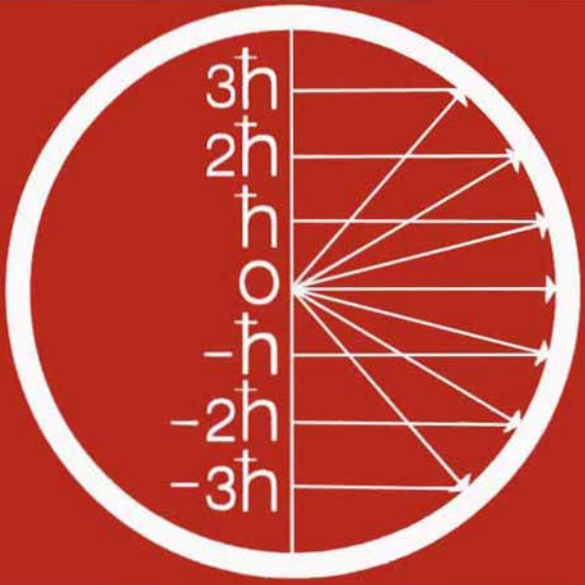
L.L. Goldin, G.I. Nóvikova

Introducción a la FÍSICA cuántica



Editorial Mir Moscú

Introducción a la física cuántica

Л. Л. Гольдин, Г. И. Новикова

Введение в квантовую физику

Москва «Наука». Главная редакция физико-математической литературы

L. L. Goldin, G. I. Nóvikova

Introducción a la física cuántica

Editorial Mir Moscú

Traducido del ruso por el ingeniero
Antonio Molina García

Impreso en la URSS

На испанском языке

ISBN 5-03-001554-X (исп.)
ISBN 5-02-013853-3 (русск.)

© Издательство «Наука», 1988
© traducción al español, Antonio Molina, 1990

Índice

Prólogo 8

Notaciones empleadas 9

Introducción 10

Capítulo I. Fundamentos físicos de la teoría cuántica 12

§ 1. Propiedades corpusculares de la radiación electromagnética 12
§ 2. Propiedades ondulatorias de las partículas 20
§ 3. Propiedades de las ondas de Broglie 25
§ 4. Principio de incertidumbre o indeterminación 32

Capítulo II. Fundamentos de la mecánica cuántica 41

§ 5. Valores medios 41
§ 6. Operadores 45
§ 7. Estados propios 51
§ 8. Ecuación de Schrödinger 53

Capítulo III. Partícula en un pozo de potencial. Cuantización de la energía. Efecto túnel 55

§ 9. Pozo de potencial rectangular. Principio de correspondencia 55
§ 10. Barrera de potencial. Efecto túnel 64
§ 11. Oscilador armónico lineal. Niveles de vibración de las moléculas 67

Capítulo IV. Átomos hidrogenoides 72
§ 12. Niveles de energía de los átomos hidrogenoides 72

§ 13. Investigaciones experimentales de los niveles de energía del átomo. Potenciales de excitación e ionización . . . 77
§ 14. Espectros de los átomos hidrogenoides 80
§ 15. Distribución de la densidad electrónica en el átomo de hidrógeno 85
§ 16. Mesoátomos 87
§ 17. Anchura de los niveles 88

Capítulo V. Momento angular y características magnéticas de los electrones, átomos y moléculas 92

§ 18. Momento angular 92
§ 19. Niveles rotacionales de las moléculas. Espectros moleculares 98
§ 20. Clasificación de los estados de los electrones. Número cuántico principal. Niveles degenerados 104
§ 21. Regla de composición de los momentos angulares . . . 107
§ 22. Momento magnético orbital del electrón 109
§ 23. Determinación experimental de los momentos angulares y magnéticos 112
§ 24. Espín del electrón 115
§ 25. Fenómenos magnetomecánicos 118
§ 26. Momento angular y momento magnético totales del electrón 120
§ 27. Estructura fina de los niveles del átomo de hidrógeno y de los átomos hidrogenoides 122
§ 28. Estructura del átomo según Bohr 125

Capítulo VI. Estructura y espectros de los átomos complejos 129

§ 29. Estructura de los niveles electrónicos en los átomos complejos 131
§ 30. Tipos de acoplamientos de los electrones en los átomos 132
§ 31. Principio de Pauli (de exclusión) 134
§ 32. Sistema periódico de los elementos de Mendeléiev . . . 137
§ 33. Regla de selección para la radiación de los átomos . . . 145
§ 34. Espectros ópticos de los átomos complejos 150
§ 35. Rayos 157
§ 36. Física clásica y cuántica 170

Capítulo VII. Átomos en campos magnéticos 177

§ 37. Efecto Zeeman 177
§ 38. Resonancia magnética 187

Capítulo VIII. Fundamentos de la estadística cuántica 194

§ 39. Número de estados cuánticos. Peso estadístico 195
§ 40. Ocupación de los niveles. Distribución de Bose—Einstein y de Fermi—Dirac 199

Capítulo IX. Radiación térmica 207

§ 41. Radiación en equilibrio. Ley de Kirchhoff 207
§ 42. Fórmula de Planck 211
§ 43. Fórmulas clásicas de la radiación en equilibrio 214
§ 44. Fórmula de Rayleigh-Jeans 219
§ 45. Presión de la radiación 221

Capítulo X. Fundamentos físicos de la electrónica cuántica 223

§ 46. Radiación espontánea e inducida 223
§ 47. Amplificadores y generadores cuánticos 230
§ 48. Métodos de creación de la población invertida de los niveles 232
§ 49. Estructura de los generadores ópticos cuánticos 236
§ 50. Estructura de la radiación láser 243

Capítulo XI. Moléculas y cristales 249

§ 51. Enlace químico. Formación de las moléculas 249
§ 52. Molécula de hidrógeno. Interacción de intercambio . . . 253
§ 53. Enlaces de los átomos en los sólidos (cristales) 259
§ 54. Simetría de los cristales 263
§ 55. Vibraciones de las redes cristalinas. Ondas sonoras . . . 267
§ 56. Fonones 273
§ 57. Capacidad calorífica de las redes cristalinas 277
§ 58. Conductividad térmica de una red 282

Capítulo XII. Electrones en los cristales 284

§ 59. Sistemas vibratorios acoplados. Bandas permitidas y prohibidas 284
§ 60. Conductores y aisladores 288
§ 61. Ondas de Bloch 291
§ 62. Dinámica de los electrones en el cristal. Conductibilidad eléctrica de los cristales 297
§ 63. Electrones en los metales 303

Capítulo XIII. Semiconductores 307

§ 64. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos 307
§ 65. Electrones y huecos 310
§ 66. Concentración de electrones y de huecos. Energía de Fermi 313
§ 67. Conductibilidad eléctrica de los semiconductores 316
§ 68. Unión *n-p* 318
§ 69. Paso de la corriente por la unión *n-p* 322
§ 70. Transistores 325
§ 71. Cuasipartículas 326

Conclusión 327

Apéndices 332

I. Valor medio de la proyección del impulso 332
II. Parte radial del operador de Laplace 334
III. Ecuaciones del movimiento de los péndulos acoplados 335
IV. Constantes físicas principales 336
V. Nombres, símbolos y masas atómicas de los elementos químicos 336

Índice alfabético de materias 339

Prólogo

Esta obra se basa en el ciclo de conferencias dadas a los estudiantes del Instituto Físico-técnico de Moscú, incluidas en el curso general de física, a finales del cuarto y durante el quinto semestre de estudios (después de la óptica). Los primeros capítulos (fundamentos físicos de la física cuántica, fundamentos de la mecánica cuántica, conocimientos más importantes sobre los átomos y los fenómenos atómicos) son una variante corregida de la «Introducción a la física atómica» publicada por la editorial «Naúka» en 1969. Van después los capítulos consagrados a las ideas modernas acerca de la naturaleza de los enlaces químicos y de las propiedades de las moléculas, a los fundamentos físicos de la electrónica cuántica y a la física del sólido. Un capítulo aparte se dedica a explicar las bases de la estadística cuántica y, en un párrafo especial, las relaciones de la física clásica y la cuántica.

Al hacer la exposición se ha prestado la mayor atención a la esencia física de los fenómenos que describe la mecánica cuántica relativista y a las ideas fundamentales de la teoría cuántica. Los efectos relativistas se estudian, pero no detalladamente. El formalismo matemático se desarrolla lo justamente indispensable para que pueda ser comprendido el material que se expone.

Se ha procurado que la exposición sea lo más clara y concisa posible, desechando todo lo secundario. Creemos que sólo un libro «delgado», capaz de concentrar la atención del estudiante sobre los fenómenos principales y las ideas teóricas de mayor importancia, puede dejarle tiempo para pensar y para resolver problemas. El material seleccionado se expone detalladamente, con cálculos, comparaciones y deducciones.

La física del núcleo atómico y de las partículas elementales no se estudia en este libro. A los lectores que se interesen por estos temas podemos recomendarles la «Física nuclear» de Y. M. Shirókov y N. P. Yudin.

Notaciones empleadas

e	carga del electrón
c	velocidad de la luz
m, m_e	masa del electrón
ω	frecuencia angular
$\mathbf{p}$	impulso
λ	longitud de onda
$k = 2\pi/\lambda$	número de onda
$\mathbf{k}$	vector de onda
E	energía total de las partículas y fotones
T, E_c	energía cinética
U, E_{pot}	energía potencial
$\hbar$, h	constante de Planck
$\lambda\!\!\!^{-}_e = \hbar/m_e c$	longitud de la onda de Compton del electrón
$\alpha = e^2/\hbar c$	constante de estructura fina
ψ, Ψ	función psi
$\langle f \rangle$	valor medio de la magnitud física f
$\hat{f}$	operador de la magnitud física f
$\mathbf{l}$	momento angular orbital de la partícula
l	número cuántico orbital
$\mathbf{s}$	espín de la partícula
s	número cuántico de espín
$\mathbf{j}$	momento angular total de la partícula
j	número cuántico «intrínseco»
μ_B	magnetón de Bohr
μ_l	momento magnético orbital de la partícula
m_l	número cuántico magnético orbital
μ_s	momento magnético de espín de la partícula
m_s	número cuántico magnético de espín
μ_j	momento magnético total de la partícula
m_j	número cuántico determinante de la proyección del momento angular total de la partícula
$\mathbf{L}$	momento angular orbital de un átomo o sistema de partículas
L	número cuántico orbital de un átomo o sistema de partículas
$\mathbf{S}$	momento angular de espín de un átomo
S	número cuántico de espín de un átomo
$\mathbf{J}$	momento angular total de un átomo
J	número cuántico correspondiente al momento angular total
μ_L	componente orbital del momento magnético de un átomo
m_L	número cuántico magnético orbital de un átomo
μ_S	componente de espín del momento magnético de un átomo
m_S	número cuántico magnético de espín de un átomo
μ_J	momento magnético total de un átomo
m_J	número cuántico determinante de la proyección del momento total del átomo en la dirección J
g	factor de Lande

Introducción

A principios del siglo XX empezaron a acumularse datos experimentales a los cuales era incapaz de dar explicación la física clásica. Abarcaban un amplio círculo de problemas físicos, a saber: la disminución de la capacidad calorífica de los cuerpos a bajas temperaturas, la estructura de los espectros ópticos de las substancias en estado gaseoso, la distribución de la intensidad en los espectros de radiación de los sólidos, el efecto fotoeléctrico, la variación de la frecuencia de los rayos X al dispersarse, la difracción de los electrones lentos, etc. Estaba cada vez más claro que para poder explicar estos fenómenos y otros era necesario revisar las ideas fundamentales de la física.

Los primeros pasos en esa dirección los dieron Planck y Einstein. Después apareció toda una serie de excelentes trabajos que cambiaron por completo nuestra idea del mundo. La nueva comprensión llegó a la ciencia con los trabajos de Einstein (teoría de la relatividad, concepto de los cuantos de luz) y las profundas ideas de Bohr y su escuela (mecánica cuántica). Desde entonces continúa el desarrollo intenso de la nueva física, que ha llevado en nuestros días a construir los fundamentos de la teoría de las partículas elementales. La creación de la mecánica cuántica se debe a una pléyade de físicos eminentes, entre los cuales hay que mencionar en primer lugar a Heisenberg, Schrödinger, Pauli, Dirac, Tamm y Landau.

Hoy la física cuántica revoluciona no sólo las ideas científicas, sino también la técnica. Nos valemos de la electricidad que producen las centrales eléctricas atómicas. Nos rodean receptores de radio y televisión en los cuales se utiliza la técnica, cuántica, de los semiconductores. Cada vez se usan más las calculadoras y los ordenadores con circuitos integrados, cuyo funcionamiento se basa en fenómenos cuánticos. Fuentes de radiación coherente (láseres) se utilizan en medicina y en la industria. Imanes superconductores, basados en las propiedades cuánticas de la materia, se hacen por millares y se emplean en instalaciones gigantescas. Y no digamos de la técnica de experimentación, en la cual una parte importante de los métodos ha sido posible solamente después de asimilar las ideas de la física

cuántica. Ésta también ha hecho que cambien por completo nuestros criterios sobre el origen y la evolución del Universo.

La reconstrucción de la ciencia, de la técnica y de la propia vida, debida a las ideas y métodos cuánticos, no ha hecho más que comenzar. A la nueva generación, a nuestros lectores, corresponde continuar este trabajo.

En este libro se estudian las ideas fundamentales de la teoría cuántica no relativista y se describen los hechos experimentales que con ellas se explican. La exposición de la teoría relativista requiere un formalismo matemático más desarrollado y debe ser incluida en el programa del curso de física teórica.

El volumen de conocimientos acumulado por la ciencia tras la aparición de la física cuántica es mucho mayor que el que se conocía antes de ella. Estos conocimientos es imposible exponerlos en un solo libro. Por eso tiene especial importancia para aprender la lectura de publicaciones científicas. Esta lectura hemos procurado facilitarla acostumbrando al estudiante a las ideas fundamentales, al lenguaje y a la terminología que suelen utilizarse en artículos y libros de ese tipo.

Capítulo I

Fundamentos físicos de la teoría cuántica

§ 1. Propiedades corpusculares de la radiación electromagnética

Efecto fotoeléctrico. Se da este nombre a la liberación de electrones de una substancia por la acción de una radiación electromagnética.

En la fig. 1 se ha representado el esquema de un dispositivo experimental para observar el efecto fotoeléctrico por la acción de la luz. Entre dos láminas metálicas A y B, que se encuentran dentro de una ampolla de vidrio de la cual se ha extraído el aire, se crea una diferencia de potencial V. Como las láminas están en el vacío, por el circuito no pasa corriente. Pero si la superficie interna de una de las láminas se ilumina, en el circuito surge una corriente que puede ser registrada por el galvanómetro G. La aparición de la corriente se debe a que los rayos de luz arrancan electrones de la superficie de la lámina y, de este modo, aparecen portadores de carga entre las láminas. Está claro que a la lámina que se ilumina debe comunicársele potencial negativo.

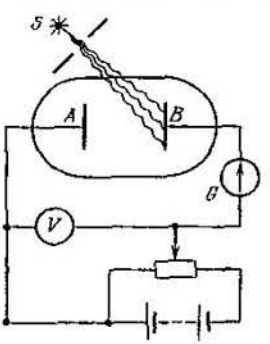


Fig. 1. Esquema del dispositivo para estudiar el efecto fotoeléctrico

Valiéndose del dispositivo representado en la fig. 1 se puede investigar la dependencia de la corriente respecto de la intensidad y la frecuencia de la luz que incide sobre la lámina.

La más simple es la dependencia entre la corriente i del circuito y la intensidad I de la luz, cuando no varía la frecuencia ω (fig 2). El número de electrones que la luz arranca de la superficie de la lámina es directamente proporcional a la intensidad de la luz. Este carácter de la gráfica está en completo acuerdo con las ideas de la física clásica acerca de la interacción de las ondas electromagnéticas con los electrones.

No obstante, las investigaciones pusieron de manifiesto fenómenos que contradicen claramente las ideas de la física clásica. Iluminemos la lámina B con luz monocromática de frecuencia ω e intensidad I_1 y estudiemos la dependencia de la intensidad de la corriente respecto de la diferencia de potencial entre los electrodos. Resulta que la corriente pasa con todos los valores negativos de $V = V_B - V_A$ y con los valores positivos de V hasta llegar a cierto V_0, y cuando $V > V_0$ se interrumpe. Esta dependencia de la corriente respecto de la diferencia de potencial se ha representado en la fig. 3. La diferencia de potencial V_0 con la cual se interrumpe la corriente eléctrica se

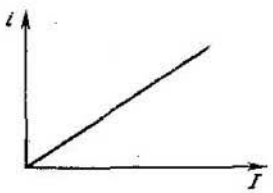


Fig. 2. Dependencia de la corriente respecto de la intensidad de la luz

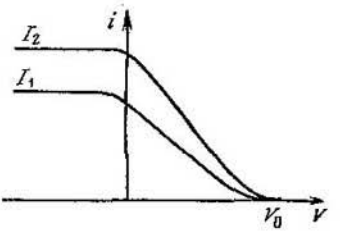


Fig. 3. Dependencia de la corriente respecto de la diferencia de potencial entre los electrodos

llama *potencial de interrupción*. Este potencial está ligado con la energía cinética máxima de los electrones que arranca la luz de la lámina B, por la relación evidente $eV_0 = T$, en la que e es la carga del electrón y T, la energía cinética máxima de los electrones.

La fig. 3 muestra también la curva de la corriente fotoeléctrica para otra intensidad de la luz ($I_2 > I_1$), pero con la misma frecuencia. Como era de esperar, en este caso la corriente es mayor que en el primero. Lo inesperado es que el potencial de interrupción V_0 resulta que no varía. De este modo, la experiencia demuestra que *la energía cinética máxima de los fotoelectrones no depende de la intensidad de la luz*. Este resultado contradice claramente las suposiciones de la física clásica. Según la teoría clásica la intensidad de la onda luminosa es proporcional al cuadrado de la amplitud del vector eléctrico que actúa sobre los electrones del metal. A mayor intensidad de la luz, mayor debería ser la energía que reciben los electrones extraídos del metal.

Los resultados de los experimentos demuestran, sin embargo, que *el potencial de interrupción* V_0 (y, por lo tanto, la energía de los fotoelectrones) *depende no de la intensidad de la luz, sino de su frecuencia*. Esta dependencia se ve en la fig. 4 y tiene la forma de una recta que no pasa por el origen de coordenadas. La frecuencia mínima ω_0 de la luz con la cual se produce el efecto fotoeléctrico recibe el nombre

de *límite* o *umbral rojo* de dicho efecto y depende de la substancia de que está hecha la lámina que se irradia.

La dependencia representada en la fig. 4 contradice las ideas clásicas no menos claramente que la antes considerada inexistencia de relación entre la energía cinética de los fotoelectrones y la intensidad de la luz. Si los electrones del metal se consideran libres, su energía cinética (para una intensidad dada de la luz), al aumentar la frecuencia, no debería aumentar, sino disminuir. En efecto, la ecua-

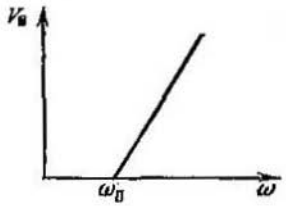


Fig. 4. Dependencia del potencial retardador respecto de la frecuencia de la luz

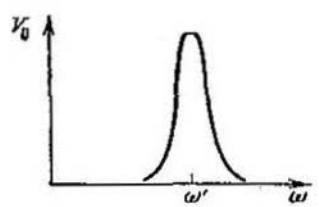


Fig. 5. Dependencia del potencial retardador respecto de la frecuencia de la luz (modelo clásico de electrones ligados elásticamente)

ción del movimiento de un electrón libre sometido a la acción del campo eléctrico de una onda luminosa $E \cos \omega t$ se esrcibe en la forma

$$m\ddot{x} = eE \cos \omega t$$

Integrando esta ecuación, hallamos que

$$mv = \frac{eE}{\omega} \operatorname{sen} \omega t,$$

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{eE}{\omega}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \omega t.$$

De esta forma, según la física clásica, la energía cinética de los electrones libres no aumenta al crecer la frecuencia de la luz, sino que disminuye. Este resultado, ¿no es acaso un indicio de que el efecto fotoeléctrico no se debe en realidad a los electrones libres? Vamos a demostrar ahora que la interacción de la onda luminosa con los electrones ligados tampoco puede explicar la marcha de la curva en la fig. 4. Cuando un campo eléctrico, variable armónicamente con el tiempo, actúa sobre electrones, cuya ligadura es elástica, debe observarse una dependencia resonante de la amplitud de las vibraciones respecto de la frecuencia de la luz. Por lo tanto, sería de esperar que la dependencia del potencial de interrupción respecto de la frecuencia también tuviera carácter resonante, como se ha representado en la fig. 5. Así, pues, la dependencia de V_0 respecto de ω, que se observa en la experiencia (fig. 4), no tiene nada de común con

las predicciones de la física clásica tanto para los electrones libres, como para los ligados.

La explicación del efecto fotoeléctrico la dio Albert Einstein (1905). Él propuso considerar la luz, que interacciona con los electrones durante el efecto fotoeléctrico, no como una onda, sino como un flujo de corpúsculos o *cuantos*. La energía de cada cuanto se determina por la relación

$$E = \hbar\omega. \tag{1.1}$$

Aquí ω es la frecuencia angular de la luz y $\hbar$, *la constante de Planck* ($\hbar = 1{,}05 \cdot 10^{-27}$ erg·s). (La constante $\hbar$ fue introducida por Planck en 1900 para explicar los espectros de emisión de los cuerpos calientes.)

Cuando el electrodo se ilumina, se produce la interacción de los cuantos de luz con los electrones de la substancia; un cuanto es absorbido y su energía se transmite al electrón con el cual se produjo la interacción. La energía máxima del electrón se determina por la fórmula

$$T = \hbar\omega - A, \tag{1.2}$$

en la que A es el trabajo de extracción de los electrones del electrodo iluminado en el vacío.

La ecuación (1.2) se conoce con el nombre de *ecuación de Einstein* para el efecto fotoeléctrico y es simplemente la ley de conservación de la energía en la absorción fotoeléctrica de la luz.

Volvamos a las curvas representadas en las figs. 2—4 y procuremos explicarlas partiendo de las ideas de Einstein y de la fórmula (1.2). La dependencia que muestra la fig. 2 es completamente natural no sólo desde el punto de vista ondulatorio, sino también del cuántico. Efectivamente, el aumento de la intensidad del haz luminoso significa un aumento del número de cuantos, del número de sus interacciones con los electrones y, por consiguiente, de la corriente fotoeléctrica.

De un modo no menos natural se explican las curvas de la fig. 3. La corriente fotoeléctrica i se interrumpe cuando el potencial V_0 toma valores con los cuales $eV_0 = T$, siendo T la energía cinética de los fotoelectrones. Aplicando la ecuación (1.2), obtenemos

$$eV_0 = \hbar\omega - A. \tag{1.3}$$

En la igualdad obtenida se ve que, para una substancia y una frecuencia de la luz ω dadas, el potencial de interrupción no depende de la intensidad de la luz (fig. 4). La paulatina disminución de la corriente al aumentar V (fig. 3) se debe a que la energía del fotón, en general, se reparte entre el electrón arrancado y otros electrones y átomos del cátodo. La energía cinética máxima del electrón corresponde al caso en que toda la energía del cuanto se transmite a un electrón.

De la ecuación (1.3) se puede obtener, para una substancia dada, el valor mínimo ω_0 de la frecuencia con la cual se hace posible el efecto fotoeléctrico (fig. 4):

$$\hbar\omega_0 = A, \quad \omega_0 = A/\hbar. \tag{1.4}$$

La frecuencia ω_0 obtenida por la fórmula (1.4) es el «umbral rojo» del efecto fotoeléctrico. Como el valor mínimo del trabajo de extracción en los metales es, aproximadamente, de $2\ \text{eV} = 3{,}2 \cdot 10^{-12}$ erg, el efecto fotoeléctrico en los metales se hace posible con frecuencias del orden

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\ \frac{3{,}2 \cdot 10^{-12}\ \text{erg}}{1{,}05 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{s}} = 0{,}5 \cdot 10^{15}\ \text{Hz}.$$

A estas frecuencias corresponde la radiación electromagnética de la parte visible del espectro ($\lambda = c/\nu \approx 600$ nm). Los cuantos de radiación electromagnética se llaman *fotones*.

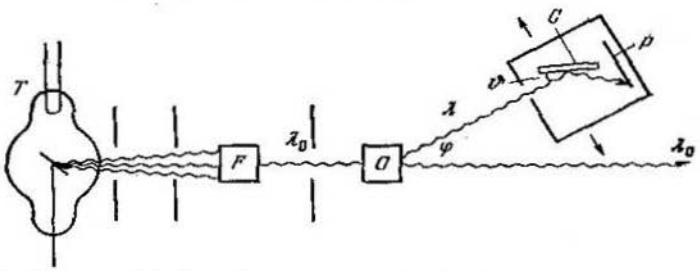


Fig. 6. Esquema del dispositivo para investigar el efecto Compton

La teoría cuántica (o fotónica) de la luz, propuesta por Einstein, explica bien las regularidades que se observan en la investigación experimental del efecto fotoeléctrico. La luz, que se propaga en el espacio como una onda electromagnética, pone inesperadamente de manifiesto, en el efecto fotoeléctrico, propiedades inherentes a las partículas.

Con no menos claridad que en el efecto fotoeléctrico, las propiedades corpusculares (cuánticas) de la radiación electromagnética se revelan en la dispersión de Compton de los rayos X (efecto Compton).

Efecto Compton. Se llama así a la variación de la longitud de onda de una radiación electromagnética al ser dispersada. Este fenómeno lo observó por vez primera Compton (1923) en la dispersión de rayos X ($\lambda \approx 0{,}1$ nm).

El esquema del dispositivo experimental para observar el efecto Compton se representa en la fig. 6. Los rayos X se generan en el tubo T y pasan por el filtro F[1]), el cual separa una radiación de longi-

[1]) El principio en que se basa el funcionamiento de los filtros de absorción selectiva para rayos X se explica en el § 35.

tud de onda λ_0 determinada. Esta radiación se dispersa en la muestra O y se registra por medio de un detector colocado de manera que forma el ángulo φ con el haz incidente. Para observar el efecto Compton el detector debe poder medir la longitud de onda de la radiación dispersa. En la fig. 6 se ha representado, en calidad de detector, un espectrómetro de difracción, de cristal, para rayos X, cuyas partes principales son: el cristal C, que oscila durante el experimento, y la placa fotográfica P. Al reflejarse en el cristal, los rayos X interfieren y forman máximos de difracción en las direcciones que determina la fórmula de Bragg — Wulf:

$$2d \operatorname{sen} \vartheta = n\lambda, \qquad (1.5)$$

en la que d es la distancia entre los planos atómicos en el cristal; λ, la longitud de onda de los rayos X; ϑ, el ángulo de deslizamiento; y n, el orden del máximo de los rayos reflejados ($n = 1, 2, 3, \ldots$).

El ángulo de deslizamiento ϑ se determina por la posición de la línea de ennegrecimiento sobre la placa P, y la longitud de onda de los rayos X dispersos se halla por la fórmula (1.5).

Estudiando la dispersión de rayos X, Compton estableció que en la radiación dispersa, además de rayos con la longitud de onda inicial λ_0, hay una radiación cuya longitud de onda es mayor que la inicial, y que el aumento de dicha longitud es tanto más importante cuanto más grande es el ángulo de dispersión φ, y no depende de la substancia del dispersor.

Quedó establecido que la variación de la longitud de onda $\Delta\lambda$ está relacionada con el ángulo de dispersión φ por la fórmula [1])

$$\Delta\lambda = 2\pi\lambda_e (1 - \cos \varphi). \qquad (1.6)$$

La constante λ_e que figura en esta fórmula resultó ser igual a $3{,}86 \times \times 10^{-11}$ cm.

En la fórmula (1.6), como vemos, no entran las características de la substancia en que se produce la dispersión de los rayos X. Esto revela que la dispersión se debe a la interacción con los electrones libres (o casi libres) de la substancia.

Consideremos la dispersión de la radiación electromagnética en los electrones, desde el punto de vista de la física clásica. El campo electromagnético debe hacer «vibrar» a los electrones con la misma frecuencia que él tiene. Los electrones así excitados deben emitir ondas electromagnéticas de la misma frecuencia [2]). De esta forma, según las leyes de la física clásica, la radiación dispersa, independientemente del ángulo de dispersión, debe tener la misma frecuencia

---

[1]) La constante 2π se suele incluir en λ_e. En este caso la fórmula (1.6) toma la forma $\Delta\lambda = \lambda_e (1 - \cos \varphi)$, $\lambda_e = 2\pi\lambda_e$.

[2]) En realidad, una pequeña variación de la frecuencia, debida a que el electrón que vibra interacciona con el campo magnético de la onda electromagnética y también al efecto Doppler, se produce también de acuerdo con la teoría clásica. Pero estos efectos son pequeños y dependen de la intensidad de la onda, de la cual no depende el efecto Compton.

que la radiación primaria. La experiencia indica, en cambio, que en la dispersión se produce un aumento de la longitud de onda y, por consiguiente, una disminución de la frecuencia de la radiación.

Intentemos calcular el efecto Compton como dispersión de los cuantos de rayos X en los electrones. Para esto vamos a utilizar las leyes de conservación de la energía y el impulso.

La fig. 7 representa el diagrama de los impulsos en el caso del choque de un cuanto con un electrón libre que antes de la colisión estaba en reposo. Aquí $\mathbf{p}_0$ es el impulso del cuanto primario; $\mathbf{p}$, el impulso del cuanto disperso bajo el ángulo φ; φ_e y $\mathbf{p}_e$, el ángulo de salida y el impulso del electrón de rechazo. Al construir el diagrama de los impulsos se tuvo en cuenta la ley de la conservación del impulso

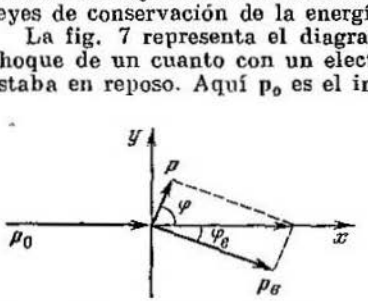


Fig. 7. Diagrama de los impulsos en la dispersión de Compton de los cuantos

$$\mathbf{p}_0 = \mathbf{p} + \mathbf{p}_e. \qquad (1.7)$$

Aplicamos esta ley y la de conservación de la energía para deducir la dependencia (1.6) que se obtiene en la práctica.

El impulso, la energía y la masa de las partículas están relacionados entre sí por la conocida fórmula relativista

$$E^2 = p^2c^2 + m^2c^4.$$

Como la masa en reposo de los cuantos es nula, los impulsos de los cuantos antes de la dispersión y después de ella son respectivamente

$$p_0 = \frac{E_0}{c} = \frac{\hbar\omega_0}{c}, \qquad p = \frac{E}{c} = \frac{\hbar\omega}{c}. \qquad (1.8)$$

En (1.7) pasamos $\mathbf{p}_e$ al primer miembro y elevamos al cuadrado la igualdad obtenida:

$$p_e^2 = p_0^2 - 2\mathbf{p}_0\mathbf{p} + p^2.$$

Sustituyendo en esta igualdad p_0 y p por sus valores (1.8) y multiplicándola por c^2, hallamos

$$p_e^2c^2 = (\hbar\omega_0)^2 - 2\hbar\omega_0\hbar\omega\cos\varphi + (\hbar\omega)^2. \qquad (1.9)$$

Eliminamos de (1.9) el miembro $p_e^2c^2$. Para eso utilizamos la ley de conservación de la energía, que en nuestro caso tiene la forma

$$\hbar\omega_0 + mc^2 = \hbar\omega + \sqrt{p_e^2c^2 + m^2c^4}. \qquad (1.10)$$

En (1.10) pasamos $\hbar\omega$ al primer miembro y la igualdad que se obtiene la elevamos al cuadrado. Entonces

$$p_e^2c^2 = (\hbar\omega_0 - \hbar\omega)^2 + 2(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)mc^2. \qquad (1.11)$$

De (1.9) y (1.11) hallamos

$$\hbar(\omega_0 - \omega)mc^2 = \hbar\omega_0\hbar\omega(1 - \cos\varphi). \qquad (1.12)$$

De esta expresión se sigue la relación de las energías del cuanto antes de la dispersión y después de ella:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar\omega_0 mc^2}{mc^2 + \hbar\omega_0(1 - \cos\varphi)}. \qquad (1.13)$$

Ahora hallamos la relación entre las longitudes de onda en la dispersión. Para esto, en la expresión (1.12), en vez de la frecuencia ω, introducimos la longitud de onda $\lambda = 2\pi c/\omega$. En definitiva se obtiene

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{mc}(1 - \cos\varphi).$$

Comparando la fórmula que acabamos de deducir con la fórmula empírica de Compton (1.6), llegamos a la conclusión de que

$$\underline{\lambda_e = \hbar/mc.} \qquad (1.14)$$

Calculamos el valor numérico de esta constante:

$$\lambda_e = \frac{\hbar}{mc} = \frac{\hbar c}{mc^2} = \frac{(1{,}05\cdot10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s})\cdot(3\cdot10^{10}\ \text{cm/s})}{(0{,}511\cdot10^{6}\ \text{eV})\cdot(1{,}6\cdot10^{-12}\ \text{erg/eV})} = 3{,}86\cdot10^{-11}\ \text{cm}.$$

(Al hacer el cálculo, en la fórmula, en vez de la masa m del electrón, hemos puesto su energía en reposo $mc^2 = 0{,}511\cdot10^6$ eV.) Nos hemos cerciorado de que el valor teórico de λ_e coincide con su valor experimental. λ_e recibe el nombre de *longitud de onda de Compton* [1] del electrón.

Así, valiéndonos de la teoría cuántica de la radiación, hemos obtenido una de las principales regularidades características del efecto Compton. La teoría cuántica del efecto Compton da la posibilidad de calcular completamente la relación entre los impulsos, las energías y los ángulos de salida de los electrones y los cuantos.

Por lo antedicho queda claro que la radiación electromagnética tiene propiedades tanto ondulatorias como corpusculares. Al investigar las leyes de propagación (interferencia, difracción) se pone de manifiesto principalmente la naturaleza ondulatoria de la radiación, mientras que en los actos de interacción se revelan sus propiedades corpusculares. Cuanto más dura es la radiación (es decir, al pasar de las ondas hertzianas y de la luz visible a los rayos X y γ), con tanta mayor claridad se manifiesta su carácter fotónico.

---

[1]) En la literatura científica suelen llamar longitud de onda de Compton no a λ_e, sino a $\lambda_e = 2\pi\lambda_e$.

§ 2. Propiedades ondulatorias de las partículas

En el párrafo anterior se ha demostrado que la luz y los rayos X (y, en general, toda radiación electromagnética) se comportan en unos experimentos como ondas y en otros como partículas (fotones). Pero resulta que las partículas, a su vez, también tienen propiedades ondulatorias.

Experimentos de Davisson y Germer. Hipótesis de Broglie. Son clásicos los experimentos de Davisson y Germer, en los cuales fueron puestas claramente de manifiesto las propiedades ondulatorias de las partículas (1927). En estos experimentos se observó la difracción de electrones al ser dispersados por un cristal. El esquema de estos experimentos se da en la fig. 8. Los electrones emitidos por el

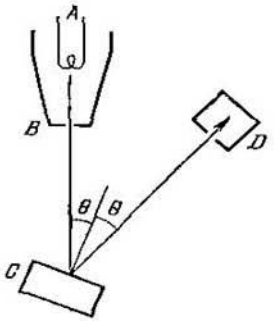


Fig. 8. Esquema de los experimentos de Davisson—Germer

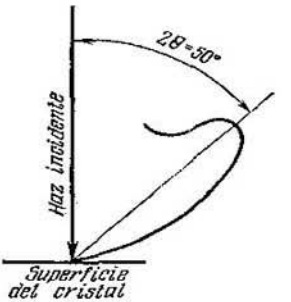


Fig. 9. Diagrama polar de la dependencia entre la intensidad de la reflexión y el ángulo de dispersión de los electrones en la muestra cristalina

filamento caldeado A eran acelerados por la diferencia de potencial V, aplicada entre el filamento A y el electrodo de extracción B. Los electrones, una vez acelerados y después de pasar por el orificio del electrodo, incidían en el cristal C y eran dispersados. Por medio del detector D se medía la intensidad de los electrones dispersos en función del ángulo θ para distintos valores del potencial acelerador, es decir, para diferentes energías de los electrones.

La fig. 9 representa el diagrama polar de la distribución de la intensidad de los electrones con energía de 60 eV, dispersados por un cristal de níquel. Por la figura se ve que la intensidad de los electrones dispersos tiene un máximo para el ángulo $\theta = 25°$. En la fig. 10 se dan los resultados de los experimentos en los cuales la intensidad se midió con un ángulo θ dado, pero con distintos valores de V. En esta gráfica se ha tomado sobre el eje de abscisas la raíz cuadrada de la tensión aceleradora, y los máximos y mínimos de intensidad están casi a la misma distancia unos de otros. Las curvas de las

figs. 9 y 10 son típicas de la distribución de la intensidad en la dispersión de ondas. Máximos y mínimos de difracción iguales que estos surgen cuando los rayos X se dispersan en cristales.

Los experimentos de Davisson y Germer causaron gran impresión en los físicos. Después de estos experimentos era evidente que las partículas «clásicas» tienen propiedades ondulatorias claramente definidas.

La presencia de propiedades ondulatorias en las partículas había sido predicha por de Broglie (1924), el cual propuso la idea de que a toda partícula en movimiento puede asociarse cierta onda. Establezcamos la relación entre los parámetros de esta onda — *onda de*

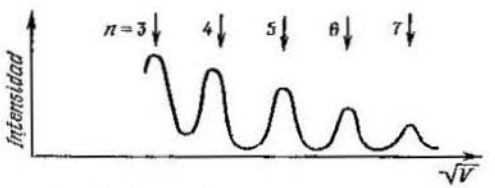


Fig. 10. Dependencia de la intensidad respecto de la tensión aceleradora en los experimentos de Davisson-Germer

Broglie — y el movimiento de las respectivas partículas. En el párrafo anterior ya establecimos esta relación entre la energía y el impulso del fotón y la frecuencia de la onta luminosa (véanse (1.1) y (1.7)):

$$E = \hbar\omega, \quad p = E/c = \hbar\omega/c.$$

Introducimos el número de onda $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$. Entonces

$$\boxed{p = \hbar k.} \tag{1.15}$$

La dependencia (1.15) fue extendida por de Broglie a todas las partículas. De acuerdo con (1.15), la longitud de onda de una partícula que se mueve con el impulso p es

$$\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p. \tag{1.16}$$

Volvamos a los experimentos de Davisson y Germer. La energía cinética T de los electrones acelarados por la diferencia de potencial V es igual a eV, y la longitud de la onda de Broglie asociada, de acuerdo con (1.16), será

$$\lambda = 2\pi\hbar/\sqrt{2meV}. \tag{1.17}$$

La diferencia de potencial V en estos experimentos era de varias decenas de voltios. Calculemos, por la fórmula (1.17), la longitud de

la onda de Broglie de los electrones cuando $V = 50$ V:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2meV}} = \frac{2\pi\hbar c}{\sqrt{2mc^2eV}} = \frac{2\pi \cdot (10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s}) \cdot (3\cdot 10^{10}\ \text{cm/s})}{\sqrt{2\cdot(5\cdot 10^5\ \text{eV})\cdot 50\ \text{eV}\cdot(1{,}6\cdot 10^{-12}\ \text{erg/eV})}} =$$

$$= 1{,}6\cdot 10^{-8}\ \text{cm} = 0{,}16\ \text{nm}.$$

Esta misma longitud (en orden de magnitud) tienen las ondas de los rayos X. Por eso no es extraño que la figura de difracción para el electrón con $V = 50$ eV sea muy parecida a la que se observa en la dispersión de rayos X en los mismos cristales. La posición de los máximos después de la refracción en el cristal, como sabemos, se determina por la fórmula de Bragg — Wulf [1])

$$2d \cos\theta = n\lambda. \qquad (1.18)$$

Los experimentos hechos con los rayos X dan la posibilidad de determinar la constante de la red d por la fórmula (1.5). Sustituyendo en (1.18) la longitud de onda de los electrones por su valor (1.17), hallamos que los máximos, en la fig. 10, deben observarse cuando

$$\sqrt{V} = \frac{\pi\hbar n}{d\cos\theta\sqrt{2me}},$$

siendo n cualquier número entero.

El hecho de que sean iguales las distancias entre los picos en la fig. 10 (las flechitas indican las posiciones calculadas de los máximos de 3°, 4°, 5°, etc., órdenes) pone de manifiesto que la figura ondulatoria describe bien la dispersión de los electrones. La comprobación de (1.17) y de la fórmula (1.15), que le sirve de base, por la posición de los picos [2]), demuestra que estas fórmulas son correctas.

Algún tiempo después de las experiencias de Davisson y Germer se llevaron a cabo experimentos en los cuales la difracción se observó haciendo pasar los electrones a través de láminas metálicas delgadas (Thomson, Tartakovski). La figura de difracción también se obtuvo reflejando haces atómicos y moleculares en cristales (Stern). La difracción de neutrones se emplea en la actualidad para investigar cristales, con eficacia no menor que el análisis estructural por rayos X, y el estudio de la difracción de los electrones en las moléculas proteicas se ha convertido en un método normal de investigación. Así, pues, la experiencia demuestra que *todas las micropartículas tienen propiedades ondulatorias, de manera que entre ellas y los fotones no existe diferencia esencial: tanto las partículas como los fotones son*

---

[1]) En la fórmula (1.18), θ es el ángulo de reflexión, mientras que en la (1.5) figura el ángulo de deslizamiento ϑ.

[2]) En realidad existe una pequeña diferencia entre los valores experimentales de V con los cuales se observan los máximos de intensidad, y los valores teóricos de V, calculados por la fórmula (1.17). Esta diferencia se debe a que en (1.17) no se toma en consideración el índice de refracción de las ondas de Broglie, que difiere un poco de la unidad.

microobjetos que poseen simultáneamente las propiedades de las partículas y las propiedades de las ondas.

Ondas luminosas y ondas de materia (propagación de los fotones y de las partículas). Analicemos más detenidamente el movimiento de los microobjetos. Para empezar vamos a considerar el movimiento de los fotones (propagación de la luz) a través de una pantalla opaca con dos rendijas largas (fig. 11). Como detector de la luz empleamos una célula fotoeléctrica sensible, capaz de registrar fotones aislados. (Al trazar la dependencia de la intensidad de la luz respecto de la coordenada, obtendremos una figura de difracción común y corriente.) Pongamos la célula fotoeléctrica en el punto correspondiente al máximo de interferencia principal e intentemos dar respuesta a la pregunta siguiente: ¿a través de cuál de las rendijas pasan los fotones que registra la célula? Para esto cerraremos primero una de las rendijas, por ejemplo, la de la izquierda. La intensidad de la luz (número de fotones registrados) será igual a A^2 (A es la amplitud de la onda luminosa que llega al punto de observación a través de la rendija de la derecha). Abrimos la rendija de la izquierda y cerramos la de la derecha. La intensidad sigue siendo la misma, es decir, otra vez será igual a A^2. Si ahora abrimos las dos rendijas, como ya sabemos por la óptica, la intensidad se hace igual a $(2A)^2 = 4A^2$, es decir, aumenta no dos veces, sino cuatro.

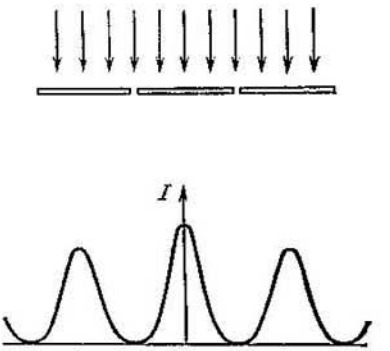


Fig. 11. Diagrama de la distribución de la intensidad de la luz detrás de una pantalla con dos rendijas

Si los fotones pasaran a través de las rendijas como las partículas ordinarias (unos por la de la izquierda y otros por la de la derecha), la intensidad no crecería cuatro veces, sino dos. Por consiguiente, no es posible responder a la pregunta formulada, la cual carece de sentido. El resultado obtenido en este experimento significa que *cada fotón pasa a la vez por ambas rendijas.*

Esta conclusión resulta aún más evidente si la célula fotoeléctrica se coloca en un mínimo de la figura de difracción. En este caso la célula no registra ni un solo fotón. Y si cerramos una de las rendijas, el mínimo no se encontrará ya en el lugar en que antes estaba. Sobre la célula empiezan a incidir fotones. Por consiguiente, los fotones «saben» si ambas rendijas están abiertas a la vez o si una de ellas está cerrada. En estas condiciones hablar de que un fotón pasó por una o por otra de las rendijas, tampoco tiene sentido.

Un experimento análogo de difracción en dos rendijas se puede

hacer «iluminando» la pantalla no con luz, sino con partículas, por ejemplo, con electrones. Para eso basta sustituir el foco de luz por un cañón electrónico, como en los experimentos de Davisson y Germer, y la célula fotoeléctrica, por un detector de electrones[1]. El detector registrará los máximos y mínimos de difracción, cuya posición puede ser calculada por las fórmulas ópticas, si a cada electrón se asocia una onda de Broglie. Abriendo y cerrando cualquiera de las dos rendijas, de nuevo descubrimos como se cuadruplica la intensidad de los electrones en el máximo principal y aparecen electrones en el mínimo de la figura de difracción. Por lo tanto, los electrones, lo mismo que los fotones, pasan a la vez a través de todas las rendijas abiertas de la pantalla. Esto también significa que las ondas que han pasado por ambas rendijas, de un modo semejante a las ondas luminosas, son *coherentes* entre sí. La coherencia de las ondas que se propagan por distintos caminos hace que la semejanza de las ondas de Broglie con las luminosas sea aún mayor.

Propiedades ondulatorias de las micro y macropartículas. Los experimentos antes examinados nos convencen de que todos los microobjetos tienen en igual medida propiedades de partículas y de ondas, independientemente de a cuál de estas clases las refiere la física clásica. En principio no existe ninguna diferencia entre los micro y macroobjetos. Pero, entonces, ¿por qué no notamos las propiedades ondulatorias de una piedra lanzada o de una partícula de polvo que cae por la acción de la gravedad?

Por la óptica sabemos que la naturaleza ondulatoria de la luz se manifiesta más claramente cuando contornea obstáculos cuyas dimensiones son comparables con la longitud de la onda luminosa (o en los casos en que la diferencia de marcha de los rayos que llegan por los dos lados del obstáculo tiene el mismo orden de magnitud que la longitud de la onda luminosa). En los casos en que la longitud de onda es mucho menor que las dimensiones características que determinan el fenómeno, las propiedades ondulatorias de la luz son poco importantes y pueden no ser tenidas en cuenta. Así, la óptica geométrica, con ayuda de la cual se calculan hasta ahora la mayoría de los aparatos ópticos, no toma en consideración las ideas ondulatorias.

Entre la mecánica y la óptica existe una profunda analogía. La mecánica clásica de Newton corresponde a la óptica geométrica y se obtiene como caso límite de la mecánica cuántica [2] que es más general, pues tiene en cuenta las propiedades ondulatorias de los objetos. La aplicación de la mecánica cuántica no es obligatoria en aquellos casos en los cuales la óptica ondulatoria se puede sustituir por la geométrica: cuando, al propagarse las ondas, la longitud de éstas es infinitamente pequeña comparada con las dimensiones características del sistema ($\lambda \ll L$).

---

[1]) Este detector puede ser una placa fotográfica.

[2]) El término «mecánica cuántica» se utiliza más a menudo que su equivalente «mecánica ondulatoria».

Vamos a referirnos otra vez a los experimentos de Davisson y Germer. Como ya se dijo, la longitud de la onda de Broglie de los electrones en estos experimentos era igual, en orden de magnitud, a 0,1 nm. Al reflejarse los electrones en el cristal se produce su dispersión por los átomos que hay en los nudos de la red cristalina; la distancia entre dichos nudos, en orden de magnitud, también es igual a 0,1 nm; precisamente por esto en los experimentos de Davisson y Germer se observó una figura de difracción clara.

Si la energía de las partículas aumenta, su longitud de onda disminuye. La longitud de la onda de Broglie de los electrones acelerados hasta la energía de 1 GeV, es igual a sólo 10^{-13} cm. Las propiedades ondulatorias de estos electrones no se manifiestan al ser dispersados por los cristales, ya que $d \gg \lambda$, pero si son dispersados por objetos con $L \approx 10^{-13}$ cm, estas propiedades vuelven a ser importantes.

Calculemos ahora la longitud de la onda de Broglie de cualquier objeto macroscópico, por ejemplo, de una partícula de polvo, suponiendo su masa $m = 1$ mg y su velocidad $v = 1$ μm/s:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{mv} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-27}}{10^{-3} \cdot 10^{-4}} = 6{,}6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}.$$

Incluso en un objeto tan pequeño como la partícula de polvo, la longitud de la onda de Broglie resulta ser muchísimo menor que las dimensiones del objeto mismo. En esas condiciones, como es natural, no pueden manifestarse ningunas propiedades ondulatorias. La aplicación de la mecánica ondulatoria en vez de la clásica sólo conduce en este caso a embrollar el problema, lo mismo que el empleo de la óptica ondulatoria para calcular hasta el objetivo más simple hace el cálculo casi imposible, sin que el resultado varíe en absoluto.

§ 3. Propiedades de las ondas de Broglie

Función de onda. En el párrafo precedente quedó establecido que la propagación de las micropartículas se produce como si su movimiento fuera descrito por ondas. Sabemos que la propagación de los fotones, es decir, la propagación de la luz con frecuencia angular ω y vector de onda k [1]), viene descrita por la onda plana

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{-i(\omega t - \mathbf{kr})}. \tag{1.19}$$

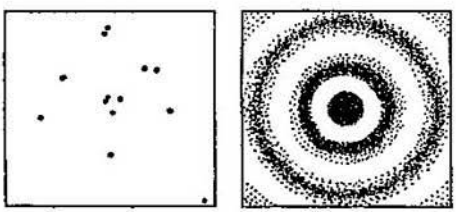
En la expresión (1.19) sustituimos ω y k, valiéndonos de las fórmulas (1.1) y (1.15):

$$\psi(\mathbf{r}, t) = A \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{pr})\right]. \tag{1.20}$$

[1]) La dirección del vector k coincide con la dirección en que se propaga la onda, y su valor numérico es igual al número de onda $k = 2\pi/\lambda$.

La función de onda (1.20) del fotón es una onda luminosa [1]; para las partículas, la función de onda (1.20) es una *onda plana de Broglie*. En la mecánica cuántica la función de onda suele llamarse *función psi*. La onda de Broglie (1.20) es la función de onda (función ψ) de una partícula que tiene una energía y un impulso determinados (y, por consiguiente, se propaga en un espacio libre de fuerzas). *Las funciones de onda se propagan, interfieren y difractan según las leyes ópticas ordinarias.*

Carácter probabilista de las funciones de onda. Puede pensarse que las propiedades ondulatorias sólo se manifiestan cuando se trata de grandes cantidades de partículas, es decir, cuando se propagan al mismo tiempo muchos fotones o electrones. Pero eso no es así. Se



a *b*

Fig. 12. Distribución de los electrones sobre la placa fotográfica: *a*, cuando el número de electrones es pequeño; *b*, cuando dicho número es grande

han hecho experimentos (por Biberman, Sushkin y Fabrikant) en los cuales los electrones pasaban por el dispersor (lámina metálica delgada) de uno en uno, y cada electrón disperso era registrado en una placa fotográfica. Los electrones aislados incidían en estas condiciones sobre puntos diferentes, pareciendo, a primera vista, diseminados desordenadamente por toda la placa (fig. 12, *a*). No obstante, cuando la cantidad de electrones dispersados uno a uno era grande, podía verse que los puntos de incidencia de éstos sobre la placa se distribuían no casualmente, sino que formaban máximos y mínimos de intensidad (fig. 12, *b*), cuya posición puede calcularse por las fórmulas de difracción. Como en este caso los electrones se dispersaban y registraban por separado, hay que reconocer que el movimiento de cada electrón está definido por la figura de difracción total; si esto no fuera así, los electrones irían a parar, por ejemplo, a los mínimos de distribución, cosa que no ocurre.

¿Cómo debe entenderse la relación entre la función de onda y la partícula, entre la onda luminosa y el fotón? Born propuso considerar la amplitud A de la onda luminosa o de la función de onda (1.20)

[1] En la óptica, en vez de la función ψ compleja (1.20), se suele utilizar la parte real de la expresión (1.20). En la forma compleja el exponente de la función exponencial se escribe en óptica sin el signo menos.

como la *amplitud de la probabilidad* [1]) de que el fotón o la partícula se encuentran en cierto lugar del espacio; la expresión «amplitud de la probabilidad» debe entenderse en el sentido de que la probabilidad de que el fotón o la partícula se encuentre ahí no es igual a A, sino a $|A|^2$. En la óptica se dice intensidad de la luz y no probabilidad de que el fotón se encuentre en un punto dado del espacio. Si se considera un haz, formado por una gran cantidad de fotones, la intensidad de la luz en cada punto dado será proporcional a la probabilidad de que en él se encuentren los fotones, de manera que cuando el número de fotones o partículas es grande, estos dos conceptos sólo se diferencian en el coeficiente de proporcionalidad. La onda luminosa no sólo determina la fase y la intensidad relativa de la luz, sino también su intensidad absoluta. La función ψ se diferencia de ella en que no contiene información sobre la intensidad absoluta. Define solamente la distribución de un (es decir, de cada) fotón.

El carácter probabilista de la función de onda se revela claramente en los experimentos de difracción de electrones con haces de muy poca intensidad (fig. 12). Como ya se ha dicho, el comportamiento de cada electrón se determina por toda la figura de difracción, pero se describe de un modo probabilista. Predecir el punto en que ha de incidir sobre la placa un electrón aislado es imposible. Pero si el número de electrones dispersos aumenta, su distribución se diferencia cada vez menos de la ley de distribución de la probabilidad, es decir, de $|A|^2$.

El sentido probabilista de la función ψ se entiende a menudo incorrectamente. No puede considerarse que una partícula, de acuerdo con la física clásica, se encuentra siempre en un punto, pero este punto lo desconocemos y la función de onda indica la probabilidad de hallar la partícula en distintos puntos del espacio. Así se plantea el problema en la teoría cinética de los gases clásica, en la cual se supone que todas las partículas tienen su puesto en cada instante dado, pero, como las partículas son muchas, es imposible seguirlas y el único camino real para conocerlo es calcular la probabilidad de distribución de las partículas. Semejante punto de vista contradice al fenómeno de interferencia. No tiene sentido considerar, según el principio de Huygens, la superposición de la onda, que va desde el punto en que la partícula está en realidad, y la onda del punto en que no hay partícula. El cálculo de la interferencia presupone la equivalencia total de todos los puntos, en particular, la equivalencia de ambas rendijas en el experimento en que éstas eran dos. El problema debe abordarse como si el electrón estuviera «esparcido» por todo el espacio, en concordancia con la función ψ.

La figura del electrón esparcido es útil en muchos casos, pero no corresponde totalmente a las ideas mecanocuánticas. En este sentido comparte la suerte de todas las demás analogías clásicas. Así, la figura del electrón esparcido permite calcular correctamente la

[1]) Una definición más exacta de la amplitud de probabilidad se da en el § 5.

propagación de las ondas electrónicas, la probabilidad de su interacción con los electrones y los átomos, la distribución de la densidad eléctrica en el átomo y otros muchos fenómenos, pero no explica, por ejemplo, cómo se produce la interacción del electrón con la placa fotográfica, durante la cual, como ya dijimos, en ella queda una huella puntual, y no esparcida. Si continuamos nuestra analogía, hay que suponer que en el instante de la interacción con la placa, lo mismo que en otros actos de interacción, el electrón «esparcido» se «cocentra» en un punto. Después de la interacción, el electrón, claro está, deja de ser definido por la función ψ de antes. Su distribución resulta ser ahora muy estrecha y distinta de cero sólo en la región del ennegrecimiento de la placa.

Queda por esclarecer por qué el «esparcimiento» no se observa en el comportamiento de los objetos clásicos grandes. ¿Por qué el electrón pasa por dos rendijas, mientras que un balón de fútbol nunca entra en dos porterías a la vez? La respuesta a esta pregunta, en realidad, ya la hemos dado: la longitud de la onda que define el movimiento del balón es tan pequeña, en comparación con él mismo, que las propiedades ondulatorias de éste no se manifiestan y no es posible notar ningún fenómeno de difracción. Del mismo modo no producen interferencia los haces de luz que pasan por rendijas anchas distanciadas una de otra. Cuando la luz pasa por estas rendijas se forman dos haces independientes, limitados por ambos lados por sombras precisas. En este caso, sin contradecir la experiencia, se puede afirmar que los fotones que forman el haz izquierdo pasaron por la rendija izquierda, y los fotones del haz derecho, por la rendija derecha. A los fotones de ambos haces se les pueden atribuir trayectorias determinadas, coincidentes con la dirección de cada uno de los haces de rayos luminosos.

El tener trayectoria es, en general, una de las propiedades principales de las partículas en la mecánica clásica. Al encontrarse en un sitio, las partículas tienen que estar necesariamente ausentes en otros lugares. En la óptica ondulatoria clásica, al contrario, la onda se halla en muchos lugares del espacio. Según las representaciones de la teoría cuántica *todos los microobjetos, lo mismo que la onda, se encuentran a la vez en muchos puntos del espacio.* Por eso a los electrones, protones, fotones y otras micropartículas, en general, no se les pueden atribuir trayectorias [1]). De las propiedades de las partículas clásicas le han quedado a éstas otras, a saber: una carga, una masa y una energía determinadas, gastándose esta última como si estuviera concentrada en un punto.

