizadas del espectro continuo en un campo central. La expresión (36.23) difiere de (33.18) en el término logarítmico que aparece en el argumento de la función seno; sin embargo, dado que, al aumentar r , $\ln r$ crece lentamente en comparación con el propio r , la existencia de este término carece de importancia en el cálculo de la integral de normalización, que diverge en el infinito.

El módulo de la función Γ que encontramos en la expresión (36.22) del factor de normalización, se puede expresar mediante funciones elementales. Utilizando las conocidas propiedades de la función Γ

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(z)\Gamma(1-z) = \pi/\operatorname{sen}\pi z,$$

tenemos :

$$\Gamma(l+1+i/k) = (l+i/k) \dots (1+i/k)(i/k)\Gamma(i/k),$$

$$\Gamma(l+1-i/k) = (l-i/k) \dots (1-i/k)\Gamma(1-i/k),$$

y también

$$|\Gamma(l+1-i/k)| = [\Gamma(l+1-i/k)\Gamma(l+1+i/k)]^{1/2}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{k}} \prod_{s=1}^l \sqrt{\left(s^2 + \frac{1}{k^2}\right) \operatorname{senh}^{-1} \frac{\pi}{k}}.$$

Por consiguiente

$$C_k = \frac{2\sqrt{k}}{\sqrt{(1-e^{-2\pi/k})}} \prod_{s=1}^l \sqrt{\left(s^2 + \frac{1}{k^2}\right)}; \quad (36.24)$$

(para $l=0$ el producto se substituye por la unidad).

Las funciones radiales R_{El} , normalizadas en la « escala de energías », se obtienen a partir de las funciones R_{kl} dividiendo por \sqrt{k} :

$$\sqrt{k}: R_{El} = k^{-1}R_{kl}$$

(véase (33.5)).

El paso al límite para $E \rightarrow 0$ (es decir, para $k \rightarrow 0$) permite obtener a partir de R_{El} la función radial correctamente normalizada R_{0l} para el caso particular de energía igual a cero (la función R_{El} normalizada en la escala de energía se conserva finita y no nula en el límite $E \rightarrow 0$, mientras que $R_{kl} \rightarrow 0$ para $k \rightarrow 0$). El límite de la serie $F(i/k+l+1, 2l+2, 2ikr)$ para $k \rightarrow 0$ es

$$1 - \frac{2r}{(2l+2)1!} + \frac{(2r)^2}{(2l+2)(2l+3)2!} - \dots = (2l+1)!(2r)^{-l-1/2} J_{2l+1}(\sqrt{[8r]}),$$

donde J_{2l+1} es la función de Bessel de orden $2l+1$. El coeficiente C_k (36.24) se reduce, para $k \rightarrow 0$, a

$$C_k \cong 2k^{-l+1/2} \text{ as } k \rightarrow 0.$$

De aquí se obtiene sin dificultad:

$$R_{0l} = \sqrt{(2/r)} J_{2l+1}(\sqrt{[8r]}). \quad (36.25)$$

La forma asintótica de esta función para grandes valores de r es la siguiente ⁽¹⁾:

$$R_{0l} \approx (2/\pi^2 r^3)^{1/4} \operatorname{sen}(\sqrt{[8r]} - l\pi - \frac{1}{4}\pi). \quad (36.26)$$

⁽¹⁾ Obsérvese que esta función corresponde a la aproximación cuasiclásica (§ 49) aplicada al movimiento en el intervalo $(l+\frac{1}{2})^2 \ll r \ll k^{-2}$.

En un campo de Coulomb repulsivo ($U = \alpha/r$) se tiene tan sólo un espectro continuo de valores propios positivos de la energía. La ecuación de SCHRÖDINGER en este campo se puede obtener formalmente a partir de la ecuación que corresponde a un campo atractivo cambiando el signo de r . Por lo tanto, las funciones de onda de los estados estacionarios se obtienen inmediatamente de (36.18) aplicando este mismo cambio. El coeficiente de normalización se determina de nuevo por la expresión asintótica, y se obtiene en definitiva:

$$\begin{aligned} R_{kl} &= \frac{C_k}{(2l+1)!} (2kr)^l e^{ikr} F(i/k+l+1, 2l+2, -2ikr), \\ C_k &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^{-\pi/2k}}{\sqrt{(e^{2\pi/k}-1)}} |\Gamma(l+1+i/k)| \\ &= \frac{2\sqrt{k}}{\sqrt{(e^{2\pi/k}-1)}} \prod_{s=1}^l \sqrt{\left(s^2 + \frac{1}{k^2}\right)}. \end{aligned} \quad (36.27)$$

La expresión asintótica de esta función para grandes valores de r es de la forma:

$$R_{kl} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi r}} \frac{1}{r} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{1}{k} \log 2kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l\right), \quad (36.28)$$

$$\delta_l = \arg \Gamma(l+1+i/k).$$

PROBLEMAS

1. Determinar la distribución de probabilidades de los diferentes valores del impulso en el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Solución (1). La función de onda del estado fundamental es

$$\psi = R_{10} Y_{00} = (1/\sqrt{\pi}) e^{-r}.$$

La función de onda de este mismo estado en la representación-p resulta de aquélla mediante la integral

$$a(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} dV$$

(véase (15.10)). La integral se calcula pasando a coordenadas esféricas con el eje polar dirigido en el sentido del vector \mathbf{p} ; el resultado que se obtiene es (2):

(1) En los problemas 1 y 2 utilizamos unidades atómicas.

(2) Las funciones de onda en la representación-p para los estados excitados en un campo de Coulomb se pueden encontrar en el libro: H. A. BETHE y E. E. SALPETER, *Handbuch der Physik* 35, 88, Springer, Berlín 1957. Estas funciones fueron analizadas por V. A. FOK y aplicadas por él al cálculo de toda una serie de sumas complicadas (Izv. AN SSSR. ser. fizich., n.º 2, 169, 1935).

$$a(\mathbf{p}) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{1}{(1+p^2)^2},$$

y la densidad de probabilidad en la representación- \mathbf{p} es $|a(\mathbf{p})|^2$.

2. Determinar el potencial medio del campo creado por el núcleo y el electrón en el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Solución. La manera más fácil de determinar el potencial medio ϕ_e creado por la «nube electrónica» en un punto arbitrario \mathbf{r} consiste en hallar la solución con simetría esférica de la ecuación de Poisson para una densidad de carga $\rho = -|\psi^2|$:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(r\phi_e) = 4e^{-2r}.$$

Integrando esta ecuación, eligiendo las constantes de forma que $\phi_e(0)$ sea finita y que $\phi_e(\infty) = 0$, y sumando luego el potencial del campo del núcleo, se obtiene:

$$\phi = \frac{1}{r} + \phi_e(r) = \left(\frac{1}{r} + 1\right)e^{-2r}.$$

para $r \ll 1$ tenemos $\phi \cong 1/r$ (campo del núcleo), y para $r \gg 1$ se tiene el potencial $\phi \cong e^{-2r}$ (apantallamiento del núcleo por el electrón).

3. Determinar los niveles de energía de una partícula que se mueve en un campo central cuya energía potencial es $U = A/r^2 - B/r$ (fig. 11).

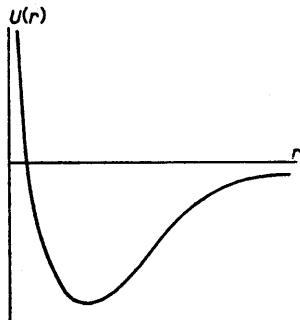


FIG. 11

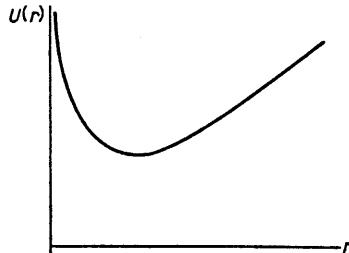


FIG. 12

Solución. El espectro de energías positivas es continuo, y el de energías negativas, discreto; consideremos este último. La ecuación de SCHRÖDINGER para la función radial es:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} l(l+1) \frac{1}{r^2} - \frac{A}{r^2} + \frac{B}{r} \right) R = 0. \quad (1)$$

Introduzcamos la nueva variable

$$\rho = 2\sqrt{(-2mE)r/\hbar},$$

y la notación

$$2mA/\hbar^2 + l(l+1) = s(s+1), \quad (2)$$

$$B\sqrt{(m/-2E)/\hbar} = n. \quad (3)$$

La ecuación (1) toma entonces la forma:

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{s(s+1)}{\rho^2} \right)R = 0,$$

que coincide formalmente con (36.4). De ello resulta, sin más, que la solución que satisface las condiciones necesarias es:

$$R = \rho^s e^{-\rho/2} F(-n+s+1, 2s+2, \rho),$$

donde $n - s - 1 = p$ debe ser un número entero positivo (o nulo) y s es la raíz positiva de la ecuación (2). De acuerdo con la definición (3), obtenemos, por consiguiente, los niveles de energía:

$$-E_p = \frac{2B^2 m}{\hbar^2} [2p+1 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8mA/\hbar^2}]^{-2}.$$

4. Problema igual que el anterior, pero con $U = A/r^2 + Br^2$ (fig. 12).

Solución. Sólo existe un espectro discreto. La ecuación de SCHRÖDINGER será la siguiente:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{A}{r^2} - Br^2 \right] R = 0.$$

Introduciendo la variable

$$\xi = \sqrt{(2mB)r^2/\hbar}$$

y las notaciones

$$\begin{aligned} l(l+1) + 2mA/\hbar^2 &= 2s(2s+1), \\ \sqrt{(2m/B)E/\hbar} &= 4(n+s)+3, \end{aligned}$$

obtenemos la ecuación

$$\xi R'' + \frac{3}{2}R' + [n+s+\frac{3}{4} - \frac{1}{4}\xi - s(s+\frac{1}{2})/\xi]R = 0.$$

La solución buscada se comporta asintóticamente para $\xi \rightarrow \infty$ como $e^{-\xi/2}$, y para valores pequeños de ξ es proporcional a ξ^s , donde s es el valor positivo

$$s = \frac{1}{4}[-1 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8mA/\hbar^2}].$$

Por lo tanto, buscaremos la solución en la forma:

$$R = e^{-\xi/2} \xi^s w,$$

con lo que se obtiene para w la ecuación

$$\xi w'' + \left(2s + \frac{3}{2} - \xi \right) w' + nw = 0,$$

de donde

$$w = F\left(-n, 2s + \frac{3}{2}, \xi\right),$$

siendo n un número entero no negativo. Para los niveles de energía obtenemos, por consiguiente, una multiplicidad infinita de valores uniformemente distribuidos

$$E_n = \hbar \sqrt{(B/2m)[4n+2 + \sqrt{(2l+1)^2 + 8mA/\hbar^2}]}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

§ 37. Movimiento en un campo coulombiano (coordenadas parabólicas)

La separación de variables en la ecuación de SCHRÖDINGER, escrita en coordenadas esféricas, es siempre posible para el movimiento en un campo central cualquiera. En el caso del campo de Coulomb, la separación de variables es también posible cuando se adoptan coordenadas *parabólicas*. La solución del problema del movimiento en un campo coulombiano en coordenadas parabólicas es útil para el estudio de una serie de problemas en los que una determinada dirección en el espacio resulta ser privilegiada, por ejemplo, debido a la presencia de un campo eléctrico exterior (aparte del coulombiano) (§ 77).

Las coordenadas parabólicas ξ, η, ϕ se definen mediante las fórmulas

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{(\xi\eta)} \cos \phi, & y &= \sqrt{(\xi\eta)} \sin \phi, & z &= \frac{1}{2}(\xi - \eta), \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{1}{2}(\xi + \eta), \end{aligned} \tag{37.1}$$

o, recíprocamente:

$$\xi = r+z, \quad \eta = r-z, \quad \phi = \operatorname{arctg}(y/x); \tag{37.2}$$

ξ y η toman valores comprendidos entre 0 e ∞ , y ϕ recorre el intervalo 0, 2π . Las superficies $\xi = \text{const.}$ y $\eta = \text{const.}$ son paraboloides de rotación de eje z y foco en el origen de coordenadas. Este sistema de coordenadas es ortogonal. El elemento de longitud viene dado por la expresión

$$(dl)^2 = \frac{\xi+\eta}{4\xi} (d\xi)^2 + \frac{\xi+\eta}{4\eta} (d\eta)^2 + \xi\eta (d\phi)^2, \tag{37.3}$$

y el elemento de volumen es:

$$dV = \frac{1}{4}(\xi + \eta)d\xi d\eta d\phi. \quad (37.4)$$

De (37.3) se sigue para el operador de Laplace la expresión

$$\Delta = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}. \quad (37.5)$$

La ecuación de SCHRÖDINGER para una partícula en un campo de Coulomb atractivo

$$U = -1/r = -2/(\xi + \eta)$$

se escribe:

$$\frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + 2 \left(E + \frac{2}{\xi + \eta} \right) \psi = 0. \quad (37.6)$$

Busquemos las funciones propias ψ de la forma:

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta) e^{im\phi}, \quad (37.7)$$

donde m es el número cuántico magnético. Substituyendo esta expresión en la ecuación (37.6), multiplicada por $(\xi + \eta)/4$, y separando las variables ξ y η , obtenemos para f_1 y f_2 las ecuaciones

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + [\frac{1}{2}E\xi - \frac{1}{4}m^2/\xi + \beta_1] f_1 &= 0, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + [\frac{1}{2}E\eta - \frac{1}{4}m^2/\eta + \beta_2] f_2 &= 0, \end{aligned} \quad (37.8)$$

donde los «parámetros de separación» β_1 , β_2 están ligados entre sí por la relación

$$\beta_1 + \beta_2 = 1. \quad (37.9)$$

Consideremos el espectro discreto de energía ($E < 0$). Introduzcamos en vez de E , ξ , η las cantidades

$$n = 1/\sqrt{-2E}, \quad \rho_1 = \xi \sqrt{-2E} = \xi/n, \quad \rho_2 = \eta/n, \quad (37.10)$$

con lo que obtenemos la ecuación para f_1 :

$$\frac{d^2 f_1}{d\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_1} \frac{df_1}{d\rho_1} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{|m|+1}{2} + n_1 \right) - \frac{m^2}{4\rho_1^2} \right] f_1 = 0, \quad (37.11)$$

y la correspondiente ecuación para f_2 , habiendo introducido también las notaciones

$$n_1 = -\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_1, \quad n_2 = -\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_2. \quad (37.12)$$

De manera análoga a como se procedió en el caso de la ecuación (36.4), se encuentra que f_1 se comporta para grandes valores de ρ_1 como $e^{-\frac{1}{2}\rho_1}$, y para valores de ρ_1 pequeños, como $\rho_1^{|m|/2}$. De acuerdo con esto, buscaremos la solución de la ecuación (37.11) adoptando para ella la forma:

$$f_1(\rho_1) = e^{-\rho_1/2}\rho_1^{|m|/2}w_1(\rho_1),$$

(y análogamente para f_2), con lo que obtenemos la ecuación en w_1

$$\rho_1 w_1'' + (|m|+1-\rho_1)w_1' + n_1 w_1 = 0.$$

Esta es de nuevo la ecuación de una función hipergeométrica confluente. La solución que satisface la condición de finitud será:

$$w_1 = F(-n_1, |m|+1, \rho_1),$$

donde n_1 debe ser un número entero no negativo.

Así, pues, cada estado estacionario del espectro discreto se determina en coordenadas parabólicas por tres números enteros: los «números cuánticos parabólicos» n_1 y n_2 y el número cuántico magnético m . Para el número n («número cuántico principal») se tiene, en virtud de (37.9) y (37.12):

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1. \quad (37.13)$$

Para los niveles de energía se obtiene, claro está, el resultado anterior (36.9).

Para n dado, el número $|m|$ puede tomar n valores distintos, de 0 hasta $n-1$. Fijados n y $|m|$, el número n_1 toma $n-|m|$ valores, desde 0 hasta $n-|m|-1$. Teniendo también en cuenta que para un valor dado de $|m|$ es aún posible elegir funciones con $m = \pm |m|$, encontramos que para el valor n dado se tienen en total

$$2 \sum_{m=1}^{n-1} (n-m) + (n-0) = n^2$$

estados diferentes — de acuerdo con el resultado obtenido en el § 36.

Las funciones de onda $\psi_{n_1 n_2 m}$ del espectro discreto deben normalizarse por la condición

$$\int |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 dV = \frac{1}{4} \iiint_0^{\infty} |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 (\xi + \eta) d\phi d\xi d\eta = 1. \quad (37.14)$$

Las funciones normalizadas tienen la forma:

$$\psi_{n_1 n_2 m} = \frac{\sqrt{2}}{n^2} f_{n_1 m}\left(\frac{\xi}{n}\right) f_{n_2 m}\left(\frac{\eta}{n}\right) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{(2\pi)}}, \quad (37.15)$$

donde

$$f_{pm}(\rho) = \frac{1}{|m|! \sqrt{p!}} \sqrt{\frac{(p+|m|)!}{p!}} F(-p, |m|+1, \rho) e^{-\rho/2} \rho^{|m|/2}. \quad (37.16)$$

Las funciones de onda en coordenadas parabólicas, en contraste con las funciones de onda en coordenadas esféricas, no son simétricas respecto del plano $z = 0$. Para $n_1 > n_2$ la probabilidad de encontrar la partícula en el semiespacio $z > 0$ es mayor que la de encontrarla en el semiespacio $z < 0$, y para $n_1 < n_2$ ocurre lo contrario.

Al espectro continuo ($E > 0$) corresponde un espectro continuo de valores reales de los parámetros β_1, β_2 en las ecuaciones (37.8) (ligados, como antes, claro está, por la relación (37.9)). No nos detendremos aquí en escribir las correspondientes funciones de onda, puesto que por lo general no es necesario utilizarlas. Las ecuaciones (37.8), consideradas como ecuaciones de «valores propios» para las magnitudes β_1, β_2 , poseen también (para $E > 0$) un espectro de valores complejos β_1, β_2 . Las correspondientes funciones de onda se darán en el § 133, párrafo en el que las utilizaremos para resolver el problema de la dispersión en un campo coulombiano.

En el movimiento clásico de una partícula en un campo de Coulomb se cumple una ley de conservación específica de este campo ⁽¹⁾

$$\mathbf{A} \equiv \mathbf{p} \times \mathbf{1} - \mathbf{r}/r = \text{constante}. \quad (37.17)$$

En mecánica cuántica, no es posible que las tres componentes de este vector puedan poseer simultáneamente valores determinados, ya que los operadores $\hat{A}_x, \hat{A}_y, \hat{A}_z$ no conmutan entre sí. Cada uno de estos operadores, por ejemplo, el \hat{A}_z , conmuta (como la componente-z de cualquier vector, véase (29.3)) con \hat{l}_z , pero no conmuta con el cuadrado del momento cinético $\hat{\mathbf{l}}^2$, magnitud que se conserva. La existencia de una nueva magnitud que se conserva, pero que no conmuta con otras magnitudes conservativas, conduce (véase § 10) a una degeneración adicional de los niveles, degeneración que constituye la degeneración «accidental» específica del campo coulombiano.

La descripción del movimiento en un campo de Coulomb mediante las funciones de onda ψ_{nlm} en coordenadas esféricas, corresponde a estados en los que, junto con la energía, poseen valores dados el cuadrado del momento cinético y su componente-z. En cambio, las funciones de onda $\psi_{n_1 n_2 m}$ en coordenadas parabólicas, describen estados estacionarios en los que poseen valores determinados l_z y A_z . Se puede demostrar que el valor de A_z viene determinado en este caso por los números cuánticos n_1, n_2, n de acuerdo con la fórmula

$$A_z = (n_2 - n_1)/n. \quad (37.18)$$

⁽¹⁾ Véase tomo I, Mecánica, § 15.

CAPÍTULO VI

TEORÍA DE PERTURBACIONES

§ 38. Perturbaciones independientes del tiempo

La solución exacta de la ecuación SCHRÖDINGER se puede encontrar tan sólo en un número relativamente pequeño de los casos más simples. La mayor parte de los problemas de la mecánica cuántica conducen a ecuaciones demasiado complicadas que no se pueden resolver de manera exacta. Con frecuencia, sin embargo, en las condiciones del problema figuran cantidades de diferente orden; entre ellas pueden encontrarse pequeñas cantidades tales que si se prescinde de ellas, el problema se simplifica hasta el punto de que sea posible su resolución exacta. En estas condiciones, el primer paso en la resolución del problema físico planteado consiste en resolver exactamente el problema simplificado, y el segundo, en el cálculo aproximado de las correcciones determinadas por los términos pequeños de los que se ha prescindido en el problema simplificado. El método general para el cálculo de estas correcciones se llama *teoría de perturbaciones*.

Supongamos que el hamiltoniano del sistema físico dado es de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

donde \hat{V} representa una pequeña corrección (*perturbación*) al operador «no perturbado» \hat{H}_0 . En los §§ 38-39 consideraremos las perturbaciones \hat{V} que no dependen explícitamente del tiempo (lo mismo se supone acerca del operador \hat{H}_0). Las condiciones necesarias para que se pueda considerar el operador \hat{V} como «pequeño» en relación con el operador \hat{H}_0 se deducirán más adelante.

El problema de teoría de perturbaciones para el espectro discreto se puede formular de la siguiente manera. Se supone que las funciones propias $\psi_n^{(0)}$ y los valores propios $E_n^{(0)}$ del espectro discreto del operador no perturbado \hat{H}_0 se conocen, es decir, que se conocen las soluciones exactas de la ecuación

$$\hat{H}_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \quad (38.1)$$

Se pide hallar soluciones aproximadas de la ecuación.

$$\hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi, \quad (38.2)$$

es decir, expresiones aproximadas de las funciones propias ψ_n y de los valores propios E_n del operador perturbado \hat{H} .

En este párrafo supondremos que ninguno de los valores propios del operador \hat{H} es degenerado. Además, para simplificar el razonamiento admitiremos que el espectro de valores propios es sólo discreto; todas las fórmulas se generalizan de manera inmediata al caso en que existe un espectro continuo.

Es conveniente realizar los cálculos ya desde el principio en forma matricial. Para ello desarrollemos la función incógnita ψ en funciones $\psi_m^{(0)}$:

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}. \quad (38.3)$$

Substituyendo este desarrollo en (38.2), obtenemos:

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + \hat{V}) \psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \psi_m^{(0)};$$

y multiplicando ambos miembros de esta igualdad por $\psi_k^{(0)*}$ e integrando, se encuentra:

$$(E - E_k^{(0)}) c_k = \sum_m V_{km} c_m. \quad (38.4)$$

Hemos introducido aquí la matriz V_{km} del operador de perturbaciones \hat{V} definida mediante las funciones no perturbadas $\psi_m^{(0)}$:

$$V_{km} = \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_m^{(0)} dq. \quad (38.5)$$

Buscaremos los valores de los coeficientes c_m y de la energía E en forma de series

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots, \quad c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots,$$

donde las cantidades $E^{(1)}, c_m^{(1)}$ son del mismo orden de magnitud que la perturbación \hat{V} , las cantidades $E^{(2)}, c_m^{(2)}$ son de segundo orden (considerando que \hat{V} es una magnitud de primer orden), y así sucesivamente.

Determinemos las correcciones al n -ésimo valor propio y a la correspondiente función propia, de acuerdo con lo cual haremos: $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$, $m \neq n$. Para determinar la primera aproximación, substituyamos en la ecuación (38.4), los valores $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$, conservando solamente los términos de primer orden. La ecuación correspondiente a $k = n$ nos da:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} dq. \quad (38.6)$$

La corrección en primera aproximación al valor propio $E_n^{(0)}$ resulta así igual al valor medio de la perturbación en el estado $\psi_n^{(0)}$.

La ecuación (38.4) con $k \neq n$ nos da:

$$c_k^{(1)} = V_{kn}/(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \text{ para } k \neq n,$$

mientras que $c_n^{(1)}$ queda indeterminado y debe elegirse de forma tal que la función $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$ resulte normalizada hasta los términos de primer orden inclusive. Para ello se puede hacer $c_n^{(1)} = 0$. En efecto, la función

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (38.7)$$

(el apóstrofo en el signo de suma significa que al sumar respecto de m hay que prescindir del término $m = n$) es ortogonal a $\psi_n^{(0)}$ con lo que la integral de $|\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}|^2$ difiere de la unidad tan sólo en términos que son de segundo orden.

La fórmula (38.7) determina la corrección en primera aproximación a las funciones de onda. De ella se deduce cuál es la condición de aplicabilidad del método de perturbaciones que estamos considerando. Debe cumplirse, en efecto, la desigualdad

$$|V_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}| \quad (38.8)$$

es decir, los elementos de matriz del operador \hat{V} deben ser pequeños respecto de las diferencias correspondientes entre los niveles de energía no perturbados.

Determinemos ahora la corrección de segundo orden relativa al valor propio $E_n^{(0)}$. Substituyamos para ello en (38.4) $E = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)}$, y consideremos los términos de segundo orden. La ecuación con $k = n$ nos da

$$E_n^{(2)} c_n^{(0)} = \sum_m' V_{nm} c_m^{(1)},$$

de donde

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (38.9)$$

(hemos substituido $c_m^{(1)} = V_{mn}/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$, y se ha tenido en cuenta que, en virtud del carácter hermítico del operador \hat{V} , es $V_{mn} = V_{nm}^*$).

Obsérvese que la corrección de segundo orden a la energía del estado normal es siempre negativa. En efecto, si $E_n^{(0)}$ corresponde al valor mínimo, todos los términos en la suma (38.9) son negativos.

Las aproximaciones siguientes se pueden calcular de manera por completo análoga.

Los resultados obtenidos se generalizan de manera inmediata al caso en que el operador \hat{H}_0 posee también un espectro continuo (limitándonos siempre, como antes, a la perturbación de los estados del espectro discreto). Para ello basta solamente añadir a las sumas relativas al espectro discreto las correspondientes integrales relativas al espectro continuo. Caracterizaremos los diferentes estados del espectro continuo mediante el índice ν , que recorre una sucesión continua; convendremos en que dicho índice representa un conjunto de valores de las magnitudes suficientes para una determinación completa del estado (si los estados del espectro continuo son degenerados, cual ocurre casi siempre, dar solamente el valor de la energía no basta para definir el estado)⁽¹⁾. Entonces, por ejemplo, en vez de (38,7) será necesario escribir

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \int \frac{V_{\nu n}}{E_n^{(0)} - E_\nu} \psi_\nu^{(0)} d\nu, \quad (38.10)$$

y análogamente para las demás fórmulas.

Conviene indicar también la fórmula que da los valores perturbados de los elementos de matriz de una magnitud física f , calculados, incluyendo los términos de primer orden, mediante las funciones $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}$, con $\psi_n^{(1)}$ dada por (38,7). Es fácil obtener la siguiente expresión:

$$f_{nm} = f_{nm}^{(0)} + \sum_k' \frac{V_{nk} f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_k' \frac{V_{km} f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (38.11)$$

En la primera suma es $k \neq n$, en la segunda, $k \neq m$.

PROBLEMAS

- Determinar la corrección de segundo orden $\psi_n^{(2)}$ a las funciones propias.

Solución. Los coeficientes $c_k^{(2)}$, $k \neq n$, se calcularán a partir de las ecuaciones (38.4) con $k \neq n$, incluyendo sólo hasta los términos de segundo orden, y el coeficiente $c_n^{(2)}$ se elegirá de manera que la función $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)}$ resulte normalizada dentro del mismo orden de aproximación. El resultado que se obtiene es:

$$\psi_n^{(2)} = \sum_m' \sum_k' \frac{V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{nk} \omega_{nm}} \psi_m^{(0)} - \sum_m' \frac{V_{nn} V_{mn}}{\hbar^2 \omega_{nm}^2} \psi_m^{(0)} - \frac{1}{2} \psi_n^{(0)} \sum_m' \frac{|V_{mn}|^2}{\hbar^2 \omega_{nm}^2},$$

⁽¹⁾ En este caso las funciones de onda $\psi_\nu^{(0)}$ deben estar normalizadas respecto de la función- δ de las magnitudes ν .

donde hemos introducido las frecuencias

$$\omega_{nm} = (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/\hbar.$$

2. Determinar la corrección de tercer orden a los valores propios de la energía.

Solución. Escribiendo en la ecuación (38.4), con $k = n$, los términos de tercer orden, obtenemos:

$$E_n^{(3)} = \sum_k' \sum_m' \frac{V_{nm} V_{mk} V_{kn}}{\hbar^2 \omega_{mn} \omega_{kn}} - V_{nn} \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}.$$

3. Determinar los niveles de energía del oscilador lineal anarmónico caracterizado por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2/m + \frac{1}{2}x^2\omega^2m + \alpha x^3 + \beta x^4.$$

Solución. Los elementos de matriz de x^3 y x^4 se pueden obtener inmediatamente aplicando la regla de multiplicación de matrices y teniendo en cuenta la expresión (23.4) para los elementos de matriz de x . Para los elementos de matriz no nulos de x^3 se encuentra:

$$(x^3)_{n-3,n} = (x^3)_{n,n-3} = (\hbar/m\omega)^{3/2} \sqrt{[\frac{1}{8}n(n-1)(n-2)]},$$

$$(x^3)_{n-1,n} = (x^3)_{n,n-1} = (\hbar/m\omega)^{3/2} \sqrt{(9n^3/8)}.$$

Los elementos diagonales en esta matriz son nulos, de forma que no existe corrección de primer orden correspondiente al término αx^3 del hamiltoniano (término considerado como perturbación del oscilador armónico). En cambio, la corrección de segundo orden correspondiente a este término es del mismo orden que la corrección de primer orden relativa al término βx^4 . Los elementos de matriz diagonales de x^4 tienen la forma:

$$(x^4)_{n,n} = (\hbar/m\omega)^2 \cdot \frac{3}{4}(2n^2 + 2n + 1).$$

Mediante las fórmulas generales (38.6) y (38.9) encontramos finalmente la siguiente expresión aproximada de los niveles energéticos del oscilador anarmónico:

$$E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) - \frac{15}{4} \frac{\alpha^2}{\hbar\omega} \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3 \left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right) + \frac{3}{2} \beta \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 (n^2 + n + \frac{1}{2}).$$

§ 39. La ecuación secular

Pasemos ahora al caso en que el operador no perturbado \hat{H}_0 posee valores propios degenerados. Designaremos por $\psi_n^{(0)}$, $\psi_n^{(0)}$, ... las funciones propias que corresponden al mismo valor propio de la energía $E_n^{(0)}$. La elección de estas funciones, conforme sabemos, no es única, ya que en vez de ellas se pueden elegir un número s de combinaciones lineales independientes cualesquiera de dichas funciones (s es la multiplicidad del nivel degenerado $E_n^{(0)}$). Sin embargo, dicha elección deja de ser arbitraria si imponemos a las funciones de onda la condición de que la variación

que en ellas determina la pequeña perturbación aplicada sea a su vez pequeña.

Por el momento supondremos que $\psi_n^{(0)}, \psi_{n'}^{(0)}, \dots$, son funciones propias no perturbadas elegidas arbitrariamente. Las funciones correctas que corresponden a la aproximación de orden cero son combinaciones lineales de la forma $c_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + c_{n'}^{(0)}\psi_{n'}^{(0)} + \dots$. Los coeficientes de estas combinaciones se determinan, junto con las correcciones de primer orden a los valores propios, de la siguiente manera.

Escribamos las ecuaciones (38.4) con $k = n, n', \dots$, substituyendo en ellas en primera aproximación $E = E_n^{(0)} + E^{(1)}$; y teniendo en cuenta que para las cantidades c_k basta limitarse a los valores de orden cero: $c_n = c_n^{(0)}, c_{n'} = c_{n'}^{(0)}, \dots; c_m = 0$ para $m \neq n, n', \dots$ Obtenemos entonces

$$E^{(1)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} V_{nn'} c_{n'}^{(0)}$$

o bien

$$\sum_{n'} (V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}) c_{n'}^{(0)} = 0, \quad (39.1)$$

donde n, n' toman todos los valores que numeran los estados asociados con el valor propio dado no perturbado $E_n^{(0)}$. Este sistema de ecuaciones lineales homogéneas respecto de las cantidades $c_n^{(0)}$ tiene soluciones diferentes de cero si se anula el determinante de los coeficientes de las incógnitas. Obtenemos así la ecuación.

$$|V_{nn'} - E^{(1)}\delta_{nn'}| = 0. \quad (39.2)$$

Esta ecuación es de grado s respecto de $E^{(1)}$ y posee, en general, s raíces reales distintas. Estas raíces constituyen precisamente las correcciones de primer orden buscadas relativas a los valores propios. La ecuación (39.2) se llama *ecuación secular*⁽¹⁾. Observemos que la suma de sus raíces es igual a la suma de los elementos de matriz diagonales $V_{nn}, V_{n'n}, \dots$ (que es el coeficiente de $[E^{(1)}]^{s-1}$ en la ecuación).

Substituyendo sucesivamente las raíces de la ecuación (39.2) en el sistema (39.1) y resolviendo este último, se encuentran los coeficientes $c_n^{(0)}$ y se determinan así las funciones propias en la aproximación de orden cero.

Obsérvese que, como resultado de la perturbación, el nivel de energía inicialmente degenerado deja de ser, en general, degenerado (las raíces de la ecuación (39.2) son, en general, diferentes): como se suele decir, la perturbación «rompe» la degeneración. La degeneración puede romperse bien sea del todo, bien tan sólo en parte (en este último caso, como consecuencia de la perturbación resulta una degeneración de multiplicidad menor que la inicial).

Puede ocurrir que todos los elementos de matriz correspondientes a las transi-

⁽¹⁾ Este nombre se ha tomado de la mecánica celeste.

ciones entre estados n, n', \dots de un mismo nivel energético sean iguales a cero. En este caso se anula la corrección de primer orden a la energía. Calculemos para el mismo la corrección en segunda aproximación. En la ecuación (38.4) con $k = n$ hagamos en el primer miembro de la igualdad $E = E_n^{(0)} + E^{(2)}$, y en vez de c_n escribamos $c_n^{(0)}$. En el segundo miembro son diferentes de cero solamente los términos con $m \neq n, n', \dots$, y dado que $c_m^{(0)} = 0$ tenemos:

$$E^{(2)}c_n^{(0)} = \sum_m V_{nm}c_m^{(1)}. \quad (39.3)$$

En cambio, la ecuación (39.4) con $k = m \neq n, n', \dots$ da, hasta el primer orden de magnitud:

$$[E_n^{(0)} - E_m^{(0)}]c_m^{(1)} = \sum_{n'} V_{mn'}c_{n'}^{(0)},$$

de donde

$$c_m^{(1)} = \sum_{n'} \frac{V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} c_{n'}^{(0)}.$$

Substituyendo este resultado en (39.3), obtenemos:

$$E^{(2)}c_n^{(0)} = \sum_{n'} c_{n'}^{(0)} \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Este sistema de ecuaciones en las $c_n^{(0)}$ substituye ahora al sistema (39.1); la condición de compatibilidad de estas ecuaciones es

$$\left| \sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - E^{(2)}\delta_{nn'} \right| = 0. \quad (39.4)$$

Por consiguiente, también aquí las correcciones relativas a la energía se calculan como raíces de una ecuación secular en la cual, en vez de los elementos de matriz $V_{n'n'}$ aparecen las sumas

$$\sum_m \frac{V_{nm}V_{mn'}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

PROBLEMAS

- Determinar en la aproximación de primer orden las correcciones correspondientes al valor propio, y las funciones correctas en la aproximación de orden cero, para un nivel doblemente degenerado.

Solución. La ecuación (39.2) es aquí de la forma:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

(los índices 1, 2 corresponden a dos funciones propias no perturbadas elegidas arbitrariamente, $\psi_1^{(0)}$ y $\psi_2^{(0)}$, del nivel doblemente degenerado en cuestión). Resolviendo esta ecuación encontramos:

$$E^{(1)} = \frac{1}{2}[(V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2\}}]. \quad (1)$$

Si se resuelven luego las ecuaciones (39.1) con estos valores $E^{(1)}$, para los coeficientes que corresponden a las funciones correctas normalizadas en la aproximación de orden cero, $\psi^{(0)} = c_1^{(0)}\psi_1^{(0)} + c_2^{(0)}\psi_2^{(0)}$, se obtienen los valores

$$\begin{aligned} c_1^{(0)} &= \left\{ \frac{V_{12}}{2|V_{12}|} \left[1 \pm \frac{V_{11} - V_{22}}{\sqrt{\{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2\}}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \\ c_2^{(0)} &= \pm \left\{ \frac{V_{21}}{2|V_{12}|} \left[1 \mp \frac{V_{11} - V_{22}}{\sqrt{\{(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2\}}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (2)$$

2. Deducir las fórmulas que dan las correcciones de primer orden a las funciones propias y las correcciones de segundo orden relativas a los valores propios.

Solución. Supondremos que como funciones $\psi_n^{(0)}$ se han elegido las funciones correctas de la aproximación de orden cero. La matriz que determinan, $V_{nn'}$, es diagonal, evidentemente, respecto de los índices n, n' (que se refieren al mismo grupo de funciones del nivel degenerado), y los elementos diagonales V_{nn} , $V_{n'n'}$, son iguales a las correspondientes correcciones de la primera aproximación $E_n^{(1)}$, $E_{n'}^{(1)}$, ...

Consideraremos la perturbación de la función propia $\psi_n^{(0)}$, de forma que en la aproximación de orden cero $E = E_n^{(0)}$, $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$, para $m \neq n$. En primera aproximación, $E = E_n^{(0)} + V_{nn}$, $c_n = 1 + c_n^{(1)}$, $c_m = c_m^{(1)}$. Del sistema general (38.4), escribamos la ecuación con $k \neq n, n', \dots$, conservando en ella los términos de primer orden:

$$(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})c_k^{(1)} = V_{kn}c_n^{(0)} = V_{kn},$$

de donde

$$c_k^{(1)} = V_{kn}/(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) \text{ para } k \neq n, n', \dots. \quad (1)$$

Escribamos luego la ecuación correspondiente a $k = n'$, conservando en ella los términos de segundo orden:

$$E_n^{(1)}c_{n'}^{(1)} = V_{n'n'}c_{n'}^{(1)} + \sum_m V_{n'm}c_m^{(1)}$$

(en la suma respecto de m se prescinde de los términos con $m = n, n', \dots$). Substituyendo $E_n^{(1)} = V_{nn}$ y la expresión (1) para $c_m^{(1)}$, obtenemos cuando $n' \neq n$:

$$c_{n'}^{(1)} = \frac{1}{V_{nn} - V_{n'n'}} \sum_m' \frac{V_{n'm}V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (2)$$

(El coeficiente $c_n^{(1)}$ en esta aproximación es, en cambio, igual a cero). Las fórmulas (1), (2) determinan la corrección $\psi_n^{(1)} = \sum c_m^{(1)}\psi_m^{(0)}$ de primer orden relativa a las funciones propias.

Finalmente, escribiendo los términos de segundo orden en la ecuación (38.4) con $k = n$, obtenemos para la corrección de segundo orden al valor de la energía la fórmula

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{V_{nm} V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (3)$$

que coincide formalmente con (38.9).

3. En el instante inicial $t = 0$ el sistema se encuentra en el estado $\psi_1^{(0)}$, que corresponde a un nivel doblemente degenerado. Determinar la probabilidad de que en un instante ulterior t el sistema se encuentre en el otro estado $\psi_2^{(0)}$ asociado a la misma energía; la transición ocurre por la acción de una perturbación constante.

Solución. Formemos las funciones correctas en la aproximación de orden cero

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad \psi' = c_1' \psi_1 + c_2' \psi_2,$$

donde c_1 , c_2 y c_1' , c_2' son los dos pares de coeficientes definidos por las fórmulas (2) del problema 1 (en todas las cantidades se prescinde de los índices (0) para abbreviar).

Recíprocamente:

$$\psi_1 = \frac{c_2' \psi - c_2 \psi'}{c_1 c_2' - c_1' c_2}.$$

Las funciones ψ y ψ' corresponden a estados cuyas energías perturbadas son $E + E^{(1)}$ y $E + E^{(1)'}$, donde $E^{(1)}$, $E^{(1)'}$ son los dos valores de la corrección (1) del problema 1. Introduciendo los factores temporales, pasamos a la función de onda dependiente del tiempo:

$$\Psi_1 = \frac{e^{-(i/\hbar)Et}}{c_1 c_2' - c_1' c_2} [c_2' \psi e^{-(i/\hbar)E^{(1)}t} - c_2 \psi' e^{-(i/\hbar)E^{(1)'}t}]$$

(en el instante $t = 0$ es $\Psi_1 = \psi_1$). Finalmente, expresando de nuevo ψ , ψ' en función de ψ_1 , ψ_2 obtenemos Ψ_1 como combinación lineal de ψ_1 , ψ_2 con coeficientes que dependen del tiempo. El cuadrado del módulo del coeficiente de ψ_2 determina la probabilidad buscada de la transición, w_{12} . El cálculo da

$$w_{12} = \left| \frac{c_2 c_2'}{c_1 c_2' - c_1' c_2} \right|^2 |e^{-(i/\hbar)E^{(1)}t} - e^{-(i/\hbar)E^{(1)'}t}|^2,$$

o bien, substituyendo las fórmulas (1) y (2) del problema 1:

$$w_{12} = \frac{2|V_{12}|^2}{4|V_{12}|^2 + (V_{11} - V_{22})^2} \left\{ 1 - \cos \left(\frac{1}{\hbar} \sqrt{[(V_{11} - V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2]t} \right) \right\}. \quad (1)$$

Vemos así que la probabilidad oscila periódicamente con una frecuencia $(E^{(1)} - E^{(1)'})/\hbar$. Para tiempos t pequeños en comparación con el correspondiente período, la expresión entre corchetes, y con ella la probabilidad w_{12} , es proporcional a t^2 : $w_{12} = |V_{12}|^2 t^2 / \hbar^2$.

esta fórmula se puede obtener de manera muy sencilla siguiendo el método que se expone en el párrafo siguiente (mediante la ecuación (40.4)).

§ 40. Perturbaciones dependientes del tiempo

Pasemos ahora a estudiar las perturbaciones que dependen explícitamente del tiempo. Es imposible en este caso hablar de correcciones relativas a los valores propios de la energía, ya que cuando se trata de un hamiltoniano dependiente del tiempo (como lo es el operador perturbado $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$), la energía no se conserva, con lo cual no existen estados estacionarios. El problema que aquí se plantea es el de calcular aproximadamente las funciones de onda como combinaciones de las funciones de onda de los estados estacionarios del sistema no perturbado.

Aplicaremos para ello un método análogo al conocido método de variación de las constantes para la resolución de ecuaciones diferenciales lineales (P. A. M. DIRAC, 1926). Sean $\Psi_k^{(0)}$ las funciones de onda (incluido el factor temporal) de los estados estacionarios del sistema no perturbado. En estas condiciones, una solución cualquiera de la ecuación de onda no perturbada se puede escribir en forma de suma: $\Psi = \sum a_k \Psi_k^{(0)}$. Busquemos ahora la solución de la ecuación perturbada

$$i\hbar \partial\Psi/\partial t = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi \quad (40.1)$$

como suma de la forma

$$\Psi = \sum_k a_k(t) \Psi_k^{(0)}, \quad (40.2)$$

donde los coeficientes del desarrollo son funciones del tiempo. Substituyendo (40.2) en (40.1) y recordando que las funciones $\Psi_k^{(0)}$ satisfacen la ecuación

$$i\hbar \partial\Psi_k^{(0)}/\partial t = \hat{H}_0 \Psi_k^{(0)},$$

obtenemos

$$i\hbar \sum_k \Psi_k^{(0)} \frac{da_k}{dt} = \sum_k a_k \hat{V} \Psi_k^{(0)}.$$

Multiplicando a la izquierda ambos miembros de la igualdad por $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando, obtenemos

$$i\hbar \frac{da_m}{dt} = \sum_k V_{mk}(t) a_k, \quad (40.3)$$

donde

$$\begin{aligned} V_{mk}(t) &= \int \Psi_m^{(0)*} \hat{V} \Psi_k^{(0)} dq \\ &= V_{mk} e^{i(\hbar/E_m^{(0)} - E_k^{(0)})t} \end{aligned}$$

son los elementos de matriz de la perturbación, que incluyen el factor temporal (es necesario tener en cuenta, sin embargo, que cuando V depende explícitamente del tiempo, también las cantidades V_{mk} son funciones del tiempo).

Como función de onda no perturbada elegiremos la función de onda del n -ésimo estado estacionario, a la que corresponden los valores de los coeficientes en (40.2): $a_n^{(0)} = 1$, $a_k^{(0)} = 0$ para $k \neq n$. Para determinar la aproximación de primer orden, escribamos a_k en la forma $a_k = a_k^{(0)} + a_k^{(1)}$, haciendo en el segundo miembro de la ecuación (40.3) (que contiene ya las cantidades pequeñas V_{mk}) $a_k = a_k^{(0)}$. Esto nos da:

$$i\hbar da_k^{(1)}/dt = V_{kn}(t). \quad (40.4)$$

Para indicar para cual de las funciones no perturbadas se calcula la corrección, introduzcamos un segundo índice en los coeficientes a_k , escribiendo

$$\Psi_n = \sum_k a_{kn}(t) \Psi_k^{(0)}.$$

De acuerdo con esto, escribiremos el resultado de la integración de la ecuación (40.4) en la forma:

$$a_{kn}^{(1)} = -(i/\hbar) \int V_{kn}(t) dt = -(i/\hbar) \int V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} dt, \quad (40.5)$$

(hemos introducido las frecuencias $\omega_{kn} = (E_k^{(0)} - E_n^{(0)})/\hbar$). Esta fórmula determina las funciones de onda en la aproximación de primer orden.

De manera análoga es posible calcular las aproximaciones siguientes (de hecho, en la mayor parte de los casos basta ya la primera aproximación).

Consideremos con mayor detenimiento el caso importante de una perturbación que es función periódica del tiempo de la forma:

$$\hat{V} = \hat{F} e^{-i\omega t} + \hat{G} e^{i\omega t}, \quad (40.6)$$

donde \hat{F} y \hat{G} son operadores que no dependen del tiempo. En virtud de la hermiticidad de V , debe ser $V_{nm} = V_{mn}^*$, o bien

$$F_{nm} e^{-i\omega t} + G_{nm} e^{i\omega t} = F_{mn}^* e^{i\omega t} + G_{mn}^* e^{-i\omega t},$$

de donde

$$G_{nm} = F_{mn}^*, \quad (40.7)$$

igualdad que determina la relación entre los operadores \hat{G} y \hat{F} . Teniendo en cuenta (40.7), obtenemos:

$$\begin{aligned} V_{kn}(t) &= V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} \\ &= F_{kn} e^{i(\omega_{kn} - \omega)t} + F_{nk}^* e^{i(\omega_{kn} + \omega)t}. \end{aligned} \quad (40.8)$$

Substituyendo en (40.5) e integrando, obtenemos la siguiente expresión para los coeficientes del desarrollo de las funciones de onda:

$$a_{kn}^{(1)} = -\frac{F_{kn}e^{i(\omega_{kn}-\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} - \frac{F_{nk}^*e^{i(\omega_{kn}+\omega)t}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)}. \quad (40.9)$$

Estas expresiones son aplicables si no se anula ninguno de los denominadores ⁽¹⁾, es decir, si para todo k (y el valor dado de n)

$$E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \neq \pm \hbar\omega. \quad (40.10)$$

Para muchas aplicaciones es útil tener las expresiones de los elementos de matriz de una magnitud cualquiera f determinados mediante las funciones de onda perturbadas.

En primera aproximación tenemos

$$f_{nm}(t) = f_{nm}^{(0)}(t) + f_{nm}^{(1)}(t),$$

donde

$$\begin{aligned} f_{nm}^{(0)}(t) &= \int \Psi_n^{(0)} * \hat{f} \Psi_m^{(0)} dq = f_{nm}^{(0)} e^{i\omega_{nm} t}, \\ f_{nm}^{(1)}(t) &= \int [\Psi_n^{(0)} * \hat{f} \Psi_m^{(1)} + \Psi_n^{(1)} * \hat{f} \Psi_m^{(0)}] dq. \end{aligned}$$

Substituyendo aquí

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k a_{kn}^{(1)} \Psi_k^{(0)},$$

con las $a_{kn}^{(1)}$ determinadas por la fórmula (40.9), es fácil obtener la expresión buscada.

$$\begin{aligned} f_{nm}^{(1)}(t) &= -e^{i\omega_{nm} t} \sum_k \left\{ \left[\frac{f_{nk}^{(0)} F_{km}}{\hbar(\omega_{km}-\omega)} + \frac{f_{km}^{(0)} F_{nk}}{\hbar(\omega_{kn}+\omega)} \right] e^{-i\omega t} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{f_{nk}^{(0)} F_{mk}^*}{\hbar(\omega_{km}+\omega)} + \frac{f_{km}^{(0)} F_{kn}^*}{\hbar(\omega_{kn}-\omega)} \right] e^{i\omega t} \right\}. \end{aligned} \quad (40.11)$$

Esta fórmula es aplicable si ninguno de los términos llega a ser grande, es decir, si ninguna de las frecuencias ω_{kn} , ω_{km} es excesivamente próxima al valor ω . Para $\omega = 0$ volvemos a la fórmula (38.11).

En todas las fórmulas escritas aquí se supone que el espectro de niveles energé-

⁽¹⁾ Más exactamente, los denominadores no deben ser tan pequeños que las cantidades $a_{kn}^{(1)}$ dejen de ser pequeñas comparadas con la unidad.

ticos no perturbado es puramente discreto. Sin embargo, es posible generalizarlas inmediatamente al caso en que existe también espectro continuo (si bien, como antes, nos limitamos a la perturbación de estados del espectro discreto), lo que se consigue simplemente añadiendo a las sumas relativas a los niveles del espectro discreto las correspondientes integrales del espectro continuo. Para ello es necesario que en las fórmulas (40.9), (40.11) los denominadores $\omega_{km} \pm \omega$ sean diferentes de cero cuando la energía $E_k^{(0)}$ recorre todos los valores, no sólo del espectro discreto, sino también del continuo. Si, como ocurre de ordinario, el espectro continuo se encuentra por encima de todos los niveles del espectro discreto, la condición (40.10), por ejemplo, debe completarse con la condición

$$E_{\min}^{(0)} - E_n^{(0)} > \hbar\omega, \quad (40.12)$$

donde $E_{\min}^{(0)}$ es la energía del nivel más bajo del espectro continuo.

PROBLEMA

Determinar el cambio en las soluciones n -ésima y m -ésima de la ecuación de Schrödinger debido a la existencia de una perturbación periódica (de la forma (40.6)) cuya frecuencia ω es tal que $E_m^{(0)} - E_n^{(0)} = \hbar(\omega + \epsilon)$, donde ϵ es una cantidad pequeña.

Solución. El método desarrollado en el texto no es aplicable en este caso dado que el coeficiente $a_{mn}^{(1)}$ en (40.9) es grande. Partamos de nuevo de las ecuaciones exactas (40.3) con $V_{mk}(t)$ dado por (40.8). Es evidente que el efecto más importante procede de aquellos términos de las sumas que aparecen en el segundo miembro de las ecuaciones (40.3) en los que la dependencia respecto del tiempo viene determinada por la pequeña frecuencia $\omega_{mn} - \omega$. Prescindiendo de todos los demás, obtenemos el sistema de dos ecuaciones

$$i\hbar da_m/dt = F_{mn}e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}a_n = F_{mn}e^{i\epsilon t}a_n,$$

$$i\hbar da_n/dt = F_{mn}^*e^{-i\epsilon t}a_m.$$

Efectuemos la sustitución

$$a_n e^{i\epsilon t} = b_n$$

con lo que se obtienen las ecuaciones

$$i\hbar \dot{a}_m = F_{mn}b_n, \quad i\hbar(b_n - i\epsilon b_n) = F_{mn}^*a_m.$$

Eliminando entre ellas a_m , obtenemos:

$$\dot{b}_n - i\epsilon b_n + |F_{mn}|^2 b_n / \hbar^2 = 0.$$

Como par de soluciones independientes de estas ecuaciones podemos elegir

$$a_n = A e^{ia_1 t}, \quad a_m = -A \hbar \alpha_1 e^{ia_1 t} / F_{mn}^* \quad (1)$$

y

$$a_n = B e^{-ia_1 t}, \quad a_m = B \hbar \alpha_2 e^{-ia_1 t} / F_{mn}^*, \quad (2)$$

donde A, B son constantes (que deben determinarse a partir de la condición de normalización) y se ha introducido la notación

$$\alpha_1 = -\frac{\epsilon}{2} + \Omega, \quad \alpha_2 = \frac{\epsilon}{2} + \Omega, \quad \Omega = \sqrt{\frac{\epsilon^2}{4} + \frac{1}{\hbar^2} |F_{mn}|^2}$$

Así, pues, bajo la influencia de la perturbación, $\Psi_n^{(0)}, \Psi_m^{(0)}$ se transforman en las funciones $a_n \Psi_n^{(0)} + a_m \Psi_m^{(0)}$ con a_n, a_m dados por (1) o (2).

Supongamos que en el instante inicial ($t = 0$) el sistema se encontraba en el estado $\Psi_m^{(0)}$. El estado del sistema en los instantes ulteriores se determina por la combinación lineal de las dos funciones que hemos obtenido que se reduce a $\Psi_m^{(0)}$ para $t = 0$:

$$\begin{aligned} \Psi = & \left\{ e^{i\epsilon t/2} \cos \sqrt{\left[\frac{1}{4}\epsilon^2 + |F_{mn}|^2/\hbar^2\right]}t - \frac{\frac{1}{2}i\epsilon e^{-i\epsilon t/2}}{\sqrt{\left[\frac{1}{4}\epsilon^2 + |F_{mn}|^2/\hbar^2\right]}} \sin \sqrt{\left[\frac{1}{4}\epsilon^2 + |F_{mn}|^2/\hbar^2\right]}t \right\} \Psi_m^{(0)} - \\ & - \left\{ \frac{iF_{mn}^*}{\sqrt{\left[\frac{1}{4}\hbar^2\epsilon^2 + |F_{mn}|^2\right]}} e^{-i\epsilon t/2} \sin \sqrt{\left[\frac{1}{4}\epsilon^2 + |F_{mn}|^2/\hbar^2\right]}t \right\} \Psi_n^{(0)}. \end{aligned} \quad (3)$$

El cuadrado del módulo del coeficiente de $\Psi_n^{(0)}$ es igual a

$$\frac{2|F_{mn}|^2}{\hbar^2\epsilon^2 + 4|F_{mn}|^2} \{1 - \cos \sqrt{\left[\epsilon^2 + 4|F_{mn}|^2/\hbar^2\right]}t\}. \quad (4)$$

Este cuadrado determina la probabilidad de encontrar el sistema, en el instante t , en el estado $\Psi_n^{(0)}$. Vemos así que esta probabilidad es una función periódica, con período π/Ω , que varía entre los límites 0 y $|F_{mn}|^2/\hbar^2\Omega^2$.

Para $\epsilon = 0$ (resonancia exacta) la probabilidad (4) pasa a ser

$$\frac{1}{2}(1 - \cos 2|F_{mn}|t/\hbar).$$

Esta probabilidad varía periódicamente (con período $\pi\hbar/|F_{mn}|$) entre los límites 0 y 1; con otras palabras, el sistema pasa periódicamente del estado $\Psi_m^{(0)}$ al estado $\Psi_n^{(0)}$.

§ 41. Transiciones debidas a una perturbación que actúa durante un tiempo finito

Supongamos que la perturbación $V(t)$ actúa tan sólo durante un intervalo de tiempo finito (o bien, que $V(t)$ disminuye con rapidez suficiente para $t \rightarrow \pm \infty$). Supongamos que antes de empezar a actuar la perturbación (o en el límite para $t \rightarrow -\infty$) el sistema se encontraba en el n -ésimo estado estacionario (del espectro discreto). En un instante ulterior cualquiera el estado del sistema vendrá determinado por la función $\Psi = \sum_k a_{kn} \Psi_k^{(0)}$, donde en primera aproximación

$$\begin{aligned} a_{kn} &= a_{kn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} dt \quad \text{for } k \neq n, \\ a_{nn} &= 1 + a_{nn}^{(1)} = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{nn} dt; \end{aligned} \quad (41.1)$$

los límites de integración en (40.5) se eligen de manera que para $t \rightarrow -\infty$ todos los coeficientes $a_{kn}^{(1)}$ tienden a cero. Una vez transcurrido el tiempo durante el cual actúa la perturbación (o en el límite $t \rightarrow +\infty$), los coeficientes a_{kn} toman valores constantes $a_{kn}(\infty)$, y el sistema se encontrará en un estado caracterizado por la función de onda

$$\Psi = \sum_k a_{kn}(\infty) \Psi_k^{(0)},$$

que satisface de nuevo la ecuación de ondas no perturbada, pero que difiere de la función $\Psi_n^{(0)}$. De acuerdo con las reglas generales, el cuadrado del módulo del coeficiente $a_{kn}(\infty)$ determina la probabilidad de que el sistema tenga la energía $E_k^{(0)}$, es decir, de que se encuentre en el k -ésimo estado estacionario.

Así, pues, bajo la influencia de la acción de la perturbación el sistema puede pasar del estado estacionario inicial a otro estado cualquiera. La probabilidad de la transición del estado inicial (el n -ésimo) al estado estacionario k -ésimo es igual a:

$$w_{nk} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} dt \right|^2. \quad (41.2)$$

Consideremos ahora una perturbación que, una vez ha empezado a actuar, sigue actuando indefinidamente (conservándose, claro está, pequeña durante todo el tiempo). Con otras palabras, $V(t)$ tiende a cero para $t \rightarrow -\infty$ y a un límite finito, distinto de cero, para $t \rightarrow \infty$. La fórmula (41.2) no es aquí aplicable de manera inmediata, ya que la integral que aparece en ella es divergente. Sin embargo, esta divergencia carece de importancia desde el punto de vista físico y se puede soslayar fácilmente. Para ello escribamos, integrando por partes:

$$a_{kn} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{kn} e^{i\omega_{kn} t} dt = -\left[\frac{V_{kn} e^{i\omega_{kn} t}}{\hbar \omega_{kn}} \right]_{-\infty}^t + \int_{-\infty}^t \frac{\partial V_{kn}}{\partial t} \frac{e^{i\omega_{kn} t}}{\hbar \omega_{kn}} dt.$$

El valor del primer término se anula en el límite inferior, y en el límite superior coincide formalmente con los coeficientes del desarrollo de la fórmula (38.7) (la presencia del factor periódico suplementario $e^{i\omega_{kn} t}$ se debe al hecho de que los a_{kn} son los coeficientes del desarrollo de la función de onda total Ψ , mientras que los c_{kn} en el § 38 son los coeficientes del desarrollo de la función ψ , independiente del tiempo).

Es claro, por esto, que su límite para $t \rightarrow \infty$ determina simplemente la variación de la función de onda inicial $\Psi_n^{(0)}$ debida a la influencia de la «parte constante» $V(+\infty)$ de la perturbación y nada tiene que ver, por consiguiente, con las transiciones a otros estados. La probabilidad de la transición viene determinada, en cambio, por el cuadrado del segundo término y es igual a

$$w_{nk} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{kn}}{\partial t} e^{i\omega_{kn} t} dt \right|^2. \quad (41.3)$$

Las fórmulas obtenidas son válidas también cuando la transición tiene lugar desde un estado del espectro discreto a un estado del espectro continuo. La diferencia consiste tan sólo en que se trata entonces de la probabilidad de la transición desde el estado dado (el n -ésimo) a los estados que corresponden a valores de las magnitudes ν (véase § 38) que pertenecen al intervalo $\nu, \nu + d\nu$, de forma que, por ejemplo, la fórmula (41.2) debe escribirse

$$dw_{n\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} V_{\nu n} e^{i\omega_{kn} t} dt \right|^2 d\nu. \quad (41.4)$$

Si la perturbación $V(t)$ varía poco en intervalos de tiempo del orden del período $1/\omega_{kn}$, el valor de la integral que aparece en (41.2) o en (41.3) será muy pequeño. En el límite en que la perturbación aplicada varía tan lentamente cuanto se quiera, la probabilidad de toda transición acompañada de variación de la energía (es decir con un valor no nulo de la frecuencia ω_{kn}) tiende a cero. Así, pues, para una variación suficientemente lenta de la perturbación aplicada (*variación adiabática*) el sistema que se encuentra en un estado estacionario no degenerado cualquiera seguirá en el mismo estado (véase también § 53).

En el caso límite opuesto de una perturbación que se introduce muy rápidamente (*conexión brusca*), las derivadas $\partial V_{kn}/\partial t$ tienden a infinito en el « instante de conexión ». En la integral de $(\partial V_{kn}/\partial t)e^{i\omega_{kn} t}$, puede sacarse entonces fuera del signo integral el factor $e^{i\omega_{kn} t}$, que varía de forma relativamente lenta, tomando para él el valor correspondiente a este instante. La integral se calcula luego inmediatamente y se obtiene:

$$w_{nk} = |V_{kn}|^2 / \hbar^2 \omega_{kn}^2. \quad (41.5)$$

Las probabilidades de transición en el caso de perturbaciones bruscas se pueden encontrar también cuando la perturbación no es pequeña.

Supongamos que el sistema se halla en un estado representado por una de las funciones propias $\psi_n^{(0)}$ del hamiltoniano inicial \hat{H}_0 . Si la variación del hamiltoniano tiene lugar « bruscamente » (es decir, durante un tiempo que es pequeño con relación a los períodos $1/\omega_{kn}$ de las transiciones desde el estado n dado a los demás), la función de onda del sistema « no consigue » variar y permanece siendo la misma que era antes de la perturbación. Sin embargo, dicha función no será ya función propia del nuevo hamiltoniano del sistema, \hat{H} , es decir, el estado $\psi_n^{(0)}$ no será estacionario. En cuanto a las probabilidades w_{kn} de la transición del sistema a uno cualquiera de los nuevos estados estacionarios, éstas vienen determinadas, de acuerdo con las reglas generales de la mecánica cuántica, por los coeficientes del desarrollo de la función $\psi_n^{(0)}$ en funciones propias ψ_n del hamiltoniano \hat{H} :

$$w_{nk} = \left| \int \psi_n^{(0)} \psi_k^* dq \right|^2. \quad (41.6)$$

Veamos cómo esta fórmula general se transforma en la fórmula (41.5) si el cambio del hamiltoniano $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ resulta ser pequeño. Multipliquemos las ecuaciones

$$\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad \hat{H}\psi_k = E_k\psi_k$$

respectivamente por ψ_k^* y $\psi_n^{(0)*}$, integremos respecto de q y restemos los resultados miembro a miembro. Teniendo en cuenta también que el operador \hat{H} es autoconjugado, obtenemos:

$$(E_k - E_n^{(0)}) \int \psi_k^* \psi_n^{(0)} dq = \int \psi_k^* \hat{V} \psi_n^{(0)} dq.$$

Si la perturbación \hat{V} es pequeña, podemos susbsituir en primera aproximación E_k por el nivel no perturbado próximo a dicho valor $E_k^{(0)}$ y la función de onda ψ_k (en el segundo miembro de la igualdad) por la correspondiente función $\psi_k^{(0)}$. Obtenemos entonces:

$$\int \psi_k^* \psi_n^{(0)} dq = \frac{1}{\hbar \omega_{kn}} \int \psi_k^{(0)*} \hat{V} \psi_n^{(0)} dq,$$

y la fórmula (41.6) pasa a ser la (41.5).