Influencia del experimento sobre el estado de las micropartículas. Retornemos al experimento de la difracción de electrones (fig. 11). Cada uno de los electrones, después de pasar por las rendijas, se

[1]) Cuando los impulsos de las micropartículas son grandes, la longitud de las ondas respectivas, como se sigue de (1.16), se hace muy pequeña y puede ser mucho menor que las dimensiones atómicas e incluso nucleares. En estos casos el concepto de trayectoria vuelve a adquirir sentido.

registra en la placa fotográfica y produce el ennegrecimiento de un determinado cristalito de bromuro de plata. Cada uno de estos electrones, antes de la interacción con dicho bromuro, estaba esparcido en el espacio de acuerdo con la figura de difracción. Pero después de la interacción ya no está esparcido, sino que se encuentra en un punto perfectamente determinado de la placa. Por consiguiente, la función ψ del electrón cambia radicalmente a consecuencia de la interacción. El experimento cambia siempre el estado de los microobjetos, por lo que el estado que determinamos es aquel en que la partícula se encuentra después del experimento y no antes de él. Al ver el ennegrecimiento del bromuro de plata conocemos el punto en el cual resultó estar el electrón después de la interacción con la placa. Que el electrón se definía antes de la interacción o por una figura de difracción compleja es cosa que no podemos conocer haciendo este experimento. Eso hecho se puede establecer solamente después de observar la distribución de un gran número de electrones «iguales», al hacerlos pasar a través de las mismas dos rendijas [1]).

La influencia de los aparatos sobre los objetos que se miden se puede observar en la siguiente variante del experimento de las dos rendijas. Para saber a través de cuál de las dos rendijas pasa el electrón, vamos a procurar «engañar a la naturaleza». Con este fin tapamos la rendija izquierda con una lámina delgada, transparente a los electrones. Al pasar éstos a través de ella, chocarán con los electrones de la substancia de la lámina. Además del detector de electrones que se encuentra detrás de las rendijas, emplearemos otro para registrar los «electrones de rechazo», que reciben una pequeña energía en las colisiones tangenciales. Estos dos detectores se conectan «en coincidencia». Si los dos funcionan simultáneamente (es decir, se produce la «coincidencia»), sabremos que el electrón ha pasado por la rendija izquierda, y si el electrón de rechazo no surge, quiere decir que el electrón ha pasado por la rendija derecha.

Estudiando la distribución de los electrones, obtenida cuando coinciden las indicaciones de ambos detectores, nos cercioramos de que esta distribución no tiene nada común con la figura de difracción en las dos rendijas antes obtenida. Corresponde simplemente a la figura de difracción por una rendija, por la izquierda. La distribución de los electrones, que no producen coincidencias, da la figura de difracción por la rendija derecha.

¿Por qué ha cambiado tan bruscamente la figura de la distribución de los electrones? En el caso en que no se interpone substancia alguna en el camino de los electrones a través de la rendija izquierda,

[1]) Un estudio detenido de esta cuestión muestra que es aún más compleja. Incluso midiendo la distribución de un número muy grande de electrones sobre la placa, sólo determinamos $|A|^2$, es decir, el cuadrado del módulo de la función ψ, y nada podemos saber de su fase. Pero las propiedades de las ondas se determinan no sólo por la distribución de la intensidad, sino también por las diferencias de fase. Para reconstruir la fase hay que hacer experimentos adicionales, por ejemplo, medir la figura de difracción a distintas distancias de las rendijas.

las ondas, que pasan por ambas rendijas, interfieren y producen figuras de difracción común, o sea, de la distribución debida a ambas rendijas. Los electrones que sufren colisiones y producen «rechazo», cambian la dirección en que se mueven y sus funciones de onda cambian de fase casualmente, de manera que las ondas que definen a los electrones, que han sufrido dispersión, no crean, con la onda que ha pasado por la rendija derecha, una figura de difracción común. Como resultado del experimento conocemos en realidad la rendija por la cual han pasado nuestros electrones, pero estos conocimientos no se refieren a los electrones difractados por ambas rendijas, sino a otro experimeno, a otra distribución de los electrones, a la distribución compatible con la pregunta de por cuál rendija pasó el electrón. Una vez más nos convencemos de que *en la física de las micropartículas todo experimento, todo intento de conocer algo nuevo sobre ellas, cambia necesariamente su estado, su función de onda.*

En estos dos ejemplos hemos visto que cualquier experimento con micropartículas cambia el estado de éstas a causa de la influencia de los aparatos de medida sobre el objeto que se mide. En el macromundo la influencia de los aparatos sobre el objeto, si el experimento está bien pensado, puede hacerse muy pequeña. Aunque esta influencia existe por principio necesariamente, en los experimentos con cuerpos de dimensiones macroscópicas es tan insignificante que la física clásica la desprecia en general y con razón. En el micromundo esta influencia es grande y suele desempeñar un papel determinante.

Velocidad de propagación de las ondas planas. Hallemos la velocidad de propagación de la onda plana para el fotón. Por la óptica sabemos que la velocidad de fase de la onda $v_f = \omega/k$. Para los fotones $E = pc$, puesto que la masa del fotón es nula. Valiéndonos de esta igualdad y de las (1.1) y (1.15), obtenemos

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{pc}{\hbar} = kc, \quad v_f = \frac{\omega}{k} = c. \tag{1.21}$$

Por lo tanto, la velocidad de fase de la onda plana para los fotones coincide con la velocidad de propagación de las ondas electromagnéticas.

Calculemos ahora la velocidad de fase de la onda plana para una partícula no relativista. Para estas partículas la energía cinética es igual a $p^2/2m$. Teniendo en cuenta (1.1) y (1.15), hallamos que

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \left(\frac{p^2}{2m\hbar}\right)\left(\frac{p}{\hbar}\right)^{-1} = \frac{p}{2m} = \frac{mv}{2m} = \frac{v}{2}, \tag{1.22}$$

es decir, la velocidad de fase de la onda es igual a la mitad de la velocidad de la partícula. A primera vista este resultado parece inesperado, pero no ocasiona dificultad alguna.

Como es sabido por el curso de óptica, la velocidad de transmisión de las señales se determina no por la velocidad de fase de la onda, sino por la velocidad de grupo de la misma.

La velocidad de fase sólo coincide con la de grupo en el caso en que el medio (en el nuestro el vacío) no es dispersor, es decir, si la velocidad de fase no depende de la frecuencia. Ese es precisamente el caso de los fotones. Las ondas electromagnéticas, como se sigue de (1.21), siempre se propagan en el vacío con la velocidad c. La fórmula (1.22) muestra que la velocidad de fase de las partículas no relativistas depende de la velocidad (y, por consiguiente, de la energía) de las partículas y de la frecuencia ω. Las ondas de Broglie se dispersan incluso cuando se propagan en el vacío.

Aclaremos ahora qué ondas deben asociarse a las partículas que se observan en los experimentos clásicos ordinarios. En estos experimentos se empieza siempre por determinar la posición de la partícula en un instante t_0. Supongamos que las coordenadas se miden con la exactitud Δx, es decir, hallamos que la partícula se encuentra entre x_0 y $x_0 + \Delta x$. Desde el punto de vista de la teoría ondulatoria (cuántica) esto significa que la función de onda de la partícula es igual a cero en todo el espacio menos en el trozo comprendido entre x_0 y $x_0 + \Delta x$ (fig. 13). Está claro que esta función no es una onda monocromática del tipo (1.19). Pero se puede representar en forma de un conjunto de estas ondas.

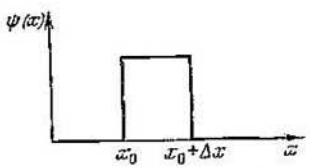


Fig. 13. Paquete de ondas

Como lo que estamos analizando es la función de onda de la partícula en el instante t_0, la dependencia de las ondas respecto del tiempo no tiene importancia por ahora. Escribimos una onda aislada en la forma

$$\psi(x) = Be^{ikx}, \tag{1.23}$$

siendo

$$B = Ae^{-i\omega t}. \tag{1.24}$$

La función ψ representada en la fig. 13, que describe la distribución de las partículas por la coordenada, lo mismo que toda otra función puede ser representada, de acuerdo con el teorema de Fourier, en forma de integral:

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k)\, e^{ikx}\, dk. \tag{1.25}$$

El estado de la partícula en el instante inicial viene determinado, pues, por la superposición de un gran número de ondas monocromáticas, cada una de las cuales se mueve con su velocidad. Esta superposición de ondas, con un máximo claramente expresado, se llama *paquete de ondas*. En todo otro instante la posición de la partícula se describe, aproximadamente, por la posición del máximo de la función ψ.

Por la óptica sabemos que la velocidad del movimiento del paquete de ondas es igual a la velocidad *de grupo* de la onda y se calcula por la fórmula

$$v_{gr} = d\omega/dk. \tag{1.26}$$

Valiéndonos de (1.1) y (1.15) obtenemos para el paquete de ondas

$$v_{gr} = d\omega/dk = dE/dp. \tag{1.27}$$

Calculamos, aplicando (1.27), la velocidad de grupo de los fotones y de las partículas no relativistas. Para los fotones

$$v_{gr} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(pc)}{dp} = c, \tag{1.28}$$

como era de esparar. Y para las partículas no relativistas

$$v_{gr} = \frac{dE}{dp} = \frac{d(p^2/2m)}{dp} = \frac{p}{m} = \frac{mv}{m} = v. \tag{1.29}$$

Por lo tanto, la velocidad de grupo de la onda plana es realmente igual a la velocidad de la partícula. Si la velocidad de la partícula es grande, la velocidad de grupo es fácil de hallar diferenciando la relación $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$:

$$2E\,dE = 2pc^2\,dp, \quad v_{gr} = \frac{dE}{dp} = \frac{pc^2}{E} = v.$$

El cálculo de la velocidad de fase de la onda plana por las fórmulas relativistas conduce a un resultado que difiere mucho de (1.22). La velocidad de fase resulta ser mayor que c y, cuando la velocidad de la partícula crece, aquélla no disminuye, sino que aumenta, ya que

$$v_{gr}v_f = c^2.$$

Para las partículas que se mueven lentamente (no relativistas) esta diferencia no conduce, sin embargo, a ningún nuevo resultado físico.

§ 4. Principio de incertidumbre o indeterminación

Ya hemos visto que las ideas clásicas son inaplicables en muchos casos a los microobjetos. En particular, a las micropartículas en movimiento no se les puede atribuir órbitas determinadas, es decir, valores determinados de las coordenadas en instantes sucesivos.

Veamos a que conduce el intento de determinar exactamente las coordenadas de los electrones.

Consideremos los electrones que pasan por la rendija de la pantalla P e inciden después sobre la placa fotográfica F (fig. 14). Ya sabemos que sobre la placa se observa una figura de difracción. Supongamos que, antes de pasar por la rendija, los electrones tienen un impulso perfectamente determinado $\mathbf{p}_0$ ($p_x = 0$, $p_y = p_0$ y $p_z =$

$= 0$). Estos electrones se definen por una onda plana con $\mathbf{k}_0 = \mathbf{p}_0/\hbar$. Como la onda plana está distribuida por todo el espacio, cada electrón también estará esparcido.

Después de pasar por la rendija, los electrones no se definen ya por una onda plana. La onda que les corresponde es divergente y su intensidad depende complejamente de la dirección. Como puede verse en la figura, la propagación de la onda divergente tiene lugar en distintas direcciones, de manera que ella no tiene un vector de

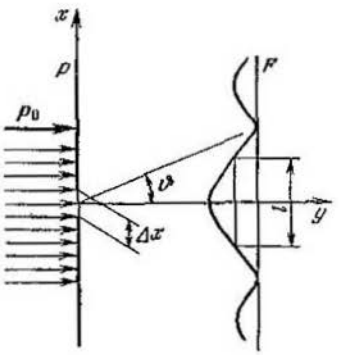


Fig. 14. Distribución de la intensidad de los electrones después de pasar el haz por una rendija

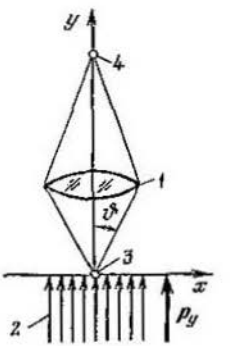


Fig. 15. Medición de las coordenadas del electrón por medio de la luz

onda determinado k y, por consiguiente, los electrones que han pasado por la rendija ya no tienen el impulso $\mathbf{p}_0$. Al pasar por la rendija el cambio más sensible que se aprecia en los electrones es el de la proyección del impulso p_x sobre el eje paralelo a la anchura de la rendija.

Valoremos en orden de magnitud la dispersión de p_x. Llamemos Δx a la anchura de la rendija y consideremos un electrón cualquiera que haya pasado por ella. Indicar de antemano el punto de la placa en que ha de incidir el electrón, es imposible. Pero la probabilidad de que incida en diversos puntos de dicha placa se determina por la figura de difracción representada en el dibujo. En la mitad de los casos, aproximadamente, el electrón incide en la región central del máximo principal, cuya dimensión puede suponerse igual a la anchura de este máximo medida a nivel de la mitad de su altura (dimensión l en la fig. 14). Esta dimensión se puede sustituir por la distancia desde el máximo hasta el primer mínimo de la figura de difracción. La distancia angular desde el máximo hasta el primer mínimo la tomamos como medida de la divergencia de la onda que describe el movimiento del electrón después de pasar por la rendija.

La dirección al primer mínimo se determina partiendo de la condición

$$\Delta x \operatorname{sen} \vartheta = \lambda. \tag{1.30}$$

De donde

$$\lambda/\Delta x = \operatorname{sen} \vartheta \approx tg\, \vartheta. \tag{1.31}$$

Pero $\operatorname{tg}\vartheta = p_x/p_y$, debiendo escribirse Δp_x en vez de p_x, ya que esta magnitud determina la dispersión del impulso:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \Delta p_x/p_y. \tag{1.32}$$

De (1.31) y (1.32) tenemos

$$\Delta p_x \Delta x \approx \lambda p_y.$$

Y teniendo en cuenta que $\lambda = 2\pi/k \approx 2\pi\hbar/p_y$, obtenemos en definitiva que

$$\Delta p_x \Delta x \approx 2\pi\hbar. \tag{1.33}$$

La relación (1.33) que hemos deducido, para el caso de la difracción por una rendija, es generalmente aplicable y recibe el nombre de *relación de indeterminación de Heisenberg*. Cuanto más exactamente se determina la coordenada del electrón (disminuyendo la anchura de la rendija Δx), tanto más indeterminada se hace la correspondiente proyección del impulso del electrón.

La indeterminación de la coordenada y del impulso que figuran en la fórmula (1.33) se deben no a la imperfección de nuestros conocimientos, sino a que la función de onda del electrón está en realidad «esparcida» por la región correspondiente Δp_x y Δx. La distribución por la coordenada, en el caso que nos ocupa, viene determinada por la anchura de la rendija. La distribución por los impulsos se puede medir no sólo por la forma de la figura de difracción, sino también directamente. Para eso, en vez de la placa fotográfica se puede colocar un aparato que mida el impulso de las partículas (por ejemplo, por la reflexión en un cristal).

Hagamos otro experimento mental. Determinemos la posición del electrón valiéndonos de un microscopio, como muestra la fig. 15. Aquí *1* es el objetivo del microscopio; *2*, un haz de luz, dirigido a lo largo del eje del microscopio, que ilumina al electrón; *3*, el electrón, y *4*, su imagen. La exactitud de la medición de la coordenada depende del poder resolutivo del microscopio. En la óptica se demuestra que la resolución Δx de un microscopio está determinada esencialmente por las propiedades del objetivo y es

$$\Delta x = \lambda/\operatorname{sen} \vartheta, \tag{1.34}$$

siendo λ la longitud de onda de la luz, y $\operatorname{sen}\vartheta$, la abertura de la lente. En (1.34) se ve que la posición del electrón se puede determinar con buena exactitud solamente en el caso en que la abertura del objetivo sea suficientemente grande.

Para «ver» el electrón es necesario que en él se disperse por lo menos un fotón. El fotón dispersado pasa por el punto imagen del electrón. La coordenada de este punto se puede determinar. Después de esto, con la exactitud (1.34), se determina la posición del electrón. Pero al chocar con el electrón, la dirección del movimiento del fotón cambia y el electrón mismo recibe un rechazo. El microscopio no da la posibilidad de determinar hacia qué lado se desvía el fotón disperso, sólo se sabe que después de la dispersión pasa por el objetivo. Por esta razón, el impulso de rechazo del electrón también permanece desconocido.

Llamemos p_y al impulso inicial del fotón. En todo fotón que pasa por el objetivo $|p_x| < p_y \operatorname{tg} \vartheta$. Como para la dispersión el signo de p_x puede ser cualquiera y su magnitud se encuentra entre los límites indicados, esta desigualdad define en realidad la indeterminación de la proyección del impulso del fotón sobre el eje x. El impulso de rechazo que recibe el electrón es igual a la variación del impulso del fotón. Despreciando la diferencia entre seno y tangente, hallamos que la indeterminación en el impulso del electrón es

$$\Delta p_x = p_y \operatorname{tg} \vartheta \approx p_y \operatorname{sen} \vartheta = p_y \frac{\lambda}{\Delta x} = \hbar k \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{2\pi\hbar}{\Delta x}.$$

(Al hacer los cálculos, sen ϑ se ha sustituido por $\lambda/\Delta x$ sirviéndonos de (1.34).) Multiplicando esta igualdad por Δx, obtenemos

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx 2\pi\hbar,$$

lo cual está de acuerdo con el principio de incertidumbre o indeterminación de Heisenberg.

Advertimos que el principio de Heisenberg liga la incertidumbre en la coordenada con la indeterminación en la proyección del impulso sobre *dicha coordenada*:

$$\Delta x \Delta p_x \approx 2\pi\hbar, \quad \Delta y \Delta p_y \approx 2\pi\hbar, \quad \Delta z \Delta p_z \approx 2\pi\hbar. \qquad (1.33')$$

Al mismo tiempo, el principio de Heisenberg no impone limitación alguna a la exactitud de las mediciones de la coordenada x y de la proyección del impulso sobre el eje y o z, etc.

Al hablar del principio de incertidumbre debe tenerse en cuenta que este principio determina el límite teórico, que no siempre, ni mucho menos, se alcanza en los aparatos reales. Así, la resolución de un televisor o la calidad de unos gemelos o de una cámara fotográfica está relacionada no con el principio de indeterminación, sino con la cantidad de puntos que se utilizan para la imagen (en televisión) o con la calidad de los objetivos (en las cámaras fotográficas). No obstante, ningún televisor y ninguna cámara fotográfica pueden superar las limitaciones que impone el principio de Heisenberg.

Recurramos ahora al sentido matemático del principio de indeterminación. Supongamos que el experimento para medir la coordenada de la partícula dio como resultado que ésta se encuentra en cier-

to punto, por ejemplo, en el origen de coordenadas. Si la medición se hizo con una exactitud a, el resultado de aquélla, en términos aproximados, consiste en que la función ψ de la partícula sólo es distinta de cero en la región que va desde $-a$ hasta a. La forma de la función ψ entre $-a$ y a puede ser diversa en este caso y está determinada esencialmente por el procedimiento seguido para medir la coordenada. Como quiera que todos los cálculos que siguen se van a hacer solamente por el orden de magnitud, podemos suponer para simplificar que en esta región la función ψ es constante, como viene mostrado en la fig. 16 (esta forma es la que tiene la función ψ si, valiéndose de una rendija, se mide la coordenada del electrón que antes de la medición tenga un impulso determinado, como se hizo, por ejemplo, en la fig. 14).

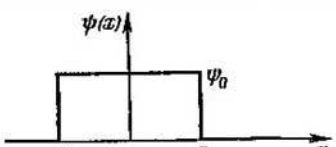


Fig. 16. Función ψ del electrón después de haber medido su coordenada

Determinamos ψ_0, es decir, la magnitud de la función ψ en el segmento $-a < x < a$. Por definición $|\psi(x)|^2 dx$ es igual a la probabilidad de hallar la partícula en el intervalo dx.

La probabilidad de que la partícula se halle en un punto arbitrario desde $-\infty$ hasta ∞ es igual a $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx$. Y como quiera que en este caso hemos calculado la probabilidad de un suceso cierto, entonces

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1. \tag{1.35}$$

La condición (1.35), o la más general

$$\int \int_{-\infty}^{\infty} \int |\psi(x, y, z)|^2 dx\, dy\, dz = 1 \tag{1.36}$$

deberá ser satisfecha por toda función ψ, puesto que es la amplitud de probabilidad. Las condiciones (1.35) y (1.36) se llaman *condiciones de normalización*.

En nuestro caso no es difícil calcular la integral (1.35):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-a}^{a} \psi_0^2 dx = 2\psi_0^2 a = 1.$$

Por lo tanto,

$$\psi_0 = 1/\sqrt{2a}. \tag{1.37}$$

La función representada en la fig. 16 no es, evidentemente, una onda plana de la forma e^{ikx}. Por eso, después de medir la coordenada, la partícula no tiene un impulso determinado. Pero la función ψ (1.37) se puede desarrollar en integral de Fourier, es decir, se puede representar en forma de superposición de ondas.

En efecto, por el teorema de Fourier, toda función puede representarse en la forma [1])

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k)\, e^{ikx}\, dk. \tag{1.38}$$

Los coeficientes $f(k)$ determinan la aportación de las diversas ondas a la función de onda que se considera. Como la onda plana representa un estado con impulso determinado, la fórmula (1.38) define la distribución por el impulso. El sentido físico de (1.38) consiste en que la magnitud

$$|f(k)|^2\, dk \tag{1.39}$$

determina la probabilidad de que el número de onda de la partícula se encuentre entre k y $k + dk$ y, por consiguiente, su impulso esté comprendido entre $\hbar k$ y $\hbar(k + dk)$ [2]).

Vemos, pues, que *la distribución por las coordenadas* (representación $\psi(x, y, z)$) *determina la distribución por los impulsos*. Como quiera que estas distribuciones no son independientes, entre las anchuras de ellas existe una relación matemática. Esta relación la establece el principio de indeterminación.

En la teoría de la integral de Fourier se indica la fórmula para hallar la función $f(k)$:

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)\, e^{-ikx}\, dx, \tag{1.40}$$

Con ayuda de esta fórmula podemos establecer la forma explícita de la distribución según los impulsos para la función ψ representada en

---

[1]) La fórmula (1.38) se diferencia de las fórmulas corrientes de desarrollo que se emplean en matemáticas, en el factor $1/\sqrt{2\pi}$. Pero si este factor se incluye en $f(k)$, la fórmula toma el aspecto habitual.

[2]) Si en vez de (1.38) se toma la fórmula habitual de desarrollo en integral de Fourier $\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k)\, e^{ikx} dx$, resulta $|C(k)|^2$ proporcional, pero no igual, a la probabilidad de caer en el intervalo dk. Para que $C(k)$ tenga el sentido de amplitud de la probabilidad hay que imponer la condición $\int_{-\infty}^{\infty} |C(k)|^2 dk = 1$. La función $f(k)$, introducida en (1.38), satisface esta condición.

la fig. 16. Sustituyendo en (1.40) ψ_0 por su valor de (1.37), hallamos

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{2a}} \int_{-a}^{a} e^{-ikx}\, dx =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi a}} \left(-\frac{1}{ik} \right) (e^{-ika} - e^{ika}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \frac{\operatorname{sen}(ka)}{k}. \quad (1.41)$$

La probabilidad de que el impulso de la partícula se encuentre en el entorno de p es igual al cuadrado del módulo de $f(k)$:

$$|f(k)|^2 = \frac{1}{\pi a} \frac{\operatorname{sen}^2(ka)}{k^2}. \quad (1.42)$$

En la fig. 17 se da la gráfica de esta función. Como puede verse en esta figura, la distribución tiene la forma de «difracción» típica.

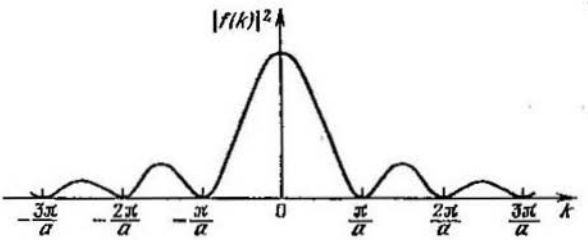


Fig. 17. Distribución del electrón por los impulsos después de medir su coordenada

Como antes, tomamos como «anchura» de la distribución la distancia desde el centro de distribución hasta el primer impulso

$$\Delta k = \pi/a$$

y, por consiguiente,

$$\Delta p = \hbar \Delta k = \hbar\pi/a.$$

La anchura de la distribución Δx es igual en nuestro caso a $2a$. Por lo tanto, tenemos que

$$\Delta p \Delta x \approx 2\pi\hbar.$$

De esta forma, *el principio de incertidumbre de Heisenberg no es un postulado independiente de otras tesis fundamentales de la mecánica ondulatoria.* Una vez que se establece la necesidad de describir el comportamiento de las partículas por medio de funciones de onda, el principio de indeterminación surge como una consecuencia matemática de la teoría. Más adelante se demostrará que en muchos casos la correcta aplicación del principio de incertidumbre da la posibilidad

de predecir los rasgos fundamentales de los fenómenos sin necesidad de resolver exactamente las ecuaciones.

La fórmula (1.40) muestra que las ondas planas, en que puede ser desarrollada la función ψ, en cada punto del espacio tienen un desplazamiento de fases perfectamente determinado, es decir, son coherentes entre sí. Esta coherencia es característica no sólo para el impulso (para las ondas planas), sino también para todas las magnitudes que caracterizan el estado de la partícula (momento cinético, espín, etc.).

Para poder figurarnos con más claridad las limitaciones que surgen del principio de indeterminación, vamos a analizar el método clásico ordinario de medición del impulso de las partículas. En la física macroscópica, para determinar el impulso de una partícula se puede utilizar la fórmula

$$p = mv. \tag{1.43}$$

Para hallar la velocidad hay que medir el camino recorrido por la partícula en un pequeño (en el límite, infinitamente pequeño) intervalo de tiempo:

$$v = (x_2 - x_1)/(t_2 - t_1). \tag{1.44}$$

¿Podrá emplearse este método en el micromundo? Al medir la coordenada x_1 de la partícula en el instante t_1, su impulso varía de un modo inevitable y esta variación es tanto mayor cuanto más exactamente se mida la coordenada. Cuando medimos la coordenada x_2, de nuevo variamos el impulso. Poniendo los valores medidos de x_2, x_1, t_2 y t_1 en (1.44) y luego en (1.43), hallamos cierto valor del impulso. Pero este valor no corresponde al impulso de la partícula: el impulso de ésta cambió dos veces durante el proceso de la medición y el número obtenido no expresa el impulso de la partícula antes de la medición ni después de ella.

Es mucho mejor determinar el impulso de la partícula por su energía cinética (por ejemplo, por la diferencia de potencial recorrida por el electrón en un campo acelerador o por el carácter de la figura de difracción en el experimento de Davisson — Germer [1]).

En resumen:

1. Los microobjetos tienen a la vez las propiedades de las partículas y las propiedades de las ondas y, por consiguiente, no son ni partículas ni ondas en el sentido clásico de estas palabras.

---

[1]) En determinadas condiciones se puede, naturalmente, emplear también el método clásico de medición del impulso de las partículas. Para alterar lo menos posible el valor del impulso que se mide, no deben medirse con gran exactitud las coordenadas. El error en la medición de las coordenadas influye tanto menos en el resultado cuanto mayor es la diferencia $x_2 - x_1$, es decir, cuanto mayor es el camino recorrido por la partícula. De esta forma, en un espacio grande, la velocidad de la partícula y, por consiguiente, su impulso, se puede medir con bastante exactitud. No debe tenderse, pues, a que Δt y, por lo tanto, Δx sean lo más pequeños posibles (en la mecánica clásica la velocidad $v = \lim_{\Delta t \to 0} (\Delta x/\Delta t)$).

2. Los estados de las micropartículas se describen por medio de funciones de onda (funciones ψ); la función ψ de una partícula libre, que se mueve en una dirección determinada con un impulso dado, es una onda plana.

3. Las micropartículas debemos figurárnoslas esparcidas por el espacio [1]).

El cuadrado de la amplitud de la función de onda caracteriza la probabilidad de que la partícula se encuentre en un lugar dado del espacio. La velocidad de una micropartícula coincide con la velocidad de grupo de las ondas que determinan su estado.

4. Si existen varios —o muchos— caminos de propagación, las funciones de onda se suman por las mismas reglas que las ondas luminosas: la magnitud de la suma depende tanto de la amplitud como de la fase de las funciones ψ sumandos. En este caso, como es natural, se producen los fenómenos de interferencia y difracción característicos de los procesos ondulatorios.

5. Las micropartículas no tienen trayectorias determinadas en el sentido clásico de la palabra. En ellas se conservan tales características de las partículas clásicas como lo son la masa, la carga y otras.

6. Medir exactamente y a la vez la coordenada de una partícula sobre un eje y la proyección de su impulso sobre este mismo eje, es imposible. La indeterminación en los valores de las coordenadas y de los impulsos están ligados entre sí por las relaciones de Heisenberg.

7. Una particularidad del micromundo es el nuevo concepto de experimento. Hacer un experimento con micropartículas significa cambiar el estado de las partículas que se someten a la investigación. Las funciones de onda de las partículas antes del experimento se diferencian de sus funciones de onda después de él.

La física clásica parte de la predeterminación del mundo. Considera que si fuera posible medir a la vez las coordenadas y los impulsos de todos los átomos, aplicando las leyes físicas, se podría calcular el estado de todos los átomos (es decir, el estado global del mundo), en cualquier intervalo de tiempo, anticipadamente.

La mecánica cuántica afirma que *sólo se pueden calcular las funciones de onda, es decir, las probabilidades, y es imposible predecir cuál de las posibilidades se realizará en definitiva.* La realización concreta de una de éstas es cosa fortuita, y esta indeterminación no es consecuencia de la imperfección de la mecánica cuántica, sino que se infiere de la esencia misma de las leyes que rigen el micromundo y que la mecánica cuántica expresa correctamente.

---

[1]) Como ya se ha dicho en la pág. 27, la figura del electrón esparcido, lo mismo que toda analogía clásica, corresponde no por entero a la mecánica cuántica.

Capítulo II

Fundamentos de la mecánica cuántica

En el capítulo I se ha demostrado que el movimiento de los microobjetos se describe no por las trayectorias, sino por las funciones ψ, cuya forma depende del problema físico concreto.

Se aclaró además que la función ψ, que define la distribución por las coordenadas, describe también la distribución por los impulsos. Es evidente que las características dinámicas de la partícula, tales como la energía cinética, el momento cinético y otras, también se determinan por su función de onda. En efecto, la energía cinética de una partícula viene dada por el valor numérico de su impulso p, y para determinar el momento cinético hay que hallar el producto vectorial de la coordenada r por el impulso p. Por lo tanto, la representación de la función ψ determina totalmente no sólo la posición de la partícula, sino también todas sus características dinámicas. El problema de la determinación e interpretación de la función ψ es por eso el problema fundamental de la teoría cuántica. Pasemos a resolver ese problema.

§ 5. Valores medios

En la física del micromundo tiene mucha importancia el concepto de *valor medio* de las diversas magnitudes físicas. Recordaremos al lector, por medio de un simple ejemplo, cómo se calculan los valores medios. Consideremos N moléculas que se mueven con distintas velocidades y, por consiguiente, con distintas energías. Lo más fácil para determinar la energía media de estas moléculas consiste en sumar las energías de todas ellas y dividir la suma obtenida por el número de moléculas:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} E_i. \qquad (2.1)$$

En esta fórmula la energía de la i-ésima molécula se designa por E_i, y el valor medio de la energía, según es costumbre en la mecánica

cuántica, por la misma letra que la energía, pero entre paréntesis angulares.

Otro procedimiento de calcular la energía media es el siguiente. Se calcula el número N_k de moléculas cuya energía está comprendida entre E_k y E_{k+1} (por ejemplo, entre 0,031 y 0,032 eV). Se hace este cálculo para todos los valores de la energía que se observan. La suma que figura en el numerador de (2.1) se puede expresar en la forma

$$\sum_{i=1}^{N} E_i = \sum_k N_k E_k.$$

(En nuestro caso esta fórmula no es totalmente exacta, ya que la energía continuamente cambiante de las moléculas la hemos sustituido por el conjunto discreto E_k. No obstante, si los intervalos en que se divide la energía son suficientemente pequeños, la inexactitud puede hacerse tan pequeña como se quiera.)

La fórmula para determinar la energía media toma ahora la forma

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_k N_k E_k = \sum_k E_k \frac{N_k}{N} = \sum E_k P_k. \qquad (2.2)$$

La magnitud N_k/N, que hemos designado por P_k, determina la parte de las moléculas cuyas energías se encuentran en el k-ésimo intervalo o, lo que es lo mismo, la probabilidad de tener la energía E_k dada (como siempre, la suma de todas las probabilidades P_k es igual a la unidad).

En las distribuciones continuas la probabilidad de ir a parar en el intervalo infinitesimal entre E y $E + dE$ depende del valor elegido de E y de la anchura del intervalo dE y, por esa razón, se designa por $P(E)\,dE$. La función $P(E)$ determina en este caso la distribución de las moléculas por energías y se llama *densidad de probabilidad*.

En las distribuciones continuas la suma (2.2) se debe sustituir por la integral (en este caso P_k se sustituye por $P(E)\,dE$):

$$\langle E \rangle = \int E \cdot P(E) \cdot dE. \qquad (2.3)$$

La integral (2.3) se extiende a todos los valores posibles de E. En el caso general, cuando se tiene el valor medio de una magnitud cualquiera x, la densidad de probabilidad se designa por $P(x)$. La fórmula (2.3) se utiliza mucho en la ciencia y se emplea, por ejemplo, en la teoría cinética de los gases (donde $P(E)$ viene dada por la distribución de Maxwell).

Pasemos ahora al problema de la determinación del valor medio de la coordenada x para una micropartícula cuya función de onda es $\psi(x)$. El cuadrado del módulo de la función ψ, $|\psi(x)|^2$, es la densidad de probabilidad de que la partícula se encuentre en el entorno del punto x. A la función ψ misma suele dársele el nombre de *amplitud de probabilidad*. Este término matemático, a pesar de to-

do, no existe. Por analogía con la óptica, el término «amplitud» se utiliza aquí para subrayar la necesidad de elevar al cuadrado la función ψ para calcular la probabilidad.

De acuerdo con (2.3) el valor medio de la coordenada x debe calcularse por la fórmula

$$\langle x \rangle = \int x |\psi(x)|^2 \, dx,$$

o, lo que es lo mismo,

$$\langle x \rangle = \int \psi^*(x)\, x \psi(x)\, dx. \tag{2.4}$$

En la fórmula (2.4) $|\psi(x)|^2$ se representa en la forma $\psi^*(x)\psi(x)$, en la que el asterisco significa conjugación compleja.

Repitiendo los razonamientos hechos para el cálculo del valor medio de x^2, x^3, etc., es fácil cerciorarse de que

$$\langle x^2 \rangle = \int \psi^*(x)\, x^2 \psi(x)\, dx, \quad \langle x^3 \rangle = \int \psi^*(x)\, x^3 \psi(x)\, dx$$

y de que, en general, el valor medio de cualquier función $f(x)$ es

$$\langle f(x) \rangle = \int \psi^*(x) f(x) \psi(x)\, dx. \tag{2.5}$$

Aprendamos ahora a calcular el valor medio del impulso (para simplificar consideraremos una de las proyecciones del impulso, por ejemplo, la proyección sobre el eje x). Por la fórmula (2.3), hallamos

$$\langle p_x \rangle = \int p_x P(p_x)\, dp_x, \tag{2.6}$$

donde $P(p_x)\, dp_x$ determina la probabilidad de que el impulso esté comprendido entre p_x y $p_x + dp_x$.

Ya sabemos que la magnitud $P(p_x)$ viene determinada por la función $\psi(x)$. Queda por aclarar la forma de esta dependencia. Para simplificar vamos a suponer que el sistema (o la partícula, si se trata de una sola partícula) permanece no en un espacio infinito $-\infty < x < \infty$, sino en una caja enorme $-A < x < A$. Si la dimensión A de la caja es suficientemente grande, la partícula «no notará» nunca que su libertad de movimiento está limitada por las paredes de la caja, y esta limitación no influirá en absoluto en su movimiento.

Si la distribución de las partículas en la caja se describe por medio de la función de onda $\psi(x)$, esta función debe satisfacer las *condiciones de normalización*:

$$I = \int_{-A}^{A} |\psi(x)|^2 \, dx = 1 \tag{2.7}$$

(véanse (1.35) y (1.36)). Desarrollemos $\psi(x)$ en serie de Fourier

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2A}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m \exp\left(i \frac{p_m}{\hbar} x\right). \tag{2.8}$$

Los coeficientes C_m indican el peso con que intervienen en la función ψ las distintas ondas de Broglie. En el desarrollo (2.8) utilizamos las ondas de Broglie $\frac{1}{\sqrt{2A}} \exp\left(i \frac{p_m}{\hbar} x\right)$, las cuales ellas mismas satisfacen la condición de normalización (2.7). Como se verá más adelante, esta elección hace que el sentido físico de C_m sea especialmente intuitivo.

Por el conocido teorema de las series de Fourier, el exponente de la función exponencial debe variar a lo largo de la caja en un múltiplo entero de $2\pi i$ [1]). Por eso

$$p_m = \frac{\pi\hbar}{A} m, \tag{2.9}$$

siendo m un número entero cualquiera.

Para hallar los coeficientes C_m lo más fácil es multiplicar la ecuación (2.8) por $\frac{1}{\sqrt{2A}} \exp\left(-i \frac{p_n}{\hbar} x\right)$ e integrarla después respecto de x desde $-A$ hasta $+A$. En el segundo miembro de la ecuación todos los términos de la suma con $m \neq n$ se anulan en virtud de la periodicidad de la función $\exp\left(i \frac{p_m - p_n}{\hbar} x\right)$. El término con $m = n$ es igual a $2AC_n$. Por consiguiente,

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{2A}} \int_{-A}^{A} \psi(x) \exp\left(-i \frac{p_n}{\hbar} x\right) dx. \tag{2.10}$$

Damos, sin demostrarlo, el *teorema de plenitud*, conocido por la teoría de las series de Fourier:

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} |C_m|^2 = \int_{-A}^{A} |\psi(x)|^2 \, dx = 1. \tag{2.11}$$

Como ya hemos dicho, los coeficientes C_m definen el peso con el cual figuran en la función ψ las dintintas ondas de Broglie, es decir, los estados con impulso determinado. La fórmula (2.11) muestra que el sentido de probabilidad lo tienen no los C_m mismos, sino los cuadrados de sus módulos, ya que sólo en este caso la suma de las probabilidades de tener todos los impulsos posibles se reduce a la unidad.

---

[1]) Se puede, por ejemplo, considerar que la dimensión $2A$ de la caja es el período de la función $\psi(x)$. Y, como los extremos de la caja están suficientemente lejos, ninguna suposición acerca del comportamiento de la función fuera de ella influye en los resultados del experimento.

El valor medio del impulso es, por lo tanto,

$$\langle p_x \rangle = \sum_m C_m^* p_m C_m. \tag{2.12}$$

Aunque la fórmula (2.12) da la regla unívoca para determinar $\langle p_x \rangle$ ofrece muchas dificultades de cálculo, ya que requiere hallar los C_m (por la fórmula (2.10)) y calcular la suma infinita (2.12). Pero en la teoría de las series de Fourier se demuestra que la fórmula (2.12) se puede reducir a la forma más simple

$$\langle p_x \rangle = \int \varphi^* (x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi (x)\, dx. \tag{2.13}$$

La demostración de esta fórmula se da en el Apéndice I.

§ 6. Operadores

La fórmula (2.13) da la posibilidad de resolver el problema de hallar el valor medio del impulso, sin necesidad del desarrollo en serie de Fourier, directamente por la función $\psi (x)$. A esta fórmula puede dársele una forma análoga a la (2.5):

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^* (x)\, \hat{p}_x \psi (x)\, dx. \tag{2.14}$$

En (2.14) figura el *operador del impulso*

$$\boxed{\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}}. \tag{2.15}$$

Comprobamos la fórmula (2.14) para una onda de Broglie «ordinaria»

$$\psi (x) = \frac{1}{\sqrt{2A}} \exp \left(i \frac{p_m}{\hbar} x \right), \tag{2.16}$$

normalizada en la caja $-A < x < A$. El valor medio del impulso en este caso se conoce de antemano, ya que la onda escrita define un estado con valor completamente determinado del impulso, valor que es igual a p_m.

Por la fórmula (2.14) tenemos que

$$\langle p_x \rangle = \int_{-A}^{A} \psi^* (x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi (x)\, dx =$$

$$= \int_{-A}^{A} \frac{1}{\sqrt{2A}} \exp \left(-i \frac{p_m}{\hbar} x \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{1}{\sqrt{2A}} \exp \left(i \frac{p_m}{\hbar} x \right) dx =$$

$$= \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} \exp \left(-i \frac{p_m}{\hbar} x \right) p_m \exp \left(i \frac{p_m}{\hbar} x \right) dx = \frac{p_m}{2A} \int_{-A}^{A} dx = p_m.$$

Vemos, pues, que realmente la fórmula (2.14) conduce pronto a la respuesta correcta.

La mecánica cuántica afirma que, en general, *el valor medio de una magnitud física f cualquiera se halla por la fórmula*

$$\langle f \rangle = \int \psi^* (x) \hat{f} \psi (x)\, dx \tag{2.17}$$

en la que $\hat{f}$ es *el operador* de la magnitud física f.

La forma de $\hat{f}$ para x y cualquier función de x ya la hemos establecido. La comparación de (2.4) y (2.5) con (2.17) muestra que el operador $\hat{x}$ se reduce a una simple multiplicación por x, y el operador $\hat{f}(x)$, a una multiplicación por $f(x)$. También hemos hallado el operador $\hat{p}(x)$. Éste se determina por la fórmula (2.15). En relación con esto sólo se puede decir que, para simplificar la exposición, hemos escrito hasta ahora las fórmulas como si la función ψ dependiera siempre de una sola coordenada espacial x. En el caso general deben tomarse en consideración las tres coordenadas espaciales, de manera que en vez de (2.17) hay que escribir

$$\langle f \rangle = \int\int\int \psi^* (x, y, z) \hat{f} (x, y, z) \psi (x, y, z)\, dx\, dy\, dz,$$

o bien

$$\langle f \rangle = \int\int\int \psi^* \hat{f} \psi\, dV, \tag{2.18}$$

donde dV es el volumen elemental.

Los operadores de las tres proyecciones del impulso se pueden escribir, por analogía con (2.15), así:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \tag{2.19}$$

o en forma vectorial:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla, \tag{2.20}$$

siendo ∇ el operador del gradiente. Los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$ son los operadores fundamentales de la mecánica cuántica. A continuación se da la regla para hallar los operadores de todas las demás magnitudes físicas. En un sistema de coordenadas cartesianas *las fórmulas que la física clásica deduce para relacionar entre sí los valores numéricos de las magnitudes físicas, en la mecánica cuántica se deben considerar como fórmulas que relacionan los operadores de dichas magnitudes.* Así, por ejemplo, la relación entre la energía cinética y el impulso se determina en la mecánica clásica por la fórmula

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \qquad (2.21)$$

Por eso el operador de la energía cinética es

$$\hat{T} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) =$$

$$= \frac{1}{2m}\left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right) + \right.$$

$$\left. + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\right],$$

es decir,

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right). \qquad (2.22)$$

El operador $\hat{T}$ determinado por la fórmula (2.22) puede utilizarse para hallar el valor medio de la energía cinética por la fórmula (2.18) o (2.17), si se conoce la función ψ de la partícula. Consideremos, por ejemplo, una onda de Broglie (2.16) $\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2A}}\exp\left(i\frac{p_m}{\hbar}x\right)$ que se propaga a lo largo del eje x. Como en este caso la función ψ no depende de las coordenadas y y z, no hay necesidad de recurrir a (2.18) y para calcular $\langle T\rangle$ se puede emplear la fórmula (2.17). Teniendo en cuenta que la diferenciación respecto de y y z reduce a cero la función ψ, obtenemos

$$\langle T\rangle = \int \psi^*(x)\,\hat{T}\psi(x)\,dx =$$

$$= \frac{1}{2A}\int_{-A}^{A}\exp\left(-i\frac{p_m}{\hbar}x\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\exp\left(i\frac{p_m}{\hbar}x\right)dx =$$

$$= \frac{p_m^2}{2m}\frac{1}{2A}\int_{-A}^{A}dx = \frac{p_m^2}{2m},$$

como tenía que ser. Está claro que no siempre se obtiene un resultado tan simple. Aquí ha sido así porque en el estado, descrito por la onda de Broglie simple, el impulso y la energía cinética tienen valores perfectamente determinados. Los valores medios de estas magnitudes coinciden con sus valores únicos.

Vamos a demostrar que, para los objetos clásicos suficientemente grandes, la regla enunciada de cálculo de los operadores asegura el cumplimiento de las leyes habituales de la mecánica clásica.

Para los objetos grandes la indeterminación (incertidumbre) de las coordenadas y de los impulsos son insignificantes en comparación con las dimensiones y el impulso del propio cuerpo. La función ψ de estos cuerpos y las distribuciones por otras variables físicas son extremadamente estrechas. Prácticamente se debe considerar que estas magnitudes tienen un valor único, «clásico» (que natural-

mente, puede ser medido mediante un experimento). Por eso los valores medios de sus magnitudes físicas coinciden con este valor único.

Veamos, como ejemplo, la relación entre la energía y el impulso de un cuerpo grande cualquiera. De acuerdo con (2.22) y (2.18), su energía media será

$$\langle T\rangle = \int \psi^* \hat{T}\psi\, dV = \int \psi^* \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)\,\psi\, dV =$$

$$= \frac{1}{2m}\int \psi^* \hat{p}_x^2 \psi\, dV + \frac{1}{2m}\int \psi^* \hat{p}_y^2 \psi\, dV +$$

$$+ \frac{1}{2m}\int \psi^* \hat{p}_z^2 \psi\, dV = \frac{1}{2m}[\langle p_x^2\rangle + \langle p_y^2\rangle + \langle p_z^2\rangle].$$

En el caso general esta fórmula no conduce a la relación clásica entre la energía y el impulso. Para cerciorarse de esto basta advertir que, en general [1],

$$\langle p_x^2\rangle \neq \langle p_x\rangle^2.$$

Cuando las distribuciones son muy estrechas y los valores medios coinciden con el valor único, la fórmula da

$$\langle T\rangle = T = \frac{1}{2m}[\langle p_x^2\rangle + \langle p_y^2\rangle + \langle p_z^2\rangle] = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

lo que está de acuerdo con la física clásica.

Hallemos el operador de la energía total de una partícula. Este operador se llama operador de Hamilton $\hat{H}$ (por analogía con el hamiltoniano de la mecánica clásica). Valiéndonos de las reglas ordinarias, se obtiene

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = U(x, y, z) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right). \qquad (2.23)$$

En la deducción se ha empleado la fórmula (2.22). El operador de la energía potencial $\hat{U}$, lo mismo que el operador de toda función de las coordenadas, es igual a la propia función.

Para terminar, hallamos el operador del momento cinético. Partimos de las fórmulas de la mecánica clásica

$$\mathbf{M} = [\mathbf{r}\times\mathbf{p}] = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}.$$

[1] Consideremos, por ejemplo, el impulso medio y el cuadrado medio del impulso de una partícula cuyo impulso, con igual probabilidad, toma los valores a y b. El impulso medio de esta partícula será $(a + b)/2$. Los cuadrados del impulso de la partícula en los estados primero y segundo serán respectivamente a^2 y b^2. El cuadrado medio del impulso $(a^2 + b^2)/2$ no es igual al cuadrado del impulso medio $[(a + b)/2]^2$.

Escribimos en forma explícita el operador de la proyección del momento cinético sobre el eje z:

$$\hat{M}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right) - y\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) =$$
$$= -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Pasamos a las coordenadas esféricas r, ϑ, φ ligadas con las cartesianas x, y, z por las relaciones (fig. 18)

$$z = r\cos\vartheta, \quad x = r\,\mathrm{sen}\,\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\,\mathrm{sen}\,\vartheta\,\mathrm{sen}\,\varphi. \quad (2.24)$$

Valiéndonos de (2.24), expresamos la derivada parcial respecto de φ por medio de las derivadas respecto de las coordenadas cartesianas

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\partial x}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial\varphi}\frac{\partial}{\partial z} =$$
$$= -r\,\mathrm{sen}\,\vartheta\,\mathrm{sen}\,\varphi\frac{\partial}{\partial x} +$$
$$+ r\,\mathrm{sen}\,\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial y} = -y\frac{\partial}{\partial x} + x\frac{\partial}{\partial y}.$$

Comparando esta expresión con la fórmula de $\hat{M}_z$, hallamos

$$\underline{\hat{M}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}.} \quad (2.25)$$

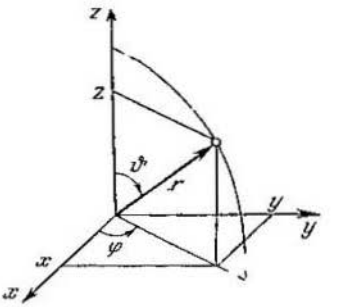


Fig. 18. Relación entre los sistemas de coordenadas cartesiano y esférico

La forma del operador $\hat{M}_z$ se parece a la de los operadores para las proyecciones del impulso (2.19). Esto no debe sorprendernos. En la mecánica analítica se demuestra que φ y M_z son, respectivamente, la coordenada generalizada y el impulso generalizado. En la mecánica cuántica desempeña un papel muy importante el operador del cuadrado del momento cinético $\hat{M}^2$. Pero este operador tiene una forma compleja y en este libro no se utiliza.

Retornemos a la fórmula (2.23) para el operador de la energía total. Con ayuda de esta fórmula hallamos la relación entre los valores medios de las energías total, potencial y cinética:

$$\langle E\rangle = \int \psi^*\hat{H}\psi\,dV = \int \psi^*(\hat{T}+\hat{U})\psi\,dV =$$
$$= \int \psi^*\hat{T}\psi\,dV + \int \psi^*\hat{U}\psi\,dV,$$

o bien

$$\langle E\rangle = \langle T\rangle + \langle U\rangle. \quad (2.26)$$

El valor medio de la energía total es igual a la suma de los valores medios de las energías cinética y potencial. Esta afirmación no equivale a la aseveración de la física clásica sobre la igualdad de los valores numéricos de E y $T + U$. Al discutir esta diferencia debe recordarse que la energía cinética depende del impulso, y la energía potencial, de las coordenadas de la partícula. En virtud de la relación de indeterminación, las energías potencial y cinética de las partículas no pueden tener simultáneamente valores determinados, por lo que la simple igualdad numérica, en el espíritu de la física clásica, es imposible. La fórmula (2.26) muestra, no obstante, que la relación clásica se conserva entre los valores medios de E, T y U.

Esta fórmula puede ser generalizada fácilmente. Repitiendo los razonamientos que la precedieron, no es difícil demostrar que de la relación entre operadores

$$\hat{A} = \hat{B} + \hat{C}$$

surge la igualdad

$$\langle A \rangle = \langle B \rangle + \langle C \rangle \qquad (2.26')$$

para los valores medios.

Detengámonos en la relación entre el valor medio de una magnitud x (que no es obligatorio que sea la coordenada) y el valor medio de su cuadrado x^2. Todo valor concreto de x puede representarse en forma de suma del valor medio de esta magnitud y de cierto suplemento Δx:

$$x = \langle x \rangle + \Delta x.$$

Tomemos los valores medios de ambos miembros de esta igualdad. Como el valor medio de una suma es igual a la suma de los valores medios de los sumandos (esto se infiere de (2.1)), obtenemos de inmediato que $\langle \Delta x \rangle = 0$. Hallemos ahora el valor medio de x^2:

$$\langle x^2 \rangle = \langle (\langle x \rangle + \Delta x)^2 \rangle = \langle (\langle x \rangle^2 + 2 \langle x \rangle \Delta x + (\Delta x)^2) \rangle;$$

$\langle x \rangle$ y $\langle x \rangle^2$ son números. Sus valores medios son iguales a ellos mismos. Por la misma razón, el valor medio de $2 \langle x \rangle \Delta x$ es nulo. Tenemos, pues, que

$$\langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2 + \langle (\Delta x)^2 \rangle. \qquad (2.27)$$

El valor medio de la magnitud positiva $(\Delta x)^2$ (que recibe el nombre de *dispersión*) no puede ser negativo, y sólo se reduce a cero en el único caso en que Δx es igual idénticamente a cero, es decir, cuando no existe distribución alguna y la magnitud x, en las condiciones del problema planteado, está exactamente determinada (y, por lo tanto, se expresa mediante cierto número determinado).

La fórmula (2.27) indica el criterio que, en cada problema concreto, da la posibilidad de comprobar si la magnitud física que nos interesa tiene alguna distribución o si es un número. Para eso basta comparar $\langle x^2 \rangle$ y $\langle x \rangle^2$.

§ 7. Estados propios

Entre los problemas en que hay que encontrar las funciones ψ de partículas en diversos estados tiene especial importancia el de los estados en los cuales alguna magnitud tiene un valor completamente determinado. Estos estados reciben el nombre de *estados propios* de dicha magnitud física. Hasta ahora sólo nos hemos encontrado con una sola función ψ de este género, con la onda de Broglie de la forma $\exp\left(i\frac{p_m}{\hbar}x\right)$ que define el estado en el cual la proyección del impulso sobre el eje x tiene un solo valor, igual a p_m.

Una de las afirmaciones fundamentales de la mecánica cuántica es la de que *el estado, en el cual una magnitud física f tiene un valor determinado f_0, se describe por una función ψ que es solución de la ecuación*

$$\hat{f}\psi = f_0\psi, \tag{2.28}$$

en la que $\hat{f}$ es el operador de la magnitud física f.

Vamos a demostrar que la fórmula (2.28) resuelve correctamente el problema planteado. Hallamos el valor medio de f en el estado que describe la función ψ, que satisface (2.28),

$$\langle f\rangle = \int \psi^*\hat{f}\psi\, dV = \int \psi^* f_0\psi\, dV = f_0\int \psi^*\psi\, dV = f_0. \tag{2.29}$$

Al calcular $\langle f\rangle$ hemos sustituido en la expresión subintegral $\hat{f}\psi$ por $f_0\psi$ de acuerdo con (2.28) y utilizado la condición de normalización de la función ψ (1.35).

Hallemos ahora el valor medio de f^2. Por la regla general para encontrar los operadores concluimos que el operador

$$\hat{f}^2 = (\hat{f})^2 = \hat{f}\hat{f}.$$

Aplicando dos veces (2.28), hallamos que

$$\langle f^2\rangle = \int \psi^*\hat{f}^2\psi\, dV = \int \psi^*\hat{f}\,\hat{f}\,\psi dV = \int \psi^*\hat{f} f_0\psi\, dV =$$

$$= f_0\int \psi^*\hat{f}\psi\, dV = f_0\int \psi^* f_0\psi\, dV = f_0^2\int \psi^*\psi\, dV = f_0^2.$$

Por lo tanto, en nuestro caso

$$\langle f^2\rangle = \langle f\rangle^2 = f_0^2.$$

Como se dijo al final del párrafo anterior, esta igualdad sólo es posible en el caso en que la magnitud f no tiene distribución y sólo toma un valor único. De (2.29) se sigue que este valor es igual a f_0. De esta forma, las funciones ψ que son soluciones de la ecuación (2.28) describen efectivamente los estados propios.

Las ecuaciones del tipo (2.28), en general, son ecuaciones en derivadas parciales. Las matemáticas enseñan que para resolver

unívocamente estas ecuaciones se requieren restricciones adicionales, por ejemplo, condiciones de frontera e iniciales. Las condiciones que impone la mecánica cuántica a la solución de la ecuación (2.28) tienen un carácter algo distinto: *sólo pueden tener sentido físico las soluciones que en todo lugar son finitas, uniformes, continuas y suaves.*

Como ejemplo, valiéndonos de (2.28) vamos a hallar la función ψ de un estado en el cual la proyección p_x del impulso tiene un valor p_m determinado. Sustituyendo en (2.28) el operador $\hat{f}$ por el de la proyección del impulso $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, se obtiene

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=p_m\psi.$$

Esta ecuación (y todas las condiciones necesarias) las satisface la función

$$\psi=C\exp\left(i\frac{p_m}{\hbar}x\right),$$

que es la bien conocida onda plana.

Aclaremos ahora la relación que existe entre los operadores de las magnitudes físicas y los valores numéricos de las mismas que se observan en la práctica. Para esto hacemos un experimento de medición de una magnitud física cualquiera f. Como resultado de él obtenemos cierto número (valor medido de la magnitud f). Supongamos que el valor medio de f es f_0. Eso no quiere decir que antes del experimento el valor de la magnitud f fuera f_0; esta magnitud podía tener cierta distribución, de la cual el experimento sacó el valor hallado f_0. Pero como quiera que este valor ha sido hallado, el estado del sistema después del experimento lo describe una función ψ con determinado valor de f, es decir, una función que es solución de la ecuación $\hat{f}\psi=f_0\psi$. Por esta razón podemos afirmar que en la práctica sólo pueden ser hallados aquellos valores f_0 de la magnitud f con los cuales (2.28) tiene soluciones que satisfacen las condiciones antes formuladas.

Las funciones que son soluciones de la ecuación (2.28) y satisfacen las condiciones de finitud, continuidad, uniformidad y suavidad se llaman *funciones propias* del operador $\hat{f}$; aquellos valores f_0 con los cuales existen estas soluciones reciben el nombre de *valores propios* de la magnitud física f. De esta manera, *el conjunto de valores propios para el operador $\hat{f}$ determina los valores f_0 que se pueden deducir del experimento al medir la magnitud física f.*

Cuando se investiga (2.28) resulta a menudo que soluciones finitas, uniformes, continuas y suaves se pueden hallar no para todos los valores f_0, sino sólo para algunos, discretos. El conjunto de los valores propios de la magnitud física resulta ser unas veces continuo y otras discreto: $f_{01}, f_{02}, f_{03}, \ldots$ La experiencia demuestra que en estos casos los valores medidos de f resultan ser en realidad discretos y coinciden con los valores propios f_{0l}. Un buen ejemplo de carácter

discreto en el micromundo es el de los espectros ópticos de los átomos, que están formados por una serie de rayas finas aisladas.

Una diferencia esencial entre el macro y el micromundo es que en el macromundo todos los objetos de una misma clase son distintos, mientras que en el micromundo, son iguales. En efecto, todas las casas son diferentes, todas las personas también lo son, tampoco hay dos granos de arena exactamente iguales. Por el contrario, la experiéncia demuestra que todos los electrones son iguales, los protones, también, y todos los átomos de una misma clase son idénticos. Son exactamente iguales los espectros que emiten los átomos de la misma clase (por ejemplo, los átomos de hidrógeno o los de helio).

§ 8. Ecuación de Schrödinger

Pasemos a estudiar los sistemas físicos aislados, es decir, los sistemas ligados tan débilmente con el mundo que los rodea, que esta ligadura puede, en general, despreciarse. Como sabemos estos sistemas conservan la energía. Por consiguiente, sus estados se describen por funciones ψ, que satisfacen (2.28), en las cuales como $\hat{f}$ figura el operador de la energía total del sistema. Poniendo en (2.28) el valor del operador de la energía total (2.23), hallamos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+U\psi=E_0\psi. \qquad (2.30)$$

Esta ecuación, que desempeña un papel importantísimo en la física cuántica, recibe el nombre de *ecuación de Schrödinger* para los estados estacionarios (en la mecánica cuántica se llaman estacionarios los estados con energía invariable).

La ecuación (2.30) se puede escribir en forma más compacta si para el operador $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$, llamado operador de Laplace, se introduce la notación Δ:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+U\psi=E_0\psi. \qquad (2.31)$$

Sólo tienen sentido físico las soluciones finitas, uniformes, continuas y suaves de esta ecuación [1]).

A diferencia de las ecuaciones de Newton, la ecuación de Schrödinger es no simplemente una ecuación diferencial, sino una ecuación diferencial en derivadas parciales. Estas ecuaciones se resuelven analíticamente muy raras veces. Por eso en la física cuántica existe un círculo muy estrecho de problemas solubles hasta el fin en forma analítica. Pero es posible aprender a valorar también los resultados en aquellos casos en que es imposible obtener una solución exacta por

[1]) Acerca de las excepciones de esta regla, véase el texto que sigue a la fórmula (3.8).

ser muy compleja la ecuación. Para esto en el capítulo siguiente se estudiarán las propiedades generales de las soluciones de la ecuación de Schrödinger sobre la base de ejemplos simples, cuyas soluciones se pueden obtener y analizar por completo.

Diremos, para terminar, que la ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios es un caso particular de la ecuación de Schrödinger más general que describe el comportamiento de sistemas no relativistas cualesquiera:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi . \tag{2.32}$$

La discusión de esta ecuación queda fuera de los límites de este libro. La ecuación (2.30) se obtiene de la ecuación general de Schrödinger, si el hamiltoniano $\hat{H}$ no depende explícitamente del tiempo. En este caso la función de onda Ψ se puede representar en forma de producto de la función $\psi(x, y, z)$, que sólo depende de las coordenadas, por la función $\varphi(t)$, que sólo depende del tiempo, de manera que

$$\Psi(t, x, y, z) = \psi(x, y, z)\, \varphi(t).$$

Sustituyendo esta expresión en (2.32) y dividiendo ambos miembros de la ecuación que se obtiene por $\Psi(t, x, y, z)$, hallamos

$$\frac{i\hbar}{\varphi}\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{\psi}\hat{H}\psi.$$

El primer miembro de esta ecuación sólo depende del tiempo y el segundo, de las coordenadas únicamente. Por lo tanto, no dependen, respectivamente, de las coordenadas ni del tiempo y son iguales a cierta constante. Llamando E a esta constante, hallamos que

$$i\hbar \frac{d\varphi}{dt} = E\varphi, \quad \hat{H}\psi = E\psi.$$

La primera de estas ecuaciones conduce a la ya conocida dependencia de la función de onda respecto del tiempo

$$\varphi(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right),$$

y la segunda coincide con la ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios, es decir, con (2.30).

Capítulo III

Partícula en un pozo de potencial. Cuantización de la energía. Efecto túnel

§ 9. Pozo de potencial rectangular. Principio de correspondencia

Consideremos el caso en que la energía potencial de la partícula $U(x)$, nula en el segmento $0 \leqslant x \leqslant a$, se convierte en infinito cuando $x < 0$ y es igual a cierta magnitud finita U cuando $x > a$ (fig. 19) [1]. Si la energía total de la partícula $E < U$, se dice que ésta se encuentra en un «pozo de potencial».

Veamos primero como se comportan en ese pozo las partículas clásicas. En el intervalo $0 \leqslant x \leqslant a$ se mueven con energía cinética constante y, por consiguiente, con velocidad constante. En el pozo, la energía de las partículas puede tener cualquier valor. Cuando $0 \leqslant E \leqslant U$ las partículas no pueden pasar más allá del extremo del pozo, porque, fuera de éste, la energía potencial es mayor que la total y la energía cinética debería tener valor negativo, lo cual es imposible. Al llegar al extremo del pozo, las partículas se «reflejan» en la pared y se mueven hacia el lado opuesto, en el cual vuelven a reflejarse y así sucesivamente. De esta forma las partículas, que se subordinan a la física clásica, están ausentes fuera del pozo de potencial y pueden hallarse con igual probabilidad en cualquier lugar de éste.

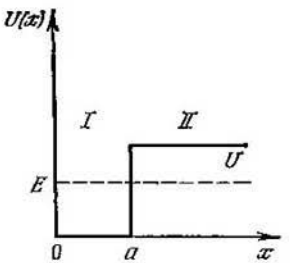


Fig. 19. Pozo de potencial rectangular con una pared infinitamente alta para $x = 0$

Las partículas que se rigen por la mecánica cuántica se comportan de forma esencialmente distinta. Las peculiaridades fundamentales de su movimiento se pueden comprender sin necesidad de recurrir a cálculos. Ya sabemos que la función ψ de una partícula debe ser continua y suave. Por esta razón la función ψ no se puede «interrum-

[1]) Para simplificar consideraremos el problema unidimensional.

pir» en la pared derecha y debe prolongarse más allá de ella [1]), aunque fuera de la pared del pozo la energía total es menor que la potencial. Cabe esperar que esta penetración en la región prohibida, desde el punto de vista clásico, sea tanto menor cuanto más pesada sea la partícula, ya que las partículas «clásicas», muy grandes, no pueden entrar en la región en que $E < U$.

Hechas estas observaciones previas, pasamos a la solución exacta del problema del movimiento de la partícula en el pozo de potencial. La ecuación de Schrödinger en el caso unidimensional tiene la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d\psi^2}{dx^2}+U(x)\psi=E\psi. \tag{3.1}$$

Como quiera que la función $U(x)$ es escalonada (fig. 19), para resolver el problema conviene dividir la región en que varía x en dos partes con valores constantes de U, obtener el resultado para cada parte por separado y luego «enlazarlas» de tal forma que la función ψ sea continua y suave. La región $x < 0$, como se verá de lo que sigue, no ofrece interés.

Llamemos región I a la región $0 < x < a$ y pongámosles el subíndice 1 a todas las soluciones en esta región. A la región $x > a$ le llamaremos región II y a las soluciones en ella les atribuiremos el subíndice 2. En la región I la ecuación (3.1) toma la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_1}{dx^2}=E\psi_1. \tag{3.2}$$

y en la región II se escribe así

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_2}{dx^2}+U\psi_2=E\psi_2. \tag{3.3}$$

Introducimos las notaciones

$$k_1^2=\frac{2m}{\hbar^2}E, \quad k_2^2=\frac{2m}{\hbar^2}(U-E). \tag{3.4}$$

Con esto las ecuaciones (3.2) y (3.3) toman la forma:

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2}+k_1^2\psi_1=0, \quad \frac{d^2\psi_2}{dx^2}-k_2^2\psi_2=0. \tag{3.5}$$

Como se sigue de (3.4), k_1^2 y k_2^2 son magnitudes positivas. Resolviendo las ecuaciones (3.5), hallamos

$$\psi_1 = A \operatorname{sen}(k_1x+\varphi), \quad \psi_2 = Be^{k_2x}+Ce^{-k_2x}, \tag{3.6}$$

En las fórmulas (3.6), A, φ, B y C son ciertas constantes.

Ahora tomamos en consideración las condiciones que debe satisfacer la función ψ. En primer lugar tenemos en cuenta que la función ψ debe ser finita en todas partes (incluso en un punto infinita-

[1]) De cómo se comporta la función ψ cuando la energía potencial se transforma en infinito se hablará más adelante. Después será posible discutir el comportamiento de la función ψ en la pared izquierda.

mente alejado). Supondremos que k_2 es una magnitud positiva (la elección de valores negativos en vez de positivos conduce simplemente al cambio de sitio de los términos primero y segundo en la segunda fórmula (3.6)). El término exp (k_2x) cuando $x \to \infty$ crece ilimitadamente. Por eso es preciso que sea $B = 0$. Imponemos la condición de que las soluciones ψ_1 y ψ_2 en el punto a sean iguales (para que la solución sea continua) y se pase de la una a la otra sin inflexión (para que sea suave). Igualando ψ_1 (a) y ψ_2 (a), hallamos

$$A \text{ sen } (k_1a + \varphi) = Ce^{-k_2a}. \tag{3.7}$$

Suponiendo que en el punto a $d\psi_1/dx$ es igual a $d\psi_2/dx$, se obtiene

$$k_1A \cos (k_1a + \varphi) = -k_2Ce^{-k_2a}.$$

Dividiendo una por otra estas dos igualdades, hallamos

$$\text{tg } (k_1a + \varphi) = -k_1/k_2. \tag{3.8}$$

Analicemos en primer lugar el caso en que U es muy grande. Como se sigue de (3.4), k_1 no varía al aumentar U, pero k_2 sí aumenta. Por eso, cuando $U \to \infty$ la relación $k_1/k_2 \to 0$. Y, por consiguiente, cuando la pared es infinitamente alta.

$$\text{tg } (k_1a + \varphi) = 0.$$

lo que es posible únicamente en aquellos casos en que sen $(k_1a + \varphi) = 0$ y, por lo tanto, ψ_1 (a) se anula. De esta forma vemos que en el punto en que la energía potencial crece indefinidamente, la función ψ se anula. Detrás de la pared la función ψ empieza con un valor nulo y en adelante sólo puede amortiguarse, como se deduce de (3.6). Por lo tanto, sigue siendo igual a cero. La derivada $d\psi_1/dx$ no se anula cuando $U \to \infty$. Vemos, pues, que *en el punto en que la energía potencial se hace infinita, la función ψ se anula, sigue siendo continua, pero deja de ser suave.* La pérdida de suavidad es el «castigo» por la suposición, no física, de que la energía potencial se hace infinita. Pero incluso haciendo esta suposición, la función ψ sigue siendo continua.

Los razonamientos anteriores son aplicables totalmente a la pared izquierda infinitamente alta del pozo, es decir, para $x = 0$ la función ψ_1 debe anularse. Por eso tenemos que

$$\varphi = 0. \tag{3.9}$$

La función ψ sigue siendo igual a cero a la izquierda del punto $x = 0$, es decir, para todos los valores negativos de x.

Las ecuaciones (3.6), teniendo en cuenta (3.7) y (3.9), se simplifican mucho y toman la forma definitiva:

$$\psi_1 = A \text{ sen } (k_1x), \quad \psi_2 = C \exp (-k_2x). \tag{3.10}$$

Y en vez de la ecuación (3.8), se obtiene

$$\text{tg } (k_1a) = -k_1/k_2. \tag{3.11}$$

En la ecuación (3.11) no figura ninguna constante arbitraria, de lo que se sigue que el problema tiene solución no para valores cualesquiera de los parámetros. Si fijamos la anchura a y la profundidad U del pozo de potencial, la ecuación (3.11) en virtud de (3.4), determina los valores posibles de E. Pero esta ecuación es transcendente y no fácil de analizar.

Por esta razón, vamos a aplazar la discusión de la ecuación (3.11) y a estudiar primero un caso más simple, en el que no una, sino *las dos paredes* del pozo son infinitamente altas. Como en este caso $k_1/k_2 \to 0$, la ecuación (3.11) toma la simple forma

$$\operatorname{tg}(k_1 a) = 0. \tag{3.11'}$$

La ecuación (3.11') se satisface cuando

$$k_1 a = n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

o bien

$$k_1 = \pi n/a. \tag{3.12}$$

La solución $k_1 = 0$ (cuando $n = 0$), que satisface formalmente a la ecuación (3.11'), en realidad es superflua. En efecto, cuando $k_1 = 0$, la función ψ_1, y junto con ella la ψ_2, se anulan idénticamente. Esto significa que se trata del caso en que en el pozo no hay partícula. Las soluciones adquieren sentido cuando las n son números enteros, empezando por la unidad.

De la solución (3.12), valiéndose de la primera igualdad (3.4), se pasa a las posibles soluciones para la energía

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_1^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.13}$$

La fórmula (3.13) muestra que la partícula «confinada» en el pozo de potencial sólo puede tener valores discretos o cuánticos de la energía. Estos valores reciben el nombre de *niveles de energía*.

Para un pozo infinitamente profundo el cálculo de la posición de los niveles, como hemos visto, es fácil de llevar a cabo en la forma general. En un caso arbitrario la posición de los niveles se calcula valiéndose de una ecuación del tipo (3.11), que es preferible resolver gráficamente.

Aclaremos la causa por la cual se produce la cuantización de la energía. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger en determinadas regiones de espacio, conducentes a (3.10), no llevan de por sí a la cuantización de la energía. La cuantización se debe a que «enlazamos» las funciones de onda en el límite de las regiones, en las cuales la solución se describe por funciones esencialmente distintas: una trigonométrica y otra exponencial.

Existe un teorema general de la mecánica cuántica en el cual se demuestra que *la energía siempre se cuantifica en los sistemas que no pueden escapar al infinito, y no se cuantifica en los sistemas capaces de escapar al infinito*. De esta forma, si la partícula en el pozo no

está «encerrada», es decir, si $E > U$, la cuantización de la energía no se produce.

En el caso que nos ocupa también se puede llegar a este resultado resolviendo exactamente el problema. Así, si $E > U$, en vez de (3.4) introducimos las notaciones

$$\varkappa_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad \varkappa_2^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \tag{3.14}$$

y en vez de (3.5), hallamos

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \varkappa_1^2 \psi_1 = 0, \quad \frac{d^2\psi_2}{dx^2} + \varkappa_2^2 \psi_2 = 0. \tag{3.15}$$

La solución de la primera ecuación tiene una fórma análoga a la primera de las igualdades (3.10):

$$\psi_1 = A' \operatorname{sen} (\varkappa_1 x) = \frac{A'}{2i} (e^{i\varkappa_1 x} - e^{-i\varkappa_1 x}), \tag{3.16}$$

y la solución de la segunda es la función [1])

$$\psi_2 = B' e^{i\varkappa_2 x} - C' e^{-i\varkappa_2 x}. \tag{3.17}$$

Enlazamos las soluciones ψ_1 y ψ_2 en el punto a. Haciendo $\psi_1 (a) = \psi_2 (a)$, hallamos

$$\frac{A'}{2i} (e^{i\varkappa_1 a} - e^{-i\varkappa_1 a}) = B' e^{i\varkappa_2 a} - C' e^{-i\varkappa_2 a}. \tag{3.18}$$

Igualando las derivadas, obtenemos

$$\frac{A'}{2i} i\varkappa_1 (e^{i\varkappa_1 a} + e^{-i\varkappa_1 a}) = i\varkappa_2 (B' e^{i\varkappa_2 a} + C' e^{-i\varkappa_2 a}). \tag{3.19}$$

Las ecuaciones (3.18) y (3.19) permiten hallar B' y C' por medio de A'. La amplitud de una de las ondas, por ejemplo, A', debe considerarse dada. Como es fácil de cerciorarse,

$$B' = \frac{A'}{4i} e^{-i\varkappa_2 a} \left\{ e^{i\varkappa_1 a} \left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} + 1 \right) + e^{-i\varkappa_1 a} \left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} - 1 \right) \right\},$$

$$C' = \frac{A'}{4i} e^{i\varkappa_2 a} \left\{ e^{i\varkappa_1 a} \left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} - 1 \right) + e^{-i\varkappa_1 a} \left(\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} + 1 \right) \right\}.$$

La solución puede hallarse para *cualesquiera valores reales* de $\varkappa_1$ y $\varkappa_2$, o sea, para cualquier $E > U$.

Las soluciones (3.16) y (3.17) se pueden interpretar con más facilidad si se empieza por la función ψ_2. Esta función es la suma de dos ondas de Broglie: la onda $\exp(-i\varkappa_2 x)$, que se mueve de derecha a izquierda, y la onda $\exp(i\varkappa_2 x)$, que va de izquierda a derecha. La onda que llega de $+\infty$ se refleja y refracta parcialmente en la frontera $x = a$ del pozo de potencial ($\varkappa_2$ se torna $\varkappa_1$), se

[1]) Esta solución podía haberse escrito en la forma $\psi_2 = D \operatorname{sen} (\varkappa_2 x + \vartheta)$, pero la expresión que se da en el texto, como se verá por lo que sigue, tiene un sentido físico más simple.

refleja en la pared que se encuentra en $x = 0$ (al término que contiene exp $(-ix_1x)$ se suma el término con exp (ix_2x)), vuelve a refractarse en la frontera $x = a$ y escapa al infinito.

En el caso sencillo que hemos examinado se ve con gran claridad la causa a que se debe la cuantización de la energía cuando $E < U$. Si $E > U$, el enlace de las funciones conduce a dos ecuaciones para dos coeficientes incognitos: B' y C'. Estas ecuaciones siempre tienen solución. Cuando era $E < U$ nos vimos obligados a suponer $B = 0$ en la ecuación (3.6). Por eso el enlace de las soluciones condujo a dos ecuaciones con ayuda de las cuales sólo había que hallar un coeficiente C. Pero eso resulta posible no con todos los valores de la energía, sino sólo con algunos que son característicos del caso que consideramos.

Volvamos a la discusión de la fórmula (3.11). Dividiendo esta fórmula por k_1, obtenemos

$$\frac{1}{k_1} \operatorname{tg}(k_1 a) = -\frac{1}{k_2}.$$

En el segundo miembro de esta fórmula figura una magnitud esencialmente negativa (sobre la elección del signo de k_2 véase el texto que sigue a la fórmula (3.6)). Para que el primer miembro también sea negativo es necesario que k_1a se encuentre en los intervalos

$$\pi/2 < k_1 a < \pi, \quad 3\pi/2 < k_1 a < 2\pi \text{ y así sucesivamente.}$$

En todo caso es necesario que se cumpla la condición $k_1 a > \pi/2$. Elevando al cuadrado esta desigualdad y sustituyendo k_1^2 por E, valiéndonos de (3.4), hallamos

$$\frac{2mE}{\hbar^2} a^2 > \frac{\pi^2}{4}, \quad \text{o bien} \quad E > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}.$$

Recordemos ahora que los niveles estacionarios sólo surgen en el caso en que $E < U$. Por eso, en el pozo de potencial de la forma considerada los niveles surgen solamente si se cumple la condición de que sea

$$Ua^2 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}.$$

En el primer miembro de esta desigualdad figuran los parámetros del pozo de potencial, y en el segundo, sólo números constantes y constantes universales. Si la condición obtenida no se cumple (el pozo de potencial es demasiado estrecho o poco profundo), en él no hay ni un solo nivel de energía. Estos casos se dan con frecuencia. Las fuerzas de interacción entre dos neutrones son de atracción, pero en la naturaleza no existen núcleos que consten de dos neutrones. Análogamente, tampoco existen núcleos formados por dos protones. En ambos casos el pozo de potencial de las fuerzas de atracción no tiene la profundidad necesaria para la formación del estado ligado. La fuerza de atracción entre un neutrón y un protón no es mucho

mayor que las fuerzas que actúan entre dos neutrones o dos protones. Sin embargo, esa pequeña diferencia es suficiente para que en la ecuación de Schrödinger aparezca una solución. El estado ligado

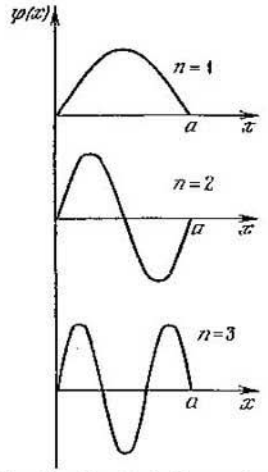


Fig. 20. Función ψ de la partícula en el pozo de potencial infinitamente profundo

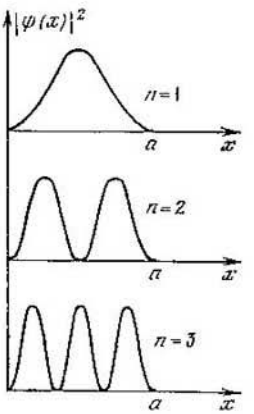


Fig. 21. Distribución de la partícula en un pozo de potencial infinitamente profundo

correspondiente al neutrón y al protón se llama deutrón. Como en este caso sólo existe una solución, el deutrón no tiene estados excitados [1]).

Estudiemos el comportamiento de la función ψ dentro de un pozo de potencial. En un pozo infinitamente profundo

$$k_1 = \pi/a, \quad \psi(x) = A \text{ sen } (\pi x/a) \quad \text{cuando } n = 1,$$
$$k_1 = 2\pi/a, \quad \psi(x) = A \text{ sen } (2\pi x/a) \quad \text{cuando } n = 2,$$
$$k_1 = 3\pi/a, \quad \psi(x) = A \text{ sen } (3\pi x/a) \quad \text{cuando } n = 3.$$

Las gráficas de estas funciones pueden verse en la fig. 20. Vamos a limitarnos a las soluciones que se dan en esta figura. Al ir aumentando los valores de n las soluciones experimentan oscilaciones cada vez más rápidas y se reducen a cero muchas veces. De esta forma el espacio en que se mueve la partícula resulta estar dividido por los ceros de la función ψ en una serie de dominios aislados.

La probabilidad de hallar la partícula en el entorno de un punto cualquiera es proporcional a $|\psi(x)|^2$. En la fig. 21 se dan las gráfi-

[1]) Estos problemas se examinan más detalladamente en los cursos de física nuclear.

cas para $|\psi(x)|^2$ cuando $n = 1, 2, 3$. Vemos que en el estado de energía inferior ($n = 1$) lo más probable es que la partícula se encuentre en el centro del pozo; la probabilidad de que se encuentre cerca de los extremos de éste es nula. Este comportamiento de la partícula difiere claramente del de la partícula «clásica» que consideramos al principio del párrafo.

Adviértase que el valor mínimo que puede tener la energía de la partícula en el pozo, es decir, el valor de la energía para $n = 1$, es distinto de cero:

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}.$$

En la física clásica la partícula puede «descansar» en el fondo del pozo. En la cuántica eso es imposible. Esto podía haberse predicho antes de resolver el problema, ya que al confinar la partícula en el pozo de potencial limitamos con ello la región de valores posibles de sus coordenadas; en estas condiciones y en virtud del principio de indeterminación debe existir en esta partícula dispersión por impulsos y, por lo tanto, energía distinta de cero.

Procuraremos determinar esta energía, en orden de magnitud, sin recurrir a la resolución exacta, basándonos en el principio de indeterminación. La incertidumbre de la posición de la partícula en nuestro caso es igual a a. Por lo tanto $\Delta x \approx a$. De acuerdo con las relaciones de indeterminación (1.33)

$$\Delta p_x \approx \frac{2\pi\hbar}{\Delta x} \approx \frac{2\pi\hbar}{a}.$$

Ya hemos aclarado (2.27) que $\langle p^2\rangle = \langle p\rangle^2 + \langle(\Delta p)^2\rangle$. En nuestro caso las p positivas y negativas son igualmente probables, de manera que $\langle p\rangle = 0$. Por lo tanto,

$$E = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} = \frac{\langle(\Delta p)^2\rangle}{2m} \approx 4\frac{\pi^2}{2ma^2}\hbar^2 = 2\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}.$$

Comparando la expresión obtenida con E_1 nos cercioramos de que hemos hallado un resultado correcto en orden de magnitud.

Volvamos a la fig. 21. En ella vemos que al aumentar la energía (es decir, a medida que aumenta el número cuántico n) los máximos de la curva $|\psi(x)|^2$ se encuentran cada vez más cerca; cuando los valores son muy grandes, los máximos y los mínimos se suceden con tanta rapidez que, si los experimentos no son muy exactos (prácticamente en cualquier experimento con cuerpos macroscópicos), la figura se «funde» y aparece la distribución uniforme que conocemos por la física clásica.

Valoremos la distancia entre los niveles. Para eso tomamos la derivada logarítmica de la igualdad (3.13):

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} = 2\frac{\Delta n}{n} = \frac{2}{n}.$$

Por la igualdad obtenida se ve que la distancia entre los niveles de energía, referida a la magnitud de ésta, disminuye al aumentar n y cuando éste es muy grande aquélla es tan pequeña que la distribución de los valores permitidos de la energía resulta ser prácticamente continua.

Antes ya introducimos el criterio con cuyo cumplimiento la física clásica proporciona suficiente exactitud y no es necesario aplicar las fórmulas de la mecánica cuántica. Este criterio se escribió en la forma $L \gg \lambda$. Su sentido consiste en que cuando las longitudes de onda son mucho menores que las dimensiones del sistema, en que se mueve la partícula, las peculiaridades mecanocuánticas de ésta son poco importantes. En el problema que hemos examinado, en general, es válido este mismo criterio. En efecto, al aumentar la energía (número n) la longitud de onda λ disminuye y, con las mismas dimensiones del sistema (en nuestro caso el pozo de potencial) el criterio de aplicabilidad de la física clásica se cumple cada vez mejor. Cuando los números cuánticos son grandes, como hemos visto, las partículas empiezan a comportarse como «clásicas» por completo. Si las dimensiones del sistema aumentan (aumenta la anchura del pozo de potencial), la «partícula mecanocuántica», cuya energía es cada vez menor, se transforma en «partícula clásica». De esto es fácil convencerse resolviendo problemas concretos con distintos valores de la anchura a del pozo.

De esta forma, en determinadas condiciones (en caso de números n grandes) la física cuántica pasa a ser física clásica; el comportamiento de las partículas cuando se cumple esta condición pierde cada vez más las peculiaridades que caracterizan a las micropartículas.

Este resultado es un caso particular de un principio físico general, el *principio de correspondencia*. De acuerdo con este principio, toda nueva teoría, que pretenda ser más general que la comúnmente admitida, tiene que convertirse necesariamente en la antigua, clásica, en aquellas condiciones en las cuales la «vieja física» fue construida y comprobada por la experiencia. La física cuántica, como vemos, satisface el principio de correspondencia.

Pasemos a un pozo con paredes de altura finita. Como se sigue de (3.10), en la región *II* la solución no es igual a cero y tiene la forma de exponente decreciente. Esto significa que la partícula puede entrar en la región en que $E < U$, pero, como es de esperar partiendo del principio de correspondencia, la probabilidad de que se encuentre en esta región es tanto menor cuanto más nos alejemos del extremo del pozo. En la física clásica la partícula nunca podría entrar en la región en que $E < U$, ya que si así ocurriera, la energía cinética de la partícula sería negativa. En la mecánica cuántica, como vemos, esta situación es posible. Eso se explica porque la igualdad $E = T + U$ en la mecánica cuántica no puede entenderse como igualdad numérica. En esta mecánica dicha igualdad es justa para los operadores $\hat{E} = \hat{T} + \hat{U}$ y para los valores medios $\langle E \rangle =$

$= \langle T \rangle + \langle U \rangle$. La igualdad numérica $E = T + U$ para valores instantáneos de T y U en el micromundo es ya imposible porque carece de sentido: como ya dijimos, las energías potencial y cinética, en virtud del principio de indeterminación, no pueden tomar a la vez valores determinados. En efecto, la energía potencial depende de las coordenadas, y la cinética, del impulso de la partícula. Por esta razón no debe sorprendernos que en algunos puntos del espacio la energía total sea menor que la potencial.

Consideremos el problema que nos ocupa desde otro punto de vista. En la región *II* la función de onda es proporcional al exponente $e^{-k_2 x}$, en el que $k_2 = \sqrt{2m\,(U - E)}/\hbar$. La probabilidad de que la partícula se encuentre en la zona prohibida decrece con rapidez al aumentar x. Para el valor $x = 1/k_2$ la función de onda disminuye en e veces, y la probabilidad de hallar la partícula a esa distancia del límite del pozo disminuye en e^2 veces, es decir, casi en un orden. Tomamos el valor $x = 1/k_2$ como medida de la indeterminación de la posición de la partícula en la zona prohibida y lo designamos por Δx:

$$\Delta x \approx \hbar/\sqrt{2m\,(U - E)}.$$

En esta expresión se encuentra bajo la raíz el «defecto» de energía $U - E$. Si bajo la raíz hubiera un cero, la partícula podría adentrarse en la región prohibida tanto como se quisiera.

La magnitud $\sqrt{2m\,(U - E)}$ tiene dimensión de impulso y se puede interpretar como «defecto» de impulso δp. Por consiguiente,

$$\delta p = \hbar/\Delta x.$$

Sabemos que la incertidumbre del impulso se expresa por medio de la igualdad aproximada

$$\Delta p \approx 2\pi\hbar/\Delta x.$$

Por lo tanto, el «defecto» de impulso, como era de esperar, es igual, en orden de magnitud, a la incertidumbre de éste.

§ 10. Barrera de potencial. Efecto túnel

La penetración de las partículas en la región en que la energía potencial es mayor que la total, se puede manifestar en una serie de fenómenos físicos importantes. Consideremos el pozo de potencial representado en la fig. 22. Este caso se diferencia del que se ve en la fig. 19 en que la región en la cual la energía potencial es distinta de cero ocupa no todo el semiespacio $x > a$, sino una parte estrecha desde a hasta b. La región $a < x < b$, en la cual $E < U$ se llama en este caso *barrera de potencial*.

Al principio del experimento confinamos una serie de partículas en la región $0 < x < a$. La solución exponencial decreciente (3.10) en el punto b será pequeña, pero a pesar de todo, distinta de cero.

Nuestras partículas pueden por eso penetrar en la región *III*, situada detrás de la barrera de potencial, y escapar del pozo. Las partículas que llegaron a la región *III* se alejan sin dificultad hacia el lado de las x grandes y no vuelven. La función ψ correspondiente tiene la forma de onda progresiva (móvil). Al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande todas las partículas se escapan de la región $0 < x < a$.

La penetración de las partículas a través de una barrera de potencial recibe el nombre de *efecto túnel*.

Por lo antedicho está claro que el problema de la penetración de las partículas a través de la barrera de potencial es un ejemplo de la

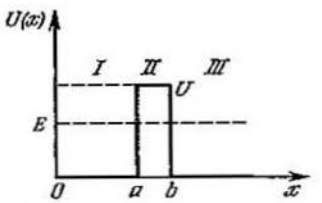


Fig. 22. Barrera de potencial

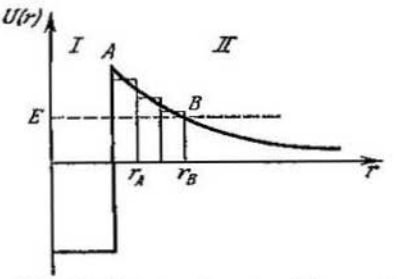


Fig. 23. Barrera de potencial para la partícula α en el núcleo

mecánica cuántica de los sistemas no estacionarios (cuyo estado depende del tiempo). El estudio de estos problemas, en general, no entra en el marco de este libro. Pero la fórmula (3.10) permite hacer una importante valoración basada en que el efecto túnel transcurre lentamente, y el problema de la penetración de las partículas a través de la barrera de potencial es «casi estacionario», de manera que, sin cometer gran error, se puede utilizar para el cálculo la fórmula (3.10). La función ψ de las partículas detrás de la barrera de potencial difiere de la función ψ delante de ella en el factor $e^{-k_2(b-a)}$. La probabilidad de encontrar la partícula se determina por el cuadrado de la función de onda. La densidad de partículas detrás de la barrera de potencial se diferencia por eso de su densidad ante la barrera en el factor [1])

$$D = e^{-2k_2(b-a)} = \exp\left[-2(b-a)\sqrt{2m(U-E)/\hbar^2}\right]. \qquad (3.20)$$

La magnitud D se llama *penetrabilidad de la barrera*. Un ejemplo importante de paso de partículas a través de una barrera de potencial es la desintegración α de los núcleos radiactivos. En la desinte-

[1]) Como puede verse por la deducción, la fórmula (3.20) sólo es justa para las soluciones «casi estacionarias», es decir, cuando $D \ll 1$.

gración α el núcleo precursor emite una partícula α, q ue consta de dos protones y dos neutrones, y se transforma en un núcleo hijo. En la fig. 23 se representa la gráfica de la energía potencial de la interacción de la partícula α con el núcleo hijo. Cuando la distancia entre el núcleo y la partícula α es grande, su interacción se describe, con buena exactitud, por la ley de Coulomb

$$U_{II}(r) = Ze \cdot ze/r, \tag{3.21}$$

en la que Ze es la carga del núcleo hijo, y ze, la carga de la partícula α ($z = 2$). Esta parte de la curva se designa en la fig. 23 por la cifra romana *II*. Cuando la distancia entre el núcleo hijo y la partícula α es pequeña, empiezan a influir las fuerzas de atracción de corto alcance (fuerzas nucleares). Por eso, a pequeñas distancias, la energía potencial cambia de signo y se hace negativa. La dependencia de las fuerzas nucleares respecto de la distancia no se conoce bien. Reconstruir la forma del pozo de potencial con alguna exactitud en la región *I* no se consigue. Afortunadamente, el resultado del cálculo no es muy sensible a esto, por eso en la región *I* se considera simplemente que el pozo es rectangular. La anchura del pozo rectangular se aproxima a las dimensiones del núcleo. Para los elementos pesados, que se encuentran al final del sistema periódico, el radio del núcleo r_A es, en orden de magnitud, igual a 10^{-12} cm.

Como ejemplo, consideremos la desintegración α del ^{210}Po. La carga del núcleo de polonio es igual a $84e$. El polonio emite una partícula α con energía de 5,30 MeV; su período de semidesintegración es de 138 días. Su núcleo hijo, el ^{206}Pb, tiene la carga igual a $82e$.

Calculemos la altura de la barrera de potencial (valor de la energía potencial) en el punto *A* (fig. 23). Valiéndonos de (3.21) hallamos

$$U_A = \frac{Ze \cdot 2e}{r_A} \approx \frac{82 \cdot 2\,(4{,}8 \cdot 10^{-10})^2}{10^{-12}} = 3{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{erg} \approx 23\ \text{MeV}.$$

Vemos que la energía de las partículas α es mucho menor que la altura de la barrera, de manera que la desintegración α sólo es posible como resultado del efecto túnel.

La fórmula (3.20) describe la probabilidad de que la partícula pase por debajo de la barrera rectangular, mientras que la forma de la barrera en la desintegración α es más bien «triangular» que rectangular. La expresión de la transparencia (transmisión) de una barrera de forma arbitraria, en la forma general, no se consigue. Pero el valor aproximado de la penetrabilidad de la barrera se puede obtener sustituyendo la forma verdadera de ésta por la suma de sus partes rectangulares, como se indica en la fig. 23. La imagen total del paso de la partícula a través de la barrera se compone de la función de onda debilitada al moverse por las distintas partes, y de las sucesivas reflexiones en los límites de las mismas. Si la barrera es suficientemente suave (su altura varía poco en una distancia igual a la longitud de la onda), las reflexiones no tienen mucha importancia

y el debilitamiento de la función de onda se debe principalmente a su amortiguación al moverse en las regiones en que $E < U$. En este caso la penetrabilidad (transmisión) D de toda la barrera es igual al producto de la penetrabilidad D_i de las partes que la componen. Al hacer la multiplicación, los exponentes de la exponencial se suman, de manera que

$$D = \exp\left(-2 \sum_i \Delta r_i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_i - E)} \rightarrow\right.$$

$$\left. \rightarrow \exp\left(-2 \int_{r_A}^{r_B} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[U(r) - E]}\, dr\right)\right. . \qquad (3.22)$$

La valoración del exponente de la exponencial en la fórmula (3.22) da un valor próximo a 60. Por lo tanto, la penetrabilidad de la barrera coulombiana para la desintegración α resulta ser muy pequeña y los períodos de semidesintegración de los núcleos radiactivos, que son inversamente proporcionales a los coeficientes de transmisión, al contrario, son muy grandes.

§ 11. Oscilador armónico lineal. Niveles de vibración de las moléculas

En la fig. 24 se muestra un oscilador armónico clásico, constituido por una bola de masa m suspendida por un muelle. Si dirigimos el eje x a lo largo del eje del muelle y como punto de referencia tomamos la posición de equilibrio de la bola, la fuerza F que actúa sobre ésta estará ligada con la coordenada x por la fórmula



Fig. 24. Modelo de oscilador armónico

$$F = -kx, \qquad (3.23)$$

en la que k es la rigidez del muelle. La energía potencial de la bola

$$U = kx^2/2. \qquad (3.24)$$

Una vez sacada de la posición de equilibrio, esta bola realiza oscilaciones armónicas de frecuencia

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}. \qquad (3.25)$$

Como puede verse por (3.24), la curva de potencial del oscilador armónico es una parábola (fig. 25). Por eso el problema del osci-

lador armónico es el problema del comportamiento de una partícula en un pozo de potencial de forma parabólica.

Al problema del oscilador se reducen siempre los problemas de oscilaciones pequeñas. En el punto de equilibrio la energía potencial tiene el mínimo. El desarrollo de la energía potencial en serie de Taylor en el entorno del punto de equilibrio empieza por eso con los términos cuadráticos. Cuando las desviaciones son pequeñas, todos los demás términos pueden omitirse y las oscilaciones pueden considerarse armónicas.

En la física atómica se reduce a un oscilador el problema de las vibraciones de las moléculas y otros problemas muy importantes. Para resolver estos problemas debe emplearse, como es natural, no la mecánica clásica, sino la cuántica.

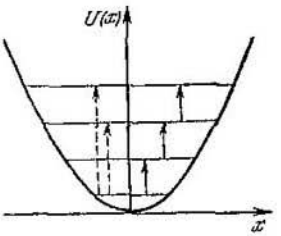


Fig. 25. Niveles de energía y transiciones permitidas para el oscilador armónico

Para resolver el problema de un oscilador mecanocuántico hay que hallar la solución finita, uniforme, continua y suave de la ecuación de Schrödinger para $U = kx^2/2$, es decir, de la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{k}{2}x^2\psi = E\psi. \qquad (3.26)$$

Aprovechando las conclusiones antes obtenidas, podemos predecir que la solución no satisfará todas las condiciones necesarias para todos los valores de la energía del oscilador, sino sólo para algunos de ellos de carácter discreto, ya que a medida que se aleja de la posición de equilibrio, la energía potencial aumenta rápidamente y la partícula vibrante no se puede «escapar al infinito». Esta solución de la ecuación (3.26) conduce a la siguiente expresión para el espectro de valores posibles de la energía del oscilador (los cálculos matemáticos son muy largos y, por eso, prescindimos de ellos):

$$E_n = \sqrt{\frac{k}{m}}\,\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Introduciendo la notación $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, hallamos

$$\boxed{E_n = \hbar\omega_0\left(n+\frac{1}{2}\right).} \qquad (3.27)$$

La expresión para ω_0 coincide con la (3.25) para la frecuencia del oscilador clásico.

Como era de esperar, el valor mínimo de la energía del oscilador no es igual a cero: cuando $n = 0$, $E_0 = \hbar\omega_0/2$. El valor E_0 se llama *energía del punto cero*. Una partícula mecanocuántica no puede

«descansar» en el fondo del pozo de potencial parabólico, del mismo modo que no puede encontrarse en el fondo de un pozo de potencia rectangular o de cualquier otro de anchura finita. El orden de la magnitud de E_0 puede valorarse partiendo de las relaciones de indeterminación.

Comparemos (3.27) con (3.13) para los valores posibles de la energía en un pozo de potencial rectangular. A diferencia de las energías de los niveles en el pozo rectangular, la energía del oscilador es proporcional a la primera potencia de n, de manera que los niveles de energía se encuentran a distancias iguales unos de otros (son equidistantes). Estos niveles de energía se han representado en la fig. 25. El oscilador «puede encontrarse» en cualquiera de los niveles de energía representados, pero no entre ellos. Para «excitar» el oscilador hay que añadirle una energía igual a la diferencia de energías entre dos niveles vecinos:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_0.$$

Si la transmisión de la energía se efectúa por medio de un fotón, la frecuencia de éste debe ser

$$\omega = \Delta E/\hbar = \omega_0. \tag{3.28}$$

Detengámonos en algunas peculiaridades de los osciladores clásicos y mecanocuánticos. En el oscilador clásico la dependencia de la amplitud de las oscilaciones respecto de la frecuencia de la fuerza motriz tiene carácter resonante claramente expresado: el oscilador sólo reacciona a una frecuencia, igual a la frecuencia de sus vibraciones propias $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. El oscilador mecanocuántico parece, a primera vista, capaz de absorber todo un conjunto de frecuencias múltiplas de la (3.28) y de pasar con esto del nivel nulo a uno de los niveles superiores (flechitas de trazos en la fig. 25).

Para aclarar cómo se plantea la cuestión cuando se trata de osciladores microscópicos reales, por ejemplo, de moléculas, hay que estudiar el proceso de interacción de la luz (fotones) con las moléculas y aprender a escribir y resolver las ecuaciones para los sistemas que cambian de estado con el tiempo (en el proceso de la interacción). Estos problemas se resuelven, pero no dentro de los límites de este curso. El cálculo exacto muestra que en el oscilador que interacciona con la luz se pueden producir transiciones únicamente a niveles contiguos; las demás transiciones están «prohibidas» y no pueden efectuarse.

Este resultado se puede comprender, sin necesidad de hacer los cálculos, con ayuda del principio de correspondencia. Vamos a razonar así: en el caso de n muy grandes, la solución mecanocuántica debe coincidir con la clásica, y el resultado clásico conduce a un valor único de la frecuencia de resonancia $\omega_0 = \sqrt{k/m}$. Es decir, por lo menos para los niveles altos deben existir reglas que prohiban los saltos sobre varios niveles. Como la figura de los niveles no de-

pende de la magnitud n, debe esperarse que esta regla será justa para cualesquiera n.

Aquí conviene decir que la imposibilidad de los «saltos» sobre varios niveles se debe no a las propiedades del oscilador, sino a las peculiaridades de su interacción con la luz. Empleando otros métodos de excitación, por ejemplo, el choque electrónico, estas transiciones son completamente posibles.

En la fig. 26 se han representado las gráficas de las funciones ψ que son soluciones de la ecuación (3.26) cuando $n = 0, 1, 2$ y 6; a lo

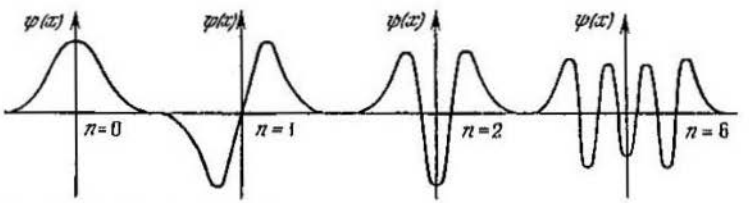


Fig. 26. Función de onda del oscilador para diversos números cuánticos

largo del eje x se han tomado segmentos iguales al doble de la amplitud de las vibraciones del oscilador clásico para E iguales a E_n. En la fig. 27 se indican con línea continua las curvas de distribución de la densidad de probabilidad $|\psi(x)|^2$ para los mismos estados del oscilador cuántico, y con línea de trazos, la densidad de probabilidad de hallar el oscilador clásico en el entorno del punto x. Vemos



Fig. 27. Distribución de la partícula con el potencial del oscilador

que cuando los números cuánticos n son pequeños el oscilador mecanocuántico se comporta de un modo totalmente distinto que el clásico. La probabilidad de hallar el oscilador clásico es siempre máxima en los puntos de «viraje», ya que en ellos su velocidad es nula, mientras que para el oscilador mecanocuántico la probabilidad es máxima en los puntos correspondientes a los «vientres» de la función ψ. Cuando los n son grandes, la curva promediada para la distribución de la densidad de probabilidad del oscilador mecanocuántico concuerda bien con la curva para el oscilador clásico.

Señalaremos otra particularidad del oscilador mecanocuántico. Por las figs. 26 y 27 se puede ver que $\psi(x)$ y, por consiguiente $|\psi(x)|^2$ no son iguales a cero más allá de los puntos de «viraje» (es decir, fuera de las fronteras que limitan el movimiento del oscilador clásico). Este comportamiento de la función ψ, como ya se explicó en el párrafo anterior, se debe a que ésta debe ser continua y suave en todas partes, incluso en los puntos de «viraje».

Apliquemos las conclusiones obtenidas a las vibraciones de las moléculas. Las moléculas están formadas por átomos ligados entre sí. El enlace se realiza por medio de los electrones periféricos (de valencia) de los átomos; los electrones internos, que están más próximos a los núcleos de los átomos, no intervienen en la formación de las moléculas.

Aquí no vamos a considerar la naturaleza de las fuerzas químicas que reúnen los átomos en moléculas. De esta cuestión se tratará detalladamente en el cap. XI. Nos valdremos solamente de la afirmación, bien conocida por la experiencia, de que, en estado de equilibrio, los átomos que entran en la composición de la molécula se encuentran a tal distancia unos de otros que las fuerzas de atracción y de repulsión se equilibran entre sí y la energía potencial es mínima. Si los átomos se acercan o se alejan, la energía aumenta —en primera aproximación— por la ley de la parábola.

Los átomos que componen una molécula pueden vibrar unos respecto de otros. Cuando las vibraciones son pequeñas, las moléculas se comportan como osciladores armónicos perfectos, de manera que los niveles de vibración inferiores son equidistantes.

La existencia en las moléculas de los niveles de vibración discretos hace que en los espectros moleculares aparezcan rayas, debidas a las transiciones entre estos niveles. Como ya se ha dicho, las reglas de selección sólo permiten las transiciones entre niveles de vibración contiguos y, por lo tanto, todo el espectro de vibración de una molécula excitada débilmente debe constar solamente de una raya [1]). Como las distancias entre los niveles de vibración son relativamente pequeñas (de 0,1 a 1 eV), estas rayas se observan en los espectros infrarrojos de absorción de las moléculas ($\lambda = 0{,}5 \ldots 5$ μm).

De los espectros moleculares, y entre ellos del de vibración, volveremos a ocuparnos en el cap. V, después de conocer los niveles de rotación de las moléculas.

---

[1]) Cuando las amplitudes de las vibraciones son grandes (como las que corresponden a los niveles altos) la diferencia de la ley de variación de la energía potencial respecto de la ley parabólica (inarmonía) se hace cada vez más notoria. En este caso las conclusiones hechas antes dejan de ser exactas.

Capítulo IV

Átomos hidrogenoides

Los sistemas atómicos más simples son el átomo de hidrógeno y los *átomos hidrogenoides*, es decir, aquellos en los cuales en el campo del núcleo sólo hay un electrón. Son átomos hidrogenoides el de helio ionizado He^+, con número de carga $Z = 2$, el de litio doblemente ionizado Li^{2+}, con $Z = 3$, etc.

§ 12. Niveles de energía de los átomos hidrogenoides

La energía potencial de un átomo hidrogenoide es

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}; \qquad (4.1)$$

su curva de potencial se da en la fig. 28.

La ecuación de Schrödinger para el electrón en el átomo ($E < 0$) tiene la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi - \frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi, \qquad (4.2)$$

donde m es la masa del electrón. Como siempre, sólo tienen sentido físico las soluciones uniformes, finitas, continuas y suaves de esta ecuación.

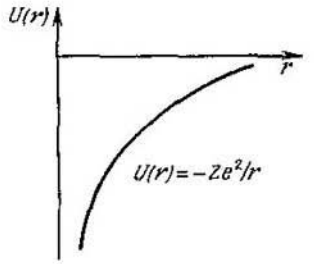


Fig. 28. Energía potencial en los átomos hidrogenoides

La expresión (4.1) es simétricamente esférica. Por esta razón conviene resolver la ecuación (4.2) en coordenadas esféricas r, ϑ, φ (fig. 18). En el caso general la función de onda es función de tres coordenadas: $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$. No obstante, nos vamos a limitar al estudio de las soluciones de simetría esférica, es decir, a las soluciones que no dependen de los ángulos ϑ y φ. Con esto, como es natural, se perderá un gran número de soluciones. A ellas volveremos algo después.

Utilizaremos la expresión del operador de Laplace en coordenadas esféricas, en que ψ depende sólo de r [1]):

$$\Delta_r = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}. \tag{4.3}$$

Sustituimos (4.3) en la ecuación de Schrödinger (4.2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr}\right) - \frac{Ze^2}{r}\psi = E\psi.$$

Haciendo $d\psi/dr = \psi'$ y $d^2\psi/dr^2 = \psi''$, obtenemos

$$\psi'' + \frac{2}{r}\psi' + \frac{\beta}{r}\psi = k^2\psi, \tag{4.4}$$

donde

$$\beta = 2mZe^2/\hbar^2, \quad k^2 = -2mE/\hbar^2. \tag{4.5}$$

Para simplificar esta ecuación hacemos un cambio de variables. Pongamos

$$\psi(r) = \frac{u(r)}{r}. \tag{4.6}$$

Entonces

$$\psi' = \frac{u'}{r} - \frac{1}{r^2}u, \quad \psi'' = \frac{u''}{r} - \frac{2}{r^2}u' + \frac{2}{r^3}u.$$

Sustituyendo estas expresiones en (4.4), obtenemos la ecuación de Schrödinger en la forma

$$u'' + \beta\frac{u}{r} = k^2u. \tag{4.7}$$

Analicemos esta ecuación. En primer lugar vamos a estudiar el comportamiento de la función $u(r)$ en el infinito. Cuando $r \to \infty$ el término $(\beta/r)\,u$ se puede despreciar en comparación con k^2u. Por lo tanto, para valores grandes de r, en vez de (4.7) obtenemos

$$u''_\infty = k^2u_\infty.$$

La solución de esta ecuación tiene la forma

$$u_\infty = Ae^{-kr} + Be^{kr}.$$

en la que A y B son ciertas constantes. La función u_∞ permanece acotada en un punto infinitamente alejado únicamente en el caso en que $B = 0$. Por consiguiente,

$$u_\infty = Ae^{-kr}. \tag{4.8}$$

La función (4.8) no es solución de la ecuación (4.7), pero refleja correctamente el comportamiento de su solución en el infinito.

---

[1]) La deducción de la expresión (4.3) se da en el Apéndice II.

Por eso vamos a buscar la solución de la ecuación (4.7) en la forma

$$u = e^{-kr} f(r). \tag{4.9}$$

Como el comportamiento de $u(r)$ cuando son grandes los valores de r se describe bien por la función e^{-kr}, la función $f(r)$, cuando $r \to \infty$ deberá variar más despacio que el exponente.

Hallamos las derivadas de u:

$$u' = -ke^{-kr}f + f'e^{-k}, \quad u'' = k^2e^{-kr}f - 2ke^{-kr}f' + f''e^{-kr}.$$

Sustituimos estas expresiones y la (4.9) en (4.7); después de reducir los términos semejantes se obtiene

$$f'' - 2kf' + \frac{\beta}{r} f = 0. \tag{4.10}$$

La solución de esta ecuación vamos a buscarla en forma de serie de potencias

$$f(r) = \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^m. \tag{4.11}$$

Sustituyendo (4.11) en (4.10), resulta

$$\sum_{m=1}^{\infty} a_m m(m-1) r^{m-2} - 2k \sum_{m=1}^{\infty} a_m m r^{m-1} + \beta \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^{m-1} = 0. \tag{4.12}$$

Como la igualdad (4.12) debe cumplirse idénticamente para cualesquiera valores de r, la suma de los coeficientes de r a cualquier potencia debe ser igual a cero.

Igualamos a cero la suma de los coeficientes de r^{n-1}:

$$a_{n+1}(n+1)n - 2ka_n n + \beta a_n = 0. \tag{4.13}$$

De (4.13) es fácil obtener la fórmula recurrente para los coeficientes de la serie (4.11):

$$a_{n+1} = a_n \frac{2kn - \beta}{n(n+1)}. \tag{4.14}$$

En dependencia de la magnitud β, la serie (4.11) puede ser infinita o puede interrumpirse en cierto término n-ésimo, es decir, reducirse a un polinomio. Si la serie no se interrumpe, entonces, cuando $n \to \infty$

$$a_{n+1} = a_n \frac{2k - \beta/n}{n+1} \approx \frac{2k}{n+1} a_n, \tag{4.15}$$

o bien

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} \approx \frac{2k}{n+1}.$$

Esta fórmula recurrente, como es fácil cerciorarse, es justa para los coeficientes de la serie [1])

$$e^{2kr} = \sum_n \frac{1}{n!} (2kr)^n. \tag{4.16}$$

Así, pues, si la serie en que se desarrolla la función $f(r)$ no resulta ser un polinomio, cuando las n son grandes la función $f(r)$ se comporta como la $\exp(2kr)$, y ψ/r crece al aumentar r como $(1/r)\exp(kr)$ es decir, indefinidamente. Esta solución, por consiguiente, debe desecharse.

Veamos ahora el caso en que la serie (4.11) se interrumpe en el n-ésimo término. En este caso, para cierto n, el numerador, en (4.14), debe anularse:

$$2kn - \beta = 0.$$

De esta forma, la serie terminará en el término n-ésimo si

$$k = \beta/2n, \tag{4.17}$$

siendo n cierto número entero.

Poniendo en (4.17) los valores de k y β de (4.5), hallamos los valores posibles de la energía de los átomos hidrogenoides:

$$E_n = -Z^2 \frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

o bien

$$\boxed{E_n = -Z^2 R_1/n^2,} \tag{4.18}$$

donde [2])

$$R_1 = me^4/2\hbar^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.19}$$

Lo mismo que en el caso del pozo de potencial rectangular (§ 9), los valores posibles de la energía son discretos. Este carácter discreto se debe a haber impuesto la condición de que la función de onda del electrón fuera finita a cualesquiera grandes distancias del núcleo. Cuando $E > 0$, la energía no se cuantiza, ya que el electrón con energía positiva no pertenece al átomo y puede escaparse a una distancia infinita del núcleo.

Volvamos a la fórmula (4.19) y prestemos atención a la estructura de la magnitud R_1. Escribámosla en la forma

$$R_1 = \frac{mc^2}{2} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2.$$

---

[1]) Designamos por b_n y b_{n+1} los coeficientes de la serie (4.16) para r^n y r^{n+1} y formamos para ellos la relación

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = \frac{(2k)^{n+1}\, n!}{(n+1)!\,(2k)^n} = \frac{2k}{n+1},$$

que coincide con (4.15).

[2]) La constante R_1 se llama *constante de Rydberg* o energía de Rydberg. Esta constante tiene dimensión de energía. También recibe el nombre de constante de Rydberg la magnitud $R = R_1/2\pi\hbar c$, cuya dimensión es cm^{-1} (véase (4.22')).

La magnitud R_1 determina la energía del átomo y respectivamente tiene dimensión de energía. La dimensión se determina por la magnitud mc^2, que es la energía en reposo del electrón. Además de mc^2, en la fórmula figuran las constantes universales $\hbar$, c y la carga e, que define la interacción coulombiana del electrón con el núcleo. Estas magnitudes figuran en la fórmula en forma de la combinación adimensional $e^2/\hbar c$. Conviene recordar que las cargas eléctricas siempre figuran en las soluciones de los problemas mecanocuánticos en la forma de esta combinación, llamada *constante de estructura fina* α:

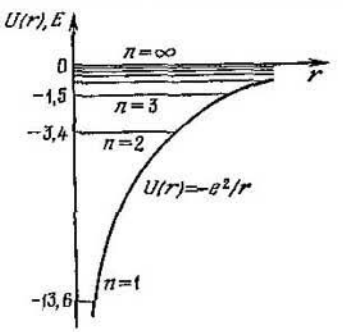


Fig. 29. Niveles de energía en el átomo de hidrógeno

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}. \qquad (4.20)$$

El valor numérico de α conviene recordarlo. Determinemos ahora el valor numérico de R_1:

$$R_1 = \frac{mc^2}{2}\alpha^2 = \frac{0{,}511 \cdot 10^6 \text{ eV}}{2} \cdot \left(\frac{1}{137}\right)^2 = 13{,}6 \text{ eV}.$$

Para el hidrógeno $Z = 1$; de (4.18) obtenemos que la energía de los *estados estacionarios* del átomo de hidrógeno es

$$E_n = -13{,}6 \cdot \frac{1}{n^2} \text{eV},$$

es decir,

$$\begin{aligned} E_1 &= -13{,}6 \text{ eV} && \text{para} \quad n = 1, \\ E_2 &= -13{,}6/2^2 = -3{,}4 \text{ eV} && \text{para} \quad n = 2, \\ E_3 &= -13{,}6/3^2 = -1{,}5 \text{ eV} && \text{para} \quad n = 3, \end{aligned}$$

y así sucesivamente. Los valores de E_1, E_2, E_3, . . . forman el conjunto de *niveles de energía* del átomo de hidrógeno. Los niveles se condensan cuando $E \to 0$. Para $E > 0$ el electrón es libre y los niveles de energía, como ya hemos visto, no se cuantizan (forman un espectro continuo). El esquema de los niveles de energía del átomo de hidrógeno se da en la fig. 29. El nivel con la energía mínima E_1 corresponde al *estado fundamental* (básico o normal) del átomo. Los demás niveles determinan las energías de los *estados excitados*.