PROBLEMAS

1. A un oscilador cargado, que se encuentra en el estado fundamental, se aplica bruscamente un campo eléctrico homogéneo. Determinar las probabilidades de transición del oscilador a los estados excitados bajo la acción de esta perturbación.

Solución. La energía potencial del oscilador en un campo homogéneo (que actúa sobre aquél con una fuerza F) es

$$\begin{aligned} U(x) &= \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - Fx \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2(x - x_0)^2 + \text{constante} \end{aligned}$$

(donde $x_0 = F/m\omega^2$), es decir, su forma es de nuevo la de un potencial puramente oscilatorio (con la posición de equilibrio desplazada). Por consiguiente, las funciones de onda de los estados estacionarios del oscilador perturbado son $\psi_k(x - x_0)$, donde $\psi_k(x)$ son las funciones del oscilador (23.12); la función de onda inicial es, en cambio, la $\psi_0(x)$ de (23.13). Mediante estas funciones y la expresión (23.11) de los polinomios de Hermite encontramos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^{(0)} \psi_k dx = \frac{(-1)^k}{\sqrt{(2^k \pi k!)}} e^{-\xi_0^2/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi\xi_0} \frac{d^k}{d\xi^k} e^{-\xi^2+2\xi\xi_0} d\xi,$$

donde se ha introducido la notación $\xi_0 = x_0 \sqrt{m\omega/\hbar}$. La integral que aquí aparece se reduce, integrando k veces por partes, a la integral

$$\xi_0^k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2 + \xi \xi_0} d\xi = \xi_0^k \sqrt{\pi e^{\xi_0^2/4}}.$$

Para la probabilidad de transición buscada (41.6) se obtiene así en definitiva la fórmula

$$w_{0k} = \frac{\xi_0^{2k}}{2^k k!} e^{-\xi_0^2/2}.$$

Como función del número k , es una distribución de Poisson con valor medio de k igual a

$$\bar{k} = \frac{1}{2}\xi_0^2 = F^2/2m\hbar\omega^2.$$

La teoría de perturbaciones es aplicable cuando los valores de F son tan pequeños que $\bar{k} \ll 1$. Las probabilidades de excitación son entonces pequeñas y disminuyen rápidamente cuando crece k . La mayor de ellas es $w_{01} \approx \bar{k}$.

En el caso opuesto de grandes valores de F ($\bar{k} \gg 1$), la excitación del oscilador tiene lugar con probabilidad muy elevada: la probabilidad de que el oscilador permanezca en el estado normal es $w_{00} = e^{-\bar{k}}$.

2. El núcleo de un átomo que se encuentra en el estado normal experimenta un choque brusco como resultado del cual adquiere una velocidad v ; la duración de la colisión τ se supone pequeña tanto respecto de los períodos electrónicos, como comparada con a/v , donde a son las dimensiones atómicas. Determinar la probabilidad de excitación del átomo debida a una tal «colisión» (A. B. MIGDAL, 1939).

Solución. Pasemos al sistema de referencia K' que se mueve con el núcleo después del choque. En virtud de la condición $\tau \ll a/v$, se puede considerar que el núcleo prácticamente no se mueve durante la colisión, de forma que las coordenadas de los electrones en el sistema K' y en el sistema inicial K coinciden inmediatamente después de la perturbación. La función de onda inicial en el sistema K' es

$$\psi_0' = \psi_0 \exp(-i\mathbf{q} \cdot \sum_a \mathbf{r}_a), \quad \mathbf{q} = m\mathbf{v}/\hbar,$$

donde ψ_0 es la función de onda del estado normal para el núcleo en reposo y la suma en el exponente se extiende a todos los Z electrones del átomo (véase problema 2, § 15). La probabilidad buscada de transición al k -ésimo estado excitado se determina ahora, de acuerdo con (41.6), mediante la fórmula

$$w_{0k} = \left| \int \psi_k^* \exp(-i\mathbf{q} \cdot \sum_a \mathbf{r}_a) \psi_0 dV_1 \dots dV_Z \right|^2.$$

En particular, si $qa \ll 1$, desarrollando el factor exponencial que aparece en el integrando y observando que la integral de $\psi_k^* \psi_0$ se anula en virtud de la ortogonalidad de las funciones ψ_0 y ψ_k , obtenemos

$$w_{0k} = \left| \int \psi_k^*(\mathbf{q} \cdot \sum_a \mathbf{r}_a) \psi_0 dV_1 \dots dV_Z \right|^2.$$

3. Determinar la probabilidad total de excitación e ionización del átomo de hidrógeno como consecuencia de una «sacudida» brusca (véase el problema anterior).

Solución. La probabilidad buscada se puede calcular como diferencia

$$1 - w_{00} = 1 - \left| \int \psi_0^2 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2,$$

donde w_{00} es la probabilidad de que el átomo permanezca en el estado fundamental ($\psi_0 = \pi^{-1/2} e^{-r/a}$ es la función de onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno; a es el radio de Bohr). Calculando la integral, obtenemos:

$$1 - w_{00} = 1 - 1/(1 + \frac{1}{4}q^2a^2)^4.$$

En el caso límite en que $qa \ll 1$, esta probabilidad tiende a cero como $1 - w_{00} \approx q^2a^2$, y para $qa \gg 1$ tiende a la unidad como $1 - w_{00} \approx 1 - (2/q^2a)^8$.

4. Determinar la probabilidad de emisión de un electrón de la capa K de un átomo de número atómico Z elevado en la desintegración- β del núcleo. La velocidad de la partícula- β se considera grande con relación a la velocidad del electrón- K (A. B. MIGDAL, E. L. FEINBERG, 1941).

Solución (1). En las condiciones indicadas, la duración del paso de la partícula- β a través de la capa K es pequeña comparada con el período de rotación de un electrón, de modo que el cambio de la carga del núcleo se puede considerar como instantáneo. El papel de perturbación lo representa aquí la variación $V = 1/r$ del campo del núcleo para una variación pequeña de su carga (en la razón de 1 a Z). De acuerdo con (41.5), la probabilidad de la transición de uno de los dos electrones de la capa K con energía $E_0 = -Z^2/2$ (2) a un estado del espectro continuo con energía $E = k^2/2$ en el intervalo $dE = kdk$ es

$$dw = 2 \frac{4|V_{0k}|^2}{(k^2 + Z^2)^2} dk.$$

En la integral que determina el elemento de matriz V_{0k} cuenta fundamentalmente el intervalo de distancias próximas al núcleo ($\sim 1/Z$), intervalo en el que para la función de onda de un estado del espectro continuo es también posible utilizar expresiones correspondientes a un sistema hidrogenoide. El estado final del electrón debe poseer un momento cinético $l = 0$ (que coincide con el momento cinético del estado inicial). Mediante las funciones R_{10} y R_{k0} , normalizadas en la escala k , obtenidas en el § 36 y las fórmulas (f. 3) del apéndice matemático encontramos (3):

$$\binom{1}{r}_{0k} = \frac{4\sqrt{k}}{\sqrt{(1 - e^{-2\pi Z/k})}} \frac{(1 + ik/Z)^{iZ/k}(1 - ik/Z)^{-iZ/k}}{1 + k^2/Z^2}$$

y dado que

$$|(1 + i\alpha)^{i/\alpha}|^2 = \exp[-(2/\alpha) \tan^{-1} \alpha],$$

obtenemos finalmente

$$dw = \frac{2^7}{Z^4(1 + k^2/Z^2)^4} f(k/Z) k dk,$$

donde se ha introducido la notación

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 - e^{-2\pi/\alpha}} \exp[-(4/\alpha) \tan^{-1} \alpha].$$

(1) En los problemas 4 y 5 utilizamos unidades atómicas.

(2) Aquí y en lo que sigue se tiene en cuenta el carácter hidrogenoide del estado de los electrones- K (véase § 74).

(3) En el cálculo conviene utilizar unidades coulombianas, pasando luego a unidades atómicas en el resultado final.

Los valores límites de la función $f(\alpha)$ son:

$$f = e^{-4} \quad \text{para } \alpha \ll 1; \quad f = \alpha/2\pi \quad \text{para } \alpha \gg 1.$$

La probabilidad total de ionización de la capa K se obtiene integrando respecto de w para todas las energías del electrón emitido. El cálculo numérico da $w = 0,65 \cdot Z^2$.

5. Determinar la probabilidad de emisión de un electrón de la capa K de un átomo de gran Z en la desintegración- α del núcleo. La velocidad de la partícula- α es pequeña respecto de la velocidad del electrón- K , pero el tiempo que emplea en escapar del núcleo es pequeño con relación al tiempo de rotación del electrón ⁽¹⁾.

Solución. Despues de emitida la partícula- α , la perturbación que actúa sobre el electrón es de carácter adiabático. Por lo tanto, el efecto buscado viene determinado en esencia por el tiempo próximo al «instante de conexión» de la perturbación en el que se viola el carácter adiabático, tiempo durante el cual la partícula- α , que ha escapado del núcleo y se mueve como una partícula libre, se encuentra aún a distancias que son pequeñas respecto del radio de la órbita K . El papel de la perturbación V , que provoca la ionización del átomo, lo representa aquí la desviación del campo creado por el núcleo y la partícula- α respecto del campo puramente coulombiano Z/r . El momento dipolar de dos partículas de pesos atómicos 4 y $A - 4$ y cargas 2 y $Z - 2$ separadas por una distancia vt (v es la velocidad relativa del núcleo y la partícula- α) es igual a ⁽²⁾:

$$\frac{2(A-4)-(Z-2)4}{A}vt = \frac{2(A-2Z)}{A}vt.$$

Por consiguiente, el término dipolar del campo del núcleo y la partícula- α es ⁽³⁾:

$$V = \frac{2(A-2Z)}{A}vt \frac{z}{r^3},$$

donde el eje z está dirigido en el sentido de la velocidad v . El elemento de matriz de esta perturbación se reduce al elemento de matriz de z : de la ecuación del movimiento del electrón $\ddot{z} = -Zz/r^3$, se deduce, en efecto, el elemento de matriz:

$$(z/r^3)_{0k} = (E - E_0)^2 z_{0k}/Z.$$

La probabilidad buscada de transición de uno de los dos electrones de la capa K es, según (41.2),

$$\begin{aligned} dw &= 2 \left| \int_0^\infty V_{0k} e^{i(E_0-E)t} dt \right|^2 dk \\ &= \frac{8(A-2Z)^2 v^2}{A^2 Z^2} |z_{0k}|^2 dk; \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Este problema fue estudiado por primera vez por A. B. MIGDAL (1941).

⁽²⁾ La necesidad de tener en cuenta en este problema a la vez el movimiento de la partícula- α y el del núcleo fue señalada por J. S. LEVINGER (1953).

⁽³⁾ Si la diferencia $A - 2Z$ es pequeña, puede ser necesario tener en cuenta también el término siguiente, el cuadripolar.

(para calcular la integral hemos introducido en el integrando un factor adicional de convergencia $e^{-\lambda t}$, $\lambda > 0$, después de lo cual se ha hecho $\lambda \rightarrow 0$ en el resultado obtenido). Para calcular el elemento de matriz de $z = r \cos \theta$ observemos que, dado que el momento cinético orbital en el estado inicial es $l = 0$, la expresión $\cos \theta$ tiene un elemento de matriz diferente de cero tan sólo para la transición al estado $l = 1$; en este caso

$$\text{y} \quad |(\cos \theta)_{01}|^2 = (\cos \theta)_{00} = \frac{1}{3} \\ |z_{0k}|^2 = \frac{1}{3}|r_{0k}|^2.$$

Calculando r_{0k} mediante las funciones radiales R_{00} y R_{k1} , obtenemos en definitiva:

$$dw = \frac{2^{11}(A-2Z)^2 v^2}{3A^2 Z^6 (1+k^2/Z^2)^5} f(k/Z) k dk,$$

(la función f es la definida en el problema 4).

§ 42. Transiciones provocadas por una perturbación periódica

Para la probabilidad de la transición a estados del espectro continuo determinada por la acción de una perturbación periódica, se obtiene otro tipo de resultados. Supongamos que en el instante inicial $t = 0$ el sistema se encuentra en el n -ésimo estado estacionario del espectro discreto. Supondremos que la frecuencia ω de la perturbación periódica es tal que

$$\hbar\omega > E_{\min} - E_n^{(0)}, \quad (42.1)$$

donde E_{\min} es el valor de la energía a partir del cual comienza el espectro continuo.

Por los resultados del § 40 es ya evidente que el papel fundamental lo representarán los estados cuyos valores de la energía E se encuentran en la vecindad inmediata de la energía «de resonancia» $E_n^{(0)} + \hbar\omega$, es decir, aquellos estados para los que la diferencia $\omega_{vn} - \omega$ es pequeña⁽¹⁾. Por esta misma razón, en los elementos de matriz de la perturbación (40.8) basta considerar solamente el primer término (con frecuencia $\omega_{vn} - \omega$ próxima a cero). Substituyendo este término en (40.5) e integrando, obtenemos:

$$a_{vn} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{vn}(t) dt = -F_{vn} \frac{e^{i(\omega_{vn}-\omega)t} - 1}{\hbar(\omega_{vn}-\omega)}. \quad (42.2)$$

El límite inferior de integración se elige de manera que para $t = 0$ sea $a_{vn} = 0$, de acuerdo con la condición inicial impuesta.

De aquí se sigue para el cuadrado del módulo de a_{vn} la expresión:

(1) Recordemos que el índice v se refiere al espectro continuo (véase el final del § 38).

$$|a_{\nu n}|^2 = |F_{\nu n}|^2 \cdot 4 \operatorname{sen}^2[\frac{1}{2}(\omega_{\nu n} - \omega)t] / \hbar^2 (\omega_{\nu n} - \omega)^2. \quad (42.3)$$

Es fácil ver que para grandes valores de t esta función se puede considerar proporcional a t .

Observemos para ello que la fórmula siguiente es válida:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{\pi t \alpha^2} = \delta(\alpha). \quad (42.4)$$

En efecto, para $\alpha \neq 0$ el límite en cuestión es igual a cero, y para $\alpha = 0$ tenemos $\frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{t \alpha^2} = t$, de forma que el límite es igual a infinito. Sin embargo, integrando respecto de α entre los límites $-\infty$ y $+\infty$ (haciendo la substitución $\alpha t = \xi$), obtenemos:

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \alpha t}{t \alpha^2} d\alpha = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \xi}{\xi^2} d\xi = 1.$$

Así, pues, la función que aparece en el primer miembro de la igualdad (42.4) satisface, en efecto, todas las condiciones que definen a la función- δ .

De acuerdo con esta fórmula, podemos escribir para grandes valores de t

$$|a_{\nu n}|^2 = (1/\hbar^2) |F_{\nu n}|^2 \pi t \delta(\frac{1}{2}\omega_{\nu n} - \frac{1}{2}\omega),$$

o bien, substituyendo $\hbar\omega_{\nu n} = E_{\nu} - E_n^{(0)}$ y teniendo en cuenta que $\delta(ax) = \delta(x)/a$:

$$|a_{\nu n}|^2 = (2\pi/\hbar) |F_{\nu n}|^2 \delta(E_{\nu} - E_n^{(0)} - \hbar\omega) t.$$

La expresión $|a_{\nu n}|^2 d\nu$ es la probabilidad de la transición desde el estado inicial a los estados que se encuentran en el intervalo entre ν y $\nu + d\nu$ (cf. § 5). Vemos, pues, que para grandes valores de t dicha expresión resulta proporcional al tiempo transcurrido desde el instante $t = 0$. La probabilidad de transición $dw_{\nu n}$ por unidad de tiempo es igual, en cambio, a ⁽¹⁾:

$$dw_{\nu n} = (2\pi/\hbar) |F_{\nu n}|^2 \delta(E_{\nu} - E_n^{(0)} - \hbar\omega) d\nu. \quad (42.5)$$

De acuerdo con lo que era de esperar, esta probabilidad es diferente de cero tan sólo para las transiciones a los estados cuya energía es $E_{\nu} = E_n^{(0)} + \hbar\omega$. Si los niveles energéticos del espectro continuo no son degenerados, de forma que se puede entender por ν los valores de la energía solamente, todo el «intervalo» de estados $d\nu$ se reduce a un solo estado con energía $E = E_n^{(0)} + \hbar\omega$, y la probabilidad de

⁽¹⁾ Es fácil comprobar que si se tiene en cuenta el segundo término de (40.8), término del que hemos prescindido, se obtendrían expresiones adicionales que, divididas luego por t , tienden a cero para $t \rightarrow +\infty$.

transición al mismo es

$$w_{nE} = (2\pi/\hbar)|F_{En}|^2. \quad (42.6)$$

§ 43. Transiciones en el espectro continuo

Una de las aplicaciones más importantes de la teoría de perturbaciones es el cálculo de la probabilidad de transición en el espectro continuo bajo la acción de una perturbación constante (es decir, no dependiente del tiempo). Hemos mencionado ya que los estados del espectro continuo son prácticamente siempre degenerados. Una vez elegido de determinada manera el conjunto de funciones de onda no perturbadas que corresponden a un cierto nivel dado de energía, podemos plantear el problema de la siguiente manera: sabiendo que en el instante inicial el sistema se encontraba en uno de estos estados, se pide determinar la probabilidad de la transición a otro estado de igual energía. Si el estado inicial se caracteriza por el índice ν_0 , para las transiciones a los estados pertenecientes al intervalo entre ν y $\nu + d\nu$ se sigue directamente de (42.5) (suponiendo $\omega = 0$ y cambiando la notación):

$$dw_{\nu_0\nu} = (2\pi/\hbar)|V_{\nu\nu_0}|^2 \delta(E_\nu - E_{\nu_0}) d\nu. \quad (43.1)$$

Esta expresión, como debía ser, resulta diferente de cero tan sólo para $E_\nu = E_{\nu_0}$: bajo la acción de una perturbación constante, las transiciones tienen lugar tan sólo entre estados de igual energía. Es necesario observar que para las transiciones a partir de estados del espectro continuo, la magnitud $dw_{\nu_0\nu}$ no se puede considerar sin más como igual a la probabilidad de transición; de hecho ni tan sólo posee las dimensiones adecuadas (1/tiempo). La expresión (43.1) representa el número de transiciones por unidad de tiempo y sus dimensiones dependen del criterio de normalización elegido para las funciones de onda del espectro continuo.

Calculemos la función de onda perturbada que coincide en el estado inicial con la función no perturbada de partida $\psi_{\nu_0}^{(0)}$. Según la fórmula (42.2) (en la que hacemos $\omega = 0$ y cambiamos la notación) se tiene:

$$a_{\nu\nu_0}^{(1)} = V_{\nu\nu_0} \frac{e^{(i/\hbar)(E_\nu - E_{\nu_0})t} - 1}{E_\nu - E_{\nu_0}}.$$

La función de onda perturbada tiene la forma:

$$\Psi_{\nu_0} = \Psi_{\nu_0}^{(0)} + \int a_{\nu\nu_0}^{(1)} \Psi_\nu^{(0)} d\nu,$$

o bien

$$\Psi_{\nu_0} = \left[\psi_{\nu_0}^{(0)} + \int V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^{(0)} \frac{1 - e^{(i/\hbar)(E_{\nu_0} - E_\nu)t}}{E_\nu - E_{\nu_0}} d\nu \right] e^{-(i/\hbar)E_{\nu_0}t}, \quad (43.2)$$

donde la integración se extiende a todo el espectro continuo ⁽¹⁾.

Veamos cuál es la forma límite de esta función para grandes valores de t . Para ello sepáremos en $d\nu$ la diferencial dE_ν de la energía (escribiendo $d\nu = dE_\nu d\tau$, donde $d\tau$ es el producto de las diferenciales de las demás magnitudes que determinan el estado del espectro continuo) y consideremos formalmente E_ν como una variable compleja. La integral

$$\int V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^{(0)} \frac{1 - e^{(i/\hbar)(E_{\nu_0} - E_\nu)t}}{E_{\nu_0} - E_\nu} dE_\nu$$

que aparece en (43.2) se calcula a lo largo del eje real. Desplazemos un poco el camino de integración hacia el semiplano inferior; es posible efectuar este desplazamiento sin cambiar el valor de la integral, dado que el integrando carece de singularidades sobre el eje real. Podemos luego descomponer la integral en dos partes:

$$\int V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^{(0)} \frac{dE_\nu}{E_{\nu_0} - E_\nu} \quad \text{y} \quad - \int \frac{V_{\nu\nu_0} \psi_\nu^{(0)}}{E_{\nu_0} - E_\nu} e^{(i/\hbar)(E_{\nu_0} - E_\nu)t} dE_\nu$$

(en la integración a lo largo del eje real estas integrales carecen de sentido, ya que divergen en el punto $E_\nu = E_{\nu_0}$). Dado que a lo largo del contorno de integración se tiene $\text{Im}(E_\nu) < 0$, al tender t a infinito la segunda de estas integrales tiende a cero (debido a la presencia del factor $\exp[\text{Im}(E_\nu)t/\hbar]$ en el integrando). En la primera integral, en cambio, es posible desplazar de nuevo el camino de integración hasta hacerlo coincidir con el eje real, evitando tan sólo el punto $E_\nu = E_{\nu_0}$, que se deja a la izquierda. Es cómodo representar esta manera de efectuar la integración en otra forma, sumando a la constante E_{ν_0} que figura en el denominador del integrando una pequeña cantidad imaginaria positiva $i\delta$. Con esto el polo del integrando se desplaza hacia el semiplano superior y es posible efectuar la integración simplemente a lo largo del eje real (que pasa ahora por debajo del polo), haciendo luego tender a cero la cantidad δ .

Obtenemos así para la función de onda la expresión

$$\Psi_{\nu_0} = \left[\psi_{\nu_0}^{(0)} + \int \frac{V_{\nu\nu_0}}{E_{\nu_0} - E_\nu + i\delta} \psi_\nu^{(0)} d\nu \right] e^{-it/\hbar} E_{\nu_0} t, \quad \delta \rightarrow 0+. \quad (43.3)$$

El factor temporal prueba que esta función corresponde, como debe ser, a la misma energía E_{ν_0} que la función no perturbada inicial. Con otras palabras, la función

$$\psi_{\nu_0} = \psi_{\nu_0}^{(0)} + \int \frac{V_{\nu\nu_0}}{E_{\nu_0} - E_\nu} \psi_\nu^{(0)} d\nu$$

⁽¹⁾ Si existe también un espectro discreto, en esta fórmula (y en las siguientes) hay que añadir a la integral la suma correspondiente a los estados del espectro discreto.

satisface la ecuación de SCHRÖDINGER $(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi_{\nu_0} = E_{\nu_0}\psi_{\nu_0}$. Es natural por ello que esta expresión corresponda exactamente a la fórmula (38.7) ⁽¹⁾.

Los cálculos que preceden corresponden a la primera aproximación de la teoría de perturbaciones. No es difícil calcular también la segunda aproximación. Para ello es necesario deducir la fórmula que corresponde a la aproximación siguiente de Ψ_{ν_0} , lo que se consigue fácilmente siguiendo el método del § 38 (conocido ahora ya el método que debe emplearse para tratar las integrales «divergentes»). Un cálculo simple conduce a la fórmula:

$$\Psi_{\nu_0} = \left(\psi_{\nu_0}^{(0)} + \int \left[V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'}V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0} - E_{\nu'}} d\nu' \right] \frac{\psi_{\nu'}^{(0)} d\nu'}{E_{\nu_0} - E} \right) e^{-(i/\hbar)E_{\nu_0}t}, \quad (43.4)$$

(aplicando la misma regla que antes para evitar la singularidad en las integrales).

Comparando esta expresión con la fórmula (43.3), podemos escribir la fórmula correspondiente para la probabilidad (mejor dicho, para el número de transiciones) directamente por analogía con (43.1):

$$dw_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{\nu\nu_0} + \int \frac{V_{\nu\nu'}V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0} - E_{\nu'}} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu_0} - E_{\nu}) d\nu. \quad (43.5)$$

Puede ocurrir que el elemento de matriz $V_{\nu\nu_0}$ que corresponde a la transición considerada sea igual a cero. No existe entonces efecto de primer orden, y para el número de transiciones tenemos:

$$dw_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \frac{V_{\nu\nu'}V_{\nu'\nu_0}}{E_{\nu_0} - E_{\nu'}} d\nu' \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_{\nu_0}) d\nu. \quad (43.6)$$

(en las aplicaciones de esta fórmula, el punto $E_{\nu'} = E_{\nu_0}$ no es en general un punto singular del integrando; por consiguiente, no importa cómo se integre respecto de E_{ν} y la integración se puede efectuar sin más a lo largo del eje real).

Los estados ν' , para los que $V_{\nu\nu'}$ y $V_{\nu'\nu_0}$ son diferentes de cero, se suelen calificar de *intermedios* para la transición $\nu_0 \rightarrow \nu$. Puede ocurrir que la transición $\nu_0 \rightarrow \nu$ sea posible no pasando por un estado intermedio, sino tan sólo recorriendo una sucesión de tales estados. La fórmula (43.6) se generaliza de manera inmediata a estos casos. Así, si son necesarios dos estados intermedios, se tendrá.

$$dw_{\nu_0\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \frac{V_{\nu\nu''}V_{\nu''\nu'}V_{\nu'\nu_0}}{(E_{\nu_0} - E_{\nu''})(E_{\nu_0} - E_{\nu'})} d\nu' d\nu'' \right|^2 \delta(E_{\nu} - E_{\nu_0}) d\nu. \quad (43.7)$$

⁽¹⁾ Si se parte de esta fórmula, se puede establecer cómo hay que tomar la integral teniendo en cuenta la condición de que la expresión asintótica de ψ_{ν_0} a grandes distancias contenga exclusivamente una onda divergente, no una convergente (véase § 134).

§ 44. La relación de indeterminación para la energía

Consideremos un sistema constituido por dos componentes que interactúan entre sí débilmente. Supongamos que en un cierto instante se sabe que estas componentes poseen valores determinados de la energía, que designaremos por E y ϵ , respectivamente. Supongamos también que transcurrido un cierto intervalo de tiempo Δt se efectúa de nuevo una medición de la energía; esta medición dará ciertos valores E' , ϵ' , en general distintos de E , ϵ . Es fácil determinar cuál es el orden de magnitud del valor más probable de la diferencia $E' + \epsilon' - E - \epsilon$ que puede resultar de dicha medición.

De acuerdo con la fórmula (42.3) (con $\omega = 0$), la probabilidad de la transición del sistema (al cabo de un tiempo t), determinada por una perturbación independiente del tiempo, desde el estado con energía E al estado con energía E' , es proporcional a sen

$$\text{sen}^2[(E' - E)t/2\hbar]/(E' - E)^2.$$

Vemos así que el valor más probable de la diferencia $E' - E$ es del orden de magnitud \hbar/t .

Aplicando este resultado al caso que consideramos (la perturbación es la interacción mutua de las dos partes del sistema), obtenemos la relación

$$|E + \epsilon - E' - \epsilon'| \Delta t \sim \hbar. \quad (44.1)$$

Así, pues, cuanto menor sea el intervalo de tiempo Δt , tanto mayor será la variación detectada de la energía. Es esencial observar que su orden de magnitud $\hbar/\Delta t$ no depende del valor de la perturbación. La variación de la energía determinada por (44.1) se manifestará por débil que sea la interacción entre las dos partes del sistema. Este resultado es puramente cuántico y posee una profunda significación física. Prueba que en mecánica cuántica la ley de conservación de la energía puede comprobarse mediante dos mediciones tan sólo con una precisión que es del orden de $\hbar/\Delta t$, donde Δt es el intervalo de tiempo transcurrido entre las mediciones.

Se suele decir que la relación (44.1) expresa la *relación de indeterminación para la energía*. Sin embargo, hay que subrayar que su sentido es esencialmente distinto del sentido que poseen la relación de indeterminación $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ relativa a la coordenada y al impulso. En esta última Δp y Δx son las indeterminaciones en los valores del impulso y de la coordenada en un mismo instante y ponen de manifiesto que estas dos magnitudes no pueden poseer simultáneamente valores rigurosamente determinados. En cambio, las energías E , ϵ pueden, por el contrario, ser medidas en cada instante con la precisión que se quiera. La cantidad $(E + \epsilon) - (E' + \epsilon')$ en (44.1) es la diferencia entre dos valores de la energía $E + \epsilon$ medidos exactamente en dos instantes distintos, y en modo alguno se refiere a la indeterminación en el valor

de la energía en un instante determinado.

Si se considera E como energía de un cierto sistema y ϵ como la energía del «aparato de medida», podemos decir que la energía de interacción entre ellos se puede tener en cuenta tan sólo con una precisión que es del orden de $\hbar/\Delta t$. Designemos por ΔE , $\Delta\epsilon$, ... los errores en las mediciones de las cantidades correspondientes. En el mejor de los casos, cuando ϵ , ϵ' se conocen exactamente ($\Delta\epsilon = \Delta\epsilon' = 0$), tenemos:

$$\Delta(E - E') \sim \hbar/\Delta t. \quad (44.2)$$

De esta relación se pueden deducir importantes consecuencias relativas a la medición del impulso. El proceso de medición del impulso de una partícula (para concretar, hablaremos de un electrón) supone la colisión del electrón con alguna otra partícula (la «de medida») cuyos impulsos antes y después del choque se pueden considerar conocidos exactamente⁽¹⁾. Si a esta colisión se aplica la ley de conservación del impulso, obtenemos, tres ecuaciones (las tres componentes de una ecuación vectorial) con seis incógnitas — las componentes del impulso del electrón antes y después del choque. Para aumentar el número de ecuaciones cabe realizar una serie de colisiones sucesivas del electrón con las partículas «de medida» y aplicar la ley de conservación del impulso a cada una de dichas colisiones. Sin embargo, se aumenta con esto también el número de incógnitas (los impulsos del electrón entre colisión y colisión), y es fácil ver que cualquiera que sea el número de colisiones el número de incógnitas excederá en tres al número de ecuaciones. Por consiguiente, para medir el impulso de un electrón es necesario aplicar, junto con la ley de conservación del impulso, la ley de conservación de la energía en cada colisión. Con todo, esta última, conforme vimos, sólo puede aplicarse con una precisión que es del orden de $\hbar/\Delta t$, donde Δt es el tiempo transcurrido entre el principio y el final del proceso considerado.

Para simplificar el razonamiento que sigue conviene considerar un experimento ideal en el que la «partícula de medida» es un espejo plano que actúa como un reflector perfecto; entra entonces en juego solamente una componente del impulso — la componente perpendicular al plano del espejo. Para determinar el impulso P de la partícula, las leyes de conservación del impulso y de la energía nos dan las ecuaciones

$$p' + P' - p - P = 0, \quad (44.3)$$

$$|\epsilon' + E' - \epsilon - E| \sim \hbar/\Delta t, \quad (44.4)$$

(P , E son el impulso y la energía de la partícula, p , ϵ el impulso y la energía del espejo; las cantidades sin y con apóstrofo se refieren respectivamente a los instantes antes

⁽¹⁾ Para el análisis que se efectúa aquí, no es esencial como se conoce la energía de la partícula «de medida».

y después del choque). Las cantidades p , p' , ϵ , ϵ' , que corresponden a la « partícula de medida », se pueden considerar conocidas exactamente, es decir, sus errores son iguales a cero. Para los errores que afectan a las restantes cantidades se tiene entonces, en virtud de las ecuaciones que preceden:

$$\Delta P = \Delta P', \quad \Delta E' - \Delta E \sim \hbar/\Delta t.$$

Pero $\Delta E = \frac{\delta E}{\partial P} \Delta P = v \Delta P$, donde v es la velocidad del electrón (antes del choque), y análogamente $\Delta E' = v' \Delta P' = v' \Delta P$. Obtenemos, por lo tanto:

$$(v'_x - v_x) \Delta P_x \sim \hbar/\Delta t. \quad (44.5)$$

Hemos escrito explícitamente aquí los índices x para la velocidad y el impulso con el fin de subrayar que esta relación vale para cada una de las componentes por separado.

Ésta es precisamente la relación buscada. Esta relación pone de manifiesto que la medición del impulso de un electrón (con una precisión dada ΔP) está inevitablemente ligada con una variación de su velocidad (es decir, con una variación del propio impulso). Este cambio es tanto mayor cuanto más corta es la duración del propio proceso de medida. Se puede conseguir que la variación de la velocidad sea tan pequeña cuanto se quiera solamente si se hace $\Delta t \rightarrow \infty$, pero las mediciones del impulso que se prolongan durante un tiempo grande sólo pueden tener sentido para una partícula libre. Se manifiesta aquí de manera particularmente clara la no reproducibilidad de la medición del impulso al cabo de cortos intervalos de tiempo y la « doble faz » que ofrece la medición en mecánica cuántica: la necesidad de distinguir entre el valor medido de la magnitud y el valor que surje como resultado del proceso de medición ⁽¹⁾.

La conclusión a que hemos llegado al principio de este párrafo basándonos en la teoría de perturbaciones, se puede deducir desde otro punto de vista considerando la desintegración de un sistema provocada por una perturbación cualquiera. Sea E_0 un nivel de energía del sistema calculado prescindiendo por completo de la posibilidad de su desintegración. Designaremos por τ la duración de la vida de este estado del sistema, es decir, la cantidad igual al recíproco de la probabilidad de desintegración por unidad de tiempo. Procediendo igual que antes, encontramos entonces que

$$|E_0 - E - \epsilon| \sim \hbar/\tau, \quad (44.6)$$

donde E , ϵ son las energías de las dos componentes en que se ha desintegrado el sistema. Pero de la suma $E + \epsilon$ cabe deducir una estimación de la energía del sistema antes de la desintegración. Por lo tanto, la relación obtenida prueba que la energía de un sistema que puede desintegrarse y que se halle en un estado cuasiestacionario

⁽¹⁾ La relación (44.5), como la explicación del sentido físico que encierra la relación de indeterminación de la energía, se debe a N. BOHR (1928).

se puede determinar tan sólo con una precisión que es del orden de magnitud de \hbar/τ . Esta cantidad se suele llamar *anchura* Γ del nivel. Así, pues,

$$\Gamma \sim \hbar/\tau. \quad (44.7)$$

§ 45. La energía potencial como perturbación

Merece particular atención el caso en que la energía potencial total de la partícula en el campo exterior se puede considerar como una perturbación. La ecuación no perturbada de SCHRÖDINGER es entonces la ecuación del movimiento libre de una partícula

$$\Delta\psi^{(0)} + k^2\psi^{(0)} = 0, \quad k = \sqrt{(2mE/\hbar^2)} = p/\hbar, \quad (45.1)$$

y tiene ondas planas como soluciones. El espectro energético del movimiento libre es continuo, con lo que nos encontramos ante un caso característico de teoría de perturbaciones en el espectro continuo. La resolución del problema resulta aquí particularmente cómoda procediendo directamente, sin acudir a las fórmulas generales.

La ecuación que da la corrección de primer orden $\psi^{(1)}$ relativa a la función de onda es:

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = (2mU/\hbar^2)\psi^{(0)}, \quad (45.2)$$

(U es la energía potencial). La solución de esta ecuación, como es sabido por electrodinámica, se puede escribir en la forma de *potenciales retardados* es decir, en la forma (1):

$$\psi^{(1)}(x, y, z) = -(m/2\pi\hbar^2) \int \psi^{(0)}U(x', y', z') e^{ikr} dV'/r, \quad (45.3)$$

donde

$$dV' = dx'dy'dz', \quad r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2.$$

Veamos a qué condiciones debe satisfacer el campo U para que podamos considerarlo como una perturbación. La condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones puede resumirse en la condición de que sea $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$. Sea a el orden de magnitud de las dimensiones de la región del espacio en las que el campo difiere apreciablemente de cero. Supongamos primero que la energía de la partícula es tan pequeña, que el producto ak es menor que o del orden de la unidad. El factor e^{ikr} en el integrando de la expresión (45.3) carece entonces de importancia en la estimación del orden de magnitud, y toda la integral será del orden de $\psi^{(0)}|U|a^2$, de forma que

$$\psi^{(1)} \sim m|U|a^2\psi^{(0)}/\hbar^2,$$

(1) Es ésta una integral particular de la ecuación (45.2), a la que se puede añadir todavía una solución cualquiera de la ecuación homogénea (es decir, de la ecuación no perturbada (45.1)).

y obtenemos la condición

$$|U| \ll \hbar^2/ma^2 \quad (\text{para } ka \gtrsim 1). \quad (45.4)$$

Obsérvese que la expresión que aparece en el segundo miembro posee un simple significado físico; es el orden de magnitud de la energía cinética que poseería la partícula limitada a un volumen cuyas dimensiones lineales fuesen del orden de a (ya que, según la relación de indeterminación, su impulso sería del orden de \hbar/a).

Consideremos, en particular, un pozo de potencial tan poco profundo que para él se cumple la condición (45.4). Es fácil ver que en un tal pozo no existen niveles de energía negativos (R. PEIERLS, 1929); nos hemos encontrado ya con esta situación en el problema del § 33 para el caso particular de un pozo que presenta simetría esférica. En efecto, para $E = 0$ la función de onda no perturbada se reduce a una constante, que se puede tomar igual a la unidad: $\psi^{(0)} = 1$. Dado que $\psi^{(1)} \ll \psi^{(0)}$, es claro que la función de onda del movimiento en el pozo, $\psi = 1 + \psi^{(1)}$ no se anula en ningún punto; pero una función propia que no presenta nodos corresponde al estado normal, de forma que $E = 0$ sigue siendo el menor valor propio posible de la energía de la partícula. Así, pues, si el pozo no es suficientemente profundo, es sólo posible un movimiento infinito de la partícula — la partícula no puede ser «capturada» por el pozo. Conviene llamar la atención sobre el hecho de que este resultado posee un carácter típicamente cuántico: en la mecánica clásica la partícula puede realizar un movimiento finito en un pozo de potencial cualquiera.

Es necesario subrayar que todo lo que acabamos de decir se refiere solamente a un pozo tridimensional. En un pozo de una y de dos dimensiones (es decir, un pozo en el que el campo es función solamente de una o de dos coordenadas) existen siempre niveles de energía negativa (véanse los problemas de este párrafo). Ello está ligado con el hecho de que, en los casos de una y de dos dimensiones, la teoría de perturbaciones considerada no es aplicable para una energía E igual a cero (o muy pequeña) ⁽¹⁾.

En el caso de grandes energías, cuando $ka \gg 1$, el factor e^{ikr} del integrando representa un importante papel, ya que disminuye fuertemente el valor de la integral. La solución (45.3) puede transformarse, en este caso, llevándola a otra forma, para obtener la cual, sin embargo, es más cómodo partir directamente de la ecuación (45.2). Elijamos la dirección del movimiento no perturbado como eje x ; la función de onda no perturbada tiene entonces la forma $\psi^{(0)} = e^{ikx}$ (convendremos en tomar

⁽¹⁾ En el caso bidimensional, $\psi^{(1)}$ se expresa (como es sabido por la teoría de las ondas en dos dimensiones) en una forma análoga a la de la integral (45.3), en la que en vez de $e^{ikr} dx' dy' dz'$ aparece $i\pi H_0^{(1)}(kr) dx' dy'$ ($H_0^{(1)}$ es la función de Hankel de orden cero de primera especie), y

$$r = \sqrt{(x' - x)^2 + (y' - y)^2}.$$

Para $k \rightarrow 0$, la función de Hankel, y con ella toda la integral, tiende logarítmicamente a infinito.

Análogamente, en el caso de una dimensión, en el integrando de la fórmula que determina $\psi^{(1)}$ aparece $2\pi |e^{ikr} dx'|$ (donde $r = |x' - x|$) y para $k \rightarrow 0$ la corrección $\psi^{(1)}$ tiende a infinito como $1/k$.

el factor constante igual a la unidad). Busquemos la solución de la ecuación

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = (2m/\hbar^2)Ue^{ikx}$$

en la forma $\psi^{(1)} = e^{ikx}f$; teniendo en cuenta que, dado que k se ha supuesto grande, basta conservar en $\Delta\psi^{(1)}$ únicamente aquellos términos en los que se deriva (aunque sólo sea una vez) al factor e^{ikx} . Obtenemos entonces para f la ecuación

$$2ik \frac{\partial f}{\partial x} = 2mU/\hbar^2,$$

de donde

$$\psi^{(1)} = e^{ikx}f = -(im/\hbar^2k)e^{ikx} \int U dx. \quad (45.5)$$

La estimación de esta integral da $|\psi^{(1)}| \sim mUa/\hbar^2k$, de forma que la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones será en este caso:

$$|U| \ll (\hbar^2/ma^2)ka = \hbar v/a \quad (ka \gg 1), \quad (45.6)$$

($v = k\hbar/m$ es la velocidad de la partícula). Obsérvese que esta condición es menos restrictiva que la (45.4). Por lo tanto, si es posible considerar el campo como una perturbación para energías pequeñas de la partícula, ello será también posible para grandes energías, mientras que el recíproco no vale en general ⁽¹⁾.

La aplicabilidad de la teoría de perturbaciones que hemos desarrollado aquí al campo de Coulomb exige un análisis especial. En el campo $U = \alpha/r$ es imposible separar una región finita del espacio fuera de la cual U sea considerablemente menor que dentro de ella. La condición que se busca se puede obtener escribiendo en (45.6) la distancia variable r en vez del parámetro a ; ello conduce a la desigualdad

$$\alpha/\hbar v \ll 1. \quad (45.7)$$

Así, pues, para grandes energías de la partícula el campo de Coulomb se puede considerar como una perturbación ⁽²⁾.

Finalmente, deduzcamos la fórmula que determina aproximadamente la función de onda de una partícula cuya energía E es, en todo el espacio, mucho mayor que la energía potencial U (no se exige aquí que se cumpla ninguna otra condición). En primera aproximación, la dependencia de la función de onda respecto de las coordenadas es la misma que en el movimiento libre (cuya dirección eligiremos como

⁽¹⁾ En el caso unidimensional, la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones viene dada por la desigualdad (45.6) cualquiera que sea el producto ka . El método seguido para llegar a la condición (45.4) en el caso de tres dimensiones, no se puede aplicar al caso unidimensional debido a la divergencia de la función $\psi^{(1)}$ construida de esta manera, divergencia que se hizo notar en la nota de la pág. 179).

⁽²⁾ Hay que tener en cuenta que la integral (45.5) para el campo $U = \alpha/r$ diverge (logarítmicamente) para grandes valores de $x/\sqrt{v^2 + z^2}$. Por lo tanto, la función de onda obtenida mediante la teoría de perturbaciones en el caso de un campo de Coulomb, no es aplicable dentro de un estrecho cono cuyo eje coincide con el eje x .

eje x). De acuerdo con esto, busquemos ψ en la forma $\psi = e^{ikx}F$, donde F es una función de las coordenadas que varía lentamente con relación al factor e^{ikx} (sin que, en general, sea posible afirmar que dicha función es próxima a la unidad). Substituyendo en la ecuación de SCHRÖDINGER, obtenemos para F la ecuación

$$2ik \frac{\partial F}{\partial x} = (2m/\hbar^2)UF, \quad (45.8)$$

de donde

$$\psi = e^{ikx}F = \text{constante} \times e^{ikx}e^{-(i/\hbar v)\int U dx}. \quad (45.9)$$

Ésta es precisamente la expresión buscada. Con todo, no hay que perder de vista que dicha expresión no es aplicable a distancias demasiado grandes. En la ecuación (45.8) se ha prescindido del término ΔF , que contiene las segundas derivadas de F . La derivada $\partial^2 F / \partial x^2$, junto con la derivada primera $\partial F / \partial x$, tiende a cero a grandes distancias. Las derivadas correspondientes a las direcciones transversales y , z , en cambio, no tienden a cero y sólo es posible prescindir de ellas si se cumple la condición $x \ll ka^2$.

PROBLEMAS

1. Determinar el nivel de energía en un pozo de potencial unidimensional de pequeña profundidad; se supone que se cumple la condición (45.4).

Solución. Supongamos — suposición que vendrá confirmada por el resultado — que el nivel de energía es tal que $|E| \ll |U|$. Entonces, en el segundo miembro de la ecuación de SCHRÖDINGER

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = (2m/\hbar^2)[U(x) - E]\psi,$$

se puede prescindir de E dentro del pozo y también considerar ψ como una constante que, sin restringir la generalidad, se puede tomar igual a la unidad:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 2mU/\hbar^2.$$

Integremos esta igualdad respecto de x entre dos puntos $\pm x_1$ tales que $a \ll x_1 \ll 1/\kappa$ donde a es la anchura del pozo y $\kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$. Dada la convergencia de la integral de $U(x)$, podemos extender la integración del segundo miembro desde $-\infty$ a $+\infty$:

$$\left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{-x_1}^{x_1} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} U dx. \quad (1)$$

Lejos del pozo, la función de onda es de la forma $\psi = e^{\pm \kappa x}$. Substituyendo en (1), encontramos:

$$-2\kappa = (2m/\hbar^2) \int_{-\infty}^{\infty} U dx$$

o bien

$$|E| = (m/2\hbar^2) \left[\int_{-\infty}^{\infty} U dx \right]^2.$$

Vemos así que, de acuerdo con la hipótesis hecha, el valor del nivel resulta ser una cantidad pequeña de orden superior (de segundo orden) con relación a la profundidad del pozo.

2. Determinar el nivel de energía en un pozo de potencial de dos dimensiones $U(r)$ (r es el radio vector en el plano) de pequeña profundidad; se supone que la integral $\int_0^\infty r U dr$ es convergente.

Solución. Procediendo como en el problema anterior, obtenemos dentro del pozo la ecuación

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{2m}{\hbar^2} U.$$

Integrándola respecto de r desde 0 a r_1 (donde $a \ll r_1 \ll 1/\kappa$), tenemos:

$$\left[\frac{d\psi}{dr} \right]_{r=r_1} = \frac{2m}{\hbar^2 r_1} \int_0^\infty r U(r) dr. \quad (1)$$

Lejos del pozo, la ecuación del movimiento libre bidimensional

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0,$$

tiene la solución (que se anula en el infinito) $\psi = \text{const} \cdot K_0(\kappa r)$, donde K_0 es la función de Hankel de primera especie y orden cero de argumento imaginario; para valores pequeños del argumento, el término principal en K_0 es proporcional a $\ln \kappa r$. Teniendo esto en cuenta, igualaremos para $r \sim a$ las derivadas logarítmicas de ψ , calculadas en el pozo (segundo miembro de (1)) y fuera de él, con lo que obtenemos:

$$\frac{1}{a \log \kappa a} \approx \frac{2m}{\hbar^2 a} \int_0^\infty U(r) r dr,$$

de donde

$$|E| \sim \frac{\hbar^2}{ma^2} \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{m} \left[\int_0^\infty |U| r dr \right]^{-1} \right\}.$$

Vemos así que el nivel de energía es un infinitésimo de orden exponencial con relación a la profundidad del pozo.

CAPÍTULO VII

EL CASO CUASICLÁSICO

§ 46. La función de onda en el caso cuasiclásico

Si las longitudes de onda de Broglie de las partículas son pequeñas respecto de las dimensiones características que determinan las condiciones del problema concreto planteado, las propiedades del sistema se aproximan a las clásicas⁽¹⁾. (Se trata aquí de un caso análogo al de la óptica ondulatoria, que se reduce a la óptica geométrica cuando se hace tender a cero la longitud de onda.)

Analicemos ahora de manera más detenida las propiedades de los sistemas «cuasiclásicos». Para ello, en la ecuación de SCHRÖDINGER

$$\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \Delta_a \psi + (E - U) \psi = 0$$

substituyamos formalmente

$$\psi = e^{i(t/\hbar)\sigma}. \quad (46.1)$$

Para la función σ obtenemos la ecuación

$$\sum_a \frac{1}{2m_a} (\nabla_a \sigma)^2 - \sum_a \frac{i\hbar}{2m_a} \Delta_a \sigma = E - U. \quad (46.2)$$

Dado que el sistema se supone casi clásico por sus propiedades, determinaremos σ en forma de serie

$$\sigma = \sigma_0 + (\hbar/i)\sigma_1 + (\hbar/i)^2\sigma_2 + \dots, \quad (46.3)$$

ordenada en potencias de \hbar .

(1) Señalemos, en particular, que los estados del espectro discreto con valores grandes del número cuántico n poseen un carácter cuasiclásico. En efecto, el número n — número ordinal del estado — determina el número de nodos de la función propia (véase § 21). Pero la distancia entre dos nodos consecutivos coincide en orden de magnitud con la longitud de onda de Broglie. Para valores grandes de n esta distancia es pequeña, de forma que la longitud de onda es pequeña con relación a las dimensiones de la región en que tiene lugar el movimiento.

Consideremos primero el caso más simple, el movimiento unidimensional de una partícula. La ecuación (46.2) se reduce entonces a la ecuación

$$\sigma'^2/2m - i\hbar\sigma''/2m = E - U(x), \quad (46.4)$$

(donde el apóstrofo significa derivación respecto de la coordenada x).

En primera aproximación hagamos $\sigma = \sigma_0$ y prescindamos en la ecuación del término que contiene \hbar :

$$\sigma_0'^2/2m = E - U(x).$$

Se sigue de aquí:

$$\sigma_0 = \pm \int \sqrt{2m[E - U(x)]} dx.$$

El integrando no es sino el impulso clásico $p(x)$ de la partícula expresado en función de la coordenada. Eligiendo para la función $p(x)$ el signo $+$ antes de la raíz, tendremos:

$$\sigma_0 = \pm \int p dx, \quad p = \sqrt{2m(E - U)}, \quad (46.5)$$

lo que era de esperar teniendo en cuenta la expresión límite (6.1) para la función de onda ⁽¹⁾.

Es lícito prescindir de los términos de que hemos prescindido en la ecuación (46.4) únicamente cuando el segundo término del primer miembro de la igualdad es pequeño comparado con el primero, es decir, debe tenerse $\hbar|\sigma''/\sigma'^2| \ll 1$, o bien

$$|d(\hbar/\sigma')/dx| \ll 1.$$

En primera aproximación tenemos, de acuerdo con (46.5), $\sigma' = p$, de modo que la condición obtenida se puede escribir en la forma:

$$|d(\lambda/2\pi)/dx| \ll 1, \quad (46.6)$$

donde $\lambda = \lambda/2\pi$ y $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ es la longitud de onda de Broglie de la partícula expresada en función de x mediante la función clásica $p(x)$. Hemos obtenido así una condición cuantitativa que expresa el carácter cuasiclásico; la longitud de onda de la partícula debe variar poco a lo largo de distancias que son del mismo orden que ella misma. Las fórmulas deducidas aquí dejan de ser aplicables en aquellas regiones del espacio en las que esta condición no se cumple.

La condición (46.6) puede escribirse también en otra forma, observando que

⁽¹⁾ Como es sabido, $\int p dx$ es la parte de la acción que no depende del tiempo. La acción mecánica total S de la partícula es $S = -Et \pm \int p dx$. En σ_0 el término $-Et$ no existe debido a que la función de onda considerada es la independiente del tiempo, ψ .

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d}{dx} \sqrt{[2m(E-U)]} = -\frac{m}{p} \frac{dU}{dx} = \frac{m|F|}{p},$$

donde $F = -dU/dx$ es la fuerza clásica que actúa sobre la partícula situada en el campo exterior. Introduciendo esta fuerza, encontramos:

$$m\hbar|F|/p^3 \ll 1. \quad (46.7)$$

Se sigue de aquí que la aproximación cuasiclásica deja de ser aplicable cuando el impulso de la partícula es demasiado pequeño. En particular, es claramente inaplicable cerca de los *puntos de retroceso*, es decir, cerca de aquellos puntos en los que la partícula, según la mecánica clásica, se pararía para empezar luego a moverse en sentido opuesto. Estos puntos vienen determinados por la igualdad $p(x) = 0$, es decir, $E = U(x)$. Para $p \rightarrow 0$, la longitud de onda de de Broglie tiende a infinito y es claro que en ningún caso se puede entonces considerar pequeña.

Pasemos ahora al cálculo del término siguiente en el desarrollo (46.3). Los términos de primer orden respecto de \hbar en la ecuación (46.4) nos dan

$$\sigma_0' \sigma_1' + \frac{1}{2} \sigma_0'' = 0,$$

de donde

$$\sigma_1' = -\sigma_0''/2\sigma_0' = -p'/2p.$$

Integrando, se encuentra:

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2} \log p, \quad (46.8)$$

(prescindimos de la constante de integración).

Substituyendo la expresión obtenida en (46.1), (46.3), obtenemos la función de onda en la forma:

$$\psi = C_1 p^{-1/2} e^{(i/\hbar) \int p dx} + C_2 p^{-1/2} e^{-(i/\hbar) \int p dx}. \quad (46.9)$$

Los términos siguientes en el desarrollo (46.3) conducirían a la aparición de términos de primer orden y de orden superior respecto de \hbar en los coeficientes de las exponentiales; por lo general, estos términos no son necesarios en los cálculos.

La presencia del factor $1/\sqrt{p}$ en la función de onda admite una simple interpretación. La probabilidad de encontrar la partícula en puntos cuyas coordenadas están comprendidas entre x y $x+dx$ viene determinada por el cuadrado $|\psi|^2$, es decir, es proporcional en esencia a $1/p$. Esto es precisamente lo que era de esperar para una «partícula cuasiclásica», puesto que en el movimiento clásico el tiempo que pasa la partícula en el segmento dx es inversamente proporcional a la velocidad (o al impulso) de la misma.

En las regiones del espacio « clásicamente inaccesibles », donde $E < U(x)$, la función $p(x)$ es imaginaria pura, de modo que los exponentes son reales. Escribiremos la función de onda en estas regiones en la forma:

$$\psi = \frac{C_1'}{\sqrt{|p|}} e^{-(1/\hbar) \int |p| dx} + \frac{C_2'}{\sqrt{|p|}} e^{(1/\hbar) \int |p| dx}. \quad (46.10)$$

PROBLEMAS

Determinar la función de onda en la aproximación cuasiclásica hasta los términos del orden de \hbar inclusive en el coeficiente de la exponencial.

Solución. Los términos del orden de \hbar^2 en la ecuación (46.4) nos dan

$$\sigma_0' \sigma_2' + \frac{1}{2} \sigma_1'^2 + \frac{1}{2} \sigma_1'' = 0,$$

de donde (substituyendo (46.5) y (46.8) en vez de σ_0 y σ_1)

$$\sigma_2' = p''/4p^2 - 3p'^2/8p^3.$$

Integrando (el primer término se integra por partes) e introduciendo la fuerza $F = pp'/m$ obtenemos:

$$\sigma_2 = \frac{1}{4} m F / p^3 + \frac{1}{8} m^2 \int (F^2 / p^5) dx.$$

La función de onda en esta aproximación es de la forma:

$$\psi = e^{(i/\hbar)x} = e^{(i/\hbar)\sigma_0 + \sigma_1} (1 - i\hbar\sigma_2)$$

o bien

$$\psi = \frac{\text{constante}}{\sqrt{p}} [1 - \frac{1}{4} i m \hbar F / p^3 - \frac{1}{8} i \hbar m^2 \int (F^2 / p^5) dx] e^{(i/\hbar) \int p dx}.$$

§ 47. Condiciones en los límites en el caso cuasiclásico

Sea $x = a$ un punto de retroceso (de forma que $U(a) = E$) y supongamos que $U > E$ para todo $x > a$ de forma que la región a la derecha del punto de retroceso es clásicamente inaccesible. La función de onda debe tender a cero a medida que se penetra en esta región. A suficiente distancia del punto de retroceso, dicha función tiene la forma

$$\psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p dx \right| \right) \quad \text{para } x > a, \quad (47.1)$$

que corresponde al primer término de (46.10). En cambio, a la izquierda del punto de retroceso, la función de onda debe venir representada por la combinación real

(46.9) de dos soluciones cuasiclásicas de la ecuación de SCHRÖDINGER:

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p \, dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p \, dx\right) \quad \text{para } x < a. \quad (47.2)$$

Para determinar los coeficientes de esta combinación hay que seguir la marcha de la función de onda desde valores positivos de $x - a$ (donde es válida la expresión (47.1)) a valores negativos. Sin embargo, al hacerlo habría que atravesar el dominio en torno del punto de retroceso, donde la aproximación cuasiclásica es inaplicable y es necesario considerar la solución exacta de la ecuación de SCHRÖDINGER ⁽¹⁾.

Es posible evitar este paso si se considera formalmente ψ como una función de la variable compleja x y se pasa de valores positivos a valores negativos de $x - a$ a lo largo de un camino situado todo él en un dominio suficientemente alejado del punto a , dominio en el cual se cumple formalmente la condición para el carácter cuasiclásico.

Sigamos primero la variación de la función de onda (47.1) al rodear el punto a de derecha a izquierda a lo largo de una semicircunferencia de radio grande situada en el semiplano superior de la variable compleja x . Para mayor claridad escribamos (47.1) en la forma

$$\psi(x) = \frac{1}{2} C [2m(U-E)]^{-1/4} \exp\left(-\frac{\sqrt{(2m)}}{\hbar} \int_a^x \sqrt{[U(x)-E]} \, dx\right), \quad (47.3)$$

poniendo de manifiesto explícitamente la función $p(x)$. Es desde luego evidente que, al recorrer el camino indicado, la función (47.3) debe en definitiva transformarse en el segundo término que aparece en (47.2), dado que todo a lo largo de dicho camino es precisamente ese término el fundamental en comparación con el primer término, que tiende a cero exponencialmente a medida que penetramos en el semiplano superior. Y, en efecto, cuando x varía a lo largo de dicho camino, la fase de la diferencia $U(x) - E$, junto con la fase de la diferencia $x - a$, aumenta en π . Por consiguiente, la función (47.3) pasa a coincidir con el segundo término de (47.2) con un coeficiente $C_2 = \frac{1}{2} Ce^{-i\pi/4}$. De manera análoga, al recorrer la semicircunferencia de derecha a izquierda en el semiplano inferior, la función (47.3) se transforma en el primer término de (47.2) con el coeficiente

A la función de onda (47.1) para $x > a$ corresponde así para $x < a$ la función ⁽²⁾

⁽¹⁾ Cerca del punto de retroceso $E - U \cong F_0(x - a)$ (donde $F_0 = -(dU/dx)_{x=a}$; la correspondiente solución exacta de la ecuación de SCHRÖDINGER viene dada por las fórmulas obtenidas en el § 24).

⁽²⁾ Si la región en la que $U < E$ se encontrara a la derecha del punto de retroceso $x = b$, en vez de (47.4) sería entonces necesario escribir:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^b p \, dx + \frac{1}{4}\pi\right) = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p \, dx + \frac{1}{4}\pi\right). \quad (47.4a)$$

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p \, dx + \frac{1}{4}\pi \right) \\ &= \frac{C}{\sqrt{p}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a p \, dx + \frac{1}{4}\pi \right), \quad \text{para } x < a.\end{aligned}\quad (47.4)$$

Las funciones (47.1) y (47.4) son expresiones aproximadas, a la derecha y a la izquierda del punto de retroceso, de la misma solución exacta de la ecuación de SCHRÖDINGER (H. KRAMERS, 1926).

Si la región clásicamente admisible está limitada (para $x = a$) por un «muro de potencial» infinitamente alto, la condición de contorno para la función de onda en $x = a$ es $\psi = 0$ (véase § 18). La aproximación cuasiclásica es aplicable en este caso hasta el propio «muro» y la función de onda es:

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{C}{\sqrt{p}} \sin \frac{1}{\hbar} \int_a^x p \, dx \quad \text{para } x < a, \\ \psi &= 0 \quad \text{para } x > a.\end{aligned}\quad (47.5)$$

§ 48. Regla de cuantificación de Bohr-Sommerfeld

Los resultados obtenidos permiten deducir la condición que determina los niveles cuánticos de energía en el caso cuasiclásico. Para ello consideremos el movimiento unidimensional finito de una partícula en un pozo de potencial; el dominio accesible clásicamente, $b \leq x \leq a$, está limitado por los dos puntos de retroceso ⁽¹⁾.

La condición de contorno en el punto $x = b$ conduce (en la región a la derecha del mismo) a la función de onda (47.4a)

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_b^x p \, dx + \frac{1}{4}\pi \right]. \quad (48.1)$$

⁽¹⁾ En la mecánica clásica, una partícula en un campo de esta naturaleza efectuaría un movimiento periódico con período (tiempo empleado en el movimiento de ida y vuelta del punto b al punto a)

$$T = 2 \int_b^a dx/v = 2m \int_b^a dx/p,$$

(v es la velocidad de la partícula).

Aplicando la fórmula (47.4) a la región a la izquierda del punto $x = a$, obtenemos la misma función en la forma

$$\psi = \frac{C'}{\sqrt{p}} \operatorname{sen} \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^a p \, dx + \frac{1}{2}\pi \right].$$

Para que estas dos expresiones coincidan en toda la región, la suma de las fases (que es una constante) debe ser un múltiplo entero de π :

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p \, dx + \frac{1}{2}\pi = (n+1)\pi,$$

(con $C = (-1)^n C'$). De aquí resulta

$$\oint p \, dx = 2\pi\hbar(n+\frac{1}{2}), \quad (48.2)$$

donde la integral $\oint p \, dx = 2 \int_b^a p \, dx$ se extiende a todo un período del movimiento clásico de la partícula. Ésta es precisamente la condición que determina en el caso cuasiclásico los estados estacionarios de una partícula. Dicha condición corresponde a la *regla de cuantificación de Bohr-Sommerfeld* de la antigua teoría cuántica.

Es fácil ver que el número entero n es igual al número de ceros de la función de onda y coincide, por consiguiente, con el número ordinal del estado estacionario. En efecto, la fase de la función de onda (48.1) crece desde $\pi/4$ en el punto $x = b$ a $(n+\frac{1}{2})\pi$ en el punto $x = a$, de forma que la función seno se anula en este intervalo n veces (fuera del intervalo $b \leq x \leq a$, la función de onda decrece con monotonía, sin anularse en ningún punto a distancia finita)⁽¹⁾. Recordemos en relación con esto que la aproximación cuasiclásica, y, por lo tanto, también la regla de cuantificación (48.2), es aplicable solamente para grandes valores de n ⁽²⁾.

Para la normalización de la función de onda basta integrar $|\psi|^2$ en el intervalo $b \leq x \leq a$, ya que fuera de él $\psi(x)$ disminuye exponencialmente. Dado que el argumento del seno en (48.1) es una función que varía rápidamente, con precisión suficiente podemos substituir el cuadrado del seno por su valor medio, es decir, por $1/2$. Obtenemos entonces:

⁽¹⁾ En rigor, el cálculo del número de ceros debería efectuarse teniendo en cuenta la forma exacta de la función de onda cerca de los puntos de retroceso. Este análisis confirma el resultado indicado en el texto.