Conviene hacer una importante observación. Las soluciones que hemos obtenido, en general, no constituyen la totalidad de las posibles. Al resolver la ecuación de Schrödinger no tuvimos en cuenta las funciones de onda dependientes de los ángulos ϑ y φ. Por eso los niveles de energía obtenidos son los niveles de los estados que no

dependen de los ángulos ϑ y φ, es decir, de los niveles con momento angular (cinético) nulo.

El campo eléctrico de una carga puntual tiene la peculiaridad característica de que la consideración del problema en su totalidad, incluyendo las soluciones con momento cinético no nulo, no conducen a la aparición de nuevos niveles de energía. Por eso la fórmula (4.18) contiene todos los niveles de energía del hidrógeno y de los átomos hidrogenoides [1]).

Desde el punto de vista de la física clásica los estados estables del electrón con momento angular nulo son imposibles, ya que en ausencia de rotación el electrón debe «caer» en el núcleo. En la mecánica cuántica esos estados pueden existir, porque el electrón no puede «caer» en el núcleo aunque el momento angular sea nulo. Esto es fácil de comprender si al electrón que se halla en el campo del núcleo se le aplican las relaciones de indeterminación. Cuando el electrón se aproxima al núcleo, la incertidumbre de las coordenadas se hace cada vez menor, pero al mismo tiempo crece $\Delta p \approx 2\pi\hbar/\Delta x$, y con el aumento de Δp crece la energía cinética [2]). Como la energía cinética crece proporcionalmente a $(\Delta p)^2$ al disminuir la distancia entre el electrón y el núcleo, este crecimiento adelanta a la disminución de la energía potencial y la energía total del electrón empieza a aumentar. Una disminución aún mayor de la distancia entre el electrón y el núcleo es ya desventajosa desde el punto de vista energético, por lo que el electrón no puede «caer» en el núcleo.

§ 13. Investigaciones experimentales de los niveles de energía del átomo. Potenciales de excitación e ionización

El carácter discreto de los niveles atómicos se pone de manifiesto en muchos experimentos y, en primer lugar, en los de excitación e ionización de los átomos por choque electrónico. El esquema de un dispositivo con el cual se pueden hacer estos experimentos viene representado en la fig. 30.

La parte principal del dispositivo es un tubo que contiene el gas a investigar a baja presión (de forma que el recorrido de un electrón es del orden de las dimensiones del tubo). Dentro del tubo se encuentran el cátodo caldeado C, que es el emisor de electrones, la rejilla R

---

[1]) Esta aseveración es correcta con la exactitud de hasta la llamada descomposición fina de los niveles. Este problema se estudia en el § 27.

[2]) En efecto,

$$\langle T\rangle = \frac{\langle p^2\rangle}{2m} = \frac{\langle p\rangle^2}{2m} + \frac{\langle(\Delta p)^2\rangle}{2m} = \frac{\langle \Delta p\rangle^2}{2m}.$$

Para esta deducción se utilizó la fórmula (2.27). En el caso de la simetría esférica, el valor medio de toda magnitud vectorial, y entre ellas del impulso, es, naturalmente, igual a cero.

y el ánodo A. A la rejilla se hace llegar el potencial acelerador V_a, cuya magnitud se puede variar suavemente; entre el ánodo y la rejilla se aplica un pequeño potencial retardador ($V_r = 0{,}2-0{,}5$ V). Los electrones, acelerados en el espacio entre el cátodo y la rejilla, penetran después en el espacio libre de campo, limitado por la rejilla R; en este espacio es donde tienen lugar principalmente sus colisiones con los átomos. Aquellos electrones que, como resultado de sus choques con los átomos, pierden casi toda su energía, no pueden

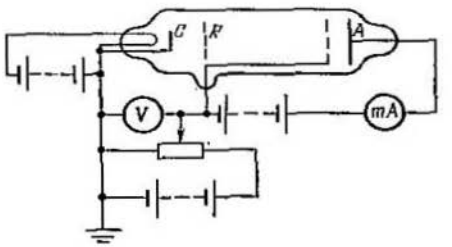


Fig. 30. Experimentos de Frank—Hertz (esquema del dispositivo)

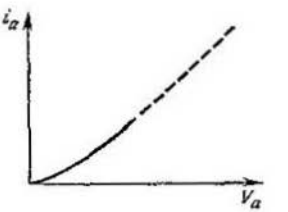


Fig. 31. Dependencia de la corriente respecto de la tensión aceleradora

vencer el campo retardador V_r; los demás, inciden sobre el ánodo A y crean en el circuito de éste la corriente i_a, que se mide con un galvanómetro.

Si se eleva el potencial V_a de la rejilla, el número de electrones extraídos del cátodo aumenta y la corriente en el circuito del ánodo crece (fig. 31). Pero este aumento sólo es monótono si se ha practicado un profundo vacío en el tubo.

En la fig. 32, *a* se da la dependencia de la corriente i_a respecto del potencial acelerador V_a para el caso en que el tubo contiene vapor de mercurio (experimento de Franck y Hertz, 1913). El tramo inicial (creciente) de la curva tiene la forma típica de la característica tensión-corriente de los aparatos termoelectrónicos (fig. 31). Pero cuando $V_a \approx 4{,}9$ V, la corriente cae bruscamente y luego comienza de nuevo a crecer. Saltos bruscos aunque menos violentos se observan también para valores de V_a proporcionales a 4,9 V.

Veamos las causas que determinan la forma de la curva en la fig. 32, *a*. Los átomos de mercurio, lo mismo que los hidrogenoides y que todos los átomos en general, tienen niveles de energía discretos, por eso los electrones con poca energía no pueden excitarlos. La excitación del átomo, es decir, la transición de un electrón desde el nivel inferior a uno de los superiores, se produce cuando al átomo se le comunica una energía igual a la diferencia de energía entre estos niveles. Esta energía, dividida por la carga del electrón, se llama *potencial de excitación*. Cuando alcanzan esta energía, los

electrones experimentan choques inelásticos con los átomos y, prácticamente, les ceden toda su energía; el número de electrones que inciden sobre el ánodo disminuye bruscamente en este caso.

Por la curva de la fig. 32, *a* sólo se puede determinar el primer potencial de excitación del mercurio, igual a 4,9 V. El primer potencial de excitación recibe el nombre de *potencial de resonancia* y corresponde a la transición de los átomos del nivel de energía inferior al nivel más próximo. La probabilidad de excitación de los átomos en los choques con electrones es particularmente grande cuando la energía de éstos es igual a la diferencia de energía de los niveles. Por eso el primer salto en la curva de la corriente para el mercurio, que corresponde a $V_a = 4{,}9$ V, es muy brusco. Un salto menos brusco

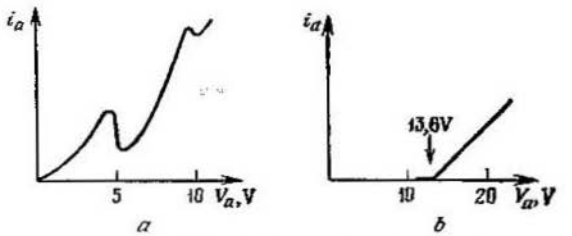


Fig. 32. Dependencia de i_a respecto de V_a: *a*, para los átomos de mercurio (excitación); *b*, para los átomos de hidrógeno (ionización)

se manifiesta cuando la energía de los electrones es suficiente para excitar sucesivamente a dos átomos; en la fig. 32, *a* se observa un salto de este tipo para $V_a = 9{,}8$ V.

En dispositivos análogos al descrito se pueden medir los primeros potenciales de excitación, y potenciales más altos, de diversos átomos, y también los potenciales de ionización. Se llama *potencial de ionización* a la energía de ionización (energía necesaria para arrancar un electrón del átomo) dividida por la carga del electrón.

Para medir los potenciales de ionización, lo más cómodo es utilizar la corriente de iones positivos que surgen como resultado de la ionización de los átomos por choque electrónico. Para hacer estas mediciones es necesario aumentar la diferencia de potencial entre la rejilla y el ánodo, creando en este espacio un campo suficientemente grande, que será retardador para los electrones y acelerador para los iones positivos. Al organizar así el experimento, el galvanómetro registrará la aparición de corriente en el circuito anódico únicamente cuando los valores de V_a superen el potencial de ionización. En la fig. 32, *b* se da la dependencia de la corriente i_a respecto del potencial acelerador V_a para el caso en que el tubo contiene hidrógeno. La corriente surge cuando $V_a = 13{,}6$ V y aumenta rápidamente al crecer V_a. La curva de la corriente está de acuerdo con las

ideas acerca de los niveles de energía del átomo de hidrógeno a que se llegó al final del párrafo anterior. La ionización de los átomos de hidrógeno significa el lanzamiento de un electrón del nivel inferior (fundamental) del átomo ($E_1 = -13{,}6$ eV) a la región del espectro continuo ($E > 0$) y se puede realizar, por consiguiente, en los choques de los átomos con electrones cuya energía sea superior a 13,6 eV.

§ 14. Espectros de los átomos hidrogenoides

Espectro del átomo de hidrógeno. Constante de Rydberg. El estado fundamental del átomo de hidrógeno se caracteriza por el número cuántico $n = 1$. En este estado el átomo tiene la energía mínima. La excitación del átomo se produce en aquellos casos en que el electrón, por un medio cualquiera, adquiere la energía suficiente para pasar a uno de los niveles que están más altos. Los procedimientos de excitación pueden ser muy diversos: por irradiación con electrones, por descarga eléctrica, por calentamiento, por irradiación con fotones, etc. Los átomos excitados pasan espontáneamente a los estados cuya energía es menor (con valor más pequeño del número cuántico n); la energía que se libera en estas transiciones suele tomar la forma de radiación electromagnética.

El espectro del átomo de hidrógeno, es decir, el conjunto de las frecuencias que emiten los átomos de hidrógeno excitados, se determina experimentalmente con gran exactitud. Por esta razón tiene interés comparar estos datos experimentales con los que proporciona la teoría.

Utilizando la fórmula (4.18) hallamos la expresión para la energía de las rayas espectrales del átomo de hidrógeno ($Z = 1$). Como toda raya espectral surge al producirse la transición de electrones entre dos niveles, la energía de los cuantos debe ser igual a la diferencia de energía de estos niveles:

$$E_{21} = E_2 - E_1 = -R_1\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = R_1\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (4.21)$$

En la fig. 33 se representan los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Las flechas indican las transiciones entre niveles correspondientes a las rayas espectrales que se observan.

En espectroscopia suele operarse no con las energías de los fotones, sino con las longitudes de onda y con las magnitudes inversas a dichas longitudes [1]): λ^{-1} [cm^{-1}]. Y como $1/\lambda = \omega/2\pi c = E/2\pi\hbar c$, resulta que

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = \frac{R_1}{2\pi\hbar c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$

[1]) La magnitud λ^{-1} se llama en espectroscopia número de onda. Como quiera que el número de onda determinado de esta forma se diferencia en 2π veces del número de onda k que se acepta en la física atómica (y en este libro), no emplearemos este término.

o bien

$$\frac{1}{\lambda_{21}} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \tag{4.22}$$

donde

$$R = R_1/2\pi\hbar c. \tag{4.22'}$$

La constante R se llama *constante de Rydberg*.

La fórmula (4.22) se conoce en espectroscopia desde finales del siglo pasado. Fue hallada empíricamente y recibió el nombre de

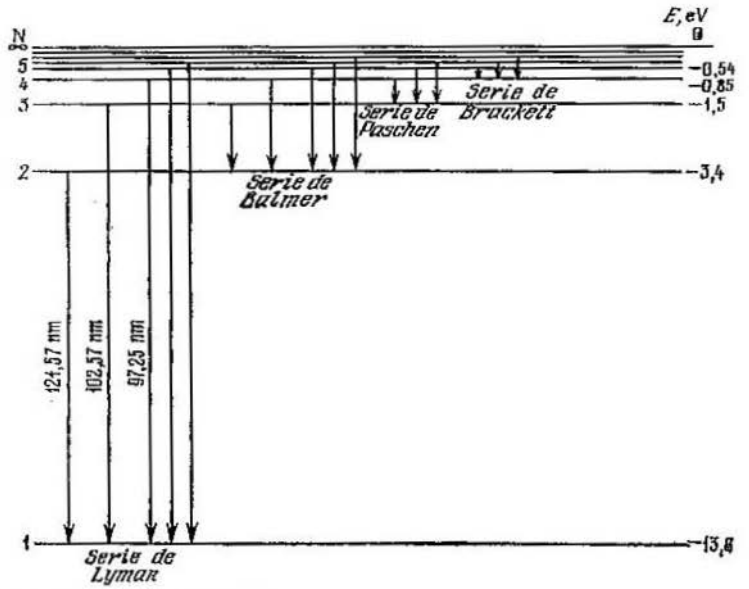


Fig. 33. Espectro del hidrógeno atómico

fórmula de Balmer generalizada. Esta fórmula describe correctamente los valores experimentales de las longitudes de onda de las rayas espectrales del hidrógeno para $R = 109\,677{,}6\ \text{cm}^{-1}$. En aquel tiempo no se comprendía el sentido físico de esta fórmula.

En la fig. 33, a lo largo de algunas flechas, se dan los valores experimentales de las longitudes de onda. Por la figura se ve que cada raya del espectro del hidrógeno pertenece a una de las *series espectrales*; para todas las rayas de una serie el valor de n_1 permanece constante, en tanto que n_2 puede tomar valores cualesquiera desde $(n_1 + 1)$ hasta ∞. La raya de longitud de onda más larga de cada serie $(n_2 = n_1 + 1)$ se denomina *cabeza* de la serie dada. En la parte

de las longitudes de onda más cortas las rayas se hacen más densas hacia el límite de la serie, al cual corresponde $n_2 = \infty$. La serie con $n_1 = 1$ se llama serie de Lyman. Se encuentra en la parte ultravioleta del espectro. La serie con $n_1 = 2$ recibe el nombre de serie de Balmer; cuatro rayas de esta serie están en la parte visible del espectro: la raya que la encabeza se designa por H_α, y las rayas siguientes por H_β, H_γ, H_δ. La serie con $n_1 = 3$ es la de Paschen y las siguientes a ella llevan los nombres de Brackett ($n_1 = 4$) y de Pfund ($n_1 = 5$); estas series se encuentran en la parte infrarroja del espectro.

Es interesante que una parte de las rayas del espectro del hidrógeno fue descubierta y medida valiéndose no de fuentes de laboratorio, sino en el espectro del Sol.

Hallemos el valor teórico de la constante de Rydberg R. De acuerdo con (4.22') y (4.19)

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} = \frac{1}{4\pi}\frac{mc}{\hbar}\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 = \frac{1}{4\pi}\frac{\alpha^2}{\lambda\!\!\!^{-}_e}.$$

Sustituyendo aquí la longitud $\lambda\!\!\!^{-}_e$ de la onda de Compton del electrón y la constante de estructura fina α por sus valores, hallamos que

$$R = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{137}\right)^2 \frac{1}{3{,}86\cdot 10^{-11}}\ \text{cm}^{-1}$$

El cálculo exacto da $R = 109\,737{,}3\ \text{cm}^{-1}$. Hemos obtenido un valor numérico de R que casi coincide, pero que, a pesar de todo, no es igual al valor $R = 109\,677{,}6\ \text{cm}^{-1}$ determinado para el hidrógeno experimentalmente. Veamos las causas de esta diferencia.

Al plantear la ecuación de Schrödinger para los átomos hidrogenoides supusimos que el electrón se encuentra en el campo coulombiano del núcleo fijo. En realidad debería haberse considerado el movimiento del electrón y el movimiento del núcleo alrededor de su centro de masa común. Como sabemos por la mecánica clásica, en la ecuación del movimiento, en estos casos, en vez de las masas de los cuerpos que interaccionan, figura la masa reducida μ de ambas partículas. Esta deducción se conserva en la mecánica cuántica. En nuestro caso

$$\mu = \frac{mM_{\text{núc}}}{m + M_{\text{núc}}} = \frac{m}{1 + m/M_{\text{núc}}}, \qquad (4.23)$$

donde m es la masa del electrón, y $M_{\text{núc}}$, la masa del núcleo.

Por (4.23) puede verse que $\mu = m$ únicamente con la condición de que $M_{\text{núc}} = \infty$. Por consiguiente, al hacer el cálculo obtuvimos el valor de la constante de Rydberg no para el núcleo real, sino para un núcleo imaginario infinitamente pesado: $R_\infty = 109\,737{,}3\ \text{cm}^{-1}$. Partiendo del valor numérico de R_∞ es fácil obtener la magnitud R para cualquier núcleo concreto. En particular, para el hidrógeno, $m/M_{\text{núc}} = 1/1836{,}1$ y

$$R_{\text{H}} = \frac{R_\infty}{1 + 1/1836{,}1} = 109\,677{,}6\ \text{cm}^{-1}. \qquad (4.24)$$

La magnífica concordancia del valor de R_H calculado por la teoría y el valor de R obtenido para el hidrógeno experimentalmente, constituye una brillante confirmación de lo justo que es aplicar las ideas mecanocuánticas a los átomos.

En la tabla 1 se dan las λ_{exp} y λ_{teor}, calculadas por la fórmula (4.22), teniendo en cuenta (4.24), para las tres primeras rayas de la serie de Balmer [1]).

Tabla 1. Valores teóricos y experimentales de λ para las tres primeras rayas de la serie de Balmer

Raya	λ_{exp}, nm	λ_{teor}, nm
H_α	656,28	656,47
H_β	486,13	486,27
H_γ	434,05	434,17

Desplazamiento isotópico. Además del isótopo ligero del hidrógeno ^1H, existen dos isótopos pesados de este elemento: el deuterio ^2D y el tritio ^3T. El núcleo del deuterio, además del protón, tiene un neutrón, y el núcleo del tritio, dos neutrones. Los espectros de los isótopos pesados del hidrógeno se describen, naturalmente, por la misma fórmula (4.22), pero como R debe tomarse R_D para el deuterio y R_T para el tritio. El cálculo por la fórmula (4.24) da

$$R_D = 109\,707{,}4\ \text{cm}^{-1}, \quad R_T = 109\,717{,}5\ \text{cm}^{-1}.$$

La diferencia entre R_H, R_D y R_T hace que sean distintas las longitudes de onda de las mismas rayas en los espectros de los diferentes isótopos del hidrógeno.

A continuación se dan, para que puedan compararse, las longitudes de onda de las tres primeras rayas de la serie de Lyman en los espectros del hidrógeno y del deuterio.

λ_H, nm	λ_D, nm	$\Delta\lambda$, nm
121,566	121,533	0,033
102,572	102,544	0,028
97,253	97,227	0,026

Aún son mayores las diferencias que se observan entre los espectros del hidrógeno y del deuterio para las longitudes de onda de la serie de Balmer. Por ejemplo, entre las rayas H_α y D_α hay una diferencia de 0,17 nm.

[1]) Una concordancia todavía mejor con la experiencia se obtiene haciendo los cálculos por la ecuación de Dirac, que toma en consideración los efectos relativistas.

La diferencia de longitudes de onda de las rayas idénticas en los espectros de distintos isótopos de un mismo elemento recibe el nombre de *desplazamiento isotópico*. El desplazamiento isotópico en los espectros del hidrógeno y del deuterio es tan grande que se ve claramente por medio de los aparatos espectrales corrientes.

Iones hidrogenoides. Escribamos la fórmula espectral para el átomo de helio simplemente ionizado He^+:

$$\frac{1}{\lambda_{He^+}} = R_{He} Z^2_{He} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 4 \frac{R_\infty}{1 + m/M_{He}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Esta fórmula, lo mismo que la de las series espectrales del hidrógeno, fue hallada empíricamente y sólo se pudo explicar por la teoría cuántica.

De forma análoga se pueden escribir las fórmulas espectrales para los iones Li^{2+}, Be^{3+} y otros. Los primeros términos de la serie de Lyman ($n_1 = 1$) para estos iones han sido descubiertos; se encuentran en la parte ultravioleta lejana del espectro.

Positronio. Un sistema interesante, compuesto, lo mismo que el átomo de hidrógeno, de dos partículas solamente, es el *positronio*. Este tiene dos partículas que sólo se diferencian por su carga: un positrón, cargado positivamente, y un electrón, con carga negativa. Haciendo pasar positrones a través de un gas, los positrones capturan electrones de los átomos y, como resultado, se forman «átomos» de positronio. A diferencia de los átomos de hidrógeno, los «átomos» de positronio son metastables y al cabo de muy poco tiempo τ de haberse formado, dejan de existir [1]). No obstante, el tiempo que dura la existencia de los «átomos» de positronio es suficiente para poderlos estudiar. La medición de la energía de ionización del positronio ha demostrado que es igual a 6,8 eV.

La energía de ionización es igual a la energía del estado fundamental, tomada con signo contrario, y se puede calcular por la fórmula (4.18) para $m = \mu$ y $n = 1$. Como las masas del electrón y del positrón son iguales, la masa reducida μ es igual a la mitad de la masa del electrón:

$$\mu = \frac{m_{el} m_{pos}}{m_{el} + m_{pos}} = \frac{m_{el}}{2}.$$

Por lo tanto, aplicando la fórmula (4.18), obtenemos para el positronio que

$$E_{ion} = R_1/2 = 13{,}6/2 = 6{,}8 \text{ eV}.$$

---

[1]) El positronio se desintegra en dos ($\tau \approx 10^{-10}$ s) o en tres ($\tau \approx 10^{-7}$ s) fotones a consecuencia de la aniquilación del positrón y el electrón; la energía total de los fotones, de acuerdo con la ley de conservación de la energía, es igual a $2mc^2$.

§ 15. Distribución de la densidad electrónica en el átomo de hidrógeno

La distribución de la densidad electrónica en el átomo de hidrógeno viene dada por el cuadrado del módulo de la función ψ. Del cálculo de la función ψ nos ocupamos en el § 12. Uniendo (4.6), (4.9) y (4.11), hallamos

$$\psi(r) = \frac{1}{r} e^{-kr} \sum_{m=1}^{\infty} a_m r^m$$

Para calcular a_m debe utilizarse la fórmula recurrente (4.14). El parámetro β que en ella figura se determina por la expresión (4.5). Los valores posibles de k se hallan por la fórmula (4.17).

Hallamos la función ψ para $n = 1$, es decir, para el estado fundamental del átomo. Haciendo $n = 1$ en (4.17), hallamos que $k_1 = \beta/2$. Para simplificar, tomamos $a_1 = 1$ [1]). Poniendo $n = 1$ en (4.14) nos cerciorámos de que todos los términos de la serie (4.11), a partir de a_2, se anulan; el primer término de la serie resulta ser igual a r.

Aprovechando las relaciones (4.6) y (4.9), obtenemos

$$\psi_1(r) = e^{-k_1 r}. \tag{4.25}$$

Aquí

$$k_1 = \frac{\beta}{2} = Z \frac{me^2}{\hbar^2} = Z \frac{mc}{\hbar} \frac{e^2}{\hbar c} = Z \frac{\alpha}{\lambda\!\!\!^{-}_e},$$

siendo $\lambda\!\!\!^{-}_e$ la magnitud de la onda de Compton del electrón, y α, la constante de estructura fina. Así, pues, la función ψ del estado fundamental es una exponencial con el máximo en el origen de coordenadas (fig. 34).

Desde el punto de vista de la física clásica el electrón tiene su energía mínima cuando se encuentra en el origen de coordenadas. La mecánica cuántica, como vemos, conduce a una distribución continua cuyo máximo se halla en el origen de coordenadas. Sin embargo, de (4.25) no se sigue que la probabilidad de que el electrón se encuentre a una distancia nula del origen de coordenadas sea máxima. La probabilidad de que el electrón esté en el volumen dV, como sabemos, es igual a $|\psi(r)|^2 dV$. Como volumen elemental tomamos una capa esférica de espesor dr situada a la distancia r del origen de coordenadas: $dV = 4\pi r^2 dr$. La probabilidad de hallar el electrón en una capa esférica que se encuentre a la distancia r del núcleo, cuando $n = 1$, es igual a $4\pi r^2 dr\, |\psi_1(r)|^2$, es decir, se determina por la función $r^2 |\psi_1(r)|^2 = r^2 e^{-2k_1 r}$; la gráfica de esta función se da también en la fig. 34.

---

[1]) En realidad el valor de a_1 se halla por la condición de normalización

$$\int |\psi|^2 dV = 1.$$

La función $r^2 \mid \psi_1 (r) \mid^2$, que define la distribución espacial del electrón en el átomo de hidrógeno, se anula a la vez que r^2 en el origen de coordenadas y disminuye exponencialmente cuando los r son grandes. Hallemos el valor $r = r_{1\ máx}$, con el cual esta función alcanza el máximo. Para eso igualaremos a cero la derivada de $r^2 e^{-2k_1 r}$:

$$2r_{1\ máx} e^{-2k_1 r_{1\ máx}} - 2k_1 r_{1\ máx}^2 e^{-2k_1 r_{1\ máx}} = 0.$$

Y, después de hacer simplificaciones, tenemos

$$r_{1\ máx} = \frac{1}{k_1} = \frac{2}{\beta} = \frac{1}{Z} \frac{\lambda_e}{\alpha}. \tag{4.26}$$

Para el hidrógeno

$$r_{1\ máx} = \lambda_e/\alpha. \tag{4.27}$$

La magnitud (4.27) se llama *radio de la primera órbita de Bohr* del átomo de hidrógeno. En realidad no existe órbita alguna de los

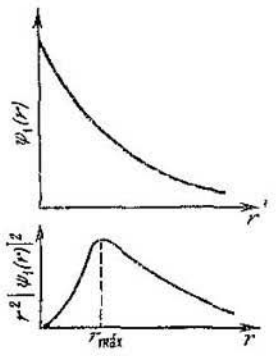


Fig. 34. Distribución espacial del electrón en el átomo de hidrógeno (estado fundamental)

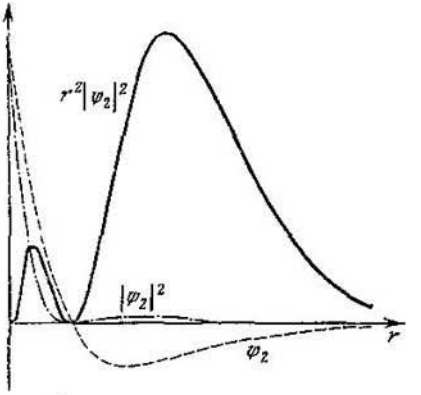


Fig. 35. Distribución espacial del electrón en el átomo de hidrógeno para $n = 2$

electrones en los átomos; esta denominación, lo mismo que algunas otras, pasó a la física moderna de la teoría semiclásica de Bohr sobre la estructura del átomo [1]). Calculemos $r_{1\ máx}$:

$$r_{1\ máx} = \lambda_e/\alpha = (3{,}86 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}) \cdot 137 \approx 0{,}53 \cdot 10^{-8}\ \text{cm};$$

$r_{1\ máx}$ determina, en orden de magnitud, la dimensión del átomo de hidrógeno no excitado y se suele designar por a_1.

Consideremos la función de onda para el primer estado excitado del átomo de hidrógeno ($n = 2$). Cuando $n = 2$, $k_2 = \beta/4$; la serie (4.11) se interrumpe en el segundo término y la función de onda tiene

[1]) La teoría de Bohr se estudiará más detenidamente en el § 28.

la forma siguiente:

$$\psi_2(r) = e^{-k_2 r}(1 - k_2 r). \tag{4.28}$$

En la fig. 35 se han representado las funciones $\psi_2(r)$, $|\psi_2(r)|^2$ y $r^2|\psi_2(r)|^2$; esta última función, como ya vimos, caracteriza la probabilidad de que el electrón se encuentre a la distancia r del núcleo. Por la figura se ve que la distribución de la densidad electrónica para $n = 2$ resulta ser bastante compleja. Aún más compleja es la distribución electrónica en los estados excitados siguientes. La propiedad general de todas las distribuciones es la de ser distinta de cero la probabilidad de que el electrón se encuentre tanto a distancias muy pequeñas del núcleo como a distancias bastante grandes de él.

Para terminar, subrayaremos otra vez que la distribución espacial de los electrones en el átomo se puede caracterizar bien por el cuadrado de la función de onda $|\psi(r)|^2$ o bien por la magnitud $r^2|\psi(r)|^2$. La primera de estas expresiones determina la probabilidad de que la partícula se halle en el volumen unitario, y la segunda, la de que esté en una capa esférica de $1/4\pi$ de espesor. La magnitud $|\psi(r)|^2$ en el estado fundamental del átomo de hidrógeno es máxima en el origen de coordenadas, mientras que $r^2|\psi(r)|^2$ se anula. La función $\psi(r)$, a medida que se aleja del origen de coordenadas, disminuye con una derivada distinta de cero. Por lo tanto, $\psi(r)$ no es suave en el origen de coordenadas. Esto era de esperar. La energía potencial de una fuente puntual se hace infinita en el origen de coordenadas, y cuando la energía potencial se convierte en infinito, como se demostró en el § 9, la función ψ adquiere una inflexión.

Finalmente, daremos una fórmula de valoración con la cual se puede hallar pronto (aunque sólo sea aproximadamente) el «radio de la órbita» R, es decir, la distancia media del electrón al núcleo en los átomos hidrogenoides. Para el número cuántico principal n

$$R_n \approx \frac{1}{Z}\frac{\lambda_e}{\alpha} n^2. \tag{4.29}$$

§ 16. Mesoátomos

Las soluciones obtenidas para los átomos hidrogenoides también se pueden aplicar a los sistemas denominados átomos mesónicos o bien *mesoátomos*. Se llaman así los átomos en los cuales uno de los electrones ha sido sustituido por un mesón. Está claro que esta sustitución sólo es posible si el mesón tiene carga negativa.

Vamos a estudiar los mesoátomos que se obtienen al sustituir el único electrón del hidrógeno por un muón negativo [1] μ^-. Haciendo

[1] Los muones son partículas cuya masa es 207 veces mayor que la del electrón: $m_\mu = 207\, m_e$. En lo demás, las propiedades de los muones se parecen mucho a las de los electrones, en particular, ni unos ni otros son capaces de realizar interacciones nucleares, de manera que sobre ellos sólo actúan las fuerzas eléctricas (y las llamadas fuerzas de acción «débil»). Existen muones positivos μ^+ ($q_{\mu^+} = +1e$) y muones negativos μ^- ($q_{\mu^-} = -1e$).

pasar un haz de muones negativos a través de hidrógeno, se pueden obtener mesoátomos de hidrógeno. La formación de los mesoátomos transcurre como sigue: un muón negativo, al entrar en el campo coulombiano del protón, es atraído por él y forma un sistema análogo al átomo de hidrógeno; como el radio de la órbita de Bohr es inversamente proporcional a la masa de la partícula ligada con el núcleo (o, más exactamente, a la masa reducida del sistema partícula — núcleo), para el muón este radio es mucho menor que para el electrón; a las distancias a que se encuentra el electrón, el muón capturado apantalla el campo del núcleo y el electrón abandona el átomo. Las energías de los niveles en los mesoátomos se calculan por la fórmula (4.18) teniendo en cuenta que en R_1 entra la masa del muón. El espectro de radiación del mesoátomo de hidrógeno es bien conocido y esta fórmula lo describe magníficamente.

Pueden formar mesoátomos no sólo los átomos de hidrógeno, sino también otros átomos cualesquiera. Como el mesón se sitúa siempre mucho más cerca del núcleo que los electrones, el campo de los electrones atómicos no ejerce prácticamente ninguna acción sobre el mesón y la energía de éste se puede calcular lo mismo que la energía del único electrón en los iones hidrogenoides, es decir, por la fórmula (4.18). No obstante, la experiencia demuestra que esta fórmula sólo es justa para los mesoátomos en los cuales la carga del núcleo no es grande ($Z < 10$). Cuando los valores de Z son grandes, el radio de la órbita es tan pequeño que el muón se encuentra en gran medida dentro del núcleo, donde el campo no se describe ya por el potencial $-Ze^2/r$. La desviación de (4.18) se utiliza para determinar el radio de los núcleos de los átomos pesados.

§ 17. Anchura de los niveles

Al resolver la ecuación de Schrödinger para el pozo de potencial y para el átomo de hidrógeno (y en todos los demás casos en que la energía se cuantiza) hallamos que la energía del sistema puede tomar valores expresados por conjuntos discretos de números determinados con toda exactitud. Este resultado, que significa que los niveles de energía de los átomos no tienen anchura, no corresponde a la realidad y surge porque al escribir la ecuación de Schrödinger se hicieron ciertas simplificaciones.

Consideremos un átomo en estado excitado. Este átomo puede emitir un fotón y pasar al estado fundamental o a otro estado menos excitado. La ecuación de Schrödinger exacta debe tener en cuenta esta posibilidad, debida a la interacción del átomo con el campo electromagnético (campo existente antes de la irradiación o que se produce durante el proceso de ésta). La toma en consideración de esta interacción da lugar a la aparición de la «anchura» de los niveles de energía.

El análisis teórico de la interacción del electrón atómico con la radiación es posible, pero está muy lejos de los márgenes a que se

reduce nuestro curso, en el cual nos vamos a limitar a investigar solamente los estados estacionarios (independientes del tiempo). Tenemos, pues, que renunciar aquí al enfoque mecanocuántico del estudio de la anchura de los niveles. Abordaremos esta cuestión desde un punto de vista algo distinto.

Conocemos por los experimentos que la radiación luminosa se produce en forma de «trenes» de ondas cuya longitud, por lo general, es del orden de varios metros. Un tren de longitud finita no puede ser totalmente monocromático y, atendiendo a la frecuencia, está siempre un poco «esparcido». El cuanto correspondiente, por lo tanto, encierra cierta indeterminación en la energía. Esta indeterminación puede surgir solamente si la energía de los niveles excitados no se ha determinado con toda exactitud, es decir, si los niveles tienen cierta «anchura natural».

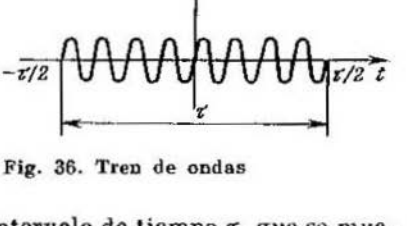


Fig. 36. Tren de ondas

Valoremos la indeterminación de la energía del cuanto. Sea un tren de ondas, emitido durante un intervalo de tiempo τ, que se mueve con la velocidad c y que es un segmento de sinusoide exacta de frecuencia Ω (fig. 36). Para hallar la composición espectral de la radiación que describe el tren hay que desarrollar éste en integral de Fourier. Introducimos la función $\Phi(t)$ que describe la onda luminosa del tren

$$\Phi(t) = 0 \qquad \text{cuando } t < -\tau/2,\ t > \tau/2,$$
$$\Phi(t) = A \exp(i\Omega t) \quad \text{cuando } -\tau/2 < t < \tau/2,$$

y la desarrollamos en integral de Fourier:

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega) \exp(i\omega t)\, d\omega;$$

por el conocido teorema de la integral de Fourier

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(t) \exp(-i\omega t)\, dt.$$

Teniendo en cuenta la ausencia, fuera del intervalo $(-\tau/2, +\tau/2)$, del tren de ondas, resulta que

$$f(\omega) = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} A \exp(i\Omega t) \exp(-i\omega t)\, dt =$$
$$= A \frac{\exp[i(\Omega-\omega)\tau/2] - \exp[-i(\Omega-\omega)\tau/2]}{i(\Omega-\omega)} = A\tau \frac{\operatorname{sen}[(\Omega-\omega)\tau/2]}{(\Omega-\omega)\tau/2}.$$

Para pequeños valores de $\Omega - \omega$ esta función toma el valor máximo posible de $A\tau$, y a medida que aumenta $\Omega - \omega$ la función oscila y su amplitud disminuye rápidamente. Para valorar la anchura de la distribución, como siempre, tomamos la distancia desde el máximo hasta el primer mínimo. El primer mínimo aparece cuando $(\Omega - \omega)\tau = 2\pi$, es decir, para $\Delta\omega = \Omega - \omega = 2\pi/\tau$. Multiplicando esta igualdad por τ, hallamos que

$$\Delta\omega\tau = 2\pi. \tag{4.30}$$

El tiempo τ que figura en esta igualdad es igual al tiempo que dura la emisión de la onda luminosa. En la mecánica cuántica esta emisión paulatina de luz es imposible, ya que entre los estados cuánticos inicial y final no existe estado intermedio alguno.

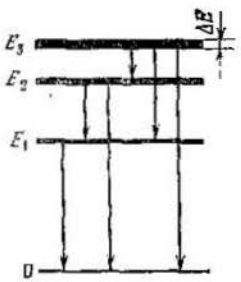


Fig. 37. Anchura de los niveles

En la descripción mecanocuántica exacta resulta que en el proceso de transición el átomo se describe por la superposición de las funciones de onda de los estados inicial y final. El coeficiente de la función de onda del estado inicial disminuye de modo exponencial, mientras que el coeficiente de la función de onda del estado final aumenta respectivamente. El tiempo de «extinción» de la función de onda del estado inicial o, como suele decirse, *el período de vida media del átomo en estado excitado*, es igual al tiempo τ que dura el tren.

Para pasar a la anchura de los niveles, multiplicamos la igualdad (4.30) por $\hbar$, ya que $\Delta E = \hbar\Delta\omega$. De esta forma tenemos que $\Delta E\tau = 2\pi\hbar$, donde ΔE es la anchura del nivel excitado, y τ, el período de vida del átomo en el estado excitado. La relación obtenida se escribe, por lo general, sin el factor 2π:

$$\underline{\Delta E\tau = \hbar.} \tag{4.31}$$

La relación (4.31) es análoga a la relación de indeterminación de Heisenberg y recibe el nombre de *relación de indeterminación para la energía y el tiempo*. La aparición de esta relación es completamente natural. El producto Et, lo mismo que el pr, tiene dimensión de acción. Estos dos productos figuran simétricamente en el exponente de la potencia de la onda de Broglie (1.20).

Sin embargo, el sentido de las relaciones (1.33) y (4.31) es distinto. De la esencia física de la primera relación hemos tratado antes y consiste, en particular, en la imposibilidad de determinar $\mathbf{p}$ y $\mathbf{r}$ al mismo tiempo y exactamente. En cambio, la energía de un fotón (o de una partícula) se puede determinar con exactitud en cualquier instante dado. La igualdad (4.31) significa, en nuestro caso, que

cuando los sistemas atómicos pasan de un estado excitado al fundamental existe una dispersión ΔE de la energía de los fotones irradiados, ligada con el período de vida τ del átomo en el estado excitado; la causa de esta dispersión es *la anchura finita* de los niveles de energía de los átomos excitados, que también es igual a ΔE.

Los períodos de vida media de los átomos excitados, por lo general, disminuyen a medida que aumenta la energía de excitación; las anchuras de los niveles de los átomos crecen por esta razón (fig. 37). En los estados no excitados (fundamentales) los átomos pueden hallarse un tiempo infinito ($\tau = \infty$) y la anchura de los niveles para estos estados $\Delta E = 0$. Los estados excitados son inestables; el período medio de vida de los átomos en los estados excitados, cuando emiten luz visible, es igual, en orden de magnitud, a 10^{-8} s. La anchura energética de los niveles casi estacionarios de los átomos que tienen este período de vida resulta ser mucho menor que la distancia entre los propios niveles. El cálculo da que

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{1{,}05 \cdot 10^{-27}\ \text{erg} \cdot \text{s}}{10^{-8}\ \text{s} \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{erg/eV})} \approx 10^{-7}\ \text{eV}.$$

Capítulo V

Momento angular y características magnéticas de los electrones, átomos y moléculas

§ 18. Momento angular

Momento angular. El momento angular (o momento cinético) es una de las características más importantes del movimiento tanto de las partículas aisladas como de los sistemas enteros. El momento angular de una partícula aislada, o de un sistema cerrado de partículas, se conserva durante el movimiento. Este momento también se conserva en el movimiento en campos centrales simétricos.

Los campos centrales simétricos se encuentran a menudo en los sistemas atómicos. En el átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides el único electrón se mueve en el campo central de las fuerzas coulombianas del núcleo. En los átomos complejos el campo eléctrico que actúa sobre los electrones, en rigor, no es central, ya que cada electrón interacciona no sólo con el núcleo, sino también con todos los demás electrones del átomo. Sin embargo, en este caso, el campo que actúa sobre un electrón determinado por parte de todas las demás partículas conserva también, en primera aproximación, la simetría esférica, es decir, resulta ser casi central. De esta forma, la ley de conservación del momento angular en el micromundo desempeña un papel no menos importante que en la física clásica. Veamos cuáles son las peculiaridades mecanocuánticas del momento angular de las micropartículas.

Proyección del momento angular. Hallemos los valores propios (posibles) que puede tomar la proyección M_z del momento angular $\mathbf{M}$ sobre un eje determinado que, para concretar, llamaremos eje z. Para eso vamos a utilizar la ecuación (2.28), que en nuestro caso tiene la forma

$$\hat{M}_z\psi = M_z\psi.$$

De acuerdo con (2.25), el operador $\hat{M}_z = -i\hbar\partial/\partial\varphi$. Haciendo esta sustitución en la ecuación para M_z, hallamos

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = M_z\psi \qquad (5.1)$$

La solución de esta ecuación es la función

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(i \frac{M_z}{\hbar} \varphi\right). \tag{5.2}$$

(El factor $1/\sqrt{2\pi}$ se ha introducido para normalizar la función ψ, de manera que $\int_0^{2\pi} \psi^* \psi d\varphi = 1$.)

La solución (5.2) es finita en todas partes, pero no siempre es uniforme o unívoca. En aquellos casos en que la función ψ es unívoca, resulta también ser continua y suave.

La función (5.2) es uniforme si, al variar φ en 2π, ella vuelve a tener su valor anterior, es decir, si

$$\frac{M_z}{\hbar} \cdot 2\pi = m \cdot 2\pi,$$

siendo m un número entero cualquiera (positivo, negativo o nulo). Por consiguiente,

$$\boxed{M_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots} \tag{5.3}$$

Así, pues, *la proyección del momento angular sobre un eje cualquiera se cuantiza; esta proyección es igual a un número entero de constantes de Planck.*

Analicemos el sentido físico de este resultado examinando cierto vector momento angular **M**. A primera vista puede parecer que la cuantización de la proyección M_z conduce a que el vector **M** sólo puede formar determinados ángulos con el eje z (fig. 38). Pero como el eje z puede estar dirigido en el espacio como se quiera, este punto de vista carece de sentido. El resultado obtenido debe interpretarse de otra forma. La fórmula (5.3) muestra que, *al medir* la proyección del momento angular, como resultado del experimento obtenemos necesariamente un número que es múltiplo de $\hbar$. Sin embargo, el valor de M_z antes del experimento no tiene por qué ser, en general, igual a un número entero de $\hbar$. Las funciones ψ antes y después del experimento no tienen que coincidir necesariamente. No obstante, podemos afirmar que la función ψ del estado existente antes del experimento, es decir, la función ψ de cualquier estado físico, se puede representar en forma de superposición de sus soluciones propias

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m = \sum_m c_m \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}\right). \tag{5.4}$$

El sistema descrito por esta función ψ no tiene una proyección determinada del momento **M**. El vector **M**, en estas condiciones, puede tener una dirección arbitraria. (La dirección del vector **M** se determina por las magnitudes absolutas y por las fases de los coeficientes c_m.) Pero al medir M_z siempre se encontrará uno de los va-

lores que entran en la suma (5.4). La probabilidad de hallar el valor $M_z = m\hbar$ viene determinada, como siempre, por la magnitud $|c_m|^2$.

Para que se comprenda mejor el sentido de esta afirmación, vamos a considerar un simple experimento óptico (que a primera vista no tiene relación directa con el problema que nos ocupa). Hacemos pasar un rayo de luz por un prisma de Nicol (fig. 39). La luz sale del prisma dividida en dos rayos, el ordinario *o* y el extraordinario *e*. En cada uno de estos rayos la luz está planopolarizada [1]). La suma de las intensidades de los dos rayos es igual a la intensidad de la luz incidente. Ahora vamos a disminuir la intensidad de la luz hasta que los cuantos de ésta empiecen a pasar por el prisma «de uno

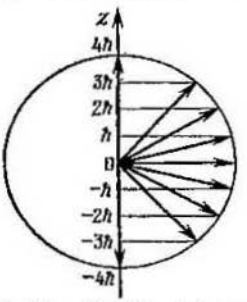


Fig. 38. [Cuantización del momento angular

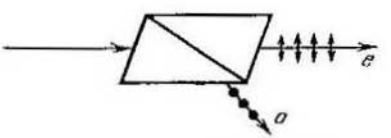


Fig. 39. Descomposición de la luz por el prisma de Nicol

en uno». Veremos que todas los cuantos al pasar por el prisma se dividen en dos clases: una, la de los cuantos polarizados en dirección horizontal, y otra, la de los polarizados en dirección vertical (para simplificar consideraremos que el rayo extraordinario está polarizado en el plano de la figura, y el ordinario, en el plano perpendicular a aquél). ¿Quiere esto decir que antes de medir la polarización, es decir, antes de pasar por el prisma de Nicol, todos los cuantos de luz estaban divididos en esas mismas clases? Claro que no. Antes de pasar por el prisma la luz podía estar polarizada de cualquier modo o no estar polarizada en absoluto. ¿Qué nos da el análisis de la luz por medio del prisma de Nicol? ¿Qué significa el resultado del experimento, consistente en que, después de pasar por el prisma de Nicol, la luz se divide en dos rayos planopolarizados en dos direcciones perpendiculares entre sí?

La primera y principal conclusión consiste en que *todo estado de polarización de un fotón se puede representar como la superposición de dos* (*y sólo dos*!) *estados independientes* (si los estados fueran más, después de pasar por el prisma de Nicol los cuantos resultarían

[1]) En los prismas de Nicol simples el rayo ordinario es absorbido por la armadura y no sale al exterior. En los prismas de mejor calidad emergen ambos rayos y la luz casi no es absorbida por el prisma.

parcialmente absorbidos o se descompondrían no en dos, sino en un número mayor de grupos). Estos dos estados independientes se pueden elegir de distintas maneras. Para cerciorarse de esto lo más fácil es hacer girar el prisma de Nicol un cierto ángulo alrededor del eje que coincide con la dirección del haz; los planos de polarización de los rayos girarán este mismo ángulo. Sabemos también que todo estado de polarización de un fotón se puede describir no sólo por medio de dos componentes planopolarizadas. Así, por ejemplo, podemos figurárnoslo como la superposición de dos estados polarizados circulares (dextrógiro y levógiro).

La segunda conclusión consiste en lo siguiente. Si en un plano perpendicular al rayo elegimos una dirección diterminada y estudiamos la polarización de la luz respecto de esta dirección (por ejemplo, valiéndonos del prisma de Nicol), resulta que *cualquiera que sea la dirección elegida, la medición indicará siempre que el fotón está polarizado en esta dirección o en la dirección perpendicular a ella.* O, lo que es lo mismo, la proyección del vector polarización del fotón sobre cualquier dirección perpendicular al rayo es siempre igual a cero (el vector está polarizado perpendicularmente a esta dirección) o a la unidad (el vector polarización es paralelo a la dirección elegida).

Volvamos ahora al experimento en que se mide la proyección del momento angular sobre un eje cualquiera. La fórmula (5.3) muestra que al hacer la medición siempre se encuentran valores numéricos enteros de esta proyección y que, por consiguiente, todo estado del sistema puede representarse en forma de serie (5.4). El valor físico de la primera aseveración es indudable. La segunda no tiene valor especial y, desde el punto de vista matemático, es evidente. En efecto, toda función uniforme continua del ángulo azimutal φ es periódica con período 2π. De acuerdo con el teorema de Fourier cualquier función de este tipo se puede desarrollar en serie (5.4). De esta forma, la fórmula (5.4) no impone limitación alguna a la forma de la función ψ.

Aquí conviene prevenir al lector contra posibles conclusiones precipitadas. Si al principio de estos razonamientos pudo parecer que la cuantización de la proyección del momento angular requiere la revisión total de todas las ideas acerca del espacio, una lectura poco atenta de este párrafo puede crear la impresión que nada esencialmente nuevo ha surgido. Ambas conclusiones son erróneas. El sentido y la importancia de los resultados obtenidos es enorme. Vamos a discutirlos a lo largo de todo este libro.

Cuadrado del momento angular. Hallemos ahora los valores posibles del cuadrado del momento angular M^2.

El enfoque directo para resolver este problema requiere resolver la ecuación que se obtiene sustituyendo en (2.28) el operador $\hat{f}$ por el del cuadrado del momento angular $\hat{M}^2$:

$$\hat{M}^2\psi = M^2\psi.$$

Pero el operador $\hat{M}^2$ tiene una forma muy voluminosa y para resolver el problema hay que conocer funciones especiales (polinomios de Legendre). Por esta razón abordaremos el problema de hallar los posibles valores del cuadrado del momento angular, por otro lado algo distinto.

En la mecánica clásica el cuadrado del momento angular es igual a la suma de los cuadrados de sus proyecciones sobre los ejes de coordenadas:

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2.$$

En la mecánica cuántica esta igualdad debe entenderse como la fórmula que relaciona los operadores correspondientes,

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2,$$

y los valores medios,

$$\langle M^2 \rangle = \langle M_x^2 \rangle + \langle M_y^2 \rangle + \langle M_z^2 \rangle.$$

Consideremos una partícula que se mueva en un campo simétrico esférico. Supongamos que el cuadrado de su momento angular tiene un cierto valor determinado. El hecho de que se dé el cuadrado del momento angular define no por entero el estado de la partícula, ya que la proyección del momento angular sobre el eje z puede tomar valores distintos. Pero a nosotros nos interesa el estado simétrico esférico de la partícula que tenga el valor dado del cuadrado del momento. Como quiera que el eje z no se diferencia en nada de los demás ejes de coordenadas, en el estado simétrico esférico de la partícula

$$\langle M_x^2 \rangle = \langle M_y^2 \rangle = \langle M_z^2 \rangle$$

y, por consiguiente,

$$\langle M^2 \rangle = 3 \langle M_z^2 \rangle. \qquad (5.5)$$

La solución simétrica, claro está, no posee proyección determinada alguna del momento angular, puesto que todos estos estados limitan la región de los ángulos en los cuales puede encontrarse el vector M. Es una superposición de las soluciones con todas las proyecciones posibles M_z. Es más, en la solución simétrica todas las proyecciones sobre cualquier eje, incluso sobre el z, son igualmente probables y, por lo tanto, están representadas con igual peso. Por eso $\langle M_z^2 \rangle$ es igual al valor medio de todos los valores posibles de M_z^2. De acuerdo con (5.3), los valores posibles de M_z son iguales a un número entero de constantes de Planck $\hbar$:

$$M_z = 0, \pm 1\hbar, \pm 2\hbar, \ldots, \pm m_{\text{máx}}\hbar.$$

El valor máximo de la proyección del momento M_z, en cuanto a su módulo, no puede ser mayor que $| M |$. Designamos el valor máximo de m por medio de l, de manera que $m_{\text{máx}} = l$. Ya sabemos que l es

un número entero positivo. Escribimos el conjunto completo de los posibles valores de M_z y m:

$$M_z = l\hbar,\quad (l-1)\,\hbar,\quad \ldots,\quad (-l)\,\hbar,$$
$$m = l,\quad (l-1),\quad \ldots\ 1,\ 0,\ -1,\ \ldots,\ -l. \qquad (5.6)$$

Vemos que, para cualquier valor de l dado, la proyección del momento M_z puede tomar $2l+1$ valores diferentes: uno nulo, l positivos y l negativos. El valor medio $\langle M_z^2\rangle$ es por eso

$$\langle M_z^2\rangle = \hbar^2\,\frac{l^2+(l-1)^2+\ldots+(-l)^2}{2l+1} =$$
$$= 2\hbar^2\,\frac{1^2+2^2+\ldots+l^2}{2l+1} = \frac{2\hbar^2}{2l+1}\,\frac{l(l+1)(2l+1)}{6} = \frac{\hbar^2}{3}\,l(l+1).$$

Sustituyendo en (5.5) $\langle M_z^2\rangle$ por el valor que hemos obtenido, resulta

$$\underline{M^2 = \hbar^2 l\,(l+1),} \qquad (5.7)$$

donde l es un número entero positivo (o cero).

La fórmula (5.6) enumera todos los valores de M_z posibles para un valor dado de l. La igualdad (5.7) determina la ley de cuantización del cuadrado del momento angular.

La comparación de las fórmulas (5.6) y (5.7) muestra que $M_{z\ \text{máx}}^2 < M^2$ para cualquier valor de $l > 0$, ya que $M_{z\ \text{máx}}^2 = \hbar^2 l^2$, y $M^2 = \hbar^2 l\,(l+1)$. Este resultado, incomprensible dentro del marco de la física clásica, se explica con facilidad en la mecánica cuántica. La investigación demuestra (admitimos el resultado sin demostrarlo) que *las proyecciones del momento sobre dos ejes distintos, por ejemplo, M_z y M_x, no se pueden conocer a la vez*; para ellas existe una relación de indeterminación análoga a la relación de incertidumbre para la coordenada y el impulso. Al fijar un estado con M_z determinada, introducimos una indeterminación en las proyecciones M_x y M_y. Los valores medios $\langle M_x^2\rangle$ y $\langle M_y^2\rangle$, en estos estados «dispersos», como es natural, son distintos de cero: $\langle M_x^2\rangle > 0$, $\langle M_y^2\rangle > 0$. Por lo tanto,

$$M^2 = (\langle M_x^2\rangle + \langle M_y^2\rangle + \langle M_z^2\rangle) > M_z^2.$$

A diferencia de las dos proyecciones del vector **M**, *el cuadrado del momento M^2 y una de sus proyecciones, por ejemplo, M_z, pueden determinarse simultáneamente.* (Esta afirmación también la admitimos sin demostrarla.) Es más, en la mecánica cuántica se demuestra que *al prefijar M_z y M^2 definimos totalmente el estado rotacional de la partícula.*

Recurramos al sentido matemático de las fórmulas obtenidas. Un estado con valor dado de M^2 se determina dando uno (o un conjunto) de los $2l+1$ valores posibles de M_z. De esta forma la serie (5.4), cuando se da $M^2 = \hbar^2 l\,(l+1)$ consta de $2l+1$ términos. Claro está que el estado rotacional del sistema con M^2 dado no es indispensable precisarlo, prefijando necesariamente la proyección sobre el eje z,

aunque este procedimiento sea el generalmente admitido. No obstante, cualquiera que sea la forma de dar el estado rotacional de un sistema con M determinado, será necesario indicar $2l$ números (el último, o sea, el $2l + 1$-ésimo, se determina partiendo de la condición de normalización) [1]. El conjunto concreto de números que determinan el estado depende de los ejes que se elijan y de las particularidades del estado a describir. Recordaremos, para terminar, que al medir experimentalmente la proyección del momento angular sobre alguno de los ejes se obtiene uno de los $2l + 1$ valores posibles.

§ 19. Niveles rotacionales de las moléculas. Espectros moleculares

En el párrafo anterior, valiéndonos de la mecánica cuántica, explicamos las propiedades principales de los momentos angulares de las micropartículas. El resultado más importante que obtuvimos es la cuantización del momento y de sus proyecciones.

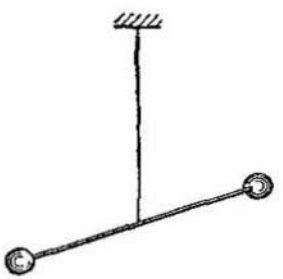


Fig. 40. Modelo de rotor

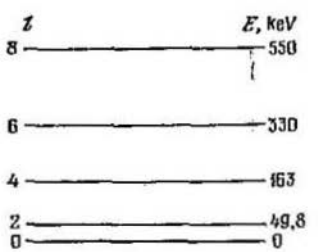


Fig. 41. Esquema de los niveles inferiores del núcleo ^{232}Th. Los estados rotacionales de los núcleos atómicos con valores pares de Z y A sólo se realizan cuando los de l son pares

Las propiedades de los momentos angulares, establecidas en el § 18, han sido confirmadas por un conjunto enorme de datos experimentales. Sin embargo, solamente unos cuantos de ellos pueden ser estudiados basándose en el material expuesto en los capítulos precedentes. Una gran parte de los datos experimentales los estudiaremos en capítulos siguientes, dedicados a los átomos complejos

[1] Hablando rigurosamente, para prefijar por completo el estado del sistema, es necesario además indicar el desplazamiento de fase entre los estados con valores distintos de m. Para el estudio de los problemas que se exponen en este libro, el desplazamiento de fase no ofrece interés.

y a las propiedades magnéticas de los átomos. Aquí vamos a detenernos en los niveles rotacionales de las moléculas y los núcleos.

Consideremos el rotor mecanocuántico representado en la fig. 40, modelo de una molécula biatómica. El operador energía de rotación $\hat{E}$ de este rotor está ligado con el operador momento angular $\hat{M}^2$ por una fórmula análoga a la de la energía del rotor clásico:

$$\hat{E} = \frac{\hat{M}^2}{2J},$$

en la que J es el momento de inercia de la molécula. Por esta fórmula se ve que los valores propios del operador energía, lo mismo que los valores propios del operador cuadrado del momento angular, son magnitudes cuánticas. De acuerdo con (5.7), tenemos

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \tag{5.8}$$

donde $l = 0, 1, 2, \ldots$ es el número cuántico rotacional [1]). De la fórmula (5.8) se sigue que la distancia entre los niveles rotacionales del rotor crece a medida que aumenta el número cuántico l. En efecto, la distancia entre los niveles l y $l - 1$ es

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{J} l. \tag{5.9}$$

Los niveles rotacionales se ponen de manifiesto en muchos sistemas mecanocuánticos. En el átomo de hidrógeno no se logra observarlos. Como ya se dijo, la degeneración «accidental» en el campo coulombiano hace que los niveles que se caracterizan tanto por la rotación del electrón como por la excitación de su movimiento radial, coinciden por su energía con otros niveles, en los cuales la excitación del movimiento radial está representada con más fuerza y la rotación está ausente por completo (véase también el § 20). En los átomos complejos esto no ocurre, pero dichos átomos son poco aptos para poder comparar la teoría con la experiencia, ya que la posición de los niveles en los sistemas atómicos complejos, formados por el núcleo y varios electrones, se calcula con dificultad.