⁽²⁾ En algunos casos la expresión exacta de los niveles de energía $E(n)$ (como función del número cuántico n) obtenida a partir de la ecuación exacta de SCHRÖDINGER es tal que para $n \rightarrow \infty$ conserva su forma; ejemplo de ello lo ofrecen los niveles de energía en un campo coulombiano y los niveles de energía del oscilador armónico. Es natural que en estos casos la regla de cuantificación de BOHR, aplicada para valores grandes de n , dé para la función $E(n)$ una expresión que coincide con la exacta.

$$\int_b^a |\psi|^2 dx \cong \frac{1}{2} C^2 \int_b^a \frac{dx}{p(x)} \\ = \pi C^2 / 2m\omega = 1,$$

donde $\omega = 2\pi/T$ es la frecuencia del movimiento periódico clásico. Así, pues, la función cuasiclásica normalizada es

$$\psi = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}} \operatorname{sen} \left[\frac{1}{\hbar} \int_b^x p dx + \frac{1}{2}\pi \right]. \quad (48.3)$$

Hay que recordar que la frecuencia ω es, en general, diferente para los diferentes niveles, siendo una función de la energía.

La relación (48.2) se puede interpretar de otra manera todavía. La integral $\oint p dx$ es el área limitada por la trayectoria cerrada clásica en el espacio de las fases de la partícula (es decir, por la curva en el plano p, x del espacio de las fases de la misma). Dividiendo esta área en celdas de área $2\pi\hbar$ cada una, obtenemos en total n celdas. Pero n es el número de estados cuánticos con energías que no superan el valor dado de la energía (que corresponde a la trayectoria considerada en el espacio de las fases). Podemos decir así que en el caso cuasiclásico a cada estado cuántico corresponde una *celda* de área $2\pi\hbar$ en el espacio de las fases. Dicho de otra manera, el número de estados que corresponden al elemento de volumen $\Delta p \Delta x$ del espacio de las fases es

$$\Delta p \Delta x / 2\pi\hbar. \quad (48.4)$$

Si se introduce en vez del impulso el *número de onda* $k = p/\hbar$; este número se escribe en la forma $\Delta k \Delta x / 2\pi$ y coincide, como era de esperar, con la conocida expresión del número de vibraciones propias de un campo de ondas⁽¹⁾.

Partiendo de la regla de cuantificación (48.2), se puede explicar el carácter general de la distribución de niveles en el espectro energético. Sea ΔE la distancia entre dos niveles consecutivos, es decir, entre dos niveles cuyos números cuánticos n difieren en una unidad. Dado que ΔE es pequeño (para n grande) respecto a la propia energía de los niveles, basándonos en (48.2) podemos escribir:

$$\Delta E \oint (\partial p / \partial E) dx = 2\pi\hbar.$$

Pero $\partial E / \partial p = v$, de modo que:

$$\oint (\partial p / \partial E) dx = \oint dx / v = T.$$

⁽¹⁾ Véase, por ejemplo, vol. II, *Teoría Clásica de los Campos*, § 52.

Obtenemos, por lo tanto:

$$\Delta E = 2\pi\hbar/T = \hbar\omega. \quad (48.5)$$

Así, pues, la distancia entre dos niveles de energía consecutivos resulta ser igual a $\hbar\omega$. Para toda una serie de niveles vecinos (tales que la diferencia de sus números n es pequeña comparada con los propios valores de n), las correspondientes frecuencias ω se pueden considerar iguales aproximadamente. Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que en cada pequeño intervalo de la parte cuasiclásica del espectro los niveles se distribuyen de manera uniforme, estando separados cada dos por el mismo intervalo $\hbar\omega$. Este resultado, dicho sea de paso, era ya de esperar, puesto que en el caso cuasiclásico las frecuencias correspondientes a transiciones entre diferentes niveles de energía deben ser múltiplos enteros de la frecuencia clásica ω .

Es interesante ver en qué se transforman los elementos de matriz de una magnitud física f cualquiera al pasar al límite clásico. Partamos para ello del hecho de que el valor medio \bar{f} en un cierto estado cuántico debe transformarse, en el límite, simplemente en el valor clásico de dicha cantidad, con tal que el propio estado conduzca, en el límite, a un movimiento de la partícula a lo largo de una trayectoria determinada. A un estado de esta naturaleza corresponde un paquete de ondas (véase § 6) que se obtiene superponiendo toda una serie de estados estacionarios con valores de la energía próximos entre sí. La función de onda de dicho estado es de la forma:

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n,$$

donde los coeficientes a_n difieren apreciablemente de cero tan sólo en un cierto intervalo Δn de valores del número cuántico n , intervalo tal que $1 \ll \Delta n \ll n$; los números n se suponen grandes, de acuerdo con el carácter cuasiclásico de los estados estacionarios. El valor medio de f es igual, por definición, a

$$\bar{f} = \int \Psi^* \hat{f} \Psi \, dx = \sum_n \sum_m a_m^* a_n f_{mn} e^{i\omega_{mn} t},$$

o bien, substituyendo la suma respecto de n , m por una suma respecto de n y de la diferencia $s = m - n$:

$$\bar{f} = \sum_n \sum_s a_{n+s}^* a_n f_{n+s, n} e^{i\omega s t},$$

donde se ha hecho $\omega_{mn} = s\omega$ en correspondencia con (48.5).

Los elementos de matriz f_{nm} calculados a partir de las funciones de onda cuasiclásicas disminuyen rápidamente en valor absoluto al aumentar la diferencia $m - n$, resultando a la vez ser funciones lentamente variables del propio número n (para un valor dado de $m - n$). En vista de esto, se puede escribir aproximadamente

$$\bar{f} = \sum_n \sum_s a_n^* a_n f_s e^{i\omega s t} = \sum_n |a_n|^2 \sum_s f_s e^{i\omega s t},$$

donde se ha introducido la notación

$$f_s = f_{\bar{n}+s, \bar{n}}, \bar{n}$$

y \bar{n} es un cierto valor medio del número cuántico en el intervalo Δn . Pero $\Sigma |a_n|^2 = 1$; por lo tanto,

$$f = \sum_s f_s e^{i\omega st}.$$

La suma obtenida tiene la forma de una serie de Fourier ordinaria. Dado que f debe coincidir en el límite con la cantidad clásica $f(t)$, llegamos al resultado de que los elementos de matriz f_{mn} se reducen, en el límite, a las componentes f_{m-n} del desarrollo de la función clásica $f(t)$ en serie de Fourier.

Análogamente, los elementos de matriz correspondientes a las transiciones entre estados del espectro continuo se transforman en las componentes de la representación de $f(t)$ por una integral de Fourier. Para ello, sin embargo, las funciones de onda de los estados estacionarios deben normalizarse respecto de la función- δ de la energía, dividida por \hbar .

Todos los resultados expuestos se generalizan desde luego a los sistemas con varios grados de libertad que efectúan un movimiento finito tal que el problema de mecánica (clásica) permite una separación completa de las variables en el método de Hamilton-Jacobi (es decir, en el llamado movimiento cuasiperiódico)⁽¹⁾. Después de separar las variables para cada grado de libertad, el problema queda reducido a un problema unidimensional y las correspondientes condiciones de cuantificación tienen la forma:

$$\oint p_i dq_i = 2\pi\hbar(n_i + \gamma_i), \quad (48.6)$$

donde la integral se extiende a un período de variación de la coordenada generalizada q_i y γ_i es un número del orden de la unidad que depende del carácter de las condiciones de contorno para el grado de libertad considerado⁽²⁾.

En el caso general de un movimiento multidimensional cualquiera (no cuasiperiódico), no existen los números cuánticos n_i . En cambio, el concepto de «celdas» en el espacio de las fases es siempre aplicable (en la aproximación cuasiclásica). Esto es claro por lo dicho antes acerca de la relación de este concepto con

⁽¹⁾ Véase vol. I, *Mecánica*, § 50.

⁽²⁾ Así, para el movimiento en un campo central:

$$\oint p_r dr = 2\pi\hbar(n_r + \frac{1}{2}), \quad \oint p_\theta d\theta = 2\pi\hbar(l - m + \frac{1}{2}), \quad \oint p_\phi d\phi = 2\pi\hbar m,$$

(donde $n_r = n - l - 1$ es el número cuántico radial). La última igualdad expresa simplemente el hecho de que p_ϕ es la componente-z del momento cinético, igual a hm .

el número de vibraciones propias del campo de ondas en el volumen dado del espacio. En el caso general de un sistema con s grados de libertad, a cada elemento del espacio de las fases corresponden

$$\Delta N = \Delta q_1 \dots \Delta q_s \Delta p_1 \dots \Delta p_s / (2\pi\hbar)^s \quad (48.7)$$

estados cuánticos.

PROBLEMAS

1. Determinar (aproximadamente) el número de niveles discretos de energía de una partícula que se mueve en un campo $U(\mathbf{r})$ que satisface la condición relativa al carácter cuasiclásico.

Solución. El número de estados que «corresponden» al volumen del espacio de las fases definido por los impulsos comprendidos en el intervalo $0 \leq p \leq p_{\max}$ y por las coordenadas de la partícula pertenecientes al elemento de volumen dV es igual a

$$\frac{4}{3}\pi p_{\max}^3 dV / (2\pi\hbar)^3.$$

Para un \mathbf{r} dado, la partícula puede poseer (en su movimiento clásico) un impulso que satisface la condición $E = p^2/2m + U(\mathbf{r}) \leq 0$. Substituyendo $p_{\max} = \sqrt{-2mU(\mathbf{r})}$, obtenemos el número total de estados del espectro discreto:

$$\frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int (-U)^{3/2} dV,$$

donde la integración se extiende a la región del espacio en la que $U < 0$. Esta integral diverge (el número de niveles es infinito) si U tiende a cero en el infinito como r^{-s} , con $s < 2$, lo que está de acuerdo con los resultados del § 18.

2. El mismo problema, pero para un campo central clásico $U(r)$ (V. L. Pokrovskii)

Solución. En un campo central, el número de estados no coincide con el número de niveles de energía debido a la degeneración de estos últimos en la dirección del momento cinético. El número buscado podemos hallarlo observando que el número de niveles con un valor dado del momento cinético M coincide con el número de niveles (no degenerados) para el movimiento unidimensional en un campo con energía potencial $U_{ef} = U(r) + M^2/2mr^2$. El valor máximo posible del impulso p_r para un r dado y energías $E \leq 0$ es $P_{r\max} = -\sqrt{2mU_{ef}}$. Por consiguiente, el número de estados (es decir, el número de niveles) es igual a

$$\int \frac{dr dp_r}{2\pi\hbar} = \frac{\sqrt{(2m)}}{2\pi\hbar} \int \sqrt{\left(-U - \frac{M^2}{2mr^2}\right)} dr.$$

El número total buscado de niveles discretos se obtiene a partir de aquí integrando respecto de M/\hbar (que substituye en el caso cuasiclásico a la suma respecto de I) y es igual a

$$(m/4\hbar^2) \int (-U)r dr.$$

§ 49. Movimiento cuasiclásico en un campo central

Conforme sabemos, en el movimiento de una partícula en un campo central la

función de onda se descompone en una parte angular y una parte radial. Consideremos ante todo la primera de ellas.

La dependencia de la función de onda angular respecto del ángulo ϕ (determinada por el número cuántico m) es tan sencilla, que para ella no se plantea la cuestión de hallar fórmulas aproximadas. En cambio, en lo que concierne a su dependencia respecto del ángulo polar θ , esta dependencia es, de acuerdo con la regla general, cuasiclásica si el número cuántico que le corresponde, l , es grande (una formulación más precisa de esta condición se dará más adelante).

Nos limitaremos aquí a deducir la expresión cuasiclásica de la función angular tan sólo para el caso de los estados con número cuántico magnético igual a cero ($m = 0$), que es el más importante en las aplicaciones. Esta función coincide, salvo un factor constante, con el polinomio de Legendre $P_l(\cos\theta)$ (véase (28.7)) y satisface la ecuación diferencial

$$\frac{d^2P_l}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{dP_l}{d\theta} + l(l+1)P_l = 0. \quad (49.1)$$

La substitución

$$P_l(\cos\theta) = \chi(\theta)/\sqrt{\sin\theta} \quad (49.2)$$

conduce a la ecuación

$$\chi'' + [(l+\frac{1}{2})^2 + \frac{1}{4} \operatorname{cosec}^2\theta]\chi = 0, \quad (49.3)$$

que no contiene la derivada primera y que por su aspecto es análoga a la ecuación unidimensional de SCHRÖDINGER.

En la ecuación (49.3) el papel de « longitud de onda de De Broglie » lo representa la cantidad

$$\lambda = 2\pi [(l+\frac{1}{2})^2 + \frac{1}{4} \operatorname{cosec}^2\theta]^{-1/2}.$$

La condición de que la derivada $d\lambda/dx$ sea pequeña (condición (46.6)) conduce a las desigualdades

$$\theta l \gg 1, \quad (\pi - \theta)l \gg 1, \quad (49.4)$$

(condiciones para que la parte angular de la función de onda se pueda considerar como cuasiclásica). Para grandes valores de l estas condiciones quedan satisfechas casi en todo el intervalo de valores θ , con la única excepción de los ángulos muy próximos a cero o a π .

Si se cumplen las condiciones (49.4), se puede prescindir en la ecuación (49.3) del segundo término entre paréntesis rectos frente al primero:

$$\chi'' + (l+\frac{1}{2})^2\chi = 0.$$

La solución de esta ecuación da:

$$x = \sqrt{\sin \theta} P_l(\cos \theta) = A \sin[(l+\frac{1}{2})\theta + \alpha], \quad (49.5)$$

(A, α son constantes).

Para ángulos $\theta \ll 1$, en la ecuación (49.1) se puede hacer $\operatorname{ctg} \theta \cong 1/\theta$; substituyendo también aproximadamente en vez de $l(l+1)$ el valor $(l+\frac{1}{2})^2$, obtenemos la ecuación

$$\frac{d^2 P_l}{d\theta^2} + \frac{1}{\theta} \frac{dP_l}{d\theta} + (l+\frac{1}{2})^2 P_l = 0,$$

que tiene como solución la función de Bessel de orden cero

$$P_l(\cos \theta) = J_0[(l+\frac{1}{2})\theta], \quad \theta \ll 1. \quad (49.6)$$

El factor constante lo hacemos igual a la unidad, puesto que para $\theta = 0$ debe ser $P_l = 1$. La expresión aproximada de (49.6) para P_l es válida para todos los ángulos $\theta \ll 1$. En particular, es posible aplicarla también para ángulos en la región $1/l \ll \theta \ll 1$, donde debe coincidir con la expresión (49.5), que es válida para cualesquiera $\theta \gg 1/l$. Si $\theta l \gg 1$, la función de Bessel se puede substituir por su expresión asintótica para grandes valores del argumento, con lo que obtenemos:

$$P_l \approx \sqrt{\frac{2 \sin[(l+\frac{1}{2})\theta + \frac{1}{4}\pi]}{\pi l}} \frac{1}{\sqrt{\theta}}$$

(en el coeficiente se puede prescindir del sumando $\frac{1}{2}$ frente a l). Comparando con (49.5), encontramos que $A = \sqrt{(2/\pi l)} \alpha = \pi/4$. Se obtiene así en definitiva la siguiente expresión para $P_l(\cos \theta)$, válida en el caso cuasiclásico ⁽¹⁾:

$$P_l(\cos \theta) \cong \sqrt{\frac{2 \sin[(l+\frac{1}{2})\theta + \frac{1}{4}\pi]}{\pi l}} \frac{1}{\sqrt{\sin \theta}}. \quad (49.7)$$

La normalización de la función de onda Θ_{l0} se consigue, según (28.7), multiplicando por $i^l \sqrt{l(l+\frac{1}{2})} \cong i^l \sqrt{l}$:

$$\Theta_{l0}(\theta) \cong i^l \sqrt{\frac{2 \sin[(l+\frac{1}{2})\theta + \frac{1}{4}\pi]}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sin \theta}}. \quad (49.8)$$

Pasemos a la componente radial de la función de onda. En el § 32 se demostró que la función $\chi(r) = r R(r)$ satisface una ecuación que es idéntica a la ecuación

⁽¹⁾ Conviene llamar la atención sobre el hecho de que, precisamente como resultado de la sustitución de $l(l+1)$ por $(l+\frac{1}{2})^2$, hemos obtenido una expresión que queda multiplicada por $(-1)^l$ al cambiar θ por $\pi - \theta$, cual debe ser para la función $P_l(\cos \theta)$.

unidimensional de SCHRÖDINGER con una energía potencial

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Por consiguiente, podemos aplicar los resultados obtenidos en los párrafos precedentes, entendiendo por energía potencial la función $U_l(r)$.

El caso más simple es el de $l = 0$. No existe entonces energía centrífuga, y si el campo $U(r)$ satisface la condición necesaria (46.6), la función de onda radial será cuasiclásica en todo el espacio. Para $r = 0$ debe ser $\chi = 0$, por lo que la función cuasiclásica $\chi(r)$ viene determinada según las fórmulas (47.5).

En cambio, si $l \neq 0$, también la energía centrífuga debe satisfacer la condición (46.6). En la región en que r es pequeño, región en que la energía centrífuga es del mismo orden de magnitud que la energía total, la longitud de onda es $\lambda = \hbar/p \sim r/l$, y la condición (46.6) nos da $l \gg 1$. Así, pues, si l es pequeño, en la región en que también r es pequeño la energía centrífuga no cumple la condición que impone el carácter cuasiclásico. Es fácil comprobar que se obtiene el valor correcto de la fase de la función de onda cuasiclásica $\chi(r)$ si la calculamos mediante las fórmulas del movimiento unidimensional substituyendo en la energía potencial $U_l(r)$ el coeficiente $l(l+1)$ por $(l+\frac{1}{2})^2$ ⁽¹⁾:

$$U_l(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2}. \quad (49.9)$$

La cuestión de la aplicabilidad de la aproximación cuasiclásica al campo coulombiano $U = \pm \alpha/r$ exige consideración especial. De toda la región en que tiene lugar el movimiento, la parte más importante es la que corresponde a distancias r para las cuales $|U| \sim |E|$, es decir, $r \sim \alpha/|E|$. La condición para que el movimiento sea cuasiclásico en este dominio se reduce a la condición de que la longitud de onda $\lambda \sim \hbar/\sqrt{2m|E|}$ sea pequeña comparada con las dimensiones $\alpha/|E|$ de la región; esto nos da:

$$|E| \ll m\alpha^2/\hbar^2, \quad (49.10)$$

es decir, el valor absoluto de la energía debe ser pequeño comparado con la energía de la partícula en la primera órbita de Bohr. La condición (49.10) se puede escribir también en la forma

$$\alpha/\hbar v \gg 1, \quad (49.11)$$

⁽¹⁾ Así, en el caso más sencillo, que es el del movimiento libre ($U = 0$), la fase de la función calculada según la fórmula (47.4) con el valor U_l dado por (49.9) será igual, para grandes valores de r , a $kr - \pi l/2$, cual debe ser.

donde $v \sim \sqrt{|E|/m}$ es la velocidad de la partícula. Obsérvese que esta condición es la opuesta a la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones al campo coulombiano (45.7).

En cuanto a la región de distancias pequeñas ($|U(r)| \gg E$), en un campo coulombiano repulsivo esta región carece de interés, ya que si $U > E$ las funciones de onda cuasiclásicas tienden a cero exponencialmente. Si, en cambio, el campo es atractivo, para valores pequeños de r existe la posibilidad de que la partícula penetre en una región en la que $|U| \gg |E|$, con lo cual se plantea la cuestión de los límites de aplicabilidad de la aproximación cuasiclásica en este caso. Partamos de la condición general (46.7), haciendo en ella:

$$F = -dU/dr = -\alpha/r^2, \quad p \cong \sqrt{(2m|U|)} \sim \sqrt{(m\alpha/r)}.$$

Se obtiene así que la región de aplicabilidad de la aproximación cuasiclásica viene limitada a las distancias

$$r \gg \hbar^2/m\alpha, \quad (49.12)$$

es decir, a distancias que son grandes comparadas con el «radio» de la primera órbita de Bohr.

PROBLEMA

Determinar el comportamiento de la función de onda cerca del origen de coordenadas si para $r \rightarrow 0$ el campo tiende a infinito como $\pm \alpha/r^s$ con $s > 2$.

Solución. Para valores de r suficientemente pequeños, la longitud de onda es tal que

$$\lambda \sim \hbar/\sqrt{(m|U|)} \sim \hbar r^{s/2}/\sqrt{(m\alpha)},$$

con lo cual

$$d\lambda/dr \sim \hbar r^{s/2-1}/\sqrt{(m\alpha)} \ll 1;$$

se cumple así la condición que supone el carácter cuasiclásico. En un campo de atracción se tiene $U_i \rightarrow -\infty$ para $r \rightarrow 0$. La región en torno del origen de coordenadas es, en este caso, clásicamente accesible y la función de onda radial es $\chi \sim 1/p$, de donde

$$\psi \sim r^{s/4-1}.$$

En un campo repulsivo, la región en que r es pequeño no es accesible clásicamente. En este caso la función de onda tiende exponencialmente a cero para $r \rightarrow 0$. Prescindiendo del coeficiente de la función exponencial, tenemos:

$$\psi \sim \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\left|\int_{r_0}^r p dr\right|\right], \text{ o bien } \psi \sim \exp\left\{-\frac{2\sqrt{(2m\alpha)}}{(s-2)\hbar}r^{-(s/2-1)}\right\}.$$

§ 50. Paso a través de una barrera de potencial

Consideremos el movimiento de una partícula en un campo de la forma representada en la figura 13, campo caracterizado por la existencia de una *barrera de potencial*, es decir, por la existencia de un intervalo en el que la energía potencial $U(x)$ es mayor que la energía total E de la partícula. En la mecánica clásica, una barrera de potencial es « impenetrable » para una partícula; en la mecánica cuántica, en cambio, la partícula puede pasar « a través de la barrera » con una probabilidad diferente de cero (véase también el problema 2, § 25). Si el campo $U(x)$ satisface las

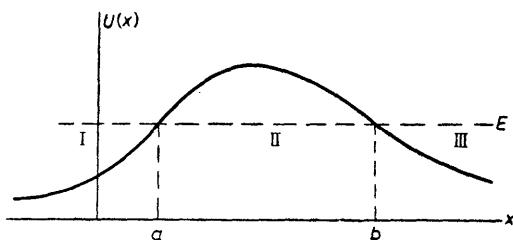


FIG. 13

condiciones que requiere el carácter cuasiclásico, el coeficiente de transmisión de una barrera se puede calcular de forma general. Observemos que estas condiciones conducen, en particular, a que la barrera debe ser « ancha », y por ello el coeficiente de transmisión será pequeño en el caso cuasiclásico.

Para no interrumpir cálculos ulteriores, resolvamos antes el siguiente problema. Supongamos que la función de onda cuasiclásica tiene la forma de una onda móvil en la región a la derecha del punto de retroceso $x = b$ (donde $U(x) < E$):

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_b^x p \, dx - \frac{1}{2} i \pi \right]. \quad (50.1)$$

Se trata de hallar la función de onda de este mismo estado en la región en que $x < b$ ⁽¹⁾. Busquemos para ella una expresión de la forma

$$\psi = \frac{C'}{\sqrt{|p|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_b^x p \, dx \right], \quad (50.2)$$

que crece a medida que penetramos en la región $x < b$; prescindimos del término que decrece exponencialmente frente al término creciente. Para determinar el coe-

(1) En el problema relativo al paso a través de una barrera de potencial nos encontramos ante un movimiento que es infinito en ambos sentidos; los correspondientes niveles son doblemente degenerados (véase § 21), con lo que las funciones de onda no son necesariamente reales.

ficiente C' procederemos de la siguiente manera. Observemos que, según las fórmulas (47.1) y (47.4a), existe una correspondencia entre las funciones

$$\psi = \frac{1}{2\sqrt{p}} \left[\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x p \, dx - \frac{1}{4} i\pi \right\} + \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_b^x p \, dx + \frac{1}{4} i\pi \right\} \right] \text{ para } x > b, \quad (50.3)$$

$$\psi = \frac{1}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p \, dx \right| \right\} \text{ para } x < b.$$

Por otra parte, entre dos soluciones exactas diferentes, ψ_1 y ψ_2 , de la ecuación unidimensional de SCHRÖDINGER existe la relación (21.2)

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \text{constante}.$$

Aplicaremos esta relación al caso en que ψ_1 es la solución definida por las fórmulas (50.1-2) y ψ_2 es la solución (50.3). A la izquierda del punto $x = b$ tenemos:

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = -\psi_2^2 (\psi_1/\psi_2)' = C'/\hbar,$$

mientras que a la derecha encontramos, en cambio:

$$\psi_1 \psi_2' - \psi_2 \psi_1' = \psi_1^2 (\psi_2/\psi_1)' = -iC/\hbar.$$

Igualando estas dos expresiones obtenemos $C' = -iC$. Así, pues, la función de onda cuasiclásica buscada tiene la forma:

$$\text{para } x < b, \quad \psi = -\frac{iC}{\sqrt{|p|}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p \, dx \right| \right\}, \quad (50.4)$$

$$\text{para } x > b, \quad \psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x p \, dx - \frac{1}{4} i\pi \right\}.$$

Pasemos ahora al cálculo del coeficiente de penetrabilidad de la partícula a través de la barrera. Supongamos que la partícula incide sobre ella en el sentido de izquierda a derecha. Dado que la probabilidad de que atraviese la barrera es pequeña en el caso cuasiclásico, basta, con precisión suficiente, escribir la función de onda en la región I (fig. 13), antes de la barrera, como si la barrera fuese totalmente impenetrable, es decir, en la forma (47.4):

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{v}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^x p \, dx + \frac{1}{4} i\pi \right], \quad (50.5)$$

(hemos introducido la velocidad $v = p/m$, y acerca de la elección del coeficiente de normalización, véase más abajo). Si escribimos esta función como suma de dos expresiones complejas

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_a^x p \, dx + \frac{1}{4} i \pi \right] + \frac{1}{\sqrt{v}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p \, dx - \frac{1}{4} i \pi \right],$$

el primer término (que para $x \rightarrow -\infty$ se reduce a la onda plana $\psi \sim e^{ipx/\hbar}$) representa una partícula que incide sobre la barrera, y el segundo término, una partícula que es reflejada por ella. La normalización elegida corresponde a una densidad de corriente de probabilidad igual a la unidad en la onda incidente.

Al otro lado del punto de retroceso $x = a$ (en la región II dentro de la barrera) a la función de onda (50.5) corresponde, según los resultados del § 47, la función

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{|v|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_a^x p \, dx \right]. \quad (50.6)$$

Escribiendo esta última en la forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{|v|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_a^b p \, dx + \frac{1}{\hbar} \int_b^x p \, dx \right], \quad (50.7)$$

y aplicando las fórmulas (50.4), encontramos la función de onda en la región III:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_a^b p \, dx + \frac{i}{\hbar} \int_b^x p \, dx + \frac{1}{4} i \pi \right]. \quad (50.8)$$

La densidad de corriente en la región III calculada mediante esta función es

$$D = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b p \, dx \right]. \quad (50.9)$$

Dado que la densidad de corriente en la onda que incide sobre la barrera se ha elegido igual a la unidad, la cantidad D representa precisamente el *coeficiente de transmisión* de la barrera. Subrayaremos que esta fórmula es solamente aplicable cuando la expresión que aparece en el exponente es grande, de forma que el propio D es pequeño.

En lo que precede se ha supuesto que el campo $U(r)$ satisface la condición que corresponde al caso cuasiclásico en toda la extensión de la barrera (excluyendo solamente los entornos inmediatos de los puntos de retroceso). De hecho, sin embargo, con frecuencia hay que considerar barreras en las que la curva de la energía

potencial es tan escarpada en uno de los lados, que la aproximación cuasiclásica resulta inaplicable. El factor exponencial que aparece en D sigue siendo el mismo que en la fórmula (50.9), pero el coeficiente de la exponencial (igual a la unidad en (50.9)), cambia. Para calcularlo es necesario, en principio, calcular exactamente la función de onda en la región «no cuasiclásica» y, de acuerdo con ella, determinar la función de onda cuasiclásica dentro de la barrera. En la fórmula (50.6) aparece entonces un coeficiente β distinto de la unidad, y en (50.9) un coeficiente β^2 .

PROBLEMAS

1. Determinar el coeficiente de transmisión de la barrera de potencial representada en la fig. 14: $U(x) = 0$ para $x < 0$, $U(x) = U_0 - Fx$ para $x > 0$; calcular solamente el factor exponencial.

Solución. Un cálculo simple conduce al resultado

$$D \sim \exp\left\{-\frac{4\sqrt{(2m)}}{3\hbar F}(U_0 - E)^{3/2}\right\}.$$

2. Determinar la probabilidad de que una partícula (con momento cinético igual a cero) escape de un pozo de potencial que presenta simetría esférica: $U(r) = -U_0$ para $r < r_0$, $U(r) = \alpha/r$ para $r > r_0$ (fig. 15).

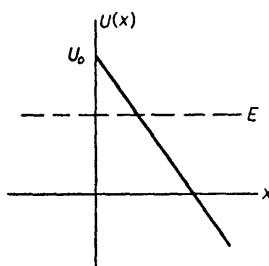


FIG. 14

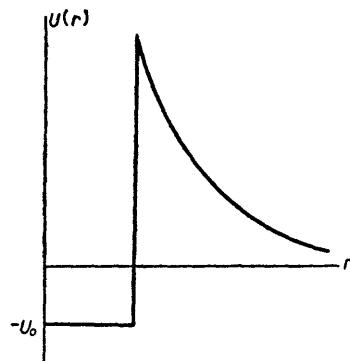


FIG. 15

Solución. El problema con simetría esférica se reduce a un problema unidimensional, de modo que se pueden aplicar directamente las fórmulas obtenidas más arriba. Tenemos:

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_0}^{a/E} \sqrt{\left[2m\left(\frac{\alpha}{r} - E\right)\right]} dr\right\}.$$

Calculando la integral, se obtiene finalmente:

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} \left[\cos^{-1} \sqrt{\frac{Er_0}{\alpha}} - \sqrt{\left\{\frac{Er_0}{\alpha}\left(1 - \frac{Er_0}{\alpha}\right)\right\}} \right] \right\}.$$

En el caso límite $r_0 \rightarrow 0$ esta fórmula se transforma en la siguiente

$$w \sim e^{-(\pi a/\hbar)\sqrt{(2m/E)}} = e^{-2\pi a/\hbar v}.$$

Estas fórmulas son aplicables cuando el exponente es grande, es decir, cuando $\alpha/\hbar v \gg 1$. Esta condición, como debe ser, coincide con la condición (49.11) para que el movimiento en un campo coulombiano se pueda considerar cuasiclásico.

3. El campo $U(x)$ está constituido por dos pozos de potencial simétricos (I y II, fig. 16) separados por una barrera. Si la barrera fuese impenetrable para la partícula, existirían niveles de energía correspondientes al movimiento de la partícula en un pozo solamente o en el otro solamente, niveles que serían los mismos para ambos. La posibilidad de que se atraviese la barrera conduce a un desdoblamiento de cada uno de estos niveles en dos niveles próximos que corresponden a estados en los que la partícula se mueve a la vez en ambos pozos. Determinar la magnitud del desdoblamiento (el campo $U(x)$ se supone cuasiclásico).

Solución. Sea E_0 un nivel cualquiera correspondiente al movimiento de la partícula en uno de los pozos (digamos, en el pozo I), y $\psi_0(x)$ la correspondiente función de onda (normalizada de forma que la integral ψ_0^2 en la región del pozo I sea igual a la unidad). Al tener en cuenta la pequeña probabilidad de paso a través de la barrera, el nivel se descompone en los niveles E_1 y E_2 , con funciones de onda que son la combinación simétrica y antisimétrica de $\psi_0(x)$ y $\psi_0(-x)$:

$$\psi_1(x) = (1/\sqrt{2})[\psi_0(x) + \psi_0(-x)], \quad \psi_2(x) = (1/\sqrt{2})[\psi_0(x) - \psi_0(-x)]. \quad (1)$$

La función cuasiclásica $\psi_0(x)$ decrece exponencialmente fuera del pozo, en particular para valores negativos de x . Por consiguiente, en la región del pozo I la función $\psi_0(-x)$ es despreciable comparada con $\psi_0(x)$, y en el pozo II ocurre lo contrario. Las funciones (1) se han normalizado de forma que son iguales a la unidad las integrales de sus cuadrados extendidas a los pozos I y II.

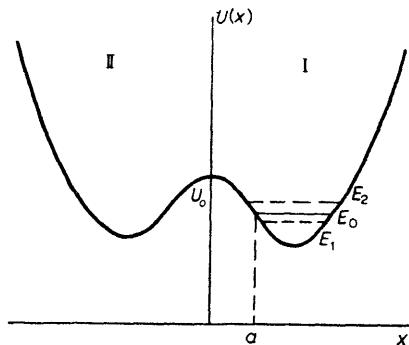


FIG. 16

Escribamos las ecuaciones de SCHRÖDINGER

$$\psi_0'' + (2m/\hbar^2)(E_0 - U)\psi_0 = 0, \quad \psi_1'' + (2m/\hbar^2)(E_1 - U)\psi_1 = 0;$$

multipliquemos la primera por ψ_1 , la segunda por ψ_0 , restemos miembro a miembro e integremos

respecto de x entre los límites 0 e ∞ . Teniendo en cuenta que para $x = 0$ es $\psi_1 = \sqrt{2}\psi_0$, $\psi_1' = 0$ y que

$$\int_0^\infty \psi_0 \psi_1 dx \cong \frac{1}{\sqrt{2}} \int_0^\infty \psi_0^2 dx = 1/\sqrt{2},$$

encontramos:

$$E_1 - E_0 = -(\hbar^2/m)\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

De manera análoga para $E_2 - E_0$ encontramos la misma expresión con signo opuesto. Así, pues,

$$E_2 - E_1 = (2\hbar^2/m)\psi_0(0)\psi_0'(0).$$

Mediante la fórmula (47.1), con el coeficiente C de (48.3), encontramos que

$$\psi_0(0) = \sqrt{\frac{\omega}{2\pi v_0}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_0^a |\dot{p}| dx\right], \quad \psi_0'(0) = \frac{mv_0}{\hbar} \psi_0(0),$$

donde $v_0 = \sqrt{2(U_0 - E_0)/m}$. Por consiguiente,

$$E_2 - E_1 = \frac{\omega\hbar}{\pi} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_{-a}^a |\dot{p}| dx\right].$$

4. Determinar el valor exacto del coeficiente de transmisión D (sin suponerlo pequeño) para una barrera de potencial parabólica $U(x) = -(1/2)kx^2$ (E. KEMBLE, 1935) (1).

Solución. Para valores cualesquiera k y E , el movimiento es cuasiclásico a distancias suficientemente grandes $|x|$, donde

$$\dot{p} = \sqrt{[2m(E + \frac{1}{2}kx^2)]} \cong x\sqrt{(mk)} + E\sqrt{(m/k)}/x,$$

y la forma asintótica de la solución de la ecuación de SCHRÖDINGER es

$$\psi = \text{constante} \times e^{\pm i\xi^2/2} \xi^{\pm i\epsilon - 1/2},$$

donde se han introducido las notaciones:

$$\xi = x(mk/\hbar^2)^{1/4}, \quad \epsilon = (E/\hbar)\sqrt{(m/k)}.$$

Nos interesa la solución que para $x \rightarrow +\infty$ contiene solamente la onda que ha atravesado la barrera, es decir, la onda que se propaga de izquierda a derecha. Hagamos:

$$\text{para } x \rightarrow \infty, \quad \psi = Be^{i\xi^2/2} \xi^{\epsilon - 1/2}, \tag{1}$$

$$\text{para } x \rightarrow -\infty, \quad \psi = e^{-i\xi^2/2} |\xi|^{-i\epsilon - 1/2} + Ae^{i\xi^2/2} |\xi|^{\epsilon - 1/2}. \tag{2}$$

(1) La solución de este problema se puede aplicar también al paso a través de una barrera cualquiera $U(x)$ a una altura suficientemente próxima de su máximo, barrera que depende cuadráticamente de x cerca del mismo.

El primer término en (2) representa la onda incidente, el segundo, la onda reflejada (el sentido de propagación de una onda es aquél en que crece su fase). La relación entre A y B se puede determinar partiendo del hecho que la expresión asintótica ψ es válida en todo dominio, suficientemente alejado, del plano complejo de la variable ξ . Sigamos la variación de la función (1) al recorrer una semicircunferencia de radio grande situada en el semiplano superior de ξ (cf. § 47). A lo largo de todo el camino, el término con $e^{i\xi^2/2}$ es la parte principal de la solución, y por ello la función (1) debe transformarse, al final del recorrido, en el segundo término de la función (2). Por consiguiente,

$$A = B(e^{i\pi})^{i\epsilon-1/2} = -iBe^{-\pi\epsilon}.$$

Por otra parte, la condición de que se conserve el número de partículas es

$$|A|^2 + |B|^2 = 1.$$

A partir de estas dos relaciones encontramos el coeficiente de transmisión buscado $D = |B|^2$:

$$D = 1/(1+e^{-2\pi\epsilon}).$$

Esta fórmula es válida cualquiera que sea E . Si la energía es negativa y grande en valor absoluto, se obtiene $D \cong e^{-2\pi|E|}$, de acuerdo con la fórmula (50.9). Para $E > 0$ la cantidad

$$R = 1-D = 1/(1+e^{2\pi\epsilon})$$

es el coeficiente de «reflexión por encima de la barrera».

§ 51. Cálculo de los elementos de matriz cuasiclásicos

El cálculo directo de los elementos de matriz de cualquier magnitud física f mediante funciones de onda cuasiclásicas presenta grandes dificultades. Supondremos que las energías de los estados a los que se refiere la transición representada por el elemento de matriz que se quiere calcular no son próximas entre sí, de forma que dicho elemento no se reduce a la componente de Fourier de la magnitud f (§ 48). Las dificultades proceden de que, en virtud del carácter exponencial (con exponente imaginario grande) de las funciones de onda, el integrando resulta ser una cantidad rápidamente oscilante, lo que complica extraordinariamente incluso una estimación aproximada de la integral.

Consideremos el caso unidimensional (movimiento en un campo $U(x)$) y supongamos, para simplificar, que el operador de la magnitud física f es simplemente función de la coordenada x . Sean ψ_1 y ψ_2 las funciones de onda correspondientes a ciertos valores, E_1 y E_2 , de la energía de la partícula (siendo $E_2 > E_1$, fig. 17); admitiremos que ψ_1 , ψ_2 se han elegido reales. Hemos de calcular la integral

$$f_{12} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 f \psi_2 dx. \quad (51.1)$$

En las regiones a uno y otro lado del punto de retroceso $x = a_1$, pero no en la inmediata proximidad de este último, la función de onda ψ_1 tiene la forma (47.1), (47.4a):

$$\text{para } x < a_1, \quad \psi_1 = \frac{C_1}{2\sqrt{|p_1|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \left| \int_{a_1}^x p_1 dx \right| \right], \quad (51.2)$$

$$\text{para } x > a_1, \quad \psi_1 = \frac{C_1}{\sqrt{p_1}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^x p_1 dx - \frac{1}{4}\pi\right),$$

y análogamente para ψ_2 (cambiando el índice 1 por el 2).

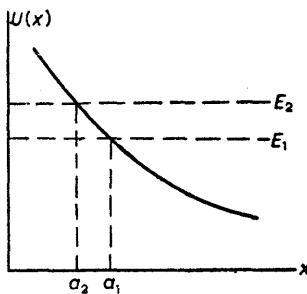


FIG. 17

Sin embargo, el cálculo de la integral (51.1) efectuado substituyendo en ella estas expresiones asintóticas para las funciones de onda daría un resultado incorrecto. Ello se debe a que, como veremos más adelante, esta integral es una cantidad exponencialmente pequeña, mientras que la función integrando no es, de suyo, pequeña. Por consiguiente, incluso una variación relativamente pequeña de esta última modifica, en general, el orden de magnitud de la integral. Esta dificultad puede soslayarse de la siguiente manera.

Representemos la función $\psi_2 = \psi_2^+ + \psi_2^-$ descomponiendo el coseno (en la región $x > a_2$) en suma de dos expresiones exponenciales. Según las fórmulas (50.4) tendremos

$$\text{para } x < a_2, \quad \psi_2^+ = \frac{-iC_2}{2\sqrt{|p_2|}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} \left| \int_{a_2}^x p_2 dx \right| \right], \quad (51.3)$$

$$\text{para } x > a_2, \quad \psi_2^+ = \frac{C_2}{2\sqrt{|p_2|}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{a_2}^x p_2 dx - \frac{1}{4}i\pi\right];$$

la función ψ_2^- es la conjugada compleja de $\psi_2^+ [\psi_2^- = (\psi_2^+)^*]$.

La integral (51.1) se descompone también en suma de dos integrales conjugadas complejas, $f_{12} = f_{12}^+ + f_{12}^-$, que pasamos a calcular. Observemos ante todo que la integral

$$f_{12}^+ = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1 f \psi_2^+ dx$$

converge. En efecto, aunque la función ψ_2^+ en la región $x < a_2$ tiende exponencialmente a ∞ , la función ψ_1 tiende exponencialmente a cero todavía con mayor rapidez en la región $x < a_1$ (dado que en toda la región $x < a_2$ tenemos $|p_1| > |p_2|$).

Consideremos la coordenada x como una variable compleja y desplazemos el camino de integración desde el eje real al semiplano superior. Cuando x presenta una parte imaginaria positiva, en la función ψ_1 (y en la región $x > a_1$) aparece un término creciente, pero en cambio la función ψ_2^+ disminuye más rápidamente, ya que en toda la región $x > a_1$ tenemos $p_2 > p_1$. Por consiguiente, el integrando disminuye.

El camino de integración desplazado no pasa ya por los puntos $x = a_1, a_2$ situados sobre el eje real y cerca de los cuales la expresión cuasiclásica es inaplicable. Por lo tanto, a lo largo de dicho camino se puede utilizar para ψ_1 y ψ_2 las funciones que son sus expresiones asintóticas en el semiplano superior. Estas funciones son

$$\psi_1 = \frac{C_1}{2[2m(U-E_1)]^{1/4}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^x \sqrt{\{2m(U-E_1)\}} dx\right], \quad (51.4)$$

$$\psi_2^+ = \frac{-iC_2}{2[2m(U-E_2)]^{1/4}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^x \sqrt{\{2m(U-E_2)\}} dx\right],$$

donde las raíces se determinan de forma que sobre el eje real y en la región $x < a_2$ sean positivas

En la integral

$$f_{12}^+ = \frac{-iC_1 C_2}{4\sqrt{(2m)}} \int \exp\left[\frac{1}{\hbar} \int_{a_1}^x \sqrt{\{2m(U-E_1)\}} dx - \frac{1}{\hbar} \int_{a_2}^x \sqrt{\{2m(U-E_2)\}} dx\right] \times \\ \times \frac{f(x) dx}{[(U-E_1)(U-E_2)]^{1/4}} \quad (51.5)$$

veamos de desplazar el camino de integración de forma tal que, en lo posible, disminuya el factor exponencial. El exponente presenta un extremo tan sólo en los puntos en los que $U(x) = \infty$ (para $E_1 \neq E_2$ su derivada respecto de x no se anula en ningún otro punto). Por consiguiente, el contorno de integración desplazado al semiplano superior viene limitado solamente por la necesidad de evitar los puntos singulares de la función $U(x)$; según la teoría general de las ecuaciones diferenciales lineales, dichos puntos coinciden con los puntos singulares de las funciones de onda $\psi(x)$. La elección concreta del contorno depende de la forma concreta del campo $U(x)$. Así, si la función $U(x)$ presenta en el semiplano superior tan sólo un punto singular, $x = x_0$, se puede efectuar la integración a lo largo de un camino del tipo representado en la fig. 18. El papel principal lo representa en la integral la vecindad inmediata del punto singular, de forma que el elemento de matriz buscado $f_{12} = 2 \operatorname{ref}_{12}^+$ es, en esencia, proporcional a una expresión exponencialmente pequeña que se puede representar en la forma:

$$f_{12} \sim \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \operatorname{im} \left[\int_{x_0}^{x_0} \sqrt{[2m(E_2 - U)]} dx - \int_{x_0}^{x_0} \sqrt{[2m(E_1 - U)]} dx \right] \right\} \quad (51.6)$$

(L. LANDAU, 1932) ⁽¹⁾. Como límites inferiores de las integrales se pueden elegir puntos cualesquiera en la regiones clásicamente accesibles; la elección que se haga no influye, evidentemente, sobre la parte imaginaria de las integrales. Si la función $U(x)$ presenta más de un punto singular en el semiplano superior, como punto x_0 en (51.6) debe elegirse un punto para el que el exponente tome el menor valor absoluto ⁽²⁾.



FIG. 18

⁽¹⁾ La substitución de las funciones de onda por sus expresiones asintóticas que hemos efectuado al deducir (51.5-6), es lícita, ya que el orden de magnitud de la integral, tomada a lo largo del contorno representado en la fig. 18, viene determinado por el orden de magnitud del integrando, y, por lo tanto, una variación relativamente pequeña de este último no influye esencialmente en el valor de la integral.

⁽²⁾ Suponemos que la propia función $f(x)$ no posee puntos singulares.

El cálculo de los elementos de matriz cuasiclásicos correspondientes al movimiento en un campo central se efectúa siguiendo el mismo método. Sin embargo, por $U(r)$ debemos entender ahora la energía potencial efectiva (suma de las energías potencial y centrífuga) y será distinta para estados con valores distintos de l . Con vistas a aplicaciones ulteriores del método que acabamos de exponer, escribiremos las energías potenciales efectivas en dos estados en una forma general, como funciones $U_1(r)$ y $U_2(r)$. El exponente del factor exponencial en el integrando de 51.5) presentará entonces un extremo no sólo en los puntos en los que o $U_1(r)$ o $U_2(r)$ tienden a infinito, sino en los puntos en los que

$$U_2(r) - U_1(r) = E_2 - E_1. \quad (51.7)$$

Por lo tanto, en la fórmula

$$f_{12} \sim \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \text{im} \left[\int_{r_0}^{r_0} \sqrt{[2m(E_2 - U_2)]} dr - \int_{r_0}^{r_0} \sqrt{[2m(E_1 - U_1)]} dr \right] \right\} \quad (51.8)$$

entre los posibles valores de r_0 hay que considerar no solamente los puntos singulares de $U_1(r)$ y de $U_2(r)$, sino también las raíces de la ecuación (51.7).

El caso de un potencial central difiere, además, en que la integración respecto de r en (51.1) se efectúa entre los límites 0 (y no $-\infty$) y $+\infty$:

$$f_{12} = \int_0^{\infty} \chi_1 f \chi_2 dr.$$

En relación con esto hay que distinguir dos casos. Si el integrando es una función par de r , la integración se puede extender formalmente a lo largo de todo el intervalo desde $-\infty$ a $+\infty$, de modo que no existe diferencia ninguna con relación al caso anterior. Este caso puede presentarse si $U_1(r)$ y $U_2(r)$ son funciones pares de r [$U(-r) = U(r)$]. Las funciones de onda $\chi_1(r)$ y $\chi_2(r)$ son entonces o funciones pares o funciones impares (véase § 21) ⁽¹⁾ y si la función $f(r)$ es también par o impar, el producto $\chi_1 f \chi_2$ puede resultar par.

En cambio, si el integrando no es par (lo que ocurre en cualquier caso si $U(r)$ no es par), el origen del camino de integración no puede desplazarse del punto $r = 0$, y entre los posibles valores de r_0 en (51.8) hay que incluir también el valor $r_0 = 0$.

PROBLEMAS

- Calcular los elementos de matriz cuasiclásicos (limitándose al factor exponencial) en el campo $U = U_0 e^{-\alpha r}$.

⁽¹⁾ Si $U(r)$ es par, la función de onda radial $R(r)$ es par (impar) si l es par (impar), como se ve considerando su comportamiento para valores pequeños de r (donde $R \sim r^l$).

Solución. $U(x)$ tiende a infinito solamente para $x \rightarrow -\infty$. De acuerdo con esto supondremos en (51.6) $x_0 = -\infty$. La integración se puede extender hasta $+\infty$. Cada una de las dos integrales por separado diverge en el límite $-\infty$. Por ello las calcularemos primero entre los límites $-x$ y $+\infty$ y pasaremos luego al límite $x \rightarrow \infty$. Obtenemos como resultado

$$f_{12} \sim e^{-(\pi m/\alpha\hbar)(v_2-v_1)},$$

donde $v_1 = \sqrt{(2E_1/m)v_2} = \sqrt{(2E_2/m)}$ son las velocidades de la partícula en el infinito ($x \rightarrow \infty$), donde el movimiento es un movimiento libre.

2. Igual problema en el campo coulombiano $U = \alpha/r$ y para transiciones entre estados con $l = 0$.

Solución. El único punto singular de la función $U(x)$ es el punto $r = 0$. La correspondiente integral se ha calculado en el problema 2, § 50. Según la fórmula (51.8), obtenemos el resultado

$$f_{12} \sim \exp\left[\frac{\pi\alpha}{\hbar}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)\right].$$

§ 52. Probabilidad de transición en el caso cuasiclásico

El paso a través de una barrera de potencial es ejemplo de un proceso que es completamente imposible en la mecánica clásica. Otro ejemplo lo ofrece la « reflexión por encima de la barrera », es decir, la reflexión de una partícula cuya energía es mayor que la altura de la barrera. En el caso cuasiclásico la probabilidad de tales procesos es exponencialmente pequeña. El correspondiente exponente se puede determinar como sigue.

Al considerar la transición de un sistema cualquiera desde un estado a otro, resolvamos las correspondientes ecuaciones clásicas del movimiento, lo que nos dará la « trayectoria » de la transición que, sin embargo, resultará ser compleja de acuerdo con la imposibilidad del proceso en la mecánica clásica. En particular, resulta, en general, complejo el « punto de transición » q_0 , en el que tiene lugar la transición formal del sistema de un estado al otro; la posición de este punto viene determinada por las leyes clásicas de conservación. Calculemos luego la acción $S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)$ correspondiente al movimiento del sistema en el primer estado a partir de una cierta posición inicial q_1 hasta el « punto de transición » q_0 y, luego, en el segundo estado, desde q_0 hasta la posición final q_2 . La probabilidad buscada del proceso se determina entonces mediante la fórmula (1)

$$w \sim \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \operatorname{im}[S_1(q_1, q_0) + S_2(q_0, q_2)]\right\}. \quad (52.1)$$

(1) Si el punto de transición es real, pero se encuentra en un dominio clásicamente inaccesible, la fórmula (52.1) corresponde (en el caso más simple de un movimiento unidimensional) a la fórmula (50.9) para la probabilidad de atravesar una barrera de potencial. Un ejemplo de aplicación de la fórmula (52.1) a un problema con varios grados de libertad (desintegración del deuteron en el campo de un núcleo) puede verse en el trabajo de E. M. LIFSHITZ, ZhETF 8, 930, 1938.

Si la posición del « punto de transición » no es única, debe elegirse de manera, que el exponente en (52.1) posea el menor valor absoluto (a la vez que, claro está, este valor debe ser suficientemente grande para que la fórmula (52.1) sea en efecto aplicable)⁽¹⁾.

La fórmula (52.1) está de acuerdo con la regla obtenida en el párrafo anterior para el cálculo de los elementos de matriz cuasiclásicos. Hay que subrayar, sin embargo, que el cálculo del coeficiente de la exponencial, que aparece en la expresión de la probabilidad de las transiciones de este tipo, como cuadrado del correspondiente elemento de matriz sería incorrecto.

Si se aplica la fórmula (52.1) a la « reflexión por encima de la barrera » de la partícula (en el caso unidimensional), hay que entender por q_0 la coordenada compleja x_0 del « punto de parada », en el que la partícula cambia su sentido de movimiento por el opuesto, es decir, la raíz compleja de la ecuación $U(x) = E$. Veamos cómo en este caso se puede calcular también, con gran precisión, el coeficiente de reflexión — a la vez que el coeficiente de la exponencial.

De nuevo debemos establecer (al igual que en el § 50) la correspondencia entre las funciones de onda lejos a la derecha de la barrera (onda transmitida) y lejos a la izquierda (ondas incidente+reflejada). Es fácil hacerlo siguiendo un método análogo al aplicado en el § 47 considerando ψ como función de la variable compleja x .

Escribamos la onda transmitida en la forma

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^x p \, dx\right),$$

(donde x_1 es un punto cualquiera del eje real) y sigamos su variación al recorrer, en el semiplano superior, el camino C que rodea (a distancia suficiente) el punto de retroceso x_0 (fig. 19); la última parte de este camino debe pasar por una región tan alejada hacia la izquierda, que a lo largo de ella el error de la función de onda aproximada (cuasiclásica) de la onda incidente sea menor que la pequeña cantidad buscada ψ_- . Rodear el punto x_0 conduce al cambio de signo de la raíz $\sqrt{E - U(x)}$, y al volver al eje real la función ψ_+ se transforma, por consiguiente, en la onda ψ_- , que se propaga hacia la izquierda, es decir, en la onda reflejada⁽²⁾. Dado que las amplitudes de las ondas incidente y transmitida se pueden considerar iguales, el coeficiente de reflexión buscado R se determina simplemente como razón de los cuadra-

⁽¹⁾ Si la propia energía potencial del sistema presenta puntos singulares, estos puntos deben también formar parte de los posibles valores de q_0 .

⁽²⁾ En cambio, recorrer un camino que pase por debajo del punto x_0 (por ejemplo, simplemente a lo largo del eje real) transforma la función ψ_+ en la onda incidente.

dos de los módulos de ψ_- y ψ_+ :

$$R = \frac{|\psi_-|^2}{|\psi_+|^2} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \operatorname{im} \int_C p dx\right). \quad (52.2)$$

Una vez obtenida esta fórmula, en el exponente se puede deformar el camino de integración de manera arbitraria; si lo reducimos al camino C' indicado en la fig. 19, la integral $\int p dx$ se reduce al doble de la integral a lo largo del camino desde x_1 a x_0 y obtenemos ⁽¹⁾:

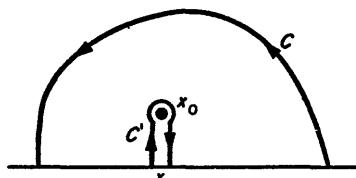


FIG. 19

$$R = \exp\left(-\frac{4}{\hbar} \operatorname{im} \int_{x_1}^{x_0} p dx\right). \quad (52.3)$$

Dado que en todo el eje real p es real, la elección de x_1 no influye sobre la parte imaginaria de la integral que aparece en el exponente.

Conforme se indicó ya, de todos los valores posibles x_0 debe elegirse aquél para el que el exponente en (52.3) presenta el menor valor absoluto (a la vez que este valor debe ser asimismo suficientemente grande en comparación con 1) ⁽²⁾. Se supone también que si la propia energía potencial $U(x)$ posee puntos singulares en el semiplano superior, la integral

$$\operatorname{im} \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_0} p dx$$

⁽¹⁾ Esta fórmula con el coeficiente de la exponencial (igual a la unidad) fue obtenida por primera vez por V. L. POKROVSKII, S. K. SAVVINYI, F. R. ULINICH (1958).

⁽²⁾ Claro está, deben considerarse solamente puntos x_0 para los que

$$\operatorname{im} \int_{x_1}^{x_0} p dx > 0,$$

es decir, puntos que se encuentran en el semiplano superior.

toma en ellos grandes valores (en caso contrario, en efecto, uno de estos puntos determina el valor del exponente, pero el coeficiente de la exponencial no será ya el que aparece en (52.3)). La última condición se viola, evidentemente, al aumentar la energía E si $U(x)$ tiende a infinito en algún punto del semiplano superior: llega un momento en que el punto x_0 , en el que $U = E$, se acerca tanto al punto x_∞ en el que $U = \infty$, que ambos dan una contribución comparable al coeficiente de reflexión (la integral

$$\text{im} \frac{1}{\hbar} \int_{x_\infty}^{x_0} p \, dx \sim 1),$$

y la fórmula (52.3) pasa a ser inaplicable. En el caso límite en que E es tan grande que la citada integral resulta pequeña comparada con la unidad, se puede aplicar la teoría de perturbaciones (véase el problema 1) ⁽¹⁾.

PROBLEMAS

1. Determinar el coeficiente de reflexión por encima de la barrera cuando las energías de la partícula son tales que es aplicable la teoría de perturbaciones.

Solución. Esta se obtiene aplicando la fórmula (43.1) en la que las funciones de onda inicial y final son ondas planas que se propagan en sentidos opuestos y normalizadas según la densidad de corriente unidad y según la función- δ del impulso, respectivamente. Además, $dv = dp'$, donde p' es el impulso después de la reflexión. Efectuando en (43.1) la integración respecto de p' (teniendo en cuenta la presencia de la función- δ) obtenemos:

$$R = \frac{m^2}{\hbar^2 p^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} U(x) e^{2ipx/\hbar} \, dx \right|^2. \quad (1)$$

Esta fórmula es válida si se cumple la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones: $Ua/\hbar v \ll 1$, donde a es la anchura de la barrera (véase la nota en la pág. 180), y a la vez $pa/\hbar \lesssim 1$. La última condición garantiza el carácter no exponencial de la dependencia $R(p)$; en el caso contrario, la cuestión de la aplicabilidad de la fórmula (1) requiere un estudio aparte.

2. Determinar el coeficiente de reflexión por encima de la barrera correspondiente a una barrera cuasiclásica cuando la función $U(x)$ presenta un punto anguloso.

Solución. Si la función $U(x)$ posee una singularidad para x real, el coeficiente de reflexión viene determinado en esencia por el campo cerca de este punto, y para calcularlo se puede aplicar formalmente la teoría de perturbaciones sin exigir, con ello, que se cumpla la condición de aplicabilidad para todo x ; basta que se cumpla la condición relativa al carácter cuasiclásico. Llegamos así a la fórmula (1), con la única diferencia de que en vez del impulso de la partícula incidente debe substituirse en ella el valor de la función $p(x)$ para $x = x_0$.

Eligiendo en el presente caso el punto anguloso como punto $x = 0$, tenemos cerca del mismo:

$$U = -F_1 x \text{ para } x > 0, \quad U = -F_2 x \text{ para } x < 0,$$

⁽¹⁾ El caso intermedio ha sido estudiado por V. L. POKROVSKII y I. M. JALATNIKOV (ZhETF, 40, 1713, 1961; JETP 13, 1207, 1961).

con valores diferentes de F_1 y F_2 . La integración respecto de x se efectúa introduciendo en el integrando el factor de convergencia $e^{\pm \lambda x}$ (después de lo cual se hace $\lambda \rightarrow 0$). Obtenemos finalmente

$$R = \frac{m^2 \hbar^2}{16 p_0^6} (F_2 - F_1)^2,$$

donde $p_0 = p(0)$.

§ 53. Transiciones debidas a perturbaciones adiabáticas

Hemos dicho ya en el § 41 que en el caso límite de una perturbación que varía con el tiempo tan lentamente cuanto se quiera, la probabilidad de la transición de un sistema de un estado a otro tiende a cero. Examinemos ahora esta cuestión cuantitativamente, calculando la probabilidad de la transición provocada por una perturbación lentamente variable (perturbación adiabática).

Supongamos que el hamiltoniano del sistema es una función lentamente variable del tiempo que tiende a límites determinados para $t \rightarrow \pm \infty$. Sean, además, $\psi_n(q, t)$ y $E_n(t)$ las funciones propias y los valores propios de la energía (que dependen del tiempo como parámetro) obtenidos resolviendo la ecuación de SCHRÖDINGER $\hat{H}(t)\psi_n = E_n\psi_n$; teniendo en cuenta el carácter adiabático de la variación temporal de \hat{H} , la dependencia de E_n y de ψ_n con relación al tiempo resulta también ser lenta. El problema que se nos plantea consiste en determinar la probabilidad w_{12} de encontrar el sistema para $t \rightarrow +\infty$ en un cierto estado ψ_2 si cuando $t \rightarrow -\infty$ se encontraba en el estado ψ_1 .

La lentitud de la perturbación conduce a que la duración del «proceso de transición» sea larga por lo que el cambio de la acción durante este tiempo (dado por la integral $-\int E(t) dt$) es grande. En este sentido, el problema planteado posee un carácter cuasiclásico y en la determinación de la probabilidad de transición buscada representan un papel esencial los valores $t = t_0$ para los que

$$E_1(t_0) = E_2(t_0) \tag{53.1}$$

los cuales, en cierto modo, corresponden al «instante de transición» en la mecánica clásica (cf. § 52); en realidad, claro, esta transición es imposible desde el punto de vista clásico, lo que se refleja en el hecho de que las raíces de la ecuación (53.1) son complejas. Con ello surge la necesidad de examinar las propiedades de las soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER para valores complejos del parámetro t en un entorno del punto $t = t_0$ en el que los valores propios de la energía pasan a ser iguales.

Conforme veremos, cerca de este punto las funciones propias ψ_1 , ψ_2 dependen fuertemente de t . Para determinar esta dependencia, introduzcamos primero las combinaciones lineales de las mismas (designémoslas por ϕ_1 , ϕ_2) que satisfacen las condiciones:

$$\int \phi_1^2 dq = \int \phi_2^2 dq = 0, \quad \int \phi_1 \phi_2 dq = 1. \quad (53.2)$$

Esto se puede conseguir siempre mediante una elección adecuada de los coeficientes complejos (que son funciones de t). Las funciones ϕ_1, ϕ_2 no son ya singulares para $t = t_0$.

Buscaremos ahora las funciones propias en la forma de combinaciones lineales

$$\psi = a_1 \phi_1 + a_2 \phi_2. \quad (53.3)$$

Al hacerlo hay que tener presente que para valores complejos del «tiempo» t , el operador $\hat{H}(t)$ (de la forma (17.4)), que depende de él, coincide, como antes, con su transpuesto ($\hat{H} = \hat{H}^*$), pero no es ya hermítico ($\hat{H} \neq \hat{H}^*$), ya que la energía potencial $U(t) \neq U^*(t)$.

Substituyamos (53.3) en la ecuación de SCHRÖDINGER, y multiplicándola a la izquierda una vez por ϕ_1 y otra por ϕ_2 , integremos respecto de q . Introduciendo la notación:

$$H_{ik}(t) = \int \phi_i \hat{H} \phi_k dq, \quad (53.4)$$

y teniendo en cuenta que $H_{12} = H_{21}$ en virtud de la propiedad antes indicada del hamiltoniano, obtenemos el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} H_{11}a_1 + H_{12}a_2 &= Ea_2, \\ H_{12}a_1 + H_{22}a_2 &= Ea_1. \end{aligned} \quad (53.5)$$

La condición de compatibilidad de este sistema nos da la ecuación $(H_{12} - E)^2 = H_{11}H_{22}$, cuyas raíces determinan los valores propios de la energía

$$E = H_{12} \pm \sqrt{(H_{11}H_{22})}. \quad (53.6)$$

De (53.5) se deduce entonces:

$$a_2/a_1 = \pm \sqrt{(H_{11}/H_{22})}. \quad (53.7)$$

De (53.6) resulta, evidentemente, que para que en el punto $t = t_0$ coincidan los dos valores propios deben anularse en él o H_{11} o H_{22} ; supongamos que se anula H_{11} . La tendencia de una función a cero en un punto regular resulta, en general, proporcional a $t - t_0$. Por lo tanto,

$$E(t) - E(t_0) = \pm \text{constante} \times \sqrt{(t - t_0)}, \quad (53.8)$$

es decir, $E(t)$ presenta en $t = t_0$ un punto de ramificación. Además, también $a_2 \sim \sqrt{t - t_0}$, de forma que en el punto $t = t_0$ se tiene sólo una función propia, que coincide con ϕ_1 .

Vemos ahora que el problema planteado es formalmente del todo análogo al problema estudiado en el § 52 relativo a la reflexión por encima de una barrera. Se trata ahora de una función de onda $\Psi(t)$ «cuasiclásica» respecto del tiempo (en vez de la función del § 52 que era cuasiclásica respecto de la coordenada) y se trata de determinar un término de la forma $c_2\psi_2e^{-iE_2t/\hbar}$ en la función de onda para $t \rightarrow +\infty$, si cuando $t \rightarrow -\infty$ la función de onda era $\Psi(t) = \psi_1e^{-iE_1t/\hbar}$ (problema análogo al de la determinación de la función reflejada para $x \rightarrow -\infty$ cuando se conoce la función transmitida para $x \rightarrow +\infty$); la probabilidad de transición buscada es $w_{12} = |c_2|^2$. La acción $S = -\int E(t) dt$ se expresa por una integral respecto del tiempo de una función que presenta puntos de ramificación complejos (de manera semejante a como la función $p(x)$ presentaba puntos de ramificación complejos en la integral $\int p dx$). Por consiguiente, el problema considerado se resuelve por deformación del camino de integración en el plano de la variable compleja t (desde grandes valores negativos a grandes valores positivos) de manera del todo análoga a cómo se procedió en el § 52 en el plano de la variable x , por lo que no repetiremos aquí los correspondientes razonamientos.

Supondremos que sobre el eje real es $E_2 > E_1$; entonces el camino de integración debe recorrer el semiplano superior de la variable compleja t (al pasar al cual crece la razón $e^{-iE_2t/\hbar}/e^{-iE_1t/\hbar}$). Obtenemos en definitiva la fórmula (análoga a la fórmula (52.2)):

$$w_{12} = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \operatorname{im} \int_{C'} E(t) dt\right), \quad (53.9)$$

donde la integración se efectúa a lo largo del contorno representado en la fig. 19 (en el sentido de izquierda a derecha).

En la rama izquierda de este contorno es $E = E_1$, y en la derecha, $E = E_2$. Por consiguiente, es posible escribir (53.9) en la forma

$$w_{12} = \exp\left(-2 \operatorname{im} \int_{t_1}^{t_0} \omega_{21}(t) dt\right), \quad (53.10)$$

donde $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$, t_1 es un punto arbitrario sobre el eje real t , y para t_0 se debe elegir la raíz de la ecuación (53.1) que se encuentra en el semiplano superior y para la que el exponente en (53.10) toma el menor valor absoluto (¹). Además, con la transición directa del estado 1 al estado 2 pueden competir también «caminos de transición» que pasan por diferentes estados intermedios y cuyas probabilidades se expresan por fórmulas análogas. Así, para la transición a lo largo del «camino»

(¹) Entre los valores de t_0 posibles deben tenerse en cuenta también los puntos en los que $E(t)$ tiende a infinito (pero para dichos puntos el coeficiente de la exponencial en (53.9) sería diferente).

$1 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ la integral en (53.10) se substituye por la suma de las integrales

$$\int_{t_0^{(s1)}}^{\omega_{31}(t)} dt + \int_{t_0^{(s3)}}^{\omega_{23}(t)} dt,$$

cuyos límites superiores son los «puntos de intersección» de los términos $E_1(t)$, $E_2(t)$ y $E_3(t)$, $F_3(t)$, respectivamente; este resultado se obtiene integrando a lo largo de un contorno que rodea a estos dos puntos del plano complejo ⁽¹⁾.

(1) El caso de estados intermedios relativos al espectro continuo exige un análisis especial.

CAPÍTULO VIII

SPIN

§ 54. Spin

Consideremos una partícula compuesta, digamos un núcleo atómico, que efectúa un cierto movimiento en conjunto. Supondremos que la energía interna del núcleo posee un valor determinado. Sin embargo, con esto el estado interno del núcleo no queda aún, en general, determinado por completo; así, el momento cinético « interno » del núcleo, L (es decir, el momento cinético de las partículas en su movimiento dentro del núcleo), puede todavía estar orientado de diferentes maneras en el espacio. El número de posibles orientaciones distintas de este momento cinético es igual, conforme sabemos, a $2L+1$.

De esta manera, al considerar el movimiento del núcleo (que se encuentra en un estado interno dado) como un todo, debemos considerar, junto a sus coordenadas, una variable discreta: la proyección de su momento cinético interno sobre una dirección, cualquiera, en el espacio.

Vemos, por lo tanto, que el formalismo de la mecánica cuántica, al considerar el movimiento de una partícula arbitraria, permite introducir junto a sus coordenadas una cierta variable específica para cada partícula dada que puede tomar un número limitado de valores discretos. No tenemos, a priori, ningún derecho a suponer que dicha variable no existe cuando la partícula es elemental. Con otras palabras, debemos admitir, en general, que en la mecánica cuántica hay que atribuir a una partícula elemental un cierto momento cinético « propio », no ligado a su movimiento en el espacio. Esta propiedad de las partículas elementales es específicamente cuántica (desaparece cuando se pasa al límite para $\hbar \rightarrow 0$, véase la nota en la pág. 219) y no admite así, por su propia esencia, una interpretación clásica. En particular, carecería por completo de sentido el representarnos el momento cinético « propio » de una partícula elemental como resultado de su rotación en torno de « su eje ».

El momento cinético propio de una partícula se llama su *spin*, para distinguirlo del momento cinético ligado al movimiento de la partícula en el espacio, al que nos referimos cuando hablemos de *momento cinético orbital*⁽¹⁾. Se puede tratar en todo

⁽¹⁾ La idea física acerca de la existencia en el electrón de un momento cinético propio se debe a G. UHLENBECK y S. GOUDSMIT, 1925. En la mecánica cuántica el spin fue introducido por W. PAULI en 1927.

esto tanto de una partícula elemental, como de una partícula que, si bien es compuesta, se comporta como elemental en una cierta área considerada de fenómenos (por ejemplo, un núcleo atómico). El spin de una partícula (medido al igual que el momento cinético orbital en unidades \hbar) lo representaremos por s .

En los capítulos precedentes hemos supuesto siempre que las tres coordenadas constituyen un sistema completo de magnitudes para una partícula, dadas las cuales queda totalmente determinado el estado de la misma. Vemos ahora que, en general, no es así: para determinar por completo el estado de una partícula deben darse, no sólo sus coordenadas, sino también la dirección del vector spin. Por ello, también la función de onda de una partícula debe ser función de cuatro variables — las tres coordenadas y la «variable spin», que indica el valor de la proyección del spin sobre la dirección elegida en el espacio, y que toma un número limitado de valores discretos. Estos valores se pueden atribuir a la función de onda en forma de índice. De esta manera la función de onda de una partícula que tiene spin no nulo, es, en realidad, no una, sino el conjunto formado por un cierto número de funciones de las coordenadas distintas, funciones que difieren por su *índice de spin*.

El operador que en la mecánica cuántica corresponde al spin de una partícula es tal que al aplicarlo a una función de onda actúa precisamente sobre la «variable de spin». Con otras palabras, dicho operador transforma linealmente entre sí las funciones que difieren en el índice de spin. La forma de este operador se establecerá más adelante. Pero, incluso partiendo de las consideraciones más generales, es fácil comprobar que los operadores \hat{s}_x , \hat{s}_y , \hat{s}_z satisfacen las mismas condiciones de conmutación que los operadores del momento cinético orbital.

El operador del momento cinético coincide en esencia con el operador de una rotación infinitesimal. Para deducir en el § 26 la expresión del operador del momento cinético orbital, se estudió el resultado de aplicar la operación rotación a una función de las coordenadas. En el caso del momento cinético de spin, este razonamiento pierde su significado, ya que el operador spin actúa sobre la «variable de spin», y no sobre las coordenadas. Por consiguiente, para obtener las relaciones de conmutación buscadas hemos de considerar la rotación infinitesimal de una manera general, como rotación del sistema de coordenadas. Aplicando sucesivamente rotaciones infinitesimales en torno del eje x y del eje y y luego en torno de estos mismos ejes, pero en orden inverso, es fácil comprobar, mediante un cálculo inmediato, que la diferencia entre los resultados de estas dos operaciones equivale a una rotación infinitesimal en torno del eje z (caracterizada por un ángulo que es igual al producto de los ángulos de giro en torno de los eje x y y). No nos detendremos aquí a efectuar estos sencillos cálculos, que conducen de nuevo a las relaciones ordinarias de conmutación entre los operadores de las componentes del momento cinético, las cuales, en consecuencia, deben valer también para los operadores de spin:

$$\{\hat{s}_y, \hat{s}_z\} = i\hat{s}_x, \quad \{\hat{s}_z, \hat{s}_x\} = i\hat{s}_y, \quad \{\hat{s}_x, \hat{s}_y\} = i\hat{s}_z, \quad (54.1)$$

junto con todas las consecuencias físicas que se siguen de ellas.

Las relaciones de conmutación (54.1) permiten determinar los valores posibles del módulo y de las componentes del spin. Todo el razonamiento desarrollado en el § 27 (fórmulas (27.7-9)) se basaba tan sólo en las relaciones de conmutación y es por ello aplicable completamente también aquí; es necesario únicamente suponer que en dichas fórmulas se tiene s en vez de L . De las fórmulas (27.7) se sigue que los valores propios de la componente- z del spin forman una sucesión de números que difieren en una unidad. Sin embargo, no podemos afirmar ahora que estos valores deban ser números enteros, como ocurría en el caso de la proyección L_z del momento cinético orbital (el razonamiento presentado al principio del § 27 no es aplicable aquí, ya que se basa en la expresión (26.14) del operador \hat{l}_z , específica del momento cinético orbital).

Además, la sucesión de valores propios s_z está limitada superior e inferiormente por valores que son iguales en valor absoluto y de signos opuestos, valores que designaremos por $\pm s$. La diferencia $2s$ entre los valores máximo y mínimo de s_z debe ser un número entero o cero. En consecuencia, el número s puede tomar los valores $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$.

Así, pues, los valores propios del cuadrado del spin son iguales a

$$s^2 = s(s+1), \quad (54.2)$$

donde s puede ser un número entero (incluido el valor nulo) o un número semientero. Para un s dado, la componente s_z del spin puede tomar los valores $s, s-1, \dots, -s$, en total $2s+1$ valores. En relación con lo dicho antes, llegamos al resultado de que el estado de una partícula con spin s debe describirse por una función de onda que es el conjunto de $2s+1$ funciones de las coordenadas⁽¹⁾.

Prueba la experiencia que la mayoría de partículas elementales — electrones, positones, protones, neutrones, mesones- μ y todos los hiperones (Λ , Σ , Ξ) — poseen spin $\frac{1}{2}$. Además, existen partículas elementales — los mesones π y los mesones K — que poseen spin 0.

El momento cinético total de una partícula es la suma de su momento cinético orbital \mathbf{l} y del spin \mathbf{s} . Los correspondientes operadores, que se aplican a funciones de variables completamente distintas, comutan entre sí, claro está.

Los valores propios del momento cinético total

(1) Puesto que s es un número dado para cada especie de partículas, al pasar al límite de la mecánica clásica ($\hbar \rightarrow 0$) el momento cinético de spin, hs , se anula. Este razonamiento carece de sentido en el caso del momento cinético orbital, ya que l puede tomar valores cualesquiera. El paso a la mecánica clásica se consigue mediante la tendencia simultánea de h a cero y de l a ∞ , de forma que el producto hl se conserve finito.

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

(54.3)

se determinan según la misma regla del « modelo vectorial » que se aplica a la suma de los momentos cinéticos orbitales de dos partículas distintas (§ 31). Así, para valores dados l y s , el momento cinético total puede tomar los valores $l+s$, $l+s-1$, ..., $|l-s|$. Por ejemplo, para un electrón (spin $\frac{1}{2}$) de momento cinético orbital distinto de cero, el momento cinético total puede ser $j = l \pm \frac{1}{2}$; para $l=0$, el momento cinético j posee, claro, solamente un valor, el $j = \frac{1}{2}$.

El operador del momento cinético total \mathbf{J} de un sistema de partículas es igual a la suma de los operadores de los momentos cinéticos \mathbf{j} de cada una de ellas, de modo que sus valores vienen de nuevo determinados por las reglas del modelo vectorial. El momento cinético \mathbf{J} se puede representar en la forma:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} = \sum_a \mathbf{l}_a, \quad \mathbf{S} = \sum_a \mathbf{s}_a, \quad (54.4)$$

donde \mathbf{S} se puede llamar *spin total*, y \mathbf{L} , *momento cinético orbital total* del sistema.

Obsérvese que si el spin total del sistema es semientero (o entero), lo mismo valdrá también para el momento cinético total, ya que el momento cinético orbital es siempre entero. En particular, si el sistema está constituido por un número par de partículas idénticas, su spin total será siempre entero y, por consiguiente, también será entero el momento cinético total.

Los operadores del momento cinético total de una partícula \mathbf{j} (o de un sistema de partículas \mathbf{J}) satisfacen las mismas reglas de conmutación que los operadores del momento cinético orbital o del spin, puesto que estas reglas son reglas generales de conmutación, válidas para cualquier momento cinético. Las fórmulas (27.13) para los elementos de matriz del momento cinético, que se siguen de las reglas de conmutación, son también válidas para cualquier momento cinético si los elementos de matriz se determinan respecto de las funciones propias de este mismo momento cinético. Conservan también su validez (con el correspondiente cambio de notación) las fórmulas (29.7-10) para los elementos de matriz de magnitudes vectoriales arbitrarias.

PROBLEMA

Una partícula de spin $\frac{1}{2}$ se encuentra en un estado con valor determinado $s_z = \frac{1}{2}$. Hallar las probabilidades de los valores posibles de la proyección del spin sobre el eje z' que forma con el eje z un ángulo θ .

Solución. El vector medio de spin \mathbf{s} está dirigido, evidentemente, a lo largo del eje z y su valor es igual a $\frac{1}{2}$. Proyectándolo sobre el eje z' , encontramos que el valor medio del spin en la dirección de este eje es $s_{z'} = \frac{1}{2} \cos \theta$. Por otra parte, tenemos $s_{z'} = \frac{1}{2}(w_+ - w_-)$, donde w_{\pm} son las probabilidades de los valores $s_{z'} = \pm \frac{1}{2}$. Teniendo en cuenta también que $w_+ + w_- = 1$, encontramos:

$$w_+ = \cos^2 \frac{1}{2}\theta, \quad w_- = \sin^2 \frac{1}{2}\theta.$$

§ 55. Espinores

Sea $\psi(x, y, z; \sigma)$ la función de onda de una partícula de spin σ ; σ representa la componente-z del spin y toma los valores desde $-s$ a $+s$. Llamaremos « componentes » de la función de onda a las funciones $\psi(\sigma)$ con diferentes valores de σ . Sometemos la elección de estas « componentes » a la condición de que la integral $\int |\psi(\sigma)|^2 dV$ determine la probabilidad de que la partícula tenga una componente-z del spin igual a σ . En cambio, la probabilidad de que la partícula se encuentre en el elemento de volumen del espacio dV es $dV \sum_{\sigma=-s}^s |\psi(\sigma)|^2$. Si la partícula se encuentra en un estado con valor determinado $\sigma = \sigma_0$, de todas las componentes $\psi(\sigma)$ será diferente de cero sólo la componente para la que $\sigma = \sigma_0$, es decir, la función de onda tiene la forma:

$$\psi(x, y, z; \sigma) = \psi(x, y, z) \delta_{\sigma\sigma_0}.$$

En este capítulo no nos interesará en lo que sigue la dependencia de las funciones de onda con relación a las coordenadas. Por ejemplo, al hablar del comportamiento de las funciones $\psi(\sigma)$ en una rotación del sistema de coordenadas, se puede suponer que la partícula se encuentra en el origen de dicho sistema, con lo cual sus coordenadas no variarán al aplicar dicha rotación y los resultados obtenidos serán característicos precisamente del comportamiento de la función $\psi(\sigma)$ con relación a la variable de spin, σ .

Efectuemos una rotación infinitesimal de ángulo $\delta\phi$ en torno del eje z . El operador de este giro se expresa mediante el operador del momento cinético (en el presente caso, del spin) en la forma $1 + i\delta\phi \cdot \hat{s}_z$. Por consiguiente, como resultado de la rotación, las funciones $\psi(\sigma)$ se transforma en $\psi(\sigma) + \delta\psi(\sigma)$, donde $\delta\psi(\sigma) = i\delta\phi \cdot \hat{s}_z \psi(\sigma)$. Pero $\hat{s}_z \psi(\sigma) = \sigma \psi(\sigma)$, de modo que $\delta\psi(\sigma) = i\sigma \psi(\sigma) \delta\phi$. En una rotación de ángulo finito ϕ , las funciones $\psi(\sigma)$ se transforman, por consiguiente, en las funciones

$$\psi'(\sigma) = e^{i\sigma\phi} \psi(\sigma). \quad (55.1)$$

En particular, en una rotación de ángulo 2π quedan multiplicadas por el factor $e^{2\pi i\sigma}$, el mismo para todos los σ e igual a $(-1)^{2s}$ (2σ tiene siempre la misma paridad que $2s$). Vemos así que en una rotación completa del sistema de coordenadas en torno de un eje, las funciones de onda de la partícula con spin entero recobran su valor inicial, y las funciones de onda de las partículas de spin semientero cambian de signo.

La variable σ difiere de las variables ordinarias (las coordenadas) por su carácter discreto. La forma más general de un operador lineal que se aplica a funciones de una variable discreta σ es

$$(f\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'} \psi(\sigma'), \quad (55.2)$$

donde $f_{\sigma\sigma'}$ son constantes; al encerrar $\hat{f}\psi$ entre paréntesis, queremos subrayar que el argumento de spin σ que le sigue no se refiere ya a la función inicial ψ , sino a la función que resulta de la aplicación del operador \hat{f} . Es fácil ver que las cantidades $f_{\sigma\sigma'}$, coinciden con los elementos de matriz del operador \hat{f} definidos de la manera ordinaria. En efecto, la «función propia» del operador \hat{s}_z que corresponde al valor $s_z = \sigma_0$ es $\psi(\sigma) = \delta_{\sigma\sigma_0}$. Para esta función tenemos:

$$\hat{f}\delta_{\sigma\sigma_0} = \sum_{\sigma'} f_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma'\sigma_0} = f_{\sigma\sigma_0}.$$

El último miembro de la igualdad puede escribirse también en la forma: $\sum_{\sigma'} f_{\sigma'\sigma_0} \delta_{\sigma\sigma'}$; entonces

$$\hat{f}\delta_{\sigma\sigma_0} = \sum_{\sigma'} f_{\sigma'\sigma_0} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (55.3)$$

Pero esta igualdad corresponde a la definición ordinaria de la matriz del operador \hat{f} respecto de las funciones propias del operador \hat{s}_z .

Así, pues, los operadores que se aplican a funciones de σ se pueden representar en la forma de matrices de orden $2s+1$. En particular, para los operadores de las propias componentes del spin tenemos:

$$(\hat{s}_x\psi)(\sigma) = \sum_{\sigma'} (s_x)_{\sigma\sigma'} \psi(\sigma'), \quad (55.4)$$

(y análogamente para \hat{s}_y , \hat{s}_z)⁽¹⁾. De acuerdo con lo dicho antes, las matrices de s_x , s_y , s_z coinciden con las matrices obtenidas en el § 27 para L_x , L_y , L_z en las que sólo hay que cambiar las letras L y M por las letras s y σ . De esta manera, los elementos de matriz distintos de cero de los operadores de spin serán:

$$\left. \begin{aligned} (s_x)_{\sigma,\sigma-1} &= (s_x)_{\sigma-1,\sigma} = \frac{1}{2}\sqrt{[(s+\sigma)(s-\sigma+1)]}, \\ (s_y)_{\sigma,\sigma-1} &= -(s_y)_{\sigma-1,\sigma} = -\frac{1}{2}i\sqrt{[(s+\sigma)(s-\sigma+1)]}, \\ (s_z)_{\sigma\sigma} &= \sigma \end{aligned} \right\} \quad (55.5)$$

En el caso importante de spin igual a $\frac{1}{2}$ ($s = \frac{1}{2}$, $\sigma = \pm \frac{1}{2}$), estas matrices son de segundo orden y tienen la forma:

$$(s_x) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (s_y) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad (s_z) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (55.6)$$

Estas matrices (sin el factor $\frac{1}{2}$) se llaman *matrices de Pauli*. Escribamos también las matrices para las combinaciones complejas $s_{\pm} = s_x \pm is_y$:

$$(s_+) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (s_-) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (55.7)$$

⁽¹⁾ Hay que observar que el orden de los índices en los elementos de matriz que aparecen en el segundo miembro de la igualdad (55.4) es el opuesto, en cierto sentido, al orden ordinario que encontramos en (55.3).

Multiplicando directamente las matrices de Pauli, es fácil comprobar que se cumplen las relaciones:

$$2\hat{s}_y\hat{s}_z = i\hat{s}_x, \quad 2\hat{s}_z\hat{s}_x = i\hat{s}_y, \quad 2\hat{s}_x\hat{s}_y = i\hat{s}_z. \quad (55.8)$$

Combinándolas con las reglas generales de conmutación (54.1), encontramos que

$$\hat{s}_x\hat{s}_y + \hat{s}_y\hat{s}_x = 0, \quad \hat{s}_x\hat{s}_z + \hat{s}_z\hat{s}_x = 0, \quad \hat{s}_y\hat{s}_z + \hat{s}_z\hat{s}_y = 0, \quad (55.9)$$

es decir, las matrices de Pauli « anticonmutan » entre sí.

Mediante estas relaciones es fácil comprobar la validez de las siguientes fórmulas útiles:

$$\hat{s}^2 = \frac{3}{4}, \quad (55.10)$$

$$(\hat{s} \cdot \mathbf{a})(\hat{s} \cdot \mathbf{b}) = \frac{1}{4}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) + \frac{1}{2}i\hat{s} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}), \quad (55.11)$$

donde \mathbf{a} y \mathbf{b} son dos vectores arbitrarios ⁽¹⁾.

Observemos que toda expresión cuadrática respecto de las componentes de \hat{s} se reduce así a términos que no dependen de \hat{s} y a términos de primer grado en \hat{s} . De aquí se sigue que cualquier función del operador \hat{s} (de spin $\frac{1}{2}$) se reduce a una función lineal (véase el problema 1).

Pasemos a un estudio más detenido de las propiedades « espinoriales » de las funciones de onda. Para un spin igual a cero, la función de onda tiene una sola componente, $\psi(0)$. Al aplicarle los operadores de spin, se obtiene como resultado el valor cero:

$$\hat{s}_x\psi = \hat{s}_y\psi = \hat{s}_z\psi = 0.$$

Dado que los operadores de spin están ligados con los operadores de rotación, esto significa que la función de onda de una partícula con spin 0 no varía en las rotaciones del sistema de coordenadas, es decir, es un escalar.

Las funciones de onda de las partículas de spin $\frac{1}{2}$ tienen dos componentes, $\psi(\frac{1}{2})$ y $\psi(-\frac{1}{2})$. Por conveniencia con vistas a ulteriores generalizaciones, designaremos estas componentes por ψ^1 y ψ^2 , respectivamente (con los índices 1 y 2 escritos arriba). En una rotación arbitraria del sistema de coordenadas, ψ^1 y ψ^2 experimentan una transformación lineal:

$$\psi'^1 = \alpha\psi^1 + \beta\psi^2, \quad \psi'^2 = \gamma\psi^1 + \delta\psi^2. \quad (55.12)$$

⁽¹⁾ Los términos que no dependen de s en los segundos miembros de estas igualdades deben interpretarse, claro está, como constantes multiplicadas por la matriz unidad de segundo orden.

Los coeficientes α , β , γ , δ ⁽¹⁾, en general, son complejos y dependen de los ángulos de la rotación. Estos coeficientes están ligados entre sí por una relación que deduciremos partiendo de la forma bilineal

$$\psi^1\phi^2 - \psi^2\phi^1, \quad (55.13)$$

donde (ψ^1, ψ^2) y (ϕ^1, ϕ^2) son dos funciones de onda que se transforman según (55.12). Un cálculo sencillo da

$$\psi'^1\phi'^2 - \psi'^2\phi'^1 = (\alpha\delta - \beta\gamma)(\psi^1\phi^2 - \psi^2\phi^1),$$

es decir, en una rotación del sistema de coordenadas la magnitud (55.13) se transforma linealmente en sí misma. Pero si existe sólo una función cuya transformada es un múltiplo de ella, dicha función puede considerarse como correspondiente a spin nulo y, por lo tanto, debe ser un escalar, es decir, debe conservarse invariable en las rotaciones del sistema de coordenadas. De aquí se sigue la igualdad

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1. \quad (55.14)$$

Ésta es precisamente la relación buscada.

Las transformaciones lineales (55.12) que dejan invariante la forma bilineal (55.13) se califican de *binarias*. La magnitud de dos componentes (ψ^1, ψ^2) que se transforma en una rotación del sistema de coordenadas según una transformación binaria, se llama *espinor*. Así, pues, la función de onda de una partícula de spin $\frac{1}{2}$ es un espinor.

Al álgebra de espinores se le puede dar una forma análoga a la del álgebra tensorial. Ello se consigue introduciendo un espacio vectorial de dos dimensiones en el que la métrica se define por un *tensor métrico* antisimétrico:

$$\begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (55.15)$$

Los vectores de este espacio son también espinores. Junto a las componentes *contravariantes* ψ^1 , ψ^2 de un espinor, se pueden introducir las componentes *covariantes* mediante las fórmulas ordinarias del álgebra tensorial

$$\psi_\lambda = \sum_{\mu=1}^2 g_{\lambda\mu} \psi^\mu,$$

de modo que

$$\psi_1 = \psi^2, \quad \psi_2 = -\psi^1. \quad (55.16)$$

(1) Se les llama *parámetros de Cayley-Klein*.

Las transformaciones binarias para las componentes covariantes de un espinor tienen, evidentemente, la forma:

$$\psi'_1 = \delta\psi_1 - \gamma\psi_2, \quad \psi'_2 = -\beta\psi_1 + \alpha\psi_2. \quad (55.17)$$

La transformación inversa, de componentes covariantes a contravariantes, se puede escribir en la forma:

$$\psi^\lambda = \sum_\mu g^{\lambda\mu} \psi_\mu, \quad (55.18)$$

donde el « tensor métrico » contravariante $g^{\lambda\mu}$ tiene por componentes

$$\begin{bmatrix} g^{11} & g^{12} \\ g^{21} & g^{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad (55.19)$$

que coinciden con las componentes $g_{\lambda\mu}$.

La combinación invariante (55.13) se puede escribir en la forma de un « producto escalar »

$$\psi^\lambda \phi_\lambda = \psi^1 \phi_1 + \psi^2 \phi_2 = \psi^1 \phi^2 - \psi^2 \phi^1 = g_{\lambda\mu} \psi^\lambda \phi^\mu; \quad (55.20)$$

(aquí y en lo que sigue, con la repetición de dos índices se supone la suma respecto de los mismos, de manera análoga a como se procede en el álgebra tensorial, es decir, se aplica la llamada suma respecto de índices « mudos »). Obsérvese la siguiente regla, que hay que tener en cuenta en el álgebra espinorial. Se tiene:

$$\psi^\lambda \phi_\lambda = \psi^1 \phi_1 + \psi^2 \phi_2 = -\psi_2 \phi^2 - \psi_1 \phi^1 = -\psi_\lambda \phi^\lambda.$$

Así, pues,

$$\psi^\lambda \phi_\lambda = -\psi_\lambda \phi^\lambda. \quad (55.21)$$

De aquí se sigue, evidentemente, que el producto escalar de un espinor cualquiera por sí mismo es igual a cero:

$$\psi^\lambda \psi_\lambda = 0. \quad (55.22)$$

La expresión

$$|\psi^1|^2 + |\psi^2|^2 = \psi^1 \psi^{1*} + \psi^2 \psi^{2*},$$

que determina la probabilidad de encontrar la partícula en un punto dado del espacio, debe ser, evidentemente, un escalar. Comparándola con el escalar (55.20), vemos que las componentes ψ^{1*} , ψ^{2*} , conjugadas complejas de las ψ^1 , ψ^2 de la función de onda, se transforman como componentes covariantes de un espinor, es decir, como ψ^2 , $-\psi^1$, respectivamente:

$$\psi^{1*'} = \delta\psi^{1*} - \gamma\psi^{2*}, \quad \psi^{2*'} = -\beta\psi^{1*} + \alpha\psi^{2*}.$$

Por otra parte, escribiendo las igualdades conjugadas complejas de (55.12)

$$\psi^{1*'} = \alpha^* \psi^{1*} + \beta^* \psi^{2*}, \quad \psi^{2*'} = \gamma^* \psi^{1*} + \delta^* \psi^{2*}$$

y comparándolas con las anteriores, encontramos que los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ están ligados entre sí, además, por las relaciones

$$\alpha = \delta^*, \quad \beta = -\gamma^*. \quad (55.23)$$

En virtud de las relaciones (55.14), (55.23), las cuatro cantidades complejas $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ contienen en realidad tres parámetros reales independientes en total, lo que corresponde a los tres ángulos que determinan una rotación del sistema de coordenadas de tres dimensiones.

El hecho de que ψ^{1*}, ψ^{2*} se transformen como $\psi^2, -\psi^1$, está íntimamente ligado con la simetría respecto al cambio de signo del tiempo. Como se hizo observar en el § 18, en la mecánica cuántica al cambio de signo del tiempo corresponde el cambio de la función de onda en su conjugada compleja. Pero al cambiar el signo del tiempo cambia también el signo del momento cinético. Por ello las funciones conjugadas complejas de las componentes ψ^1, ψ^2 , que corresponden a las proyecciones del spin $\sigma = \frac{1}{2}$ y $\sigma = -\frac{1}{2}$, deben ser equivalentes por sus propiedades a las componentes que corresponden, respectivamente, a las proyecciones del spin $\sigma = -\frac{1}{2}$ y $\sigma = \frac{1}{2}$.

PROBLEMAS

1. Reducir una función arbitraria del escalar $a + 2\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}}$, lineal respecto de $\hat{\mathbf{s}}$ ($\hat{\mathbf{s}}$ es el operador de spin $\frac{1}{2}$), a otra función que sea lineal.

Solución. Para determinar los coeficientes de la fórmula buscada

$$f(a + 2\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \alpha + 2\beta\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}}/b,$$

observemos que si se elige el eje z en la dirección del vector \mathbf{b} , los valores propios del operador $a + 2\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ son iguales a $a \pm b$, y los correspondientes valores propios del operador $f(a + 2\mathbf{b} \cdot \hat{\mathbf{s}})$ son $f(a \pm b)$. De aquí se sigue:

$$\alpha = \frac{1}{2}[f(a+b) + f(a-b)], \quad \beta = \frac{1}{2}[f(a+b) - f(a-b)].$$

2. Determinar los valores del producto escalar $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ de los spins $(\frac{1}{2})$ de dos partículas en estados en los que el spin total del sistema $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ posee valores determinados (0 ó 1).

Solución. Según la fórmula general (31.2), que vale para la composición de dos momentos cinéticos cualesquiera, encontramos:

$$\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2} \text{ para } S = 1, \quad \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -\frac{1}{2} \text{ para } S = 0.$$

3. ¿Qué potencias del operador $\hat{\mathbf{s}}$ de un spin arbitrario s son independientes?

Solución. El operador

$$(\hat{s}_z - s)(\hat{s}_z - s + 1) \dots (\hat{s}_z + s),$$

producto de las diferencias de \hat{s}_z y todos los valores propios posibles s_z , da cero al aplicarlo a una función de onda cualquiera y, por consiguiente, es el operador cero. De aquí se sigue que $(\hat{s}_z)^{2s+1}$ se expresa en función de las potencias más bajas del operador \hat{s}_z , con lo que resultan independientes solamente sus potencias desde 1 hasta $2s$.

§ 56. Espinores de orden superior

De manera análoga a como se pasa de los vectores a los tensores en el álgebra tensorial ordinaria, se puede introducir el concepto de *espinores de orden superior*. Así, se llama espinor de segundo orden a una cantidad de cuatro componentes $\psi^{\lambda\mu}$, cuyas componentes se transforman como los productos $\psi^\lambda\phi^\mu$ de las componentes de dos espinores (espinores de primer orden). Junto a las componentes contravariantes $\psi^{\lambda\mu}$, se pueden considerar las componentes covariantes, $\psi_{\lambda\mu}$ y las mixtas ψ_λ^μ , que se transforman, respectivamente, como los productos $\psi_\lambda\phi^\mu$ y $\psi_\lambda\phi^\mu$. El paso de unas componentes a otras se efectúa mediante el «tensor métrico» $g_{\lambda\mu}$ de acuerdo con las fórmulas ordinarias

$$\psi_\lambda^\mu = g_{\lambda\nu}\psi^\nu\mu, \quad \psi_{\lambda\mu} = g_{\lambda\nu}g_{\mu\rho}\psi^\nu\rho.$$

Así $\psi_{12} = -\psi_1^1 = -\psi^{21}$, $\psi_{11} = \psi_1^2 = \psi^{22}$, etc. De manera análoga se definen los espinores de orden cualquiera. Las propias cantidades $g_{\lambda\mu}$ forman un espinor antisimétrico de segundo orden. Se comprueba fácilmente que en las transformaciones binarias no varían los valores de sus componentes.

Es fácil verificar que el producto $g_{\lambda\nu}g^{\mu\nu}$ es, cual debe ser, el *espinor unidad* de segundo orden, es decir, el espinor de componentes $\delta_1^1 = \delta_2^2 = 1$, $\delta_1^2 = \delta_2^1 = 0$. Así, pues,

$$g_{\lambda\nu}g^{\mu\nu} = \delta_\lambda^\mu. \quad (56.1)$$

Como en el álgebra tensorial ordinaria, en el álgebra espinorial se tienen dos operaciones fundamentales: la multiplicación y la contracción respecto de un par de índices. La *multiplicación* de dos espinores conduce a un espinor de orden más elevado; así, a partir de dos espinores de segundo y de tercer orden $\psi_{\lambda\mu}$ y $\psi^{\nu\rho\sigma}$ podemos formar el espinor de orden cinco $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\nu\rho\sigma}$. La *contracción* respecto de un par de índices (es decir, la suma de las componentes con valores iguales de un determinado índice covariante y un determinado índice contravariante) disminuye el orden del espinor en dos unidades. Así, la contracción del espinor $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\nu\rho\sigma}$ respecto de los índices μ y ν da al espinor de tercer orden $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\mu\rho\sigma}$; la contracción del espinor $\psi_{\lambda\mu}\psi^{\mu\lambda}$ conduce al escalar ψ_λ^λ . En todas estas operaciones vale una regla análoga a la expresada por la fórmula (55.21); si se cambian las posiciones (superior e inferior) de los índices respecto de los cuales se contrae, cambia el signo del resultado (es decir, $\psi_{\lambda\lambda} = -\psi^2_{\lambda\lambda}$). De aquí se sigue, en particular, que si un espinor es simétrico respecto de dos cualesquiera de sus índices, el resultado de la contracción respecto de ellos es el valor cero. Así, para el espinor simétrico de segundo orden $\psi_{\lambda\mu}$ tenemos $\psi_{\lambda\lambda} = 0$.

Llamamos *espinor simétrico* de orden n un espinor que es simétrico con relación a todos sus índices. A partir de un espinor no simétrico se puede formar un espinor simétrico por simetrización, es decir, sumando las componentes que se obtienen al aplicar a los índices todas las permutaciones posibles. En virtud de lo dicho antes, a partir de las componentes de un espinor simétrico es imposible formar (mediante

contracción) un espinor de orden inferior.

En lo que concierne a los espinores antisimétricos (respecto de todos sus índices), sólo puede serlo el espinor de segundo orden. En efecto, dado que cada índice puede tomar, en total, sólo dos valores, cuando se trate de tres o más índices por lo menos dos de ellos tendrán valores iguales y, por lo tanto, las componentes del espinor se anularán idénticamente. Todo espinor antisimétrico de segundo orden se reduce a un escalar multiplicado por el espinor unidad $g_{\lambda\mu}$. Observemos aquí la siguiente relación, que resulta de lo que precede,

$$g_{\lambda\mu}\psi_\nu + g_{\mu\nu}\psi_\lambda + g_{\nu\lambda}\psi_\mu = 0 \quad (56.2)$$

donde ψ_λ es un espinor arbitrario; esta regla es una mera consecuencia de que la expresión que aparece en el primer miembro de la igualdad es (como se comprueba fácilmente) un espinor antisimétrico de tercer orden.

El espinor formado multiplicando el espinor $\psi_{\lambda\mu}$ por sí mismo y contraído después con relación a un par de índices es antisimétrico respecto del otro par; en efecto:

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu^\nu = -\psi_\lambda^\nu\psi_{\mu\nu}.$$

Por lo tanto, y en virtud de lo dicho antes, este espinor debe reducirse al espinor $g_{\lambda\mu}$ multiplicado por un escalar. Determinando este último de manera que la contracción respecto del segundo par de índices dé el resultado correcto, se encuentra:

$$\psi_{\lambda\nu}\psi_\mu^\nu = -\frac{1}{2}\psi_{\rho\sigma}\psi^{\rho\sigma}g_{\lambda\mu}. \quad (56.3)$$

Las componentes del espinor $\psi_{\lambda\mu}...*$, conjugado complejo del $\psi_{\lambda\mu}...$, se transforman como las componentes de un espinor contravariante $\psi^{\lambda\mu}...$, y recíprocamente. La suma de los cuadrados de los módulos de las componentes de un espinor cualquiera, es, por consiguiente, un invariante.

§ 57. Funciones de onda de las partículas de spin arbitrario

Una vez desarrollada el álgebra formal de los espinores de orden cualquiera, podemos pasar a nuestro problema inmediato: el estudio de las propiedades de las funciones de onda de las partículas de spin arbitrario.

Es conveniente abordar este problema considerando un sistema de partículas de spin $\frac{1}{2}$. El máximo valor posible de la componente-z del spin total del sistema es igual a $n/2$ y se obtiene cuando, para cada una de las partículas, es $s_z = \frac{1}{2}$ (todos los spins están dirigidos en el mismo sentido, a lo largo del eje z). En este caso, evidentemente, es posible afirmar que también el spin total S del sistema es igual a $n/2$.

Todas las componentes de la función de onda ψ ($\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$) del sistema de partículas son, en este caso, iguales a cero salvo una, la componente $\psi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, \frac{1}{2})$.

Si se escribe la función de onda como producto de n espinores $\psi^{\lambda}\phi^{\mu\dots}$, cada uno de los cuales se refiere a una de las partículas, para cada uno de ellos será diferente de cero tan sólo la componente con $\lambda, \mu, \dots = 1$. Así, pues, será diferente de cero únicamente el producto $\psi^1\phi^1\dots$ Pero el conjunto de todos estos productos es un cierto espinor de orden n , simétrico respecto de todos sus índices. Si se efectúa una transformación del sistema de coordenadas (de manera que los spins no estén dirigidos en el sentido del eje z), obtenemos un espinor general de orden n , pero como antes simétrico.

Las propiedades «espinoriales» de las funciones de onda, que son esencialmente sus propiedades respecto de las rotaciones del sistema de coordenadas, son idénticas, evidentemente, para una partícula de spin s y para un sistema de $n = 2s$ partículas de spin s : cuyos spins están dirigidos de tal forma que el spin total del sistema es igual a s . De aquí se sigue que la función de onda de una partícula de spin s es un espinor simétrico de orden $n = 2s$.

Es fácil ver que el número de componentes independientes de un espinor simétrico de orden $2s$ es también igual a $2s+1$, como debía ser. En efecto, sólo serán distintas las componentes entre cuyos índices se tengan $2s$ iguales a la unidad y 0 iguales a dos, $2s - 1$ iguales a la unidad y 1 igual a dos, etc., hasta 0 iguales a la unidad y $2s$ iguales a dos.

Desde un punto de vista puramente matemático, se puede decir que los espinores simétricos permiten clasificar los tipos posibles de transformación de las cantidades en las rotaciones del sistema de coordenadas. Si se tienen $2s+1$ cantidades distintas, que se transforman linealmente entre sí (no siendo posible disminuir su número mediante combinaciones lineales de las mismas), se puede afirmar que su ley de transformación es equivalente a la ley de transformación de las componentes de un espinor simétrico de orden $2s$ ⁽¹⁾. Todo conjunto de un número cualquiera de funciones que se transforman linealmente entre sí en las rotaciones del sistema de coordenadas, se puede reducir (mediante una transformación lineal adecuada) a un o a varios espinores simétricos.

Así, un espinor arbitrario de orden n , $\psi_{\lambda\mu\nu\dots}$, se puede reducir a espinores simétricos de órdenes n , $n - 2$, $n - 4$, ... Esta reducción se puede efectuar prácticamente de la siguiente manera. Simetrizando el espinor $\psi_{\lambda\mu\nu\dots}$ respecto de todos sus índices, formamos un espinor simétrico del mismo orden, n . Por otra parte, contrayendo el espinor de partida $\psi_{\lambda\mu\nu\dots}$ respecto diferentes pares de índices, obtenemos espinores de orden $n - 2$ de la forma $\psi^{\lambda}_{\lambda\nu\dots}$, que a su vez simetrizamos, con lo que obtenemos espinores simétricos de orden $n - 2$. Simetrizando los espinores que se obtienen después de contraer $\psi_{\lambda\mu\dots}$, respecto de dos pares de índices, obtenemos espinores

(¹) Con otras palabras, los espinores simétricos son bases de las llamadas representaciones irreducibles del grupo de rotaciones (véase § 98).

simétricos de orden $n = 4$, y así sucesivamente.

Nos queda todavía por establecer la relación entre las componentes de un tensor simétrico de orden $2s$ y las $2s+1$ funciones $\psi(\sigma)$ (donde $\sigma = s, s-1, \dots, -s$). La componente

$$\psi_{s+\sigma}^{\frac{11\cdots 1}{s+\sigma} \frac{22\cdots 2}{s-\sigma}},$$

entre cuyos índices se repite el índice 1 $s+\sigma$ veces y el índice 2 se encuentra $s-\sigma$ veces, corresponde a la proyección del spin sobre el eje z igual a σ . En efecto, si consideramos de nuevo el sistema de $n = 2s$ partículas de spin $\frac{1}{2}$ en vez de una partícula de spin s , a la componente antes escrita corresponderá el producto

$$\psi_{s+\sigma}^1 \phi_{s+\sigma}^1 \dots \chi_{s-\sigma}^2 \rho_{s-\sigma}^2 \dots$$

este producto corresponde a un estado en el que $s+\sigma$ partículas tiene una proyección del spin igual a $+\frac{1}{2}$, y $s-\sigma$, una proyección igual a $-\frac{1}{2}$, de forma que la proyección total es igual a $\frac{1}{2}(s+\sigma) - \frac{1}{2}(s-\sigma) = \sigma$. Finalmente, el coeficiente de proporcionalidad entre la componente considerada del espinor y $\psi(\sigma)$ lo elegiremos de forma que valga la igualdad

$$\sum_{\sigma=-s}^s |\psi(\sigma)|^2 = \sum_{\lambda, \mu, \dots = 1}^s |\psi^{\lambda \mu \dots}|^2 \quad (57.1)$$

(esta suma es un escalar, como debe ser, ya que determina la probabilidad de encontrar la partícula en un punto dado del espacio). En la suma que aparece en el segundo miembro de la igualdad, las componentes con $s+\sigma$ índices 1 se encuentran

$$\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!}$$

veces. Es claro por ello que la correspondencia entre las funciones $\psi(\sigma)$ y las componentes del espinor viene dada por la fórmula

$$\psi(\sigma) = \sqrt{\left[\frac{(2s)!}{(s+\sigma)!(s-\sigma)!} \right]} \psi_{s+\sigma}^{\frac{11\cdots 1}{s+\sigma} \frac{22\cdots 2}{s-\sigma}}. \quad (57.2)$$

La relación (57.2) garantiza no sólo que se cumpla la condición (57.1), sino, como es fácil comprobar, el que se cumpla también la condición más general:

$$\psi^{\lambda \mu \dots} \phi_{\lambda \mu \dots} = \sum_{\sigma} (-1)^{s-\sigma} \psi(\sigma) \phi(-\sigma), \quad (57.3)$$

donde $\psi^{\lambda \mu \dots}$ y $\phi^{\lambda \mu \dots}$ son dos espinores diferentes de igual orden y $\psi(\sigma)$, $\phi(\sigma)$ son funciones formadas con estos espinores de acuerdo con la fórmula (57.2) (el factor $(-1)^{s-\sigma}$ procede de que al elevar todos los índices en las componentes de un espinor,

el signo cambia tantas veces cuantas veces aparezca el 2 entre los índices).

Las fórmulas (55.4) determinan el resultado de aplicar un operador de spin a las funciones de onda $\psi(\sigma)$. No ofrece dificultad el establecer cómo actúan estos operadores al aplicarlos a una función de onda escrita en la forma de un espinor de orden $2s$. En el caso de spin $\frac{1}{2}$, las funciones $\psi(+\frac{1}{2})$, $\psi(-\frac{1}{2})$ coinciden con las componentes ψ^1 , ψ^2 de un espinor. De acuerdo con (55.4) y (55.6), el resultado de aplicarles los operadores de spin será:

$$\begin{aligned} (\hat{s}_x \psi)^1 &= \frac{1}{2}\psi^2, & (\hat{s}_y \psi)^1 &= -\frac{1}{2}i\psi^2, & (\hat{s}_z \psi)^1 &= \frac{1}{2}\psi^1, \\ (\hat{s}_x \psi)^2 &= \frac{1}{2}\psi^1, & (\hat{s}_y \psi)^2 &= \frac{1}{2}i\psi^1, & (\hat{s}_z \psi)^2 &= -\frac{1}{2}\psi^2. \end{aligned} \quad (55.4)$$

Para pasar al caso general de un spin arbitrario, consideremos de nuevo un sistema de $2s$ partículas de spin $\frac{1}{2}$ y escribamos su función de onda como producto de $2s$ espinores. El operador de spin del sistema de partículas es la suma de los operadores de spin de cada una de ellas, operadores que se aplican solamente al correspondiente espinor, viniendo determinado el resultado de su aplicación por las fórmulas (55.4). Pasando luego nuevamente a espinores simétricos arbitrarios, es decir, a las funciones de onda de una partícula de spin s , obtenemos las siguientes fórmulas

$$\left. \begin{aligned} (\hat{s}_x \psi)_{s+\sigma}^{\frac{11}{s-\sigma} \dots \frac{22}{s-\sigma} \dots} &= \frac{1}{2}(s+\sigma) \psi_{s+\sigma-1}^{\frac{11}{s-\sigma-1} \dots \frac{22}{s-\sigma+1} \dots} + \frac{1}{2}(s-\sigma) \psi_{s+\sigma+1}^{\frac{11}{s-\sigma+1} \dots \frac{22}{s-\sigma-1} \dots}, \\ (\hat{s}_y \psi)_{s+\sigma}^{\frac{11}{s-\sigma} \dots \frac{22}{s-\sigma} \dots} &= -\frac{1}{2}i(s+\sigma) \psi_{s+\sigma-1}^{\frac{11}{s-\sigma-1} \dots \frac{22}{s-\sigma+1} \dots} + \frac{1}{2}i(s-\sigma) \psi_{s+\sigma+1}^{\frac{11}{s-\sigma+1} \dots \frac{22}{s-\sigma-1} \dots}, \\ (\hat{s}_z \psi)_{s+\sigma}^{\frac{11}{s-\sigma} \dots \frac{22}{s-\sigma} \dots} &= \sigma \psi_{s+\sigma}^{\frac{11}{s-\sigma} \dots \frac{22}{s-\sigma} \dots}. \end{aligned} \right\} \quad (55.5)$$

Observemos que, partiendo de estas fórmulas y de las relaciones (55.2), se podrían deducir las expresiones (55.5) para los elementos de matriz del operador de spin que se aplica a las funciones $\psi(\sigma)$.

§ 58. La relación entre espinores y tensores

Hasta aquí hemos hablado de los espinores en tanto que funciones de onda del momento cinético propio de las partículas elementales. Sin embargo, desde un punto de vista formal no existe ninguna diferencia entre el spin de una sola partícula y el momento cinético total de un sistema cualquiera, considerado como un todo, prescindiendo de su estructura interna. Por ello es evidente que las propiedades de transformación de los espinores en relación con las rotaciones espaciales se refieren también y en igual medida al comportamiento de las funciones de onda ψ_{jm} de una partícula cualquiera (o de un sistema de partículas) de momento cinético total j , con independencia de su naturaleza (orbital o de spin). Debe existir, por lo tanto,

una determinada correspondencia entre las leyes de transformación de las funciones propias ψ_{jm} en las rotaciones del sistema de coordenadas y las leyes de transformación de las componentes de un espinor simétrico de orden $2j$.

Al establecer esta correspondencia es necesario, sin embargo, distinguir rigurosamente entre dos aspectos de la dependencia de las funciones de onda respecto de la proyección del momento cinético, m (para un valor dado de j). Se puede tratar de una función de onda en tanto que amplitud de probabilidad de los diferentes valores de m , y se puede tratar de una función propia en tanto que correspondiente a un valor dado de m .

Nos hemos encontrado ya con estos dos aspectos al principio del § 55, donde se introdujo la «función propia» $\delta_{\sigma\sigma_0}$ del operador \hat{s}_z correspondiente al valor $s_z = \sigma_0$. La diferencia matemática entre ambos resulta particularmente clara para una partícula de spin $s = \frac{1}{2}$. En este caso, la función espinorial es, respecto de la variable σ , un espinor contravariante de primer orden, es decir, debe escribirse, de acuerdo con las notaciones espinoriales, en la forma $\delta^\sigma \sigma_0$. Respecto de σ_0 , dicha función es, en consecuencia, un espinor covariante.

Esta circunstancia posee, evidentemente, un carácter general: las funciones propias ψ_{jm} pueden hacerse corresponder con las componentes de un espinor simétrico covariante de orden $2j$ de acuerdo con las fórmulas, análogas a la (57.2) (1):

$$\psi_{jm} = \sqrt{\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}} \frac{\psi_{11\dots 22\dots}}{j+m \ j-m} \quad (58.1)$$

Los armónicos esféricos Y_{jm} son las funciones propias correspondientes a los valores enteros del momento cinético j y la fórmula (58.1) establece su correspondencia con las componentes de un espinor covariante de orden par. Particularmente importante es el caso $j = 1$. Los tres armónicos esféricos Y_{1m} son:

$$Y_{10} = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} n_z,$$

$$Y_{1,\pm 1} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} = \mp i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (n_x \pm i n_y),$$

(1) A este resultado se puede llegar también siguiendo un camino algo distinto. Si se desarrolla la función de onda ψ de una partícula en un estado de momento cinético j en funciones propias ψ_{jm} : $\psi = \sum_m a_m \psi_{jm}$, los coeficientes a_m son las amplitudes de probabilidad de los diferentes valores m . En este sentido, los a_m corresponden a las «componentes» $\psi(m)$ de una función de onda espinorial, con lo que se figura su ley de transformación. Por otra parte, el valor de ψ en un punto dado del espacio no puede depender de la elección del sistema de coordenadas, es decir, la suma $\sum a_m \psi_{jm}$ debe ser un escalar. Comparando con el escalar (57.3), vemos que los a_m deben transformarse como $(-1)^{j-m} \psi_{j,-m}$.

(\mathbf{n} es el vector unitario correspondiente al vector posición). La comparación de estas expresiones con la fórmula (58.1) prueba que es posible hacer corresponder las componentes de un vector con las componentes de un spinor de segundo orden mediante las fórmulas ⁽¹⁾:

$$\psi_{12} = \frac{i}{\sqrt{2}}a_z, \quad \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), \quad \psi_{22} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \quad (58.2)$$

o bien

$$\psi^{12} = -\frac{i}{\sqrt{2}}a_z, \quad \psi^{11} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y), \quad \psi^{22} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y). \quad (58.3)$$

Recíprocamente:

$$a_z = i\sqrt{2}\psi^{12}, \quad a_x = \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi^{22} - \psi^{11}), \quad a_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi^{11} + \psi^{22}). \quad (58.4)$$

Es fácil comprobar que, con esta definición, es válida la igualdad

$$\psi_{\lambda\mu}\phi^{\lambda\mu} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}, \quad (58.5)$$

donde \mathbf{a} y \mathbf{b} son los vectores que corresponden a los espinores simétricos $\psi^{\lambda\mu}$ y $\phi^{\lambda\mu}$. Tampoco es difícil comprobar que al spinor

$$\psi_{\nu}{}^{\lambda}\phi^{\mu\nu} + \psi_{\nu}{}^{\mu}\phi^{\lambda\nu}$$

corresponde el vector

$$\sqrt{2}\mathbf{a} \times \mathbf{b}.$$

La correspondencia (58.2) o (58.3) es caso particular de una regla general: a cada spinor simétrico de orden par $2j$, donde j es entero, se le puede hacer corresponder un tensor simétrico de orden mitad (j) cuya contracción respecto de un par cualquiera de índices se anula (a un tensor de este tipo lo llamaremos *irreducible*). Este resultado se sigue ya de que el número de componentes independientes en dicho spinor y en dicho tensor es el mismo (igual a $2j+1$), como es fácil comprobar mediante un simple cálculo ⁽²⁾. La correspondencia entre las componentes del spinor

⁽¹⁾ Entre las funciones ψ_{lm} y las componentes de dicho vector existe la relación

$$\psi_{10} = ia_z, \quad \psi_{11} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(a_x + ia_y), \quad \psi_{1,-1} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_x - ia_y). \quad (58.2a)$$

⁽²⁾ Desde un punto de vista matemático cabe decir que las $2j+1$ (j entero) componentes de un tensor irreducible de orden j , al igual que el conjunto de los $2j+1$ armónicos esféricos Y_{jm} , y al igual que las $2j+1$ componentes de un spinor simétrico de orden $2j$, son bases de una misma representación irreducible del grupo de rotaciones.

y del tensor se puede hallar mediante las fórmulas (58.2-4) si se considera el spinor de orden dado como producto de espinores de segundo orden, y el tensor como producto de vectores.

Finalmente, determinemos la relación entre los ángulos de rotación del sistema de coordenadas y los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ de la transformación binaria. Para ello lo más fácil es observar que, de una parte, los cosenos de los ángulos entre los ejes de coordenadas originales y los nuevos son los coeficientes de las fórmulas de transformación de las componentes de un vector

$$\alpha'_i = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} \alpha_k \quad (58.6)$$

y que, de otra, esta misma transformación se puede efectuar mediante la transformación binaria utilizando las fórmulas (58.4), (55.12). Tenemos así, por ejemplo:

$$\begin{aligned} \alpha'_z &= i\sqrt{2} \psi^{12'} = i\sqrt{2} [\alpha\gamma\psi^{11} + \beta\delta\psi^{22} + (\alpha\delta + \beta\gamma)\psi^{12}] \\ &= (-\alpha\gamma + \beta\delta)\alpha_x + i(\alpha\gamma + \beta\delta)\alpha_y + (\alpha\delta + \beta\gamma)\alpha_z \end{aligned}$$

De manera análoga se determinan los demás coeficientes α_{ik} y obtenemos en definitiva la siguiente tabla para los coeficientes de la transformación:

$$(\alpha_{ik}) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + \delta^2) & \frac{1}{2}i(-\alpha^2 - \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2) & (-\alpha\beta + \gamma\delta) \\ \frac{1}{2}i(\alpha^2 - \beta^2 + \gamma^2 - \delta^2) & \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2) & -i(\alpha\beta + \gamma\delta) \\ (-\alpha\gamma + \beta\delta) & i(\alpha\gamma + \beta\delta) & \alpha\delta + \beta\gamma \end{bmatrix}. \quad (58.7)$$

Las expresiones inversas, que dan los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ en función de los ángulos de la rotación del sistema de coordenadas, se pueden encontrar utilizando para definir la rotación los ángulos de Euler. La matriz de los coeficientes $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ que corresponde a una rotación de ángulo ϕ en torno del eje z (designémosla por $\omega(\phi)$), según la fórmula (55.1) con $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, tiene la forma:

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} \equiv \omega(\phi) = \begin{bmatrix} e^{i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi/2} \end{bmatrix}. \quad (58.8)$$

La matriz $\Omega(\theta)$ que expresa la rotación de ángulo θ en torno del eje x se calcula fácilmente a partir de las fórmulas (58.7), en las que hay que hacer

$$\begin{aligned} \alpha_{xx} &= 1, \\ \alpha_{yy} &= \alpha_{zz} = \cos \theta, \quad \alpha_{yz} = -\alpha_{zy} = \sin \theta, \\ \alpha_{xy} &= \alpha_{yx} = \alpha_{xz} = \alpha_{zx} = 0: \end{aligned}$$

Se tiene entonces

$$\Omega(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \frac{1}{2}\theta & i \sin \frac{1}{2}\theta \\ i \sin \frac{1}{2}\theta & \cos \frac{1}{2}\theta \end{bmatrix}. \quad (58.9)$$

La rotación determinada por los ángulos de Euler ϕ, θ, ψ (fig. 20; ON es la intersección de los planos xy y $x'y'$), se efectúa en tres fases; giro de ángulo ϕ en torno del eje z , a continuación giro de ángulo θ en torno de la nueva posición del eje x y, finalmente, giro de ángulo ψ en torno de la dirección final que se obtiene para el

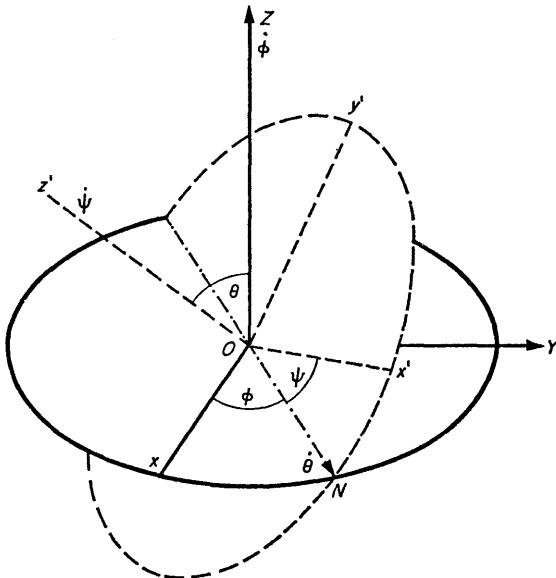


FIG. 20

eje z . De acuerdo con esto, la matriz de la transformación total es igual al producto $\omega(\psi)\Omega(\theta)\omega(\phi)$. Multiplicando, sin más, las matrices, obtenemos finalmente

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \frac{1}{2}\theta \cdot e^{i(\phi+\psi)/2} & i \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta \cdot e^{-i(\phi-\psi)/2} \\ i \operatorname{sen} \frac{1}{2}\theta \cdot e^{i(\phi-\psi)/2} & \cos \frac{1}{2}\theta \cdot e^{-i(\phi+\psi)/2} \end{bmatrix}. \quad (58.10)$$

En particular, a la rotación de ángulo π en torno del eje y corresponden los valores de los ángulos de Euler $\theta = \pi, \phi = \psi = \pi$, de forma que

$$\alpha = \delta = 0, \beta = 1, \gamma = -1.$$

Esto significa que las componentes de un espinor se transforman en esta rotación de acuerdo con $\psi_1' = \psi^2, \psi_2' = -\psi^1$, o bien

$$\psi^1' = \psi_1, \quad \psi^2' = \psi_2. \quad (58.11)$$

PROBLEMAS

1. Expresar la definición (57.4) del operador de spin 1/2 mediante las componentes espinales del vector s .

Solución. Teniendo en cuenta las fórmulas (58.3) que establecen el enlace entre el vector s y el espinor $s^{\lambda\mu}$, la definición (57.4) se escribe en la forma

$$\hat{s}^{\lambda\mu}\psi^\nu = \frac{i}{2\sqrt{2}}(\psi^\lambda g^{\mu\nu} + \psi^\mu g^{\lambda\nu}).$$

2. Escribir las fórmulas que determinan el efecto de la aplicación del operador de spin a la función de onda de una partícula de spin 1.

Solución. La relación que liga las componentes de la función vectorial ψ con las componentes del espinor $\psi^{\lambda\mu}$ viene dada por las fórmulas (58.3), y la última de las fórmulas (57.5) nos da:

$$\hat{s}_z\psi_+ = -\psi_+, \quad \hat{s}_z\psi_- = \psi_-, \quad \hat{s}_z\psi_z = 0$$

o bien

$$\hat{s}_z\psi_x = -i\psi_y, \quad \hat{s}_z\psi_y = i\psi_x, \quad \hat{s}_z\psi_z = 0.$$

Las restantes fórmulas se obtienen a partir de éstas mediante permutación circular de los índices x, y, z . Todas en conjunto se pueden escribir en la forma

$$\hat{s}_i\psi_k = -ie_{ikl}\psi_l.$$

Es posible representar el vector complejo ψ en la forma $\psi = e^{i\alpha}(\mathbf{u} + i\mathbf{v})$, donde \mathbf{u} y \mathbf{v} son vectores reales que, mediante una elección adecuada de la fase común α , se pueden suponer perpendiculares entre sí. Los dos vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} determinan un plano que posee la propiedad de que la proyección del spin sobre la perpendicular al mismo puede tomar sólo los valores ± 1 .

§ 59. Polarización parcial de las partículas

Mediante una elección adecuada del eje z , es siempre posible reducir a cero una de las componentes (por ejemplo, la ψ^2) de un espinor dado que es la función de onda de una partícula de spin $\frac{1}{2}$. Esto es evidente, ya que una dirección en el espacio viene determinada por dos cantidades (dos ángulos), es decir, el número de parámetros que tenemos a nuestra disposición es igual al número de cantidades que queremos reducir a cero (la parte real y la parte imaginaria del número complejo ψ^2).

Físicamente esto significa que si una partícula de spin $\frac{1}{2}$ (para concretar hablaremos de un electrón) se encuentra en el estado descrito por una cierta función de onda de spin, existe una dirección en el espacio tal que la proyección del spin de la partícula sobre la misma tiene el valor determinado $\sigma = \frac{1}{2}$. Cabe decir que en dicho estado el electrón está *completamente polarizado*.

Sin embargo, existen también estados del electrón que se pueden calificar de *parcialmente polarizados*. Estos estados se describen, no por funciones de onda, sino solamente por matrices densidad, es decir, son estados mezclados (respecto del spin) (véase § 14).