Entre los ejemplos más simples de sistemas mecanocuánticos rotacionales se encuentran los núcleos atómicos no esféricos. Estos núcleos están representados ampliamente en la naturaleza; a ellos pertenecen, en particular, los núcleos de la mayoría de los elementos α-radiactivos, que se encuentran al final de la tabla de Mendeléiev. Consideraremos como ejemplo el núcleo ^{232}Th. La posición de los niveles inferiores de este núcleo es fácil de estudiar por el espectro de las partículas α que emite el núcleo ^{236}U. El núcleo ^{236}U se desintegra del estado fundamental. La energía que se llevan las partículas α se

[1]) En la óptica molecular el número cuántico rotacional se designa, generalmente, por la letra j.

determina por el nivel en que resulta estar el núcleo hijo ^{232}Th después de la desintegración α. Midiendo la energía de las partículas α emitidas por el ^{236}U es fácil determinar la posición de los niveles del ^{232}Th.

En la fig. 41 se da el esquema de los niveles del ^{232}Th. Al lado de los niveles se ven los números cuánticos rotacionales l.

Comparamos las energías de excitación de los niveles del ^{232}Th con (5.8):

$$E_2 : E_4 : E_6 : E_8 = 49{,}8 : 163 : 330 : 550 = 3 : 9{,}8 : 19{,}9 : 33{,}1,$$

mientras que (5.8) requiere

$$E_2 : E_4 : E_6 : E_8 = (2\cdot 3) : (4\cdot 5) : (6\cdot 7) : (8\cdot 9) = 3 : 10 : 21 : 36.$$

Vemos que la concordancia de los datos experimentales con los calculados es buena, en general, pero a medida que l aumenta, empeora. Esto era de esperar, ya que, al girar rápidamente, las fuerzas centrífugas deforman el núcleo y hacen que cambie su momento de inercia.

Diremos unas palabras acerca de por qué la rotación sólo se observa en los núcleos no esféricos. El núcleo atómico no es, ni mucho menos, una bolita rígida. Es mejor figurárselo como un pozo de potencial común, creado por la atracción de todos los protones y neutrones del núcleo, en el que todos se encuentran y se mueven. La rotación del núcleo es la rotación del contorno del pozo de potencial. Si el pozo tiene forma esférica, su rotación no influye en el movimiento de los nucleones y, en general, no puede descubrirse. Por consiguiente, no tiene sentido hablar de ella. Si la forma del pozo de potencial no es esférica, las cosas cambian. En este caso el movimiento de los límites del núcleo puede ser descubierto y arrastra consigo las partículas que entran en la composición de éste (protones y neutrones).

Otro ejemplo importante de sistemas rotacionales son las moléculas. Consideremos una molécula de NaCl, formada por dos átomos, y valoremos la distancia entre los niveles de rotación de esta molécula. Al hacer el cálculo del momento de inercia vamos a suponer, para simplificar, que, en la molécula, los átomos se encuentran a la distancia $r \approx 10^{-8}$ cm y que la rotación tiene lugar alrededor del eje que pasa por el centro de inercia y es perpendicular a la recta que une los átomos. En este caso,

$$J = \frac{m_{Na} m_{Cl}}{m_{Na} + m_{Cl}} r^2 = \frac{23\cdot 35}{23+35} \cdot 1{,}67\cdot 10^{-23}\ \text{g}\cdot (10^{-8}\ \text{cm})^2 \approx$$
$$\approx 2\cdot 10^{-38}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2,$$

$$\Delta E \approx \frac{(10^{-27}\ \text{erg}\cdot\text{s})^2}{(2\cdot 10^{-38}\ \text{g}\cdot\text{cm}^2)\cdot(1{,}6\cdot 10^{-12}\ \text{erg/eV})}\, l \approx 3\cdot 10^{-5} l\ \text{eV}.$$

El espectro de los niveles de energía rotacionales de la molécula NaCl se da en la fig. 42. En la mecánica cuántica se demuestra que sólo se realizan aquellas transiciones electromagnéticas entre niveles rotacionales en las cuales el número cuántico l cambia en una unidad.

Estas transiciones se han representado en la fig. 42. No es difícil calcular que los espectros rotacionales puros de las moléculas deben encontrarse en la región infrarroja lejana y en la región de las ondas hertzianas centimétricas.

El esquema de los niveles energéticos de las moléculas es muy complejo. En él están representados los *niveles electrónicos* que surgen al pasar uno o varios electrones a estados excitados. Las distancias entre los niveles electrónicos en las moléculas se encuentran en la misma banda que en los átomos, es decir, en las regiones óptica, infrarroja o ultravioleta. Acabamos de aclarar que en las moléculas hay niveles rotacionales situados en la región de las longitudes de onda centimétricas. Además, es característica de las moléculas la existencia en ellas de niveles de vibración, cuya posición la describe la fórmula (3.27):

$$E_n = \hbar\omega\,(n + 1/2).$$

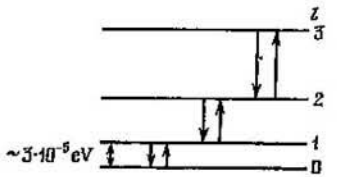


Fig. 42. Niveles rotacionales de la molécula

Cuando se discutieron los sistemas que se pueden representar en forma de oscilador armónico, dijimos que, en primera aproximación, pueden referirse a ellos cualesquiera sistemas vibracionales que se hallen en estado próximo al de equilibrio, y entre ellos, naturalmente, las moléculas en estados vibracionales poco excitados. La energía $\hbar\omega$ característica de las vibraciones de las moléculas se puede valorar mediante los razonamientos siguientes. El enlace de los átomos en la molécula se debe a la influencia de las mismas fuerzas eléctricas que ligan el núcleo y los electrones en el átomo. Por eso la «elasticidad del muellecillo» k que enlaza los átomos en la molécula, en una aproximación burda, es la misma que la que liga los electrones en los átomos. Pero la masa característica resulta ser varios millares de veces mayor, porque antes se trataba del movimiento de los electrones, y ahora, del movimiento de los átomos. Por lo tanto, es de esperar (véase (3.27)) que la energía de las vibraciones se encuentre en la raíz de la relación de las masas, es decir, que sea varias decenas de veces menor que $R_1 = 13{,}6$ eV (§ 12). La experiencia confirma este razonamiento: la distancia entre los niveles vibracionales es de centésimas (o décimas) de electrón-voltio (región infrarroja lejana).

En primera aproximación, la energía total de la molécula se puede representar en forma de suma:

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}.$$

El esquema de los niveles de una molécula se da en la fig. 43. (En él no se ha observado la escala en la gradación de las energías.) En este esquema se han representado los niveles electrónicos a y b, los niveles vibracionales con números cuánticos n' y n'' y los niveles rotacionales con números cuánticos l' y l''. Durante la absorción o emisión

de fotones son posibles las transiciones de cualquier nivel superior a uno inferior, siempre que esta transición no esté prohibida por las reglas de selección (§ 33). Por eso los espectros moleculares son muy complejos y constan de sistemas de bandas en las cuales sólo se consigue distinguir rayas aisladas valiéndose de aparatos de gran poder resolutivo.

En realidad los únicos espectros que se pueden observar puramente son los rotacionales. Éstos se estudian principalmente por el

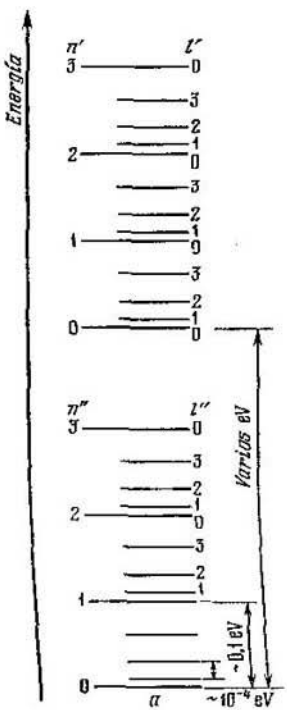
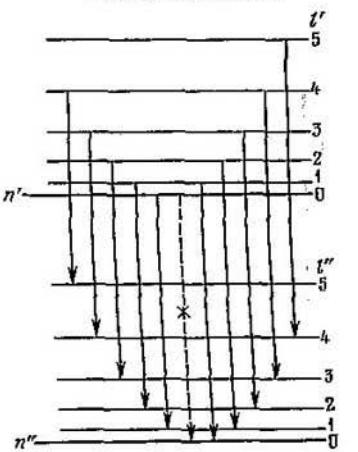


Fig. 43. Estructura de los niveles de energía de la molécula

Fig. 44. En torno al origen de los espectros de vibración-rotación de las moléculas



método de la *espectroscopia de microondas*. Un generador de ondas electromagnéticas, cuya frecuencia es del orden de 10^{10} Hz, excita un resonador dentro del cual se encuentra la substancia a investigar en estado gaseoso. Después de su paso por la substancia, se mide la intensidad de la radiación. Si la frecuencia del generador coincide con la frecuencia de una de las transiciones entre los niveles rotacio-

nales, el receptor de radiación registra una disminución brusca de la intensidad.

Los espectros de vibración se observan en la región infrarroja ($\lambda^{-1} \approx 10^3$ cm^{-1}) y se estudian por el método de la espectroscopia infrarroja. En este caso se observan no espectros de vibración puros, sino de vibración-rotación. El esquema del espectro de vibración-rotación que surge se representa en la fig. 44. En él vemos que en vez de una raya, correspondiente a la transición entre dos niveles vibracionales, surge toda una serie de transiciones con frecuencias próximas que forman una banda de vibración-rotación.

Al estudiar los métodos de investigación de los espectros de rotación y vibración de las moléculas se debe tener en cuenta que los experimentos puros sólo son posibles con substancias en estado gaseoso. En los cuerpos líquidos y sólidos la interacción de las moléculas entre sí hace que el fenómeno se complique mucho.

En las partes visible y ultravioleta del espectro molecular se observan los espectros electrónico-vibro-rotacionales, en los cuales, si la resolución es insuficiente, las rayas de rotación y las bandas de vibración-rotación se juntan y todo el espectro parece formado por bandas electrónico-vibracionales.

Uno de los métodos fructíferos de estudio de los espectros moleculares es el de la dispersión de combinación (o por efecto Raman), que da la posibilidad de trasladar la investigación de los espectros de vibración-rotación, pasando de la región infrarroja a la región de la luz visible. El fenómeno de la dispersión de combinación fue descubierto en 1928 por L. I. Mandelstam y G. S. Landsberg, en la URSS, y simultáneamente, por Ch. V. Raman en la India. Veamos en que consiste este fenómeno. Cuando la luz se dispersa en una substancia, además de la dispersión ordinaria, puede surgir una dispersión con variación de la energía. Esta dispersión se produce cuando los fotones incidentes transmiten a las moléculas del ambiente la energía necesaria para hacer que éstas pasen de un nivel a otro. Por eso al analizar la luz monocromática dispersa, junto con la raya ω_0 no desplazada, se observan rayas de menor frecuencia $\omega_0 - \Delta\omega$ y de mayor frecuencia $\omega_0 + \Delta\omega$. Las rayas de menor frecuencia se llaman «satélites rojas» (o parte Stokes del espectro) y se forman a causa de la absorción por las moléculas no excitadas de parte de la energía de los fotones que se dispersan. Las rayas de mayor frecuencia reciben el nombre de «satélites violetas» (o parte anti-Stokes del espectro) y se deben a la transmisión a los fotones que se dispersan de la energía de las moléculas que se encuentran en los estados excitados rotacionales y vibracionales. Como el número de estas moléculas es pequeño, la intensidad de las rayas de Stokes, especialmente a bajas temperaturas, supera notablemente la intensidad de las anti-Stokes. $\Delta\omega$ está ligada con las energías de los niveles por medio de la relación evidente que sigue:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar}\left[(E'_{\text{vib}} - E''_{\text{vib}}) + (E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}})\right].$$

De esta forma los datos sobre los niveles de vibración y de rotación de las moléculas se pueden obtener de las diferencias entre las frecuencias de la raya fundamental y las rayas de dispersión de combinación.

En la fig. 45 se muestra el espectro de una lámpara de mercurio, utilizada como fuente de luz monocromática, y el espectro de dispersión de combinación sobre moléculas de CCl_4. El espectro de la lámpara de mercurio tiene un triplete violeta en el cual la raya más brillante es la que tiene $\lambda = 435{,}8$ nm; esta raya es la que da las satélites más claras, que en la parte inferior de la figura se designan

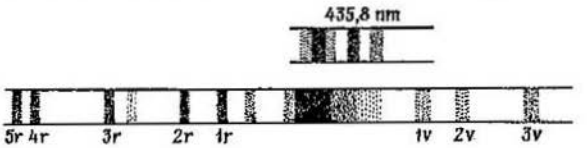


Fig. 45. Espectro de dispersión de combinación (o de Raman) de la raya con $\lambda = 435{,}8$ nm del mercurio sobre moléculas de CCl_4

con cifras. Cada una de las satélites es una banda completa de vibración-rotación, que se desdobla en rayas aisladas cuando aumenta el poder resolutivo del aparato, si la substancia que se analiza se encuentra en estado gaseoso.

§ 20. Clasificación de los estados de los electrones. Número cuántico principal. Niveles degenerados

Como ya sabemos, los electrones de un átomo se mueven en un campo eléctrico central (o casi central) y pueden tener momento angular nulo o no nulo. El momento $\mathbf{l}$ del electrón y su proyección l_z se cuantizan según las reglas (5.6) y (5.7):

$$l^2 = \hbar^2 l\,(l+1), \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{5.10}$$

$$l_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm l; \tag{5.11}$$

la magnitud $\mathbf{l}$ recibe el nombre de *momento angular orbital*, y l, el de *número cuántico orbital* [1]). Estos nombres, lo mismo que el de «radios de las órbitas de Bohr» (§ 15), quedaron en la mecánica cuántica procedentes de la teoría semiclásica del «átomo de Bohr». Desde el punto de vista moderno estas denominaciones son poco afortunadas, pero se siguen utilizando mucho por tradición. Una idea más detalla-

[1]) Llamamos la atención del lector sobre el hecho de que las notaciones generalmente admitidas $\mathbf{l}$ y l describen una misma magnitud física, el momento angular, pero $\mathbf{l}$ tiene dimensión de momento angular, es decir, la misma dimensión que $\hbar$ [erg·s], mientras que l es una magnitud adimensional (es decir, un número).

da de la teoría de Bohr se da en el § 28. La magnitud m_l se llama *número cuántico magnético*; determina los posibles valores de las proyecciones del momento orbital **l** sobre un eje cualquiera. La procedencia del término «número magnético» se explicará más adelante.

En la física atómica se adopta la siguiente clasificación de los estados: *el estado del electrón con* $l = 0$ *se llama estado s; el estado con* $l = 1$, *estado p; el de* $l = 2$, *estado d; siguen después los estados f, g, h y así sucesivamente siguiendo el alfabeto*. Este método de designar los estados es el generalmente aceptado y conviene saberlo de memoria [1]).

Retornemos al átomo de hidrógeno. Cuando resolvimos la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno nos limitamos a las soluciones de simetría esférica, independientes de los ángulos ϑ y φ, es decir, a las soluciones para los estados *s*. Pero el electrón, en el átomo de hidrógeno, puede encontrarse en estados con $l \neq 0$. En estos casos hay que buscar una solución de la ecuación de Schrödinger que depende de r, ϑ y φ. Esta solución puede hallarse en forma de producto de una función R, que dependa de r, por una función Y, que dependa únicamente de ϑ y φ, de manera que

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\, Y(\vartheta, \varphi).$$

La función de onda radial $R(r)$ se cuantiza lo mismo que la función ψ de los estados *s* (§ 12). Sus valores sucesivos se numeran con el número cuántico «radial» n_r. La forma de la función Y depende de los números cuánticos orbitales l y m_l. El cálculo demuestra que en un campo coulombiano puro la energía del electrón sólo depende del número cuántico n, igual a la suma de n_r y l, y no depende de cada uno de estos números por separado [2]). Por eso la solución del problema del átomo de hidrógeno en el caso más general conduce a la ya conocida fórmula (4.18) para la energía de los niveles:

$$E_n = -R_1 Z^2 \frac{1}{n^2}. \tag{5.12}$$

Aquí

$$n = n_r + l. \tag{5.13}$$

El número cuántico n, que determina la energía del átomo de hidrógeno, se llama *número cuántico principal*. Como el número cuántico orbital l puede tener valores cualesquiera a partir de cero y el número cuántico «radial» n_r, valores cualesquiera desde la unidad, el número cuántico principal n, que es la suma de los números n_r y l, puede tomar valores cualesquiera empezando también desde la unidad:

$$n = 1, 2, 3, \ldots \tag{5.14}$$

[1]) Las letras *s*, *p*, *d*, *f* que se utilizan para designar los estados de los electrones con $l = 0, 1, 2, 3$, son las iniciales de las palabras *sharp*, *principal*, *diffuse*, *fundamental* que se emplean en la espectroscopia atómica para llamar las series en los espectros ópticos de los átomos alcalinos.

[2]) A veces se llama número cuántico «radial» al número n'_r, ligado con el n_r, aquí introducido, por la relación $n'_r = n_r - 1$. En este caso la forma de (5.12) se conserva y $n = n'_r + l + 1$.

Para las soluciones simétrico-esféricas ($l = 0$), que obtuvimos en el capítulo anterior, $n_r \equiv n$ y las fórmulas (4.18) y (5.12) coinciden. Por (5.13) puede verse que con cualquier valor de $n > 1$ son posibles no sólo estados s (es decir, estados con $l = 0$), sino también estados con todos los valores de l en el intervalo $0 \leqslant l \leqslant n - 1$, en total n estados diferentes. Para todos estos estados la energía resulta ser la misma y viene expresada por (5.12).

Si ahora tenemos en cuenta que para cada valor dado de l el electrón puede hallarse en $2l + 1$ estados con distintos valores de m_l, resulta que el número de estados con distintos l y m_l por nivel es igual a

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2.$$

El aumento adicional del número de niveles cuya energía coincide (como se verá más adelante, aproximadamente coincide) se debe a que el electrón tiene rotación propia (espín). El número de estados que se encuentran en cada nivel resulta ser por esto dos veces mayor:

$$N_{\text{est}} = 2n^2. \tag{5.15}$$

Esta cuestión se tratará con más detalle en el § 24 y siguientes.

Si a un nivel de energía corresponde más de un estado, se dice que este nivel es *degenerado*. El número de estados con la misma energía se llama *multiplicidad de degeneración*. En el átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides sólo es no degenerado (o si se tiene en cuenta el espín, doblemente degenerado) el nivel con $n = 1$, es decir, el nivel que determina el estado fundamental del átomo. El nivel con $n = 2$ está cuádruplemente (óctuplemente) degenarado y así sucesivamente (tabla 2).

Tabla 2. **Niveles cuánticos y multiplicidad de degeneración de los niveles de los átomos hidrogenoides por el momento angular orbital**

n	n_r	l	m_l	Estado	Multiplicidad de degeneración 1)	
1	1	0	0	$1s$	1	
2	2	0	0	$2s$	1	4
2	1	1	0, ±1	$2p$	3	
3	3	0	0	$3s$	1	
3	2	1	0, ±1	$3p$	3	9
3	1	2	0, ±1, ±2	$3d$	5	
4	4	0	0	$4s$	1	
4	3	1	0, ±1	$4p$	3	
4	2	2	0, ±1, ±2	$4d$	5	16
4	1	3	0, ±1, ±2, ±3	$4f$	7	

1) A causa de la existencia del espín la degeneración total de los niveles es dos veces mayor.

§ 21. Regla de composición de los momentos angulares

Consideremos un sistema formado por dos partículas, cuyos momentos orbitales sean $\mathbf{l}_1$ y $\mathbf{l}_2$, y hallemos los valores posibles del momento angular total $\mathbf{L}$ de este sistema. Los momentos angulares son magnitudes vectoriales y deben componerse de acuerdo con las reglas de la suma de vectores. El valor absoluto del momento total $\mathbf{L}$ depende de la orientación mutua de los momentos componentes $\mathbf{l}_1$ y $\mathbf{l}_2$. En la mecánica cuántica el carácter vectorial de los momentos se conserva, pero al discutir las reglas de la suma debe recordarse que tanto el momento $\mathbf{L}$ como su proyección L_z se cuantizan por las conocidas reglas

$$| \mathbf{L} |^2 = \hbar^2 L (L + 1), \tag{5.16}$$

$$L_z = \hbar m_L. \tag{5.17}$$

Aquí $L = 0, 1, 2, \ldots$ (es el número cuántico orbital del sistema) y $m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm L$ (es el número cuántico magnético, que determina la proyección del momento $\mathbf{L}$ sobre el eje z). El carácter cuántico de los momentos angulares (y de su «esparcimiento» ligado con el principio de indeterminación) quita al momento angular la simple intuición clásica y obliga a seguir atentamente las reglas de composición de los momentos.

Conviene advertir aquí que el concepto mismo de «vector» se debe aplicar con prudencia al momento angular. En este libro, hasta ahora, hemos tratado con dos vectores: uno que determina la coordenada (radio vector) y otro, el vector impulso. Estas magnitudes son vectores en el sentido clásico de la palabra. Las proyecciones del radio vector sobre los tres ejes de un sistema de coordenadas cartesianas se pueden medir simultáneamente. Por ellas se puede reconstruir el módulo y la dirección del propio vector. Una afirmación análoga es justa para el vector impulso. El principio de indeterminación no introduce nada nuevo en el carácter vectorial de cada una de estas magnitudes físicas vectoriales, sólo indica su relación y limita la posibilidad de determinarlas al mismo tiempo.

Con el momento angular la cuestión se plantea de otra forma. Simultáneamente sólo se puede determinar el cuadrado y la proyección del momento sobre uno de los ejes de coordenadas (hemos elegido el eje z). Las otras dos proyecciones no tienen un valor determinado. El extremo del vector momento no indica, como en la física clásica, un punto, sino que está «esparcido» por la base de un cono descrito alrededor del eje z. En la física clásica estos vectores no existen. Pero la proyección del momento angular sobre el eje z es un número ordinario, cuyo manejo no requiere nuevas reglas. Hallemos la relación entre los números cuánticos L, m_L y los números cuánticos de los vectores que se suman, l_1 y m_{l_1}, y l_2 y m_{l_2}. Para esto consideraremos las proyecciones de los momentos sobre el eje z (fig. 46). Las reglas ordinarias de la suma indican que $\hbar m_L$ es igual

a la suma de $\hbar m_{l_1}$ y $\hbar m_{l_2}$, o sea,

$$m_L = m_{l_1} + m_{l_2}. \tag{5.18}$$

Recurramos ahora a los valores posibles de L. Ya sabemos que L debe ser un número entero cuya magnitud depende de las magnitudes y de la orientación mutua de $\mathbf{l}_1$ y $\mathbf{l}_2$. El problema estará totalmente resuelto si se hallan los valores máximo y mínimo del número L. El valor máximo posible de L es igual al mayor número m_L posible. Por consiguiente,

$$L_{\text{máx}} = m_{L_{\text{máx}}} = m_{l_1\,\text{máx}} + m_{l_2\,\text{máx}} = l_1 + l_2. \tag{5.19}$$

Veamos qué sentido geométrico tiene el resultado obtenido. Tomemos el mayor de los vectores $\mathbf{l}_1$ y $\mathbf{l}_2$. Supongamos que sea el vec-

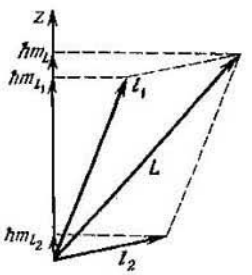


Fig. 46. Composición de las proyecciones del momento angular

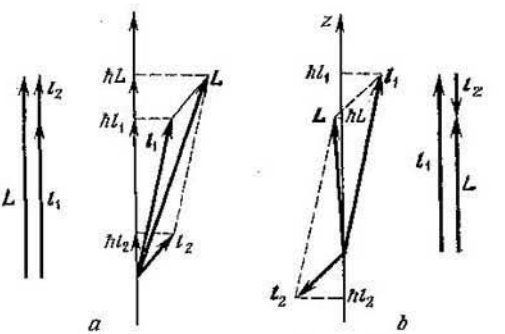


Fig. 47. Regla de composición de los vectores momento angular: *a*, momento total máximo; *b*, momento total mínimo

tor $\mathbf{l}_1$. El eje z lo dirigimos de tal modo que la proyección del vector $\mathbf{l}_1$ sobre este eje sea la máxima, es decir, que $m_{l_1} = l_1$ (fig. 47, *a*) [1]). Luego dirijamos el vector $\mathbf{l}_2$ de manera que su proyección sobre este mismo eje z sea también la máxima y, por lo tanto, igual a $\hbar l_2$. En la física clásica este caso corresponde al de la suma de vectores paralelos.

El valor mínimo del vector suma, en la física clásica, se obtiene cuando los vectores tienen orientaciones antiparalelas. En el diagrama vectorial de los momentos, el valor mínimo se obtiene cuando la orientación de los vectores $\mathbf{l}_1$ y $\mathbf{l}_2$ es tal que sus proyecciones sobre el eje z son las máximas, pero tienen signos distintos. Dejemos la dirección de $\mathbf{l}_1$ tal como estaba e invirtamos la dirección de $\mathbf{l}_2$

[1]) Como puede verse con facilidad, las direcciones del eje z y del vector $\mathbf{l}_1$ no coinciden en este caso, sino que forman el menor ángulo posible.

(fig. 47, *b*), la proyección de este vector sobre el eje *z* será ahora igual a $-\hbar l_2$. Tenemos, pues, que

$$L_{\text{mín}} = l_1 - l_2.$$

Esta expresión sólo es correcta cuando $l_1 > l_2$. Si $l_1 < l_2$, la expresión resulta negativa y no tiene sentido. La escritura correcta tiene la forma

$$L_{\text{mín}} = | l_1 - l_2 |. \tag{5.20}$$

De acuerdo con (5.19) y (5.20), tenemos

$$\boxed{| l_1 - l_2 | \leqslant L \leqslant l_1 + l_2.} \tag{5.21}$$

De (5.21) se sigue que L puede tomar el valor $2l_2 + 1$, si $l_1 > l_2$ y $2l_1 + 1$, si $l_1 < l_2$.

El carácter «especial» del vector momento angular hace que se infrinja la licitud de algunas igualdades habituales. Así, cuando se suman vectores clásicos, el valor máximo del vector resultante es igual a la suma de las longitudes de los vectores componentes:

$$| \mathbf{L}_{\text{clás}} |_{\text{máx}} = | \mathbf{L}_1 | + | \mathbf{L}_2 |.$$

En la mecánica cuántica no es lo mismo. En primer lugar hay que procurar comprender qué debe entenderse por longitud del vector. Como sabemos pueden tener determinados valores simultáneamente la proyección del vector sobre cierto eje (que generalmente se supone el eje *z*) y su cuadrado. Por longitud del vector $\mathbf{L}$ (que designaremos por $| \mathbf{L} |$) se debe entender, naturalmente, la raíz de su cuadrado: $| \mathbf{L} | = \sqrt{L^2}$. Puede verse sin dificultad que en la mecánica cuántica

$$| \mathbf{L} |_{\text{máx}} \leqslant | \mathbf{l}_1 | + | \mathbf{l}_2 |. \tag{5.22}$$

con la particularidad de que la igualdad sólo es posible si $\mathbf{l}_1$ o $\mathbf{l}_2$ son iguales a cero. En efecto, para demostrar lo dicho basta advertir que

$$\frac{1}{\hbar^2} | \mathbf{L} |^2_{\text{máx}} = L_{\text{máx}} (L_{\text{máx}} + 1) = (l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 1) =$$
$$= l_1 (l_1 + 1) + l_2 (l_2 + 1) + 2 l_1 l_2 \leqslant l_1 (l_1 + 1) +$$
$$+ l_2 (l_2 + 1) + 2 \sqrt{l_1 (l_1 + 1)} \sqrt{l_2 (l_2 + 1)}.$$

Análogamente se puede demostrar que

$$| \mathbf{L} |_{\text{mín}} \geqslant | | \mathbf{l}_1 | - | \mathbf{l}_2 | |. \tag{5.22'}$$

Por esta misma regla se halla el momento total de la partícula, si ésta participa al mismo tiempo en dos rotaciones.

Si el sistema consta no de dos, sino de muchas partículas, el número cuántico L, que determina el momento resultante $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \ldots$, se halla aplicando sucesivamente la regla (5.21).

§ 22. Momento magnético orbital del electrón

Por el curso de electrodinámica es sabido que con toda corriente eléctrica está ligado un campo magnético. Por eso el electrón de un átomo, cuyo momento angular sea distinto de cero, debe tener tam-

bién momento magnético. Para hallar la relación entre los momentos mecánico orbital y magnético del electrón en el átomo, consideremos el problema clásico del momento magnético del electrón que se mueve con la velocidad v por una circunferencia de radio r (fig. 48). Al realizar este movimiento, el electrón forma una «hoja de corriente» cuya superficie $S = \pi r^2$. El momento angular del electrón

$$\mathbf{M} = m\,[\mathbf{r} \times \mathbf{v}]. \tag{5.23}$$

El momento magnético de la «hoja de corriente» (en el sistema de unidades de Gauss) es

$$\mathbf{p}_m = \frac{1}{c}\, i\mathbf{S} = \frac{1}{c}\,\frac{qv}{2\pi r}\cdot \pi r^2 \mathbf{n} = \frac{q}{2c}\, r v \mathbf{n}, \tag{5.24}$$

donde n es el vector unitario de la normal a la «hoja de corriente». Teniendo en cuenta que la carga del electrón $q = -e$, siendo e la magnitud absoluta de la carga elemental, en vez de (5.24), obtenemos

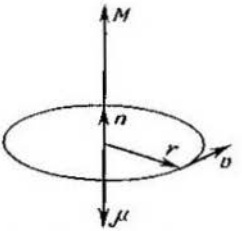


Fig. 48. Momentos magnético y mecánico en la física clásica

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2c}\, r v \mathbf{n}. \tag{5.24'}$$

Comparando (5.23) y (5.24'), hallamos

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2c} r v \mathbf{n} = -\frac{e}{2mc}\, m\,[\mathbf{r} \times \mathbf{v}] = $$

$$= -\frac{e}{2mc}\,\mathbf{M},$$

es decir,

$$\mathbf{p}_m = -\frac{e}{2mc}\,\mathbf{M}. \tag{5.25}$$

Por lo tanto, el momento magnético del electrón, que se mueve por una órbita plana, está dirigido en sentido inverso al del momento mecánico y está relacionado con él por medio del factor $e/(2mc)$. En este factor, además de las constantes universales e y c, figura la masa m de la partícula en movimiento, es decir, del electrón. Es evidente que para las proyecciones de los momentos $p_{m,z}$ y M_z se conserva la misma relación:

$$p_{m,z} = -\frac{e}{2mc}\, M_z. \tag{5.26}$$

Pasando a la mecánica cuántica, como siempre, hay que sustituir las igualdades numéricas de la física clásica por las igualdades operacionales. Las fórmulas (5.25) y (5.26) relacionan los operadores del momento orbital $\hat{\mathbf{l}}$, del momento magnético orbital $\hat{\mathbf{p}}_m$ y de sus proyecciones $\hat{l}_z$ y $\hat{p}_{m,z}$:

$$\hat{\mathbf{p}}_m = -\frac{e}{2mc}\,\hat{\mathbf{l}}. \tag{5.25'}$$

$$\hat{p}_{m,z} = -\frac{e}{2mc}\,\hat{l}_z. \tag{5.26'}$$

Estas fórmulas son justas en igual medida tanto para un electrón que se mueve en un átomo con momento orbital l, como para cualesquiera otras partículas cargadas que tengan momento angular distinto de cero.

Hallemos la regla de cuantización de $p_{m,z}$. Para eso en la ecuación (2.28) ponemos el operador $\hat{p}_{m,z} = -\frac{e}{2mc}\hat{l}_z = -\frac{e}{2mc}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$:

$$-\frac{e}{2mc}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\psi = \mu_{l_z}\psi. \tag{5.27}$$

Solución de esta ecuación es la función

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-i\frac{2mc}{e\hbar}\mu_{l_z}\varphi\right), \tag{5.28}$$

la cual, lo mismo que la función (5.2), es uniforme, continua y suave sólo en aquellos casos en que

$$-\frac{2mc}{e\hbar}\mu_{l_z}\cdot 2\pi = m_l\cdot 2\pi, \tag{5.29}$$

donde m_l es un número entero.

De (5.29) se sigue la regla de cuantización para μ_{l_z}:

$$\mu_{l_z} = -\frac{\hbar e}{2mc}m_l; \tag{5.30}$$

m_l es el número cuántico magnético, que determina, de acuerdo con (5.30), los valores posibles de la proyección del momento magnético del electrón. Sustituyendo (5.30) en (5.28), hallamos que para un valor dado de m_l, la función ψ tiene la forma

$$\psi = (1/\sqrt{2\pi})\exp(im_l\varphi). \tag{5.31}$$

Pero precisamente esta distribución es la de la función ψ del estado cuyo momento angular tiene la proyección $m_l\hbar$. El número cuántico m_l, por lo tanto, determina al mismo tiempo las proyecciones de los momentos mecánico y magnético. De acuerdo con (5.6) $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$.

Hemos llegado a una conclusión que no hubiera sido difícil predecir por la forma de la igualdad (5.26): *las proyecciones del momento angular l_z del electrón y del momento magnético μ_{l_z} relacionado con él, se determinan por un mismo número cuántico m_l*; la única diferencia consiste en que l_z se expresa en unidades $\hbar$, mientras que μ_{l_z}, en unidades $\hbar e/2mc$. La unidad de medida de los momentos magnéticos de los electrones $\hbar e/2mc$ se llama *magnetón de Bohr*:

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2mc}. \tag{5.32}$$

En la fórmula (5.32), que define el magnetón de Bohr, además de las constantes universales, figura la masa de la partícula. La masa del protón es casi 2000 veces mayor que la del electrón, y la unidad

de medida de los momentos nucleares, el magnetón nuclear $\mu_N = \hbar e/2m_p c$, es casi 2000 veces menor que el magnetón de Bohr. Por eso los momentos magnéticos de los núcleos son miles de veces menores que los de los electrones y las propiedades magnéticas de la substancia se determinan principalmente por la estructura de las capas electrónicas de los átomos y en mucho menor grado dependen de las propiedades de los núcleos atómicos. Las partículas más ligeras, después del electrón, los muones, tienen una masa 207 veces mayor que la del electrón. Con los mismos momentos mecánicos, tienen momentos magnéticos 200 veces menores.

En el sistema de unidades de Gauss, el magnetón de Bohr para el electrón es $\mu_B = 0{,}927 \cdot 10^{-20}$ erg/Gs. En definitiva tenemos que

$$\mu_{l_z} = -\mu_B m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{5.33}$$

La regla de cuantización para μ_l la escribimos partiendo de la forma de la igualdad (5.25′) y la ya conocida regla de cuantización (5.7):

$$|\mu_l| = \frac{e\hbar}{2mc}\sqrt{l(l+1)} = \mu_B\sqrt{l(l+1)}, \tag{5.34}$$

en la que $l = 0, 1, 2, \ldots$ es el número cuántico orbital. En vez de esta igualdad, en la literatura suele encontrarse la escrita así

$$\mu_l = -\mu_B \mathbf{l}. \tag{5.34′}$$

Esta forma de escritura contradice las reglas adoptadas al escribir (5.10), ya que la constante de Planck $\hbar$ se excluye de $\mathbf{l}$ y se pasa a μ_B. Por eso al aplicar las fórmulas acabadas hay que prestar atención a la dimensionalidad y, si es necesario, añadir o excluir $\hbar$. La magnitud $|\mu_l|$, lo mismo que la $|\mathbf{l}|$, nunca se encuentra en los apéndices. Hay que operar con las proyecciones de estos vectores sobre cierto eje o con sus cuadrados μ_l^2 y $\mathbf{l}^2$. Estas dos magnitudes, como ya sabemos, se pueden determinar juntamente.

§ 23. Determinación experimental de los momentos angulares y magnéticos

En el párrafo anterior hemos esclarecido que un electrón con momento orbital $\mathbf{l}$ posee un momento magnético $\mu_l = -\mu_B \mathbf{l}$. Discutamos ahora los procedimientos para determinar experimentalmente $\mathbf{l}$ y μ_l. Por el curso de electricidad sabemos que una partícula que posea un momento magnético μ, al ser introducida en un campo magnético con inducción $\mathbf{B}$ adquiera la energía adicional

$$\Delta u = -\mu \mathbf{B}. \tag{5.35}$$

Esta energía depende, por lo tanto, no sólo de las magnitudes B y μ, sino también del ángulo entre las direcciones del momento magnético y del campo; es mínima cuando la orientación de éstas es para-

lela; máxima, cuando es antiparalela, y nula, cuando μ y **B** son perpendiculares entre sí.

Demos al eje z la dirección del campo magnético. En este caso

$$\Delta u = -\mu_z B. \tag{5.36}$$

Y como la proyección del momento magnético se cuantiza, la energía de la micropartícula en el campo magnético toma una serie de valores discretos. Si consideramos un electrón que tenga el momento orbital **l** y el momento magnético μ_l, para él

$$\Delta u = -\mu_{l_z} B = m_l \mu_B B, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l. \tag{5.37}$$

Vemos que los niveles, que antes de superponer el campo eran degenerados por m_l, en presencia del campo se desdoblan en $2l + 1$

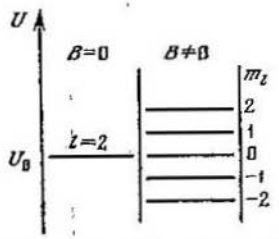


Fig. 49. Desdoblamiento del nivel D en un campo magnético

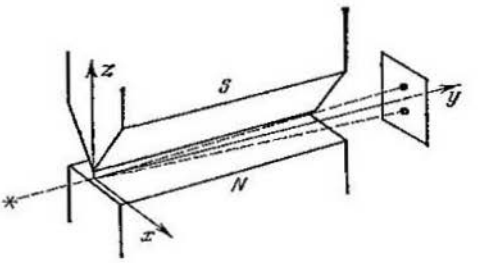


Fig. 50. Esquema del experimento de Stern y Gerlach

subniveles, de acuerdo con el número de valores posibles de m_l. De esta forma, en el campo magnético se elimina la degeneración de los niveles por el número cuántico magnético [1]). En la fig. 49 se representa esquemáticamente el desdoblamiento del nivel D del electrón ($l = 2$) en subniveles, al superponerle el campo magnético.

El carácter discreto del momento angular da la posibilidad de utilizar métodos de medición nuevos, en comparación con los de la física clásica. Si en ésta, para determinar el momento angular hay que realizar, en general, mediciones cuantitativas bastante complejas, en los microsistemas, como vemos, es suficiente conocer en cuántas componentes se desdobla un nivel en el campo magnético.

La fórmula (5.37) muestra que la distancia entre niveles vecinos es igual a $\mu_B B$. Midiendo esta distancia en el experimento, podemos determinar la magnitud de μ_B si se conoce el campo magnético, o hallar la magnitud del campo por el valor conocido del magnetón de Bohr. Estos dos procedimientos desempeñan un importante papel en la ciencia.

[1]) A este comportamiento especial de las micropartículas en los campos magnéticos se debe el nombre de número cuántico magnético.

Los primeros experimentos para estudiar el desdoblamiento de los niveles en el campo magnético fueron hechos en 1921 por O. Stern y W. Gerlach. En estos experimentos haces de átomos neutros o de moléculas se hacían pasar por una región en la cual se creaba un campo magnético no homogéneo. En este campo sobre la partícula actúa la fuerza

$$\mathbf{F} = -\operatorname{grad} U = \operatorname{grad} (\mu \mathbf{B}),$$

capaz de dividir el haz en componentes separados [1]). Para que la división del haz fuera mayor, en los experimentos de Stern y Gerlach se utilizó un campo magnético cuya no homogeneidad era muy fuerte. El esquema de estos experimentos se muestra en la fig. 50. Por medio de las piezas polares S y N (situadas en el vacío) se crea un campo fuertemente no homogéneo en las proximidades del polo S, que tiene la forma de cuchilla. Las partículas se hacen pasar a lo largo del eje y. La división del haz se observa a lo largo del eje z. La fuerza F_z que actúa sobre las partículas en la dirección del eje z es:

$$F_z = \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

En el plano yz (bajo la «cuchilla») sólo es distinta de cero la componente B_z del campo. Esta componente aumenta rápidamente a medida que se aproxima al polo magnético, es decir, a la «cuchilla». Los demás términos de la suma sólo aparecen cuando el haz se desvía del plano $x = 0$.

Así, pues, la componente fundamental de la fuerza es

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \tag{5.38}$$

La magnitud de la fuerza depende de μ_z, y el haz de partículas que pasa por el dispositivo cerca de la «cuchilla» se debe dividir en tantos componentes como proyecciones posibles tiene el momento magnético. Si el momento magnético es motivado por la existencia del momento orbital l en la partícula cargada, el haz se puede dividir en $2l + 1$ componentes.

No vamos a estudiar aquí los experimentos que Stern y Gerlach hicieron con átomos complejos[2]). El experimento que ofrece mayor interés es el realizado con el hidrógeno atómico. Esta experiencia y sus resultados vamos a analizarla en el párrafo siguiente.

---

[1]) Un campo magnético homogéneo orienta las partículas que poseen momento magnético, pero no produce la división del haz, ya que cuando los átomos neutros se mueven a través del campo homogéneo no surge fuerza alguna (sólo pueden aparecer momentos de fuerza).

[2]) Estos experimentos se hicieron por primera vez con átomos de plata.

§ 24. Espín del electrón

El átomo de hidrógeno es un sistema neutro que consta del núcleo (protón) y de un solo electrón. Los núcleos de los átomos poseen momentos magnéticos que constituyen un 10^{-3} del momento magnético de los electrones. Por eso el momento magnético del átomo de hidrógeno viene determinado principalmente por el valor del momento magnético del electrón.

Veamos qué resultados deben obtenerse si un haz de átomos de hidrógeno se hace pasar por el dispositivo representado en la fig. 50. Si los átomos de hidrógeno no están excitados y se encuentran en el nivel inferior, es decir, en el estado s ($l = 0$), el haz, en general, no debería dividirse, ya que el momento magnético de estos átomos, al parecer, debe ser nulo. Pero si en el haz hay átomos en el estado p ($l = 1$), sería de esperar que el haz se dividiera en tres componentes, de acuerdo con el número de valores posibles del número cuántico magnético: $m_l = 0, \pm 1$.

No obstante, la experiencia pone de manifiesto que el haz «frío» ($l = 0$) de hidrógeno se divide no en uno ni en tres componentes, sino en dos. Este resultado tan inesperado conduce a la necesidad de revisar las conclusiones que hasta ahora veníamos utilizando[1]).

Recordemos cómo se obtuvo la regla de cuantización del momento angular y después se calculó la multiplicidad de degeneración de los niveles con valor determinado del momento. Los razonamientos se hicieron siguiendo las reglas generales de la mecánica cuántica: en (2.28) pusimos el operador proyección del momento (2.25) y obtuvimos

$$\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) \psi = M_z \psi.$$

Resolviendo esta ecuación nos cercioramos de que la función de onda satisface las condiciones necesarias de finitud, uniformidad, continuidad y suavidad para los valores de M_z siguientes:

$$M_z = \hbar m_l, \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l.$$

El número de valores posibles de las proyecciones del momento angular **l**, lo mismo que el número de proyecciones del momento magnético $\boldsymbol{\mu}_l$ a él ligado, se determina por el número de valores posibles del número cuántico magnético m_l, para el valor dado de l, y es igual a $2l + 1$. La interacción del momento magnético con el campo magnético hace que, en este campo, los niveles de energía de las partículas con momento cinético **l** deban desdoblarse en $2l + 1$ subniveles. No se ha cometido, pues, ninguna desviación del esquema general de los cálculos mecanocuánticos.

---

[1]) Los primeros indicios de la necesidad de esta revisión se obtuvieron al estudiar los espectros ópticos de los metales alcalinos.

La disconformidad de los resultados del experimento con las predicciones de la teoría obliga a sacar una de las tres conclusiones posibles que siguen:

1) el esquema general de la mecánica cuántica no es correcto;

2) se ha escrito mal el operador momento angular;

3) el operador momento angular escrito no describe todas las rotaciones posibles; existen rotaciones que requieren la inclusión de nuevos operadores.

El análisis de estas conclusiones muestra que para las dos primeras suposiciones no existe fundamento alguno. La tercera suposición, por el contrario, es completamente natural, ya que hasta ahora habíamos estudiado el movimiento del electrón (o de cualquiera otra partícula) sin tener en cuenta la posibilidad de la rotación alrededor de su propio eje.

El establecimiento de la forma del operador momento angular propio requiere una formulación algo distinta (matricial) de la mecánica cuántica, ya que este operador, a diferencia de los estudiados hasta ahora, no es diferencial. La discusión detallada de esta cuestión rebasa en mucho los límites de este curso y aquí no la abordaremos. Como las propiedades fundamentales del momento propio se infieren directamente de la comparación con el experimento, volvamos a los resultados de la experiencia de Stern y Gerlach.

Dijimos ya que el haz de átomos de hidrógeno no excitados se dividía en estos experimentos en dos componentes. Esto significa que el momento magnético, cuya presencia ocasiona la división tiene dos proyecciones sobre la dirección del campo magnético y, por consiguiente, que el número cuántico correspondiente, que llamaremos m_s, puede tomar dos valores. Sabemos también que el número de valores posibles del número cuántico magnético es igual al doble más una unidad del número cuántico que caracteriza al momento mecánico correspondiente. (Esta conclusión es justa para cualquier momento angular, incluso para el propio.) Designemos por s este número cuántico. De la igualdad $2s + 1 = 2$ obtenemos que

$$s = 1/2. \tag{5.39}$$

El número cuántico s recibe el nombre de *número cuántico de espín* y describe el *momento intrínseco o de espín* s (o simplemente, el espín[1])).

El número cuántico magnético m_s, que determina las proyecciones del momento mecánico de espín y del momento magnético de espín, como hemos visto, tiene dos valores. Y como $m_{s\,máx} = s = 1/2$ y $m_{s\,mín} = -s = -1/2$, no existe ningún otro valor, de manera que

$$m_s = \pm 1/2. \tag{5.40}$$

[1]) El término «espín» proviene del inglés «spin», que significa «rotación alrededor de su propio eje».

El momento angular de espín del electrón y su proyección se cuantizan por las reglas generales

$$s^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4}\hbar^2, \tag{5.41}$$

$$s_z = \hbar m_s = \pm \frac{1}{2}\hbar. \tag{5.42}$$

Al medir la magnitud s_z puede hallarse en el experimento uno de los dos valores posibles de s_z. Antes de la medida es posible cualquiera de sus superposiciones.

Conviene prevenir al lector de una comprensión demasiado literal del término «rotación propia». Comprendiéndolo literalmente hay que figurarse que distintas partes de las partículas elementales se mueven con velocidades angulares iguales, pero con diferentes velocidades lineales. Es más, las partículas son tan pequeñas (la dimensión del electrón aún no se ha conseguido determinar experimentalmente, sólo se sabe que es menor que 10^{-14} cm), que las velocidades periféricas, que deberían tener las partes exteriores del electrón para $s_z = 1/2$, superarían la velocidad de la luz. Por lo tanto, ¡el estudio no relativista del espín es imposible. La teoría cuántica relativista se diferencia de la no relativista, que aquí estudiamos, en muchos nuevos rasgos. Así, resultó que la teoría lógicamente armoniosa debe tener en cuenta no sólo el espín de las partículas, sino también la existencia de antipartículas (las antipartículas de los electrones son los positrones, que tienen la misma masa y la misma dimensión que el electrón, pero cuya carga es de signo contrario). La ecuación de Dirac, que sustituye a la de Schrödinger en la mecánica cuántica no relativista, tiene cuatro componentes y describe al mismo tiempo ambos estados de espín de la partícula y la antipartícula.

Aquí debemos advertir especialmente que, a partir del cap. V, hemos dejado de utilizar el término «momento cinético» y se habla únicamente de «momento angular». El término «momento cinético» se emplea mucho en la física clásica y, como es natural, está ligado con las fórmulas que lo determinan: **L** es igual a $[\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ para una partícula y a la suma o integral de la expresión dada para varias partículas o para un cuerpo continuo. Ya dijimos que al pasar al momento de espín esta fórmula conduce a dificultades y el término «momento cinético» pierde su aplicabilidad literal. Por eso, en la física cuántica se utiliza el término más neutro de «momento angular». Una expresión análoga («angular momentum») se adopta en la literatura inglesa.

Continuemos la discusión de los resultados del experimento de Stern y Gerlach con el hidrógeno. Conociendo $\partial B_z/\partial z$, Stern y Gerlach, por la magnitud de la separación, calcularon la magnitud de la proyección del momento magnético de espín del electrón μ_s sobre la dirección del campo magnético. Dicha magnitud resultó ser igual a un magnetón de Bohr. Este resultado también era inespera-

do. En efecto, para l_z y μ_{l_z} teníamos (véase (5.33))

$$\mu_{l_z} = -\frac{e}{2mc} l_z = -\frac{e\hbar}{2mc} m_l = -\mu_B m_l.$$

Si la relación entre μ_{s_z} y s_z fuera como era de esperar, sería

$$\mu_{s_z} = -\frac{e}{2mc} s_z = -\frac{e}{2mc} m_s = \pm \frac{1}{2} \mu_B,$$

es decir, la proyección del momento magnético de espín sería igual a la mitad de μ_B. Pero el experimento dio para μ_{s_z} una magnitud igual a un magnetón de Bohr entero. Por consiguiente, la relación (5.33) es inaplicable al espín y al momento magnético ligado a él. Del experimento se sigue que entre μ_{s_z} y s_z se produce la relación[1])

$$\frac{\mu_{s_z}}{s_z} = -2\frac{e}{2mc}$$

de manera que

$$\underline{\mu_{s_z} = \pm \mu_B.} \qquad (5.43)$$

Diremos para terminar que la «rotación de espín» se diferencia tan esencialmente de la ordinaria que la aparición de esta nueva relación entre los momentos mecánico y magnético no debe sorprender.

§ 25. Fenómenos magnetomecánicos

Una vez establecida la existencia de espín en el electrón, se consiguió explicar el resultado, antes incomprensible, de los experimentos de Einstein y Haas (1915), en los cuales fue descubierta por primera vez, experimentalmente, la relación entre los momentos magnético y mecánico[2]). En estos experimentos las muestras, en forma de pequeños cilindros de substancias paramagnéticas y ferromagnéticas, a analizar, se suspendían de hilos de cuarzo muy finos, dentro de un solenoide (fig. 51). A los cilindros se sujetaba un espejito. Cuando se hacía pasar corriente por la bobina del solenoide, el cilindro se imanaba y, al hacerlo, giraba cierto ángulo. Si el sentido de la corriente en la bobina cambiaba, el sentido del giro se invertía. El giro del cilindro se apreciaba por medio de un rayo de luz que se reflejaba en el espejo.

El giro del cilindro suspendido se explica como sigue. Cuando se superpone el campo magnético al cilindro paramagnético, la energía de los electrones con momento magnético dirigido en el sentido del campo resulta ser menor que la energía de los electrones cuyo momento magnético está dirigido en sentido contrario al del campo (véase (5.36)). En los choques de los electrones con la red,

[1]) Al resolver la ecuación de Dirac, la relación correcta entre el momento angular de espín y el momento magnético correspondiente surge de por sí.

[2]) El primero en indicar la existencia de esta relación fue Richardson (1908).

éstos con mayor frecuencia van a parar a un estado energético más bajo que a uno más alto. De este modo, en el sentido del campo resulta orientado un número mayor de electrones que en sentido contrario a él. Los electrones adquieren cierto momento magnético total y, por consiguiente, cierto momento mecánico total. Como el momento cinético total de un cuerpo libre no puede cambiar, el cilindro paramagnético no sólo se imana, sino que además adquiere un momento de rechazo en sentido opuesto al de la rotación de los electrones. Como el efecto que se observa en los paramagnéticos es muy pequeño, en los experimentos se utilizó la resonancia: la frecuencia de cambio de la corriente en la bobina se tomó igual a la frecuencia de las vibraciones torsionales propias del cilindro; con esto se consiguió aumentar considerablemente la amplitud y se hizo posible la observación.

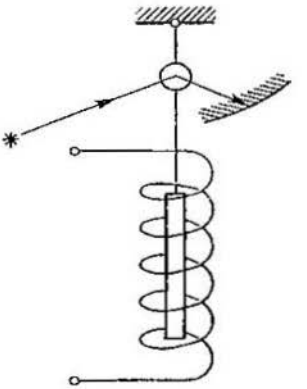


Fig. 51. Esquema del experimento de Einstein y Haas

En las muestras ferromagnéticas es mucho más fácil observar la rotación. Por la dirección del momento angular que surge se puede concluir que la imanación se debe realmente al movimiento de las cargas negativas, es decir, de los electrones. De las experiencias se puede deducir también la relación entre el momento magnético μ y el momento mecánico $\mathbf{M}$. Se esperaba que, de acuerdo con la fórmula (5.25), los experimentos darían

$$\mu = -\frac{e}{2mc}\mathbf{M}.$$

Pero en ellos se puso de manifiesto que la relación de los momentos $\mu/\mathbf{M}$ era dos veces mayor que la magnitud esperada. Este resultado muestra que el magnetismo está ligado no con la rotación orbital, sino con la propia, es decir, con el espín del electrón.

La electrodinámica cuántica introduce pequeñas correcciones en la relación indicada y demuestra que el momento magnético propio del electrón es mayor que el magnetón de Bohr, aproximadamente, en un 0,1%. El experimento confirma perfectamente esta conclusión. La diferencia indicada se conoce con el nombre de *momento magnético anómalo* del electrón.

En este experimento se observa también un efecto inverso al de Einstein y Haas: al haber torcido varillas ferromagnéticas, ellas se imanan. Este efecto lo observó por vez primera S. Barnett y lleva su nombre.

§ 26. Momento angular y momento magnético totales del electrón

El momento angular total del electrón se designa por **j** y se compone de los momentos orbital **l** y de espín **s**:

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}. \tag{5.44}$$

La regla de composición de los momentos no depende de si éstos son orbitales o de espín. Por eso el número cuántico **j** (que a veces se llama número cuántico *interno*), que determina el momento angular total del electrón es

$$j = | l \pm s | = | l \pm 1/2 |. \tag{5.45}$$

Cuando $l \neq 0$, j toma dos valores, y cuando $l = 0$, $j = 1/2$; **j** y j están ligados por la siguiente relación ordinaria

$$\mathbf{j}^2 = \hbar^2 j\,(j + 1). \tag{5.46}$$

La proyección del momento total del electrón sobre cualquier dirección (por ejemplo, la dirección de un campo magnético exterior) se cuantiza por la fórmula evidente

$$j_z = \hbar m_j, \tag{5.47}$$

en la que $m_j = \pm j,\ \pm (j - 1),\ \pm (j - 2),\ \ldots$, (en total, $2j + 1$ valores).

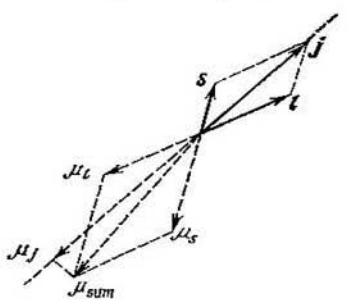


Fig. 52. Modelo vectorial de composición de los momentos magnéticos

La suma de los momentos de espín y orbital del electrón conduce a la suma de los correspondientes momentos magnéticos. El estudio teórico riguroso de esta cuestión ofrece dificultades matemáticas serias. A los lectores que se interesen por este problema les recomendamos que recurran a los textos de mecánica cuántica. Aquí vamos a estudiar la composición de los momentos magnéticos valiéndonos del modelo vectorial.

En la fig. 52 se han representado por medio de líneas de trazo continuo los momentos angulares **s**, **l** y el momento total **j**; como unidad de longitud de estos vectores se ha tomado la constante de Planck $\hbar$. En esta misma figura se han representado los momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}_s$ y $\boldsymbol{\mu}_l$; como unidad de longitud de los vectores momentos magnéticos se ha elegido el magnetón de Bohr. Con esta elección de las unidades, el vector $\boldsymbol{\mu}_l$ tiene la misma longitud que el vector **l**, y el vector $\boldsymbol{\mu}_s$ resulta ser doble de largo que el **s**. El vector momento magnético suma $\boldsymbol{\mu}_{sum}$, por esta razón, no es paralelo al vector **j**.

En el campo eléctrico central del átomo (como en todo campo central) el vector j conserva el módulo y la dirección. Las vectores s y l no conservan la dirección a causa de la interacción magnética existente. Pero el módulo de s no varía ($s = 1/2$). También se conserva el módulo del vector l. Esta situación corresponde a la rotación de los vectores s y l alrededor del vector total j. Junto con s y l, alrededor de j giran μ_s, μ_l y μ_{sum}. En esta rotación el vector μ_{sum} conserva solamente la proyección μ_j sobre la dirección del vector j. La proyección perpendicular a la dirección de j gira rápidamente, su interacción media con los campos magnéticos exteriores es nula, y el valor medio de la propia proyección también es igual a cero. Así, pues, el comportamiento de un electrón en campos exteriores se caracteriza por la proyección del momento magnético suma sobre la dirección del momento total μ_j.

Como los vectores j y μ_j son paralelos entre sí, se puede escribir

$$\mu_j = -g\mu_B \mathbf{j}. \tag{5.48}$$

El coeficiente de proporcionalidad g para las partículas recibe el nombre de *razón giromagnética*, y para los electrones atómicos, el de *factor de Lande*. Como puede comprenderse, la razón giromagnética es igual a la razón del momento magnético, expresado por el número de magnetones de Bohr, al momento mecánico, expresado por el número de constantes de Planck.