La matriz densidad de spin del electrón es un espinor de segundo orden $\varrho^{\lambda\mu}$, normalizado por la condición

$$\rho_\lambda^\lambda = \rho_1^1 + \rho_2^2 = 1, \quad (59.1)$$

y que satisface la condición de « hermiticidad »

$$(\rho_\lambda^\mu)^* = \rho_\mu^\lambda. \quad (59.2)$$

En el caso de un estado de spin puro del electrón (es decir, completamente polarizado), el espinor ϱ_λ^μ se reduce al producto de las componentes de la función de onda ψ_λ :

$$\rho_\lambda^\mu = (\psi^\lambda)^* \psi^\mu. \quad (59.3)$$

Las componentes « diagonales » de la matriz densidad, ρ_1^1 y ρ_2^2 , determinan las probabilidades de los valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ de la proyección del spin del electrón sobre el eje z . El valor medio de esta proyección es, por lo tanto:

$$\bar{s}_z = \frac{1}{2}(\rho_1^1 - \rho_2^2),$$

o bien, teniendo en cuenta (59.1),

$$\rho_1^1 = \frac{1}{2} + \bar{s}_z, \quad \rho_2^2 = \frac{1}{2} - \bar{s}_z. \quad (59.4)$$

En un estado puro el valor medio de la magnitud $s_{\pm} = s_x \pm is_y$ se calcula mediante las fórmulas

$$\bar{s}_{+} = \psi^\lambda * \hat{s}_+ \psi^\lambda = \psi^1 * \psi^2,$$

$$\bar{s}_{-} = \psi^\lambda * \hat{s}_- \psi^\lambda = \psi^2 * \psi^1$$

(véase (55.7)). Análogamente, en un estado mezclado tenemos:

$$\rho_1^2 = \bar{s}_{+}, \quad \rho_2^1 = \bar{s}_{-}. \quad (59.5)$$

En resumen, pues,

$$\varrho = \frac{1}{2}(1 - 2\hat{\mathbf{s}} \cdot \boldsymbol{\sigma})$$

Vemos así que todas las componentes de la matriz densidad de spin del electrón se expresan en función de los valores medios de las componentes de su vector spin. Con otras palabras, el vector real $\hat{\mathbf{s}}$ determina por completo las propiedades de polarización de una partícula de spin $\frac{1}{2}$. En el caso límite de polarización completa, una de las componentes de este vector (mediante la correspondiente elección de la dirección de los ejes) es igual a $\frac{1}{2}$, y las otras dos son nulas. En el caso opuesto de un estado no polarizado, las tres componentes son iguales a cero. En cambio, en el caso general de polarización parcial arbitraria y de una elección arbitraria del sistema de coordenadas, se cumple la desigualdad $0 \leq \varrho \leq 1$, donde

$$\rho = 2(\bar{s}_x^2 + \bar{s}_y^2 + \bar{s}_z^2)^{1/2}$$

es una cantidad que se puede llamar *grado de polarización* del electrón.

Para una partícula de spin cualquiera s , la matriz densidad es un espinor $\varrho_{\lambda\mu...}^{s\sigma...}$

de orden $4s$, simétrico respecto de los $2s$ primeros índices y de los $2s$ últimos, espinor que satisface las condiciones

$$\rho_{\lambda\mu\dots}{}^{\lambda\mu\dots} = 1, \quad (59.6)$$

$$(\rho_{\lambda\mu\dots}{}^{\rho\sigma\dots})^* = \rho_{\rho\sigma\dots}{}^{\lambda\mu\dots}. \quad (59.7)$$

Para calcular el número de componentes independientes de la matriz densidad, observemos que entre los posibles sistemas de valores de los índices λ, μ, \dots (o de los índices ρ, σ, \dots) existen solamente $2s+1$ esencialmente distintos. Teniendo en cuenta también que las componentes del espinor $\psi_{\lambda\mu\dots}{}^{\rho\sigma\dots}$ están ligadas por la relación (59.6), encontramos que el número de componentes distintas es igual a $(2s+1)^2 - 1 = = 4s(s+1)$. Aunque estas componentes son números complejos, sin embargo y en virtud de las relaciones (59.7), este hecho no aumenta el número total de cantidades independientes que caracterizan el estado de polarización parcial de la partícula, número que es igual, por lo tanto, $4s(s+1)$ ⁽¹⁾. Como término de comparación, obsérvese que un estado de polarización total de la partícula se define por $4s$ cantidades (las $2s+1$ componentes complejas de la función de onda $\psi^{\lambda\mu\dots}$, ligadas por una condición de normalización y que contienen una fase común que carece de importancia para la descripción del estado).

Como todo espinor de orden $4s$, el espinor $\psi_{\lambda\mu\dots}{}^{\rho\sigma\dots}$ equivale a un conjunto de tensores irreducibles de órdenes $4s, 4s - 2, \dots, 0$. En el presente caso, se tiene un solo tensor de cada uno de estos órdenes, ya que, en virtud de las propiedades de simetría del espinor $\psi_{\lambda\mu\dots}{}^{\rho\sigma\dots}$, cada una de las contracciones se puede realizar de una sola manera — respecto de uno (cualquiera) de los índices λ, μ, \dots y uno de los ρ, σ, \dots . Además, no existe el escalar (tensor de orden cero), ya que se reduce a la unidad en virtud de la condición (59.6).

§ 60. Inversión del tiempo y teorema de Kramers

La simetría del movimiento respecto del cambio de signo del tiempo se traduce en mecánica cuántica en el hecho de que si ψ es la función de onda de un estado estacionario del sistema, también la función de onda « invertida respecto del tiempo » (designémosla por ψ^{inv}) describe un posible estado que corresponde precisamente a la misma energía. Al final del § 18 se demostró que ψ^{inv} coincide con la función conjugada compleja ψ^* . En esta simple forma, la afirmación que precede se refiere a las funciones de onda sin tener en cuenta el spin de las partículas. Cuando existe spin es necesario precisar más.

Representemos la función de onda de una partícula de spin s como espinor con-

(1) Dar estas cantidades equivale a dar los valores medios de las componentes del vector s y de todas las potencias y los productos de $2, 3, \dots, 2s$, componentes que no se reducen aun a potencias más bajas (véase el problema 3, § 55).

travariante $\psi^{\lambda\mu\dots}$ (de orden $2s$). Al pasar a las funciones conjugadas complejas, $\psi^{\lambda\mu\dots*}$, obtenemos, sin embargo, un conjunto de cantidades que se transforman como las componentes de un espinor covariante. A la operación de inversión del tiempo corresponde por ello el paso de la función de onda $\psi^{\lambda\mu\dots}$ a una nueva función de onda cuyas componentes covariantes se determinan de acuerdo con la igualdad

$$\psi_{\lambda\mu\dots}^{\text{inv}} = \psi^{\lambda\mu\dots*}. \quad (60.1)$$

Para un conjunto dado de valores de los índices λ, μ, \dots las componentes covariantes y contravariantes de los espinores corresponden a valores de la proyección del momento cinético que difieren en el signo. Por lo tanto, en términos de las funciones $\psi_{s\sigma}$, a la inversión del tiempo corresponde el paso de $\psi_{s\sigma}$ a $\psi_{s, -\sigma}$, como debía ser, ya que el cambio de signo del tiempo cambia el sentido del momento cinético. La correspondencia exacta se establece de acuerdo con (60.1):

$$\psi_{s, -\sigma}^{\text{inv}} = \psi_{s\sigma}^* (-1)^{s-\sigma}.$$

Con otras palabras, la operación inversión del tiempo exige la sustitución

$$\psi_{s\sigma} \rightarrow \psi_{s, -\sigma} (-1)^{s-\sigma}. \quad (60.2)$$

Consideremos un sistema arbitrario de partículas en interacción mútua. En general, los momentos cinéticos orbital y de spin de un tal sistema no se conservan, cada uno por separado, si se tienen en cuenta las interacciones relativistas. Se conserva tan sólo el momento cinético total \mathbf{J} . Si no existe ningún campo exterior, cada uno de los niveles de energía del sistema es degenerado de orden $(2J+1)$. Al dejar actuar un campo exterior, esta degeneración, en general, se rompe. Se plantea la cuestión de si la degeneración se puede romper por completo, es decir, de tal manera que el sistema posea solamente niveles simples. Este problema está íntimamente ligado con la simetría respecto de la inversión del tiempo.

En la electrodinámica clásica se cumple la invariancia de las ecuaciones respecto del cambio de signo del tiempo si se conserva el campo eléctrico y se cambia el signo del campo magnético ⁽¹⁾. Esta propiedad fundamental del movimiento debe conservarse también en la mecánica cuántica. Por consiguiente, la simetría respecto de la inversión del tiempo se cumple no solamente en el caso de un sistema aislado, sino también cuando existe un campo eléctrico exterior cualquiera (en ausencia de campo magnético).

Las funciones de onda del sistema son espinores $\psi^{\lambda\mu\dots}$, cuyo orden n es igual al doble de la suma de los spins de todas las partículas ($n = 2 \sum s_a$); esta suma puede no coincidir con el spin total S del sistema. De acuerdo con lo antes dicho, cabe afirmar que en un campo eléctrico arbitrario la función de onda y la función que

(1) Véase tomo II, Teoría clásica de los campos, § 17. Véase también la nota al final del § 110.

resulta de invertir el sentido del tiempo deben corresponder a estados de igual energía. Para que el nivel sea no degenerado, es necesario en cualquier caso que estos estados coincidan, es decir, que las correspondientes funciones de onda coincidan salvo un factor constante. Se supone, claro está, que ambas funciones se expresan en la forma de espines de igual tipo (covariantes o contravariantes).

Escribamos $\psi_{\lambda\mu\dots}^{\text{inv}} = C\psi_{\lambda\mu\dots}$, o bien, según (60.1)

$$\psi^{\lambda\mu\dots*} = C\psi_{\lambda\mu\dots}, \quad (60.3)$$

donde C es una constante. Formando las expresiones conjugadas complejas de ambos miembros de esta igualdad, obtenemos:

$$\psi^{\lambda\mu\dots} = C^*\psi_{\lambda\mu\dots*}.$$

Bajemos los índices en el primer miembro de la igualdad, subiendo a la vez los del segundo miembro. Esto significa que multiplicamos ambos miembros de la igualdad por $g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu\dots}$ y sumamos respecto de los índices λ, μ, \dots ; al hacerlo, en el segundo miembro hay que tener en cuenta que

$$g_{\alpha\lambda}g_{\beta\mu\dots} = (-1)^n g^{\lambda\alpha}g^{\mu\beta}\dots.$$

Obtenemos así:

$$\psi_{\lambda\mu\dots} = C^*(-1)^n\psi^{\lambda\mu\dots*}.$$

Substituyendo $\psi^{\lambda\mu\dots*}$ por la expresión dada por (60.3), encontramos:

$$\psi_{\lambda\mu\dots} = (-1)^n CC^*\psi_{\lambda\mu\dots}.$$

Esta igualdad debe quedar satisfecha idénticamente, es decir, debe tenerse

$$(-1)^n CC^* = 1.$$

Pero dado que $|C|^2$ es positivo en cualquier caso, es claro que esta igualdad es sólo posible si n es par (es decir, si el valor de la suma $\sum s_a$ es un número entero). Si n es impar (es decir, cuando el valor de $\sum s_a$ es semientero) ⁽¹⁾ la condición (60.3) no puede quedar satisfecha.

Llegamos así al resultado de que el campo eléctrico puede romper la degeneración por completo tan sólo en un sistema en el que la suma de los spins de las partículas es un número entero. En un sistema en el que dicha suma es un número semientero, todos los niveles deben ser doblemente degenerados cuando aquél se encuentra en un campo eléctrico arbitrario, y a dos estados distintos de igual energía corresponden espines conjugados complejos ⁽²⁾ (H. A. KRAMERS, 1930).

⁽¹⁾ Cuando la suma $\sum s_a$ es un número entero (semientero) son también enteros (semienteros) todos los posibles valores del spin total S del sistema.

⁽²⁾ Si el campo eléctrico posee una simetría elevada (cúbica), puede presentarse también una degeneración de orden cuarto (véase § 99 y el problema propuesto en el mismo).

Hagamos aún una observación de carácter matemático. Una correspondencia de la forma (60.3) con una constante C real, representa, desde el punto de vista matemático, la condición de que a las componentes del espinor se pueda hacer corresponder un conjunto de ciertas cantidades reales; dicha condición se puede llamar condición de «realidad» del spinor⁽¹⁾. La imposibilidad de que se satisfaga la relación (60.3) cuando n es impar significa que a ningún espinor de orden impar se puede asociar una magnitud real. Por el contrario, si n es par, la condición (60.3) puede quedar satisfecha con C igual a un número real. En particular, a un espinor simétrico de segundo orden se le puede hacer corresponder un vector real si se cumple la condición (60.3) con $C = 1$:

$$\psi^{\lambda\mu*} = \psi_{\lambda\mu}$$

(lo cual es fácil comprobar mediante las fórmulas (58.2-3)). En general, la condición (60.3) con $C = 1$ es la condición de «realidad» de un espinor simétrico de orden par cualquiera.

⁽¹⁾ Hablar del carácter real de un espinor en sentido literal carece en general de significado, ya que los espinores conjugados complejos poseen leyes de transformación diferentes.

CAPÍTULO IX

PARTÍCULAS IDÉNTICAS

§ 61. Principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas

En la mecánica clásica las partículas idénticas (por ejemplo, los electrones), a pesar de la identidad de sus propiedades físicas, no pierden, sin embargo, su « individualidad ». Así, cabe imaginar que las partículas que forman parte del sistema físico dado se « numeran » en un cierto instante y que luego se sigue el movimiento de cada una de ellas a lo largo de su trayectoria; entonces en un instante cualquiera será posible identificar las partículas.

En la mecánica cuántica, sin embargo, la situación cambia por completo, conforme se sigue directamente del principio de indeterminación. Más de una vez se ha señalado ya que, en virtud de este principio, el concepto de trayectoria de un electrón pierde por completo su sentido. Si se conoce exactamente la posición de un electrón ahora, ya en un instante infinitamente próximo sus coordenadas no tienen ningún valor determinado. Por ello, localizando los electrones y numerándolos en un cierto instante, nada conseguimos con vistas a identificarlos en un instante ulterior; al localizar uno de los electrones en otro instante en un cierto punto del espacio no podremos indicar cuál de los electrones precisamente fue a parar a este punto.

Así, pues, no existe por principio posibilidad ninguna de seguir por separado cada una de las partículas idénticas y con ello distinguirlas. Cabe decir que en mecánica cuántica las partículas idénticas pierden por completo su « individualidad ». La identidad de las partículas en lo que concierne a sus propiedades físicas tiene aquí un sentido muy profundo: conduce a la indistinguibilidad completa de las partículas.

Este principio, llamado *principio de indistinguibilidad* de las partículas idénticas, representa un papel fundamental en el estudio mecánico-cuántico de un sistema constituido por partículas idénticas. Consideremos primero un sistema formado por sólo dos partículas. En virtud de su identidad, los estados del sistema que se obtienen mediante la simple permutación de las dos partículas deben ser completamente equivalentes desde el punto de vista físico. Esto significa que como resultado de esta permutación, la función de onda del sistema puede variar tan sólo en un factor

de fase carente de importancia. Sea $\psi(\xi_1, \xi_2)$ la función de onda del sistema y convengamos en designar por ξ_1, ξ_2 el conjunto de las tres coordenadas y la proyección del spin de cada una de las partículas. Debe tenerse entonces

$$\psi(\xi_1, \xi_2) = e^{i\alpha}\psi(\xi_2, \xi_1),$$

donde α es una constante real. El resultado de permutar de nuevo las dos partículas es volver al estado inicial, mientras que la función ψ queda multiplicada por $e^{2i\alpha}$. De aquí se sigue que $e^{2i\alpha} = 1$ o bien $e^{i\alpha} = \pm 1$. Así, pues, $\psi(\xi_1, \xi_2) = \pm \psi(\xi_2, \xi_1)$.

Llegamos así al resultado de que existen sólo dos posibilidades: la función de onda ψ es simétrica (es decir, no cambia en absoluto como resultado de la permutación de las partículas), o es antisimétrica (es decir, cambia de signo al efectuar la permutación). Es evidente que las funciones de onda de los diversos estados de un mismo sistema deben poseer la misma simetría; de no ser así, la función de onda de un estado que es superposición de estados de simetrías diferentes, no sería ni simétrica ni antisimétrica.

Este resultado se generaliza inmediatamente a sistemas constituidos por un número arbitrario de partículas idénticas. En efecto, en virtud de la identidad de las partículas, es claro que si un par cualquiera de ellas tiene la propiedad de poderse describir por funciones de onda, digamos, simétricas, también cualquier otro par de dichas partículas poseerá la misma propiedad. Por consiguiente, la función de onda de un sistema de partículas idénticas debe ser tal que o no varía al permutar un par cualquiera de partículas (con lo que tampoco variará en una permutación cualquiera de partículas) o cambia de signo al permutar las partículas de cada par. En el primer caso la función de onda se dice que es *simétrica*, en el segundo caso, que es *antisimétrica*.

La propiedad de poderse describir o por funciones de onda simétricas o por funciones de onda antisimétricas depende del género de partículas. De las partículas que se describen mediante funciones antisimétricas se dice que obedecen a la *estadística de Fermi-Dirac* o que son *fermiones*, y de las partículas que se describen por funciones simétricas, se dice que obedecen a la *estadística de Bose-Einstein*, o que son *bosones*⁽¹⁾.

La mecánica cuántica relativista demuestra que la estadística a que obedecen las partículas está ligada unívocamente con su spin: las partículas de spin semientero son fermiones, y las de spin entero son bosones.

(1) Esta terminología está ligada con el nombre de las estadísticas mediante las cuales se describe un gas perfecto constituido por partículas cuyas funciones de onda son antisimétricas o simétricas, respectivamente. En realidad, nos encontramos aquí no sólo ante estadísticas distintas, sino ante mecánicas esencialmente distintas. La estadística de Fermi fue propuesta por E. FERMI para los electrones en 1926 y su relación con la mecánica cuántica fue puesta de manifiesto por P. A. M. DIRAC (1926). La estadística de Bose fue propuesta por S. N. BOSE para los cuanta de luz y generalizada por A. EINSTEIN (1924).

La estadística de las partículas compuestas se determina por la paridad del número de fermiones elementales que entran en su constitución. En efecto, la permutación de dos partículas idénticas compuestas es equivalente a la permutación simultánea de algunos pares de partículas elementales idénticas. La permutación de bosones no modifica la función de onda en absoluto, y la permutación de fermiones cambia su signo. Por ello, las partículas compuestas que contienen un número impar de fermiones elementales obedecen a la estadística de Fermi, y las que contienen un número par, obedecen a la estadística de Bose. Este resultado está de acuerdo, naturalmente, con la regla general antes indicada, ya que una partícula compuesta tiene spin entero o semientero según sea par o impar el número de partículas de spin semientero que entran en su composición.

Así, los núcleos atómicos de peso atómico impar (es decir, formados por un número impar de protones y neutrones) obedecen a la estadística de Fermi, y los de peso par, a la estadística de Bose. En cambio, para los átomos, que, además del núcleo, contienen también los electrones, la estadística viene determinada, evidentemente, por la paridad de la diferencia entre el peso atómico y el número atómico.

Consideremos un sistema formado por N partículas idénticas de cuya interacción mutua se puede prescindir. Sean ψ_1, ψ_2, \dots las funciones de onda de los diferentes estados estacionarios en que pueden encontrarse cada una de las partículas por separado (¹). El estado del sistema como un todo se puede determinar indicando los números que caracterizan los estados en que se encuentran las diferentes partículas. Se plantea el problema de ver cómo se puede construir la función de onda Ψ del sistema como un todo a partir de las funciones ψ_1, ψ_2, \dots

Sean p_1, p_2, \dots, p_N los números que fijan los estados en los que se encuentran las partículas por separado (entre estos números puede haberlos iguales entre sí). Para un sistema de bosones, la función de onda $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ se expresa como suma de productos de la forma:

$$\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N),$$

con todas las permutaciones posibles de los diferentes índices $p_1, p_2 \dots$; esta suma posee, evidentemente, la propiedad de simetría exigida. Así, por ejemplo, para un sistema de dos partículas

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = [\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) + \psi_{p_2}(\xi_1)\psi_{p_1}(\xi_2)]/\sqrt{2}; \quad (61.1)$$

(suponemos que $p_1 \neq p_2$). El factor $1/\sqrt{2}$ se introduce para normalizar Ψ (todas las funciones ψ_1, ψ_2, \dots son ortogonales dos a dos y se suponen normalizadas).

(¹) Si existiera una fuerte interacción entre las partículas, sería imposible, claro está, hablar de tales estados.

Para un sistema de fermiones, la función de onda Ψ es la combinación antisimétrica de los productos indicados. Esta función se puede escribir en forma de determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \quad (61.2)$$

A la permutación de dos partículas corresponde aquí la permutación de dos columnas del determinante, cuyo resultado, como es sabido, es cambiar el signo del mismo. Para un sistema constituido por dos partículas tenemos:

$$\Psi = [\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) - \psi_{p_1}(\xi_2)\psi_{p_2}(\xi_1)]/\sqrt{2}. \quad (61.3)$$

De la expresión (61.2) se deduce el siguiente importante resultado. Si entre los números p_1, p_2, \dots hay dos que son iguales, dos filas del determinante resultan ser iguales y éste se anula idénticamente. El determinante será distinto de cero solamente cuando todos los números p_1, p_2, \dots sean diferentes. Así, pues, en un sistema de fermiones idénticos dos (o más) partículas no pueden encontrarse a la vez en el mismo estado. Éste es el llamado *principio de Pauli* (1925).

§ 62. Interacción de intercambio

El hecho de que en la ecuación de SCHRÖDINGER no se tenga en cuenta la existencia del spin de una partícula, en modo alguno hace perder su valor ni a esta ecuación ni a los resultados que se obtienen a partir de ella. Y ello es así porque la interacción eléctrica de las partículas no depende de sus spins⁽¹⁾. Desde el punto de vista matemático, esto significa que el hamiltoniano de un sistema de partículas en interacción eléctrica (y si no existe campo magnético) no contiene los operadores de spin y, por lo tanto, al aplicarlo a una función de onda, no actúa sobre las variables espinoriales. Por lo tanto, en realidad, satisfacen a la ecuación de SCHRÖDINGER cada una de las componentes de la función de onda; con otras palabras, la función de onda $\psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots)$ de un sistema de partículas se puede escribir en forma de producto

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots) \phi(r_1, r_2, \dots)$$

de una función ϕ que depende solamente de las coordenadas de las partículas y una función χ de los spins (llamaremos a la primera función de onda *de coordenadas*

⁽¹⁾ Esto vale sólo en tanto se trata de la aproximación no relativista. Si se tienen en cuenta los efectos relativistas, la interacción de las partículas cargadas resulta depender del spin.

u *orbital*, y a la segunda, función de onda *de spin*). La ecuación de SCHRÖDINGER determina esencialmente tan sólo la función de coordenadas ϕ , dejando arbitraria la función χ . En todos los casos en que no nos interesa el propio spin de las partículas, es posible, por consiguiente, aplicar la ecuación de SCHRÖDINGER considerando como función de onda únicamente la función de coordenadas, que es precisamente lo que se hizo en cuanto se ha expuesto hasta aquí.

Sin embargo, resulta que, a pesar de la independencia que hemos señalado de la interacción eléctrica de las partículas con relación a su spin, existe una dependencia peculiar de la energía del sistema respecto de su spin total, dependencia que procede en último término del principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas.

Consideremos un sistema constituido solamente por dos partículas idénticas. Como resultado de resolver la ecuación de SCHRÖDINGER, encontramos toda una serie de niveles energéticos a cada uno de los cuales corresponde una determinada función de onda de coordenadas $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ que es simétrica o antisimétrica. En efecto, en virtud de la identidad de las partículas, el hamiltoniano del sistema (y, por consiguiente, también la ecuación de SCHRÖDINGER) es invariante respecto la permutación de las mismas. Si los niveles de energía no son degenerados, al permutar las coordenadas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , la función $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ puede cambiar tan sólo en un factor constante; pero si se aplica de nuevo la permutación, se observa que este factor únicamente puede ser igual a ± 1 ⁽¹⁾.

Supongamos primero que las partículas tienen spin nulo. No existe factor de spin para tales partículas y la función de onda se reduce solamente a una función de las coordenadas $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que debe ser simétrica (ya que las partículas de spin nulo obedecen a la estadística de Bose). Así, pues, no todos los niveles de energía que se obtienen al resolver formalmente la ecuación de SCHRÖDINGER pueden existir en realidad; aquéllos a los que corresponden funciones ϕ antisimétricas son imposibles para el sistema considerado.

La permutación de dos partículas idénticas equivale a invertir el sistema de coordenadas (cuyo origen se elige de forma que coincide con el punto medio del segmento que une ambas partículas). Por otra parte, como resultado de la inversión, la función de onda ϕ debe quedar multiplicada por $(-1)^l$, donde l es el momento cinético orbital del movimiento relativo de ambas partículas (véase § 30). Comparando estas consideraciones con lo dicho antes, llegamos a la conclusión de que un sistema de dos partículas idénticas de spin nulo tan sólo puede poseer momentos cinéticos orbitales pares.

⁽¹⁾ Cuando existe degeneración, es siempre posible elegir combinaciones lineales de las funciones relativas al nivel dado, tales que dichas combinaciones satisfacen también esta condición.

Supongamos ahora que el sistema está constituido por dos partículas de spin $\frac{1}{2}$ (por ejemplo, dos electrones). La función de onda total del sistema (es decir, el producto de la función $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y la función de spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$) debe ser entonces necesariamente antisimétrica respecto de permutación de ambos electrones. Por ello, si la función de las coordenadas es simétrica, la función de spin debe ser antisimétrica, y recíprocamente. Escribiremos la función de spin en forma espinorial, es decir, como espinor de segundo orden $\chi^{\lambda\mu}$, cada uno de cuyos índices corresponde al spin de uno de los electrones. A una función simétrica respecto de los spins de ambas partículas corresponde un espinor simétrico ($\chi^{\lambda\mu} = \chi^{\mu\lambda}$), y a una función antisimétrica, un espinor antisimétrico ($\chi^{\lambda\mu} = -\chi^{\mu\lambda}$). Pero sabemos que un espinor simétrico de segundo orden representa un sistema cuyo spin total es igual a la unidad, y que un espinor antisimétrico se reduce a un escalar, que corresponde a un spin igual a cero.

Llegamos así al siguiente resultado. Los niveles de energía a los que corresponden soluciones $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de la ecuación de SCHRÖDINGER simétricas pueden efectivamente existir para un spin total del sistema igual a cero, es decir, cuando los spins de ambos electrones son «antiparalelos», lo que da una suma nula. En cambio, los valores de la energía ligados a funciones $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, antisimétricas exigen un spin total igual a la unidad, es decir, los spins de los dos electrones deben ser «paralelos».

Con otras palabras, los valores posibles de la energía de un sistema de electrones dependen de su spin total. Basándose en esto, cabe hablar de una cierta interacción peculiar de las partículas, interacción que conduce a dicha dependencia. Esta interacción se llama *interacción de intercambio*. Se trata de un efecto puramente cuántico que desaparece por completo (como el propio spin) al pasar al límite de la mecánica clásica.

He aquí una circunstancia que es característica del caso que acabamos de examinar, el de un sistema de dos electrones. A cada nivel de energía corresponde un determinado valor del spin total: 0 ó 1. Esta correspondencia entre los valores del spin y los niveles de energía se conserva también, como veremos a continuación (§ 63), en los sistemas constituidos por un número arbitrario de electrones. Sin embargo, dicha correspondencia deja de existir en los sistemas constituidos por partículas de spin mayor que $\frac{1}{2}$.

Consideremos un sistema de dos partículas de spin arbitrario s . Su función de onda de spin es un espinor de orden $4s$

$$\chi_{\overline{2s}}^{\lambda\mu\dots\rho\sigma\dots},$$

de cuyos índices la mitad ($2s$) corresponden al spin de una partícula, y la otra mitad, al spin de la otra. Este espinor es simétrico con relación a los índices de cada uno

de estos grupos de índices. A la permutación de ambas partículas corresponde la permutación de todos los índices λ, μ, \dots del primer grupo con los índices ϱ, σ, \dots del segundo grupo. Para obtener la función de spin de un estado del sistema con spin total S , hay que contraer este espinor respecto de $2s - S$ pares de índices (cada par contiene uno de los índices λ, μ, \dots y uno de los índices ϱ, σ, \dots) y simetrizar luego respecto de los restantes; se obtiene como resultado un espinor simétrico de orden $2S$.

Pero, conforme sabemos, la contracción de un espinor respecto de un par de índices significa construir una combinación de componentes antisimétrica respecto de estos índices. Por lo tanto, al permutar las partículas la función de onda de spin queda multiplicada por $(-1)^{2s-S}$.

Por otra parte, la función de onda total del sistema de dos partículas debe quedar multiplicada por $(-1)^{2s}$ al permutarlas (es decir, por $+1$ para s entero y por -1 para s semientero). De aquí se sigue que la simetría de la función de onda de coordenadas respecto de la permutación de las partículas viene dada por el factor $(-1)^s$, que depende sólo de S .

Llegamos así al resultado de que la función de onda de coordenadas de un sistema de dos partículas idénticas es simétrica cuando el spin total es par, y antisimétrica cuando es impar.

Recordando lo antes dicho respecto de la permutación de las partículas y de la inversión del sistema de coordenadas, llegamos a la conclusión de que cuando el spin S es par (impar), el sistema puede poseer solamente un momento cinético orbital par (impar).

Vemos, por lo tanto, que también en este caso se manifiesta una cierta dependencia entre los valores posibles de la energía del sistema y el spin total, pero esta dependencia no es del todo unívoca. Los niveles de energía a los que corresponden funciones de onda de las coordenadas simétricas (antisimétricas) pueden existir para todos los valores de S pares (impares).

Determinemos cuántos estados diferentes de un sistema de dos partículas de spin s existen en total con valores de S pares e impares. La cantidad S toma $2s+1$ valores: $2s, 2s-1, \dots, 0$. Para cada S dado, se tienen $2s+1$ estados que difieren en el valor de la componente- z del spin (en total $(2s+1)^2$ estados distintos). Supongamos que s es entero. Entonces entre los $2s+1$ valores S hay $s+1$ pares y s impares. El número total de estados con S par es igual a la suma

$$\sum_{S=0,2,\dots,2s} (2S+1) = (2s+1)(s+1);$$

los restantes $s(2s+1)$ estados tienen spin S impar. De manera análoga encontramos que cuando s es semientero se tienen $(2s+1)$ estados con valores S pares y $(s+1)(2s+1)$ con valores impares.

PROBLEMAS

1. Determinar el desdoblamiento de intercambio de los niveles de energía de un sistema de dos electrones: la interacción de los electrones se considera como una perturbación.

Solución. Supongamos que las partículas se encuentran (sin tener en cuenta su interacción mutua) en estados cuyas funciones de onda orbitales son $\phi_1(\mathbf{r})$ y $\phi_2(\mathbf{r})$. A los estados del sistema con spin total $S = 0$ y $S = 1$ corresponden, respectivamente, los productos simetrizados y antisimétrizados:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \pm \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)].$$

Los valores medios del operador interacción de las partículas $U(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ en estos estados son iguales a $A \pm J$, donde

$$A = \int \int U |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2,$$

$$J = \int \int U \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_1^*(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_2) \phi_2^*(\mathbf{r}_1) dV_1 dV_2,$$

(la integral J se llama *integral de intercambio*). Prescindiendo de la constante aditiva A , que no tiene el carácter de intercambio, encontramos así para los desplazamientos de los niveles: $\Delta E_0 = J$, $\Delta E_1 = -J$ (el subíndice indica el valor de S). Estas cantidades pueden interpretarse como valores propios del «operador de intercambio» de spin ⁽¹⁾

$$\hat{V}_{\text{camb}} = -\frac{1}{2} J (\mathbf{1} + 4 \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2); \quad (1)$$

(en cuanto a los valores propios del producto $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$, véase el problema 2, § 55).

Si los electrones pertenecen, por ejemplo, a átomos diferentes, la integral de intercambio disminuye exponencialmente al aumentar la distancia R entre los átomos. La estructura del integrando pone claramente de manifiesto que esta integral viene determinada por el «solapamiento» de las funciones de onda de los estados $\phi_1(\mathbf{r}_1)$ y $\phi_2(\mathbf{r}_2)$; teniendo en cuenta la ley asintótica (cf. (21.6)) del decrecimiento de las funciones de onda de los estados del espectro discreto, encontramos que

$$J \sim e^{-(\kappa_1 + \kappa_2)R}, \quad \kappa_1 = \sqrt{(2m|E_1|)/\hbar}, \quad \kappa_2 = \sqrt{(2m|E_2|)/\hbar},$$

donde E_1 , E_2 son los niveles de energía del electrón en uno y otro átomo.

2. El mismo problema, pero para un sistema de tres electrones.

Solución. Teniendo en cuenta la fórmula (1) del problema 1, escribiremos el operador de interacción binaria de intercambio para un sistema de tres electrones en la forma

$$\hat{V}_{\text{camb}} = - \sum J_{ab} \left(\frac{1}{2} + 2 \hat{\mathbf{s}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_b \right), \quad (1)$$

(¹) Este operador fue introducido por primera vez por DIRAC.

donde la suma se extiende a todos los pares de partículas 12, 13 y 23. Los elementos de matriz de los operadores $\hat{s}_a \cdot \hat{s}_b$ entre estados con valores diferentes de los pares de números σ_a, σ_b se determinan mediante las fórmulas (55.6) y son iguales a:

$$(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{4}, \quad (\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4}, \quad (\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b)_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} = \frac{1}{2}.$$

Determinemos primero la energía que corresponde al máximo valor posible de la proyección del spin total $M_S = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$, es decir, al valor $M_S = 3/2$; con ello determinamos también la energía del estado con spin total $S = 3/2$. Calculando el correspondiente elemento de matriz diagonal del operador (1), encontramos:

$$\Delta E_{3/2} = -(J_{12} + J_{13} + J_{23}).$$

Pasemos ahora a los estados con $M_S = \frac{1}{2}$. Este valor de M_S puede obtenerse de tres maneras, que dependen de cuál de los números $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ es igual a $-\frac{1}{2}$ (y los otros dos iguales a $\frac{1}{2}$). Obtenríamos así para estos estados una ecuación secular de tercer grado. Sin embargo, el cálculo se puede simplificar sin más que observar que una de las raíces de esta ecuación debe corresponder a la energía ya encontrada del estado con $S = 3/2$, y que, por lo tanto, la ecuación secular ha de ser divisible por $\Delta E - \Delta E_{3/2}$; esta circunstancia permite en el caso presente eludir el cálculo del término independiente de la ecuación cúbica ⁽¹⁾.

Así, calculando los términos de mayor grado de la ecuación, obtenemos

$$(\Delta E)^3 + (J_{12} + J_{13} + J_{23})(\Delta E^2) + [J_{12}J_{13} + J_{12}J_{23} + J_{13}J_{23} - 9(J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2)/4]\Delta E + \dots = 0.$$

y dividiendo por $\Delta E + J_{12} + J_{13} + J_{23}$, se encuentran los dos niveles de energía que corresponden a los estados con spin $S = \frac{1}{2}$:

$$\Delta E_{1/2} = \pm [(J_{12}^2 + J_{13}^2 + J_{23}^2) - J_{12}J_{13} - J_{12}J_{23} - J_{13}J_{23}]^{1/2}.$$

Se tienen así en total tres niveles de energía, de acuerdo con el cálculo efectuado en el problema del § 63.

3. ¿En qué estados el núcleo Be⁸ puede desintegrarse en dos partículas α ?

Solución. Dado que una partícula α carece de spin, el sistema de dos partículas α puede poseer solamente un momento cinético orbital par (que coincide con el momento cinético total), y sus estados son pares. Por consiguiente, la desintegración en cuestión es tan sólo posible a partir de estados pares del núcleo Be⁸ con momento cinético total par.

§ 63. Simetría respecto de las permutaciones

Al considerar un sistema formado por dos partículas solamente, podíamos afirmar que las funciones de onda de coordenadas de sus estados estacionarios, $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, deben ser o simétricas o antisimétricas. En cambio, en el caso general de un sistema formado por un número arbitrario de partículas, las soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER (funciones de onda de las coordenadas) no tienen porqué

⁽¹⁾ Este método es particularmente útil en cálculos análogos para sistemas con un gran número de partículas.

ser, sin más, simétricas o antisimétricas respecto de la permutación de un par cualquiera de partículas, como sí ocurre para las funciones de onda totales (que incluyen el factor de spin). Ello se debe a que permutar tan sólo las coordenadas de dos partículas no corresponde aún a su permutación física. La identidad física de las partículas conduce aquí únicamente a que el hamiltoniano del sistema sea invariante respecto de una permutación cualquiera de aquéllas y, por lo tanto, si una cierta función es solución de la ecuación de SCHRÖDINGER, también serán solución las funciones que se obtienen a partir de ella mediante permutaciones diferentes de las variables.

Antes de proseguir haremos algunas observaciones acerca de las permutaciones en general. En un sistema de N partículas son posibles en total $N!$ permutaciones diferentes. Si imaginamos que las partículas están numeradas, cada permutación se puede representar mediante una determinada sucesión de los números 1, 2, 3, ... Cada una de estas sucesiones se puede obtener a partir de la sucesión natural 1, 2, 3, ... mediante permutaciones sucesivas de pares de partículas. La *permutación* se llama *par* o *ímpar* según sea par o ímpar el número de permutaciones de pares. Designemos por P los operadores de permutación de N partículas e introduzcamos la cantidad δ_P , igual a +1 si \hat{P} es una permutación par e igual a —1 si la permutación es ímpar. Si ϕ es una función simétrica respecto de todas las partículas, se tendrá

$$\hat{P}\phi = \phi,$$

y si es una función antisimétrica respecto de todas ellas, será

$$\hat{P}\phi = \delta_P\phi.$$

A partir de una función arbitraria $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ es posible formar una función simétrica mediante la operación de *simetrización*, que se puede escribir así:

$$\phi_{\text{sim}} = \text{constante} \times \sum_P \hat{P}\phi, \quad (63.1)$$

donde la suma se extiende a todas las permutaciones posibles. En cambio, la operación que conduce a una función antisimétrica (esta operación se llama a veces *alternación*) se puede escribir en la forma:

$$\phi_{\text{ant}} = \text{constante} \times \sum_P \delta_P \hat{P}\phi. \quad (63.2)$$

Volvamos a la cuestión de cómo se comportan las funciones de onda ϕ de un sistema de partículas idénticas respecto de las permutaciones ⁽¹⁾. El hecho de que el hamiltoniano del sistema \hat{H} es simétrico respecto de todas las partículas, significa matemáticamente que \hat{H} commuta con todos los operadores de permutación \hat{P} . Sin embargo, estos operadores no commutan entre sí, y por ello no pueden reducirse simultáneamente a la forma diagonal. Esto quiere decir que las funciones de onda ϕ

⁽¹⁾ Desde el punto de vista matemático, el problema consiste en encontrar las representaciones irreducibles del grupo de las permutaciones. Para una exposición detallada de la teoría matemática de los grupos de permutaciones (de los llamados grupos simétricos), véase: H. WEYL, *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, 1931; D. E. RUTHERFORD, *Substitutional Analysis*, University Press; Edinburgh, 1949; F. D. MURNAUGH, *The theory of group representations*, Johns Hopkins Press, Baltimore, 1938.

no se pueden elegir de manera que cada una de ellas sea simétrica o antisimétrica con relación a todas las permutaciones binarias por separado (¹).

Planteémonos el problema de determinar los tipos posibles de simetría de las funciones $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ de N variables (o de conjuntos de algunas de tales funciones) respecto de las permutaciones de las variables. La simetría debe ser tal que «no pueda ser aumentada», es decir, que toda operación adicional de simetrización o alternación, al ser aplicada a estas funciones, las reduciría o bien a una combinación lineal de ellas mismas, o idénticamente a cero.

Conocemos ya dos operaciones que conducen a funciones de máxima simetría: la simetrización respecto de todas las variables y la alternación respecto de todas las variables. Estas operaciones se pueden generalizar de la siguiente manera.

Descompongamos el conjunto de las N variables $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ (o, lo que es lo mismo, el conjunto de los índices $1, 2, 3, \dots, N$) en filas que contienen N_1, N_2, \dots elementos (variables); $N_1 + N_2 + \dots = N$. Una tal descomposición se puede representar gráficamente por un diagrama (el llamado *diagrama de Young*), en el cual cada uno de los números N_1, N_2, \dots se representa por una fila de varias celdillas (así, en la fig. 21 se representan los esquemas de las descomposiciones $6+4+4+3+3+1+1$ y $7+5+5+3+1+1$ para $N = 22$); en cada uno de los cuadrados hay que colocar uno de los números $1, 2, 3, \dots$. Si se distribuyen las filas en orden de longitudes decrecientes (conforme se ha hecho en la fig. 21), el esquema contendrá no solamente sucesivas filas horizontales, sino también columnas verticales.

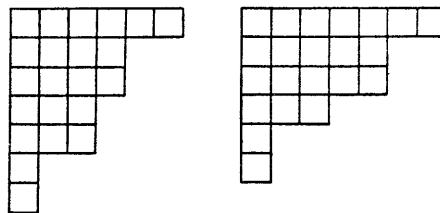


FIG. 21

Simetricemos la función arbitraria $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ respecto de las variables que aparecen en cada una de las filas. Después de esta operación, la alternación se puede aplicar solamente a las variables que se encuentran en diferentes filas; la alternación respecto de pares de variables que se encuentran en una misma fila da, claro está, un resultado idénticamente nulo.

(¹) Tan sólo para un sistema de dos partículas se tiene un único operador de permutación, operador que se puede reducir a la forma diagonal a la vez que H .

Al elegir una variable de cada fila, podemos suponer sin restringir la generalidad que dicha variable se encuentra en la primera celdilla de cada una (después de la simetrización, el orden en que se distribuyen las variables entre las diferentes celdillas de una fila carece de importancia); efectuemos la alternación respecto de estas variables. Suprimiendo luego la primera columna, apliquemos la alternación a variables elegidas una en cada una de las filas del diagrama así «acortado»; al hacerlo, podemos de nuevo suponer que las variables se encuentran en las primeras celdillas de las filas «acortadas». Iterando este proceso, llegamos a una función simetrizada primero respecto de las variables de cada fila, y sometida luego a alternación respecto de las variables de cada columna (después de la alternación, la función, claro está, en general deja de ser simétrica respecto de las variables de cada fila; el carácter simétrico se conserva solamente con relación a las variables que se encuentran en las celdillas de la primera fila que sobresalen de las restantes filas).

Distribuyendo las N variables de diferentes maneras según las filas del diagrama de Young (la distribución entre las celdillas de cada fila carece de importancia), obtenemos una sucesión de funciones que en una permutación arbitraria de las variables se transforman linealmente entre sí⁽¹⁾. Sin embargo, es necesario subrayar que no todas estas funciones son linealmente independientes; el número de funciones independientes es, en general, menor que el número de distribuciones posibles de las variables entre las filas del diagrama; no nos detendremos aquí en los pormenores⁽²⁾.

De esta manera, cada diagrama de Young determina un cierto tipo de simetría de las funciones respecto de las permutaciones. Formando todos los diagramas de Young posibles (para un N dado), encontramos todos los tipos posibles de simetría. El problema se reduce a descomponer el número N , de todas las maneras posibles, en suma de sumandos más pequeños, incluyendo también en el número de las descomposiciones posibles el propio número N (así, para $N = 4$ son posibles las descomposiciones: $4, 3+1, 2+2, 2+1+1, 1+1+1+1$).

A cada nivel de energía del sistema se puede hacer corresponder un cierto diagrama de Young que determina la simetría de permutación de las correspondientes soluciones de la ecuación de SCHRÖDINGER; a cada valor de la energía corresponde, en general, un cierto número de funciones diferentes que se transforman entre sí al aplicarles una permutación⁽³⁾. Sin embargo, es necesario subrayar que este hecho

⁽¹⁾ Sería posible efectuar la simetrización y la alternación en el orden contrario — alternar primero respecto de las variables de cada columna, y simetrizar luego con relación a las variables de las diferentes filas. Sin embargo, nada nuevo conseguiríamos con ello, ya que las funciones obtenidas siguiendo uno y otro método son combinaciones lineales unas de otras.

⁽²⁾ Para el caso de partículas de spin $\frac{1}{2}$, el número de funciones independientes (es decir, la dimensión de la representación irreducible) se determina en el problema propuesto en este párrafo.

⁽³⁾ La existencia de esta «degeneración permutativa» está ligada con el hecho de que los operadores de permutación, que comutan con el hamiltoniano, no comutan, en general, entre sí (véase § 10, pág. 34).

no significa que exista una degeneración física adicional de los niveles de energía. Todas estas diferentes funciones de onda de las coordenadas, una vez multiplicadas por las funciones de spin, conducen a una determinada combinación — la función de onda total — que cumple la condición de ser simétrica o antisimétrica (según sea el número de partículas).

Entre los diferentes tipos de simetría existen siempre (para un N dado) dos a los que corresponden, a cada uno, tan sólo una función. A uno de estos tipos corresponde una función que es simétrica respecto de todas las variables; al otro, una que es antisimétrica (en el primer caso, el diagrama de Young consta de una sola fila de N celdillas; en el segundo, hay una sola columna).

Pasemos ahora a las funciones de onda de spin $\chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$. Sus tipos de simetría respecto de las permutaciones de las partículas se determinan mediante los mismos diagramas de Young en los que el papel de variables lo representan ahora las proyecciones de los spins de las partículas. Se plantea la cuestión de qué diagrama debe corresponder a la función de spin para un diagrama dado de la función de coordenadas. Supongamos primero que las partículas poseen spin entero. La función de onda total ψ debe ser entonces simétrica respecto de todas las partículas. Para que así sea, la simetría de las funciones de spin y de coordenadas debe venir determinada por un mismo diagrama de Young y la función de onda total ψ se expresa en la forma de ciertas combinaciones bilineales de unas y otras; no nos detendremos aquí a considerar el problema de cómo construir estas combinaciones.

Supongamos ahora que las partículas poseen spin semientero. La función de onda total debe entonces ser antisimétrica respecto de todas las partículas. Se puede demostrar que para ello los diagramas de Young de las funciones de coordenadas y de spin deben poderse obtener substituyendo las filas del uno por las columnas del otro, y recíprocamente (dos de estos esquemas se representan, por ejemplo, en la fig. 21).

Analicemos más detenidamente el caso importante de las partículas con spin $\frac{1}{2}$ (por ejemplo, electrones). Cada una de las variables de spin $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ toma aquí solamente dos valores, $\pm \frac{1}{2}$. Dado que una función antisimétrica respecto de dos variables cualesquiera se reduce a cero cuando estas variables poseen valores iguales, es claro que la función χ puede ser sometida a alternación solamente respecto de pares de variables; ya al alternar respecto de tres variables, dos de ellas tendrán, necesariamente, los mismos valores, de forma que se obtendrá un resultado idénticamente nulo.

Así, pues, para un sistema de electrones los diagramas de Young de las funciones de spin pueden contener columnas cuya longitud es solamente de una o dos celdillas (es decir, una o dos filas en total); en cambio, en los diagramas de Young de las

funciones de coordenadas, esto mismo vale para la longitud de una fila. El número de tipos posibles de simetría de permutación para un sistema de N electrones es igual, por consiguiente, al número de descomposiciones posibles (particiones) del número N en suma de unos y doses. Cuando N es par, este número es igual a $N/2+1$ (descomposición en 0, 1, ..., $N/2$ doses), y cuando N es impar, es igual a $(N+1)/2$ (descomposición en 0, 1, ..., $(N-1)/2$ doses). Así, por ejemplo, en la fig. 22 se representan los posibles diagramas de Young (de coordenadas y de spin) para $N = 4$.

Es fácil ver que cada uno de estos tipos de simetría (es decir, cada uno de los diagramas de Young) corresponde a un determinado spin total S del sistema de electrones. Consideraremos las funciones de spin en su forma espinorial, es decir, en la forma de un espinor $\chi^{\lambda\mu\dots}$ de orden N , cuyos índices (cada uno de los cuales corresponde al spin de una sola partícula) serán las variables que se distribuirán entre las celdillas de los diagramas de Young. Consideremos un diagrama de Young de spin constituido por dos filas, que contienen N_1 y N_2 celdillas, respectivamente ($N_1+N_2 = N$, $N_1 > N_2$). En las N_2 primeras columnas se tienen en cada una dos celdillas y el espinor debe ser antisimétrico respecto de los correspondientes pares de índices. En cambio, respecto de los índices que se encuentran en las $n = N_1 - N_2$ últimas celdillas de la primera fila, el espinor debe ser simétrico. Pero, conforme sabemos, un espinor de orden N de este tipo se reduce a un espinor simétrico de orden n , al que corresponde un spin total $S = n/2$. Volviendo a los diagramas de Young de las funciones de coordenadas, podemos decir que un diagrama con n filas que contienen una celdilla cada una, corresponde a un estado con spin total $S = n/2$. Cuando N es par, el spin total puede tener los valores enteros comprendidos entre cero y $N/2$, y cuando N es impar, los valores semienteros entre $\frac{1}{2}$ y $N/2$, como debía ser.

Subrayemos que esta correspondencia única entre los diagramas de Young y el spin total vale solamente para los sistemas de partículas de spin $\frac{1}{2}$; que así es lo comprobamos ya en el párrafo anterior para el caso de un sistema con sólo dos partículas ⁽¹⁾.

(1) En la nota de la pág. 70 se señaló que para un sistema de varias partículas idénticas es imposible afirmar que la función de onda correspondiente al estado estacionario de energía mínima carece de nodos. Podemos ahora precisar esta observación y aclarar su origen.

Una función de onda (se trata de la función de coordenadas) que no posee nodos, debe ser necesariamente simétrica respecto de todas las partículas; si fuese antisimétrica respecto de la permutación de un par cualquiera de partículas 1, 2, se anularía para $r_1 = r_2$. Pero si el sistema consta de tres o más electrones, una función de onda de coordenadas completamente simétrica es inadmisible (en un diagrama de Young de la función de coordenadas, ninguna fila puede contener más de dos celdillas).

Así, pues, aunque la solución de la ecuación de SCHRÖDINGER que corresponde al valor propio mínimo carece de nodos (de acuerdo con el teorema del cálculo de variaciones), esta solución puede resultar físicamente inadmisible; al estado normal del sistema no corresponderá entonces el menor de los valores propios de la ecuación de SCHRÖDINGER, y la función de onda de este estado presentará, en general, nodos.

Para partículas de spin semientero s esta situación se da en los sistemas que contienen más de $2s+1$ partículas. En cambio, para sistemas formados por bosones, una función de onda de las coordenadas completamente simétrica es siempre posible.

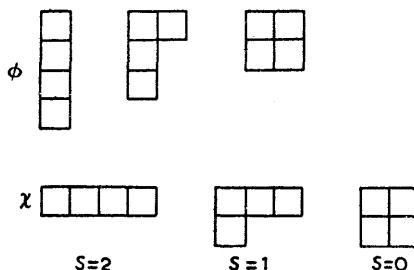


FIG. 22

PROBLEMA

Determinar el número de niveles de energía con valores diferentes del spin total S para un sistema de N partículas de spin $\frac{1}{2}$.

Solución. Un valor dado de la proyección del spin total del sistema $M_S = \sum \sigma$ se puede conseguir de

$$f(M_S) = N! / (\frac{1}{2}N + M_S)! (\frac{1}{2}N - M_S)!$$

maneras (igual al número de combinaciones de orden $N/2 + M_S$ de N elementos; a $N/2 + M_S$ partículas atribuimos $\sigma = \frac{1}{2}$, a las restantes, $\sigma = -\frac{1}{2}$). A cada nivel de energía con el valor dado del spin S corresponden $2S+1$ estados con valores $M_S = S, S-1, \dots, -S$ de la proyección del spin. Se comprende fácilmente, por ello, que el número de niveles de energía diferentes con el valor dado S es igual a

$$n(S) = f(S) - f(S+1) = N! (2S+1) / (\frac{1}{2}N + S+1)! (\frac{1}{2}N - S)!$$

El número total $n = \sum_S n(S)$ de niveles de energía distintos es igual a

$$n = \sum_S n(S) = f(0) = N! / [(\frac{1}{2}N)!]^2$$

para N par, o bien

$$n = f(\frac{1}{2}) = N! / (\frac{1}{2}N + \frac{1}{2})! (\frac{1}{2}N - \frac{1}{2})!$$

para N impar.

§ 64. Segunda cuantificación. Estadística de Bose

En el estudio mecánico cuántico de los sistemas constituidos por un número muy grande de partículas idénticas que interactúan arbitrariamente, resulta útil un método particular de análisis conocido por el nombre de *segunda cuantificación*. Este método es absolutamente necesario en la teoría relativista, en la que se estudian

sistemas en los que el propio número de partículas es una variable (¹). Consideremos primero sistemas de partículas que obedecen a la estadística de Bose.

Designemos por $\psi_1(\xi)$, $\psi_2(\xi)$, ... un sistema completo, cualquiera, de funciones de onda ortogonales y normalizadas. Estas funciones pueden corresponder, por ejemplo, a los estados estacionarios de una sola partícula en un cierto campo exterior. Hay que subrayar que la elección de este campo es arbitraria y no tiene por qué coincidir necesariamente con el campo real en el que se encuentran las partículas del sistema físico estudiado. Como en el § 61, ξ representa el conjunto de las coordenadas y de la proyección del spin σ de una partícula.

Consideremos de una manera puramente formal un sistema de N partículas que no interactúan entre sí y que se encuentran en el campo que hemos elegido. Cada partícula se halla entonces en uno de los estados ψ_1 , ψ_2 , ... Sea N_i el número de partículas que se encuentran en el estado ψ_i . Este número, claro está, puede ser igual a cero. Dar los números N_1 , N_2 , ... (es evidente que $\sum N_i = N$) determina un estado del sistema en conjunto; lo representaremos mediante subíndices en la función de onda del sistema $\Psi_{N_1, N_2, \dots}$. Se trata de construir un formalismo matemático en el que los *números de ocupación* de los estados, N_1 , N_2 , ... (y no las coordenadas de las partículas) representen el papel de variables independientes.

La función $\Psi_{N_1, N_2, \dots}$ es la suma simetrizada (las partículas obedecen a la estadística de Bose) de productos de las funciones ψ_i . Escribámosla en la forma:

$$\Psi_{N_1, N_2, \dots} = \sqrt{(N_1! N_2! \dots / N!) \sum \psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N)}. \quad (64.1)$$

p_1 , p_2 , ..., p_N son aquí los números que fijan los estados en los que se encuentran las diferentes partículas, y la suma se extiende a todas las permutaciones de los índices p_1 , p_2 , ..., p_N . Los números N_i indican cuántos de los índices p_1 , p_2 , ..., p_N poseen los valores dados i . El número total de términos en la suma (64.1) es igual, evidentemente, a

$$N! / (N_1! N_2! \dots)$$

El factor constante en (64.1) se ha elegido de manera que la función resulte normalizada (en virtud de la ortogonalidad de las funciones ψ_i , en la integración (²) del cuadrado $|\Psi|_{N_1, N_2, \dots}^2$ respecto de ξ_1 , ξ_2 , ..., ξ_N se anulan todos los términos con la única excepción de los cuadrados de los módulos de cada uno de los términos de la suma).

(¹) El método de la segunda cuantificación fue desarrollado por DIRAC en el caso de partículas que obedecen a la estadística de Bose (1927) y extendido luego por E. WIGNER y P. JORDAN (1928) a las partículas de Fermi.

(²) Por integración respecto de ξ convenimos en entender la integración respecto de las coordenadas junto con la suma respecto de σ .

Sea ahora $f^{(1)}_a$ el operador de una magnitud física cualquiera correspondiente a la a -ésima partícula, es decir, este operador se aplica solamente a funciones de ξ_a . Introduzcamos el operador, simétrico respecto de todas las partículas,

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_a f^{(1)}_a, \quad (64.2)$$

(la suma se extiende a todas las partículas) y determinemos sus elementos de matriz respecto de las funciones de onda (64.1). Es fácil ver, ante todo, que los elementos de matriz serán diferentes de cero únicamente para las transiciones en las que no varían los números N_1, N_2, \dots (elementos diagonales) y para las transiciones en las que uno de estos números aumenta en una unidad a la vez que otro disminuye en una unidad. En efecto, dado que cada uno de los operadores $f^{(1)}_a$ actúa solamente sobre una función en el producto $\psi_{p_1}(\xi_1)\psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_N}(\xi_N)$, sus elementos de matriz pueden ser diferentes de cero tan sólo para las transiciones en las que varía el estado de una única partícula; pero esto significa que el número de partículas que se encuentran en un estado disminuye en una unidad y las que se encuentran en otro aumenta asimismo en una unidad. El cálculo de estos elementos de matriz es en esencia muy simple; es más fácil realizarlo uno mismo, que seguir su explicación. Por ello presentaremos solamente el resultado. Los elementos no diagonales son iguales a

$$F^{(1)}_{N_i N_k} = f^{(1)}_{ik} \sqrt{(N_i N_k)}. \quad (64.3)$$

Indicamos únicamente los índices respecto de los cuales el elemento de matriz no es diagonal, prescindiendo de los restantes para abreviar. $f_{ik}^{(1)}$ es aquí el elemento de matriz

$$f^{(1)}_{ik} = \int \psi_i^*(\xi) \hat{f}^{(1)} \psi_k(\xi) d\xi. \quad (64.4)$$

No hay que perder de vista que los operadores $f^{(1)}_a$ difieren tan sólo en las variables a que se aplican, por lo que las integrales $f_{ik}^{(1)}$ no dependen del índice a . Los elementos de matriz diagonales de $F^{(1)}$ son los valores medios de la magnitud $F^{(1)}$ en los estados $\Psi_{N_1 N_2 \dots}$. El cálculo da:

$$\overline{F^{(1)}} = \sum_i f^{(1)}_{ii} N_i. \quad (64.5)$$

Introduzcamos ahora los operadores \hat{a}_i , fundamentales en el método de segunda cuantificación, operadores que se aplican no ya a las funciones de las coordenadas, sino a las variables N_1, N_2, \dots , y que se definen del siguiente modo. La aplicación del operador \hat{a}_i a la función $\Psi_{N_1 N_2 \dots}$, disminuye el índice N_i en una unidad y a la vez multiplica la función de onda por $\sqrt{N_i}$:

$$\hat{a}_i \Psi_{N_1 N_2 \dots N_i \dots} = \sqrt{N_i} \Psi_{N_1 N_2 \dots N_{i-1} \dots}. \quad (64.6)$$

Cabe decir que el operador \hat{a}_i disminuye en una unidad el número de partículas que se encuentran en el i -ésimo (se le llama por ello *operador de destrucción* de las partí-

culas). Este operador se puede representar en forma de matriz cuyo único elemento no nulo es

$$(a_i)_{N_i}^{N_i-1} = \sqrt{N_i}. \quad (64.7)$$

El operador \hat{a}_i^+ , conjugado del \hat{a}_i , se representa, por definición (véase § 3), por la matriz cuyos elementos son

$$(a_i^+)^{N_i}_{N_i-1} = [(a_i)_{N_i}^{N_i-1}]^*,$$

es decir,

$$(a_i^+)^{N_i}_{N_i-1} = \sqrt{N_i}. \quad (64.8)$$

Esto significa que al aplicarlo a la función $\Psi_{N_1 N_2 \dots}$, aumenta N_i en una unidad:

$$\hat{a}_i^+ \Psi_{N_1 N_2 \dots N_i \dots} = \sqrt{(N_i + 1)} \Psi_{N_1 N_2 \dots N_{i+1} \dots}. \quad (64.9)$$

Con otras palabras, el operador \hat{a}_i^+ aumenta en una unidad el número de partículas que se encuentra en el i -ésimo estado (por ello se le llama *operador de creación* de las partículas).

Al aplicar el producto de operadores $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$ a la función de onda, el resultado es, evidentemente, multiplicarla por una constante, conservando todas las variables N_1, N_2, \dots : el operador \hat{a}_i disminuye N_i en una unidad y el operador \hat{a}_i^+ vuelve N_i a su valor inicial. El producto de las matrices (64.7) y (64.8) prueba, sin más, que $\hat{a}_i^+ a_i$ se representa, como debía ser, por una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son iguales a N_i . Podemos escribir que

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i = N_i. \quad (64.10)$$

Análogamente, se encuentra que

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ = N_i + 1. \quad (64.11)$$

Por consiguiente, la regla de conmutación de los operadores \hat{a}_i y \hat{a}_i^+ será la siguiente:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ - \hat{a}_i^+ \hat{a}_i = 1. \quad (64.12)$$

En cuanto a los operadores \hat{a}_i y \hat{a}_k (o \hat{a}_i y a_k^+) con subíndices i y k distintos, que actúan sobre diferentes variables (N_i y N_k), comutan, claro está, entre sí:

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = 0 \quad (i \neq k). \quad (64.13)$$

Partiendo de las propiedades de los operadores \hat{a}_i, \hat{a}_i^+ , es fácil ver que el operador

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} f^{(1)}_{ik} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \quad (64.14)$$

coincide con el operador (64.2). En efecto, todos los elementos de matriz calculados mediante (64.7), (64.8) coinciden con los elementos (64.3), (64.5). Este resultado es muy importante. En la fórmula (64.14) las cantidades $f_{ik}^{(1)}$ son simplemente números. De esta manera hemos conseguido expresar un operador ordinario (hasta ahora solamente de la forma (64.2)), que actúa sobre funciones de las coordenadas, como operador que actúa sobre funciones de las nuevas variables — los números de ocupación N_i (1).

El resultado obtenido se generaliza fácilmente a operadores de otro tipo. Sea

$$\hat{F}^{(2)} = \sum_{a>b} \hat{f}^{(2)}_{ab}, \quad (64.15)$$

donde $\hat{f}^{(2)}_{ab}$ es el operador de una magnitud física que se refiere de modo inmediato a un par de partículas, por lo que actúa sobre una función de ξ_a y ξ_b . Cálculos análogos demuestran que un tal operador se puede expresar en función de los operadores \hat{a}_i , \hat{a}_i^+ mediante la igualdad

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} (f^{(2)})_{lm}^{ik} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_m \hat{a}_l, \quad (64.16)$$

donde

$$(f^{(2)})_{lm}^{ik} = \int \int \psi_i^*(\xi_1) \psi_k^*(\xi_2) \hat{f}^{(2)} \psi_l(\xi_1) \psi_m(\xi_2) d\xi_1 d\xi_2.$$

Las matrices calculadas para (64.15) y (64.16) coinciden. La generalización de estas fórmulas a operadores de cualquier otro tipo simétricos respecto de todas las partículas (por ejemplo, de la forma $\hat{F}^{(3)} = \sum \hat{f}^{(3)}_{abc}$, etc.) es obvia.