Calculemos el factor de Lande por medio del modelo vectorial. El momento mecánico total

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s},$$

y el momento magnético total se determina por la fórmula

$$-\mu_{sum} = \mu_B \mathbf{l} + 2\mu_B \mathbf{s}.$$

La proyección de μ_{sum} sobre j es

$$-\mu_j = \frac{-\mu_{sum}\mathbf{j}}{|\mathbf{j}|} = \mu_B \frac{\mathbf{lj} + 2\mathbf{sj}}{|\mathbf{j}|}.$$

El vector μ_j es igual por esto a

$$-\mu_j = \frac{\mathbf{lj} + 2\mathbf{sj}}{\mathbf{j}^2} \mu_B \mathbf{j} = g\mu_B \mathbf{j}.$$

El factor de Lande g, por consiguiente, será

$$g = \frac{1}{\mathbf{j}^2}(\mathbf{lj} + 2\mathbf{sj}) = \frac{1}{\mathbf{j}^2}[\mathbf{l}(\mathbf{l}+\mathbf{s}) + 2\mathbf{s}(\mathbf{l}+\mathbf{s})] = \frac{\mathbf{l}^2 + 2\mathbf{s}^2 + 3\mathbf{sl}}{\mathbf{j}^2}.$$

Multiplicamos esta relación por $\mathbf{j}^2$:

$$g\mathbf{j}^2 = \mathbf{l}^2 + 2\mathbf{s}^2 + 3\mathbf{sl}.$$

Al pasar a la mecánica cuántica, $\mathbf{j}^2$, $\mathbf{l}^2$, $\mathbf{s}^2$ y $\mathbf{sl}$ deben sustituirse por sus respectivos operadores (recordamos que el factor de Lande g es

simplemente un número y no necesita sustitución):

$$g\hat{\mathbf{j}}^2 = \hat{\mathbf{l}}^2 + 2\hat{\mathbf{s}}^2 + 3\,(\hat{\mathbf{sl}}).$$

Hallamos el valor medio de $g\mathbf{j}^2$. Ya se dijo (véase (2.26')) que las igualdades operacionales conducen a la igualdad de los valores medios. Por lo tanto,

$$g\,\langle(\mathbf{j}^2)\rangle = \langle(\mathbf{l}^2)\rangle + 2\,\langle(\mathbf{s}^2)\rangle + 3\,\langle(\mathbf{sl})\rangle$$

Los valores medios de $\mathbf{j}^2$, $\mathbf{l}^2$ y $\mathbf{s}^2$ los conocemos: son $j\,(j+1)$, $l\,(l+1)$ y $s\,(s+1)$. El valor medio de $\mathbf{sl}$ se puede calcular como sigue. En la física clásica

$$\mathbf{j} = \mathbf{s} + \mathbf{l}.$$

Elevamos esta igualdad al cuadrado y despejamos $2\mathbf{sl}$:

$$2\mathbf{sl} = \mathbf{j}^2 - \mathbf{s}^2 - \mathbf{l}^2.$$

Considerando esta igualdad como operacional y sustituyéndola de nuevo por la igualdad de los valores medios, hallamos

$$\langle(\mathbf{sl})\rangle = \frac{1}{2}\,[j\,(j+1) - l_i(l+1) - s\,(s+1)]$$

Las expresiones halladas deben sustituirse en la fórmula para g. La sustitución da

$$g = 1 + \frac{j\,(j+1) + s\,(s+1) - l\,(l+1)}{2j\,(j+1)}. \qquad (5.49)$$

§ 27. Estructura fina de los niveles del átomo de hidrógeno y de los átomos hidrogenoides

Volvamos al átomo de hidrógeno. La fórmula (5.12) para la energía de los niveles del hidrógeno y de los átomos hidrogenoides fue obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger, es decir, una ecuación no relativista que no tiene en cuenta el espín del electrón. La ecuación de onda que toma en consideración la dependencia relativista de la masa respecto de la velocidad y el espín del electrón fue propuesta por Dirac en 1928. La solución de esta ecuación para los niveles de los átomos hidrogenoides no es (4.18), sino una fórmula algo más compleja, llamada *fórmula de la estructura fina*. Esa fórmula se da al final de este párrafo porque, antes de conocerla, conviene aclarar de qué forma debe influir el espín del electrón en la posición de los niveles de energía de los átomos. Los razonamientos cualitativos a que ahora pasamos son válidos para todos los átomos, y no sólo para los hidrogenoides.

Consideremos un electrón en el cual $l \neq 0$. Con el momento mecánico orbital está asociado el momento magnético y, por consiguiente, cierto campo magnético B_l. La proyección del espín del electrón sobre la dirección de este campo puede tomar, como ya sa-

bemos, dos valores, puesto que $m_s = \pm 1/2$. Por lo tanto, el electrón con $l \neq 0$ se puede encontrar en dos estados: $j_1 = l + 1/2$ y $j_2 = l - 1/2$. El momento magnético (de espín) correspondiente a estos estados interacciona de distinta forma con el campo magnético que surge en virtud del movimiento orbital (*interacción espín-órbita*). Por eso la energía de estos dos estados es distinta. Los niveles de energía con valor de l distinto de cero no son, por esa razón, simples, sino dobles. Como la magnitud del campo magnético que crea el movimiento orbital del electrón depende de l, los estados con número cuántico principal n igual, pero con distintos valores de l y j tienen energías algo diferentes. El desdoblamiento de los niveles con un valor de n dado, debido a la interacción magnética de los movimientos de espín y orbital del electrón se denomina *estructura fina*. Se

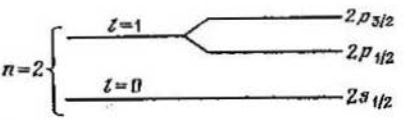


Fig. 53. Estructura fina de un nivel con $n = 2$ (en un átomo multielectrónico)

llama «fina» porque la separación de los niveles es pequeña en comparación con la distancia entre los niveles con n distinto. Pero este desdoblamiento se manifiesta claramente en los espectros ópticos y está bien estudiado en la práctica[1]).

En la fig. 53 se da el esquema del desdoblamiento, debido a la interacción espín-órbita, de un nivel con $n = 2$. El nivel con $l = 0$ no se desdobla: los estados s con $m_s = \pm 1/2$ tienen la misma energía, ya que el «campo magnético orbital» no existe en estos casos. Para designar los niveles con igual l, pero con distinta energía, se utiliza una clasificación que tiene en cuenta el valor del número cuántico j. Así, por ejemplo, $2p_{1/2}$ significa que el electrón se encuentra en el estado con $n = 2$, $l = 1$ y $j = 1/2$; en el estado $2p_{3/2}$, el electrón, con los mismos valores de n y l, tiene $j = 3/2$.

En el § 20, al hablar de la degeneración de los niveles, no se tuvo en cuenta la interacción espín-órbita y el desdoblamiento asociado a ella, y se obtuvo que la multiplicidad de degeneración de cada nivel con n dado era igual a $2n^2$. Ahora vemos que esta degene-

---

[1]) El desdoblamiento espín-órbita no es la única causa del desplazamiento de los niveles atómicos. En todos los átomos, excepto en los hidrogenoides (y, naturalmente, en el hidrógeno mismo), desempeña un papel importante el «apantallamiento» del campo del núcleo por el campo de los otros electrones atómicos. La magnitud del apantallamiento depende de la posición radial del electrón y, por consiguiente, para un n dado, de la magnitud de l (se recordará que $n = n_r + l$). En los átomos hidrogenoides sólo hay un electrón y no existe apantallamiento. Pero en este caso, además del acoplamiento espín-órbita, hay que tener en cuenta las correcciones relativistas que dan lugar al desplazamiento adicional de los niveles.

ración tan profunda sólo tiene lugar con una exactitud de hasta la interacción espín-órbita. Esta interacción elimina la degeneración por el momento orbital, ya que los niveles resultan degenerados únicamente por los valores de las proyecciones del momento angular total. El nivel con número cuántico j tiene la multiplicidad de degeneración $2j + 1$, de acuerdo con el número de valores distintos de m_j.

La estructura fina del átomo de hidrógeno y de los átomos hidrogenoides, como ya se dijo al principio del párrafo, se puede calcular valiéndose de la ecuación de Dirac. La solución de esta ecuación lleva a la siguiente fórmula para la energía de los niveles de los átomos hidrogenoides:

$$E = -R_1 Z^2 \frac{1}{n^2} - \frac{\alpha^2 R_1 Z^4}{n^3} \times \times \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right). \quad (5.50)$$

El primer término de esta fórmula nos es bien conocido (véase la expresión (5.12)), y el segundo es la adición debida al desdoblamiento fino de los niveles. En este término figura el cuadrado de *la constante de estructura fina* $\alpha^2 = (e^2/\hbar c)^2 = (1/137)^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$; la pequeñez de este factor determina la «finura» de la distribución de los niveles que se produce a causa de la interacción espín-órbita.

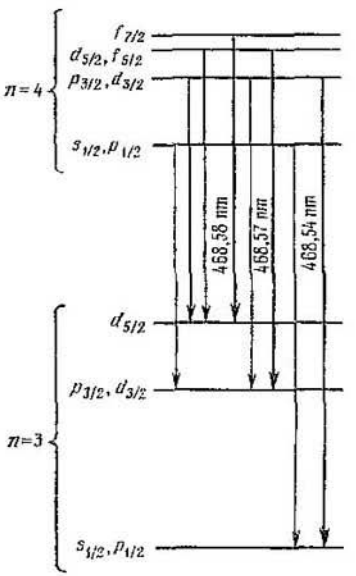


Fig. 54. Estructura fina de la raya con $\lambda = 468{,}6$ nm en el espectro del ion He^+

De la fórmula (5.50) se sigue que el término adicional depende de l sólo por mediación de j, de manera que los niveles con j igual, pero con l distinta (por ejemplo, $3p_{3/2}$ y $3d_{3/2}$), coinciden, mientras que por el texto anterior se deduce que estos niveles deberían distinguirse por sus energías. La coincidencia de los niveles con iguales n y j, pero distinta l, sólo ocurre en el hidrógeno y en los átomos hidrogenoides. La causa de esta coincidencia es la compensación parcial de la corrección espín-órbita y de las correcciones que toman en consideración la dependencia relativista de la masa del electrón respecto de su velocidad.

El estudio experimental de los espectros del hidrógeno y de los átomos hidrogenoides ha confirmado la licitud de (5.50). Por esta fórmula se ve que la estructura fina es más fácil de observar en los

átomos hidrogenoides que en el hidrógeno, ya que en el segundo término figura Z^4. En la fig. 54 se ha representado la estructura fina de los niveles del ion de helio He^+ con números cuánticos principales 3 y 4. Si no fuera por la estructura fina, entre los niveles con $n = 4$ y $n = 3$ se observaría una transición con emisión de fotones de $\lambda \approx 468{,}6$ nm. A causa del desdoblamiento espín-órbita, en vez de una transición se observan muchas; de ellas, las que no prohíben las reglas de selección (§ 33), se indican en la figura con flechas. Como puede verse, el espectro del He^+ en las proximadades de $\lambda = 468{,}6$ nm está formado por muchas rayas; las correspondientes a las transiciones más intensas se indican en la figura con flechas de trazo más grueso.

Para terminar diremos que, además de la estructura fina, en el espectro del hidrógeno, lo mismo que en los espectros de otros muchos átomos, se observa la *estructura hiperfina*; ésta surge a causa de la interacción de los momentos magnéticos de los electrones con los débiles campos magnéticos de los núcleos y la fórmula (5.50) no la describe. La fórmula (5.50) tampoco describe un desdoblamiento muy débil que se observa en la práctica en los átomos hidrogenoides con igual j (W. Lamb y R. Retherford, 1948). Este desdoblamiento se explica por la interacción del electrón con las fluctuaciones del campo electromagnético. De un modo semejante a un oscilador, el campo electromagnético en el vacío posee cierta energía de punto cero y, por esa razón, distinta siempre de cero. La interacción del electrón con este campo «nulo» depende de la distribución espacial del electrón y es causa del «corrimiento de Lamb» de los niveles. La teoría de este efecto está bien elaborada en la electrodinámica cuántica y se encuentra en magnífico acuerdo con la experiencia.

§ 28. Estructura del átomo según Bohr

La creación de las bases de la mecánica cuántica, que dio la clave para poder entender los fenómenos del micromundo, data de los años 20 de nuestro siglo y fue seguida de la renuncia a las ideas habituales de la física clásica. La aportación más importante a la creación de la nueva física se debe a Niels Bohr, que fue el primero en determinar en qué consisten los nuevos rasgos que diferencian el micro del macromundo; a él se da merecidamente el nombre de padre de la nueva física. Bohr consiguió establecer las peculiaridades que debía satisfacer la, aún entonces no existente, mecánica ondulatoria; estas peculiaridades fueron enunciadas por Bohr en forma de postulados. Los creadores de la mecánica cuántica, Schrödinger y Heisenberg, construyeron la teoría de tal forma que los *postulados de Bohr* se obtuvieran de forma natural.

Inicialmente Bohr se figuró el átomo como un sistema compuesto del núcleo atómico y de electrones que giran alrededor de él por órbitas circulares o elípticas de un modo semejante a como los planetas giran alrededor del Sol. Según la electrodinámica clásica, esta rota-

ción, como todo movimiento acelerado, debe ir acompañada de radiación. Las pérdidas de energía en la radiación deben ocasionar una disminución paulatina de la energía de rotación del electrón y la caída lenta de éste en el núcleo, cosa que en realidad no ocurre. Bohr postuló que los átomos, de por sí, no radian y, por lo tanto, se hallan *en estados estacionarios* (invariables con el tiempo). *La radiación o absorción de energía se produce cuando el átomo pasa de un estado estacionario a otro* (excepto el estado en que posee la energía mínima, todos los demás estados del átomo, en rigor, no son totalmente estacionarios, puesto que los átomos pasan espontáneamente de ellos a estados con energía menor). La frecuencia de la luz emitida por los átomos está ligada a la diferencia de las energías que tiene el átomo en los estados estacionarios, por la relación $\hbar\omega = E_2 - E_1$, siendo E_2 la energía del átomo en el estado inicial, y E_1, su energía en el estado final. Ya hemos demostrado que esta afirmación de Bohr es justa.

Bohr propuso también una regla que da la posibilidad de establecer cuáles de las órbitas, del conjunto que la mecánica clásica considera admisibles, se realizan en la práctica. Afirmó que sólo *pueden existir aquellas órbitas en las cuales el momento cinético es igual a un número entero de constantes de Planck* $\hbar$. Ahora ya sabemos que la afirmación acerca de la cuantización del momento cinético es correcta, pero la idea de las órbitas es falsa.

Como puede verse, Bohr previó justamente los rasgos principales de la mecánica cuántica moderna. El defecto de las ideas de Bohr está en su inconsecuencia. A la física clásica le imponían condiciones adicionales que no sólo no se infieren de las ecuaciones fundamentales de la mecánica y de la electrodinámica, sino que a veces las contradicen directamente (por ejemplo, la aseveración de que al moverse por una órbita circular el electrón no radia, o que la frecuencia de la luz emitida no es igual a la frecuencia de su rotación alrededor del núcleo). Sin embargo, las ecuaciones clásicas de la mecánica y la electrodinámica subsistían, sin que se previeran otras para sustituirlas. Bohr comprendía perfectamente la inconsecuencia de su teoría y, por eso, aprobó la creación de la nueva ciencia, lógicamente no contradictoria, la mecánica cuántica moderna. Los creadores de ésta eran discípulos de Bohr y sintieron siempre el influjo alentador de sus ideas. En cuanto a la teoría de Bohr misma, está claro que se basa en la aplicación de sus ideas tanto acertadas (postulados de Bohr) como erróneas (ecuaciones clásicas del movimiento, idea de las órbitas, etc.). Por eso los cálculos correspondientes daban resultados unas veces justos y otras equivocados, con la particularidad de que de antemano, era imposible saber qué resultado sería correcto y cuál erróneo.

Consideremos, como ejemplo, los átomos hidrogenoides. Nos limitaremos a los estados en los cuales el electrón se mueve por órbitas circulares. Para el movimiento por una circunferencia, según la mecánica clásica, se necesita una fuerza centrípeta mv^2/r. Esta fuerza

es la de la atracción de Coulomb entre el electrón y el núcleo del átomo (con carga Ze). Por lo tanto

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \tag{5.51}$$

El momento angular del electrón en este movimiento es igual a mvr. Igualándolo a un múltiplo entero de $\hbar$, hallamos

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{5.52}$$

Eliminando, con ayuda de esta igualdad, v en (5.51), hallamos los valores permitidos de los radios de las órbitas:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{Ze^2m} n^2. \tag{5.53}$$

Los valores de r_n permitidos por la igualdad (5.53) se dice que son los *radios de las órbitas de Bohr*. Para el hidrógeno $Z = 1$ y

$$r_n = \frac{\hbar^2}{e^2m} n^2 = a_1 n^2, \tag{5.54}$$

siendo $a_1 = \hbar^2/e^2m$ *el radio de la primera órbita de Bohr*. Comparemos a_1 con $r_{1\,\text{máx}}$, distancia a la cual la probabilidad de que se encuentre el electrón en el átomo de hidrógeno no excitado es máxima. De acuerdo con (4.27), $r_{1\,\text{máx}} = \lambda_e/\alpha$; teniendo en cuenta que $\lambda_e = \hbar/mc$, y $\alpha = e^2/\hbar c$, obtenemos

$$a_1 = r_{1\,\text{máx}} = 0{,}53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

De acuerdo con (5.54), los radios de las órbitas de Bohr en los átomos de hidrógeno excitados se calculan por medio del radio de Bohr a_1 como sigue:

$$a_n = a_1 n^2.$$

Así, según la teoría de Bohr, en el átomo de hidrógeno que se encuentra en el primer estado excitado, el electrón debe moverse por una órbita de radio $a_2 = 4a_1$.

Volvamos a la fig. 35, en la cual se ha representado la gráfica de la función $r^2 \mid \psi_2 (r) \mid^2$, que caracteriza la probabilidad de que el electrón se encuentre en el estado con $n = 2$, a la distancia r del núcleo. Esta función tiene una forma bastante compleja y el valor de $r_{2\,\text{máx}}$, con el cual la probabilidad resulta ser máxima, sólo es aproximadamente igual a $a_2 = 4a_1$. La igualdad aproximada de a_n y $r_{n\,\text{máx}}$ se observa también en los siguientes estados excitados del átomo de hidrógeno. El término «órbita de Bohr» es mucho más cómodo de utilizar que la denominación exacta, pero más larga, de $r_{n\,\text{máx}}$; por esta razón dicho término se sigue utilizando en la ciencia.

Hallemos ahora la energía total del electrón que se mueve por la órbita de Bohr. Esta energía se compone de la potencial

$$U = -\frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2 \cdot Ze^2m}{\hbar^2 n^2} = -\frac{Z^2e^4m}{\hbar^2 n^2}$$

y de la cinética

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2}\frac{(mvr)^2}{mr^2} = \frac{1}{2}\frac{(n\hbar)^2}{m}\left(\frac{Ze^2m}{\hbar^2n^2}\right)^2 = \frac{1}{2}\frac{Z^2e^4m}{\hbar^2n^2}.$$

La energía total del electrón es igual, por lo tanto, a

$$E = T + U = -\frac{1}{2}\frac{mZ^2e^4}{\hbar^2}\frac{1}{n^2}. \qquad (5.55)$$

Comparando esta expresión con (4.18) nos cercioramos de que la órmula para la energía de los niveles se ha hallado correctamente. Advertimos, sin embargo, que n en (5.55), como se sigue de (5.52), tiene sentido de momento cinético. Al hallar la solución mecanocuántica exacta de este problema quedó claro, no obstante, que todos los valores de la energía determinados por (5.55) son posibles también con el valor nulo del momento. Según (5.52) los valores nulos del momento son absolutamente imposibles, ya que requieren que sea nulo el valor del radio o que sea nula la velocidad. Tanto una como otra suposición son incompatibles con (5.51). El cálculo por la teoría de Bohr de todos los demás átomos (no hidrogenoides) da resultados erróneos.

El ejemplo que acabamos de examinar es una buena ilustración de cómo las ideas de Bohr conducen a una mezcla de resultados ciertos y equivocados.

Para concluir diremos que, en los años 20, la teoría de Bohr tuvo una enorme importancia para el desarrollo de las ideas físicas justas. Enunciando sus postulados, Bohr indicó la dirección en que, durante muchos años, se viene desarrollando eficazmente la nueva física.

Capítulo VI

Estructura y espectros de los átomos complejos

Al estudiar los espectros ópticos de los átomos no hidrogenoides lo primero que salta a la vista es su complejidad. Incluso los espectros del helio y del litio son muy ricos en rayas, en tanto que el número de éstas en los espectros de los átomos pesados llega a veces a varias decenas de millares. Como ejemplo, en la fig. 55 se dan los espectros del hierro en la región de 370 a 400 nm (*a*) y del carbono en la región de 240 a 330 nm (*b*). Los espectros son complejos porque los átomos mismos también lo son.

Una serie de importantísimas peculiaridades de la física del micromundo fue establecida estudiando los espectros del hidrógeno y de los átomos hidrogenoides. El estudio de los espectros de átomos más complejos permitió esclarecer otra serie de nuevas particularidades. Así, por ejemplo, la hipótesis de la existencia del espín del electrón fue propuesta por G. Uhlenbeck y S. Goudsmit, en 1925, para explicar la estructura fina de los espectros de los metales alcalinos (§ 33); la estructura hiperfina, observada por primera vez en los espectros de los metales alcalinos por A. N. Terenin y L. N. Dobretsov, en 1928, sirvió de indicio de que en los núcleos atómicos existen momentos magnéticos y mecánicos (para más detalles consúltense textos de física nuclear); el análisis de los datos experimentales, obtenidos estudiando los espectros de los átomos con varios electrones, permitió a W. Pauli, en 1925, antes de ser creada la mecánica cuántica, establecer un principio importantísimo, que rige el comportamiento de los electrones, el principio de exclusión, también llamado principio de Pauli (§ 31).

La teoría de los átomos con más de un electrón es incomparablemente más compleja que la de los átomos con un solo electrón. Al escribir la ecuación de Schrödinger para estos átomos hay que tener en cuenta no sólo la interacción de los electrones con el núcleo del átomo, sino también la interacción de los electrones entre sí. Las ecuaciones diferenciales que describen el estado de los átomos con múltiples electrones son complejas y en su forma general no se resuelven. Recordemos que en la física clásica, en la cual las ecuacio-

nes del movimiento son mucho más simples que en la mecánica cuántica, el problema de los cuerpos múltiples, en la forma general, tampoco se resuelve. Para resolver las ecuaciones que describen los átomos complejos en la mecánica cuántica se han creado diferentes métodos aproximados. El estudio de esos métodos sobrepasa en mucho los marcos de este libro, es más, como veremos más adelante, para comprender la estructura de los átomos complejos podemos prescindir del conocimiento de dichos métodos.

Cada uno de los electrones de un átomo complejo se mueve en el campo que resulta de la composición del campo del núcleo con el

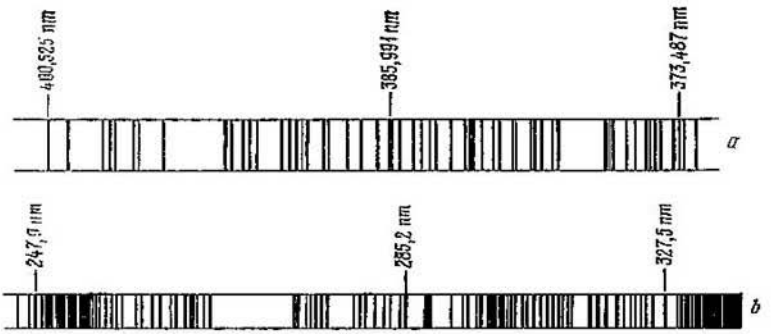


Fig. 55. Espectro del hierro en la región de los 370 a 400 nm (*a*) y del carbono en la región de los 240 a 330 nm (*b*)

campo de los demás electrones. Sin cometer gran error, este campo puede suponerse que es central. Por eso en los electrones se conserva el momento angular y puede atribuírseles los mismos números cuánticos que a los electrones en los átomos hidrogenoides: n, l, j, m_j[1]). La aplicación de estas simples ideas, del principio de Pauli y de algunas reglas empíricas, que determinan el orden en que se llenan las capas electrónicas en los átomos complejos, da la posibilidad de comprender cualitativamente la estructura de estos átomos y el principio en que se basa la construcción del sistema periódico de los elementos, así como predecir las particularidades principales de los espectros ópticos y de rayos X de los átomos.

[1]) La elección de los números cuánticos, en general, no es unívoca. Su número es igual al de grados de libertad del sistema cuántico que se considere. A cada electrón le corresponden cuatro grados de libertad: tres espaciales y uno intrínseco (dirección del espín).

§ 29. Estructura de los niveles electrónicos en los átomos complejos

En el capítulo precedente se explicó que en los átomos hidrogenoides todos los niveles con el mismo valor de n, pero con distinto de l, son degenerados, es decir, tienen la misma energía con una exactitud de hasta la interacción espín-órbita y las correcciones relativistas. También se dijo que la degeneración por l es «casual» y se produce debido a que en los átomos hidrogenoides los electrones se encuentran en un campo coulombiano cuyo potencial decrece como

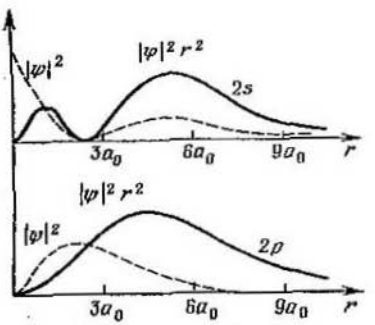


Fig. 56. Distribución espacial de los electrones 2s y 2p

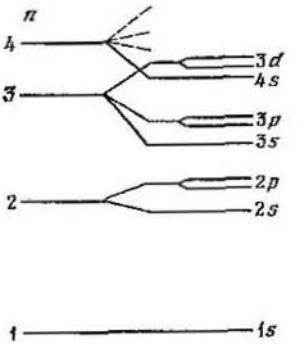


Fig. 57. Esquema del desdoblamiento de los niveles en los átomos complejos

$1/r$. En los átomos complejos el campo en que se mueven los electrones sigue siendo casi central, pero no se rige, ni mucho menos, por la ley $1/r$, de manera que la degeneración de los niveles por el momento angular no existe en estos átomos. Por lo tanto, en los átomos complejos los niveles con un mismo valor de n, pero con distintos de l, tienen energías considerablemente distintas.

Consideremos las funciones de onda de los electrones con distinto valor de l que tienen un mismo valor de n. En la fig. 56 se ven las gráficas del cuadrado de la función de onda $|\psi|^2$ (línea de trazos) y de la densidad de probabilidad de que el electrón se encuentre en una capa esférica $|\psi|^2 r^2$ (línea continua) en un átomo hidrogenoide para los estados $2s$ y $2p$. El potencial del campo eléctrico de los átomos con varios electrones disminuye mucho más de prisa que $1/r$, porque al aumentar el radio cada vez es mayor la aportación que al campo eléctrico empiezan a hacer los electrones que se encuentran más cerca del núcleo; de esta forma, el campo del núcleo, cuando r es grande, *se apantalla*. La parte más importante de la energía de interacción del electrón con el núcleo está ligada por esto

con la parte de la función de onda que se encuentra cerca de los radios r pequeños.

Por la fig. 56 puede verse que en los electrones s esta parte es mayor que en los electrones en el estado p. Por eso el enlace de los electrones s con el núcleo es más fuerte que el de los electrones p, en tanto que el enlace de estos últimos resultará más fuerte que el de los electrones d, y así sucesivamente. Cuando los valores de n son iguales, los niveles se encuentran tanto más profundos cuanto menor es el valor de l. Por ejemplo, la energía del nivel $3s$ en el átomo de sodio es de 5,12 eV, y la energía del nivel $3p$, de 3,02 eV. Cuanto más electrones tiene el átomo, tanto mayor es la influencia del apantallamiento y tanto más importante el desdoblamiento de los niveles con distintos valores de l. En los átomos pesados la separación de los niveles con l distinto es tan grande que para algunos valores de n los niveles con valores grandes de l se encuentran más altos que los niveles s con número cuántico principal igual a $n + 1$. En este caso los niveles con n distinta se «confunden» (fig. 57).

La existencia de la interacción espín-órbita (§ 27) ocasiona una distribución adicional, «fina», de los niveles electrónicos con valores iguales de n y l, pero con distinta orientación del momento de espín s respecto del momento orbital l (o, lo que es lo mismo, con diferentes valores de j). Como quiera que cuando $s = 1/2$ sólo son posibles dos orientaciones de s, cada nivel con $l \neq 0$ es un doblete[1]), por ejemplo, el nivel $3p$ está formado por dos subniveles: $3p_{1/2}$ y $3p_{3/2}$. En el átomo de sodio la distancia entre estos subniveles es de sólo $2 \cdot 10^{-3}$ eV, es decir, considerablemente menor que la distancia entre los niveles $3s$ y $3p$. Pero por la fórmula (5.50) se puede ver que la energía de la interacción espín-órbita aumenta al crecer el número atómico como Z^4; por eso en los átomos pesados el desdoblamiento espín-órbita ejerce bastante influencia en la posición de los niveles. Lo mismo que en los átomos hidrogenoides, en los átomos pesados, en ausencia de campos magnéticos exteriores, se conserva la degeneración de los niveles por las proyecciones del momento angular total.

Para dar la estructura de un átomo complejo hay que enumerar los estados de todos sus electrones. Si en un estado cualquiera con valores dados de n, l y j se encuentran varios electrones, la escritura se puede simplificar. Por ejemplo, en el átomo de helio no excitado los dos electrones se encuentran en el estado $1s_{1/2}$; por eso, en vez de escribir $1s_{1/2}$, $1s_{1/2}$, se suele escribir $[1s_{1/2}]^2$ ó $1s^2_{1/2}$.

§ 30. Tipos de acoplamientos de los electrones en los átomos

En muchos casos no es necesaria una característica detallada de la estructura del átomo, pero tiene interés el valor del momento

[1]) En los átomos hidrogenoides los niveles con distinto valor de l, pero con igual de j, coinciden por razones casuales (§ 27).

angular total de la capa electrónica del átomo. Este momento (que en algunas ocasiones llamaremos simplemente momento total del átomo) se compone de los momentos de espín y orbitales de todos los electrones. La experiencia demuestra que en los átomos ligeros e intermedios, en que la interacción espín-órbita es relativamente grande, los momentos orbitales de los electrones por separado se suman formando el momento orbital resultante **L** del átomo, y los momentos de espín, el momento de espín resultante **S**:

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \ldots, \quad \mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \ldots \qquad (6.1)$$

El momento total **J** es la suma de **L** y **S**:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \qquad (6.2)$$

A los momentos **L**, **S** y **J** corresponden los números cuánticos L, S y J. Es evidente que si el número de electrones que tiene el átomo es par, S y L serán números enteros, y si el número de electrones es impar, serán semienteros.

En aquellos casos en que el momento angular total del átomo se obtiene por las reglas (6.1) y (6.2), se dice que el acople del electrón en el átomo es *normal* o que se trata de un *acoplamiento de Russell—Saunders*. En estos casos son constantes del movimiento no sólo el momento angular total **J** del átomo, sino también los números cuánticos L y S[1]).

Para indicar los estados de los átomos se emplean las notaciones admitidas en espectroscopia, análogas a las que se utilizan para los electrones aislados (§ 20). En dependencia del número cuántico orbital L, los estados se designan por letras mayúsculas:

Valores del número cuántico L	0	1	2	3
Designación del estado	S	P	D	F

y así sucesivamente siguiendo el alfabeto. A la derecha, como subíndice, se indica el valor del número cuántico J, y a la izquierda, arriba, la multiplicidad del estado, es decir, el número igual a $2S + 1$. El sentido de este número no sólo consiste en que por él se puede determinar S. En aquellos casos en que $S \leqslant L$, el número $2S + 1$ es igual a la cantidad de niveles que surgen a causa de la interacción espín-órbita, es decir, determina la *multiplicidad* del estado. El número $2S + 1$ se llama también multiplicidad en los casos en que $S > L$, aunque, entonces, el número de niveles de estructura fina es igual a $2L + 1$, en vez de $2S + 1$. Todos los estados S de los átomos, lo mismo que los estados s de los electrones aislados,

[1]) En el acoplamiento de Russell—Saunders se conserva el vector **J**, los valores absolutos de los vectores **L** y **S** (números cuánticos L y S) y las proyecciones de los vectores **L** y **S** sobre el vector **J**. En las operaciones con los vectores momento angular es muy útil el modelo vectorial, que ayuda a comprender y recordar los resultados fundamentales. En el marco de este modelo hay que figurarse que los vectores **L** y **S** pueden girar a la vez alrededor del vector **J**.

son simples (o singletes). Como ejemplo, consideremos el estado fundamental, es decir, de energía mínima, del átomo de carbono, $^2P_0$. Esta notación significa que el átomo de carbono en el estado fundamental tiene $L = 1$, $S = 1$ y $J = 0$. La multiplicidad del estado es 3, es decir, este estado es uno de los tres, próximos por sus energías, con L y S iguales, pero distintos J: $^3P_0$, $^3P_1$ y $^3P_2$.

El acoplamiento normal de los electrones en los átomos no es el único posible. En los átomos pesados, debido a la fuerte interacción espín-órbita, el momento angular total del átomo se compone de los momentos angulares totales de los electrones por separado:

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{j}_i, \quad \mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i.$$

Este acoplamiento de los electrones en los átomos se llama *acoplamiento $j-j$*. Este acoplamiento casi nunca se efectúa en forma pura en la práctica, y en los átomos pesados se utiliza la notación adoptada para el acoplamiento Russell—Saunders.

§ 31. Principio de Pauli (de exclusión)

Al inicio de este capítulo se explicó que los electrones pueden encontrarse en diversos estados, que se describen por distintos conjuntos de números cuánticos, por ejemplo, n, l, j y m_j. Consideremos un átomo no excitado. ¿En qué estados se encuentran sus electrones?

Desde el punto de vista de las ideas habituales era de esperar que todos los electrones del átomo en estado no excitado (fundamental) ocuparán el nivel de energía mínima posible, es decir, el nivel más profundo del átomo. Pero la experiencia demuestra que no es así. A medida que aumenta Z van siendo ocupados sucesivamente los niveles electrónicos de los átomos. Para explicar esta ocupación de los niveles, Pauli propuso la hipótesis de que *en un estado cuántico cualquiera puede encontrarse solamente un electrón.* Cada electrón siguiente del átomo no excitado debe ocupar el nivel más profundo de los aún no ocupados. Una comprobación rigurosa ha confirmado la licitud de la hipótesis de Pauli.

La afirmación de que en un mismo estado cuántico no puede haber más de un eléctrón es de aplicación general y se conoce habitualmente por *principio de exclusión o principio de Pauli.* Este principio no sólo es justo para los electrones que se encuentran en un mismo átomo, sino también para todos los electrones del Universo. No obstante, debe recordarse que los estados de los electrones se pueden distinguir tanto por su energía, como por su distribución espacial.

Vamos a examinar la esencia matemática del principio de Pauli. Tomemos un sistema compuesto por dos electrones que se encuentren en cierto campo de fuerzas. Las coordenadas del primer electrón las señalaremos con el subíndice 1, y las del segundo, con el subíndice 2. Supongamos que el primer electrón se encuentra en el estado

cuántico I, que se describe por la función de onda $\psi_I\ (x_1, y_1, z_1)$, y el segundo electrón, en el estado cuántico II, cuya función de onda es $\psi_{II}\ (x_2, y_2, z_2)$. Como quiera que, por la suposición hecha, en el estado I se encuentra el primer electrón, $\psi_I\ (x_1, y_1, z_1)$ es la amplitud de la probabilidad de que este electrón se halle en el entorno del punto (x_1, y_1, z_1); ψ_I, en este caso, es función de las coordenadas del primer electrón. Análogamente, la función $\psi_{II}\ (x_2, y_2, z_2)$ —amplitud de la probabilidad de que el segundo electrón se encuentre en el entorno del punto (x_2, y_2, z_2)— es función de las coordenadas del segundo electrón.

Consideremos ahora la distribución de *ambos* electrones. Ésta se describe por una función que depende de las coordenadas tanto del primer electrón como del segundo, es decir, de seis coordenadas, $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$. «Excluyamos», para simplificar, las fuerzas que actúan entre los electrones. Si los electrones no cumplieran el principio de Pauli, su movimiento, en ausencia de la interacción, sería independiente. En la teoría de probabilidades se demuestra que la probabilidad de un suceso, consistente en la coincidencia de dos sucesos independientes, es igual al producto de las probabilidades de ambos sucesos. En nuestro caso, como tales sucesos, deben considerarse la presencia del primer electrón en el entorno del punto 1 y del segundo, en el entorno del punto 2. Por lo tanto, era de esperar que la amplitud de la probabilidad, definidora del comportamiento de los electrones, tuviera la forma

$$\Psi_{1,2} = \psi_I\ (x_1, y_1, z_1)\, \psi_{II}\ \ (x_2, y_2, z_2). \qquad (6.4)$$

Se ve fácilmente que esta anotación contradice las ideas de la mecánica cuántica. En efecto, la fórmula escrita afirma que la función ψ_I describe precisamente la distribución del primer electrón, mientras que el comportamiento del segundo electrón lo describe la función ψ_{II}. En otras palabras, nuestra forma de escribir presupone de forma implícita que se puede establecer cuál de los electrones es el primero y cuál el segundo.

Como ya sabemos, todos los electrones son completamente idénticos, de manera que distinguirlos entre sí por «indicios exteriores» cualesquiera es imposible. ¿Podríamos acaso distinguirlos por su estado inicial, llamando, por ejemplo, primer electrón al que en un cierto instante se encontraba en el entorno del punto 1, y segundo, al que en el mismo instante estaba cerca del punto 2? ¿Podríamos después establecer cuál de los electrones es el primero y cuál el segundo? Está claro que no. En efecto, la posición de cada uno de los electrones se define por funciones ψ, esparcidas, en general, por todo el espacio. Y como los electrones no tienen trayectorias, es imposible saber cuál de ellos fue el que llegó al punto en el cual fue descubierto al cabo de un tiempo.

Por lo tanto, la expresión antes escrita da la posibilidad de conocer acerca de los electrones más de lo que puede ser descubierto en la práctica y, ya por eso, no puede ser correcta.

Existen dos procedimientos de escritura de la amplitud de probabilidad[1]) que no tienen los defectos indicados:

$$\Psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (1/\sqrt{2})\,[\psi_{\mathrm{I}}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathrm{II}}(\mathbf{r}_2) + \psi_{\mathrm{II}}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathrm{I}}(\mathbf{r}_2)], \quad (6.5)$$

$$\Psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (1/\sqrt{2})\,[\psi_{\mathrm{I}}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathrm{II}}(\mathbf{r}_2) - \psi_{\mathrm{II}}(\mathbf{r}_1)\,\psi_{\mathrm{I}}(\mathbf{r}_2)]. \quad (6.6)$$

En estas fórmulas $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ representan, respectivamente, un conjunto de tres coordenadas: x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2. Cada una de estas expresiones tiene dos términos. El primer término describe el estado en el cual el primer electrón se encuentra en el estado I, y el segundo electrón, en el estado II, y el segundo término, el estado en el cual el segundo electrón está en el estado I, y el primero, en el estado II. Como estos estados están ahora mezclados, es imposible saber dónde está cada uno de los electrones.

Préstese atención a una importante peculiaridad de las funciones Ψ_1 y Ψ_2, determinadas por (6.5) y (6.6). Llamemos primero al segundo electrón, y segundo, al primero. Con este cambio de nombres de los electrones, como es natural, nada debe variar. Sin embargo, se ve fácilmente que al cambiar los nombres de los electrones la función Ψ_1 no varía en absoluto, mientras que la Ψ_2 cambia de signo. Como la distribución de las partículas depende del cuadrado del módulo de la función ψ, el cambio de signo de la función no puede ser descubierto en ninguno de los fenómenos que se observan en la práctica. El carácter simétrico de la función Ψ_1 y antisimétrico de la función Ψ_2 es, sin embargo, esencialmente distinto. Consideremos, por ejemplo, el caso en que ambos estados, ψ_{I} y ψ_{II}, son idénticos. La función Ψ_2, en este caso, se anula idénticamente, mientras que con la función Ψ_1 no ocurre nada importante. Las partículas descritas por funciones antisimétricas no pueden estar, por lo tanto, en igual estado, mientras que las partículas que describen las funciones simétricas sí pueden estar en estados iguales[2]).

La experiencia demuestra que *los electrones y todas las demás partículas que tienen espín semientero* (electrones, protones, neutrones, etc.), *son descritos por funciones de onda antisimétricas*. Nosotros hemos demostrado que las partículas descritas por funciones de onda antisimétricas no pueden hallarse en un mismo estado. La existencia del principio de Pauli para los electrones es, por lo tanto, un corolario necesario (¡pero no único!) de la afirmación más general de que los electrones son descritos por funciones de onda antisimétricas.

La experiencia también demuestra que los cuantos de luz, los mesones π y, en general, *todas las partículas, que tienen espín entero*

---

[1]) El factor $1/\sqrt{2}$ se introduce en (6.5) y (6.6) para la normalización. La discusión de esta cuestión la aplazamos hasta el § 52.

[2]) Los razonamientos que nos han conducido a la necesidad de describir las micropartículas mediante funciones simétricas y antisimétricas se hicieron, para simplificar, basándose en el ejemplo de las partículas que no interaccionan entre sí. Sin embargo, el resultado obtenido es totalmente general.

son descritas por funciones de onda simétricas. Estas partículas no cumplen el principio de Pauli.

Las partículas con espín semientero, a las cuales se extiende el principio de Pauli, se llaman partículas de Fermi—Dirac o *fermiones*. Las partículas con espín entero reciben el nombre de partículas de Bose—Einstein o *bosones*. La división de los microobjetos en partículas-fermi y partículas-bose es justa no sólo para las partículas elementales, sino también para las formaciones complejas, por ejemplo, para los núcleos atómicos y para los propios átomos. La regla es la misma: con funciones de onda simétricas se describen las partículas complejas con espín entero, es decir, los sistemas formados por bosones o por un número par de fermiones. Si el número de fermiones es impar, el sistema se describe por una función de onda antisimétrica y cumple el principio de Pauli. Así, las partículas α, compuestas de dos protones (el espín del protón es igual a 1/2) y dos neutrones (que también poseen espín 1/2), son bosones y el principio de Pauli no se extiende a ellas, mientras que los protones y neutrones mismos son fermiones y cumplen el principio de Pauli.

A primera vista parece que la necesidad de simetrizar (o antisimetrizar) las funciones de onda debe acarrear grandes dificultades. En efecto, para resolver cualquier problema relacionado con electrones debemos, en rigor, hallar las funciones de onda de todos los electrones del Universo y formar con ellas una función totalmente antisimétrica, es decir, una función que cambie de signo al intercambiar de sitio cualquier par de electrones. El problema es realmente fantástico. Pero felizmente, no es preciso tener en cuenta *todos* los electrones. Una simple investigación matemática demuestra que no es necesario tomar en consideración los electrones cuyas funciones de onda no se superponen (o casi no se superponen) a la función de onda del electrón que se considera. La regla práctica consiste en que *la función de onda debe ser antisimétrica para todos los electrones con función de onda ψ que se superpongan sensiblemente.* Por eso los cálculos que hemos realizado para el átomo de hidrógeno sólo son aplicables a los átomos de hidrógeno aislados y no sirven para las moléculas. En las substancias condensadas sólo los electrones pertenecientes a las capas interiores se pueden considerar como pertenecientes a un átomo (cap. XI).

§ 32. Sistema periódico de los elementos de Mendeléiev

Veamos la relación que existe entre la estructura de la capa electrónica de los átomos y el lugar que ocupan en la tabla de los elementos de Mendeléiev.

Para calcular el *número* de estados posibles de los electrones se puede utilizar cualquier combinación de cuatro números cuánticos independientes, por ejemplo, los números n, l, m_l y m_s. La combinación de estos números determina cierto estado cuántico. De acuerdo con el principio de Pauli, en todo estado cuántico dado no puede

Tabla 3. **Estructura electrónica de los átomos**

Elemento	Potencial de ionización, V	Estado fundamental	Configuración electrónica			
			K	*L*	*M*	*N*
			1*s*	2*s* 2*p*	3*s* 3*p* 3*d*	4*s* 4*p*
$_{1}$H	13,6	$^{2}S_{1/2}$	1			
$_{2}$He	24,6	$^{1}S_{0}$	2			
$_{3}$Li	5,4	$^{2}S_{1/2}$	2	1		
$_{4}$Be	9,3	$^{1}S_{0}$	2	2		
$_{5}$B	8,3	$^{2}P_{1/2}$	2	2 1		
$_{6}$C	11,3	$^{3}P_{0}$	2	2 2		
$_{7}$N	14,6	$^{4}S_{3/2}$	2	2 3		
$_{8}$O	13,6	$^{3}P_{2}$	2	2 4		
$_{9}$F	17,4	$^{2}P_{3/2}$	2	2 5		
$_{10}$Ne	21,6	$^{1}S_{0}$	2	2 6		
$_{11}$Na	5,1	$^{2}S_{1/2}$	Configuración del neón		1	
$_{12}$Mg	7,6	$^{1}S_{0}$			2	
$_{13}$Al	6,0	$^{2}P_{1/2}$			2 1	
$_{14}$Si	8,2	$^{3}P_{0}$			2 2	
$_{15}$P	10,9	$^{4}S_{3/2}$			2 3	
$_{16}$S	10,4	$^{3}P_{2}$			2 4	
$_{17}$Cl	12,9	$^{2}P_{3/2}$			2 5	
$_{18}$Ar	15,8	$^{1}S_{0}$			2 6	
$_{19}$K	4,3	$^{2}S_{1/2}$	Configuración del argón			1
$_{20}$Ca	6,1	$^{1}S_{0}$				2
$_{21}$Sc	6,7	$^{2}D_{3/2}$			1	2
$_{22}$Ti	6,8	$^{3}F_{2}$			2	2
$_{23}$V	6,7	$^{4}F_{3/2}$			3	2
$_{24}$Cr	6,7	$^{7}S_{3}$			5	1
$_{25}$Mn	7,4	$^{6}S_{5/2}$			5	2
$_{26}$Fe	7,8	$^{5}D_{4}$			6	2
$_{27}$Co	7,8	$^{4}F_{9/2}$			7	2
$_{28}$Ni	7,6	$^{3}F_{4}$			8	2
$_{29}$Cu	7,7	$^{2}S_{1/2}$			10	1
$_{30}$Zn	9,4	$^{1}S_{0}$			10	2
$_{31}$Ga	6,0	$^{2}P_{1/2}$			10	2 1
$_{32}$Ge	7,7	$^{3}P_{0}$	Configuración del argón		10	2 2
$_{33}$As	9,8	$^{4}S_{3/2}$			10	2 3
$_{34}$Se	9,7	$^{3}P_{2}$			10	2 4
$_{35}$Br	11,8	$^{2}P_{3/2}$			10	2 5
$_{36}$Kr	14,0	$^{1}S_{0}$			10	2 6

haber más de un electrón. Para un valor dado de l, en el átomo existen $2(2l+1)$ estados con distintos m_l y m_s[1]). Por lo tanto, independientemente de los valores de n, en el estado s pueden encontrarse 2 electrones; en el estado p, 6 electrones; en el d, 10 electrones, y así sucesivamente.

Para un valor dado del número cuántico principal n, como ya sabemos, existen en total $2n^2$ estados diferentes. Todos estos estados forman la *capa n de la envoltura electrónica* del átomo. Una capa puede estar completa o incompleta, en dependencia de si en ella todos los estados están ocupados por electrones o no lo están. La capa con $n = 1$ se llama capa K, la que tiene $n = 2$, capa L, la de $n = 3$, capa M, y en adelante siguen el alfabeto.

En la capa K ($n = 1$) pueden encontrarse sólo electrones con $l = 0$, es decir, electrones s. En la capa L ($n = 2$) se pueden hallar electrones con $l = 0$ y $l = 1$; estos electrones ocupan las subcapas s y p de esta capa. La capa M ($n = 2$) consta de las subcapas s, p y d, y así sucesivamente. Los electrones que tienen los mismos valores de n y l se dice que son *equivalentes* (tabla 3).

Veamos la estructura de las capas electrónicas de los distintos átomos. El átomo de hidrógeno tiene un solo electrón. En el átomo no excitado el electrón se halla en el estado con $n = 1$, $l = 0$ y $m_l = 0$. El valor de m_s, en este caso, no tiene importancia. Por lo tanto, el estado fundamental del hidrógeno es el término $^2S_{1/2}$.

La palabra «término» se utiliza en física con varias acepciones. Inicialmente se empleó para denominar el número de onda característico de un estado; el número de onda de una raya espectral emitida o absorbida por un átomo, como ya vimos, es la diferencia de dos números —términos—, que caracterizan los estados inicial y final del átomo. Después la palabra «término» se empezó a utilizar también para la energía E de un nivel y para la frecuencia $E/\hbar$ correspondiente, porque la energía del fotón y la frecuencia de la radiación también es igual a la diferencia de dos números, característicos de los estados inicial y final. Así, pues, los términos pueden tener dimensión de número de onda [cm^{-1}], de energía [eV] o de frecuencia [s^{-1}]. Con la palabra «término» se suele llamar también el propio estado del átomo, por ejemplo, el antedicho estado $^2S_{1/2}$.

La energía de ionización del átomo de hidrógeno fue calculada en el cap. IV: es igual a 13,6 eV. El potencial de ionización es respectivamente igual, a 13,6 V.

En el átomo de helio ($Z = 2$) un electrón se encuentra en el estado con $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$ y $m_s = 1/2$, y el segundo electrón ocupa un estado con los mismos valores de n, l y m_l, pero con $m_s = -1/2$, de manera que los espines de los electrones tienen sentidos opuestos. La estructura de la capa electrónica del helio es $[1s_{1/2}]^2$. Los espines, dirigidos en sentidos opuestos, al sumarse dan un mo-

[1]) Para un valor dado de l son posibles $2l+1$ valores distintos de m_l; para cada valor de m_l son posibles estados con $m_s = 1/2$ y $m_s = -1/2$.

mento angular de espín nulo. Por lo tanto, el estado fundamental del átomo tiene $L = 0$, $S = 0$ y $J = 0$, es decir, es el $^1S_0$. El potencial de ionización del átomo de helio es igual a 24,6 V. Esta magnitud se puede calcular[1]). El segundo potencial de ionización, es decir, el potencial correspondiente a la energía necesaria para arrancar el electrón del ion de helio He^+, se puede calcular por (4.18) y es igual a 54,4 V. El primer potencial de ionización es menor que el segundo a causa de la repulsión electrostática de los electrones. No obstante, es considerablemente mayor que los primeros potenciales de ionización de todos los demás átomos. Por eso el helio es químicamente inerte y pertenece a los gases «nobles». Sus átomos no forman moléculas ni se combinan con ningún otro elemento.

El elemento siguiente en la tabla de Mendeléiev es el litio ($Z = 3$). Los primeros dos electrones se hallan en este átomo en el estado $1s_{1/2}$, como los electrones del átomo de helio. El tercer electrón no puede ocupar ninguno de estos estados debido al principio de Pauli. El estado más proximo no ocupado es el $2s$. Por eso la configuración de la capa electrónica del litio ${}_3Li$ tiene la forma $1s^2_{1/2}2s_{1/2}$. El estado del átomo en su conjunto viene determinado por el estado del tercer electrón, ya que los números cuánticos totales L, S y J para la capa K completa (igual que para todas las capas y subcapas llenas) son nulos. Por eso el estado fundamental del litio es el $2^2S_{1/2}$[2]). La energía de ionización del átomo de litio se puede hallar aproximadamente por (4.18) poniendo $Z = 1$ y $n = 2$. El cálculo da 3,4 eV. El valor real de la energía de ionización es algo mayor (el último electrón se encuentra en realidad no en el campo de una carga puntual unidad, sino en el campo de la región central del átomo, formada por el núcleo, con $Z = 3$, y por dos electrones K) e igual a 5,4 eV. Los átomos de litio son extraordinariamente activos, desde el punto de vista químico, ya que los iones positivos de litio de carga única se forman con poco gasto de energía. En las combinaciones químicas el litio es siempre monovalente.

Consideremos el átomo de berilio ($Z = 4$). En este átomo dos electrones K repiten la configuración del helio (¡pero con más energía de enlace!) y dos electrones se encuentran en el estado $2s_{1/2}$ con los espines dirigidos en sentidos opuestos: $1s^2_{1/2}2s^2_{1/2}$. El estado fundamental del átomo de berilio es el $^1S_0$ ($L = 0$, $S = 0$, $J = 0$). Los potenciales de ionización primero y segundo del berilio se diferencian poco entre sí, ya que los dos electrones «periféricos» se encuentran en el estado $n = 2$. Los potenciales de ionización son de, aproximadamente, 9 V y superan al primer potencial de ionización del litio a causa del aumento de Z. En las combinaciones químicas el berilio es bivalente.

---

[1]) La fórmula para calcular el primer potencial del átomo de helio no se da en este libro.

[2]) Para los elementos alcalinos en los cuales, además de la capa completa sólo hay un electrón, en la notación simbólica del estado del átomo conviene conservar el valor del número cuántico principal de este electrón.

Pasamos al átomo de boro ($Z = 5$). En el átomo de boro está totalmente ocupada la capa K y en la capa L está ocupada la subcapa $2s$. Por eso en el átomo de boro el quinto electrón ocupa uno de los estados de la subcapa $2p$: el $2p_{1/2}$. La configuración electrónica del boro tiene la forma $1s^2_{1/2}2s^2_{1/2}2p_{1/2}$. El estado fundamental del átomo es el $^2P_{1/2}$. Aunque $Z_B > Z_{Be}$, el potencial de ionización del boro es menor que el del berilio e igual a 8,3 V. La causa de esta disminución como ya sabemos, es el apantallamiento del nucleo por los electrones, internos del átomo. Como siempre, para los electrones con l mayor (en nuestro caso para los electrones p) el apantallamiento es más importante que para los electrones con l menor (electrones s).

En la capa $2p$ hay seis estados diferentes, y en el átomo siguiente, el de carbono ($Z = 6$), están ya ocupados dos estados $2p$. El principio de Pauli impone que, por lo menos, uno de los dos números cuánticos (m_l o m_s) sea distinto para estos estados. Pero de antemano no se puede decir qué valores de m_l y m_s tendrán precisamente los dos electrones p del carbono, ya que el esquema de ocupación de los niveles electrónicos que ahora estamos utilizando es demasiado burdo y no toma en consideración la interacción de los electrones en los átomos complejos.

La configuración electrónica del átomo de carbono en el estado fundamental se puede predecir valiéndose de las *reglas empíricas de Hund*. Según estas reglas, *la energía mínima la tiene el estado con valor máximo posible de S y el valor máximo posible de L para dicho valor de S. Con esto, el número cuántico J es igual a $|L - S|$ si está ocupada no más de la mitad de la subcapa, e igual a $L + S$ en los demás casos*. Por lo tanto, de todos los valores de J permitidos por la mecánica cuántica, para valores dados de L y S, de acuerdo con la regla de Hund, en los estados fundamentales de los átomos sólo se realizan los valores extremos[1]).

Apliquemos las reglas de Hund al átomo de carbono. En este átomo los electrones ocupan solamente dos de los seis estados $2p$. El valor máximo del espín total se alcanza si los espines de ambos electrones están dirigidos en un mismo sentido, de manera que $S = 1$. El principio de Pauli no prohíbe ese estado, porque los estados cuánticos de los electrones se pueden diferenciar por los sentidos de los vectores $\mathbf{l}$. En la fig. 58 se representan esquemáticamente seis estados posibles en la subcapa p. Los primeros tres estados se distinguen de los segundos tres estados por la dirección del espín. Sin limitar la comunidad, podemos suponer que ambos espines están dirigidos hacia arriba, así que se trata de los tres últimos estados. Si esto no fuera así, hay que invertir el sentido del eje z. En la fig. 58 puede verse que el estado con momento orbital $L = 2$ no puede obtenerse en estas condiciones, ya que ese valor de L surge únicamente si los momentos orbitales de ambos electrones tienen el mismo sentido, lo cual está prohibido por el principio de Pauli. El valor máximo posible de L es igual a la unidad. Ap-

---

[1]) La regla de Hund enunciada determina el comportamiento de los electrones pertenecientes a ua subcapa, es decir, de los electrones equivalentes. En los átomos ligeros los electrones entran en la composición de las subcapas completas y tienen números cuánticos totales nulos o pertenecen a una subcapa que está siendo ocupada. La regla de Hund determina el estado total de los electrones no sólo en la subcapa que está siendo ocupada, sino también en todo el átomo.

En los átomos más pesados puede haber dos subcapas sin llenar. En este caso primero se determinan por la regla de Hund los estados cuánticos totales de los electrones, pertenecientes a cada subcapa no completa, y después se calculan los números cuánticos de todo el átomo. Para eso, los números cuánticos obtenidos se vuelven a sumar valiéndose de las reglas de Hund.

licando la última de las reglas de Hund, hallamos que J debe ser igual a cero, puesto que en el carbono la subcapa $2p$ sólo está ocupada en menos de la mitad. El estado fundamental del carbono es, por lo tanto, el $^3P_0$.

Aplicando las reglas de Hund y la fig. 58, no es difícil comprender que el estado fundamental del átomo de nitrógeno ($Z = 7$) sea el $^4S_{3/2}$. En efecto, en este caso están ocupados los tres estados $2p$ con espín hacia arriba, de modo que el espín total del nitrógeno $S = 3/2$, y su multiplicidad es igual a $2 \cdot 3/2 + 1 = 4$. El momento orbital total es nulo, puesto que se suman los momentos de los electrones que tienen las tres orientaciones posibles del vector l.

El estado fundamental del átomo de oxígeno ($Z = 8$) es el $^3P_2$. Los espines de los cuatro electrones de la subcapa $2p$ del oxígeno no pueden tener el mismo sentido. Uno de ellos debe estar dirigido en sentido contrario. Por eso el espín

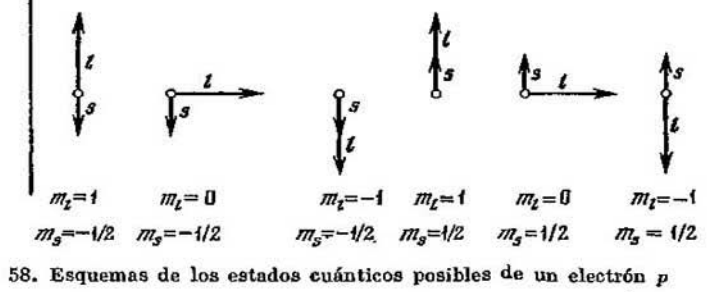


Fig. 58. Esquemas de los estados cuánticos posibles de un electrón p

total es igual a $(1/2) \times (3 - 1) = 1$. El momento orbital de los tres electrones, cuyos espines tienen el mismo sentido, se compensa. Queda el momento del cuarto electrón, igual a la unidad. El vector $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L} = 1 + 1 = 2$, y así sucesivamente (tabla 3). En el átomo de neón ($Z = 10$) están ocupados los ocho estados (dos $2s$ y seis $2p$) de la capa L. En la fig. 58 se puede ver que en la subcapa $2p$ llena todos los momentos angulares se compensan entre sí, y en el átomo de neón $L = 0$, $S = 0$ y $J = 0$. El estado básico del neón es el $^1S_0$.

El estado fundamental de los átomos con subcapas casi llenas se puede hallar, de un modo más fácil, partiendo de los estados con la subcapa totalmente ocupada. Así, para hallar el estado básico del flúor ($Z = 9$), con cinco electrones en la subcapa $2p$, basta observar que para que ésta se llene por completo falta un electrón. Como en la subcapa completa $S = L = J = 0$, los números cuánticos S y L del átomo de flúor son iguales a los números cuánticos del electrón que falta. El número cuántico J se calcula partiendo de los S y L hallados, valiéndose de la última regla de Hund. Por eso este estado es el $^2P_{3/2}$. Descontando los estados, así obtenidos, de la subcapa completa, se halla el número de sitios libres que hay en ella o, como suele decirse, el número de *huecos* que hay en la subcapa. Los números cuánticos de los huecos son iguales a los números cuánticos de los electrones. El estado básico del flúor es aquél que tiene un hueco en la subcapa $2p$. El oxígeno tiene dos huecos en esta subcapa. Los números cuánticos S y L deben coincidir, por esta razón, en el boro y en el flúor, en el carbono y en el oxígeno, que son átomos con igual cantidad de electrones o de huecos. Los números cuánticos J son iguales en estos átomos, puesto que en el boro y en el carbono $J = |L - S|$, y en el oxígeno y en el flúor $J = L + S$.

A medida que aumenta el número de electrones en la subcapa $2p$, el primer potencial de ionización crece casi monótonamente (tabla 3), y en el átomo de neón llega a 21,6 V. El alto valor del potencial de ionización (y la pequeña ener-

gía de afinidad con el undécimo electrón «sobrante») condicionan la inactividad química del neón. Lo mismo que el helio, el neón pertenece a los gases nobles. En condiciones físicas normales ambos se encuentran en estado gaseoso. Sus átomos no se unen para formar moléculas ni reaccionan químicamente. [Esta aseveración sólo es exacta para los átomos que se encuentran en su estado básico. Los átomos excitados de los gases nobles entran en la composición de moléculas («excimeres»). Estas moléculas las forman los átomos de los halógenos. Las moléculas excitadas de los gases nobles (ArF^*, $XeCl^*$ y otros) se utilizan en los llamados láseres a excimer, que poseen una propiedad muy importante, la de tener frecuencia de radiación reajustable. Al principio de funcionamiento y a la estructura de los láseres se dedica el cap. X.] Excepto el $_2He$ y el $_{10}Ne$, son gases nobles los elementos en los cuales terminan de completarse las subcapas p:

en el argón $_{18}Ar$ se completa la subcapa $3p$
en el criptón $_{36}Kr$ se completa la subcapa $4p$
en el xenón $_{54}Xe$ se completa la subcapa $5p$
en el radón $_{86}Rn$ se completa la subcapa $6p$

Pasemos a los átomos en los cuales empieza a ocuparse la capa M ($n = 3$). En el átomo de sodio ($Z = 11$) diez electrones forman la configuración del neón, y el último, el undécimo, se encuentra, en el átomo no excitado, en el estado $3s$. El estado fundamental del átomo coincide con el estado del último electrón; dicho estado es el $3^2S_{1/2}$. La energía de enlace del electrón que se encuentra en la capa M es mucho menor que la energía de enlace de los electrones de la capa L para valores proximos de Z. Por eso el primer potencial de ionización del sodio es pequeño (5,14 eV). Los átomos cuyas configuraciones electrónicas son análogas a la del sodio (está llena la subcapa p y ocupado uno de los estados s en la capa siguiente), tienen potenciales de ionización muy bajos y, por lo tanto, gran actividad química. A estos átomos, además del sodio, pertenecen el potasio ($Z = 19$), el rubidio ($Z = 37$), el cesio ($Z = 55$) y el francio ($Z = 87$). Todos estos átomos, junto con el litio, forman el grupo de los elementos alcalinos. La semejanza de las propiedades químicas de los átomos, que sirve de base para construir el sistema periódico de los elementos, se explica por la igualdad de la estructura de las subcapas electrónicas periféricas.

Fijémonos en la tabla 3. En el átomo de argón ($Z = 18$) están totalmente ocupadas las capas K y L, y sólo las subcapas $3s$ y $3p$ de la capa M. No obstante, en esta capa son posibles estados con $l = 2$, es decir, estados $3d$. Sería natural esperar que en el átomo de potasio, con $Z = 19$, comenzara la ocupación de la subcapa $3d$. Pero en realidad, en el potasio, y luego en el calcio ($Z = 20$), se completa la subcapa $4s$, mientras que la $3d$ empieza a ocuparse a partir del escandio ($Z = 21$). La causa de esta alteración del orden «regular» de ocupación de las subcapas electrónicas es el ya discutido apantallamiento del núcleo del átomo por los electrones interiores. Para los electrones s el apantallamiento resulta tener la importancia mínima. Las funciones de onda de los electrones s tienen el máximo en el centro del átomo, por eso estos electrones, en promedio, se encuentran en un campo más intenso que los electrones con valores menores de n, pero mayores de l; los niveles s se encuentran, en estos casos, más profundos que los niveles de una o incluso dos subcapas de la capa anterior. Con el aumento del número de electrones en el átomo, la influencia del apantallamiento se va dejando sentir más en el orden de ocupación de los niveles, lo cual puede verse por las configuraciones electrónicas que se dan en las tablas 3 y 4.

En la tabla 4 se indica el orden de ocupación de los niveles para los estados fundamentales de todos los átomos, incluído el kurchatovio ($Z = 104$). Los átomos se agrupan en *los períodos* adoptados en el sistema periódico de los elementos de Mendeléiev. Cada período empieza por la ocupación de la subcapa s siguiente; los períodos del 2º al 6º terminan con la ocupación de las subcapas p.

Por la tabla 4 puede verse que, en todos los períodos, al crecer Z, las subcapas p son ocupadas sucesivamente, pero en la ocupación de las subcapas d y f se observan irregularidades. Catorce elementos, desde el $_{57}La$ hasta el $_{70}Yb$, se llaman *lantánidos*; en estos elementos (excepto el lantano mismo) se va ocupando sucesivamente la subcapa $4f$. Otros catorce elementos, desde el $_{89}Ac$ hasta

Tabla 4. **Ocupación de las subcapas electrónicas**

Período	Subcapa																	
1		1 H	2 He															
	1*s*	*s*	s^2															
2		3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
	2*s*	*s*	s^2															
	2*p*			*p*	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6									
3		11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
	3*s*	*s*	s^2															
	3*p*			*p*	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6									
4		19 K	20 Ca							21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
	4*s*	*s*	s^2							*ds*²	d^2s^2	d^3s^2	d^5s	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
	3*d*			31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr										
	4*p*			*p*	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6										
5		37 Rb	38 Sr							39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
	5*s*	*s*	s^2							*ds*²	d^2s^2	d^4s	d^5s	d^5s^2	d^7s	d^8s	d^{10}	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
	4*d*			49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe										
	5*p*			*p*	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6										
6		55 Cs	56 Ba							71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	6*s*	*s*	s^2							*ds*²	d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^9s	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
	4*f*			81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn										
	5*d*																		
	6*p*			*p*	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6										
7		87 Fr	88 Ra							103 Lr	104 Ku								
	7*s*	*s*	s^2							*ds*²	d^2s^2								
	5*f*																		
	6*d*																		

el $_{102}$No, componen el grupo de los *actínidos*; en los átomos de estos elementos se va ocupando con algunas irregularidades la subcapa $5f$. Los electrones menos ligados (de valencia) de estos átomos se encuentran en la subcapa s completa; la energía de ionización de los átomos lantánidos normales es de cerca de 6 eV, y la de los átomos actínidos normales, de 4 eV, aproximadamente.

§ 33. Reglas de selección para la radiación de los átomos

En los átomos, que se encuentran en los estados básicos, los electrones ocupan los niveles de energía más profundos. En los átomos excitados uno o varios electrones se hallan en niveles más altos y una parte de los niveles bajos resulta no llena. Al pasar los electrones de los niveles altos a los bajos desocupados, se libera energía. Si esta energía se desprende en forma de radiación electromagnética, se observan los espectros ópticos (en las transiciones de los electrones periféricos) o de rayos X (en las transiciones de los electrones internos). La investigación de estos espectros es el método fundamental de estudio de los átomos.

La experiencia demuestra que la existencia de un sitio libre en uno de los niveles inferiores es necesaria, pero no suficiente, para la emisión de un cuanto de radiación electromagnética. La radiación electromagnética se produce si las características cuánticas del átomo antes de la desexcitación y después de ella satisfacen las llamadas *reglas de selección*, que se infieren de las leyes de conservación, en particular, de la ley de conservación del momento angular.

Las reglas de selección se obtienen de un modo natural del formalismo matemático de la mecánica cuántica. Para eso hay que investigar la interacción de los átomos con el campo electromagnético, lo que requiere una seria ampliación de dicho formalismo. Aquí no vamos a hacerla. El origen y el sentido de las reglas de selección puede conocerse, sin embargo, sin hacer cálculos, por medio de simples razonamientos cualitativos.

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
ds^2	f^2s^2	f^3s^2	f^4s^2	f^5s^2	f^6s^2	f^7s^2	f^7ds^2	f^9s^2	$f^{10}s^2$	$f^{11}s^2$	$f^{12}s^2$	$f^{13}s^2$	$f^{14}s^2$

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
ds^2	d^2s^2	f^2ds^2	f^3ds^2	f^4ds^2	f^6s^2	f^7s^2	f^7ds^2	f^8ds^2	$f^{10}s^2$	$f^{11}s^2$	$f^{12}s^2$	$f^{13}s^2$	$f^{14}s^2$

Por la óptica clásica sabemos que las ondas luminosas pueden estar polarizadas. La polarización de la luz es siempre transversal. En la óptica se demuestra que existen dos posibles polarizaciones de la luz. Como estados polarizados fundamentales, en la física clásica se consideran generalmente dos polarizaciones lineales perpendiculares entre sí. Todos los demás estados polarizados son considerados como superposiciones de estos dos fundamentales. Así, la polarización circular podemos figurárnosla en forma de superposición de dos oscilaciones de igual amplitud con un desplazamiento de fase de $\pi/2$; si las amplitudes no son iguales se produce la polarización elíptica y así sucesivamente. Esta elección de los estados polarizados fundamentales se debe a causas experimentales, a saber: la luz linealmente polarizada es más fácil de descubrir (y de obtener) que, por ejemplo, la luz con polarización elíptica.

Como ya se ha dicho, una propiedad objetiva de la naturaleza es el *número* de componentes independientes necesarias para definir un objeto determinado (en nuestro caso, las dos componentes de la polarización), mientras que la elección de unas u otras componentes en calidad de fundamentales depende de nuestro arbitrio. En la mecánica cuántica resulta más conveniente tomar como polarizaciones de partida no las lineales, sino las circulares, con rotación del vector eléctrico en el sentido de las agujas del reloj o en sentido contrario. Con esta elección, las componentes fundamentales de la polarización lineal podemos figurárnoslas como la superposición de dos componentes polarizadas circularmente.

Consideremos una luz polarizada circularmente, es decir, una onda en la cual el vector **E** (lo mismo que el **H**) gira siguiendo una circunferencia. El vector momento angular de la radiación electromagnética tiene la dirección de la línea del movimiento de la onda. En la luz dextrógira dicho vector está dirigido en el sentido en que se mueve el fotón, y en la levógira, en el sentido contrario. Pasando al lenguaje de la mecánica cuántica, debemos decir que el fotón tiene espín, con la particularidad de que su proyección sobre la dirección del movimiento del fotón puede tener dos valores. A primera vista parece que el espín del fotón debe ser igual a 1/2, ya que en este caso la existencia de dos (y sólo dos) componentes de la polarización se obtiene automáticamente. Pero no es difícil ver que esto no es así. Si el espín del fotón fuera igual a 1/2, durante la radiación electromagnética cambiaría en 1/2 el momento angular del átomo, es decir, se convertiría de entero en semientero y al contrario. Eso es imposible, puesto que al ser emitido el fotón no varía el número de electrones que tiene el átomo y el momento de la capa electrónica es entero, si el número de electrones es par, y semientero, si es impar. Por lo tanto, el espín del fotón tiene que ser un número entero y, sin duda, distinto de cero. Un estudio más detallado muestra que *el espín del fotón es igual a la unidad.* En cualquier otra partícula en estas condiciones serían posibles tres proyecciones del espín sobre la dirección del movimiento: —1, 0 y +1. *El carácter transversal de la*

onda luminosa se manifiesta en que en el fotón son posibles no tres proyecciones, sino sólo dos: —1 y +1 (la ausencia de componente con proyección igual a cero se conoce en el lenguaje de la física clásica como «transversalidad» de la onda).

En el caso general el fotón puede describirse por cualquier superposición de estados con proyecciones —1 y +1. En particular, cuando es igual la aportación de estas componentes (polarización lineal), el valor medio de la proyección del momento angular del fotón sobre la dirección del movimiento es igual a cero. No obstante, esta superposición no equivale a una onda con proyección nula del espín. Si se hace un experimento para medir la proyección del espín del fotón sobre la dirección del movimiento, nuestra onda, que es la superposición de ondas con proyecciones —1 y +1, dará, con igual probabilidad, estos dos valores, mientras que una onda con la proyección igual a cero (si existiera) daría siempre un valor único, nulo, de la proyección.

Veamos ahora en cuánto varía el momento del átomo al emitir el fotón. Esta variación es igual al momento que se lleva el fotón y que, en general, se compone de dos partes: el momento de espín del fotón y el momento orbital que surge en la emisión no central del cuanto. Se ve fácilmente que la «emisión no central» es prácticamente imposible en óptica. En efecto, para que esta emisión pueda producirse es necesario que la función ψ del fotón en el instante de ser emitido sea grande en un extremo del átomo y pequeña en el otro. Esta función ψ hay que formarla con ondas cuyas frecuencias, en orden de magnitud, sean iguales a la frecuencia de la luz emitida (las frecuencias pueden variar dentro de los límites de la anchura de la raya espectral). Pero a las frecuencias ópticas corresponde una longitud de onda de, aproximadamente, $5 \cdot 10^{-5}$ cm, mientras que la dimensión del átomo, en orden de magnitud, es igual a 10^{-8} cm, es decir, 5000 veces menor. Está claro que con ondas luminosas no puede componerse una función ψ que varíe algo apreciablemente dentro de los límites de los átomos. Por eso, los fotones emitidos por los átomos se llevan un momento igual al espín del fotón, o sea, a la unidad. Esto no significa que la emisión de un fotón con momento orbital distinto de cero sea totalmente imposible, pero sí que la probabilidad de esta emisión es extremadamente pequeña. El grado de prohibición que aquí surge es, en orden de magnitud, igual a 10^8, o sea, que por 100 millones de átomos que emitan el fotón sin momento orbital, sólo habrá un átomo que emita un cuanto con él.

El desarrollo de esta representación permite comprender qué transiciones son posibles en óptica y cuáles son imposibles, es decir, comprender *las reglas de selección* para la emisión. Supongamos que el átomo carecía de momento ($J_{\text{inic}} = 0$) hasta la emisión del fotón. La ley de conservación del momento permite afirmar que, después de la emisión, el momento del átomo J_{fin} resulta ser igual a la unidad. Análogamente, al estado final con $J_{\text{fin}} = 0$ sólo puede

pasar el átomo desde el estado con $J_{inic} = 1$. Así, pues, si en el estado inicial o final $J = 0$, la transición es posible sólo, y únicamente sólo, en el caso en que, al producirse la emisión, el momento J varía en una unidad:

$$\Delta J = 1.$$

En particular, son imposibles las llamadas transiciones 0—0 del estado con $J_{inic} = 0$ al estado con $J_{fin} = 0$.

Consideremos ahora el caso en que $J \neq 0$. Como puede verse en la fig. 59, al componer el vector unidad con el vector **J**, la longitud de este último puede variar en una unidad o no variar en absoluto

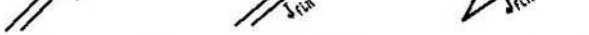


Fig. 59. Modelo vectorial de composición de los momentos angulares de un átomo y un fotón.

(en virtud de la cuantización de J, todas las demás variaciones son imposibles). Por lo tanto, resulta la siguiente regla de selección para la radiación:

$$\Delta J = \pm 1, \ 0 \text{ cuando } J_{inic} \neq 0, \ J_{fin} \neq 0; \tag{6.7}$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ cuando } J_{inic} = 0 \text{ ó } J_{fin} = 0. \tag{6.8}$$

Análogamente, para el número cuántico m_J hallamos que

$$\Delta m_J = \pm 1, \ 0. \tag{6.9}$$

Examinemos ahora los vectores **S** y **L**. La emisión de luz está ligada con las propiedades electromagnéticas del electrón. En la interacción con la onda electromagnética, en términos generales, participan tanto la carga como el momento magnético del átomo. La emisión de luz es posible como resultado de una variación del movimiento de la carga (variación de **L**), o bien como resultado del giro del momento magnético intrínseco (variación de **S**) o por último por ambas causas a la vez. El cálculo demuestra que para la radiación electromagnética, que se encuentra en la gama óptica, la interacción del fotón con la carga del electrón resulta ser mucho más fuerte que la interacción con el momento magnético, de manera que se puede considerar que la emisión no depende del momento magnético. Los momentos angulares orbital y de espín influyen de maneras distintas sobre los momentos eléctrico y magnético del átomo. El momento angular orbital influye tanto sobre el primero como sobre el segundo, mientras que la dirección del espín, sólo sobre el momento magnético. Por esta razón, durante la emisión de fotones de la gama

óptica, el vector espín no sufre variaciones, es decir,

$$\Delta S = 0. \tag{6.10}$$

Las reglas de selección antes deducidas por J y S determinan la regla de selección por el número cuántico orbital y por su proyección:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta L = 0,\ \pm 1 \quad \text{cuando } L_{\text{inic}} \neq 0 \quad L_{\text{fin}} \neq 0, \\ &\Delta L = \pm 1 \quad \text{cuando } L_{\text{inic}} = 0 \text{ ó } L_{\text{fin}} = 0, \\ &\Delta m_L = 0,\ \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{6.11}$$

Para terminar, diremos que las transiciones con $\Delta L = 0$ son imposibles en los átomos en los cuales la emisión de luz está ligada con la variación del movimiento de un solo electrón, en particular, en todas las transiciones en el átomo de hidrógeno y en los átomos hidrogenoides, así como en los átomos con un electrón por encima de las subcapas totalmente ocupadas. Esta prohibición no se debe al momento angular (cuya conservación determina todas las demás reglas de selección), sino a la ley de conservación de la paridad de la función de onda. Como quiera que la discusión de esta cuestión rebasa los límites de este libro, dicha regla debe simplemente recordarse.

Aquí conviene subrayar una vez más que todas las reglas de selección obtenidas están relacionadas con las propiedades del fotón y sólo son características de las transiciones electromagnéticas[1]). Si el paso del electrón de un nivel a otro tiene lugar no por la acción de la luz, las reglas de selección resultan ser otras; con frecuencia no existen en absoluto o se reducen a afirmar que las transiciones con gran variación del momento son poco probables. Una situación semejante se produce cuando los átomos son excitados por choque electrónico en las descargas en gas, cuando la excitación es térmica, etc.

Diremos unas palabras sobre otros procedimientos que permiten a los átomos desprender la energía «superflua» y pasar del estado excitado al básico. Empezaremos por el efecto Auger[2]). Se da el nombre de *efecto Auger* a un fenómeno en el cual el electrón que pasa a un estado de energía inferior no irradia energía, sino que la transmite a otro electrón del átomo. Las transiciones Auger se observan a menudo al ser ocupados los sitios libres que hay en las subcapas internas. Las transiciones atómicas, en este caso, van acompañadas del desprendimiento de una cantidad de energía apreciable, suficiente para expulsar uno de los electrones periféricos del átomo. Como la energía de los electrones libres no se cuantiza, los electrones Auger expulsados pueden llevarse cualquier cantidad de energía, incluso toda la energía de excitación del átomo.

Otro ejemplo importante de transiciones atómicas sin radiación son las ocasionadas por los llamados *choques de segundo género*. En los

---

[1]) Más exactamente, de las transiciones electromagnéticas dipolares.
[2]) P. Auger, físico francés que descubrió y estudió este efecto.

choques ordinarios la energía cinética de las partículas que chocan se invierte parcialmente en excitar los átomos. En los procesos de segundo género uno de los átomos que chocan (o los dos) está ya en estado excitado. Durante las colisiones su energía hace que aumente la energía cinética con que salen despedidos los átomos. Estas transiciones son posibles siempre, pero sólo tienen importancia cuando las transiciones ordinarias con emisión de fotones están prohibidas por las reglas de selección en los átomos que chocan, es decir, cuando estos átomos (o uno de ellos) se encuentra en *estado metastable*.

§ 34. Espectros ópticos de los átomos complejos

Vamos a estudiar el esquema de los niveles y el espectro óptico de los átomos de helio. El estado fundamental del átomo de helio es el $^1S_0$; sus dos electrones se encuentran en el nivel $1s$ y los espines de éstos, de acuerdo con el principio de Pauli, están dirigidos en sentidos opuestos. Cuando los átomos se excitan, uno o los dos electrones pasan a niveles más altos. Vamos a limitarnos a los casos más probables, en que uno de los electrones sigue en el nivel $1s$ y el otro pasa a uno de los estados excitados posibles; en estos casos, delante de la notación del estado del átomo se suele escribir el valor del número cuántico principal del electrón excitado. Si uno de los electrones del átomo de helio no se encuentra en el nivel $1s$, su espín puede estar orientado tanto antiparalela como paralelamente al espín del otro electrón.

El esquema de los niveles del átomo de helio y de las transiciones más probables entre ellos se da en la fig. 60. En la escala de la izquierda se indica la energía de los niveles, y en la de la derecha, la energía de excitación. La energía de ionización del átomo es igual a 24,47 eV. Consideremos primero los niveles correspondientes a los estados con orientación antiparalela de los espines de los electrones. Para estos niveles $S = 0$ y la multiplicidad $2S + 1 = 1$, es decir, son niveles aislados (singletes). El esquema de estos niveles se ha representado en la parte izquierda de la fig. 60. Los niveles con distintos valores del número cuántico l en el electrón excitado se dan en columnas separadas. A la izquierda de los niveles se indican los valores del número cuántico principal n para este electrón. Para el nivel 1^1S_0, correspondiente al estado básico del átomo, y para los niveles 2^1S_0 y 2^1P_1 se indican entre paréntesis los estados de ambos electrones.

Además de los estados en los cuales el momento de espín del átomo de helio es nulo, son posibles estados con momento de espín $S = 1$ y multiplicidad $2S + 1 = 3$ (niveles tripletes). Los niveles correspondientes a estos estados se representan en la parte derecha de la fig. 60. El más bajo de dichos estados es el 2^3S_1 (a la derecha, entre paréntesis, se indican los estados de los dos electrones para el nivel correspondiente). El estado 1^3S_1 está prohibido por el principio de Pauli. El 2^3S_1 es singlete, como todos los niveles S. Este nivel se

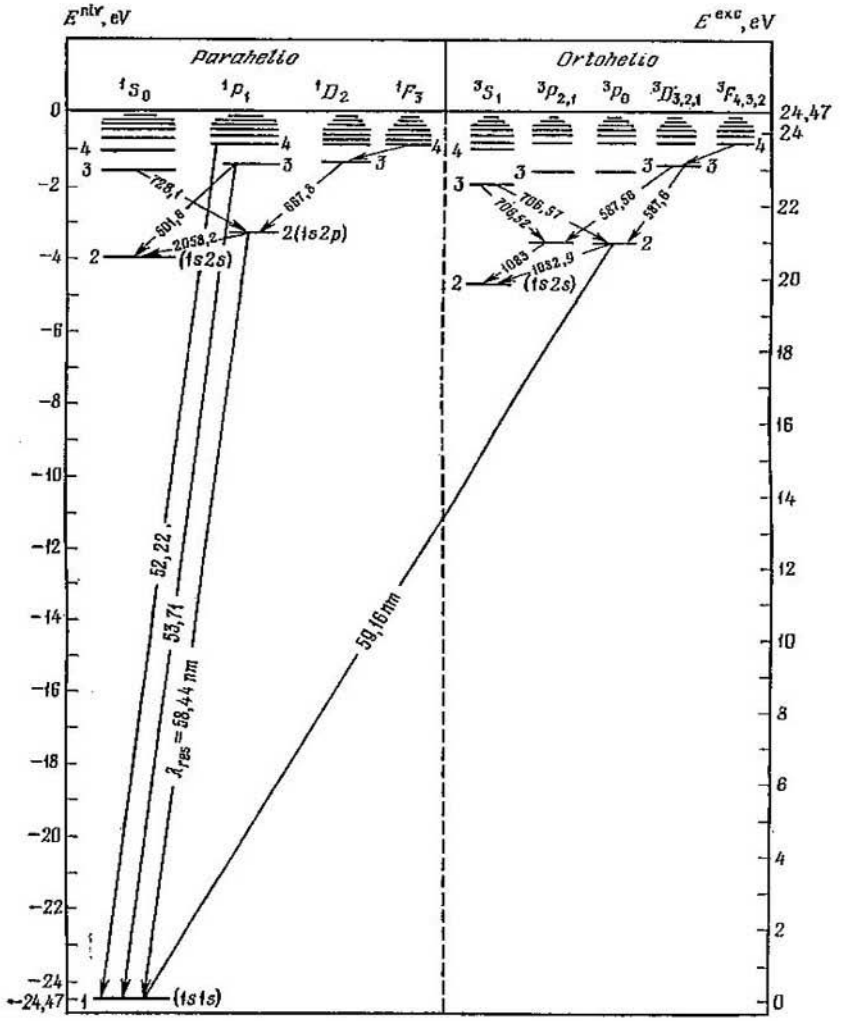


Fig. 60. Esquema de los niveles y de las transiciones en el átomo de helio

encuentra un poco más bajo que el 2^1S_0: la energía de excitación para el nivel 2^1S_0 es igual a 20,6 eV, y para el nivel 2^3S_1, 19,8 eV. El estado siguiente del átomo con $S = 1$, en el cual el primer electrón permanece en el nivel $1s$ y el segundo pasa al nivel $2p$, consta de tres niveles próximos, ya que cuando $S = 1$ y $L = 1$ el vector J puede tomar tres valores: 0, 1 y 2. Los niveles correspondientes tienen energía algo distinta y se designan por 2^3P_0, 2^3P_1 y 2^3P_2. También son tripletes los niveles $^3D_{3,2,1}$ y $^3F_{4,3,2}$, pero su separación es insignificante.

Veamos ahora las transiciones electromagnéticas entre los niveles. En estas transiciones deben cumplirse las reglas de selección (6.7), (6.8) y (6.10) para los números cuánticos J y S. Para el número cuántico orbital L debe cumplirse la regla de selección $\Delta L = \pm 1$, ya que en las transiciones que consideramos sólo varía el estado de un electrón. Las transiciones no prohibidas por estas reglas de selección se han representado en la fig. 60 por medio de flechas. Las rayas correspondientes a estas transiciones se observan efectivamente en el espectro del helio. Los valores experimentales de las longitudes de onda de estas rayas se indican a lo largo de las flechas.

Una importante peculiaridad de las transiciones ópticas es su carácter de cascada. En muchos casos las transiciones directas del estado excitado al fundamental están prohibidas por las reglas de selección. Así, sólo uno de los niveles de la capa M (el 3^1P_1) se puede «desexcitar» inmediatamente pasando al estado básico. Los átomos que se hallan en los otros dos estados (3^1S_0 y 3^1D_2) sólo pueden pasar al fundamental en «dos saltos». Si un átomo de helio que se encontraba en uno de los estados excitados altos (por ejemplo, en el estado 3^1P_1), después de desexcitarse resulta en el estado 2^1S_0, el retorno del átomo desde este estado al fundamental emitiendo un fotón es imposible[1]). La transición al estado básico sólo es posible emitiendo dos electrones a la vez o por choque de átomos. Por esta razón el estado 2^1S_0 es duradero o, como suele decirse, *metastable*.

Las transiciones con radiación entre los niveles tripletes y singletes las prohíbe la regla de selección por el momento de espín y nos pueden realizarse[2]). Los espectros del helio se dividen por eso en dos familias: la de las transiciones entre niveles singletes y la de las transiciones entre niveles tripletes.

Las transiciones con radiación entre los términos singletes del helio forman la parte de su espectro llamada espectro del *parahelio*; las rayas del espectro del parahelio son singletes. El helio en los

---

[1]) Esta transición está prohibida a la vez por dos reglas de selección. Como en el estado inicial (y en el final) del átomo $J = 0$, sólo se permiten las transiciones con $\Delta J = 1$, y en nuestro caso $\Delta J = 0$. Además, como en todas las transiciones monoelectrónicas, están prohibidas las transiciones con $\Delta L \neq 1$.

[2]) La única excepción es la de la débil transición «intercombinatoria» con $\lambda = 59{,}16$ nm.

estados excitados tripletes se llama *ortohelio*; el espectro del ortohelio está formado por tripletes estrechos.

El estado triplete más bajo, el 2^3S_1, está mucho más arriba que el estado fundamental, 1^1S_0, pero la transición con emisión de fotones entre estos niveles está prohibida, y el estado 2^3S_1 también es metastable. A diferencia del nivel metastable 2^1S_0, aquí tampoco son posibles las transiciones con emisión de dos o más fotones. La transición de este estado al fundamental sólo es posible por choques de segundo género.

Conviene advertir que los espectros de los iones, en los cuales en la envoltura electrónica no hay más que dos electrones ($_3Li^+$, $_4Be^{2+}$, etc.), conservan las peculiaridades del espectro del helio. La existencia de dos conjuntos de términos (singletes y tripletes) se observa también en los átomos multielectrónicos con dos electrones de valencia (por ejemplo, en los átomos de los elementos alcalinotérreos) y en los iones semejantes a ellos.

Pasemos ahora al átomo de litio. Su estado fundamental, como sabemos, es el $2^2S_{1/2}$ ($1s^22s$). El electrón $2s$ está ligado con el núcleo mucho más débilmente que los electrones $1s$, por esta razón se realizan con más facilidad las transiciones debidas a la excitación del electrón $2s$. El espectro óptico del litio se debe a las transiciones de este electrón de valencia.

En la fig. 61 se ha representado el esquema de los niveles del átomo de litio. Como en las transiciones monoelectrónicas debe cumplirse en los átomos la regla de selección $\Delta L = \pm 1$, vuelve a ser conveniente separar los niveles S, P, etc., y formar con ellos columnas aisladas, como se ha hecho en la figura; durante la radiación sólo se pueden realizar las transiciones entre niveles de las columnas vecinas.

Lo mismo que en todos los átomos complejos, los niveles $2S$ y $2P$ tienen en el litio distinta energía; también es diferente la energía de los niveles $3S$, $3P$ y $3D$ y, en general, de todos los niveles con n iguales, pero distintos L. Los niveles S del litio son singletes, y todos los demás, a causa de la existencia del acoplamiento espín-órbita, son multipletes. Como quiera que el número cuántico de espín del átomo de litio es $S = 1/2$, todos estos niveles son dobletes. Los niveles P son un conjunto de niveles $P_{1/2}$ y $P_{3/2}$. Los niveles D están formados por los $D_{3/2}$ y los $D_{5/2}$, y así sucesivamente. En los átomos ligeros la interacción espín-órbita es pequeña, por lo que el desdoblamiento fino de los niveles es pequeño y en el esquema de los niveles no se ha representado.

En la fig. 61 se representan por medio de flechas las transiciones más fuertes no prohibidas por las reglas de selección $\Delta L = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$. Las rayas correspondientes a todas estas transiciones se observan realmente en el espectro del litio. Por la figura puede verse que todas las rayas están agrupadas en series. La serie de rayas $nP - 2S$ se llama *serie principal*; las rayas de esta serie se observan con facilidad no sólo en el espectro de emisión, sino también en el

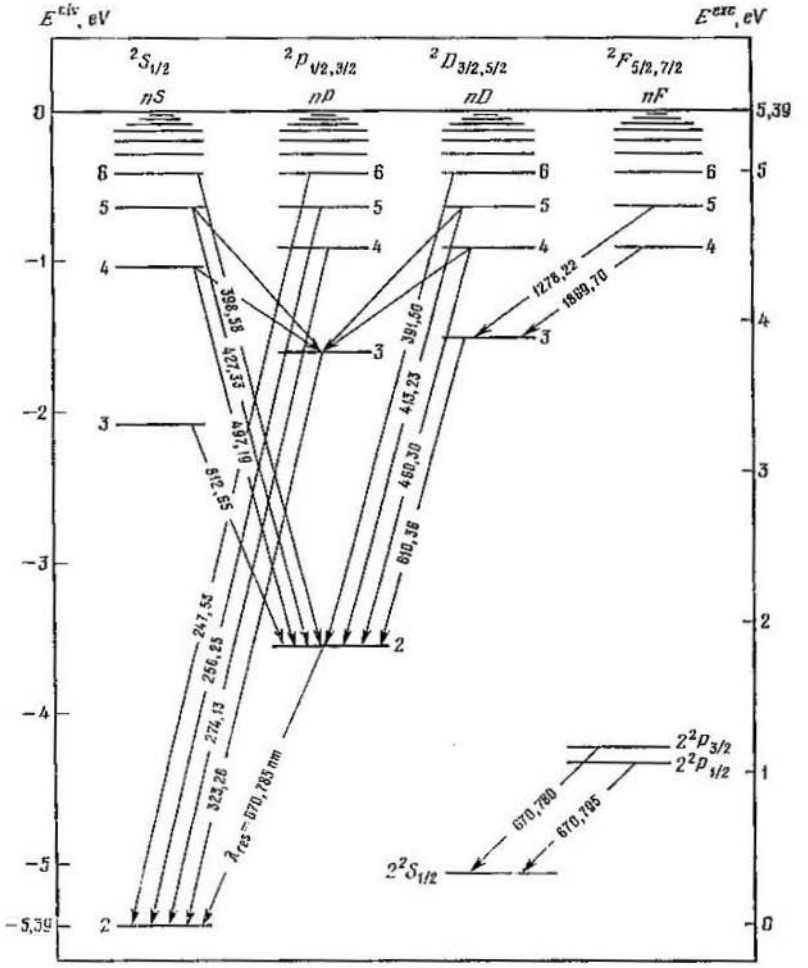


Fig. 61. Esquema de los niveles y de las transiciones ópticas en el átomo de litio. Los niveles S son singletes y todos los demás, dobletes. En la parte inferior derecha del dibujo se muestra (sin conservar la escala) la estructura del nivel $2P$ y la raya de resonancia. Para todas las demás rayas se indica el valor medio de la longitud de onda del multiplete

espectro de absorción del litio. Los valores experimentales de las longitudes de onda de las rayas de esta serie se indican en las flechas. La serie de rayas correspondiente a las transiciones entre los niveles nS y $2P$, se llama *nítida*, y la serie $nD—2P$, *difusa*. Las rayas que surgen en las transformaciones $4F—3D$ y $5F—3D$, pertenecen a la serie *fundamental*.

En la parte inferior derecha de la fig. 61 se ha representado el desdoblamiento espín-órbita del término $2P$ y el desdoblamiento de la raya de *resonancia* ligado con él, es decir, la raya correspondiente a la transición entre el estado fundamental y el excitado inferior. Como se ve en la figura, la separación espín-órbita de las rayas no es grande ($\Delta\lambda = 0{,}015$ nm), pero se descubre con facilidad experimentalmente si se estudia el espectro óptico del litio con un espectrómetro de alto poder resolutivo. Todas las demás rayas de la serie principal y de las otras tampoco son simples. En el esquema de las transiciones sólo se indican las longitudes de onda promediadas por los multipletes. Conviene advertir que, al crecer Z, la magnitud del desdoblamiento espín-órbita de los niveles y, por consiguiente, la separación de las rayas, aumenta y en los átomos pesados se hace muy importante.

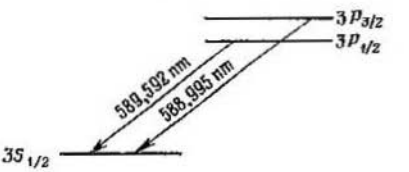


Fig. 62. Esquema de las transiciones correspondientes al doblete amarillodel sodio

Los esquemas de los niveles de otros átomos alcalinos en los cuales, igual que en el litio, por encima de la subcapa p ocupada sólo hay un electrón s, son muy parecidos al de los niveles del litio; la diferencia consiste en que el estado fundamental del sodio ($Z = 11$) es el $3S_{1/2}$; el del potasio ($Z = 19$), el $4S_{1/2}$; el del rubidio ($Z = 37$), el $5S_{1/2}$; el del cesio ($Z = 55$), el $6S_{1/2}$ y el del francio ($Z = 87$), el $7S_{1/2}$. También son diferentes, como es natural, las energías de los niveles. La energía de ionización de estos átomos disminuye monótonamente a medida que aumenta Z. El carácter de los espectros se conserva totalmente. En los espectros de todos los elementos alcalinos (y de los iones semejantes a ellos) se distinguen las series principal, nítida y otras. En especial está bien estudiado el espectro óptico del sodio. El célebre «doblete amarillo» de resonancia del sodio (fig. 62) constituye el primer indicio experimental de que el electrón tiene momento angular intrínseco, es decir, espín.

La estructura de los átomos de los elementos alcalinos (y de los iones semejantes a ellos, como el Be^+, Mg^+, Ca^+, etc.) recuerda la estructura de los átomos hidrogenoides. En los átomos hidrogenoides el único electrón se mueve en el campo central del núcleo, y en los átomos de los elementos alcalinos, el último electrón, débilmente ligado con el átomo, se mueve en el campo del «resto del átomo», for-

mado por el núcleo y el $Z - 1$ electrón. El resto atómico tiene la estructura de un gas noble y es una formación muy estable. Por esta razón muchas de las propiedades de los átomos de los metales alcalinos se parecen a las del átomo de hidrógeno. Pero entre los átomos de los metales alcalinos y los hidrogenoides existe una diferencia importante. En el átomo de hidrógeno el electrón se mueve en el campo de una carga puntual, mientras que el «resto atómico» de los metales alcalinos no es puntual ni mucho menos. Las funciones de onda del electrón de valencia en los distintos estados, como sabemos, tienen diferente distribución espacial; por eso la energía de los átomos alcalinos depende del número cuántico orbital l del electrón de valencia. Para calcular las energías de los niveles en los metales alcalinos se puede utilizar la fórmula

$$E_n = -R_1 Z_{ef}^2 \frac{1}{(n - \Delta_l)^2}. \qquad (6.12)$$

La fórmula (6.12) se parece mucho a la (5.12) para la energía de los átomos hidrogenoides. Aquí, lo mismo que en (5.12), $R_1 = me^4/2\hbar^2 = 13{,}6$ eV, y n es el número cuántico principal del electrón óptico (de valencia). Z_{ef} es igual a la unidad para los átomos alcalinos; a dos, para los iones con una sola carga del tipo $_4Be^+$; a tres, para los iones con dos cargas, como el $_5B^{2+}$, y así sucesivamente. La corrección Δ_l al número cuántico principal se llama *defecto cuántico* y tiene en cuenta la dependencia de la energía de los niveles respecto del número cuántico orbital. La fórmula (6.12) no toma en consideración el desdoblamiento fino de los niveles.

Para calcular los números de onda y las longitudes de onda de las rayas espectrales de los átomos de los metales alcalinos y de los iones parecidos a ellos se puede utilizar la fórmula (6.12). Para hacer los cálculos hay que conocer los valores de las correcciones Δ_l. Estas correcciones se pueden calcular o determinar por vía experimental. Los valores de Δ_l para el Li, Na, K, Rb y Cs se dan en la tabla 5.

Tabla 5. **Correcciones Δ_l para los átomos de los metales alcalinos**

Z	Elemento	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
3	Litio	0,412	0,041	0,002	0,000
11	Sodio	1,373	0,883	0,010	0,001
19	Potasio	2,230	1,776	0,146	0,007
37	Rubidio	3,195	2,711	1,233	0,012
55	Cesio	4,131	3,649	2,448	0,022

No vamos a seguir examinando los esquemas de los niveles y de los espectros de los demás átomos, ya que el estudio detenido de esta cuestión constituye el objeto de una rama especial de la física.

§ 35. Rayos X

Espectros característicos de rayos X. Bajo la acción de los electrones o de los fotones de gran energía, de los átomos complejos pueden ser arrancados (o trasladados a las subcapas periféricas libres) electrones internos de los átomos (fig. 63,*a*). Los sitios que quedan vacantes son ocupados por los electrones de las capas contiguas. Estas transiciones, lo mismo que las transiciones de los electrones periféricos, ópticos, van acompañadas de emisión de fotones (fig. 63, *b* y *c*). En las transiciones entre capas internas se desprende una cantidad de energía mucho mayor que en las transiciones entre las

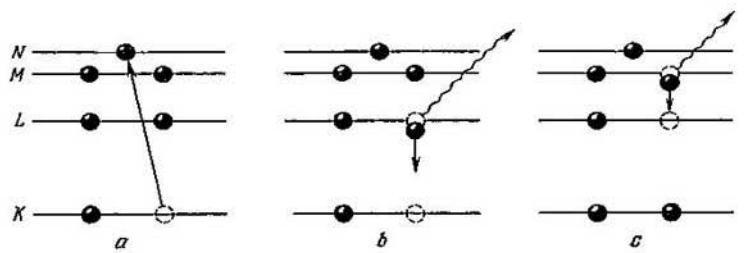


Fig. 63. Esquema del surgimiento de la radiación X característica: *a*, excitación de un electrón *K*; *b*, aparición de la raya K_α del espectro característico; *c*, aparición de la raya L_α del espectro característico

subcapas periféricas. Los fotones emitidos en las transiciones de electrones de una subcapa interna de los átomos a otra tienen una energía que es centenares, millares, y en los átomos pesados, incluso decenas de millares de veces mayor que la de los fotones ópticos. Esta radiación recibe el nombre de *radiación X característica*. El espectro de la radiación característica depende de las estructura de los niveles. Por eso cada elemento posee su propio espectro de radiación X característico. A diferencia de los espectros ópticos, los espectros de rayos X son bastante simples y varían regularmente de un elemento a otro. Este carácter de los espectros de rayos X se explica porque de un elemento a otro varía no la estructura de las subcapas internas, sino la energía de ligadura de los electrones que ocupan estas subcapas.

Veamos el esquema de los niveles (términos) energéticos de rayos X de un átomo multielectrónico (fig. 64). Cada nivel energético de rayos X corresponde al incremento de la energía del átomo al ser desalojado un electrón. Por lo tanto, los niveles de energía de rayos X tienen carácter de «hueco» (§ 32). Como para una capa completa los números cuánticos L, S y J son nulos, los números L, S y J de la capa de la cual ha sido desalojado un electrón coinciden con los l, s y j del electrón desalojado. Por esta razón el esquema de los

niveles de rayos X tiene la misma forma que el esquema de los niveles de los átomos hidrogenoides. (Está claro que la energía de los niveles depende de Z y aumenta rápidamente en magnitud absoluta a medida que crece el número atómico.) En la fig. 64,a la derecha,

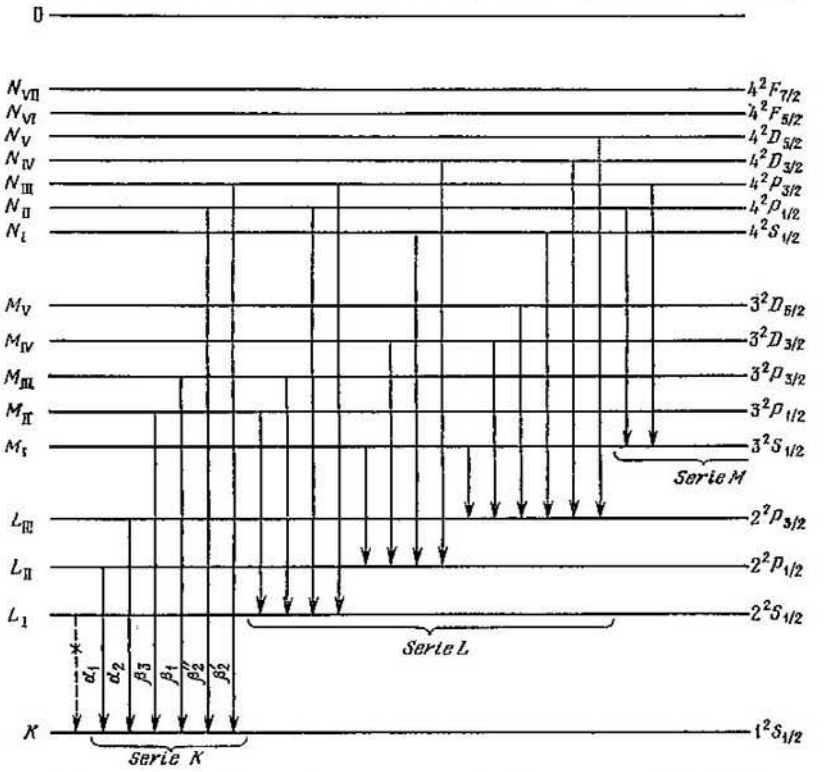


Fig. 64. Esquema de los términos de rayos X de los átomos multielectrónicos y de las transiciones con las cuales se produce la radiación X característica. El eje de energías está dirigido hacia abajo: la escala no se ha conservado. La dirección de las flechas corresponde a las transiciones de los electrones; los «huecos» (vacantes en las capas de los átomos) se mueven en sentido opuesto, es decir, del estado con energía mayor al estado cuya energía es menor

se han escrito las notaciones de los niveles. En ausencia de campo magnético exterior, los estados que se diferencian por la dirección del momento cinético, son degenerados. Por eso el nivel K es simple. A este nivel corresponde un hueco en la subcapa $1s$. El nivel L cons-

ta de tres componentes, L_I, L_{II} y L_{III}. Al más profundo de estos tres términos corresponde un hueco en la capa $2S_{1/2}$. Los niveles $2P_{1/2}$ y $2P_{3/2}$ correspondientes a los términos L_{II} y L_{III} se diferencian por sus energías, a causa del acoplamiento espín-órbita. En los átomos ligeros los términos L_I y L_{II} están muy próximos (sus energías dependen principalmente de J), pero a medida que los átomos van siendo más pesados, la distancia entre estos términos aumenta rápidamente, debido a que el distinto grado de apantallamiento en los estados S y P adquiere cada vez mayor importancia. El término M está formado por cinco componentes, y el N, por siete, y así sucesivamente.

Las transiciones de los electrones de los niveles superiores a los inferiores van acompañadas de la emisión de cuantos X y cumplen las reglas de selección ordinarias para la radiación electromagnética. Así, por ejemplo, no es posible la transición del nivel $2S_{1/2}$ al nivel $1S_{1/2}$; esta transición se ha tachado en la fig. 64. Todas las demás transiciones que no satisfacen las reglas de selección se han omitido en la fig. 64. Las rayas del espectro característico se suelen agrupar en series. A una misma serie pertenecen las rayas que surgen en las transiciones del electrón a niveles correspondientes a una misma capa. Si la raya se produce al pasar el electrón a la capa K, aquélla pertenece a la serie K; la serie L está formada por las rayas que surgen al pasar los electrones a los términos L, y así sucesivamente.

En las notaciones de cada raya figura el nombre de la serie a que pertenece la raya y un subíndice. El subíndice α indica que la transición se efectúa desde los términos de la capa más próxima; el β se adjudica a las rayas que se producen en las transiciones desde los términos de la capa siguiente a la más próxima, y así sucesivamente.

Además, en la espectroscopia de rayos X se adjudica a las rayas subíndices numéricos. Para la serie K estas designaciones se dan en la fig. 64. Las rayas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ se diferencian muy poco por la energía; estas rayas forman la «estructura fina» de los espectros de rayos X.

Ley de Moseley. Cada electrón de un átomo se encuentra en el campo eléctrico que crean el núcleo y los electrones «internos» y «periféricos». El campo de los electrones periféricos no ejerce casi ninguna influencia sobre la energía de los electrones internos. Por eso, en primera aproximación, la energía de los niveles de rayos X se calcula por la fórmula, parecida a la (4.18) para los átomos hidrogenoides[1]):

$$E_n = R_1 (Z - \sigma_{nl})^2 \frac{1}{n^2}. \qquad (6.13)$$

A diferencia de la (4.18), en esta fórmula figura la corrección σ_{nl}. Esta corrección recibe el nombre de *constante de apantallamiento* y

[1]) Esta fórmula se ha escrito con una exactitud de hasta los términos que tienen en cuenta la interacción espín-órbita.

tiene en cuenta el apantallamiento del campo del núcleo por los electrones. σ_{nl} casi no depende de Z (porque la estructura de las capas internas es igual en todos los átomos), pero sí de n y l. Para los electrones que se encuentran en la capa K de los átomos ligeros, la acción del apantallamiento la ejerce principalmente el segundo electrón de esta capa; en este caso $\sigma \approx 1$. Para los electrones de la capa L de los átomos ligeros $\sigma \approx 8$. Los valores exactos de σ_{nl} sólo se pueden determinar experimentalmente. Las fórmulas (4.18) y (6.13) se diferencian también por el signo, ya que *la energía de un átomo del cual se ha extraído un electrón es positiva.*

La energía de los cuantos de rayos X, de acuerdo con la ley de conservación de la energía, es igual a la diferencia entre las energías de los estados inicial y final del átomo:

$$\hbar\omega = E_{n_1} - E_{n_2} = R_1 (Z-\sigma_1)^2 \frac{1}{n_1^2} - R_1 (Z-\sigma_2)^2 \frac{1}{n_2^2}. \quad (6.14)$$

Las «constantes de apantallamiento» empíricas se pueden introducir no para los niveles, sino directamente para las rayas espectrales. La fórmula (6.14) toma en este caso la forma más simple siguiente:

$$\hbar\omega = R_1 (Z-\sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (6.15)$$

La corrección σ permanece casi constante para las mismas rayas de los espectros de distintos átomos ligeros. Por ejemplo, $\sigma = 1{,}13$ para la raya K_α en todas los átomos con $20 < Z < 30$.

De (6.15) se sigue que la frecuencia de las rayas de los rayos X al pasar de un elemento a otro aumenta prácticamente como Z^2. Esta regularidad fue descubierta experimentalmente por H. Moseley en 1913, es decir, mucho antes de que apareciera la mecánica cuántica. Investigando las frecuencias de las rayas en los espectros característicos de diversos elementos, Moseley se dio cuenta de que la raíz cuadrada de la frecuencia de la radiación X depende linealmente del número de orden Z del elemento:

$$\sqrt{\nu} = Za - b, \quad (6.16)$$

donde a y b son constantes. Las fórmulas (6.15) y (6.16) reflejan una misma dependencia de la frecuencia respecto de Z, que se conoce con el nombre de *Ley de Moseley*.

La ley de Moseley desempeñó un papel muy importante en el establecimiento correcto del orden de los elementos en la tabla de Mendeléiev (en aquel tiempo aún no se sabía nada de la carga del núcleo, ni de la existencia misma de los núcleos atómicos). Así, por ejemplo, para corregir la irregularidad de la dependencia de $\sqrt{\nu}$ respecto de Z, Moseley cambió los números de orden del níquel y del cobalto (hasta entonces el número de orden del Ni había sido menor que el del Co) y dejó un sitio libre para el elemento con número de orden $Z = 43$, que en aquel entonces aún era desconocido.

En la fig. 65 se dan las gráficas de Moseley para las rayas K_α y

K_β. Estas gráficas son líneas rectas en las cuales no se notan huellas de la periodicidad característica de las propiedades químicas de los átomos. Este carácter de las gráficas es completamente natural, puesto que la periodicidad está relacionada con la ocupación sucesiva de las capas periféricas, mientras que las capas internas, al crecer Z, se comprimen sin que su estructura cambie.

Obtención de la radiación X. Espectros continuos de rayos X. Para excitar la radiación X se utilizan los tubos de rayos X. Un tubo de rayos X consta de una ampolla de vacío (de hasta 10^{-5} á 10^{-7} Torr) con un cátodo, un electrodo de enfoque y un ánodo. En la fig. 66 se representa el esquema de un tubo de rayos X. El cátodo es una espiral de volframio; por esta espiral se hace pasar la corriente eléctrica de una fuente de alimentación, con lo cual el filamento se caldea hasta la temperatura de 2000 K y se convierte en foco de electrones térmicos. El ánodo es un vaso metálico de gran masa, con refrigeración por agua, sobre cuya base se deposita galvánicamente, o se suelda, una capa delgada del elemento cuyo espectro característico se investiga. Entre el cátodo y el ánodo se aplica una dife-

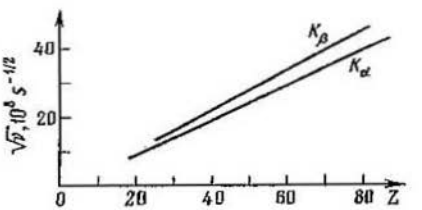


Fig. 65. Dependencia de la frecuencia de las rayas de rayos X respecto del número atómico

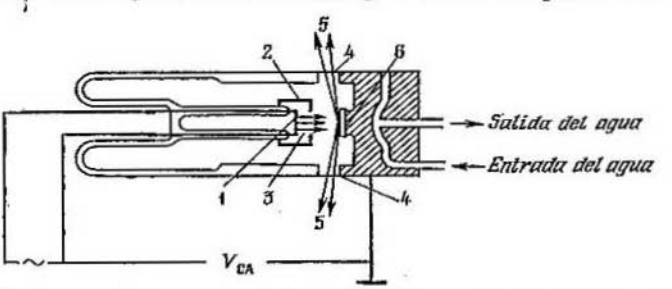


Fig. 66. Esquema de la estructura de un tubo de rayos X: *1*, cátodo; *2*, electrodo de enfoque; *3*, flujo de electrones; *4*, abertura de salida de los rayos X; *5*, rayos X; *6*, ánodo

rencia de potencial V_{CA}, que en los tubos de rayos X corrientes alcanza varias decenas de kilovoltios. Vamos a aumentar paulatinamente V_{CA} estando el cátodo caldeado. Los electrones acelerados van hacia el ánodo y son frenados bruscamente por él. El frenado de los electrones hace que se produzca una radiación electromagnética que

tiene espectro continuo. Esta es *la radiación de frenado de los rayos X*. (Como sabemos, durante el movimiento acelerado de las partículas cargadas surge una radiación electromagnética.) La fig. 67 representa la forma del espectro de la radiación de frenado de los rayos X para varios valores de V_{CA}. Si $V_{CA} = 30$ kV, el espectro empieza con cierto valor de $\lambda = \lambda_{gr\,1}$, y hacia la parte de las ondas más largas se extiende prácticamente hasta el infinito. Al aumentar V_{CA}, el límite de onda corta del espectro se desplaza hacia la izquierda y la intensidad del espectro aumenta. La interrupción del

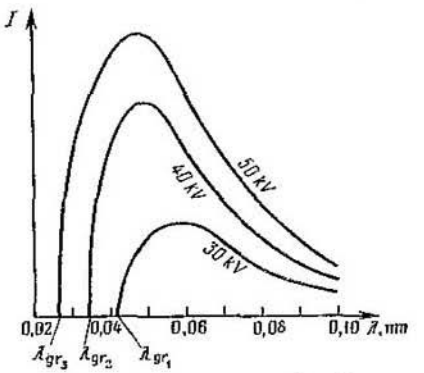


Fig. 67. Espectro de la radiación X de frenado (ánodo de volframio)

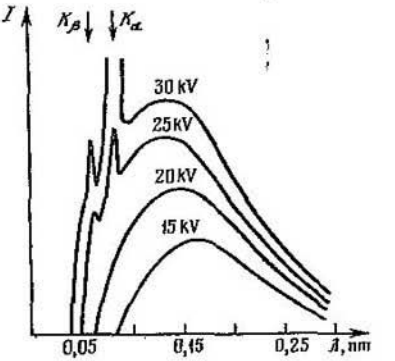


Fig. 68. Excitación del espectro característico de rayos X (ánodo de molibdeno)

espectro en la región de las ondas cortas se infiere naturalmente de las representaciones cuánticas: la energía de los cuantos de radiación X que se produce al ser frenados los electrones, no puede ser mayor que la energía cinética de estos electrones. Llamando V a la diferencia de potencial que acelera los electrones, obtenemos

$$\hbar\omega_{gr} = Ve, \tag{6.17}$$

o bien

$$\lambda_{gr} = \frac{2\pi c}{\omega_{gr}} = \frac{2\pi c\hbar}{Ve}. \tag{6.18}$$

La radiación de frenado y el efecto fotoeléctrico son procesos que transcurren en sentidos opuestos: en el efecto fotoeléctrico la absorción de un fotón va acompañada del aumento de la energía cinética de un electrón, mientras que en la radiación de frenado la disminución de la energía del electrón está ligada con la emisión de un fotón.