Finalmente nos queda por expresar en función de los operadores \hat{a}_i el hamiltoniano \hat{H} del sistema físico realmente estudiado y constituido por N partículas idénticas en interacción mútua. El operador \hat{H} , claro está, es simétrico respecto de todas las partículas. En la aproximación no relativista (2), no depende de sus spins y se puede representar en forma general de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \sum_a \hat{H}^{(1)}_a + \sum_{a>b} U^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + \sum_{a>b>c} U^{(3)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}_c) + \dots \quad (64.17)$$

(1) La fórmula (64.14) es análoga a la expresión (11-1)

$$\bar{f} = \sum f_{ik} a_i^* a_k$$

para el valor medio de una magnitud f , expresado en función de los coeficientes a_i del desarrollo de la función de onda del estado dado en funciones de onda de los estados estacionarios. Con este hecho está ligado el nombre de segunda cuantificación aplicado al método expuesto.

(2) Cuando no existe campo magnético.

$\hat{H}^{(1)}_a$ es aquí la parte del hamiltoniano que depende de las coordenadas de una sola partícula (la a -ésima):

$$\hat{H}^{(1)}_a = -(\hbar^2/2m)\Delta_a + U^{(1)}(\mathbf{r}_a), \quad (64.18)$$

donde $U^{(1)}(\mathbf{r}_a)$ es la energía potencial de una partícula en el campo exterior. Los demás términos de (64.17) corresponden a la energía de interacción mútua, habiendo separado, por comodidad, unos de otros los términos que dependen de las coordenadas de 2, de 3, etc., partículas, respectivamente.

La representación del hamiltoniano en esta forma permite aplicar directamente las fórmulas (64.14), (64.16) y las demás análogas a ellas. Así, pues,

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H^{(1)}_{ik} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} (U^{(2)})_{lm}^{ik} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_l + \dots \quad (64.19)$$

Con esto hemos conseguido hallar la expresión buscada del hamiltoniano en forma de operador que actúa sobre una función de los números de ocupación.

Para un sistema de partículas que no interactúan entre sí, en la expresión (64.19) queda sólo el primer término:

$$\hat{H} = \sum_{i,k} H^{(1)}_{ik} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k.$$

Si como funciones ψ_i se eligen las funciones propias del hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$ de una sola partícula, la matriz $H_{ik}^{(1)}$ es diagonal y sus elementos diagonales son los valores propios de la energía de la partícula, ϵ_i . De esta manera

$$\hat{H} = \sum_i \epsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i;$$

substituyendo el operador $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ por sus valores propios (64.10), obtenemos para los niveles de energía del sistema la expresión

$$E = \sum_i \epsilon_i N_i,$$

— resultado trivial, que es precisamente el que debía obtenerse.

El formalismo desarrollado aquí se puede presentar en una forma algo más compacta, introduciendo los operadores ⁽¹⁾

$$\Psi(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi) \hat{a}_i, \quad \Psi^+(\xi) = \sum_i \psi_i^*(\xi) \hat{a}_i^\dagger, \quad (64.20)$$

donde las variables ξ se consideran como parámetros. En virtud de lo dicho antes acerca de los operadores \hat{a}_i , \hat{a}_i^\dagger es claro que el operador Ψ disminuye en una unidad el número total de partículas del sistema, mientras que el operador Ψ^+ aumenta dicho número en una unidad.

⁽¹⁾ Conviene llamar la atención sobre la analogía entre esta expresión y el desarrollo $\Psi = \sum a_i \Psi_i$ de una función de onda en funciones propias de un operador (cf. la nota en la pág. anterior).

Es fácil ver que el operador $\hat{\Psi}^+(\xi_0)$ crea una partícula que se encuentra en el punto ξ_0 . En efecto, al aplicar el operador \hat{a}_i^+ se crea una partícula en el estado cuya función de onda es $\psi_i(\xi)$. De aquí se sigue que el resultado de la aplicación del operador $\hat{\Psi}^+(\xi_0)$ es crear una partícula en el estado cuya función de onda $\sum \psi_i^*(\xi) \psi_i(\xi_0)$, o, de acuerdo con la fórmula general (5.12), con la función de onda $\delta(\xi - \xi_0)$ ⁽¹⁾, lo que corresponde a una partícula con valores determinados de las coordenadas (y del spin).

Las reglas de commutación para $\hat{\Psi}$ y $\hat{\Psi}^+$ se obtienen inmediatamente a partir de las reglas de commutación para \hat{a}_i , \hat{a}_i^+ . Es evidente que

$$\hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}(\xi') - \hat{\Psi}(\xi')\hat{\Psi}(\xi) = 0; \quad (64.21)$$

además, obtenemos

$$\hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi') - \hat{\Psi}^+(\xi')\hat{\Psi}(\xi) = \sum_i \psi_i(\xi)\psi_i^*(\xi'),$$

o bien

$$\hat{\Psi}(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi') - \hat{\Psi}^+(\xi')\hat{\Psi}(\xi) = \delta(\xi - \xi'). \quad (64.22)$$

Mediante nuestros nuevos operadores, la expresión (64.14) del operador (64.2) se escribe en la forma:

$$\hat{F}^{(1)} = \int \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{f}^{(1)} \hat{\Psi}(\xi) d\xi, \quad (64.23)$$

Se supone aquí que el operador $\hat{f}^{(1)}$ actúa en $\hat{\Psi}(\xi)$, sobre funciones de los parámetros ξ . En efecto, substituyendo (64.20), tenemos:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i,k} \int \psi_i^*(\xi) \hat{f}^{(1)} \psi_k(\xi) d\xi \cdot \hat{a}_i^+ \hat{a}_k = \sum_{i,k} f^{(1)}_{ik} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k,$$

que coincide con (64.14). Análogamente, en vez de (64.16) tendremos:

$$\hat{F}^{(2)} = \frac{1}{2} \int \int \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{\Psi}^+(\xi') \hat{f}^{(2)} \hat{\Psi}(\xi') \hat{\Psi}(\xi) d\xi d\xi'. \quad (64.24)$$

En particular, a una magnitud física $f(\xi)$, que es función sólo de las ξ , corresponde un operador (64.23) que en este caso se puede escribir en la forma:

$$\int f(\xi) \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi.$$

Vemos así que $\hat{\Psi}^+(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi$ es el operador del número de partículas que se encuentran en el intervalo $d\xi$.

(1) Se conviene en que $\delta(\xi - \xi_0)$ representa el producto

$$\delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) \delta_{\sigma\sigma}.$$

Una vez expresado en función de los operadores $\hat{\Psi}$, $\hat{\Psi}^+$, el operador \hat{H} se escribe en la forma

$$\begin{aligned}\hat{H} = & \int \{(\hbar^2/2m)\nabla\hat{\Psi}^+(\xi)\nabla\hat{\Psi}(\xi) + U^{(1)}(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi)\hat{\Psi}(\xi)\} d\xi + \\ & + \frac{1}{2} \int \int \hat{\Psi}^+(\xi)\hat{\Psi}^+(\xi')U^{(2)}(\xi, \xi')\hat{\Psi}(\xi')\hat{\Psi}(\xi) d\xi d\xi' + \dots .\end{aligned}\quad (64.25)$$

Hemos utilizado aquí la expresión (64.18) para $\hat{H}^{(1)}$, y se ha integrado por partes (respecto de las coordenadas) el término que contiene el laplaciano.

La fórmula (64.25) puede hacerse más intuitiva si se observa lo siguiente. Supongamos que tenemos un sistema de partículas cada una de las cuales se describe (en un instante dado) por una misma función de onda $\psi(\xi)$, que supondremos normalizada de manera que $\int |\psi|^2 d\xi = N$. Entonces, como se ve inmediatamente, si en la expresión (64.25) substituimos el operador $\hat{\Psi}$ por la función ψ , esta expresión pasa a ser la energía media del sistema en el estado considerado. Esta circunstancia conduce a la siguiente regla para determinar el hamiltoniano en el formalismo de segunda cuantificación. Se escribe la expresión correspondiente a la energía media en función de la función de onda de una partícula individual (normalizada del modo indicado), y se substituye luego esta última por el operador $\hat{\Psi}$, debiendo además escribir los operadores conjugados $\hat{\Psi}^+$ a la izquierda de los operadores $\hat{\Psi}$.

Si el sistema está constituido por bosones de especie diferente, en el método de segunda cuantificación deben introducirse para cada especie de partículas los correspondientes operadores \hat{a} , \hat{a}^+ ó $\hat{\Psi}$, $\hat{\Psi}^+$. En este caso, evidentemente, los operadores que se refieren a especies distintas de partículas comutan entre sí.

§ 65. Segunda cuantificación. Caso de la estadística de Fermi

Todos los rasgos fundamentales del método de segunda cuantificación se conservan invariables al pasar a sistemas constituidos por fermiones idénticos. Sin embargo, cambian, naturalmente, las fórmulas concretas relativas a los elementos de matriz de las distintas magnitudes y a los operadores \hat{a}_i .

La función de onda $\Psi_{N_1 N_2 \dots}$ tiene ahora la forma (61.2):

$$\Psi_{N_1 N_2 \dots} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_1}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_1}(\xi_N) \\ \psi_{p_2}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_2}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_N}(\xi_1) & \psi_{p_N}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix} . \quad (65.1)$$

Ligada con el carácter antisimétrico de esta función, se plantea ante todo la cuestión de elegir su signo. En el caso de la estadística de Bose no se planteaba este problema, ya que, en virtud del carácter simétrico de la función de onda, una vez elegido su signo éste se conserva en todas las permutaciones de las partículas. Para hacer del signo de la función (65.1) algo determinado, convendremos en fijarlo de la siguiente manera. Numeremos, una vez para todas, todos los estados ψ_i mediante número consecutivos. Una vez hecho esto, las filas del determinante (65.1) se dispondrán siempre de tal manera que sea

$$p_1 < p_2 < p_3 < \dots < p_N, \quad (65.2)$$

mientras que en las columnas aparecerán funciones de las diferentes variables en el orden $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N$. Entre los números p_1, p_2, \dots no puede haber dos iguales, ya que de haberlos el determinante se anularía. Con otras palabras, los números de ocupación N_i pueden tomar solamente los valores 0 ó 1.

Consideremos de nuevo un operador de la forma (64.2), $\hat{F}^{(1)} = \sum f^{(1)}_{\alpha} \hat{a}_{\alpha}$. Por las mismas razones que en el § 64, sus elementos de matriz serán diferentes de cero únicamente para las transiciones sin cambio en los números de ocupación y para las transiciones en las que uno de ellos (N_i) disminuye en una unidad (pasando a ser igual a cero, en vez de igual a 1), y otro (N_k) aumenta en una unidad (pasando de cero a uno). Es fácil hallar que para $i < k$

$$(F^{(1)})_{0_i 1_k}^{1_i 0_k} = f^{(1)}_{ik} (-1)^{\Sigma(i+1, k-1)}, \quad (65.3)$$

Por $0_i, 1_i$ designamos aquí los valores $N_i = 0, N_i = 1$, y el símbolo $\Sigma(k, l)$ representa la suma de los números de ocupación para todos los estados desde el k -ésimo al l -ésimo ⁽¹⁾:

$$\Sigma(k, l) = \sum_{n=k}^l N_n.$$

Para los elementos diagonales, en cambio, se obtiene la fórmula anterior (64.5)

$$\overline{F^{(1)}}_{\epsilon} = \sum_i f^{(1)}_{ii} N_i. \quad (65.4)$$

Para que el operador $\hat{F}^{(1)}$ se pueda representar en la forma (64.14), los operadores \hat{a}_i deben definirse como matrices cuyos elementos son:

$$(a_i)_{1_i}^{0_i} = (a_i^+)_{0_i}^{1_i} = (-1)^{\Sigma(1, i-1)}. \quad (65.5)$$

⁽¹⁾ Cuando $i > k$, en el exponente de (65.3) hay que escribir $\Sigma(k+1, i-1)$. Si $i = k \pm 1$, estas sumas hay que substituirlas por ceros.

Multiplicando estas matrices, se encuentra (para $k > i$)

$$(a_i^+ a_k)^{1,0_k}_{0_i 1_k} = (a_i^+)^{1,0_k} (a_k)^{0_i 0_k} = (-1)^{\sum(1, i-1)} (-1)^{\sum(1, i-1) + \sum(i+1, k-1)},$$

o bien

$$(a_i^+ a_k)^{1,0_k}_{0_i 1_k} = (-1)^{\sum(i+1, k-1)}. \quad (65.6)$$

Si, en cambio, $i = k$, la matriz $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$ es diagonal y sus elementos son iguales a la unidad para $N_i = 1$ e iguales a cero para $N_i = 0$; esto se puede expresar en la forma:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_i = N_i. \quad (65.7)$$

Substituyendo estas expresiones en (64.14), obtenemos en efecto (65.3-4).

Multiplicando \hat{a}_i^+ , \hat{a}_k en orden contrario, tendremos

$$(a_k a_i^+)^{1,0_k}_{0_i 1_k} = (a_k)^{1,0_k} (a_i^+)^{1,1_k}_{0_i 1_k} = (-1)^{\sum(1, i-1) + 1 + \sum(i+1, k-1) + \sum(1, i-1) + 1},$$

o bien

$$(a_k a_i^+)^{1,0_k}_{0_i 1_k} = -(-1)^{\sum(i+1, k-1)}. \quad (65.8)$$

Comparando (65.8) con (65.6), vemos que estas cantidades son de signos opuestos, es decir, se puede escribir:

$$\hat{a}_i^+ \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i^+ = 0 \quad (i \neq k).$$

Para la matriz diagonal $\hat{a}_i \hat{a}_i^+$, encontramos:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ = 1 - N_i. \quad (65.9)$$

Sumando con (65.7), obtenemos:

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^+ + \hat{a}_i^+ \hat{a}_i = 1.$$

Las dos igualdades así obtenidas se pueden escribir en forma de una sola igualdad:

$$\hat{a}_i \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}. \quad (65.10)$$

Efectuando cálculos análogos, para los productos $\hat{a}_i \hat{a}_k$, se obtienen las relaciones

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad (65.11)$$

(en particular, $\hat{a}_i \hat{a}_i = 0$).

Vemos así que los operadores \hat{a}_i y \hat{a}_i ($\text{o } \hat{a}_k^+$) con $i \neq k$ resultan « anticonmutativos », mientras que en el caso de la estadística de Bose comutaban entre sí. Esta

diferencia es completamente natural. En el caso de la estadística de Bose, los operadores \hat{a}_i y \hat{a}_k eran del todo independientes; cada uno de los operadores \hat{a}_i actuaba solamente sobre una variable N_i , y el resultado de su aplicación no dependía de los valores de los demás números de ocupación. En cambio, en el caso de la estadística de Fermi, el resultado de aplicar el operador \hat{a}_i depende no sólo del propio número N_i , sino también de los números de ocupación de todos los demás estados anteriores, conforme se ve en la propia definición (65.5). Por ello los efectos de la aplicación de los operadores distintos \hat{a}_i , \hat{a}_k no se pueden considerar como independientes.

Una vez determinadas de esta manera las propiedades de los operadores \hat{a}_i , \hat{a}_i^+ , todas las demás fórmulas (64.14-19) conservan completamente su validez. Valen también las fórmulas (64.23-25), que expresan los operadores de las magnitudes físicas en función de los operadores $\Psi(\xi)$, $\Psi^+(\xi)$ definidos por (64.20). En cambio, las reglas de conmutación (64.21-22) se substituyen ahora, evidentemente, por las igualdades

$$\begin{aligned}\Psi^+(\xi')\Psi(\xi) + \Psi(\xi)\Psi^+(\xi') &= \delta(\xi - \xi'), \\ \Psi(\xi')\Psi(\xi) + \Psi(\xi)\Psi(\xi') &= 0.\end{aligned}\tag{65.12}$$

Si el sistema está formado por partículas de diferente especie, para cada especie de partículas deben introducirse los correspondientes operadores de segunda cuantificación (como se señaló ya al final del párrafo anterior). Los operadores que se refieren a bosones y a fermiones conmutan entre sí. En lo que concierne a los operadores que corresponden a diferentes fermiones, dentro de los límites de la teoría no relativista es posible considerarlos formalmente o como operadores que conmutan, o como operadores que anticonmutan; en ambos supuestos la aplicación del método de segunda cuantificación conduce a los mismos resultados.

Sin embargo, con vistas a una ulterior aplicación a la teoría relativista, que admite las transformaciones de diferentes partículas entre sí, debemos considerar como anticonmutativos los operadores de creación y de destrucción de fermiones diferentes. Este hecho resulta evidente si se consideran como partículas «diferentes» dos estados «internos» distintos de una misma partícula compleja.

CAPÍTULO X

EL ÁTOMO

§ 66. Niveles atómicos de energía

En la aproximación no relativista, los estados estacionarios de un átomo se determinan mediante la ecuación de SCHRÖDINGER para un sistema de electrones que se mueven en el campo coulombiano del núcleo y que interactúan eléctricamente entre sí; en esta ecuación no intervienen en absoluto los operadores de spin de los electrones. Conforme sabemos, para un sistema de partículas en un campo exterior central se conserva el momento cinético orbital total, L , y también la paridad del estado. Por ello cada estado estacionario de un átomo se caracterizará por valores determinados del momento cinético L y por su paridad. Además, las funciones de onda de coordenadas de los estados estacionarios de un sistema de partículas idénticas poseen una determinada simetría respecto de las permutaciones. Vimos en el § 63 que, para un sistema de electrones, a cada tipo determinado de simetría de permutación (es decir, a un determinado esquema de Young) corresponde un valor determinado del spin total del sistema. Por lo tanto, cada estado estacionario del átomo se caracterizará también por el spin total S de los electrones.

Sin embargo, claro está, el recíproco no es cierto: dar L , S y la paridad no determina aún de manera unívoca la energía del estado.

Un nivel energético con valores dados de S y L es degenerado con relación a las distintas direcciones posibles de los vectores \mathbf{L} y \mathbf{S} . El orden de degeneración respecto de estas últimas es igual, a $2L+1$ y $2S+1$, respectivamente. El orden de degeneración del nivel con L y S dados es igual, por consiguiente, al producto $(2L+1)(2S+1)$.

Con todo, siempre existe, en realidad, una cierta interacción electromagnética relativista de los electrones, interacción que depende también de sus spins. Esta interacción conduce a que la energía del átomo dependa no sólo de los valores absolutos de los vectores del momento cinético orbital y del spin, sino también de su posición relativa. Rigurosamente hablando, si se tienen en cuenta los términos relativistas en el operador de Hamilton, éste ya no conmuta con los operadores \mathbf{L} y \mathbf{S} , es decir, el momento cinético orbital y el de spin no se conservan por separado.

Solamente se conserva el momento cinético total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. La conservación del momento cinético total es una ley exacta que resulta directamente de la isotropía del espacio con relación a un sistema aislado. Debido a ello, los niveles de energía deben caracterizarse por los valores J del momento cinético total.

Sin embargo, si los efectos relativistas son relativamente pequeños (como ocurre en muchos casos), es posible tenerlos en cuenta considerándolos como una perturbación. Bajo la acción de ésta, un nivel con valores dados de L y S y degeneración de orden $(2L+1)(2S+1)$ se «desdobra» en una serie de diferentes niveles (próximos entre sí) que difieren en los valores del momento cinético total J . Estos niveles vienen determinados (en primera aproximación) por la correspondiente ecuación secular (§ 39) y sus funciones de onda (en la aproximación de orden cero) son ciertas combinaciones lineales de las funciones de onda del nivel degenerado de partida con valores dados de L y S . Por consiguiente, en esta aproximación es posible considerar, al igual que antes, los valores absolutos del momento cinético orbital y del spin (pero no sus direcciones) como magnitudes que se conservan y caracterizar los niveles también por los valores L y S .

De esta manera, como resultado de los efectos relativistas, un nivel con valores dados L y S se descompone en una serie de niveles con diferentes valores J . Este desdoblamiento se llama *estructura fina* (o *desdoblamiento multiplete*) del nivel. Conforme sabemos, J toma todos los valores entre $L+S$ y $|L-S|$; por ello un nivel con valores dados L y S se desdobra en $2S+1$ (si $L > S$) o $2L+1$ (si $L < S$) niveles diferentes. Cada uno de estos niveles es degenerado respecto de las direcciones del vector \mathbf{J} ; el orden de esta degeneración es igual a $2J+1$. Es fácil comprobar que la suma de los números $2J+1$, con todos los valores posibles de J , es igual, como debe ser, a $(2L+1)(2S+1)$.

Los niveles atómicos de energía (o también, los *términos espectrales* de los átomos) se suelen designar por símbolos análogos a los que se utilizan para designar los estados de las partículas individuales con valores determinados del momento cinético (§ 32). Así, los estados con valores distintos del momento cinético orbital L se representan por letras mayúsculas del alfabeto latino de acuerdo con la siguiente correspondencia:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} L & = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & \dots \\ S & & P & D & F & G & H & I & K & L & M & N & \dots \end{array}$$

A la izquierda y en la parte superior de un símbolo, se indica el número $2S+1$, llamado *multiplicidad* del término (es necesario, sin embargo, no perder de vista que este número determina el número de componentes de la estructura fina del nivel tan sólo cuando $L \geq S$). A la derecha y en la parte inferior, se indica el valor del momento cinético total J . Así, los símbolos $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ representan niveles con $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$.

§ 67. Estados de los electrones en un átomo

Un átomo con más de un electrón es un sistema compuesto de electrones en interacción mútua que se mueven en el campo del núcleo. Para un sistema de esta naturaleza, rigurosamente hablando, es sólo posible considerar los estados del sistema como un todo. A pesar de ello, el hecho es que en un átomo es posible, con buena precisión, introducir el concepto de estados de cada uno de los electrones por separado en el sentido de estados estacionarios del movimiento de un electrón en un cierto campo central efectivo creado por el núcleo y todos los demás electrones. Para diferentes electrones en un átomo estos campos, en general, son diferentes, y deben determinarse todos a la vez, ya que cada uno de ellos depende de los estados de todos los demás electrones. Este campo se llama *campo autoconsistente* (véase § 69).

Dado que el campo autoconsistente es un campo central, cada estado de un electrón se caracteriza por un valor determinado de su momento cinético orbital l . Los estados de un electrón individual, para l dado, se numeran (en el orden de las energías crecientes) mediante el *número cuántico principal* n , que toma los valores $n = l+1, l+2, \dots$; esta manera de elegir el orden de numeración está de acuerdo con la adoptada para el átomo de hidrógeno. Hay que hacer notar, sin embargo, que el orden de crecimiento de los niveles de energía asociado con los diferentes valores de l , difiere, en general, en los átomos complejos del que encontramos en el átomo de hidrógeno. En este último las energías no dependen de l , de forma que los estados con valores mayores de n poseen siempre una energía mayor. En cambio, en los átomos complejos, un nivel, por ejemplo, con $n = 5, l = 0$ se encuentra por debajo del nivel con $n = 4, l = 2$ (para más detalles, véase el § 73).

Los estados de los electrones individuales con diferentes valores n y l se suelen designar mediante un símbolo formado por una cifra, que indica el valor del número cuántico principal, y una letra, que indica el valor de l ⁽¹⁾. Así, $4d$ representa el estado con $n = 4, l = 2$. Una descripción completa del estado de un átomo exige, junto con la indicación de los valores de L , S y J , la enumeración de los estados de todos los electrones. Así, el símbolo $1s\ 2p\ ^3P_0$ representa el estado de un átomo de helio en el que $L = 1, S = 1, J = 0$ y los dos electrones se encuentran en los estados $1s$ y $2p$. Si algunos electrones se encuentran en estados con iguales valores de l y n , se simplifica la notación indicando este hecho con un exponente; así $3p^2$ representa dos electrones en estados $3p$. Una distribución de los electrones en un átomo entre estados con diferentes valores l, n se llama *configuración electrónica*.

Para valores dados de n y l , el electrón puede poseer valores distintos de las proyecciones del momento cinético orbital (m) y de spin (σ) respecto del eje z . Para l

⁽¹⁾ También se emplea la terminología en la que de los electrones con números cuánticos principales $n = 1, 2, 3, \dots$ se dice que son electrones de las capas K, L, M, \dots , respectivamente (véase § 74).

dado, m toma $2l+1$ valores; el número σ , en cambio, queda limitado a los dos valores $\pm \frac{1}{2}$. Por lo tanto, se tienen en total $2(2l+1)$ estados diferentes con los mismos n , l ; estos estados se llaman *equivalentes*. En cada uno de ellos se puede encontrar, de acuerdo con el principio de PAULI, un solo electrón. Así, pues, en un átomo pueden tener a la vez iguales valores de n y l no más de $2(2l+1)$ electrones. Del conjunto de electrones que ocupan todos los estados con n , l dados se dice que constituye una *capa cerrada* (o completa) del tipo considerado.

La diferencia en energía de los niveles atómicos a los que corresponden valores L , S distintos, pero una misma configuración electrónica ⁽¹⁾, se debe a la interacción electrostática de los electrones. Dicha diferencia es, de ordinario, relativamente pequeña — varias veces menor que la distancia entre niveles correspondientes a configuraciones distintas. Acerca de la distribución relativa de niveles de una misma configuración, pero con valores L , S distintos, existe la siguiente regla establecida empíricamente (*regla de Hund*):

La mínima energía la posee el término con el máximo valor posible S para la configuración electrónica dada y el mayor valor de L (posible para este S) ⁽²⁾.

Veamos cómo se pueden hallar los términos atómicos posibles para una configuración electrónica dada. Si los electrones no son equivalentes, la determinación de los valores L , S posibles se efectúa directamente aplicando la regla de composición de momentos. Así, por ejemplo, para la configuración np , $n'p$ (con n , n' distintos) el momento cinético orbital L puede tomar los valores, 2, 1, 0, y el spin total S es $S = 0, 1$; combinándolos entre sí, obtenemos los términos 1S , 1P , 1D .

Pero si se trata de electrones equivalentes, nos encontramos con limitaciones impuestas por el principio de PAULI. Consideremos, por ejemplo, una configuración de tres electrones- p equivalentes. Cuando $l = 1$ (estado- p), la proyección m del momento cinético orbital puede tener los valores $m = 1, 0, -1$, de forma que son posibles seis estados con los siguientes pares de índices m , σ :

$$(a) 1, \frac{1}{2} \quad (b) 0, \frac{1}{2} \quad (c) -1, \frac{1}{2} \\ (a') 1, -\frac{1}{2} \quad (b') 0, -\frac{1}{2} \quad (c') -1, -\frac{1}{2}.$$

Los tres electrones se pueden distribuir en tres cualesquiera de estos estados, uno en cada uno. Obtenemos así los estados del átomo con los siguientes valores de las

(1) Prescindimos aquí de la estructura fina de cada nivel multiplete.

(2) La condición de que S sea máximo se puede justificar de la siguiente manera. Consideremos, por ejemplo, un sistema de dos electrones. En este caso, puede ser $S = 0$ ó $S = 1$, correspondiendo al spin 1 una función de onda de coordenadas antisimétrica $\phi(r_1, r_2)$. Para $r_1 = r_2$ esta función se anula idénticamente; con otras palabras, en el estado con $S = 1$ la probabilidad de encontrar ambos electrones cerca el uno del otro es pequeña. Esto conduce a una repulsión electrostática relativamente menor, y, por consiguiente, a una energía más baja. Análogamente, en un sistema de varios electrones, al spin máximo corresponde la función de onda de coordenadas «más antisimétrica».

proyecciones $M_L = \Sigma m$, $M_S = \Sigma \sigma$ de los momentos cinéticos orbital y de spin totales:

$$\begin{aligned}
 & (a+a'+b) 2, \frac{1}{2} \quad (a+a'+c) 1, \frac{1}{2} \quad (a+b+c) 0, \frac{3}{2} \\
 & (a+b+b') 1, \frac{1}{2} \quad (a+b+c') 0, \frac{1}{2} \\
 & (a+b'+c) 0, \frac{1}{2} \\
 & (a'+b+c) 0, \frac{1}{2}.
 \end{aligned}$$

(podemos dejar de escribir los estados con valores negativos M_L , M_S porque nada dan de nuevo). La existencia de un estado con $M_L = 2$, $M_S = \frac{1}{2}$ demuestra que debe tenerse un término 2D ; a este término deben corresponder todavía uno de los estados $(1, \frac{1}{2})$ y uno de los $(0, \frac{1}{2})$. Además, queda aún un estado con $(1, \frac{1}{2})$, de forma que debe tenerse un término 2P ; a éste corresponde también uno de los estados con $(0, \frac{1}{2})$. Finalmente, quedan todavía los estados $(0, \frac{3}{2})$ y $(0, \frac{1}{2})$, que corresponden a un término 4S . Así, pues, para la configuración de tres electrones p equivalentes son posibles tan sólo un término de cada uno de los tipos 2D , 2P , 4S .

TABLA 1

Términos posibles para las configuraciones de electrones equivalentes

p, p^5	2P	
p^2, p^4	1SD	3P
p^3	2PD	4S
d, d^9	2D	
d^2, d^8	1SDG	3PF
d^3, d^7	2PDFGH	4PF
d^4, d^6	1SDFGI	3PDFGH
d^5	2SPDFGHI	5D
	$_{3 \ 2 \ 2}$	4PDFG
		6S

En la tabla 1 se dan los términos posibles para diferentes configuraciones de electrones- p y electrones- d equivalentes. Los números debajo de los símbolos de los términos indican el número de términos del tipo en cuestión que se tienen para la configuración dada, si este número es mayor que la unidad. Para la configuración con el mayor número posible de electrones equivalentes (s^2 , p^6 , d^{10} , ...) el término es siempre un término 1S . Obsérvese la coincidencia del carácter de los términos que corresponden a dos configuraciones cada una de las cuales posee tantos electrones cuantos faltan a la otra para llenar una capa. Esto es un resultado evidente de que la falta de un electrón en una capa se puede considerar como un *hueco* cuyo estado

se determina por los mismos números cuánticos que caracterizan el estado del electrón que falta.

Al aplicar la regla de HUND a la determinación del término normal de un átomo cuando se conoce la configuración electrónica, hay que considerar únicamente la capa no completa, ya que los momentos cinéticos de los electrones que se encuentran en las capas cerradas se compensan entre sí. Por ejemplo, supongamos que fuera de las capas completas de un átomo se tienen cuatro electrones-*d*. El número cuántico magnético de un electrón-*d* puede tomar cinco valores: 0, ± 1 , ± 2 . Por ello, los cuatro electrones pueden tener la misma proyección del spin $\sigma = \frac{1}{2}$, de modo que el spin entero máximo posible es $S = 2$. Hay que atribuir luego a los electrones los diferentes valores del número *m* que dan el mayor $M_L = \Sigma m$; éstos son 2, 1, 0, -1 , de modo que $M_L = 2$. Esto significa que también es igual a 2 el mayor valor de *L* posible para $S = 2$ (término 5D).

PROBLEMA

Hallar las funciones de onda orbitales de los posibles estados de un sistema de tres electrones-*p* equivalentes.

Solución. En el estado 4S los spins σ de los tres electrones son iguales y, por consiguiente, los valores *m* son distintos. La función de onda viene dada por un determinante de la forma (61.2) formado por las funciones ψ_0 , ψ_1 , ψ_{-1} (el subíndice indica el valor de *m*).

Para el término 2D , consideremos el estado con el mayor valor posible $M_L = 2$. En estas condiciones, dos de las proyecciones *m* deben ser iguales a 1, y una, a 0. Supongamos que los electrones 2, 3 tengan $\sigma = +\frac{1}{2}$ y el electrón 1, $\sigma = -\frac{1}{2}$ (de acuerdo con el spin total $S = \frac{1}{2}$). La correspondiente función de onda orbital que cumple la condición exigida de simetría es

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1)[\psi_0(2)\psi_1(3) - \psi_0(3)\psi_1(2)],$$

(el número en el argumento de una función indica el número del electrón a que dicha función se refiere).

Para el término 2P , consideremos el estado con $M_L = 1$ y los mismos valores de las proyecciones del spin de los electrones que en el caso anterior. Este estado se puede construir con dos sistemas distintos de valores *m*, de modo que la función de onda orbital viene dada por la combinación lineal

$$\begin{aligned} \psi &= a\psi_{-111} + b\psi_{100}, \\ \psi_{-111} &= \psi_1(1)[\psi_{-1}(2)\psi_1(3) - \psi_{-1}(3)\psi_1(2)], \\ \psi_{100} &= \psi_0(1)[\psi_1(2)\psi_0(3) - \psi_1(3)\psi_0(2)]. \end{aligned}$$

Para determinar los coeficientes utilizaremos la relación

$$\hat{L}_+ \psi = (\hat{l}_+^{(1)} + \hat{l}_+^{(2)} + \hat{l}_+^{(3)}) \psi = 0,$$

a la que debe satisfacer la función de onda con $M_L = L$ (véase (27.8)). Mediante los elementos de matriz (27.12) encontramos que

$$\hat{l}_+\psi_1 = 0, \quad \hat{l}_+\psi_{-1} = \sqrt{2}\psi_0, \quad \hat{l}_+\psi_0 = \sqrt{2}\psi_1,$$

y, por lo tanto,

$$\hat{L}_+\psi = \sqrt{2}(a+b)\psi_{011} = 0.$$

De aquí se sigue $a+b = 0$; teniendo también en cuenta la condición de normalización, resulta $a = -b = \frac{1}{2}$.

Las funciones de onda de los estados con $M_L < L$ se obtienen a partir de las funciones que acabamos de hallar aplicándoles el operador

§ 68. Niveles de energía hidrogenoides

El único átomo para el que la ecuación de SCHRÖDINGER se puede resolver exactamente es el más simple de todos los átomos: el átomo de hidrógeno. Los niveles de energía del átomo de hidrógeno, y también de los iones He^+ , Li^{++} , ..., que contienen cada uno tan sólo un electrón, se determinan por la fórmula de BOHR (36.10):

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2(1+m/M)} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (68.1)$$

Ze es aquí la carga del núcleo, M su masa y m la masa del electrón. Obsérvese que la dependencia respecto de la masa del núcleo es muy débil.

La fórmula (68.1) no tiene en cuenta ningún efecto relativista. En esta aproximación, se presenta la degeneración adicional específica del átomo de hidrógeno (*degeneración accidental*) de la que ya se habló en el § 36: para un número cuántico principal n dado, la energía no depende del momento cinético orbital l .

En otros átomos existen estados que por sus propiedades recuerdan los estados del átomo de hidrógeno. Se trata de estados fuertemente excitados en los que uno de los electrones posee un gran número cuántico principal y se encuentra, por ello, prácticamente siempre a grandes distancias del núcleo. El movimiento de un electrón de este tipo se puede considerar, en una cierta aproximación, como el movimiento en el campo coulombiano del *átomo residual* con una carga efectiva igual a la unidad. Los niveles de energía que así se obtienen resultan ser, sin embargo, demasiado inexactos y hay que añadirles una corrección que tenga en cuenta la desviación del campo, a pequeñas distancias, respecto de un campo puramente coulombiano. Es fácil poner de manifiesto el carácter de esta corrección mediante las consideraciones que siguen.

Dado que los estados con números cuánticos grandes son cuasiclásicos, los

niveles de energía se pueden determinar en este caso mediante las reglas de cuantificación de BORH-SOMMERFELD (48.6). La desviación del campo respecto del coulombiano a distancias del núcleo que son pequeñas (comparadas con el «radio de la órbita»), se puede tener en cuenta formalmente modificando la condición de contorno impuesta a la función de onda para $r = 0$. Esto conduce a cambiar la constante γ en la condición de cuantificación del movimiento radial. Dado que, por lo demás, esta condición no se modifica, podemos concluir que para los niveles de energía se obtiene una expresión que difiere de la correspondiente al hidrógeno en el cambio del número cuántico radial, o , lo que es lo mismo, del número cuántico principal n , que pasa a ser $n + \Delta_l$, donde Δ_l es una constante (la llamada *corrección de Rydberg*):

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n+\Delta_l)^2}. \quad (68.2)$$

La corrección de Rydberg no depende de n (por su propia definición), pero es, naturalmente, función del número cuántico acimutal l del electrón excitado (que atribuimos a Δ en forma de subíndice), y también de los momentos cinéticos L y S del átomo en conjunto. Para L y S dados, Δ_l disminuye rápidamente cuando aumenta l . Cuanto mayor es l , tanto menos tiempo pasa el electrón cerca del núcleo, y por ello los niveles de energía deben acercarse tanto más a los del hidrógeno (¹).

§ 69. El campo autoconsistente

La ecuación de SCHRÖDINGER para los átomos que contienen más de un electrón no se puede resolver prácticamente de un modo directo, ni tan sólo por métodos numéricos. Debido a esto cobran valor los métodos aproximados para el cálculo de las energías y de las funciones de onda de los estados estacionarios de los átomos. El más importante de estos métodos es el llamado método del campo autoconsistente. La idea central de este método consiste en que se considera que cada electrón del átomo se mueve en un *campo autoconsistente* creado por el núcleo junto con todos los demás electrones.

Tomemos como ejemplo el átomo de helio limitándonos a aquellos términos del mismo en los que ambos electrones se encuentran en estados-s (con valores de n

(¹) Como ejemplo, damos los valores empíricos de la corrección de Rydberg para estados fuertemente excitados del átomo de helio. El spin total de éste puede tener los valores $S = 0, 1$, y el momento cinético orbital total L coincide, en los estados considerados, con el momento cinético l del electrón excitado (el segundo electrón se encuentra en un estado $1s$). Las correcciones de Rydberg son:

para $S = 0$: $\Delta_0 = -0.140$, $\Delta_1 = +0.012$, $\Delta_2 = -0.0022$;

para $S = 1$: $\Delta_0 = -0.296$, $\Delta_1 = -0.068$, $\Delta_2 = -0.0029$.

iguales o distintos); en estas condiciones, también los estados de todo el átomo serán estados-S. Sean $\psi_1(r_1)$ y $\psi_2(r_2)$ las funciones de onda de los electrones; en los estados s estas funciones dependen solamente de las distancias r_1, r_2 entre los electrones y el núcleo. La función de onda $\psi(r_1, r_2)$ del átomo como un todo se representa por el producto simetrizado

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \quad (69.1)$$

o antisimetrizado

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \quad (69.2)$$

de ambas funciones, según se trate de estados con spin total $S = 0$ o spin total $S = 1$ ⁽¹⁾. Consideraremos el segundo de estos casos; las funciones ψ_1 y ψ_2 se pueden suponer entonces ortogonales entre sí⁽²⁾.

Veamos cómo se puede determinar una función de la forma (69.2) que resulte ser la mejor aproximación de la función de onda real del átomo. Para ello es natural partir del principio variacional, considerando en él como funciones admisibles tan sólo funciones de la forma (69.2) (el método que se expone, fue propuesto por V. A. Fok, 1930).

Conforme sabemos, es posible obtener la ecuación de SCHRÖDINGER a partir del principio variacional

$$\iint \psi^* \hat{H} \psi dV_1 dV_2 = \min,$$

con la condición suplementaria

$$\iint |\psi|^2 dV_1 dV_2 = 1$$

(la integración se efectúa respecto de las coordenadas de los dos electrones del átomo de helio). La variación conduce a la ecuación

$$\iint \delta\psi^*(\hat{H} - E)\psi dV_1 dV_2 = 0, \quad (69.3)$$

de donde, se sigue, para una variación arbitraria de la función de onda ψ , la ecuación ordinaria de SCHRÖDINGER. En cambio, en el método del campo autoconsis-

⁽¹⁾ Los estados del átomo de helio con $S = 0$ se suelen llamar estados de *parahelio*, y los estados con $S = 1$, estados de *ortohelio*.

⁽²⁾ Las funciones de onda ψ_1, ψ_2, \dots de los distintos estados del electrón que se obtienen con el método del campo autoconsistente no son, en general, ortogonales dos a dos, ya que son soluciones no de una misma ecuación, sino de ecuaciones diferentes. Sin embargo, en (69.2) es posible substituir ψ_2 por

$$\psi_2' = \psi_2 + \text{const} \cdot \psi_1$$

sin modificar la función ψ del átomo en conjunto; eligiendo la constante de manera adecuada, se puede siempre conseguir que ψ_1 y ψ_2' sean ortogonales entre sí.

tente se substituye en (69.3) la expresión (69.2) para ψ y la variación se aplica a las funciones ψ_1 y ψ_2 por separado. Con otras palabras, se busca el extremo de la integral con relación a las funciones ψ de la forma (69.2); como resultado se obtiene, naturalmente, un valor propio de la energía que no es exacto, como tampoco lo es la función de onda, pero sí la mejor de todas las funciones que se pueden representar en dicha forma.

El hamiltoniano del átomo de helio se escribe ⁽¹⁾:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + 1/r_{12}, \quad \hat{H}_1 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - 2/r_1, \quad (69.4)$$

(r_{12} es la distancia entre los dos electrones). Substituyendo (69.2) en (69.3), efectuando la variación e igualando a cero los coeficientes de $\delta\psi_1$ y $\delta\psi_2$ en el integrando, obtenemos fácilmente las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} [\frac{1}{2}\Delta + 2/r + E - H_{22} - G_{22}(r)]\psi_1(r) + [H_{12} + G_{12}(r)]\psi_2(r) &= 0, \\ [\frac{1}{2}\Delta + 2/r + E - H_{11} - G_{11}(r)]\psi_2(r) + [H_{12} + G_{12}(r)]\psi_1(r) &= 0, \end{aligned} \quad (69.5)$$

donde

$$\begin{aligned} G_{ab}(r_1) &= \int \psi_a(r_2)\psi_b(r_2) dV_2/r_{12}, \\ H_{ab} &= \int \psi_a[-\frac{1}{2}\Delta - 2/r]\psi_b dV \quad (a, b = 1, 2). \end{aligned} \quad (69.6)$$

Éstas son precisamente las ecuaciones finales a que conduce el método del campo autoconsistente; su solución es sólo posible, claro está, en forma numérica ⁽²⁾.

De manera análoga deben deducirse las ecuaciones en casos más complicados. La función de onda del átomo que hay que substituir en la integral del principio variacional se construye como combinación lineal de productos de funciones de onda de los electrones individuales. Esta combinación debe elegirse tal que, en primer lugar, su simetría de permutación corresponda al spin total S del estado considerado del átomo y, en segundo lugar, ha de corresponder al valor dado de su momento cinético orbital total L .

Al utilizar en el principio variacional una función de onda que posea la simetría de permutación debida, tenemos con ello en cuenta la interacción de intercambio de los electrones en el átomo. Se obtienen ecuaciones más sencillas (pero que conducen

⁽¹⁾ En este párrafo y en los problemas que en él se proponen utilizamos unidades atómicas (véase la nota en la pág. 136).

⁽²⁾ La comparación de los niveles de energía de los átomos ligeros calculados siguiendo el método del campo autoconsistente con los datos espectroscópicos permite estimar la precisión del método en un 5 %, aproximadamente.

a resultados menos precisos) si se prescinde de la interacción de intercambio, como también de la dependencia de la energía del átomo con relación a L para una configuración electrónica dada (D. R. HARTREE, 1928). Tomando de nuevo como ejemplo el átomo de helio, podemos entonces escribir directamente las ecuaciones para las funciones de onda de los electrones como ecuaciones ordinarias de SCHRÖDINGER

$$[\frac{1}{2}\Delta_a + E_a - V_a(r_a)]\psi_a(r_a) = 0 \quad (a = 1, 2), \quad (69.7)$$

en las que V_a es la energía potencial de un electrón que se mueve en el campo del núcleo y en el campo de la carga distribuida del segundo electrón:

$$V_1(r_1) = -2/r_1 + \int (1/r_{12})\psi_2^2(r_2) dV_2, \quad (69.8)$$

(y análogamente para V_2). Para hallar la energía E del átomo, hay que observar que en la suma $E_1 + E_2$ se cuenta dos veces la interacción electrostática de los dos electrones entre sí, ya que dicha interacción interviene en la energía potencial tanto del primer electrón, $V_1(r_1)$, como del segundo, $V_2(r_2)$. Por ello E resulta de la suma $E_1 + E_2$ restando una vez el valor medio de dicha interacción, es decir,

$$E = E_1 + E_2 - \iint (1/r_{12})\psi_1^2(r_1)\psi_2^2(r_2) dV_1 dV_2. \quad (69.9)$$

Para mejorar los resultados obtenidos mediante este método simplificado, la interacción de intercambio y la dependencia de la energía respecto de L se pueden tener luego en cuenta considerándolas como una perturbación.

PROBLEMAS

- Determinar aproximadamente la energía del nivel fundamental del átomo de helio y de los iones helioides (un núcleo de carga Z y dos electrones), considerando la interacción entre electrones como una perturbación.

Solución. En el estado fundamental del ion, ambos electrones se encuentran en estados-s. El valor no perturbado de la energía es igual al doble (dos electrones) de la energía del nivel fundamental de un ion hidrogenoide:

$$E^{(0)} = 2(-\frac{1}{2}Z^2) = -Z^2.$$

La corrección de primer orden viene dada por el valor medio de la energía de interacción de los electrones relativa a un estado con función de onda

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (1)$$

(producto de dos funciones hidrogenoides con $l = 0$). La manera más fácil de calcular la integral

$$E^{(1)} = \iint \frac{1}{r_{12}} \psi^2 dV_1 dV_2$$

es considerarla en la forma

$$E^{(1)} = 2 \int_0^{\infty} dV_2 \cdot \rho_2 \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \rho_1 dV_1, \quad dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1,$$

$$dV_2 = 4\pi r_2^2 dr_2,$$

(que es la energía de la distribución de cargas $\rho_2 = |\psi_2|^2$ en el campo central de la distribución $\rho_1 = |\psi_1|^2$; el integrando de la integral respecto de V_2 es la energía de la carga $\rho_2(r_2)$ en el campo de la esfera $r_1 < r_2$; el factor 2 ante la integral tiene en cuenta la contribución de las configuraciones en las que $r_1 > r_2$). Obtenemos así $E^{(1)} = 5Z/8$ y, finalmente,

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z.$$

Para el átomo de helio ($Z = 2$) esta fórmula da $-E = 11/4 = 2,75$ (el valor real de la energía del estado fundamental de este átomo es, en cambio, $-E = 2,90$ u.a. = 78,9 eV).

2. Resolver el mismo problema aplicando el principio variacional y aproximando la función de onda mediante un producto de dos funciones hidrogenoideas con una cierta carga efectiva del núcleo.

Solución. Calculemos la integral

$$\iint \psi \hat{H} \psi dV_1 dV_2, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

con la función ψ dada por la expresión (1) del problema anterior, y escribiendo en ella Z_{ef} en vez de Z . La integral de ψ^2/r_{12} se calcula como en el problema 1; la integral de $\psi \Delta_1 \psi$ se puede reducir a la integral ψ^2/r_1 , observando que, en virtud de la ecuación de Schrödinger,

$$(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z_{ef}}{r_1})\psi_1 = -\frac{1}{2}Z_{ef}^2\psi_1.$$

El resultado que se obtiene es:

$$\iint \psi \hat{H} \psi dV_1 dV_2 = Z_{ef}^2 - 2ZZ_{ef} + \frac{5}{8}Z_{ef}.$$

Esta expresión, como función de Z_{ef} , presenta un mínimo para $Z_{ef} = Z - \frac{5}{16}$. El correspondiente valor de la energía es:

$$E = -(Z - \frac{5}{16})^2.$$

Para el átomo de helio esta igualdad da $-E = 2,85$.

Hay que hacer notar que la función de onda (1) con el valor hallado para Z_{ef} es efectivamente la mejor, no sólo de todas las funciones de la forma (1), sino también de todas las funciones que dependen solamente de la suma $r_1 + r_2$.

§ 70. Ecuación de Thomas-Fermi

Los cálculos numéricos de la distribución de carga y del campo en un átomo siguiendo el método del campo autoconsistente son extraordinariamente engorrosos, en particular para átomos complejos. Pero precisamente para estos átomos existe otro método aproximado cuyo valor consiste justamente en su simplicidad; verdad es que conduce a resultados mucho menos buenos que el método del campo autoconsistente.

En la base de este método (E. FERMI y L. THOMAS, 1927) se encuentra el hecho de que en los átomos complejos, con un gran número de electrones, la mayoría de ellos poseen números cuánticos principales relativamente altos. En estas condiciones, es aplicable la aproximación cuasiclásica. Podemos por ello aplicar a los estados de los electrones individuales del átomo el concepto de «celdas en el espacio de las fases» (§ 48).

El volumen del espacio de las fases que corresponde a los electrones cuyo impulso es menor que p y que se encuentran en el elemento de volumen dV del espacio físico, es igual a $\frac{4}{3}\pi p^3 dV$. A este volumen corresponden $\frac{4\pi p^3 dV}{3(2\pi)^3}$ «celdas»⁽¹⁾, es decir, éste es el número de estados posibles, en los que se pueden encontrar simultáneamente no más de

$$2 \frac{4\pi p^3}{3(2\pi)^3} dV = \frac{p^3}{3\pi^2} dV$$

electrones (dos electrones en cada «celda», con spins opuestos). En el estado normal del átomo, los electrones que se encuentran en cada elemento de volumen dV , deben llenar (en el espacio de las fases) las celdas que corresponden a un impulso desde cero hasta un cierto valor máximo p_0 . La energía cinética de los electrones tendrá entonces, en cada punto, el menor valor posible. Si el número de electrones en el volumen dV se escribe en la forma $n dV$ (donde n es la densidad de número de electrones), podemos afirmar que el valor máximo p_0 del impulso de los electrones en cada punto está ligado con n por la relación

$$p_0^3/3\pi^2 = n.$$

El valor máximo de la energía cinética de los electrones en un punto en el que la densidad electrónica es n será, por consiguiente:

$$\frac{1}{2}p_0^2 = \frac{1}{2}(3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (70.1)$$

⁽¹⁾ En este párrafo utilizamos unidades atómicas.

Sea ahora $\phi(r)$ el potencial electrostático, que tomamos igual a cero en el infinito. La energía total del electrón es $p^2/2 - \phi$. La energía total de cada electrón debe ser negativa, evidentemente; de no serlo, el electrón escaparía al infinito. Designemos el valor máximo de la energía total del electrón en cada punto por $-\phi_0$, donde ϕ_0 es una constante positiva (si esta cantidad no fuera constante, los electrones pasarían de los puntos con valor menor de ϕ_0 a puntos con valor mayor de ϕ_0). Así, pues, podemos escribir:

$$\frac{1}{2}p_0^2 = \phi - \phi_0. \quad (70.2)$$

Igualando las expresiones (70.1) y (70.2), obtenemos

$$n = [2(\phi - \phi_0)]^{3/2}/3\pi^2, \quad (70.3)$$

— relación que liga la densidad electrónica y el potencial en cada punto del átomo.

Para $\phi = \phi_0$ la densidad n se anula; es evidente que n debe ser igual a cero también en todo dominio en el que $\phi < \phi_0$, dominio en que la relación (70.2) conduciría a una energía cinética máxima negativa. De esta manera la ecuación $\phi = \phi_0$ determina el límite del átomo. Pero fuera de una distribución central de cargas cuya carga total es igual a cero no existe campo. Por ello en la frontera de un átomo neutro debe ser $\phi = 0$. De aquí se sigue que, para un átomo neutro, la constante ϕ_0 debe tomarse igual a cero. En cambio, para un ion la constante ϕ_0 no es nula.

Consideraremos a continuación un átomo neutro y, de acuerdo con ello, haremos $\phi_0 = 0$. Según la ecuación electrostática de Poisson, tenemos $\Delta\phi = 4\pi n$; substituyendo aquí (70.3), obtenemos la *ecuación fundamental de Thomas-Fermi*:

$$\Delta\phi = (8\sqrt{2/3\pi})\phi^{3/2}. \quad (70.4)$$

La distribución del campo en el estado normal de un átomo se determina como solución, con simetría esférica, de esta ecuación que satisface las siguientes condiciones de contorno: para $r \rightarrow 0$ el campo debe reducirse al campo coulombiano del núcleo, es decir, ha de tenerse $\phi r \rightarrow Z$; para $r \rightarrow \infty$, debe ser $\lim \phi r = 0$. Introduciendo en vez de la variable r una nueva variable x definida por

$$r = xbZ^{-1/3}, \quad b = \frac{1}{2}(\frac{3}{4}\pi)^{2/3} = 0,885, \quad (70.5)$$

y en vez de ϕ una nueva función incógnita χ :⁽¹⁾

$$\phi(r) = \frac{Z}{r}\chi\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) = \frac{Z^{4/3}}{b}\frac{\chi(x)}{x}, \quad (70.6)$$

obtenemos la ecuación

$$x^{1/2} d^2\chi/dx^2 = \chi^{3/2}, \quad (70.7)$$

⁽¹⁾ En unidades ordinarias:

$$\phi(r) = (Ze/r)\chi(rZ^{1/3}me^3/0,885\hbar^2).$$

con las condiciones de contorno $\chi = 1$ para $x = 0$ y $\chi = 0$ para $x = \infty$. Esta ecuación no contiene ya ningún parámetro y determina así una función universal $\chi(x)$. En la tabla 2 se dan los valores de esta función obtenidos por integración numérica de la ecuación (70.7). La función $\chi(x)$ disminuye con monotonía, anulándose únicamente en el infinito (1).

TABLA 2
Valores de la función $\chi(x)$

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	1,4	0,333	6	0,0594
0,02	0,972	1,6	0,298	7	0,0461
0,04	0,947	1,8	0,268	8	0,0366
0,06	0,924	2,0	0,243	9	0,0296
0,08	0,902	2,2	0,221	10	0,0243
0,10	0,882	2,4	0,202	11	0,0202
0,2	0,793	2,6	0,185	12	0,0171
0,3	0,721	2,8	0,170	13	0,0145
0,4	0,660	3,0	0,157	14	0,0125
0,5	0,607	3,2	0,145	15	0,0108
0,6	0,561	3,4	0,134	20	0,0058
0,7	0,521	3,6	0,125	25	0,0035
0,8	0,485	3,8	0,116	30	0,0023
0,9	0,453	4,0	0,108	40	0,0011
1,0	0,424	4,5	0,0919	50	0,00063
1,2	0,374	5,0	0,0788	60	0,00039

mente en el infinito (1). Con otras palabras, en el modelo de Thomas-Fermi el átomo carece de fronteras y se extiende formalmente hasta el infinito. El valor de la derivada $\chi'(x)$ para $x = 0$ es $\chi'(0) = -1,59$. Por ello, cuando $x \rightarrow 0$ la función $\chi(x)$ tiene la forma $\chi \approx 1 - 1,59x$ y, de acuerdo con esto, el potencial $\phi(r)$ es:

$$\phi(r) \approx Z/r - 1,80Z^{4/3}/\hbar^2 \quad (70.8)$$

El primer término es el potencial del campo del núcleo, el segundo ($-1,80me^3Z^{4/3}/\hbar^2$ en unidades ordinarias) es el potencial creado por los electrones en el origen de coordenadas. Substituyendo (70.6) en (70.3), encontramos para la densidad electrónica una expresión de la forma

$$n = Z^2f(rZ^{1/3}/b), f(x) = (32/9\pi^3)(\chi/x)^{3/2}. \quad (70.9)$$

(1) La ecuación (70.7) tiene la solución exacta $\chi(x) = 144x^{-3}$, que se anula en el infinito, pero que no satisface la condición de contorno en $x = 0$. Cabría utilizarla como expresión asintótica de la función $\chi(x)$ para grandes valores de x . Sin embargo, esta expresión da valores más o menos correctos tan sólo para valores muy grandes de x , mientras que precisamente a grandes distancias la ecuación de Thomas-Fermi es del todo inaplicable (véase más adelante).

Vemos así que en el modelo de Thomas-Fermi la distribución de la densidad de carga presenta la misma forma en los diferentes átomos, representando el papel de parámetro de longitud característico la cantidad $Z^{-1/3}$ (en unidades ordinarias: $\hbar^2/me^2Z^{1/3}$, es decir, el cociente del radio de Bohr por $Z^{1/3}$). En particular, si se miden las distancias en unidades atómicas, las distancias a las que la densidad electrónica es máxima será la misma para todos los Z . Podemos afirmar, por lo tanto, que la mayor parte de los electrones en un átomo de número atómico Z se encuentran a distancias del núcleo que son del orden de $Z^{-1/3}$. El cálculo numérico prueba que la mitad de la carga electrónica total de un átomo se encuentra dentro de una esfera de radio $1,33Z^{-1/3}$.

Razonamientos análogos demuestran que la velocidad media de los electrones en un átomo (considerada, en orden de magnitud, como igual a la raíz cuadrada de la energía) es del orden de $Z^{2/3}$.

La ecuación de Thomas-Fermi deja de ser aplicable tanto a distancias del núcleo demasiado pequeñas, como a distancias demasiado grandes. Su dominio de aplicación, para valores pequeños de r , queda limitado por la desigualdad (49.12); a distancias menores en el campo coulombiano del núcleo, la aproximación cuasiclásica deja de ser aplicable. Haciendo en (49.12) $z = Z$, encontramos como límite inferior de dichas distancias el valor $1/Z$. La aproximación cuasiclásica deja también de ser aplicable, en núcleos complejos, para grandes valores de r . En efecto, es fácil ver que para $r \sim$ la longitud de onda de de Broglie del electrón pasa a ser del orden de esta misma distancia, de modo que se viola por completo la condición necesaria para el carácter cuasiclásico. Cabe comprobar que así es estimando el valor de los diferentes términos en las ecuaciones (70.2) y (70.4); por lo demás, el resultado era de prever, evidentemente, sin cálculo alguno, ya que la ecuación (70.4) no contiene Z . De esta manera, la aplicabilidad de la ecuación de Thomas-Fermi viene limitada a un intervalo de distancias grandes respecto de $1/Z$ y pequeñas con relación a 1. Sin embargo, en los átomos complejos la mayor parte de los electrones se encuentran en este intervalo.

Esta última circunstancia significa que la «frontera exterior» del átomo en el modelo de Thomas-Fermi se encuentra en $r \sim 1$, es decir, las dimensiones de los átomos no dependen de Z . Junto con ellas resulta ser también independiente de Z la energía de los electrones exteriores, es decir, el potencial de ionización del átomo ⁽¹⁾.

Siguiendo el método de Thomas-Fermi se puede calcular la energía total de ionización E , es decir, la energía necesaria para separar todos los electrones del

⁽¹⁾ Este modelo no refleja, naturalmente, la dependencia periódica de las dimensiones de los átomos y de sus potenciales de ionización respecto de Z , propiedades que se manifiestan en el sistema periódico de los elementos. Además, los datos empíricos revelan también la existencia de un aumento sistemático, no despreciable, de las dimensiones del átomo y una disminución de los potenciales de ionización a medida que aumenta Z .

átomo neutro. Para ello es necesario calcular la energía electrostática de la distribución de Thomas-Fermi que corresponde a las cargas en el átomo; la energía total que se busca será igual a la mitad de esta energía electrostática, ya que en un sistema de partículas que interactúan entre sí según la ley de Coulomb, la energía cinética media es igual (de acuerdo con el teorema del virial) a la mitad de la energía potencial media cambiada de signo. La dependencia de E respecto de Z se puede determinar de antemano a partir de sencillas consideraciones: la energía electrostática de Z electrones en el campo de un núcleo de carga Z y que se encuentran a una distancia media $Z^{-1/3}$ del mismo, es proporcional a $Z \cdot Z/Z^{-1/3} = Z^{7/3}$. El cálculo numérico conduce al resultado: $E = 20,8Z^{7/3}$ eV. La dependencia con relación a Z concuerda bien con los datos experimentales; en cambio, el valor empírico del coeficiente se aproxima a 16.

Hemos señalado ya que los valores no nulos y positivos de la constante ϕ_0 corresponden a átomos ionizados. Si se define la función χ por la relación $\phi - \phi_0 = Z\chi/r$, obtenemos para χ la anterior ecuación (70.7). Sin embargo, nos deben interesar ahora no las soluciones que se anulan en el infinito, como ocurre para el átomo neutro, sino las que se anulan para valores finitos $x = x_0$; tales soluciones existen para cualquier x_0 . En el punto $x = x_0$, la densidad de carga se anula a la vez que χ , pero el potencial se conserva finito. El valor x_0 depende del grado de ionización de la siguiente manera. Según el teorema de Gauss, la carga total dentro de una esfera de radio r es igual a

$$-r^2 \frac{d\phi}{dr} = [Z\chi(x) - x\chi'(x)].$$

(La carga total del ion, z , se obtiene si se hace aquí $x = x_0$; dado que $\chi(x_0) = 0$, se tendrá

$$z = -Zx_0\chi'(x_0). \quad (70.10)$$

En la fig. 23 la línea continua de trazo grueso representa la curva $\chi = \chi(x)$ para el átomo neutro y debajo de ella se han trazado dos curvas para iones con diferentes grados de ionización. La razón z/Z viene representada gráficamente por la longitud del segmento que determina sobre el eje de ordenadas la tangente a la curva en el punto $x = x_0$.

La ecuación (70.7) tiene también soluciones que no se anulan en ningún punto; estas soluciones divergen en el infinito. Es posible considerarlas como soluciones correspondientes a valores negativos de la constante ϕ_0 . En la misma fig. 23 se han representado dos de tales curvas $\chi = \chi(x)$; todas pasan por encima de la curva que corresponde al átomo neutro. En el punto $x = x_1$, para el que

$$\chi(x_1) - x_1\chi'(x_1) = 0, \quad (70.11)$$

la carga total, contenida dentro de la esfera $x < x_1$, se anula (gráficamente, este punto

coincide, claro está, con el punto en el que la tangente a la curva pasa por el origen de coordenadas). Interrumpiendo la curva en este punto, podemos decir que dicha curva determina $\chi(x)$ para un átomo neutro en cuya frontera la densidad de carga se conserva diferente de cero. Físicamente esta situación corresponde a un átomo como si dijéramos «comprimido», «encerrado» en un cierto volumen finito dado⁽¹⁾.

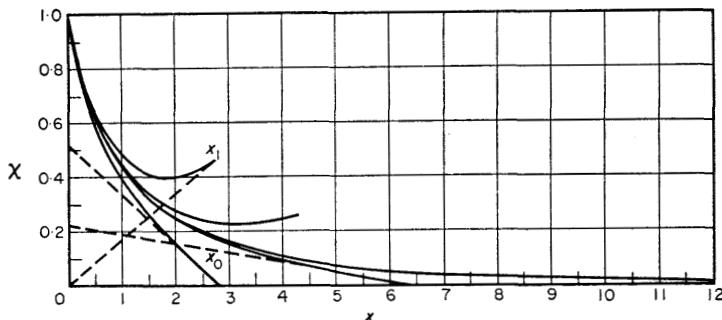


FIG. 23

La ecuación de Thomas-Fermi no tiene en cuenta la interacción de intercambio entre los electrones. Los efectos ligados a ella son del orden siguiente de magnitud respecto de $Z^{-2/3}$. Por consiguiente, tener en cuenta la interacción de intercambio en el método de Thomas-Fermi exige tener a la vez en cuenta todos los efectos de este orden⁽²⁾.

PROBLEMA

Hallar la relación entre la energía de interacción electrostática de los electrones entre sí y la energía de su interacción con el núcleo en un átomo neutro, según el modelo de Thomas-Fermi.

Solución. El potencial ϕ_e del campo creado por los electrones se obtiene restando del potencial total ϕ el potencial del núcleo Z/r . Por ello la energía de interacción entre electrones es

$$\begin{aligned} U_{ee} &= -\frac{1}{2} \int \phi_e n dV \\ &= \frac{1}{2} Z \int \frac{n}{r} dV - \frac{1}{2} \int \phi n dV \\ &= \frac{1}{2} Z \int \frac{n}{r} dV - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{4} \int n^{5/3} dV \end{aligned}$$

(¹) Esta interpretación puede ser útil en el estudio de la ecuación de estado de la materia sometida a elevados niveles de compresión.

(²) Esto han hecho A. S. KOMPANIEITS y E. S. PAVLOVSKI. (ZhETF, 31, 427, 1956) y D. A. KIRZHNITS (ZhETF, 32, 115, 1957).

(hemos expresado ϕ en función de n de acuerdo con (70.3)). Por otra parte, la energía de interacción de los electrones con el núcleo U_{en} y su energía cinética T son iguales a:

$$U_{en} = -Z \int \frac{n}{r} dV,$$

$$T = 2 \int_0^{p_0} \int \frac{1}{2} p^2 \cdot 4\pi p^2 dp dV$$

$$= 3 \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int n^{5/3} dV.$$

Comparando estas expresiones con la igualdad anterior, obtenemos la relación

$$U_{ee} = -\frac{1}{2} U_{en} - \frac{5}{6} T.$$

Al mismo tiempo, según el teorema del virial ⁽¹⁾, para un sistema de cargas que interactúan de acuerdo con la ley de Coulomb tenemos $2T = -U = -U_{en} - U_{ee}$.

Encontramos así finalmente:

$$U_{ee} = -\frac{1}{7} U_{en}.$$

§ 71. Funciones de onda de los electrones exteriores cerca del núcleo

Hemos visto (basándonos en el modelo de Thomas-Fermi) que en los átomos complejos (grandes valores de Z) los electrones exteriores se encuentran esencialmente a distancias $r \sim 1$ del núcleo ⁽²⁾. Sin embargo, toda una serie de propiedades atómicas dependen fundamentalmente de la densidad electrónica cerca del núcleo (encontraremos tales propiedades en los §§ 72 y 120). Para determinar el orden de magnitud de esta densidad, veamos cómo varía la función de onda de un electrón en el átomo, $\psi(r)$, al variar r desde grandes distancias ($r \sim 1$) a distancias pequeñas.

En la región $r \sim 1$ el campo del núcleo está apantallado por los restantes electrones, de forma que la energía potencial $U(r) \sim 1/r \sim 1$. La energía del nivel del electrón en este campo es $E \sim 1$. En cambio, a distancias que son del orden de magnitud del radio de Bohr en el campo de una carga Z , es $r \sim 1/Z$, y el campo del núcleo puede considerarse que no está apantallado: $U = -Z/r$. En la región de transición, $1/Z \ll r \ll 1$, la energía potencial $|U|$ es ya grande comparada con la energía del electrón E y se cumple la condición

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{1}{p} \right) \sim \frac{d}{dr} \frac{1}{\sqrt{|U|}} \ll 1$$

⁽¹⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, § 10.

⁽²⁾ En este párrafo utilizamos unidades atómicas.

(p es el impulso), de modo que el movimiento de aquél es cuasiclásico. La función de onda cuasiclásica con simetría esférica es tal que

$$|\psi(r)| \sim \frac{1}{r\sqrt{p}} \sim \frac{1}{r|U|^{1/4}} \quad \text{para } \frac{1}{Z} \ll r \ll 1, \quad (71.1)$$

y el orden de magnitud del coeficiente en ella (~ 1) viene determinado por la condición $\psi \sim 1$ de «empalme» con la función de onda para $r \sim 1$.

Aplicando la expresión (71.1) en orden de magnitud para $r \sim 1/Z$ (substituyendo en ella $U = -Z/r$), obtenemos el valor buscado de la función de onda cerca del núcleo ⁽¹⁾:

$$\psi(1/Z) \sim \sqrt{Z}. \quad (71.2)$$

De acuerdo con las propiedades generales de las funciones de onda en un campo central (§ 32), si sigue disminuyendo la distancia, o $\psi(r)$ se conserva constante en orden de magnitud (para un electrón- s), o empieza a decrecer (para $l \neq 0$).

La probabilidad de encontrar el electrón en la región $r \lesssim 1/Z$ es:

$$w \sim |\psi|^2 r^3 \sim 1/Z^2. \quad (71.3)$$

Las fórmulas (71.2-3) determinan, claro está, solamente la marcha sistemática de la variación de las diferentes cantidades al aumentar Z , sin tener en cuenta las variaciones no sistemáticas que se presentan al pasar de un elemento al siguiente.

§ 72. Estructura fina de los niveles atómicos

El estudio detenido de las interacciones relativistas se realizará más adelante, en el tomo IV de este curso. Pero algunas propiedades de dichas interacciones las indicaremos ya aquí.

Los términos relativistas en el hamiltoniano de un átomo se distribuyen en dos categorías: unos son lineales respecto de los operadores de spin de los electrones, los otros dependen cuadráticamente de dichos operadores. Los primeros corresponden a algo así como una interacción del movimiento orbital de los electrones con sus spins; es la llamada *interacción spin-órbita*. Los segundos, en cambio, corresponden a la interacción entre los spins de los electrones (*interacción spin-spin*). Ambas formas de interacción son del mismo orden (de segundo) respecto de v/c — de la razón de la velocidad de los electrones a la velocidad de la luz. De hecho, sin embargo, en los átomos pesados la interacción spin-órbita es considerablemente mayor que la

⁽¹⁾ Para determinar el coeficiente en esta fórmula (cuando se conoce la función de onda en la región $r \sim 1$) sería necesario utilizar la expresión (36.25) en la región $r \lesssim 1/Z$.

interacción spin-spin. Ello está ligado con el hecho de que la interacción spin-órbita crece rápidamente al aumentar el número atómico, mientras que la interacción spin-spin no depende en esencia de Z (véase más adelante).

El operador de interacción spin-órbita tiene la forma:

$$\hat{V}_{sl} = \sum_a \hat{\mathbf{A}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_a \quad (72.1)$$

(la suma se extiende a todos los electrones del átomo), donde $\hat{\mathbf{s}}_a$ son los operadores de spin de los electrones y $\hat{\mathbf{A}}_a$ ciertos operadores «orbitales», es decir, operadores que se aplican a funciones de las coordenadas. En la aproximación del campo autoconsistente, los operadores $\hat{\mathbf{A}}_a$ resultan ser proporcionales a los operadores $\hat{\mathbf{l}}_a$ del momento cinético orbital de los electrones, y entonces se puede escribir \hat{V}_{sl} en la forma

$$\hat{V}_{sl} = \sum_a \alpha_a \hat{\mathbf{l}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_a. \quad (72.2)$$

Los coeficientes de la suma se expresan en función de la energía potencial $U(r) < 0$ del electrón en el campo autoconsistente de la siguiente manera:

$$\alpha_a = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2r_a} \frac{dU(r_a)}{dr_a}. \quad (72.3)$$

Dado que $|U(r)|$ decrece al alejarnos del núcleo, todas las $\alpha_a > 0$.

Considerando la interacción (72.1) como una perturbación, para calcular la energía hay que promediar (72.1) respecto de un estado no perturbado. La contribución principal a la misma procede de la región de distancias próximas al núcleo —distancias que son del orden de magnitud del radio de Bohr ($\sim \hbar^2/Zme^2$) para un núcleo de carga Ze . En esta región, el campo del núcleo prácticamente no está apantallado y la energía potencial es

$$U(r) \sim Ze^2/r \sim Z^2me^4/\hbar^2,$$

de modo que

$$\begin{aligned} \alpha &\sim \hbar^2 U / m^2 c^2 r^2 \\ &\sim Z^4 (e^2/\hbar c)^2 m e^4 / \hbar^2. \end{aligned}$$

El valor medio $\bar{\alpha}$ se obtiene de aquí multiplicando por la probabilidad w de encontrar el electrón cerca del núcleo. Según (71.3), es $w \sim Z^{-2}$, de modo que para la energía de la interacción spin-órbita del electrón obtenemos finalmente

$$\bar{\alpha} \sim \left(\frac{Ze^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{me^4}{\hbar^2},$$

es decir, dicha energía difiere de la energía fundamental del electrón exterior en el átomo ($\sim me^4/\hbar^2$) sólo en el factor $(Ze^2/\hbar c)^2$. Este factor crece rápidamente al aumentar el número atómico y en los átomos pesados alcanza valores que son del orden de magnitud de la unidad.

El promedio del operador (72.1) se realiza de hecho en dos etapas. Ante todo, se promedia respecto de los estados electrónicos con valores absolutos dados L y S de los momentos cinéticos totales orbital y de spin, pero no respecto de sus direcciones. Después de este promedio, \hat{V}_{sl} sigue siendo todavía, claro está, un operador, que representaremos por \hat{V}_{SL} ⁽¹⁾. Por razones de simetría, es evidente que los valores medios \hat{s}_a deben estar *dirigidos* según $\hat{\mathbf{S}}$ — el único vector de spin que caracteriza el átomo en conjunto (hay que recordar que, en la aproximación de orden cero, las funciones de onda se descomponen en productos de una función de spin por una función de coordenadas). Análogamente, los valores medios $\hat{\mathbf{l}}_a$ deben estar dirigidos según $\hat{\mathbf{L}}$. Así, pues, el operador \hat{V}_{SL} tiene la forma:

$$\hat{V}_{SL} = A \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \quad (72.4)$$

donde A es una constante característica del término dado (no desdoblado), es decir, una constante que depende de S y L , pero no del momento cinético total J del átomo.

Para calcular la energía de desdoblamiento de un nivel degenerado (con S y L dados) hay que resolver la ecuación secular formada por los elementos de matriz del operador (72.4). En el presente caso, sin embargo, conocemos ya las funciones correctas de la aproximación de orden cero, respecto de las cuales la matriz V_{SL} es diagonal. Éstas son las funciones de onda de los estados con valores dados del momento cinético total J . Promediar con relación a un tal estado significa substituir el operador $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ por sus valores propios, que, de acuerdo con la fórmula general (31.2), son iguales a:

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

Dado que para todas las componentes del multiplete los valores S y L son los mismos, y que nos interesa solamente su posición relativa, se puede escribir la energía de desdoblamiento en la forma:

$$\frac{1}{2}AJ(J+1). \quad (72.5)$$

Los intervalos entre dos componentes consecutivas (caracterizadas por los números J y $J-1$) son iguales, por consiguiente, a

$$\Delta E_{J,J-1} = AJ. \quad (72.6)$$

Esta fórmula expresa la llamada *regla de los intervalos de Landé* (1923).

⁽¹⁾ Dicho promedio significa, en esencia, formar las matrices de elementos $(nM'_LM'_S|V_{sl}|nM_L M_S)$ con todos los valores posibles M_L , M'_L y M_S , M'_S y diagonales respecto de los demás números cuánticos (cuyo conjunto designamos por n).

La constante A puede ser tanto positiva como negativa. Cuando $A > 0$, la más baja de las componentes del nivel multiplete es el nivel con el menor valor posible de J , es decir, $J = |L - S|$; tales multipletes se califican de *normales*. Si, en cambio, $A < 0$, el nivel más bajo corresponde a $J = L + S$ (*multiplete invertido*).

Es fácil determinar el signo de A para los estados normales de los átomos si la configuración electrónica es tal que sólo existe una capa incompleta. Si esta capa está ocupada sólo hasta la mitad como máximo, según la regla de Hund (§ 67) los n electrones que se encuentran en ella tienen todos spins paralelos, de forma que el spin total tenga el mayor valor posible, $S = n/2$. Substituyendo en (72.2) $s_a = S/n$ y sacando factor común α_a (que es la misma para todos los electrones de una misma capa), obtenemos:

$$\hat{V}_{SL} = (\alpha/2S)\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}},$$

es decir, $A = \alpha/2S > 0$. Si, en cambio, la capa está ocupada hasta más de la mitad, sumemos y restemos antes de (72.2) la misma suma extendida a los estados vacantes — a los «huecos» de la capa incompleta. Dado que para una capa totalmente ocupada sería $V_{SL} = 0$, el operador \hat{V}_{SL} se presenta finalmente como suma

$$\hat{V}_{SL} = - \sum \alpha_a \hat{\mathbf{l}}_a \cdot \hat{\mathbf{s}}_a,$$

extendida tan sólo a los «huecos», siendo el spin y el momento cinético orbital totales del átomo $\mathbf{S} = -\sum s_a$, $\mathbf{L} = -\sum \mathbf{l}_a$. De la misma manera que antes, obtenemos así $A = -\alpha/2S$, es decir, $A < 0$.

De lo dicho resulta una simple regla que determina el valor J en el estado normal de un átomo con una capa no ocupada del todo. Si en esta última se encuentran no más de la mitad del número máximo de electrones posibles en ella, será $J = |L - S|$. Si, en cambio, la capa está ocupada en más de su mitad, se tiene $J = L + S$.

Conforme se indicó ya, la interacción spin-spin, a diferencia de la interacción spin-órbita, no depende esencialmente de Z . Esto es evidente en virtud de su propia naturaleza — la de una interacción directa de los electrones entre sí que nada tiene que ver con el campo del núcleo.

Para el operador promediado de la interacción spin-spin debe obtenerse, como en el caso de la fórmula (72.4), una expresión que es cuadrática respecto de $\hat{\mathbf{S}}$. Las expresiones cuadráticas en $\hat{\mathbf{S}}$ son $\hat{\mathbf{S}}^2$ y $(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}})^2$. La primera tiene valores propios que no dependen de J , por lo que no conduce a un desdoblamiento del término. Podemos así prescindir de ella y escribir

$$\hat{V}_{SS} = B(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}})^2, \quad (72.7)$$

donde B es una constante. Los valores propios de este operador contienen términos que no dependen de J , términos proporcionales a $J(J+1)$, y, finalmente, términos

proporcionales a $J^2(J+1)^2$. De ellos, los primeros no contribuyen al desdoblamiento y carecen, por lo tanto, de interés; los segundos pueden incluirse en la expresión (72.5), lo que equivale simplemente a un cierto cambio de la constante A . Finalmente, a los terceros corresponde en la energía del término la expresión

$$\frac{1}{4}BJ^2(J+1)^2. \quad (72.8)$$

El esquema de construcción de los niveles atómicos expuesto en los §§ 66-67 se basa en un modelo en el que los momentos cinéticos orbitales de los electrones se componen entre sí para dar lugar al momento cinético orbital total L del átomo, y en el que de la misma manera sus spins forman el spin total S . Como se indicó ya, esta representación es únicamente posible si se cumple la condición de que los efectos relativistas sean pequeños; más exactamente, los intervalos de estructura fina deben ser pequeños respecto de las diferencias entre niveles con valores distintos L , S . Esta aproximación se llama *aproximación de Russell-Saunders*; se la llama también *enlace del tipo LS* (o acoplamiento LS).

De hecho, sin embargo, el campo de aplicabilidad de esta aproximación es limitado. De acuerdo con el tipo LS se construyen los niveles de los átomos ligeros, pero a medida que aumenta el número atómico, las interacciones relativistas en el átomo se intensifican y la aproximación de Russell-Saunders llega a ser inaplicable⁽¹⁾. Hay que hacer observar también que esta aproximación es inaplicable, en particular, a los niveles fuertemente excitados en los que el átomo contiene un electrón en un estado con un valor de n grande, electrón que, por ello, se encuentra prácticamente a gran distancia del núcleo (§ 68). La interacción electrostática de este electrón con el movimiento de los restantes es relativamente débil; en cambio, la interacción relativista en el «átomo residual» no disminuye.

En el caso límite opuesto, la interacción relativista es grande respecto de la electrostática (más exactamente, respecto de aquella parte de esta última con la que está ligada la dependencia de la energía respecto de S y L). Es imposible en este caso hablar de momento cinético orbital y de spin por separado, ya que ni uno ni otro se conservan. Los electrones individuales se caracterizan por sus momentos cinéticos totales j , que se componen para formar el momento cinético total del átomo J . Este esquema de construcción de los niveles atómicos se llama *enlace del tipo jj* (o acoplamiento jj). En su aspecto puro, no se encuentra de hecho este tipo de enlace; entre los niveles de los átomos muy pesados se observan algunas formas de enlace intermedias entre los tipos LS y jj ⁽²⁾.

(1) Hay que decir, sin embargo, que a pesar de que las fórmulas cuantitativas que describen este tipo de enlace dejan también entonces de ser aplicables, el propio método de clasificación de los niveles basado en este esquema puede tener sentido incluso para átomos más pesados, en particular para los estados más bajos (entre ellos, para el estado normal).

(2) Más detalles acerca de los tipos de enlace y del aspecto cuantitativo de la cuestión se pueden ver, por ejemplo, en: E. U. CONDON y J. H. SHORTLEY, *The theory of atomic spectra*, Cambridge University Press, 1935.

Un tipo peculiar de enlace se observa en algunos estados fuertemente excitados. El «átomo residual» puede encontrarse en este caso en un estado Russell-Saunders, es decir, puede venir caracterizado por los valores de L y de S ; en cambio, su acoplamiento con el electrón fuertemente excitado es del tipo jj (lo que de nuevo está ligado con el carácter débil de la interacción electrostática para este electrón).

La estructura fina de los niveles de energía del átomo de hidrógeno posee ciertas características específicas; esta estructura se calculará en el tomo IV de este curso. Indicaremos aquí solamente que, para un valor dado del número cuántico principal n , la energía depende tan sólo del momento cinético total j del electrón. De esta manera, la degeneración de los niveles no se rompe más que en parte: al nivel con valores dados de n y j corresponden dos estados con momentos cinéticos orbitales $l = j \pm \frac{1}{2}$ (con tal que j no tenga su mayor valor posible para el valor dado de n , $j = n - \frac{1}{2}$). Así, el nivel con $n = 3$ se desdobra en tres niveles, de los cuales a uno corresponden los estados $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, al otro, los estados $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ y al tercero, el $d_{5/2}$.

§ 73. El sistema periódico de los elementos de D. I. Mendeleev

Para explicar la naturaleza de la periodicidad en el cambio de las propiedades que se observan en la serie de los elementos, colocados en orden de números atómicos crecientes, hay que examinar las singularidades que se dan en el proceso de completar sucesivamente las capas electrónicas de los átomos (N. BOHR, 1922).

Al pasar de un átomo al siguiente, la carga aumenta en una unidad y a una capa se le añade un electrón. A primera vista cabría esperar que las energías de enlace de cada uno de los electrones que se añaden sucesivamente presentasen una variación monótona al aumentar el número atómico. En realidad, sin embargo, esto no es así.

En el estado normal del átomo de hidrógeno se tiene sólo un electrón que se encuentra en el estado $1s$. En el átomo del siguiente elemento —el helio— se añade un electrón más en el mismo estado $1s$. La energía de enlace de cada uno de los electrones $1s$ en el átomo de helio es, sin embargo, considerablemente mayor que la energía de enlace del electrón en el átomo de hidrógeno. Esta circunstancia es una consecuencia natural de la diferencia entre el campo en que se encuentra un electrón en el átomo H y el campo a que se ve sometido el electrón que se añade al ion He⁺: a grandes distancias, estos campos coinciden, aproximadamente, pero cerca del núcleo con carga $Z = 2$ el campo del ion He⁺ es más intenso que el campo del núcleo del átomo de hidrógeno con $Z = 1$.

En el átomo de litio ($Z = 3$), el tercer electrón va a parar a un estado $2s$, ya que en estados $1s$ no pueden encontrarse más de dos electrones a la vez. Para un valor

Z dado, el nivel $2s$ está situado por encima del nivel $1s$; a medida que aumenta la carga del núcleo, descienden tanto el uno como el otro. Sin embargo, cuando se pasa de $Z = 2$ a $Z = 3$, el primer efecto predomina considerablemente respecto del segundo, y por ello la energía de enlace del tercer electrón en el átomo Li es considerablemente más pequeña que la energía de enlace de los electrones en el átomo de helio. En los átomos desde el Be ($Z = 4$) hasta el Ne ($Z = 10$), se añaden, sucesivamente, al principio un electrón $2s$ más y luego seis electrones $2p$. Las energías de enlace de los electrones que se añaden en este orden, crecen, en general, debido al aumento de la carga del núcleo. El electrón siguiente que se añade al pasar al átomo Na ($Z = 11$) va a ocupar un estado $3s$; el efecto del paso a una capa más alta predomina en este caso sobre el efecto de aumento de la carga del núcleo, y la energía de enlace disminuye de nuevo fuertemente.

Este cuadro de la manera cómo se llenan las capas electrónicas es característico para toda la serie de los elementos. Todos los estados electrónicos se pueden distribuir en grupos que se completan sucesivamente: a medida que cada uno de ellos se va completando al avanzar en la serie de los elementos, la energía de enlace en general crece, pero en el momento en que comienzan a ocuparse los estados del grupo siguiente, la energía de enlace disminuye fuertemente.

En la fig. 24 se presentan los potenciales de ionización de los elementos, obtenidos a partir de datos espectroscópicos; estos potenciales determinan las energías de enlace de los electrones que se añaden al pasar de cada elemento al siguiente.

Los diferentes estados se distribuyen de la siguiente manera en grupos que se llenan sucesivamente:

$1s$	2 electrones	
$2s, 2p$	8 „	
$3s, 3p$	8 „	
$4s, 3d, 4p$	18 „	
$5s, 4d, 5p$	18 „	
$6s, 4f, 5d, 6p$	32 „	
$7s, 6d, 5f, \dots$		

(73.1)

El primer grupo se completa en el H y el He; la ocupación del segundo y tercero corresponde a los dos primeros períodos (los cortos) del sistema periódico, que contienen 8 electrones cada uno. Siguen luego dos períodos largos de 18 elementos, y un período largo que incluye las tierras raras y que contiene en total 32 elementos. El último grupo de estados no llega a ocuparse por completo en los elementos que existen en la naturaleza (ni en los transuránicos artificiales).

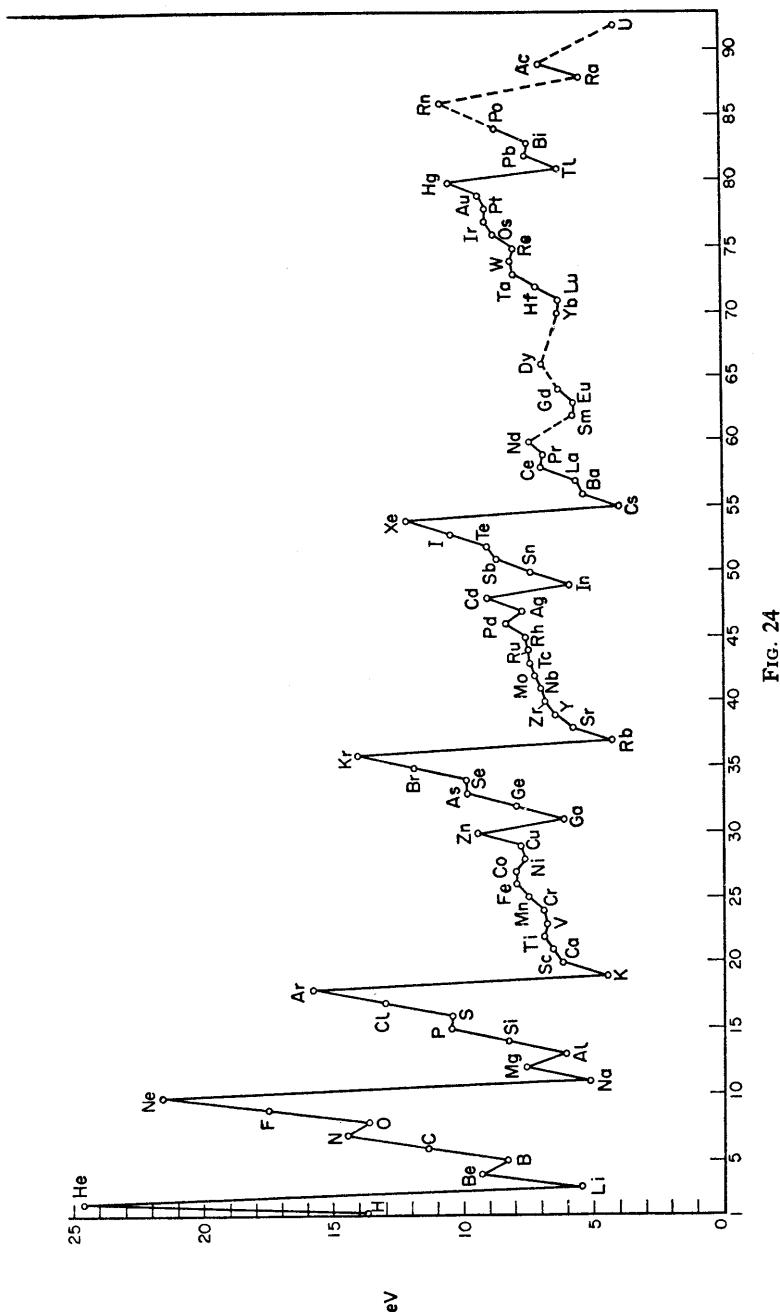


FIG. 24

Para comprender la marcha del cambio de las propiedades de los elementos a medida que se ocupan los estados de cada grupo, es esencial la siguiente propiedad de los estados *d* y *f*, que los distingue de los estados *s* y *p*. Las curvas de la energía potencial efectiva del campo central (constituido por el campo electrostático y el campo centrífugo) para un electrón en el campo de un átomo pesado, después de una caída rápida, casi vertical, cerca del origen de coordenadas, presentan un mínimo acentuado, a continuación del cual comienzan a crecer, tendiendo asintóticamente a cero. Para los estados *s* y *p* estas curvas marchan, en su parte creciente, muy cerca la una de la otra. Esto significa que en estos estados el electrón se encuentra aproximadamente a iguales distancias del núcleo. En cambio, las curvas para los estados *d* y, en particular, para los estados *f* pasan mucho más a la izquierda; la región « clásicamente accesible » que limitan termina considerablemente más cerca que la correspondiente a los estados *s* y *p* para una misma energía total del electrón. Con otras palabras, en los estados *d* y *f* el electrón se encuentra, esencialmente, mucho más cerca del núcleo que en los estados *s* y *p*.

Toda una serie de propiedades de los átomos (entre ellas las propiedades químicas de los elementos, véase § 81) dependen, principalmente, de las regiones exteriores de las capas electrónicas. En relación con esto es muy importante la particularidad de los estados *d* y *f* que hemos señalado. Así, por ejemplo, a medida que se ocupan los estados *4f* (en los elementos de tierras raras, véase más abajo), los electrones que se añaden se colocan mucho más cerca del núcleo que los electrones en los estados ocupados antes. Como resultado de ello, estos electrones no se manifiestan casi en las propiedades químicas y todos los elementos de tierras raras resultan ser muy parecidos químicamente.

Los elementos que contienen capas *d* y *f* completas (o que carecen de ellas) se llaman elementos de los *grupos principales*; los elementos en los que se van ocupando dichos estados, se llaman elementos de los *grupos de transición*. Conviene considerar por separado los elementos de estos grupos.

Comencemos por los elementos de los grupos principales. El hidrógeno y el helio tienen los estados normales:



(el subíndice a la izquierda de un símbolo químico representa siempre el número atómico). Las configuraciones electrónicas de los restantes elementos de los grupos principales se dan en la tabla 3.

En cada átomo, están del todo completas las capas indicadas a la derecha de la tabla en la misma línea y en todas las anteriores. La configuración electrónica de las capas que se están ocupando se indica en la parte superior, indicándose con un número el número cuántico principal de los electrones en estos estados, número que

aparece a la izquierda de la tabla en la misma línea. Debajo se indican los estados normales del átomo en conjunto. Así, el átomo Al tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 P_{1/2}$.

TABLA 3

Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos principales

	<i>s</i>	<i>s²</i>	<i>s²p</i>	<i>s²p²</i>	<i>s²p³</i>	<i>s²p⁴</i>	<i>s²p⁵</i>	<i>s²p⁶</i>	
<i>n = 2</i>	<i>3Li</i>	<i>4Be</i>	<i>5B</i>	<i>6C</i>	<i>7N</i>	<i>8O</i>	<i>9F</i>	<i>10Ne</i>	<i>1s²</i>
3	<i>11Na</i>	<i>12Mg</i>	<i>12Al</i>	<i>14Si</i>	<i>15P</i>	<i>16S</i>	<i>17Cl</i>	<i>18Ar</i>	<i>2s² 2p⁶</i>
4	<i>19K</i>	<i>20Ca</i>							<i>3s² 3p⁶</i>
4	<i>29Cu</i>	<i>30Zn</i>	<i>31Ga</i>	<i>32Ge</i>	<i>33As</i>	<i>34Se</i>	<i>35Br</i>	<i>36Kr</i>	<i>3d¹⁰</i>
5	<i>37Rb</i>	<i>38Sr</i>							<i>4s² 4p⁶</i>
5	<i>47Ag</i>	<i>48Cd</i>	<i>49In</i>	<i>50Sn</i>	<i>51Sb</i>	<i>52Te</i>	<i>53I</i>	<i>54Xe</i>	<i>4d¹⁰</i>
6	<i>55Cs</i>	<i>56Ba</i>							<i>5s² 5p⁶</i>
6	<i>79Au</i>	<i>80Hg</i>	<i>81Tl</i>	<i>82Pb</i>	<i>83Bi</i>	<i>84Po</i>	<i>85At</i>	<i>86Rn</i>	<i>4f¹⁴ 5d¹⁰</i>
7	<i>87Fr</i>	<i>88Ra</i>							<i>6s² 6p⁶</i>
	<i>²S_{1/2}</i>	<i>¹S₀</i>	<i>²P_{1/2}</i>	<i>³P₀</i>	<i>⁴S_{3/2}</i>	<i>³P₂</i>	<i>²P_{3/2}</i>	<i>¹S₀</i>	

Los valores *L* y *S* en el estado normal del átomo se pueden determinar (cuando se conoce la configuración electrónica) mediante la regla de Hund (§ 67), y el valor de *J* se determina siguiendo la regla indicada en el § 72.

Los átomos de gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) ocupan en la tabla una posición especial: en cada uno de ellos se completan los grupos de estados enumerados en (73.1). Sus configuraciones electrónicas gozan de particular estabilidad (los potenciales de ionización son los mayores en las correspondientes series). Con ello está ligada también la inercia química de estos elementos.

Vemos así que en la serie de elementos del grupo principal los diferentes estados se van ocupando de manera muy regular: se ocupan primero los estados *s* y luego los estados *p* de cada número cuántico principal *n*. También son regulares las configuraciones electrónicas de los iones de estos elementos (hasta que la ionización afecta a los electrones de las capas *d* y *f*): cada ion tiene una configuración que corresponde a la del átomo precedente. Así, el ion Mg⁺ tiene la configuración del átomo Na, el ion Mg⁺⁺ la configuración del Ne.

Pasemos ahora a los elementos de los grupos de transición. Las capas *3d*, *4d*, *5d* se van completando en los grupos de elementos llamados, respectivamente, *grupos del hierro, del paladio y del platino*. En la tabla 4 se presentan las configuraciones electrónicas y los términos de los átomos de estos grupos deducidos de datos espectroscópicos experimentales. Conforme se ve en ella, las capas *d* se ocupan de manera mucho menos regular que las capas *s* y *p* en los átomos de los elementos

de los grupos principales. Un rasgo característico es aquí la «competencia» entre los estados *s* y *d*. Esta competencia se manifiesta en que, en vez de una sucesión regular de configuraciones del tipo $d^p s^2$ con *p* creciente, son a menudo más ventajosas las configuraciones del tipo $d^{p+1}s$ o d^{p+2} . Así, en el grupo del hierro, el átomo Cr tiene la configuración $3d^54s$ y no la $3d^44s^2$; después del Ni, con ocho electrones *d*, sigue inmediatamente el átomo de Cu con la capa *d* totalmente ocupada (por lo que lo hemos atribuido a los grupos principales). Esta misma falta de regularidad se observa también en los términos de los iones: las configuraciones electrónicas de los iones frecuentemente no coinciden con la configuración de los átomos precedentes. Por ejemplo, el ion V^+ tiene la configuración $3d^4$ (y no la $3d^24s^2$, como el Ti), el ion Fe^+ tiene la configuración $3d^64s$ (en vez de la configuración $3d^54s^2$ del átomo Mn).

TABLA 4

Configuraciones electrónicas de los átomos de los elementos de los grupos del hierro, paladio y platino

Grupo del hierro								
Capa Ar+	$_{21}Sc$	$_{22}Ti$	$_{23}V$	$_{24}Cr$	$_{25}Mn$	$_{26}Fe$	$_{27}Co$	$_{28}Ni$
	$3d\ 4s^2$	$3d^2\ 4s^2$	$3d^3\ 4s^2$	$3d^5\ 4s$	$3d^5\ 4s^2$	$3d^6\ 4s^2$	$3d^7\ 4s^2$	$3d^8\ 4s^2$
Grupo del paladio								
Capa Kr+	$_{39}Y$	$_{40}Zr$	$_{41}Nb$	$_{42}Mo$	$_{43}Tc$	$_{44}Ru$	$_{45}Rh$	$_{46}Pd$
	$4d\ 5s^2$	$4d^2\ 5s^2$	$4d^4\ 5s$	$4d^5\ 5s$	$4d^5\ 5s^2$	$4d^7\ 5s$	$4d^8\ 5s$	$4d^{10}$
Grupo del platino								
Capa Xe+	$_{57}La$							
	$5d\ 6s^2$	$2D_{3/2}$						
Capa Xe+ $4f^{14} + \}$	$_{71}Lu$	$_{72}Hf$	$_{73}Ta$	$_{74}W$	$_{75}Re$	$_{76}Os$	$_{77}Ir$	$_{78}Pt$
	$5d\ 6s^2$	$5d^2\ 6s^2$	$5d^3\ 6s^2$	$5d^4\ 6s^2$	$5d^5\ 6s^2$	$5d^6\ 6s^2$	$5d^7\ 6s^2$	$5d^8\ 6s$
	$2D_{3/2}$	$3F_2$	$4F_{3/2}$	$5D_0$	$6S_{1/2}$	$5D_4$	$4F_{9/2}$	$3D_3$

TABLA 5
Configuraciones electrónicas de los átomos de los elementos de tierras raras

	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb
Capa Xe+	$4f^2\ 6s^2$	$4f^3\ 6s^2$	$4f^4\ 6s^2$	$4f^5\ 6s^2$	$4f^6\ 6s^2$	$4f^7\ 6s^2$	$4f^8\ 5d\ 6s^2$	$4f^9\ 5d\ 6s^2$	$4f^{10}\ 6s^2$	$4f^{11}\ 6s^2$	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^2$
	³ H ₄	⁴ I _{9/2}	⁵ I ₄	⁶ H _{5/2}	⁷ F ₀	⁸ H _{5/2}	⁹ D ₂	⁸ H _{17/2}	⁵ I ₈	⁴ I _{15/2}	³ H ₆	² F _{7/2}	¹ S ₀

TABLA 6
Configuraciones electrónicas de los átomos del grupo de los actinidos

	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm
Capa Rn+	$6d\ 7s^2$	$6d^2\ 7s^2$	$5f^2\ 6d^2\ 7s^2$	$5f^3\ 6d^2\ 7s^2$	$5f^4\ 6d\ 7s^2$	$5f^5\ 7s^2$	$5f^6\ 7s^2$	$5f^7\ 6d\ 7s^2$
	² D _{3/2}	³ F ₂	⁴ K _{11/2}	⁵ L ₈	⁶ L _{11/2}	⁷ F ₀	⁸ S _{7/2}	⁹ D ₂

Obsérvese que todos los iones que se encuentran de manera natural en cristales y en soluciones, contienen en las capas no completas solamente electrones d (pero no electrones s y p). Así, el hierro se encuentra en los cristales o en las soluciones sólo en la forma de iones Fe^{++} y Fe^{+++} , con las configuraciones $3d^6$ y $3d^5$, respectivamente.

Una situación análoga se presenta también cuando se llena la capa $4f$, lo que tiene lugar en la serie de elementos conocidos con el nombre de *tierras raras* (tabla 5) (¹). El llenado de la capa $4f$ se efectúa también de manera no del todo regular, caracterizándose por la « competencia » entre los estados $4f$, $5d$ y $6s$.

El último grupo de elementos de transición empieza con el actinio. En este grupo se van ocupando las capas $6d$ y $5f$, de modo análogo a como ocurre en la serie de elementos de tierras raras (tabla 6).

Para terminar este párrafo, consideremos una interesante aplicación del método de Thomas-Fermi. Vimos que los electrones de la capa p aparecen por primera vez en el elemento quinto (B), los electrones d , para $Z = 21$ (Sc), y los electrones f , para $Z = 58$ (Ce). Estos valores de Z pueden predecirse con ayuda del método de Thomas-Fermi de la siguiente manera.

Un electrón con momento cinético orbital l que pertenece a un átomo complejo se mueve con una « energía potencial efectiva » (²) igual a

$$U_l(r) = -\phi(r) + \frac{1}{2}(l+\frac{1}{2})^2/r^2.$$

El primer término es la energía potencial en el campo eléctrico definido por el potencial de Thomas-Fermi $\phi(r)$. El segundo término es, en cambio, la energía centrífuga, en la que hemos substituido $(l+\frac{1}{2})^2$ en vez de $l(l+1)$ teniendo en cuenta el carácter cuasiclásico del movimiento. Dado que la energía total del electrón en el átomo es negativa, es claro que si (para valores dados de Z y l) es $U_l(r) > 0$ para todo r , en el átomo dado no pueden existir electrones con aquel valor, l , del momento cinético. Si se considera un valor determinado cualquiera, l , y se hace variar Z , resulta que para valores Z demasiado pequeños efectivamente será en todo el espacio $U_l(r) > 0$. A medida que Z aumenta, llega un momento en que la curva $U_l = U_l(r)$ es tangente al eje de abcisas, y para valores mayores de Z se tiene ya un dominio en el que $U_l(r) < 0$. De esta manera, el momento en que aparecen en el átomo electrones con el valor dado de l viene determinado por la condición de tangencia de la curva $U_l(r)$ y el eje de abcisas, es decir, por las ecuaciones

$$U_l(r) = -\phi + \frac{1}{2}(l+\frac{1}{2})^2/r^2 = 0, \quad U'_l(r) = -\phi'(r) - (l+\frac{1}{2})^2/r^3 = 0.$$

(¹) En los cursos de química, con frecuencia se incluye también el Lu entre los elementos de tierras raras. Esto, sin embargo, no es correcto, ya que en él la capa $4f$ está ya completa; el Lu debe colocarse en el grupo del platino, como se hace en la tabla 4.

(²) Como en el § 70, utilizamos unidades atómicas.

Substituyendo aquí la expresión (70.6) del potencial, obtenemos las ecuaciones

$$\begin{aligned} Z^{2/3}\chi(x)/x &= (4/3\pi)^{2/3}(l+\frac{1}{2})^2/x^2, \\ Z^{2/3}[\chi'(x)-\chi(x)]/x &= -2(4/3\pi)^{2/3}(l+\frac{1}{2})^2/x^2. \end{aligned} \quad (73.2)$$

Dividiendo miembro a miembro la segunda de estas ecuaciones por la primera, se encuentra para x la ecuación

$$\chi'(x)/\chi(x) = -1/x,$$

que junto con la primera de las ecuaciones (73.2) permite calcular Z . El cálculo numérico da:

$$Z = 0.155(2l+1)^3.$$

Esta fórmula determina los valores Z para los que aparecen por primera vez en un átomo electrones con un valor dado de l (el error es de un 10 % aproximadamente).

Valores muy precisos se obtienen si en vez del coeficiente 0,155 se toma 0.17:

$$Z = 0.17(2l+1)^3. \quad (73.3)$$

Para $l = 1, 2, 3$ esta fórmula da, después de redondear al número entero más próximo, justamente los valores correctos 5, 21, 58. Para $l = 4$ la fórmula (73.3) da $Z = 124$; esto significa que los electrones g deberían aparecer por vez primera solamente en el elemento 124.

§ 74. Términos de rayos X

La energía de enlace de los electrones interiores en un átomo es tan grande, que si uno de ellos pasa a una capa exterior incompleta (o si escapa del átomo), el átomo excitado (o el ion) resulta mecánicamente inestable respecto de la ionización acompañada de una reordenación de la nube electrónica y la formación de un ion estable. Sin embargo, en virtud del carácter relativamente débil de las interacciones electrónicas en el átomo, la probabilidad de esta transición es relativamente pequeña, de modo que el tiempo de vida τ del estado excitado es grande. Por ello la «anchura» del nivel h/τ (véase § 44) resulta suficientemente pequeña para que pueda tener sentido considerar las energías del átomo con un electrón interior excitado como niveles discretos de estados «cuasiestacionarios» del mismo. Estos niveles se llaman *términos de rayos X*⁽¹⁾.

Los términos de rayos X se clasifican, en primer lugar, indicando la capa de la que ha partido el electrón o, como se suele decir, en la que se ha producido un «hueco». Adónde va a parar precisamente el electrón, no se manifiesta casi en la energía del átomo y carece por ello de importancia.

⁽¹⁾ Este nombre procede de que las transiciones entre dichos niveles conducen a la emisión de rayos X por el átomo.

El momento cinético total del conjunto de los electrones que llenan una cierta capa es igual a cero. Después de haber escapado de ella un electrón, la capa tiene un cierto momento cinético j . Para la capa (n, l) el momento cinético j puede tomar, evidentemente, los valores $l \pm \frac{1}{2}$. Obtenemos así niveles que se podrían representar por $1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, \dots$, donde el valor de j se añade como subíndice al símbolo que indica la posición del « hueco ». Sin embargo, se suelen utilizar símbolos especiales de acuerdo con la siguiente correspondencia:

$1s_{1/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$3s_{1/2}$	$3p_{1/2}$	$3p_{3/2}$	$3d_{3/2}$	$3d_{5/2}$...
K	L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V	...

Los niveles con $n = 4, 5, 6$ se designan de manera análoga con las letras N, O, P .

Los niveles con igual valor de n (designados con la misma letra mayúscula) son próximos entre sí y se encuentran lejos de los niveles con otros valores de n . Ello se debe a que, gracias a la relativa proximidad de los electrones interiores al núcleo, el campo en que se encuentran es el campo del núcleo casi no apantallado. Sus estados son así del tipo « hidrogenoide » y su energía, en primera aproximación, es igual a $-Z^2/2n^2$ (en unidades atómicas), es decir, depende sólo de n .

Cuando se tienen en cuenta los efectos relativistas, se produce un alejamiento mutuo de los términos con valores j distintos (cf. lo dicho en el § 72 acerca de la estructura fina de los niveles del hidrógeno), como, por ejemplo, L_I y L_{II} respecto de L_{III} ; M_I y M_{II} respecto de M_{III} y M_{IV} . Tales pares de niveles se llaman dobletes regulares (o relativistas).

En cambio, la separación de los términos con valores l diferentes e igual valor de j (por ejemplo, L_I de L_{II} , M_I de M_{II}) se debe a la desviación del campo en que se encuentran los electrones interiores respecto del campo de Coulomb del núcleo, es decir, aparece al tener en cuenta las interacciones del electrón con los demás electrones. Tales dobletes se califican de *irregulares* (o apantallados). El término correctivo principal que afecta a la energía « hidrogenoide » del electrón resulta del potencial creado por los restantes electrones en el dominio próximo al núcleo; dicho término es proporcional a $Z^{4/3}$ (véase (70.8)). Sin embargo, dado que esta corrección no depende ni de n ni de l , no se manifiesta en los intervalos entre niveles. Por ello los términos correctivos principales en las diferencias de niveles resultan de la interacción de un electrón con los electrones más próximos a él. Dado que la distancia entre electrones interiores es $r \sim 1/Z$ (radio de Bohr en el campo de una carga Z), la energía de dicha interacción es $\sim 1/r \sim Z$. Si se tiene en cuenta esta corrección, se puede escribir la energía de un término de rayos X, con igual precisión, en la forma $-(Z - \delta)^2/2n^2$, donde $\delta = \delta(n, l)$ es una cantidad pequeña (comparada con Z) que podemos considerar como índice del grado de apantallamiento de la carga del núcleo.

Además de los términos de rayos X con un « hueco » en las capas electrónicas, pueden existir también términos con dos y tres « huecos ». Dado que la interacción spin-órbita es fuerte para los electrones interiores, el enlace de los huecos entre sí es del tipo jj .

La anchura de un término de rayos X se determina por la probabilidad total de todos los procesos posibles de reordenación de la capa electrónica del átomo cuando se llena el « hueco » dado. En los átomos pesados, representan un papel fundamental en este proceso las transiciones de un hueco desde la capa dada a otra más alta (es decir, las transiciones inversas de los electrones), acompañadas de la emisión de un cuanto X. Las probabilidades de estos procesos « radiativos », y con ellas la parte correspondiente de la anchura del nivel, crecen muy rápidamente — como Z^4 — al aumentar el número atómico, pero decrecen (para un Z dado) al pasar de los niveles más bajos a otros que lo son menos⁽¹⁾.

Para átomos más ligeros (y para niveles más altos) un papel importante e incluso preponderante lo representan las transiciones no acompañadas de radiación, transiciones en las que la energía que se libera al llenarse un hueco por un electrón procedente de un nivel más alto, se utiliza para arrancar del átomo otro electrón interno (éste es el llamado efecto *Auger*); como resultado de este proceso, el átomo queda en un estado con dos huecos. La probabilidades de estos procesos, y su correspondiente contribución a la anchura del nivel, no dependen en primera aproximación (respecto de $1/Z$) del número atómico (véase el problema)⁽²⁾.

PROBLEMA

Hallar la ley límite que liga la anchura Auger de los términos de rayos X con el número atómico para valores suficientemente grandes de este último.

Solución. La probabilidad de una transición Auger es proporcional al cuadrado de un elemento de matriz de la forma:

$$M = \int \int \psi'_1 * \psi'_2 * V \psi_1 \psi_2 dV_1 dV_2,$$

donde ψ_1 , ψ_2 y ψ'_1 , ψ'_2 son las funciones de onda iniciales y finales de los dos electrones que toman parte en la transición, y $V = e^2/r_{12}$ es su energía de interacción. Para valores Z suficientemente grandes, las funciones de onda de los electrones interiores se pueden considerar como del tipo hidrogenoide y cabe prescindir del apantallamiento del campo del núcleo por los demás electrones (hidrogenoide es también la función de onda del electrón de ionización en la región interior del átomo que es esencial para la integral M). Si se efectúa el cálculo expresando todas las cantidades en unidades coulombianas (con la constante $\alpha = Ze^2$; véase § 36), la única cantidad que depende de Z en la integral M será $V = 1/Zr_{12}$, de forma que $M \sim 1/Z$. La probabilidad de la transición, y con ella también la anchura Auger, ΔE , del nivel, será proporcional a Z^{-2} . Pasando de nuevo a unidades ordinarias (la unidad coulombiana de energía es $Z^2 me^4/h^2$), encontramos que ΔE no depende de Z .

(1) Véase el tomo siguiente de este curso.

(2) Indicaremos como ejemplo que la anchura Auger del nivel K es del orden de 1 eV, mientras para niveles más altos alcanza valores ~ 10 eV.

§ 75. Momentos multipolares

Como es sabido, las propiedades eléctricas de un sistema de partículas se caracterizan en la teoría clásica por los momentos multipolares de diferentes órdenes, momentos que se expresan en función de las cargas y de las coordenadas de las partículas. En la teoría cuántica, las definiciones de estas cantidades conservan la misma forma, pero deben considerarse como relativas a operadores.

El primero de los momentos multipolares es el *momento dipolar*, definido como igual al vector

$$\mathbf{d} = \sum e \mathbf{r},$$

(la suma se extiende a todas las partículas del sistema; hemos prescindido, para simplificar, del índice que numera las partículas). La matriz de este operador — como la de todo vector polar (véase § 30) — tiene elementos distintos de cero solamente para las transiciones entre estados de diferente paridad. Por ello son iguales a cero, en cualquier caso, todos los elementos diagonales. Con otras palabras, los valores medios del momento dipolar de un sistema cualquiera de partículas (por ejemplo, de un átomo) son iguales a cero en los estados estacionarios ⁽¹⁾.

Evidentemente, lo mismo vale en general para todos los momentos $2l$ -polares con valores impares de l . Las componentes de uno de estos momentos constituyen un polinomio de grado impar (l -ésimo) en las coordenadas, que cambia de signo — al igual que las componentes de un vector polar — en la inversión de las coordenadas; también para ellos es válida, por lo tanto, la misma regla de selección relativa a la paridad.

El *momento cuadripolar* de un sistema se define como tensor simétrico

$$Q_{ik} = \sum e(3x_i x_k - \delta_{ik} r^2), \quad (75.1)$$

cuya suma de los términos diagonales es igual a cero. La determinación de los valores de estas cantidades en un estado cualquiera de un sistema (por ejemplo, de un átomo) exige promediar el operador (75.1) respecto de la correspondiente función de onda. Este promedio conviene efectuarlo en dos etapas (cf. § 72).

Llamemos \hat{Q}_{ik} el operador del momento cuadripolar promediado respecto de

⁽¹⁾ Para evitar interpretaciones erróneas, subrayaremos que se trata aquí de un sistema aislado de partículas o de un sistema de partículas en un campo eléctrico exterior central. Así, si se consideran los núcleos como «fijados», aquella afirmación general vale para el sistema electrónico de un átomo, pero no para una molécula.

Se supone también que no existe ninguna degeneración adicional («accidental») del nivel de energía aparte de la degeneración asociada con las direcciones posibles del momento cinético total. En el caso contrario, cabe construir funciones de onda de estados estacionarios tales que no posean paridad determinada, y los correspondientes elementos diagonales del momento dipolar no tienen entonces por qué anularse.

los estados electrónicos con un valor dado del momento cinético total J (pero sin que se dé su proyección M_J). El único vector que caracteriza al átomo en conjunto es el «vector» $\hat{\mathbf{J}}$. Por ello, el único operador tensorial simétrico de traza nula es un tensor de la forma:

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3Q}{2J(2J-1)} (\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} \hat{\mathbf{J}}^2 \delta_{ik}). \quad (75.2)$$

La constante Q se define de tal manera, que en el estado con $M_J = J$ sea $Q_{zz} = Q$; esta cantidad se suele llamar, simplemente, momento cuadripolar.

Hay que interpretar los operadores \hat{J}_i como las matrices conocidas del momento cinético para el valor dado J , que son no diagonales respecto de M_J ; el operador $\hat{\mathbf{J}}^2$ puede substituirse, claro está, por su valor propio $J(J+1)$, sin más.

Para $J = 0$ (con lo que también $M_J = 0$), todos los elementos de estas matrices son iguales a cero, es decir, los operadores se anulan idénticamente. Idénticamente se anulan también para $J = \frac{1}{2}$. Es fácil comprobarlo sin más que multiplicar directamente las matrices de Pauli (55.6), que son las matrices de las componentes de todo momento cinético igual a $\frac{1}{2}$.

Esta circunstancia no es casual y constituye un caso particular de una regla general: el tensor del momento $2l$ -polar (con l par) es diferente de cero tan sólo para los estados del sistema cuyo momento cinético total $J \geq l/2$ ⁽¹⁾.

PROBLEMAS

1. Hallar la relación entre los operadores del momento cuadripolar de un átomo en los estados correspondientes a las distintas componentes de estructura fina de un nivel (esto es, a los estados con valores diferentes de J para valores dados L y S).

Solución. En los estados con valores dados de L y de S , el operador del momento cuadripolar, en tanto que magnitud puramente «orbital», depende tan sólo del operador L y se expresa así mediante la misma fórmula (75.2) cambiando en ella J por L (y con otra constante Q). El operador (75.2) se obtiene a partir de él promediando, además, respecto del estado con el valor dado J :

(1) Esta regla es consecuencia de las propiedades generales de simetría respecto de las rotaciones. El tensor del momento $2l$ -polar $D^{(l)}$ es un tensor irreducible de orden l (véase tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 41); por sus propiedades de transformación, este tensor corresponde a un espínor simétrico de orden $2l$ (véase § 58). Las funciones de onda ψ_J corresponden, en cambio, a un espínor de orden $2J$. Los elementos de matriz del operador $D^{(l)}$ son distintos de cero si en las integrales que los definen el integrando $(\psi_J^* \hat{D}^{(l)} \psi_J)$ contiene una parte escalar. Esta parte se obtiene contrayendo respecto de todos los pares de índices de spin, debiendo referirse los índices de cada para factores diferentes (ψ_J^* , ψ_J y $\hat{D}^{(l)}$) — de lo contrario, el resultado es cero. Es evidente que esta contracción es posible tan sólo cuando la suma de los índices en ψ_J y ψ_J^* no es menor que el número de índices en $D^{(l)}$, es decir, cuando $4J \geq 2l$.

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{ik} &= \frac{3Q_J}{2J(2J-1)} [\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} J(J+1) \delta_{ik}] \\ &= \frac{3Q_L}{2L(L-1)} [\hat{L}_i \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{2}{3} L(L+1) \delta_{ik}].\end{aligned}\quad (1)$$

Se trata de hallar la relación entre los coeficientes Q_J y Q_L . Multipliquemos para ello la igualdad (1) a la izquierda por J_i y a la derecha por J_k (sumando respecto de i de k) y pasemos a los valores propios de los operadores diagonales. En todo esto es

$$\hat{J}_i \hat{L}_i \hat{L}_k \hat{J}_k = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{L})^2,$$

donde, según la fórmula (31.3),

$$2\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = J(J+1) + L(L+1) - S(S+1).$$

En cambio, el producto $\hat{J}_i \hat{L}_i \hat{L}_k \hat{J}_k$ se transforma mediante las fórmulas

$$\{\hat{L}_i \hat{L}_k\} = ie_{ikl} \hat{L}_l, \quad \{\hat{J}_i \hat{L}_i\} = ie_{ilm} \hat{L}_m,$$

de manera parecida a como se hizo en el problema 2, § 29, lo que da:

$$\hat{J}_i \hat{L}_k \hat{L}_i \hat{J}_k = (\mathbf{J} \cdot \mathbf{L})^2 - \mathbf{J} \cdot \mathbf{L}.$$

Análogamente

$$\hat{J}_i \hat{J}_i \hat{J}_k \hat{J}_k = (\mathbf{J}^2)^2,$$

$$\hat{J}_i \hat{J}_k \hat{J}_i \hat{J}_k = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 1).$$

De (1) se deduce así la siguiente relación:

$$Q_J = Q_L \frac{3\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}(2\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} - 1) - 2J(J+1)L(L+1)}{(J+1)(2J+3)L(2L-1)}. \quad (2)$$

En particular, para $S = \frac{1}{2}$ esta fórmula da

$$Q_J = Q_L \quad \text{para } J = L + \frac{1}{2}, \quad (3)$$

$$Q_J = Q_L \frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} \quad \text{para } J = L - \frac{1}{2}.$$

2. Expresar el momento cuadripolar de un electrón (carga — e) con momento cinético orbital l en función del valor medio del cuadrado de su distancia al centro.

Solución. Hemos de promediar la expresión

$$Q_{zz} = -er^2(3\cos^2\theta - 1) = -er^2(3n_z^2 - 1)$$

respecto de un estado con momento cinético orbital dado l y con proyección del mismo $m = l$. El valor medio del factor angular se determina directamente aplicando la fórmula obtenida en el

problema 2 del § 29 (en la que hay que substituir l_z por l), y encontramos en definitiva:

$$Q_l = \bar{er^2} \frac{2l}{2l+3}. \quad (4)$$

El signo de esta cantidad es opuesto al signo de la carga ($-e$) del electrón, como debe ser; una partícula que se mueve con movimiento cinético dirigido a lo largo del eje z , se encuentra esencialmente en la cercanía del plano $z = 0$, por lo cual $\cos^2 \theta < \frac{1}{3}$.

Para un electrón con valor dado $j = l \pm 1/2$ la aplicación de la fórmula (3) da

$$Q_j = \bar{er^2}(2j-1)/(2j+2). \quad (5)$$

3. Determinar el momento cuadripolar de un átomo (en el estado fundamental) en el que todos los electrones, en número de ν , por encima de las capas ya completas se encuentran en estados equivalentes con momento cinético orbital l .

Solución. Dado que el momento cuadripolar total de las capas completas es igual a cero, el operador del momento cuadripolar del átomo es la suma

$$\hat{Q}_{ik} = \frac{3\bar{er^2}}{(2l-1)(2l+3)} \sum \left[\hat{l}_i \hat{l}_k + \hat{l}_k \hat{l}_i - \frac{2}{3}l(l+1)\delta_{ik} \right],$$

extendida a los ν electrones exteriores (se utiliza aquí la fórmula (4)).

Supongamos primero que $\nu \leq 2l+1$, es decir, que en la capa están ocupados la mitad o menos de la mitad de los puestos. Entonces, según la regla de Hund (§ 67), los spins de todos los ν electrones son paralelos (de modo que $S = \nu/2$). Esto significa que la función de onda de spin del átomo es simétrica y, por consiguiente, la función de onda de coordenadas es antisimétrica respecto de estos electrones. En consecuencia, todos los electrones deben tener valores m distintos, de modo que el mayor valor posible M_L (y el de L , que coincide con él) es igual a

$$L = (M_L)_{\max} = \sum_{m=l-\nu+1}^l m = \frac{1}{2}\nu(2l-\nu+1).$$

El valor buscado Q_L es el valor propio Q_{zz} para $M_L = L$. Tenemos por esto:

$$Q_L = \frac{6\bar{er^2}}{(2l-1)(2l+3)} \sum_{m=l-\nu+1}^l [m^2 - \frac{1}{3}l(l+1)],$$

de donde, después de calcular la suma:

$$Q_L = \frac{2l(2l-2\nu+1)}{(2l-1)(2l+3)} \bar{er^2}.$$

El paso final de Q_L a Q_J se efectúa según la fórmula (2).

El caso de un átomo con la capa exterior ocupada hasta más de la mitad se reduce al anterior pasando a considerar los «huecos» en vez de los electrones; por ello la respuesta nos la da la misma fórmula (6) cambiada de signo (la carga de un «hueco» es igual a $+e$), debiéndose entender ahora por ν , no el número de electrones, sino el número de puestos vacantes en la capa.

4. Determinar el desdoblamiento cuadripolar de los niveles en un campo eléctrico exterior que presenta simetría axil⁽¹⁾.

Solución. En virtud de la simetría axil del campo (cuyo eje de simetría supondremos es el eje z), tenemos:

$$\partial^2\phi/\partial x^2 = \partial^2\phi/\partial y^2$$

donde ϕ es el potencial del campo, y en virtud de la ecuación electrostática $\Delta\phi = 0$, resulta

$$\partial^2\phi/\partial z^2 = -2\partial^2\phi/\partial x^2$$

El hamiltoniano del momento cuadripolar en el campo exterior es⁽²⁾:

$$\hat{H} = \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 \frac{\partial^2\phi}{\partial x_i \partial x_k} \hat{D}_{ik},$$

de donde en el presente caso:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= A(\hat{J}_x + \hat{J}_y^2) - 2A\hat{J}_z^2 \\ &= A(\hat{\mathbf{J}}^2 - 3\hat{J}_z^2), \\ A &= \frac{D_0}{2J(2J-1)} \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}.\end{aligned}$$

Substituyendo los operadores por sus valores propios, obtenemos el desplazamiento de los niveles:

$$\Delta E = A[J(J+1) - 3M_J^2].$$

§ 76. Efecto Stark

Si se coloca un átomo en un campo eléctrico exterior, cambian sus niveles de energía; este fenómeno se llama *efecto Stark*.

Al colocar un átomo en un campo eléctrico exterior homogéneo, nos encontramos ante un sistema de electrones situados en un campo con simetría axil (el campo del núcleo más el campo exterior). Debido a ello, el momento cinético total del átomo, rigurosamente hablando, deja de conservarse; tan sólo se conserva la proyección M_J del momento cinético total \mathbf{J} sobre la dirección de este campo. Los estados con diferentes valores M_J tendrán energías diferentes, es decir, el campo,

(1) El problema análogo para un campo arbitrario puede verse en el problema 5, § 103.

(2) Véase el tomo II, *Teoría clásica de los campos*, § 42.

eléctrico rompe la degeneración asociada con las direcciones posibles del momento cinético. Sin embargo, esta ruptura de la degeneración no es completa: los estados que difieren tan sólo en el signo de M_J siguen siendo degenerados entre sí, como antes. En efecto, un átomo en un campo eléctrico exterior homogéneo es simétrico respecto de la reflexión en cualquier plano que pasa por el eje de simetría (eje que pasa por el núcleo y tiene la dirección del campo; lo elegiremos luego como eje z). Por ello los estados que se obtienen uno de otro mediante una de estas reflexiones deben tener la misma energía. Pero en la reflexión en un plano que pasa por un cierto eje el momento cinético respecto del mismo cambia de signo (el sentido positivo de rotación en torno del eje se transforma en el negativo).

Supondremos que el campo eléctrico es suficientemente débil como para que la energía adicional que determina sea pequeña respecto de las distancias entre los niveles de energía del átomo vecinos, en particular, respecto de los intervalos de estructura fina. Para calcular el desplazamiento de los niveles en el campo eléctrico podemos entonces utilizar la teoría de perturbaciones desarrollada en los §§ 38, 39. El operador de perturbación es, en este caso, la energía del sistema de electrones en el campo homogéneo \mathcal{E} , igual a

$$V = -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E} = -\mathcal{E} d_z, \quad (76.1)$$

donde \mathbf{d} es el momento dipolar del sistema. En la aproximación de orden cero, los niveles de energía son degenerados (respecto de las direcciones del momento cinético total); sin embargo, esta degeneración carece de importancia en el presente caso y al aplicar la teoría de perturbaciones se puede proceder como si se tratase de niveles no degenerados. Esto se sigue de que en la matriz de la magnitud d_z (como la de la componente z de cualquier otro vector) son diferentes de cero únicamente los elementos que corresponden a transiciones sin cambio en el valor de M_J (véase § 29), y, por consiguiente, los estados que difieren en el valor de M_J se comportan con independencia entre sí al aplicar la teoría de perturbaciones.

El desplazamiento de los niveles de energía viene determinado en primera aproximación por los correspondientes elementos diagonales de la matriz de perturbación. Sin embargo, los elementos de matriz diagonales del momento dipolar se anulan idénticamente (§ 75). Por ello el desdoblamiento de los niveles en el campo eléctrico es un efecto de segundo orden y proporcional al cuadrado del campo ⁽¹⁾. El cálculo de aquél debe efectuarse siguiendo las reglas generales de la teoría de perturbaciones, pero la dependencia del desplazamiento de los niveles respecto del número cuántico M_J se puede establecer ya partiendo de consideraciones más generales.

⁽¹⁾ El átomo de hidrógeno constituye una excepción, ya que en él el efecto Stark es lineal respecto del campo (véase el párrafo siguiente). De manera análoga al hidrógeno se comportan también, en campos suficientemente intensos, los átomos de otros elementos que se encuentran en estados fuertemente excitados (y por ello del tipo hidrogenoide, véase § 68).

En tanto que magnitud cuadrática respecto del campo, el desplazamiento ΔE_k del nivel E_n debe expresarse mediante una fórmula del tipo

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{ik}^{(n)}\mathcal{E}_i\mathcal{E}_k, \quad (76.2)$$

donde $\alpha_{ik}^{(n)}$ es un tensor simétrico de segundo orden; eligiendo el eje z en la dirección del campo, obtenemos:

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\alpha_{zz}^{(n)}\mathcal{E}^2. \quad (76.3)$$

El tensor $\alpha_{ik}^{(n)}$ caracteriza el nivel dado (no desdoblado) y depende también del número M_J . Los valores $\alpha_{ik}^{(n)}$ para diferentes valores M_J se pueden considerar como valores propios del operador

$$\hat{\alpha}_{ik}^{(n)} = \alpha_n \delta_{ik} + \beta_n (\hat{J}_i \hat{J}_k + \hat{J}_k \hat{J}_i - \frac{2}{3} \delta_{ik} \hat{\mathbf{J}}^2). \quad (76.4)$$

Ésta es la forma general de un tensor simétrico de segundo orden que depende del vector $\hat{\mathbf{J}}$ (cf. § 75). De (76.3) y (76.4) se sigue:

$$\Delta E_n = -\frac{1}{2}\mathcal{E}^2\{\alpha_n + 2\beta_n[M_J^2 - \frac{1}{3}J(J+1)]\}. \quad (76.5)$$

Obsérvese que al sumar respecto de todos los valores M_J , el segundo término entre corchetes se anula, de forma que el primer término representa el corrimiento común del « centro de gravedad » del nivel desdoblado. Obsérvese también que según (76.5) el nivel con $J = \frac{1}{2}$ no se desdobra, de acuerdo con el teorema de Kramers (§ 60).

El tensor $\alpha_{ik}^{(n)}$ que figura en las fórmulas que acabamos de escribir representa a la vez la polarizabilidad del átomo en el campo eléctrico exterior. En efecto, según una fórmula general,

$$(\partial H / \partial \lambda)_{nn} = \partial E_n / \partial \lambda$$

(véase el problema del § 11). Considerando en ella como parámetros λ las componentes del vector \mathcal{E} y haciendo $\hat{H} = \hat{H}_0 - \mathcal{E} \cdot \mathbf{d}$, encontramos para el valor medio del momento dipolar del átomo

$$d_i = \alpha_{ik}^{(n)}\mathcal{E}_k. \quad (76.6)$$

Si el átomo se encuentra en un campo exterior no homogéneo (que cambia poco en una región de las dimensiones del átomo), puede existir también un efecto de desdoblamiento lineal respecto del campo ligado con el momento cuadripolar de aquél. El operador de interacción cuadripolar del sistema con el campo tiene una forma que corresponde a la expresión clásica de la energía cuadripolar ⁽¹⁾:

$$\hat{V} = \frac{1}{6} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_k} \hat{Q}_{ik}, \quad (76.7)$$

⁽¹⁾ Véase tomo II, Teoría clásica de los campos, § 42.

donde ϕ es el potencial del campo eléctrico (los valores de las derivadas son los correspondientes al lugar en que se encuentra el átomo).

En particular, es posible aplicar esta fórmula a un átomo neutro que se encuentra en el campo de un electrón cuya distancia al átomo es grande respecto de las dimensiones atómicas. El campo del electrón en el lugar donde se halla el átomo satisface entonces la condición de ser cuasihomogéneo, y la primera aproximación de la teoría de perturbaciones conduce a una energía de la perturbación electrón-átomo que es proporcional a $1/r^3$ (puesto que $\phi \sim 1/r$).

Este resultado se refiere, sin embargo, tan sólo a estados con valores dados de la proyección M_J del momento cinético total. Si se promedia respecto de todas las direcciones del mismo (es decir, respecto de todos los valores M_J) la interacción proporcional a $1/r^3$ se anula, ya que $Q_{ii} = 0$. Además, esta interacción tampoco existe si el momento cinético del átomo es $J = 0$ ó $\frac{1}{2}$ (en estos casos $\hat{Q}_{ik} \equiv 0$, véase § 75).

De orden siguiente respecto de las potencias de $1/r$, y siempre diferente de cero, es la interacción que aparece en la aproximación de segundo orden de la teoría de perturbaciones aplicada al operador dipolar (76.1). Dado que el campo del electrón es $\mathcal{E} \sim 1/r^2$, la energía U de esta interacción resulta proporcional a $1/r^4$. Si el átomo se encuentra en su estado normal, esta energía (como toda corrección de segundo orden a la energía del estado fundamental, véase § 38) es negativa, es decir, entre el átomo y el electrón actúa una fuerza atractiva.

La atracción entre un electrón y un átomo es la causa de que algunos átomos tengan la propiedad de formar iones negativos uniendo a ellos un electrón⁽¹⁾. De esta propiedad, sin embargo, no gozan, ni con mucho, todos los átomos. Ello se debe a que en un campo que disminuye a grandes distancias como $1/r^4$ (o como $1/r^3$), el número de niveles (que corresponden a un movimiento finito del electrón) es siempre finito, y en ciertos casos particulares puede ocurrir que ni tan solo existan.

PROBLEMAS

- Determinar la dependencia respecto de J del desdoblamiento por efecto Stark de las diferentes componentes de un nivel multiplete.

Solución. Conviene resolver el problema cambiando el orden en que se aplican las perturbaciones: consideraremos primero el desdoblamiento del nivel por efecto Stark sin tener en cuenta la estructura fina, e introduciremos luego la interacción spin-órbita. Dado que el spin del átomo no interactúa con el campo eléctrico exterior, el desdoblamiento por efecto Stark de un nivel con momento cinético orbital L se determina por una fórmula del mismo tipo (76.2), con un tensor

⁽¹⁾ Así, los átomos de halógenos se unen con un electrón con una energía de enlace del orden de 2 a 4 eV, mientras que el átomo de hidrógeno lo hace con una energía de enlace de 0,7 eV.

$\hat{\alpha}_{ik}$ que se expresa en función del operador \mathbf{L} de la misma manera que α_{ik} en (76.4) se expresa en función de \mathbf{J} :

$$\hat{\alpha}_{ik} = a\delta_{ik} + b(\hat{L}_i \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_i - \frac{2}{3}\delta_{ik}\hat{\mathbf{L}}^2),$$

(prescindimos en todo esto del índice n). Después de introducir la interacción spin-órbita, los estados del átomo deben caracterizarse por el momento cinético total J . El promedio del operador $\hat{\alpha}_{ik}$ respecto de estados con valor dado del momento cinético J (pero no de su proyección M_J) coincide formalmente con el promedio que se calculó en el problema 1 del § 75. Volvemos entonces a las fórmulas (76.4), (76.5) con constantes α, β que se expresan en función de las constantes a, b de acuerdo con las relaciones:

$$\alpha = a, \beta = b \frac{3\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}[2\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} - 1] - 2J(J+1)L(L+1)}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}.$$

De la misma manera se determina la dependencia del desdoblamiento respecto de J (pero no, claro está, la dependencia respecto de L y S , cantidades de las que — al igual que de otras características del término no desdoblado —, dependen también las constantes a, b).

2. Determinar la descomposición de un nivel doblete ($\text{spin } S = \frac{1}{2}$) en un campo eléctrico arbitrario (no débil).

Solución. Si la magnitud del desdoblamiento no es pequeña comparada con el intervalo entre las componentes del doblete, la perturbación del campo eléctrico y la interacción spin-órbita deben considerarse a la vez, es decir, el operador perturbación es la suma:

$$\hat{V} = A\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}} - \frac{1}{2}\mathcal{E}^2\{a + 2b[\hat{L}_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1)]\}$$

(cf. (72.4) y el problema que precede). Prescindiendo de términos constantes que no son esenciales para el desdoblamiento, escribiremos este operador en la forma (véase (29.11))

$$\hat{V} = \frac{1}{2}A[\hat{S}_+ \hat{L}_- + \hat{S}_- \hat{L}_+ + 2\hat{S}_z \hat{L}_z - b\mathcal{E}^2 \hat{L}_z^2]$$

Para cada valor dado M_J , los valores propios de este operador se determinan por las raíces de la ecuación secular formada por sus elementos de matriz respecto de los estados:

$$(1) M_L = M_J - \frac{1}{2}, \quad M_S = \frac{1}{2}, \\ (2) M_L = M_J + \frac{1}{2}, \quad M_S = -\frac{1}{2}.$$

Mediante las fórmulas (27.12) se encuentra:

$$V_{11} = \frac{1}{2}A(M_J - \frac{1}{2}) - b\mathcal{E}^2(M_J - \frac{1}{2})^2, \\ V_{22} = -\frac{1}{2}A(M_J + \frac{1}{2}) - b\mathcal{E}^2(M_J + \frac{1}{2})^2, \\ V_{12} = \frac{1}{2}A\sqrt{[(L + M_J + \frac{1}{2})(L - M_J + \frac{1}{2})]}.$$

Para el desplazamiento de los niveles obtenemos finalmente (véase problema 1, § 39):

$$\Delta E = -b\mathcal{E}^2M_J^2 \pm \sqrt{[\frac{1}{4}A^2(L + \frac{1}{2})^2 + b\mathcal{E}^2(b\mathcal{E}^2 + A)M_J^2]}, \quad (1)$$

(se ha prescindido aquí de todos los términos que son iguales para todas las componentes del doblete descompuesto). Esta fórmula (con ambos signos ante la raíz) vale para todos los niveles con $|M_J| \leq L - \frac{1}{2}$. Para $M_J = L + \frac{1}{2}$ [o $M_J = -(L + \frac{1}{2})$] no existe el estado que hemos llamado estado 2 (ó 1); para este nivel el desplazamiento viene dado simplemente por el elemento de matriz V_{11} (o V_{22}), es decir [eligiendo la constante aditiva de la misma manera que en (1)]:

$$\Delta E = (\frac{1}{2}A + b\mathcal{E}^2)(L + \frac{1}{2}) - b\mathcal{E}^2(L + \frac{1}{2})^2. \quad (2)$$

(que coincide con el resultado obtenido según la fórmula (1) con uno de los signos ante la raíz).

3. Determinar el desdoblamiento cuadripolar de los niveles en un campo eléctrico con simetría axial.

Solución. En un campo que es simétrico respecto del eje z , tenemos:

$$\partial^2\phi/\partial x^2 = \partial^2\phi/\partial y^2 \equiv a, \quad \partial^2\phi/\partial z^2 = -2a,$$

las demás derivadas segundas son iguales a cero. El operador (76.7) de la energía cuadripolar tiene la forma:

$$\frac{a}{6}(\hat{Q}_{xx} + \hat{Q}_{yy} - 2\hat{Q}_{zz}) = \frac{Q_0 a}{2J(2J-1)}(\hat{J}^2 - 3\hat{J}_z^2).$$

Substituyendo los operadores por sus valores propios, obtenemos para el desplazamiento de los niveles:

$$\Delta E = a \frac{Q_0}{2J(2J-1)}[J(J+1) - 3M_J^2].$$

§ 77. El efecto Stark en el hidrógeno

Los niveles del átomo de hidrógeno difieren de los niveles de los demás átomos en que, en un campo eléctrico homogéneo, experimentan un desdoblamiento proporcional a la primera potencia del campo (*efecto Stark lineal*). Este hecho está ligado con la degeneración accidental de los términos del hidrógeno, degeneración en virtud de la cual los estados con valores l diferentes (para un número cuántico principal dado n) poseen las mismas energías. Los elementos de matriz del momento dipolar para las transiciones entre estos estados no son nunca nulos, por lo cual la ecuación secular da, ya en primera aproximación, un corrimiento de los niveles diferente de cero.

Para efectuar el cálculo ⁽¹⁾ conviene elegir las funciones de onda no perturbadas de manera que la matriz de perturbación sea diagonal respecto de cada grupo de estados degenerados entre sí. Esto se consigue cuantificando el átomo de hidrógeno

⁽¹⁾ En los cálculos que siguen no tenemos en cuenta la estructura fina de los niveles del hidrógeno. Por ello, el campo no sólo debe ser débil (condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones), sino a la vez tal que el desdoblamiento por efecto Stark sea grande comparado con la estructura fina.

en coordenadas parabólicas. Las funciones de onda $\psi_{n_1 n_2 m}$ de los estados estacionarios del átomo de hidrógeno en coordenadas parabólicas vienen definidas por las fórmulas (37.15-16).

El operador de perturbación ⁽¹⁾ (energía del electrón en el campo \mathcal{E}) es

$$\mathcal{E}z = \frac{1}{2} \mathcal{E}(\xi - \eta);$$

(el campo está dirigido en el sentido positivo del eje z , y la fuerza que actúa sobre el electrón, en el sentido negativo). Nos interesan los elementos de matriz correspondientes a las transiciones $n_1 n_2 m \rightarrow n'_1 n'_2 m'$, para las que la energía (es decir, el número cuántico principal n) no cambia. Es fácil ver que de ellos son diferentes de cero tan sólo los elementos de matriz diagonales:

$$\begin{aligned} \int |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \mathcal{E}z \, dV &= \frac{1}{2} \mathcal{E} \int \int \int_0^{\infty} (\xi^2 - \eta^2) |\psi_{n_1 n_2 m}|^2 \, d\phi d\xi d\eta \\ &= \frac{1}{2} \mathcal{E} \int \int f_{n_1 m^2}(\rho_1) f_{n_2 m^2}(\rho_2) (\rho_1^2 - \rho_2^2) \, d\rho_1 d\rho_2 \end{aligned} \quad (77.1)$$

(hemos efectuado la sustitución $\xi = n\rho_1$, $\eta = n\rho_2$). El carácter diagonal de la matriz considerada respecto del número m es evidente; en lo que concierne a los números n_1 , n_2 , el carácter diagonal respecto de los mismos se sigue de la ortogonalidad dos a dos de las funciones $f_{n, m}$ con diferentes n_1 e iguales valores n (véase más abajo). Las integraciones respecto de ρ_1 y de ρ_2 en (77.1) se pueden efectuar por separado; se obtienen así las integrales calculadas en el § f del apéndice matemático [integral (f, 6)]. Después de un cálculo simple, obtenemos finalmente para la corrección de primer orden relativa a los niveles de energía ⁽²⁾.

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} \mathcal{E} n(n_1 - n_2), \quad (77.2)$$

o en unidades absolutas:

$$E^{(1)} = \frac{3}{2} n(n_1 - n_2) e \mathcal{E} \hbar^2 / m e^2.$$

Las dos componentes extremas del nivel que se desdobra corresponden a $n_1 = n - 1$, $n_2 = 0$ y $n_1 = 0$, $n_2 = n - 1$. La distancia entre dichos dos niveles es, según (77.2),

$$3 \mathcal{E} n(n-1),$$

es decir, el desdoblamiento total del nivel en el efecto Stark es proporcional aproximadamente a n^2 . Es natural que el desdoblamiento aumente con el número cuántico principal: cuanto más lejos del núcleo se encuentran los electrones, tanto mayor

⁽¹⁾ En este párrafo utilizamos unidades atómicas.

⁽²⁾ Este resultado fue obtenido por K. SCHWARTZSCHILD y P. EPSTEIN (1913) basándose en la antigua teoría cuántica, y por W. PAULI y E. SCHRÖDINGER (1926) mediante la mecánica cuántica.

es el momento dipolar del átomo.

La existencia de un efecto lineal significa que en un estado no perturbado el átomo posee un momento dipolar cuyo valor medio es

$$\bar{d_s} = -\frac{3}{2}n(n_1 - n_2). \quad (77.3)$$

Esto está de acuerdo con que, en un estado determinado por los números cuánticos parabólicos, la distribución de las cargas en el átomo no es simétrica respecto del plano $z = 0$ (véase § 37). Así, para $n_1 > n_2$ el electrón se encuentra preferentemente en el semiespacio de valores z positivos, por lo que el momento dipolar del átomo está dirigido en sentido opuesto al campo exterior (la carga del electrón es negativa!).

En el párrafo anterior se demostró que un campo eléctrico homogéneo no puede romper por completo la degeneración — queda siempre la doble degeneración de los estados que difieren en el signo de la proyección del momento cinético sobre la dirección del campo (en el presente caso, la degeneración de los estados con proyecciones del momento cinético iguales a $\pm m$). Sin embargo, por las fórmulas (77.2) es claro que en el efecto Stark lineal del hidrógeno no se alcanza ni aún este grado de ruptura de la degeneración: el desplazamiento de los niveles (para valores dados de n y de $n_1 - n_2$) no depende en absoluto ni de m ni de n_2 . Una ulterior ruptura de la degeneración tiene lugar en el efecto de segundo orden; el cálculo de este efecto es tanto más interesante cuanto que en los estados con $n_1 = n_2$ desaparece el efecto Stark lineal.

Para calcular el efecto cuadrático no conviene utilizar la teoría ordinaria de perturbaciones, ya que, de hacerlo, sería necesario manejar sumas infinitas de forma complicada. En vez de ello utilizaremos el siguiente método, que es una ligera variante de aquéllo.

La ecuación de SCHRÖDINGER para el átomo de hidrógeno en un campo eléctrico homogéneo tiene la forma:

$$(\frac{1}{2}\Delta + E + 1/r - \mathcal{E}z)\psi = 0.$$

Al igual que la ecuación con $\mathcal{E} = 0$, esta ecuación admite la separación de variables en coordenadas parabólicas. La misma sustitución (37.7) del § 37 conduce a las dos ecuaciones:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + \left(\frac{1}{2}E\xi - \frac{1}{4}\frac{m^2}{\xi} - \frac{1}{4}\mathcal{E}\xi^2 \right) f_1 &= -\beta_1 f_1, \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + \left(\frac{1}{2}E\eta - \frac{1}{4}\frac{m^2}{\eta} + \frac{1}{4}\mathcal{E}\eta^2 \right) f_2 &= -\beta_2 f_2, \\ \beta_1 + \beta_2 &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (77.4)$$

que difieren de (37.8) en la presencia de los términos que contienen \mathcal{E} . En estas ecuaciones consideraremos la energía E como un parámetro que tiene un valor dado, y las cantidades β_1 , β_2 , como valores propios de los correspondientes operadores (es fácil comprobar que estos operadores son autoconjungados). Al resolver las ecuaciones, estas cantidades se determinan como funciones de E y de \mathcal{E} , hecho lo cual la condición $\beta_1 + \beta_2 = 1$ conduce a la relación que debe existir entre E y \mathcal{E} , es decir, a la energía como función del campo exterior.

Al resolver aproximadamente las ecuaciones (77.4), consideraremos los términos que contienen el campo \mathcal{E} como una pequeña perturbación. En la aproximación de orden cero ($\mathcal{E} = 0$), las ecuaciones poseen las soluciones ya conocidas

$$\begin{aligned} f_1 &= \sqrt{\epsilon} f_{n_1 m}(\xi \epsilon), \\ f_2 &= \sqrt{\epsilon} f_{n_1 m}(\eta \epsilon), \end{aligned} \quad (77.5)$$

donde las funciones $f_{n_1 m}$ son las mismas que en (37.16), y donde en vez de la energía se ha introducido el parámetro

$$\epsilon = \sqrt{(-2E)}. \quad (77.6)$$

Los correspondientes valores de las cantidades β_1 , β_2 (según las igualdades (37.12), en las que hay que substituir n por $1/\epsilon$) serán:

$$\beta_1^{(0)} = (n_1 + \frac{1}{2}|m| + \frac{1}{2})\epsilon, \quad \beta_2^{(0)} = (n_2 + \frac{1}{2}|m| + \frac{1}{2})\epsilon. \quad (77.7)$$

Las funciones f_1 con diferentes valores n_1 y un valor dado ϵ son ortogonales entre sí en tanto que funciones propias de un operador autoconjungado (hemos utilizado ya antes este hecho, al considerar el efecto lineal); en (77.5) están normalizadas por las condiciones

$$\int_0^\infty f_1^2 d\xi = 1, \quad \int_0^\infty f_2^2 d\eta = 1.$$

Las correcciones de primer orden para β_1 y β_2 se determinan por los elementos diagonales de la matriz de perturbación:

$$\beta_1^{(1)} = \frac{1}{4} \mathcal{E} \int_0^\infty \xi^2 f_1^2 d\xi, \quad \beta_2^{(1)} = -\frac{1}{4} \mathcal{E} \int_0^\infty \eta^2 f_2^2 d\eta.$$

El cálculo da:

$$\beta_1^{(1)} = \frac{1}{4} \mathcal{E} (6n_1^2 + 6n_1|m| + m^2 + 6n_1 + 3|m| + 2)/\epsilon^2.$$

La expresión para $\beta_2^{(1)}$ difiere de ésta en la sustitución de n_1 por n_2 y en el cambio de signo.

En segunda aproximación tenemos, de acuerdo con las fórmulas generales de la teoría de perturbaciones:

$$\beta_1^{(2)} = \frac{\mathcal{E}^2}{16} \sum_{n_1' \neq n_1} \frac{|(\xi^2)_{n_1 n_1'}|^2}{\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1')}.$$

Las integrales que intervienen en los elementos de matriz $(\xi^2)_{n_1 n_1'}$, se han calculado en el § f del apéndice matemático. Son diferentes de cero tan sólo los elementos

$$(\xi^2)_{n_1, n_1-1} = (\xi^2)_{n_1-1, n_1} = -2(2n_1 + |m|)\sqrt{[n_1(n_1 + |m|)]/\epsilon^2},$$

$$(\xi^2)_{n_1, n_1-2} = (\xi^2)_{n_1-2, n_1} = \sqrt{[n_1(n_1-1)(n_1 + |m|)(n_1 + |m|-1)]/\epsilon^2}.$$

Las diferencias que aparecen en los denominadores son iguales a

$$\beta_1^{(0)}(n_1) - \beta_1^{(0)}(n_1') = \epsilon(n_1 - n_1').$$

Como resultado del cálculo se obtiene:

$$\beta_1^{(2)} = -\mathcal{E}^2(|m| + 2n_1 + 1)[4m^2 + 17(2|m|n_1 + 2n_1^2 + |m| + 2n_1) + 18]/16\epsilon^5;$$

(la expresión para $\beta_2^{(2)}$ difiere de ésta en la sustitución de n_1 por n_2). Reuniendo las expresiones obtenidas y substituyéndolas en la relación $\beta_1 + \beta_2 = 1$, llegamos a la ecuación

$$\epsilon n - \mathcal{E}^2 n [17n^2 + 51(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]/16\epsilon^5 + \frac{3}{2}\mathcal{E}n(n_1 - n_2)/\epsilon^2 = 1.$$

Resolviéndola por aproximaciones sucesivas, obtenemos en segunda aproximación para la energía $E = -\frac{\epsilon^2}{2}$ la expresión

$$E = -\frac{1}{2n^2} + \frac{3}{2}\mathcal{E}n(n_1 - n_2) - \frac{\mathcal{E}^2}{16}n^4[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19]. \quad (77.8)$$

El segundo término es el efecto Stark lineal que ya conocemos, y el tercero, el efecto cuadrático buscado (G. WENTZEL, I. WALLER, P. EPSTEIN, 1926). Obsérvese que esta cantidad es siempre negativa, es decir, gracias al efecto cuadrático los términos siempre se desplazan hacia abajo. El valor medio del momento dipolar se obtiene derivando (77.8) respecto del campo; en los estados con $n_1 = n_2$ es igual a

$$\overline{d_z} = \frac{1}{2}n^4(17n^2 - 9m^2 + 19)\mathcal{E}. \quad (77.9)$$

Así, la polarizabilidad del átomo de hidrógeno en el estado normal ($n = 1, m = 0$) es igual a $9/2$ (en unidades absolutas: $(9/2)(\hbar^2/me^2)^3$).

El valor absoluto de la energía de los términos del hidrógeno disminuye rápidamente

mente al aumentar el número cuántico principal n , y el desdoblamiento por efecto Stark crece. En relación con esto es interesante considerar el efecto Stark en los niveles fuertemente excitados cuando los campos son tan intensos que el desdoblamiento que provocan es comparable con el valor de la energía del propio nivel, con lo cual la teoría de perturbaciones es inaplicable⁽¹⁾). Esto puede hacerse utilizando el carácter cuasiclásico de los estados con grandes valores de n .

La substitución

$$f_1 = \chi_1/\sqrt{\xi}, \quad f_2 = \chi_2/\sqrt{\eta} \quad (77.10)$$

lleva las ecuaciones (77.4) a la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi_1}{d\xi^2} + \left(\frac{1}{2}E + \frac{\beta_1}{\xi} - \frac{m^2-1}{4\xi^2} - \frac{1}{4}\mathcal{C}\xi \right) \chi_1 &= 0, \\ \frac{d^2\chi_2}{d\eta^2} + \left(\frac{1}{2}E + \frac{\beta_2}{\eta} - \frac{m^2-1}{4\eta^2} + \frac{1}{4}\mathcal{C}\eta \right) \chi_2 &= 0. \end{aligned} \quad (77.11)$$

Pero cada una de estas ecuaciones tiene la forma de una ecuación de SCHRÖDINGER unidimensional, representando el papel de energía total de la partícula el término $E/4$, y el papel de energía potencial, las funciones

$$\begin{aligned} U_1(\xi) &= -\frac{\beta_1}{2\xi} + \frac{m^2-1}{8\xi^2} + \frac{1}{8}\mathcal{C}\xi, \\ U_2(\eta) &= -\frac{\beta_2}{2\eta} + \frac{m^2-1}{8\eta^2} - \frac{1}{8}\mathcal{C}\eta \end{aligned} \quad (77.12)$$

respectivamente.

En las figs. 25 y 26 se presenta la forma típica de estas funciones (para $m > 1$). De acuerdo con las reglas de cuantificación de BOHR-SOMMERFELD (48.2), escribiremos:

$$\begin{aligned} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \sqrt{2[\frac{1}{4}E - U_1(\xi)]} d\xi &= (n_1 + \frac{1}{2})\pi, \\ \int_{\eta_1}^{\eta_2} \sqrt{2[\frac{1}{4}E - U_2(\eta)]} d\eta &= (n_2 + \frac{1}{2})\pi, \end{aligned} \quad (77.13)$$

(1) La aplicabilidad de la teoría de perturbaciones a los niveles elevados exige que la perturbación sea pequeña tan sólo respecto de la energía del propio nivel (de la energía de enlace del electrón), y no respecto de los intervalos entre niveles. En efecto, en el caso cuasiclásico (al que corresponden precisamente los estados fuertemente excitados) la perturbación puede considerarse pequeña si la fuerza que ejerce es pequeña con relación a las fuerzas que actúan sobre la partícula en el sistema no perturbado; pero esta condición es equivalente a la indicada más arriba.

(n_1, n_2 son números enteros) (1). Estas ecuaciones determinan en forma implícita la dependencia de los parámetros β_1, β_2 respecto de E . Junto con la igualdad $\beta_1 + \beta_2 = 1$, determinan, por consiguiente, las energías de los niveles desplazados por el campo eléctrico. Las integrales en las ecuaciones (77.13) se pueden reducir a integrales elípticas; la resolución de estas ecuaciones es sólo posible numéricamente.

El efecto Stark en campos intensos se complica todavía con otro fenómeno — la ionización del átomo por el campo eléctrico. La energía potencial del electrón en un campo exterior $\mathcal{E}z$ toma valores negativos tan grandes cuanto se quiera para $z \rightarrow -\infty$. Al sumarse a la energía potencial del electrón dentro del átomo, aquella energía conduce a que el dominio en que es posible el movimiento del electrón (cuya energía total E es negativa) pasa de quedar limitado a la región interior del átomo, a extenderse a gran distancia del núcleo en la dirección del ánodo. Estas dos regiones están separadas por una barrera de potencial cuya anchura disminuye

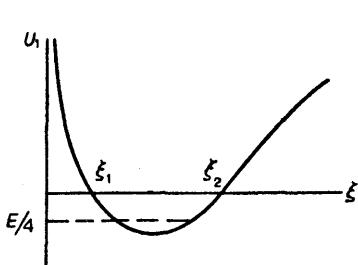


FIG. 25

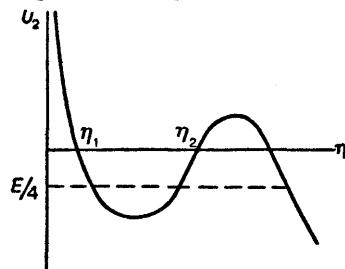


FIG. 26

al aumentar el campo. Pero sabemos que en mecánica cuántica existe siempre una cierta probabilidad no nula de que la partícula atraviese la barrera de potencial. En el caso presente, el paso del electrón desde el dominio interior del átomo al exterior a través de la barrera no es ni más ni menos que el proceso de ionización del mismo. En campos débiles la probabilidad de esta ionización es sumamente pequeña. Sin embargo, dicha probabilidad crece exponencialmente con el campo y en campos suficientemente fuertes llega a ser considerable (2).

(1) Un estudio detenido muestra que se obtiene un resultado más preciso si se escribe m^2 en vez de $m^2 - 1$ en las expresiones de U_1, U_2 . Los números enteros n_1, n_2 coinciden entonces con los números cuánticos parabólicos.

(2) Este fenómeno puede servir de ilustración de cómo una perturbación pequeña puede cambiar el carácter del espectro energético. Ya un campo débil \mathcal{E} basta para crear una barrera de potencial y hacer de la región a gran distancia del núcleo un dominio en principio accesible al electrón. Como consecuencia, el movimiento del electrón pasa a ser, estrictamente hablando, un movimiento infinito, con lo cual el espectro energético pasa de ser discreto a ser continuo. Con todo, la solución formal obtenida por el método de la teoría de perturbaciones tiene un significado físico. Dicha solución determina los niveles de energía de los estados que, si no del todo estacionarios, sí son «casi estacionarios». El átomo que se encuentra en uno de estos estados en un cierto instante inicial, permanece en él durante un intervalo muy largo de tiempo.

Por otra parte, la serie a que conduce la teoría de perturbaciones para la descomposición de los niveles por efecto Stark no puede ser convergente en el sentido estricto de la palabra, sino tan sólo de manera asintótica; a partir de un determinado término de la serie (tanto más alejado cuanto menor es la magnitud de la perturbación) los términos que siguen no tienden a cero, sino que crecen.

PROBLEMA

Determinar la probabilidad (por unidad de tiempo) de ionización de un átomo de hidrógeno (en el estado fundamental) en un campo eléctrico fuerte.

Solución. En coordenadas parabólicas se tiene una barrera de potencial «a lo largo de la coordenada η » (fig. 26); al proceso de «arrancar» el electrón del átomo en la dirección $z \rightarrow -\infty$ corresponde su paso al dominio de grandes valores η . Para determinar la probabilidad de ionización hay que investigar la forma de la función de onda para grandes valores η (y valores no grandes de ξ ; veremos más adelante que en la integral que determina el flujo total de probabilidad del electrón que escapa del átomo intervienen los valores pequeños de ξ). La función de onda del electrón en el estado normal (cuando no existe el campo) es

$$\psi = e^{-(\xi + \eta)/2} / \sqrt{\pi}. \quad (1)$$

Cuando existe el campo, la dependencia de ψ respecto de ξ en la región que nos interesa se puede considerar que es la misma que en (1) y para determinar la dependencia respecto de η tenemos la ecuación

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{1}{4}\mathcal{E}\eta \right] \chi = 0, \quad (2)$$

donde $\chi = \sqrt{\eta}\psi$ (esta es la ecuación (77.11) con $E = -\frac{1}{2}$, $m = 0$, $\beta_2 = \frac{1}{2}$). Sea η_0 un valor de η (perteneciente al «interior» de la barrera) tal que $1 \ll \eta_0 \ll 1/\mathcal{E}$. Para $\eta \gtrsim \eta_0$, la función de onda es cuasiclásica. Por otra parte, dado que la ecuación (2) tiene la forma de una ecuación de SCHRÖDINGER unidimensional, podemos utilizar las fórmulas (50.4). Aplicando en el punto $\eta = \eta_0$ la expresión exacta (1) de la función de onda, obtenemos en el dominio exterior a la barrera la expresión

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{4}(\xi + \eta_0)} \sqrt{\eta_0} \sqrt{\frac{|p_0|}{p}} \exp[i \int_{\eta_0}^{\eta} p d\eta - \frac{3}{4}i\pi],$$

donde

$$p(\eta) = \sqrt{\left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{2\eta} + \frac{1}{4\eta^2} + \frac{1}{4}\mathcal{E}\eta \right]}.$$

En lo que sigue nos interesa solamente el cuadrado $|\chi|^2$. Carece por ello de importancia la parte imaginaria del exponente. Llamando η_1 la raíz de la ecuación $p(\eta) = 0$, tenemos:

$$|\chi|^2 = \frac{\eta_0}{\pi} e^{-\xi} \frac{|p_0|}{p} \exp[-2 \int_{\eta_0}^{\eta_1} |p| d\eta - \eta_0].$$

En el coeficiente de la exponencial hagamos

$$|p_0| \approx \frac{1}{2}, p \approx \frac{1}{2}\sqrt{(\mathcal{E}\eta - 1)};$$

en el exponente, en cambio, hay que conservar también el término siguiente del desarrollo:

$$|\chi|^2 = \frac{\eta_0}{\pi\sqrt{(\mathcal{E}\eta-1)}} e^{-\xi} \exp \left[- \int_{\eta_0}^{\eta_1} \sqrt{(1-\mathcal{E}\eta)} d\eta + \int_{\eta_0}^{\eta_1} \frac{d\eta}{\eta\sqrt{(1-\mathcal{E}\eta)}} - \eta_0 \right],$$

(donde $\eta_1 \cong 1/\mathcal{E}$). Efectuando la integración y prescindiendo donde sea posible de $\eta_0\mathcal{E}$ frente a la unidad, obtenemos:

$$|\chi|^2 = \frac{4}{\pi\mathcal{E}} e^{-2/3\mathcal{E}} \frac{e^{-\xi}}{\sqrt{(\mathcal{E}\eta-1)}}. \quad (3)$$

La corriente total de probabilidad a través de un plano perpendicular al eje z (es decir, la probabilidad de ionización buscada, w) es

$$w = \int_0^\infty |\psi|^2 v_z 2\pi r dr.$$

Para η grande (y ξ pequeña) se puede hacer

$$dr = d\sqrt{(\xi\eta)} \cong \frac{1}{2}\sqrt{(\eta/\xi)} d\xi.$$

Substituyendo también en vez de la velocidad del electrón

$$v_z \cong \sqrt{[2(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\mathcal{E}\eta)]} = \sqrt{(\mathcal{E}\eta-1)},$$

obtenemos

$$\begin{aligned} w &= \int_0^\infty |\chi|^2 \pi \sqrt{(\mathcal{E}\eta-1)} d\xi \\ &= \frac{4}{\mathcal{E}} e^{-2/3\mathcal{E}} \int_0^\infty e^{-\xi} d\xi, \end{aligned}$$

es decir, en definitiva:

$$w = (4/\mathcal{E}) e^{-2/3\mathcal{E}},$$

o bien, en unidades ordinarias:

$$w = (4m^3 e^9 / \mathcal{E} \hbar^7) \exp(-2m^2 e^5 / 3\mathcal{E} \hbar^4).$$

CAPÍTULO XI

LA MOLÉCULA DIATÓMICA

§ 78. Términos electrónicos de una molécula diatómica

En la teoría de las moléculas representa un papel fundamental el hecho de que las masas de los núcleos de los átomos son muy grandes comparadas con la masa de los electrones. Gracias a esta diferencia entre las masas, las velocidades del movimiento de los núcleos en la molécula son pequeñas respecto de las velocidades de los electrones. Esto ofrece la posibilidad de considerar el movimiento electrónico suponiendo los núcleos en reposo y situados a distancias dadas unos de otros. Al determinar los niveles de energía U_n de un tal sistema, encontramos los llamados *términos electrónicos* de la molécula. A diferencia de los átomos, en los que los niveles energéticos eran números determinados, los términos electrónicos son no números, sino funciones de ciertos parámetros — las distancias entre los núcleos de la molécula. En la energía U_n se incluye también la energía electrostática de interacción de los núcleos entre sí, de forma que U_n es por su propia esencia la energía total de la molécula para una distribución dada de los núcleos en reposo.

Comenzaremos el estudio de las moléculas con las de tipo más simple — las moléculas diatómicas, que son las que admiten un análisis teórico más completo.

Uno de los principios fundamentales de la clasificación de los términos atómicos era la clasificación de acuerdo con los valores del momento orbital total L . En las moléculas, en cambio, no existe en general una ley de conservación del momento cinético orbital total de los electrones, ya que el campo eléctrico de los varios núcleos no presenta simetría central.

En las moléculas diatómicas, sin embargo, el campo posee simetría axil respecto del eje que pasa por los dos núcleos. En consecuencia, se conserva aquí la proyección del momento cinético orbital sobre dicho eje y podemos clasificar los términos electrónicos de la molécula según los valores de esta proyección. El valor absoluto de la proyección del momento cinético orbital sobre el eje de la molécula se suele designar con la letra Λ ; esta cantidad toma los valores 0, 1, 2, ... Los términos con valores diferentes Λ se designan con letras mayúsculas griegas, que corresponden a los símbolos latinos de los términos atómicos con valores L distintos. Así, para

$\Lambda = 0, 1, 2$, se habla de términos Σ , Π , Δ , respectivamente; de ordinario, no hay que considerar valores de Λ mayores.

Cada estado electrónico de la molécula se caracteriza, además, por el spin total S de todos sus electrones. Cuando S es diferente de cero, se produce la degeneración asociada con las direcciones posibles del spin total, cuya multiplicidad es $2S+1$ ⁽¹⁾. El número $2S+1$, al igual que en los átomos, se llama *multiplicidad* del término y se escribe en forma de superíndice del símbolo del mismo; así, $^3\Pi$ representa un término con $\Lambda = 1$, $S = 1$.

Junto con los giros de ángulo arbitrario en torno del eje, la simetría de la molécula admite también la reflexión en un plano cualquiera que pase por dicho eje. Si se aplica esta reflexión, la energía de la molécula se conserva invariable, evidentemente. En cambio, el estado que se obtiene como resultado de esta aplicación no será exactamente idéntico al estado de partida. Así, en la reflexión en un plano que pase por el eje de la molécula, cambia el signo del momento cinético respecto de este eje. Llegamos así al resultado que todos los términos electrónicos con valor Λ distinto de cero son doblemente degenerados — a cada valor de la energía corresponden dos estados que difieren en el sentido de la proyección del momento cinético orbital sobre el eje de la molécula. En lo que concierne al caso $\Lambda = 0$, en general no varía el estado de la molécula en la reflexión, de modo que los términos Σ no son degenerados. La función de onda de un término Σ puede tan sólo quedar multiplicada por una constante como resultado de una reflexión. Dado que aplicar dos veces una reflexión respecto de un mismo plano equivale a la transformación idéntica, esta constante debe ser igual a ± 1 . De esta manera es necesario distinguir los términos Σ cuya función de onda no cambia de signo en la reflexión y los términos cuya función de onda cambia de signo. Los primeros se representan por Σ^+ , y los segundos, por Σ^- .

Si la molécula está constituida por dos átomos idénticos, aparece una nueva simetría y con ella una característica más de los términos electrónicos. Una molécula diatómica formada por núcleos iguales posee además un centro de simetría, que coincide con el punto medio del segmento que une a los dos núcleos⁽²⁾. (Elegimos este punto como origen de coordenadas). Por ello el hamiltoniano es invariante respecto del cambio simultáneo de signo de las coordenadas de todos los electrones de la molécula (dejando fijas las coordenadas de los núcleos). Dado que el operador de esta transformación⁽³⁾ comuta también con el operador del momento cinético

(1) Prescindiremos aquí de la estructura fina, ligada con las interacciones relativistas (véase más adelante, §§ 83, 84).

(2) Esta molécula posee también un plano de simetría que es perpendicular al eje de la molécula en su punto medio. Sin embargo, no hay necesidad de considerar este elemento de simetría en particular, ya que la existencia de este plano se sigue automáticamente del hecho de que exista aquel centro y aquel eje de simetría.

(3) ¡No se la confunda con la inversión de las coordenadas de todas las partículas del sistema (cf. § 86)!

orbital, vemos la posibilidad de clasificar los términos con valores dados A teniendo en cuenta, además, su paridad: la función de onda de los estados *pares* (g) no cambia al cambiar el signo de las coordenadas de los electrones, y las *impares* (u), cambian de signo. Los índices u , g , que indican la paridad, se suelen escribir como subíndices del símbolo del término: Π_u , Π_g , etc.

Indicaremos finalmente una regla empírica según la cual en la inmensa mayoría de moléculas diatómicas químicamente estables el estado electrónico normal posee simetría completa — la función de onda electrónica es invariante respecto de todas las transformaciones de simetría de la molécula. Como se verá en el § 81, en la inmensa mayoría de los casos es también igual a cero el spin total S en el estado normal. Con otras palabras, el término fundamental de una molécula es ${}^1\Sigma^+$, y si la molécula está formada por átomos iguales, dicho término es ${}^1\Sigma^+_g$ ⁽¹⁾.

PROBLEMA

Efectuar la separación de variables en la ecuación de SCHRÖDINGER para los términos electrónicos del ion H_2^+ utilizando coordenadas elípticas.

Solución. La ecuación de Schrödinger para un electrón en el campo de dos protones en reposo es:

$$\Delta\psi + 2\left(E + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\psi = 0.$$

(utilizamos unidades atómicas). Las coordenadas elípticas ξ , η se definen por las relaciones

$$\xi = (r_1 + r_2)/R, \quad \eta = (r_2 - r_1)/R; \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1,$$

y la tercera coordenada ϕ es el ángulo de giro en torno del eje que pasa por los dos núcleos, situados a una distancia R el uno del otro⁽²⁾. El operador de Laplace se escribe en estas coordenadas:

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{1}{R^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$

Haciendo

$$\psi = X(\xi)Y(\eta)e^{i\Lambda\phi},$$

obtenemos para X e Y las siguientes ecuaciones:

⁽¹⁾ Una excepción a estas reglas lo son las moléculas O_2 (término normal ${}^3\Sigma_g^-$) y NO (término normal ${}^3\Pi$).

⁽²⁾ Véase tomo I, *Mecánica*, § 48.

$$\frac{d}{d\xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{dX}{d\xi} \right] + \left(\frac{1}{2} ER^2 \xi^2 + 2R\xi + A - \frac{\Lambda^2}{\xi^2 - 1} \right) X = 0,$$

$$\frac{d}{d\eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{dY}{d\eta} \right] + \left(-\frac{1}{2} ER^2 \eta^2 - A - \frac{\Lambda^2}{1 - \eta^2} \right) Y = 0,$$

donde A es el parámetro de separación.

Cada término electrónico se caracteriza por tres números cuánticos: Λ y los dos números n_ξ , n_η , que determinan el número de ceros de las funciones $X(\xi)$ e $Y(\eta)$. Dado que todos estos números están ligados con funciones de variables diferentes, no hay, en general, razón alguna que impida la intersección de los términos $E(R)$ que difieran en los valores de dos números cuánticos cualesquiera, entre ellos los valores del par n_ξ , n_η para el mismo valor Λ , aunque tales términos poseen también la misma simetría (cf. la nota en la pág. 325).

§ 79. La intersección de términos electrónicos

Los términos electrónicos de una molécula diatómica son funciones de un parámetro — la distancia r entre núcleos. Estas funciones se pueden representar gráficamente expresando la energía como función de r . La cuestión relativa a la intersección de las curvas que representan los diferentes términos ofrece entonces fundamental interés.

Sean $U_1(r)$, $U_2(r)$ dos términos electrónicos diferentes. Si se cortan en un cierto punto, cerca de éste las funciones U_1 , U_2 tomarán valores próximos. Para resolver el problema de si es o no posible esta intersección, conviene plantearlo de la siguiente manera.

Consideremos un punto r_0 en el que las funciones $U_1(r)$, $U_2(r)$ toman valores muy próximos entre sí, pero no iguales (llamémoslos E_1 y E_2) y consideremos si no sería posible hacer que U_1 y U_2 se igualen desplazando este punto en una pequeña cantidad δr . Las energías E_1 y E_2 son los valores propios del hamiltoniano \hat{H}_0 del sistema de electrones en el campo de los núcleos, que se encuentran a la distancia r_0 uno de otro. Si se incrementa la distancia r en δr , el hamiltoniano se transforma en $\hat{H}_0 + \hat{V}$, donde $\hat{V} = \delta r \cdot \partial \hat{H}_0 / \partial r$ es una pequeña corrección; los valores de las funciones U_1 , U_2 en el punto $r_0 + \delta r$ se pueden considerar como valores propios del nuevo hamiltoniano. Esta manera de abordar el problema permite determinar los valores de los términos $U_1(r)$ y $U_2(r)$ en el punto $r_0 + \delta r$ mediante la teoría de perturbaciones, considerando \hat{V} como una perturbación del operador \hat{H}_0 .

Sin embargo, el método ordinario de la teoría de perturbaciones es aquí inaplicable, ya que los valores propios de la energía, E_1 y E_2 , del problema no perturbado son muy próximos entre sí y su diferencia, en general, no es grande comparada con la magnitud de la perturbación (no se cumple la condición (38.8)).

Dado que cuando, en el límite, la diferencia $E_2 - E_1$ se anula pasamos a un caso de valores propios degenerados, es natural intentar aplicar al caso de valores propios próximos un método análogo al desarrollado en el § 39.

Sean ψ_1, ψ_2 las funciones propias del operador no perturbado \hat{H}_0 , correspondientes a las energías E_1, E_2 . Como aproximación inicial de orden cero tomemos, en vez de las funciones ψ_1 y ψ_2 , combinaciones lineales de las mismas de la forma

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2. \quad (79.1)$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación perturbada

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = E\psi, \quad (79.2)$$

obtenemos:

$$c_1(E_1 + \hat{V} - E)\psi_1 + c_2(E_2 + \hat{V} - E)\psi_2 = 0.$$

Multiplicando esta ecuación a la izquierda, sucesivamente, por ψ_1^* y ψ_2^* e integrando, se obtienen dos ecuaciones algebraicas:

$$\begin{aligned} c_1(E_1 + V_{11} - E) + c_2 V_{12} &= 0, \\ c_1 V_{21} + c_2(E_2 + V_{22} - E) &= 0, \end{aligned} \quad (79.3)$$

donde $V_{ik} = \int \psi_i^* \hat{V} \psi_k dq$. En virtud del carácter hermítico del operador \hat{V} , las cantidades V_{11} y V_{22} son reales, y $V_{12} = V_{21}^*$. La condición de compatibilidad de estas ecuaciones es

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0,$$

de donde se sigue:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{\left[\frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2\right]}. \quad (79.4)$$

Esta fórmula determina en primera aproximación los valores propios buscados de la energía.

Si los valores de la energía de ambos términos pasan a ser iguales en el punto $r_0 + \delta r$ (los términos se cortan), esto significa que los dos valores E determinados por la fórmula (79.4) coinciden. Para ello es necesario que el radicando en (79.4) se anule. Dado que éste es suma de dos cuadrados, como condición para que exista un punto de intersección de los términos obtenemos las ecuaciones

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad V_{12} = 0. \quad (79.5)$$

Sin embargo, disponemos de un solo parámetro arbitrario, que determina la perturbación \hat{V} — el valor del desplazamiento δr . Por esto las dos ecuaciones (79.5)

(suponemos que las funciones ψ_1, ψ_2 se han elegido reales; entonces también V_{12} es real) no pueden en general quedar satisfechas simultáneamente.

Puede ocurrir, sin embargo, que el elemento de matriz V_{12} se anule idénticamente; queda entonces tan sólo una ecuación (79.5), la cual puede quedar satisfecha mediante una elección adecuada de δr . Esto ocurre en todos los casos en que los dos términos considerados poseen simetría diferente. Por simetría entendemos aquí todas las formas posibles de simetría — respecto de rotaciones en torno del eje, de reflexiones en planos que pasan por el mismo, de la inversión, y también respecto de las permutaciones de los electrones. Para una molécula diatómica, esto significa que se puede tratar de términos con valores A diferentes, de distinta paridad o multiplicidad, y para términos Σ , además, de términos Σ^+ y Σ^- .

En la demostración de esta proposición es esencial el hecho de que el operador \hat{V} (como el propio hamiltoniano) conmuta con todos los operadores de simetría de la molécula — con el operador del momento cinético respecto del eje, con los operadores de reflexión e inversión, con los operadores de permutación de los electrones. En los §§ 29, 30 se demostró que para una magnitud escalar cuyo operador conmuta con los operadores del momento cinético y de inversión son solamente diferentes de cero los elementos de matriz para las transiciones entre estados de igual momento cinético e igual paridad. Esta demostración, esencialmente en la misma forma, conserva su validez en el caso general de un operador de simetría arbitrario. No nos detendremos en repetirla aquí, tanto más cuanto que en el § 97 se dará otra demostración general basada en la teoría de grupos.

Llegamos de esta manera al resultado de que en una molécula diatómica pueden cortarse solamente los términos de diferente simetría, mientras que, en cambio, la intersección de términos de simetría igual es imposible (E. WIGNER y J. VON NEUMANN, 1929). Si como resultado de cualquier cálculo aproximado obtuviéramos dos términos de igual simetría que se cortan, al calcular la siguiente aproximación dichos términos se separarían conforme se indica en la fig. 27 mediante líneas de trazo continuo ⁽¹⁾.

Subrayemos que este resultado se refiere no sólo a las moléculas diatómicas, sino que, en realidad, es un teorema general de mecánica cuántica válido siempre que el hamiltoniano contiene un parámetro, como consecuencia de lo cual también sus funciones propias son funciones de dicho parámetro.

En una molécula poliatómica los términos electrónicos son funciones no de un parámetro, sino de varios — las distancias entre los diferentes núcleos. Sea s el

⁽¹⁾ De esta regla existe una singular excepción, excepción que se presenta cuando el problema relativo a la determinación de los términos electrónicos admite la total separación de variables (véase el problema del § 78).

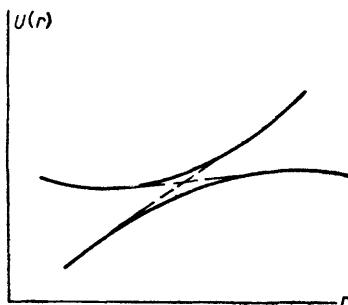


FIG. 27

número de distancias independientes entre núcleos; en una molécula N -atómica ($N > 2$), para una distribución arbitraria de los núcleos este número es igual a $s = 3N - 6$. Cada término $U_n(r_1, \dots, r_s)$ representa, desde el punto de vista geométrico, una superficie en un espacio de $s+1$ dimensiones y se puede hablar de intersecciones de estas superficies según multiplicidades de diferentes dimensiones — desde 0 (intersección en un punto) hasta $s - 1$. Todos los razonamientos desarrollados antes conservan su validez, con la única diferencia de que la perturbación \hat{V} viene determinada ahora no por un parámetro, sino por s parámetros (los corrimientos $\delta r_1, \dots, \delta r_s$). Pero ya para dos parámetros las dos ecuaciones (79.5) pueden, en general, quedar satisfechas. Llegamos así al resultado de que en las moléculas poliatómicas dos términos cualesquiera pueden cortarse. Si los términos tienen la misma simetría, la intersección se determina por las dos condiciones (79.5), de lo que se sigue que el número de dimensiones de la variedad determinada por la intersección es $s - 2$. Pero si los términos son de diferente simetría, queda sólo una condición y la intersección es una variedad de $s - 1$ dimensiones.

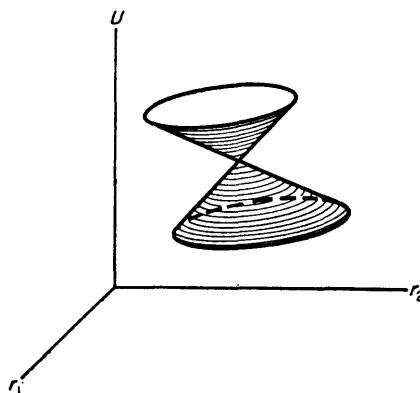


FIG. 28

Así, para $s = 2$ los términos se representan por superficies en un sistema de coordenadas tridimensional. La intersección de estas superficies es una línea ($s - 1 = 1$), cuando los términos son de diferente simetría, y un punto ($s - 2 = 0$) cuando la simetría es la misma. No es difícil determinar qué forma tienen en el último caso las superficies cerca del punto de intersección. Los valores de la energía cerca del punto en que se cortan los términos vienen determinados por la fórmula (79.4). En esta expresión, los elementos de matriz V_{11} , V_{22} , V_{12} son funciones lineales de los desplazamientos δr_1 , δr_2 , y, por ello, son también funciones lineales de las propias distancias r_1 , r_2 . Pero una ecuación de este tipo define, como es sabido por geometría analítica, un cono elíptico. Por lo tanto, cerca del punto de intersección los términos vienen representados por la superficie de un cono elíptico completo colocado arbitrariamente (fig. 28).

§ 80. Relación entre los términos moleculares y los atómicos

Aumentando en una molécula diatómica la distancia entre núcleos, obtenemos en el límite dos átomos aislados (o dos iones). En relación con esto surge la cuestión de qué correspondencia existe entre un término electrónico de la molécula y los estados de los átomos que se obtienen al descomponerla. Esta relación no es biunívoca: al acercar dos átomos que se encuentran en determinados estados, se puede obtener una molécula en diferentes estados electrónicos.

Supongamos primero que la molécula está constituida por dos átomos distintos. Supongamos, además, que los átomos aislados se encuentran en estados con momentos cinéticos orbitales L_1 , L_2 y spins S_1 , S_2 y sea $L_1 \geq L_2$. Las proyecciones de los momentos cinéticos sobre la recta que une los dos núcleos toman los valores $M_1 = -L_1, -L_1+1, \dots, L_1$ y $M_2 = -L_2, -L_2+1, \dots, L_2$. El valor absoluto de la suma $M_1 + M_2$ determina el momento cinético Λ que se obtiene al aproximar los átomos. Combinando todos los valores posibles M_1 y M_2 , encontramos que los diferentes valores $\Lambda = |M_1 + M_2|$ se obtienen tantas veces como se indica a continuación:

$\Lambda = L_1 + L_2$	dos veces
$L_1 + L_2 - 1$	cuatro veces
...	...
$L_1 - L_2$	$2(2L_2 + 1)$ veces
$L_1 - L_2 - 1$	$2(2L_2 + 1)$ veces
...	...
1	$2(2L_2 + 1)$ veces
0	$2L_2 + 1$ veces

Recordando que todos los términos con $\Lambda \neq 0$ son doblemente degenerados y que no lo son aquéllos para los que $\Lambda = 0$, encontramos que se pueden obtener:

$$\begin{aligned}
 & 1 \text{ término con } \Lambda = L_1 + L_2, \\
 & 2 \text{ términos con } \Lambda = L_1 + L_2 - 1, \\
 & \dots \dots \dots \dots \\
 & 2L_2 + 1 \text{ términos con } \Lambda = L_1 - L_2 \\
 & 2L_2 + 1 \text{ términos con } \Lambda = L_1 - L_2 - 1, \\
 & \dots \dots \dots \dots \\
 & 2L_2 + 1 \text{ términos con } \Lambda = 0;
 \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (80.1)$$

en total $(2L_2 + 1)(L_1 + 1)$ términos con valores Λ desde 0 hasta $L_1 + L_2$.

Los spins S_1, S_2 de los dos átomos se componen para formar el spin total de la molécula de acuerdo con la regla general de composición de momentos, dando los siguientes valores posibles de S :

$$S = S_1 + S_2, \quad S_1 + S_2 - 1, \quad \dots, \quad |S_1 - S_2|. \quad (80.2)$$

Combinando cada uno de estos valores con todos los valores de Λ (80.1), obtenemos la lista completa de todos los términos posibles de la molécula que se forme.

Para los términos Σ se plantea aun la cuestión de cuál sea su signo. Es fácil resolverla observando que las funciones de onda de la molécula se pueden escribir, para $r \rightarrow \infty$, en forma de productos (o de suma de productos) de funciones de onda de ambos átomos. El momento cinético $\Lambda = 0$ puede obtenerse o como resultado de componer los momentos cinéticos no nulos de los átomos $M_1 = -M_2$, o bien para $M_1 = M_2 = 0$. Las funciones de onda del primer átomo y del segundo las designaremos por $\psi^{(1)}_{M_1}$, $\psi^{(2)}_{M_2}$. Para $M = |M_1| = |M_2| \neq 0$, formemos los productos simétricos y antisimétricos

$$\begin{aligned}
 \psi^+ &= \psi^{(1)}_{M_1} \psi^{(2)}_{-M_2} + \psi^{(1)}_{-M_1} \psi^{(2)}_{M_2}, \\
 \psi^- &= \psi^{(1)}_{M_1} \psi^{(2)}_{-M_2} - \psi^{(1)}_{-M_1} \psi^{(2)}_{M_2}.
 \end{aligned}$$

La reflexión en un plano vertical (un plano que pase por el eje de la molécula) cambia el signo de la proyección del momento cinético sobre el eje, de modo que $\psi^{(1)}_{M_1}$, $\psi^{(2)}_{M_2}$ se transforman, respectivamente, en $\psi^{(1)}_{-M_1}$, $\psi^{(2)}_{-M_2}$, y recíprocamente. Con esto la función ψ^+ no varía, y la ψ^- , cambia de signo; la primera corresponde, por consiguiente, a un término Σ^+ , y la segunda, a un término Σ^- . Así, pues, para cada valor M se obtiene un término Σ^+ y un término Σ^- . Dado que M puede tener L_2 valores diferentes ($M = 1, \dots, L_2$), obtenemos en total L_2 términos Σ^+ y L_2 términos Σ^- .

Si, en cambio, se tiene $M_1 = M_2 = 0$, la función de onda de la molécula es de la forma $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$. Para ver cuál es el comportamiento de la función $\psi_0^{(1)}$ en una reflexión en un plano vertical, elijamos el sistema de coordenadas con origen en el centro del primer átomo y el eje z a lo largo del eje de la molécula y observemos que la reflexión en el plano vertical xz equivale al producto de la inversión respecto del origen de coordenadas y una rotación de 180° en torno del eje y . En la inversión la función $\psi_0^{(1)}$ queda multiplicada por I_1 , donde $I_1 = \pm 1$ es la paridad del estado dado del primer átomo. Por otra parte, el resultado de aplicar a la función de onda una rotación infinitamente pequeña (y con ella, el de toda rotación finita) viene determinado completamente por el momento cinético orbital total del átomo. Por consiguiente, basta considerar el caso particular de un átomo con un solo electrón de momento cinético orbital l (y componente z del momento $m = 0$); escribiendo en el resultado L en vez de l , obtenemos la solución buscada para un átomo cualquiera. La parte angular de la función de onda de un electrón con $m = 0$ es, salvo un coeficiente constante, $P_l(\cos\theta)$ (véase (28.7)). Una rotación de 180° en torno del eje y equivale a la transformación $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow y$, $z \rightarrow -z$ o bien, en coordenadas esféricas $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \pi - \phi$. Con esto $\cos\theta \rightarrow -\cos\theta$, y la función $P_l(\cos\theta)$ queda multiplicada por $(-1)^l$.

Llegamos así a la conclusión de que, como resultado de la reflexión en un plano vertical, la función $\psi_0^{(1)}$ queda multiplicada por $(-1)^{L_1}I_1$. Análogamente, $\psi_0^{(2)}$ queda multiplicada por $(-1)^{L_2}I_2$, de modo que la función de onda $\psi = \psi_0^{(1)}\psi_0^{(2)}$ quedará en definitiva multiplicada por $(-1)^{L_1+L_2}I_1I_2$. El término será Σ^+ o Σ^- según este factor sea $+1$ o -1 .

Reuniendo los resultados obtenidos, vemos que del número total $2L_2 + 1$ de términos Σ (de cada una de las multiplicidades posibles) $L_2 + 1$ términos serán términos Σ^+ , y L_2 términos serán términos Σ^- (si $(-1)^{L_1+L_2}I_1I_2 = +1$), o recíprocamente (si $(-1)^{L_1+L_2}I_1I_2 = -1$).

Pasemos ahora a considerar una molécula constituida por átomos idénticos. Las reglas de composición de los spins y de los momentos orbitales de los átomos para formar los valores totales S y A de la molécula siguen siendo aquí las mismas que para una molécula constituida por átomos diferentes. La novedad consiste en que los términos pueden ser pares o impares. En relación con esto hay que distinguir dos casos: la unión de átomos que se encuentran en estados iguales y la unión de átomos que se encuentran en estados diferentes.

Si los átomos se encuentran en estados distintos ⁽¹⁾, el número total de términos posibles queda multiplicado por dos con relación al número que se obtendría en el caso de átomos diferentes. En efecto, la reflexión en el origen de coordenadas (que

⁽¹⁾ En particular, puede tratarse de la unión de un átomo neutro y un átomo ionizado.

coincide con el punto medio del eje de la molécula) conduce a una permutación de los estados de ambos átomos. Simetrizando o antisimetrizando la función de onda de la molécula respecto de la permutación de dichos estados, se obtendrán dos términos (con iguales A y S), de los cuales uno será par, y el otro, impar. Obtenemos así, en total, números iguales de términos pares e impares.

Si, en cambio, ambos átomos se encuentran en el mismo estado, el número total de estados sigue siendo el mismo que para una molécula constituida por átomos distintos. En lo que concierne a la paridad de estos estados, el análisis (que no efectuamos aquí debido a su complejidad) (¹) conduce a los resultados siguientes:

Sean N_g y N_u los números de términos pares e impares con valores dados A y S . Entonces:

- si A es impar, $N_g = N_u$;
- si A es par y S es par ($S = 0, 2, 4, \dots$), $N_g = N_u + 1$;
- si A es par y S impar ($S = 1, 3, \dots$), $N_u = N_g + 1$.

Finalmente, entre los términos Σ hay que distinguir todavía entre términos Σ^+ y Σ^- . Vale aquí la siguiente regla:

- si S es par, $N^+_g = N^-_u + 1 = L + 1$,
- si S es impar, $N^+_u = N^-_g + 1 = L + 1$

(donde $L_1 = L_2 \equiv L$). Todos los términos Σ^+ tienen paridad $(-1)^S$, y todos los términos Σ^- , paridad $(-1)^{S+1}$.

Junto a la cuestión que hemos analizado de cuál es la relación entre los términos moleculares y los términos atómicos que se obtienen cuando $r \rightarrow \infty$, cabe también plantearse el problema de cuál es la relación entre los términos moleculares y los términos del «átomo compuesto» que se obtendría para $r \rightarrow 0$, es decir, si los dos núcleos se reunieran en un mismo punto (por ejemplo, la relación entre los términos de la molécula H_2 y los del átomo He). Acerca de esto se pueden obtener sin dificultad las siguientes reglas. A partir de un término del átomo «compuesto» con spin S , momento cinético orbital L y paridad I pueden obtenerse, al «separar los átomos componentes», términos moleculares con spin igual a S y momento cinético relativo al eje igual a $A = 0, 1, \dots, L$, obteniéndose un término para cada uno de estos valores A . La paridad del término molecular coincide con la paridad I del término atómico (g para $I = +1$ y u para $I = -1$). El término molecular $A = 0$ será un término Σ^+ , si $(-1)^L I = +1$, o un término Σ^- si $(-1)^L I = -1$.

(¹) Puede encontrarse en el trabajo original: E. WIGNER, E. WITMER, *Zs. f. Physik*, **51**, 859, 1928.