La excitación del espectro característico se hace posible si la energía de los electrones acelerados resulta ser suficiente para arrancar electrones de las capas internas de los átomos de la substancia

que se encuentra en la superficie del ánodo. Con cierta tensión, sobre el fondo del espectro continuo de frenado surgen las rayas estrechas del espectro característico (fig. 68), con la particularidad de que todas las rayas de una serie dada surgen al mismo tiempo (primero las de la serie M, luego las de la L, y, finalmente, las de la K). Si se sigue aumentando V_{CA}, aumenta al mismo tiempo la intensidad del espectro continuo y de las rayas características, pero mientras el límite del espectro continuo se desplaza hacia la izquierda al ocurrir esto, la posición de las rayas no varía. Para excitar las rayas características en los átomos ligeros ($Z < 15$) es suficiente que sea $V_{CA} \approx 100$ V, mientras que para excitar las rayas de la serie K en los átomos con $Z \geqslant 82$ se necesita una energía superior a 100 keV; la longitud de onda de las rayas características varía desde $\lambda \approx$ ≈ 40 nm (serie L del $_{11}$Na) hasta $\lambda = 0{,}013$ nm (K_α en el espectro del $_{92}$U).

En los tubos de rayos X a la energía de radiación X pasa cerca del 0,01 de la energía cinética de los electrones. El resto de esta energía se transforma en calor, el cual se desprende principalmente en el ánodo; por esta razón, en los tubos de rayos X de gran potencia, el ánodo se refrigera con agua.

En la actualidad los rayos X se emplean mucho en la ciencia (para el análisis por rayos X de los cristales, moléculas, etc.), en medicina (para diagnosticar y curar diversas enfermedades) y en la técnica (en la defectroscopia de metales, etc.).

Interacción de los rayos X con la substancia. Al pasar a través de una substancia, los rayos X interaccionan con los electrones de los átomos. Los procesos más probables de la interacción son: la dispersión y la absorción fotoeléctrica de los cuantos.

La absorción fotoeléctrica, como ya sabemos (§ 1), consiste en la transmisión de *toda* la energía del cuanto a uno de los electrones del átomo. Bajo la acción de los cuantos de radiación X —como resultado del efecto fotoeléctrico— se origina un fotoelectrón y un átomo con un hueco en una de sus capas internas. La continuación natural del efecto fotoeléctrico es la ocupación de los huecos en las capas inferiores por electrones de las capas superiores. La energía que se libera en este caso es emitida en forma de cuantos de radiación electromagnética (rayos X característicos) o se transmite a uno de los electrones periféricos, que con esto puede escapar del átomo (*efecto Auger*). Este efecto se manifiesta con especial intensidad en los casos en que las transiciones electromagnéticas están prohibidas, por ejemplo, en las transiciones 0—0. En el efecto Auger, en vez de átomos ionizados simplemente, se producen átomos doblemente ionizados. En la fig. 69 se muestra el esquema del surgimiento de los cuantos de radiación X y del electrón Auger en un átomo en el cual, como resultado del efecto fotoeléctrico, ha sido extraído un electrón K. La fig. 69, *a* ilustra el proceso de surgimiento de un cuanto de radiación X con energía $\hbar\omega = E_K - E_L$ al efectuarse la transición de un electrón desde la capa L a un sitio libre de la capa K. El

sitio libre que queda en la capa L puede ser ocupado por un electrón M, en cuyo caso se produce otro cuanto de radiación X, cuya energía será $\hbar\omega = E_L - E_M$ (fig. 69, *b*). En vez de la emisión del cuanto puede producirse el proceso representado en la fig. 69, *c*; el sitio libre de la capa L es ocupado por un electrón M y el exceso de energía se transmite a un electrón N, el cual abandona el átomo. Es evidente que, en este caso, la energía del electrón Auger será

$$E = E_L - E_M - E_N.$$

El efecto Auger también se puede producir inmediatamente después de la excitación del átomo. En este caso el átomo emite un electrón no además de, sino en vez de emitir el cuanto de radiación X.

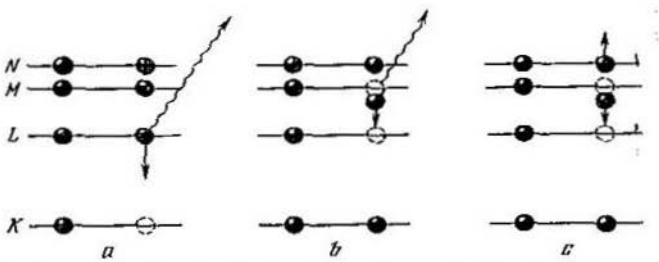


Fig. 69. Esquema ilustrativo de la emisión de cuantos de rayos X característicos y de electrones de Auger: *a*, emisión de un fotón de raya K_α; *b*, emisión de un fotón de raya L_α; *c*, transición $L - M$ con emisión de un electrón de Auger

El proceso de absorción fotoeléctrica de rayos X va acompañado, por lo tanto, de la generación de átomos ionizados simple, doble o incluso multiplemente, de rayos X característicos y de electrones Auger.

Vamos a detenernos en los métodos para registrar los rayos X. Estos métodos se basan en la observación de la ionización que se produce cuando la radiación pasa a través de una substancia. La ionización se puede registrar directamente (por medio de cámaras de ionización) o por los efectos secundarios. Estos efectos secundarios son: el desarrollo de la ruptura en un campo eléctrico intenso (contadores de Geiger), el ennegrecimiento de una emulsión fotográfica, la excitación de radiación óptica en substancias centelleantes (pantallas para observar las radiografías), etc. En todos estos casos el acto primario es la ionización de un átomo y la aparición de electrones libres. En los contadores Geiger los electrones primarios acelerados por el campo ionizan los átomos con los que chocan, del gas que llena el contador, y dan comienzo a la formación de una avalancha formada por un enorme número de electrones. En la emulsión fotográfica los cristales de bromuro de plata que contienen aun-

que sólo sea un ion, durante el proceso de revelado se reducen a plata metálica. En las substancias centelleantes la ocupación paulatina de los huecos en las capas internas de los átomos ocasiona con gran probabilidad la excitación de los electrones ópticos.

Valiéndose de una cámara de ionización, o de cualquier otro detector, es fácil cerciorarse de que la intensidad de un haz paralelo de rayos X disminuye al pasar por una substancia, siendo esta disminución de la intensidad tanto más apreciable cuanto mayor es el espesor de la substancia. La disminución de la intensidad del haz de rayos X se debe a la absorción y a la dispersión (los cuantos dispersos no sólo pierden la dirección del haz primario, sino que también tienen menor energía; estos cuantos después son absorbidos rápidamente). La dispersión y la absorción de los cuantos tiene carácter probabilístico. La probabilidad de experimentar la interacción es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de átomos que se encuentran en la trayectoria del cuanto, es decir, cuanto mayor es el espesor de substancia que atraviesa el haz. Para un haz paralelo monocromático de rayos X (fig. 70) podemos plantear la igualdad

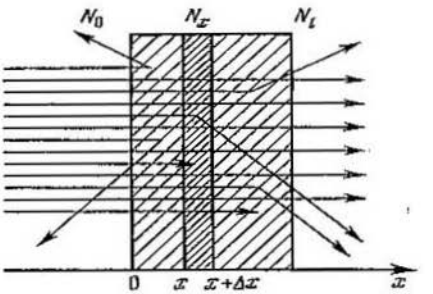


Fig. 70. Dispersión y absorción de rayos X al pasar por una substancia

$$-\Delta N(x) = \mu N(x)\,\Delta x. \qquad (6.19)$$

Aquí $N(x)$ es el número de cuantos que llegan hasta la capa cuya coordenada es x; μ, un coeficiente de proporcionalidad; $-\Delta N(x)$, el número de cuantos excluidos del haz a causa de la interacción en la capa de espesor Δx.

Sustituyendo los incrementos finitos $\Delta N(x)$ y Δx por infinitesimales e integrando, hallamos

$$N_l = N_0 e^{-\mu l}. \qquad (6.20)$$

En la fórmula (6.20) y en la fig. 70, N_0 designa la intensidad del haz que incide sobre la superficie de la capa; N_l, la intensidad del haz después de haber pasado a través de la capa de espesor l.

La dependencia exponencial en la ley del amortiguamiento de los rayos X no se debe a ninguna propiedad específica de los cuantos de radiación X ni a peculiaridades de su dispersión y absorción por la substancia, sino al carácter probabilístico de la interacción. Como sabemos, la descripción probabilística es una peculiaridad general de la mecánica cuántica. Por eso la absorción y la dispersión de las radiaciones se describe casi siempre por medio de leyes exponencia-

les, independientemente de cuáles sean las partículas que componen la radiación. El amortiguamiento pierde su carácter exponencial únicamente en aquellos casos en que el coeficiente de proporcionalidad μ depende mucho de la energía de las partículas, y éstas pierden pronto su energía durante el proceso de paso a través de la substancia.

Las peculiaridades físicas de la dispersión y la absorción de las distintas partículas se incluyen no en la fórmula de la absorción, sino en la magnitud del coeficiente μ y de cómo este coeficiente depende de la energía.

El coeficiente μ en (6.20) se llama *factor lineal*[1]) de amortiguamiento. De (6.19) se obtiene que

$$\mu = -\frac{1}{N}\frac{dN}{dx}.$$

El factor lineal de amortiguamiento es igual, por lo tanto, a la variación relativa de la intensidad del haz por unidad de camino recorrido en la substancia.

El amortiguamiento del haz está relacionado con la dispersión y con la absorción de los fotones, por eso μ se puede representar en la forma

$$\mu = \sigma + \tau, \tag{6.21}$$

siendo σ el factor lineal de dispersión y τ, el factor lineal de absorción. Los factores σ y τ dependen de la energía de los rayos X y del tipo de substancia con la cual se produce la interacción.

En vez de los factores lineales se suelen utilizar *los factores másicos de absorción, dispersión y amortiguamiento*, los cuales se obtienen dividiendo los factores lineales por la densidad del absorbente. Vamos a transformar (6.20) de tal manera que figure en ella el factor másico de amortiguamiento:

$$N_l = N_0 e^{-\mu l} = N_0 \exp\left[-\frac{\mu}{\rho}(\rho l)\right]. \tag{6.22}$$

Aquí ρ es la densidad de la substancia; μ/ρ, el factor másico de amortiguamiento[2]); ρl, el espesor expresado en gramos de substancia por centímetro cuadrado de sección del haz.

El factor másico de amortiguamiento caracteriza el amortiguamiento del haz en una capa que contiene 1 g de substancia por cm^2. A diferencia de los factores lineales de amortiguamiento, los másicos no dependen de la densidad del material.

Para la investigación teórica los más convenientes son *los factores atómicos* μ_a, σ_a y τ_a que caracterizan el amortiguamiento en una capa que contiene 1 átomo por cm^2. Para obtener estos factores hay que dividir μ/ρ, σ/ρ y τ/ρ por el número de átomos que hay en

---

[1]) Se ve fácilmente que $[\mu] = \text{cm}^{-1}$.

[2]) De (6.22) se infiere que $[\mu/\rho] = \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

un gramo, es decir, por N_A/A, siendo N_A la constante de Avogadro; y A, la masa atómica:

$$\mu_a = \frac{\mu}{\rho}\frac{A}{N_A}, \quad \sigma_a = \frac{\sigma}{\rho}\frac{A}{N_A}, \quad \tau_a = \frac{\tau}{\rho}\frac{A}{N_A}. \tag{6.23}$$

μ_a, σ_a y τ_a tienen dimensión de superficie [cm^2], por esta razón se llaman también *secciones transversales eficaces* o, simplemente, *secciones eficaces* del átomo para el proceso dado (amortiguamiento, dispersión o absorción). Si se utilizan estos factores, la ley del amortiguamiento se escribe en la forma

$$N_l = N \exp(-\mu_a n_0 l), \tag{6.24}$$

en la que $n_0 = \rho N_A/A$ es el número de átomos que hay en 1 cm^3 de la substancia. De la comparación de (6.24) y (6.20) se sigue que el producto que figura en (6.24) $\mu_a n_0 = \mu$. Esta magnitud se llama a veces *sección macroscópica eficaz*. La sección macroscópica para una substancia compuesta por átomos de diferente tipo es igual a la suma de las secciones macroscópicas de los elementos que la componen[1]).

Las secciones atómicas σ_a, τ_a y μ_a no sólo se pueden medir por vía experimental, sino que también se pueden calcular teóricamente[2]).

Examinemos las peculiaridades principales de la dispersión y absorción de rayos X.

Comenzaremos por la dispersión. La dispersión de los rayos X cambia su carácter en dependencia de la relación entre la energía de los cuantos y la energía de enlace de los electrones en el átomo. Cuando los electrones están débilmente ligados, tiene lugar principalmente el efecto Compton. Este efecto se produce en distintos átomos y en diversos electrones de un mismo átomo independientemente. Las probabilidades (y las secciones) de dispersión de Compton en una substancia se calculan sumando las probabilidades (o las secciones) de la dispersión en todos los átomos que entran en su composición. Cuando decimos electrones débilmente ligados, tenemos en cuenta aquellos electrones cuya energía de enlace es mucho menor que la energía de los cuantos. Si las energías de los cuantos son de varios centenares de kiloelectronvoltios y mayores, al número de dichos electrones pertenecen todos los electrones de todas las substancias. En este caso la sección macroscópica de dispersión sólo depende del número total de electrones que hay en un centímetro cúbico de la substancia.

Cuando las energías de los cuantos de rayos X son menores, se requiere un análisis más detallado, ya que «débilmente ligados» sólo resultan estar los electrones periféricos del átomo. Esto no debe

---

[1]) Los valores de μ, μ/ρ y σ, τ, σ_a, τ_a, μ_a se dan en los manuales de física atómica y nuclear.

[2]) Las fórmulas para el cálculo pueden hallarse en la literatura especializada.

hacerse únicamente en los átomos más ligeros, cuando con las energías «corrientes» de los rayos X (de 10 a 300 keV) todos los electrones de estos átomos están ligados débilmente. Las valoraciones correspondientes son fáciles de hacer valiéndose de la fórmula (6.13).

Los electrones con ligadura débil suelen considerarse en los cálculos como si fueran libres. La sección eficaz de dispersión de los rayos X en los electrones libres fue calculada por Tamm, Klein y Nishina. La fórmula para hallarla lleva sus nombres.

La dispersión en los electrones fuertemente ligados tiene un carácter totalmente distinto. La radiación dispersa tiene la misma frecuencia que la incidente y es coherente con ella. Las ondas dispersadas por los distintos electrones de un átomo se componen según las reglas ópticas ordinarias. Si las longitudes de onda son grandes, la dispersión en todos los electrones del átomo se produce en coincidencia de fase, de manera que la intensidad es proporcional no a Z, sino a Z^2. En virtud de esto, la aportación de *la disipación coherente* en los átomos pesados es considerable, incluso cuando las energías de los cuantos son grandes. En el espectro de la radiación dispersa están presentes, por lo general, dos rayas, correspondientes a la dispersión coherente y a la dispersión de Compton.

La dispersión en distintos átomos también puede ser coherente. En esto se basa el estudio de los cristales por medio de los rayos X. Las direcciones en las cuales se componen las ondas dispersadas por átomos distintos se manifiestan en los fotogramas de Laue o de Debye. Cuando las investigaciones se hacen por el método Laue, un haz de radiación monoenergética (característica) se dirige sobre un monocristal de la substancia que se analiza. La radiación dispersa se concentra principalmente en las direcciones en las cuales las ondas dispersadas por distintos átomos están en fase. Para obtener los fotogramas de Debye se utilizan muestras policristalinas. Las direcciones de radiación intensa se encuentran, en este caso, en superficies cónicas.

En el caso general la sección eficaz total de dispersión es igual a la suma de las secciones de dispersión de Compton y coherente:

$$\sigma_a = \sigma_a^{coh} + \sigma_a^{Comp} \qquad (6.25)$$

El cálculo de las secciones σ_a^{coh} y σ_a^{Comp} para energías pequeñas es muy poco seguro. Por eso para energías $\hbar\omega < 10$ keV es preferible utilizar los valores experimentales de los factores de dispersión. Pero si $\hbar\omega > 10$ keV, se pueden emplear los valores calculados.

Pasemos a la absorción de la radiación X.

Si la energía es menor que 1 MeV sólo es posible un proceso de absorción, el fotoeléctrico. La absorción fotoeléctrica consiste en que el fotón cede su energía a un electrón del átomo. Este proceso es tanto más eficaz cuanto más pesado es el átomo. Si la reacción es con un electrón libre, las leyes de conservación de la energía y el impulso no pueden cumplirse a la vez, ya que el impulso y la energía del electrón y del cuanto están relacionados entre sí por fórmulas dis-

tintas: para el cuanto $E = pc$, y para el electrón $E = \sqrt{p^2c^2 + m^2c^4}$. En la absorción de un fotón por un electrón, fuertemente ligado al núcleo, el exceso de impulso se transmite al núcleo, y el electrón se lleva casi toda la energía del cuanto, puesto que, si el impulso es comparable, la energía del núcleo $p^2/2M_{núcl}$ es insignificante en comparación con la energía del electrón, a causa de la gran masa de aquél.

El factor atómico de absorción fotoeléctrica no es fácil de calcular. En rasgos generales, su variación se define por la fórmula

$$\tau_a \sim Z^4\omega^{-3}. \qquad (6.26)$$

Los valores numéricas de τ_a para los rayos X se pueden encontrar en tablas especiales.

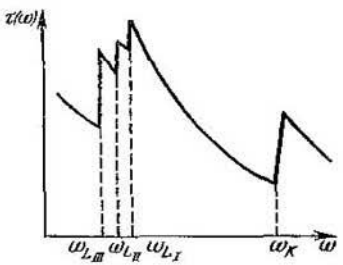


Fig. 71. Gráfica del factor atómico de absorción de los rayos X en función de su frecuencia

De la fórmula (6.26) se sigue que el poder de penetración de los rayos X crece al aumentar la frecuencia. Así, por ejemplo, la intensidad de la radiación de frenado blanda que se produce en un tubo catódico de televisión ($V = 10$ kV) se amortigua 1000 veces al atravesar una capa de vidrio de 1 mm de espesor (o en una capa de aluminio de igual grosor). En cambio, los rayos X generados en un tubo con tensión de 50 kV, atraviesan dicha capa de vidrio sin sufrir amortiguamiento práctico: para amortiguar estos rayos 1000 veces se necesitaría un vidrio de 10 cm de espesor.

El poder protector de una substancia, como puede verse por la fórmula (6.26), crece rápidamente al aumentar el número atómico. El del plomo ($Z = 82$) es $(82/13)^4 \approx 1600$ veces mayor que el del aluminio ($Z = 13$). Por esta razón para la protección contra los rayos X se utilizan siempre substancias de gran número atómico, principalmente el plomo.

Aunque la fórmula (6.26) refleja correctamente la marcha general de las variaciones de τ_a, la dependencia real de τ_a respecto de ω es mucho más compleja; la gráfica de esta dependencia se da esquemáticamente en la fig. 71. En la parte derecha de esta figura se observa efectivamente el crecimiento de τ, al disminuir ω, que predice la fórmula (6.26). Pero al llegar al valor $\omega = \omega_K$, la curva $\tau(\omega)$ sufre un fuerte salto, llamado borde K de la banda de absorción. Este salto se debe a que cuando $\omega < \omega_K$ la energía de los cuantos de radiación X es insuficiente para arrancar un electrón de la capa K y los electrones de esta capa dejan de participar en la absorción; si $\omega < \omega_K$, el efecto fotoeléctrico puede producirse únicamente en los electrones con número cuántico principal 2, y la

probabilidad general de este efecto desciende bruscamente. Si ω sigue disminuyendo, la magnitud τ vuelve a crecer proporcionalmente a ω^{-3}. Pero cuando la energía de los cuantos se hace menor que la energía de enlace de los electrones de la capa L, se vuelve a observar un salto en el valor de $\tau(\omega)$. Esta vez la curva tiene tres picos, ya que la energía de enlace de los electrones en los niveles L_{I}, L_{II} y L_{III} es distinta. El salto siguiente debe observarse cuando $\hbar\omega$ se hace igual a la energía de los electrones en la capa M. Si se estudia la absorción de los rayos X en los elementos pesados, este salto en la curva de absorción se observa y tiene cinco picos. Como sabemos, la capa M tiene efectivamente cinco componentes.

Por los valores experimentales de los bordes de las bandas de absorción, que han sido medidos con buena exactitud y reunidos en tablas (véanse manuales de física atómica y nuclear), se puede hallar la energía de enlace de los electrones en las capas y subcapas de los átomos.

Así, pues, la absorción de rayos X es uno de los métodos de investigación experimental de la estructura de los niveles atómicos y de determinación de sus energías.

La fuerte dependencia del factor de absorción respecto de la frecuencia da la posibilidad de hacer filtros que separan la parte blanda del espectro. La circunstancia de que el factor correspondiente figure en el exponente de la función exponencial (6.24) hace que esta dependencia sea muy brusca. Los saltos de τ_a en la región de los bordes de las bandas de absorción permiten cortar también la parte de onda corta del espectro. Eligiendo convenientemente el material para el filtro se puede regular la posición del salto y de esta forma obtener *filtros selectivos* para los rayos X.

§ 36. Física clásica y cuántica

Al estudiar los fenómenos del micromundo se ha utilizado en este libro el método mecanocuántico consecuente y los razonamientos basados en la física clásica sólo se han empleado para discutir los resultados. Con esto hemos visto que, en muchos casos, las fórmulas clásicas dan respuestas correctas en orden de magnitud y, a veces, exactas. La relación entre los resultados mecanocuánticos y clásicos se estudió parcialmente en el texto dedicado al principio de correspondencia. En este párrafo vamos a estudiar más detenidamente la relación entre la física clásica y la cuántica. Durante la discusión no vamos a demostrar los teoremas generales, sino que nos limitaremos a las deducciones que de ellas se siguen, así como a los argumentos y ejemplos[1]).

I. Una afirmación matemática rigurosa dice que las ecuaciones de la física clásica se pueden obtener de las cuánticas cuando, for-

[1]) Una parte de los ejemplos, en mayor o menor medida, ya han sido discutidos con anterioridad. Si volvemos aquí a recurrir a ellos lo hacemos para que la exposición sea más coherente.

malmente, la magnitud $\hbar$ tiende a cero. De esta aseveración, por medio de razonamientos, se puede obtener otro criterio más conveniente.

Estudiando el oscilador armónico llegamos a la conclusión de que su energía se cuantiza: $E_n = \hbar\omega\,(n + 1/2)$. Supongamos invariable la energía del sistema oscilante. En este caso, la disminución formal de $\hbar$ debe ir acompañada del correspondiente aumento del número cuántico n.

Consideremos el momento angular de un cuerpo en rotación. Sabemos que este momento se cuantiza de acuerdo con las relaciones $M_z = m\hbar$, $M^2 = l\,(l + 1)\,\hbar^2$. Si se mantiene invariable la magnitud del momento y su proyección, la disminución de $\hbar$ debe ir acompañada de un aumento de los números cuánticos m y l.

Estos ejemplos, cuyo número se podría aumentar mucho, llevan a la conclusión de que *los resultados de la física cuántica deben transformarse en los clásicos cuando los números cuánticos son grandes*. Esta deducción es justa, aunque no siempre debe entenderse literalmente. Para que la cuestión quede más clara, continuaremos examinando ejemplos físicos.

1. Una de las conclusiones de la física cuántica consiste en que las magnitudes físicas tienen pocas veces valores totalmente determinados, por lo general, sus valores están «esparcidos» en cierta región. En la física clásica este «esparcimiento» no existe. Vamos a demostrar que para los números cuánticos grandes no hay contradicción en esto. Consideremos la distribución de las partículas por el impulso Δp. Como sabemos, la anchura de esta distribución está ligada con la relación de indeterminación $\Delta p \cdot \Delta x \approx 2\pi\hbar$, siendo Δx la dimensión de la región que ocupa la partícula en el espacio de coordenadas. Supongamos que, para mayor claridad, nos referimos a una partícula que se encuentra en un pozo de potencial de paredes rectangulares. En este caso, para todos los niveles, es decir, con todos los números cuánticos, Δx es invariable e igual a la anchura del pozo y, por lo tanto, tampoco varía Δp. Por otra parte (véase, por ejemplo, (3.12)), si aumenta el número n del nivel, el número de onda k y, por consiguiente, el impulso, crecen ilimitadamente. Esto significa que al crecer n, la relación $\Delta p/p$ se hace cada vez menor, para valores muy grandes del número cuántico se hace infinitesimal, y en los cuerpos grandes puede suponerse igual a cero, que es lo que hace la física clásica.

2. En el § 6 se dijo que en la mecánica cuántica no es justa la afirmación de la física clásica acerca de que la energía total de una partícula es igual a la suma de sus energías potencial y cinética. Esta afirmación carece simplemente de sentido, puesto que la energía potencial depende de las coordenadas de la partícula, y la cinética, de su impulso. En virtud del principio de indeterminación, la coordenada y el impulso no se pueden medir al mismo tiempo y, por lo tanto, las energías potencial y cinética no pueden conocerse a la vez.

En el § 6 se dijo también que la afirmación de la física clásica que dice que la energía total de una partícula es igual a la suma de sus energías potencial y cinética, se sustituye en la mecánica cuántica por la correspondiente relación entre los valores medios de estas magnitudes. Cuando los números cuánticos son grandes, la dispersión de los valores de la energía cinética y de la potencial pierde importancia y ambas energías son, con bastante exactitud, iguales a sus valores medios, de manera que la afirmación clásica adquiere sentido y se cumple con magnífica exactitud. Aquí es necesario indicar una importante excepción. En el átomo de hidrógeno la energía total cuando $n \to \infty$ no aumenta, sino que tiende a cierto límite que es cómodo suponer igual a cero. Las energías cinética y potencial del electrón varían poco al aumentar n. Por eso la afirmación de que la energía total se puede hallar como la suma de las energías potencial y cinética es inaplicable a estos átomos, cualesquiera que sean los números cuánticos. Esta importante excepción debe tenerse en cuenta. La física cuántica, cuando los números cuánticos son grandes, por regla general, se transforma en la clásica, pero antes de afirmar esto definitivamente, en cada caso concreto hay que cerciorarse de que las magnitudes físicas fundamentales que caracterizan el movimiento, cuando los números cuánticos son grandes, adquieren un valor que crece ilimitadamente o, por lo menos, es lo suficiente grande. Sin embargo, es interesante que incluso en el átomo de hidrógeno el movimiento adquiere muchos rasgos clásicos al aumentar los números cuánticos. Así, al aumentar el número cuántico principal n, crece la distancia media entre el electrón y el núcleo (recordemos que esta distancia aumenta como n^2) y, por lo tanto, disminuye la parte «no clásica» de la energía, debida a la indeterminación del impulso, y así sucesivamente.

Así, pues, en la mayoría de los casos (sin contar las excepciones) el crecimiento de los números cuánticos conlleva al aumento de los valores numéricos de las magnitudes físicas. Las relaciones cuánticas entre los valores medios de estas magnitudes se transforman en las fórmulas clásicas acostumbradas.

3. Un resultado muy importante de la teoría cuántica es la afirmación de que en las partículas existe la energía del «punto cero»[1]), que en la física clásica no se manifiesta en absoluto. Como quiera que al aumentar la energía de las partículas la aportación de la energía del «punto cero» a la energía total (véase, por ejemplo, la fórmula para la energía del oscilador) se hace pequeña, la omisión de esta energía en la física clásica está plenamente justificada.

II. Hay otra diferencia importante entre la física cuántica y la clásica. La física clásica, por lo general, comienza la investigación partiendo de que el experimentador establece la posición y la velocidad del cuerpo. La física cuántica, al contrario, empieza de ordi-

[1]) Se tiene en cuenta la energía mínima que puede tener el sistema, es decir, su valor para los valores nulos de los números cuánticos.

nario por investigar los estados estacionarios de las partículas (estados con energía constante) y las transiciones entre ellos. Los estados de las micropartículas (por ejemplo, de los electrones) están «dispersos» por un volumen considerable no porque no existan estados localizados, sino porque esos estados no nos han interesado hasta ahora y, en general, pocas veces ofrecen interés desde el punto de vista físico, ya que carecen de un impulso determinado, de una energía determinada y de un momento angular determinado (véase más adelante).

Sin embargo, si fuera necesario, no es difícil describir con ayuda de la mecánica cuántica los estados localizados de un electrón (o de cualquiera otra partícula). Aquí hay que repetir los razonamientos del § 4. Supongamos, por ejemplo, que hemos establecido que el electrón se encuentra en el entorno del punto x y que ocupa cierta región Δx, de manera que su función ψ tiene la forma que se dio en la fig. 13. En la física cuántica ese estado se llama *tren de ondas* y se puede descomponer en un conjunto de funciones propias cualesquiera de la ecuación de Schrödinger, representándolo por ejemplo, en forma de suma o integral de Fourier:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(p) \exp\left(i \frac{p}{\hbar} x\right) dp. \qquad (6.27)$$

La distribución por impulsos $\varphi(p)$ es distinta de cero para todos (o casi todos) los valores del impulso, pero principalmente está concentrada en una región cuya anchura es $\Delta p \approx 2\pi\hbar/\Delta x$.

Razonando como en la física clásica se puede ahora plantear la cuestión del movimiento de la partícula conociendo la coordenada inicial, es decir, del movimiento del tren de ondas. El problema del movimiento de este tren (o, lo que es lo mismo, de este grupo de ondas) ha sido bien estudiado en la física clásica. Las ondas del tipo $\exp(ipx/\hbar)$ o, en escritura completa, $\exp i(px/\hbar - \omega t)$, se mueven de un modo análogo al clásico. El resultado, generalmente conocido, consiste en que las componentes del tren de ondas se mueven con la velocidad de fase ω/k, mientras que la cresta de la onda se traslada con la velocidad de grupo $d\omega/dk$. Ésta es precisamente la velocidad del movimiento del tren de ondas. Como ya sabemos, la velocidad de grupo del movimiento de la onda de Broglie es igual a la velocidad de la partícula:

$$d\omega/dk = d(\hbar\omega)/d(\hbar k) = dE/dp = d(p^2/2m)/dp = p/m = v.$$

Aquí hay que advertir que el tren de ondas se «esparce» con el tiempo debido a que las ondas que lo forman se desplazan en el espacio con distinta velocidad. La velocidad con que se «esparce» el tren de ondas depende de la masa, y para los cuerpos grandes es insignificante.

III. Los razonamientos dados pueden desarrollarse para el movimiento de rotación, en el que un cuerpo (o partícula) gira en el

campo coulombiano de otro (átomo de hidrógeno y otros sistemas semejantes). Ya hemos dicho que en la física cuántica los estados más interesantes son los estacionarios, que poseen una energía determinada y están muy esparcidos en el espacio. Pero si la investigación del movimiento se empieza desde un estado localizado, el tren de ondas, en este caso, se mueve durante cierto tiempo lo mismo que un cuerpo clásico[1]). No obstante, con el tiempo desaparece esa semejanza, ya que el tren se «esparce».

Consideremos las transiciones cuánticas en las cuales un cuerpo con carga, en rotación, emite radiación electromagnética[2]). Supongamos que la energía del cuerpo en el nivel inicial es E_1 y en el final, E_2. Las frecuencias correspondientes a esas energías son $\omega_1 = E_1/\hbar$ y $\omega_2 = E_2/\hbar$. Se plantea la pregunta: ¿por qué la luz que emite la carga en rotación se caracteriza por la frecuencia $\omega = \omega_1 - \omega_2$ y no por «sus» frecuencias ω_1 o ω_2?

Las reflexiones acerca de este problema demuestran que esta pregunta es incorrecta. Naturalmente, podemos esperar que la frecuencia del fotón sea igual a la frecuencia del movimiento del cuerpo cargado o de las ondas que lo describen, pero no la frecuencia de fase, sino la de grupo. Es decir, de acuerdo con el planteamiento del problema en la física clásica, tenemos que «reunir» la función de onda en un tren de ondas y ver cómo se mueve este último. Al hacer los cálculos nos limitamos al caso de los números cuánticos grandes, puesto que sólo para ellos puede esperarse que exista acuerdo entre las ideas cuánticas y las clásicas. Para simplificar los razonamientos nos limitaremos también a las transiciones electromagnéticas, que no influyen en el movimiento radial, y vamos a considerar que el plano de rotación del cuerpo cargado se conserva durante la radiación. En otras palabras, vamos a suponer que durante la radiación no sólo es $\Delta l = 1$ (reglas de selección), sino que también es $\Delta m = 1$ (conservación del plano del movimiento).

Una vez hechas estas indicaciones previas, intentemos establecer con qué frecuencia gira el tren de ondas que representa la posición del cuerpo cargado que gira. Supongamos que en el instante inicial su posición viene definida por la coordenada angular φ, cuya magnitud se determina con la exactitud $\Delta\varphi$. Esta distribución se representa en forma de serie de Fourier:

$$\psi(\varphi) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m e^{-im\varphi}. \qquad (6.28)$$

De esta relación se sigue que la función ψ «formada según el acimut» describe la partícula en el estado en el cual ella no tiene momento angular determinado, de un modo semejante a como la función ψ

[1]) Localizar la posición del electrón en el átomo de hidrógeno es imposible, porque para precisar sus coordenadas es imprescindible comunicarle una energía tan grande, que se desprende —o casi se desprende— del núcleo.

[2]) Hablamos aquí de un cuerpo con carga porque, como sabemos, «precisar» la coordenada de un electrón en un átomo no es posible.

«formada según la coordenada» describe la partícula carente de un valor determinado del impulso. Para toda $\Delta\varphi$ dada, la distribución, de acuerdo con el momento angular A_m, tiene un máximo para cierta m y se caracteriza por una anchura Δm de modo semejante a como esto ocurre con la coordenada y el impulso.

Hallemos ahora con qué velocidad angular se traslada el máximo. Comparando (6.28) y (6.27), hallamos que el problema que nos ocupa es completamente análogo al del movimiento de un tren de ondas ordinario. Por eso no es necesario hacer nuevos cálculos, sino que basta sustituir las variables en los antiguos: en vez de la coordenada x hay que poner el ángulo φ; en lugar del impulso p, el momento angular $M = m\hbar$; en el sitio de la velocidad de grupo v_{gr}, la correspondiente velocidad angular Ω_{gr}. La velocidad angular Ω_{gr} se halla por una formula análoga a la $v_{gr} = d\omega/dk$, que en este caso es preferible escribir en la forma $v_{gr} = \hbar d\omega/dp$. Entonces

$$\Omega_{gr} = \hbar \frac{d\omega}{dM} = \frac{d(\hbar\omega)}{dM} = \frac{dE}{dM} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dm}.$$

En esta expresión figura la diferenciación con respecto a la magnitud m, que varía discretamente. Como es grande la magnitud del número cuántico m, no ocurre nada de particular, simplemente hay que pasar de las diferenciales a las diferencias finitas, es decir, en vez de dE/dm, escribir $\Delta E/\Delta m$, de manera que

$$\Omega_{gr} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar(m_2 - m_1)}.$$

Teniendo en cuenta, por fin, que en las transiciones que consideramos $m_2 - m_1 = 1$, hallamos que la frecuencia angular de rotación del tren de ondas coincide efectivamente con la frecuencia del cuanto emitido. Cuando se trata del movimiento de los cuerpos grandes, que estudia la física clásica, su movimiento observable coincide totalmente con el movimiento del tren de ondas y las deducciones de la física clásica otra vez resultan correctas.

IV. Pasemos a las relaciones de indeterminación. Con anterioridad ya se ha demostrado que estas relaciones, por su sentido, son clásicas. Se cumplen en todos los procesos ondulatorios, incluso en la propagación de la luz. Todo estrechamiento del frente de onda por diafragmas hace que la dirección de la onda se «esparza», y toda limitación de la longitud del tren de ondas va acompañada de la pérdida de monocromaticidad. Las relaciones que describen estos fenómenos coinciden con las relaciones de indeterminación. La principal diferencia enfre las formulaciones de las relaciones de indedeterminación cuántica y clásica (ondulatoria) consiste en que en las fórmulas clásicas se liga la anchura del diafragma y *la abertura del cono ondulatorio* (indeterminación de la dirección del vector K), la longitud del tren de ondas y la dispersión de la *frecuencia* de la onda, mientras que en la notación se prefiere hacer referencia a la dimensión de la rendija (o del «pozo») y a la dispersión del *impulso*,

así como al período de vida en un estado y a la indeterminación de su *energía*. Respectivamente, en la notación clásica de estas relaciones no figura la constante de Planck, mientras que en la cuántica figura. El nuevo punto de vista consiste, por lo tanto, no en que en la física cuántica surjan nuevas relaciones —las relaciones de indeterminación—, sino en que su esfera de acción se amplía, en que su aplicación se extiende a las partículas, cuya naturaleza ondulatoria no se ponía de manifiesto en la física clásica. En la física cuántica estas relaciones toman una nueva formulación (por medio del impulso y de la energía), la cual es corolario natural de la introducción de las ondas de Broglie.

Con esto damos por terminada la comparación de la física cuántica con la clásica. Como hemos visto, estas «dos físicas» no se contradicen ni mucho menos. Cuando los números cúanticos son grandes, el estudio clásico resulta completamente seguro, de forma que los cálculos cuánticos, por lo general, no son necesarios[1]). Si los números cuánticos son pequeños es preciso el enfoque mecanocuántico. Pero también en este caso la física clásica permite de ordinario hacer no malas valoraciones, correctas en orden de magnitud (aunque no más que en este orden). Al hacer estas valoraciones siempre hay que tener en cuenta, como es natural, las peculiaridades de los sistemas cuánticos, a saber: la interferencia de las funciones de onda, la cuantización de los valores numéricos de las principales magnitudes físicas en el movimiento finito, las relaciones de indeterminación, la existencia de la energía del punto cero y el principio de Pauli para los electrones y las demás partículas con espín semientero. El menosprecio de estas peculiaridades no es tolerable y puede ser causa de grandes errores.

---

[1]) El giro «por lo general» no es casual aquí. Existe una serie de fenómenos cuyo estudio clásico es imposible incluso siendo enormes los números cuánticos. Nos referimos, por ejemplo, a las propiedades de los sólidos, a la superconductibilidad o la radiación de intensificación de las oscilaciones de los electrones que se mueven en un acelerador, debida a la influencia de las fluctuaciones cuánticas.

Capítulo VII

Atomos en campos magnéticos

§ 37. Efecto Zeeman

El espectro óptico de una fuente de radiación situada en un campo magnético es más complejo que el espectro de esta misma fuente en ausencia del campo: a cada raya del espectro, tomado en ausencia del campo, corresponde en el campo magnético un multiplete compuesto de varias rayas. El desdoblamiento de las rayas del espectro en los campos magnéticos fue observado la primera vez por P. Zeeman (1896) y recibe el nombre de *fenómeno o efecto Zeeman*. Hay dos tipos de efecto Zeeman: *el normal*, en el cual cada raya se desdobla en tres componentes, y *el anómalo*, en el que cada raya se desdobla en muchas componentes. Los nombres de «normal» y «anómalo» se deben a que el desdoblamiento de las rayas en tres componentes se lograba calcular por los métodos clásicos, mientras que el efecto anómalo no es explicable por la física clásica. La física cuántica explica tanto el efecto Zeeman «anómalo» como el «normal».

El cálculo de la energía de los niveles de un átomo situado en un campo magnético requiere resolver la correspondiente ecuación de Schrödinger. El operador de energía que figura en la ecuación, en este caso, tiene varios términos:

$$\hat{E} = \hat{T} + \hat{U}_{\text{K}} + \hat{U}_{\text{SL}} + \hat{U}_{\text{SB}} + \hat{U}_{\text{LB}}. \qquad (7.1)$$

En esta fórmula el primer término $\hat{T}$ tiene en cuenta la energía cinética de los electrones y es igual a la suma de $p_i^2/2m$ de todos los electrones. El término $\hat{U}_{\text{K}}$ determina la energía potencial (coulombiana) de atracción de los electrones por el núcleo y de repulsión entre ellos. El sumando $\hat{U}_{\text{SL}}$ depende del acoplamiento espín-órbita y determina la estructura fina ordinaria de los niveles. Estos tres términos no están ligados con el campo magnético exterior. Los dos últimos términos se deben a la interacción de los momentos de espín y orbital de los electrones con el campo magnético exterior. Al escribir la fórmula (7.1) se omitieron los términos cuadráticos respecto del campo **B**, que determinan la susceptibilidad diamagnética de los átomos.

La ecuación de Schrödinger con el operador de energía (7.1) en la forma general no se consigue resolver. Por eso vamos a considerar los casos particulares más importantes.

Efecto Zeeman anómalo. Este efecto se produce en los campos magnéticos débiles en que los dos últimos términos de (7.1) son pequeños en comparación con el término $\hat{U}_{SL}$. En este caso se conserva, en lo fundamental, la figura de los niveles que surgen sin el campo exterior y sólo tiene lugar un desdoblamiento insignificante de los niveles. El campo magnético exterior es *débil* cuando el desdoblamiento adicional que se produce en su presencia es pequeño

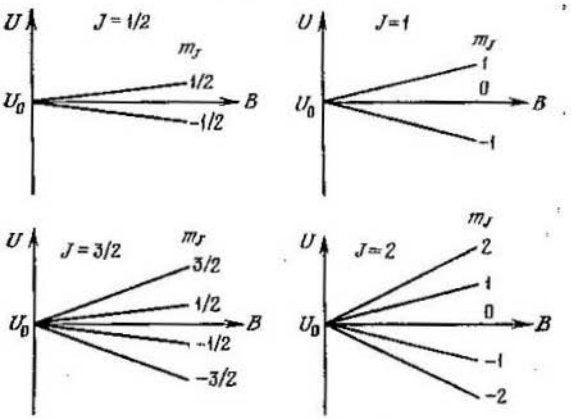


Fig. 72. Desdoblamiento de niveles con distinto número J en un campo magnético B

en comparación con la distancia entre las rayas de la estructura fina (esta distancia viene determinada precisamente por el término $\hat{U}_{SL}$).

Examinemos el desdoblamiento, por separado, de las componentes de la estructura fina en un campo exterior débil. En ausencia del campo cada nivel del átomo se caracteriza por sus números cuánticos L, S y J. Dando estos tres números queda determinado el momento magnético μ_J del átomo[1]). La interacción del momento magnético μ_J con el campo exterior origina la energía adicional, que depende de las magnitudes y de la orientación mutua de $\mathbf{B}$ y μ_J:

$$U_B = -\mu_J \mathbf{B}. \tag{7.2}$$

[1]) El momento magnético μ_J del átomo está ligado con el momento angular J del átomo por una fórmula análoga a la (5.48); el factor de Lande g que figura en esta fórmula depende de los números cuánticos L, S y J y se determina por medio de una fórmula análoga a la (5.49).

Y como $\mu_J = -g\mu_B \mathbf{J}$, de (7.2) obtenemos

$$U_B = g\mu_B \mathbf{J}\mathbf{B} = g\mu_B m_J B. \tag{7.3}$$

En la expresión (7.3) figura el número cuántico magnético m_J, que define la proyección del momento total del átomo sobre la dirección del campo magnético. Sabemos que el número cuántico magnético m_J, de acuerdo con la regla (5.47), puede tomar uno de los $2J + 1$ valores permitidos: $\pm J$, $\pm(J-1)$, $\pm(J-2)$, . . . A diferencia de la situación discutida en el § 18, en que la dirección destacada surge únicamente en el momento de la medición, ahora (en presencia del campo exterior) el espacio, antes de la medición, también posee una dirección destacada, la dirección del campo.

La fórmula (7.3) muestra que la energía del átomo con momento angular $\mathbf{J}$ en el campo magnético depende de la orientación del momento respecto de la dirección del campo. Por eso, al superponer el campo magnético, el estado de los átomos con momento cinético total $\mathbf{J}$ se desdobla en $2J + 1$ estados con distintos valores de m_J y distintas energías, definidas por la expresión

$$E = E_0 + U_B = E_0 + g\mu_B m_J B. \tag{7.4}$$

De esta forma (como ya se dijo en el § 23), la degeneración de los niveles por el número cuántico magnético desaparece en el campo magnético. En la fig. 72 se representa el desdoblamiento en el campo magnético de los niveles con $J = 1/2$, 1, $3/2$ y 2 en dependencia de la magnitud B. De acuerdo con el número de valores posibles de m_J los niveles, al superponerse el campo, se desdoblan en 2, 3, 4 y 5 subniveles; el valor de m_J para cada subnivel se indica a la derecha. Como al pasar a una componente vecina del multiplete la variación de m_J es igual a la unidad, todos los subniveles que surgen en el desdoblamiento de un nivel son equidistantes. Para la distancia entre los niveles, de (7.3), se obtiene

$$\Delta U_B = g\mu_B B. \tag{7.5}$$

La fórmula (7.5) muestra que, si B es constante, las distancias entre las componentes de un multiplete, para los niveles atómicos, depende del factor de Lande g y para distintos niveles son diferentes. Por eso en las transiciones entre los niveles de los átomos que se encuentran en campos magnéticos se produce el desdoblamiento de las rayas. El número de rayas viene determinado por la figura del desdoblamiento de los niveles inicial y final[1]) y por las reglas de selección para la radiación (§ 33).

Como ejemplo vamos a analizar el efecto Zeeman en el doblete de resonancia del sodio. En la fig. 73, a la izquierda, se ha representado el esquema de la formación del doblete de resonancia del Na en ausencia de campo (rayas *1* y *2*). A la derecha se representa el esquema de los subniveles que surgen en lugar de los niveles $3P_{3/2}$,

[1]) Los niveles de los átomos en los estados con $\mu_J = 0$ no se desdoblan.

$3P_{1/2}$ y $3S_{1/2}$ al superponerse un campo magnético débil, así como las transiciones entre estos subniveles, permitidas por la regla de seleción (6.9). Aplicando esta regla es fácil cerciorarse de que en lugar de una raya *1* ($3P_{1/2} - 3S_{1/2}$) en el campo magnético aparecen cuatro transiciones *1'*, y en vez de la raya *2* ($3P_{3/2} - 3S_{1/2}$), seis transiciones *2'*. Las distancias entre los subniveles surgidos como resultado del desdoblamiento, de acuerdo con (7.5), dependen de g;

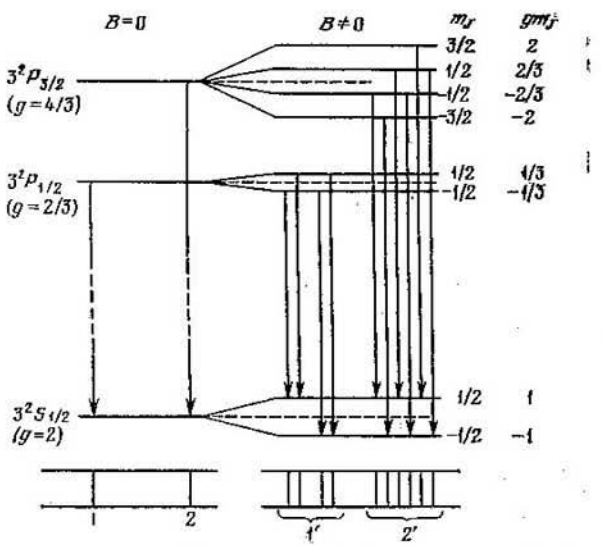


Fig. 73. Desdoblamiento de los niveles en el efecto Zeeman anómalo

y como quiera que para cada uno de los tres niveles ($3P_{3/2}$, $3P_{1/2}$ y $3S_{1/2}$) g tiene valores distintos (véase (5.49)), el desdoblamiento de estos niveles no es igual, y entre las rayas señaladas en la parte derecha de la fig. 73 no hay rayas con igual energía (longitud de onda). Por eso al estudiar el espectro del Na, de la fuente colocada en un campo magnético débil, en vez del doblete de resonancia se observa un espectro formado por 10 rayas próximas dispuestas en dos grupos.

La energía y la frecuencia de las rayas se pueden calcular con facilidad:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 = [(E_{02} + g_2\mu_B m_{J_2}B) - (E_{01} + g_1\mu_B m_{J_1}B)] = \\ = (E_{02} - E_{01}) + (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1})\,\mu_B B,$$

$$\omega = (E_{02} - E_{01})/\hbar + (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1})\,\mu_B B/\hbar.$$

Introduciendo para la frecuencia de la raya funtamental la notación $\omega_0 = (E_{02} - E_{01})/\hbar$, obtenemos

$$\omega = \omega_0 + \frac{\mu_B B}{\hbar}(g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1}). \tag{7.6}$$

La magnitud del desdoblamiento se determina por el factor $\mu_B B$ en unidades de energía o por el factor $\mu_B B/\hbar$ en unidades de frecuencia. Como $\mu_B = 0{,}927 \cdot 10^{-20}$ erg/Gs, se tiene que

$$\mu_B B = \frac{(0{,}927 \cdot 10^{-20}\ \text{erg/Gs}) \cdot B\ (\text{Gs})}{1{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{erg/eV}} = 5{,}8 \cdot 10^{-9} B\ \text{eV}.$$

Se recordará que la diferencia entre las rayas del doblete de resonancia en unidades de energía es igual a $2 \cdot 10^{-3}$ eV. Comparando estas cifras se ve que cuando $B = 10^3$ Gs, el campo es aún «débil» para la transición que se considera; con esta tensión del campo el desdoblamiento zeemaniano, en orden de magnitud, constituye en total un 10^{-2} del desdoblamiento espín-órbita. Por esa razón, para observar el efecto Zeeman en campos débiles se necesitan espectrómetros ópticos de gran poder resolutivo.

Como al superponer a la fuente un campo magnético débil en vez de cada raya del espectro, en el caso general, surge un sistema bastante complejo de muchas rayas, el efecto Zeeman en campos magnéticos débiles también recibe el nombre de efecto Zeeman anómalo. En campos magnéticos intensos, como se verá más adelante, la figura se simplifica mucho.

Efecto Zeeman normal. Se llama efecto Zeeman normal al desdoblamiento de las rayas del espectro en tres componentes. En las transiciones entre términos singletes ($S = 0$, $J = L$, $g = 1$) el efecto Zeeman se observa independientemente de la magnitud de la inducción del campo magnético. En el campo magnético cada uno de estos niveles se desdobla en $2L + 1$ subniveles, siendo todas las distancias entre los subniveles idénticas e iguales a $\mu_B B$. La fórmula (7.6) para el caso que consideramos toma la forma más simple

$$\omega = \omega_0 + \frac{\mu_B B}{\hbar}(m_{L_2} - m_{L_1}). \tag{7.7}$$

De acuerdo con la regla de selección (6.11), la fórmula (7.7) da, para dos niveles combinables, tres frecuencias: ω_0 y $\omega_0 \pm \mu_B B/\hbar$. Para la variación de la longitud de onda respecto de la longitud fundamental, obtenemos

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{\Delta\omega}{2\pi c} = \frac{\mu_B}{2\pi c\hbar} B. \tag{7.8}$$

La fig. 74 representa todas las transiciones entre los niveles desdoblados en el campo magnético con $S_1 = 0$, $J_1 = L_1 = 1$ y $S_2 = 0$, $J_2 = L_2 = 2$, permitidas por la regla de selección (6.11). Vemos que, en general, son posibles nueve transiciones; pero las energías (frecuencias) de las transiciones 2 y 8 coinciden con la energía

(frecuencia) de la transición principal 5; también coinciden las energías (frecuencias) de las transiciones 1, 3, 6 y 4, 7, 9. Por lo tanto las transiciones entre los niveles con $S = 0$ deben formar, en el campo magnético, un triplete, que es lo que se observa en el experimento.

El efecto Zeeman normal también se observa en todas las transiciones, sin limitación alguna, si la fuente de radiación se encuentra en un campo magnético *intenso*. Se consideran intensos (en la investigación del efecto Zeeman) los campos en los cuales el tercer término en (7.1) es pequeño en comparación con el cuarto o el quinto. Los razonamientos hechos en la parte anterior son inaplicables en este caso. En efecto, al estudiar los campos magnéticos débiles, partíamos de los niveles que surgen cuando existe el acoplamiento espín-órbita en ausencia del campo, y luego considerábamos el desdoblamiento de estos niveles en el campo exterior. La circunstancia de que de la magnitud del campo exterior, en tal caso, sólo dependan detalles de la disposición de los niveles, y no su misma clasificación, se debe esencialmente a la *debilidad* del campo. En un campo intenso esta forma de abordar el problema es inadmisible y la primera pregunta que hay que plantearse es cómo clasificar correctamente los niveles.

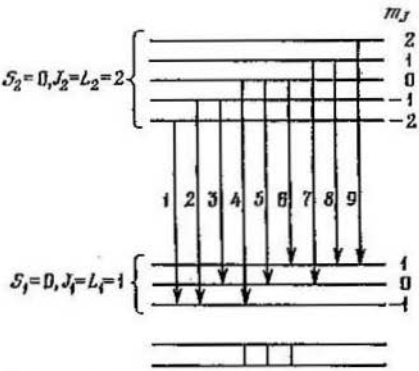


Fig. 74. Efecto Zeeman normal

Es natural que, en el caso de un campo intenso, de la ecuación (7.1) deba ser excluido el término menos importante, el $\hat{U}_{LS}$ (si fuera necesario, este término puede ser tomado en consideración después en forma de corrección, pero a nosotros no nos hará falta eso). El operador de energía (7.1), después de esto, deja de depender de la orientación mutua de los vectores **S** y **L** (es decir, del vector momento total **J**) y depende por separado de las proyecciones de **L** sobre **B** y de **S** sobre **B**.

La condición de que el campo magnético que se considera es intenso se puede formular también de otra forma equivalente: el desdoblamiento de los niveles, debido a la superposición del campo, debe ser considerablemente mayor que el desdoblamiento espín-órbita medido en ausencia del campo. La circunstancia de que en el campo intenso se pueda omitir, en primera aproximación, el término $\hat{U}_{SL}$ suele expresarse con las palabras «en un campo intenso el enlace de

los vectores L y S se rompe». El empleo de esta expresión dificulta a menudo la comprensión del problema, de lo cual queremos prevenir al lector.

De lo antedicho queda claro que la energía del átomo en los campos magnéticos intensos se expresa por medio de la fórmula

$$E = E_0 + U_B = E_0 + (g_L \mu_B m_L B + g_S \mu_B m_S B).$$

Y como, de acuerdo con (5.49) $g_L = 1$ y $g_S = 2$, resulta

$$E = E_0 + \mu_B B\,(m_L + 2m_S). \qquad (7.9)$$

Aplicando la expresión (7.9) es fácil construir el sistema de subniveles que surgen en el campo magnético intenso. En la fig. 75 se da

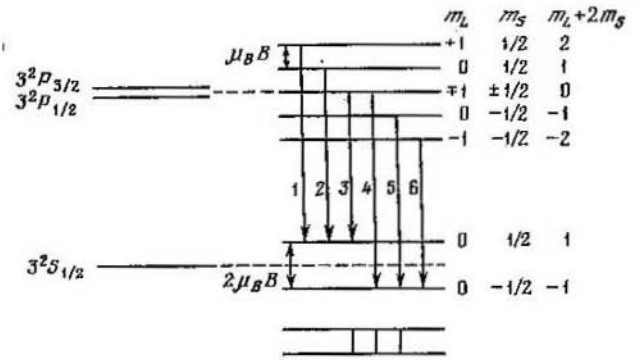


Fig. 75. Efecto Zeeman, en un campo magnético intenso, de la raya de resonancia del sodio

el desdoblamiento de los niveles $3S$ y $3P$ del Na en un campo magnético intenso. La energía de los subniveles depende ahora de la magnitud $m_L + 2m_S$. En lugar del nivel $3S_{1/2}$, como en el campo débil, surgen dos subniveles; en vez de los niveles $3P_{3/2}$ y $3P_{1/2}$ se obtienen cinco subniveles. Las distancias entre los subniveles del grupo superior, en unidades $\mu_B B$, son iguales a la unidad, y entre los subniveles del grupo inferior, a dos unidades. En la figura se han representado todas las transiciones permitidas por las reglas de selección $\Delta m_L = 0, \pm 1$ y $\Delta m_S = 0$. En total son seis. Pero las transiciones 2 y 5 son iguales por la energía y coinciden con la energía de la transición principal, es decir, con la transición en ausencia del campo. Las transiciones 1 y 4, y 3 y 6 también tienen dos a dos la misma energía.

Puede demostrarse que en un campo intenso el desdoblamiento debe ser siempre en tres componentes. En efecto, con emisión de luz, las transiciones sólo se efectúan entre niveles con valores iguales

de m_S ($\Delta m_S = m_{S2} - m_{S1} = 0$). Por eso la energía de los cuantos es

$$\hbar\omega = [E_{02} + \mu_B B\,(m_{L2} + 2m_{S2})] - (E_{01} + \mu_B B\,(m_{L1} + 2m_{S1})] = \\ = (E_{0_2} - E_{01}) + \mu_B B\,(m_{L_2} - m_{L1}). \quad (7.10)$$

Las reglas de selección permiten las variaciones de m_L que no sean mayores que la unidad; por lo tanto, en un campo intenso, además de la raya no desplazada, se observan otras dos, una de las cuales está desplazada hacia la parte del rojo y la otra, hacia la del violeta (a la misma distancia).

Conviene prestar atención también a otra particularidad característica del efecto Zeeman en campos intensos. De la fórmula (7.10) hallamos la fórmula de la distancia entre las componentes del multiplete por la frecuencia:

$$\Delta\omega = \frac{1}{\hbar}\,\mu_B B = \frac{1}{\hbar}\,\frac{e\hbar}{2mc}\,B = \frac{eB}{2mc}. \quad (7.11)$$

En la fórmula (7.11) no figura la constante de Planck ni los números cuánticos. Por esta razón, en principio, esta fórmula se puede obtener (y en efecto se obtiene) en la física clásica[1]). Esta peculiaridad de los campos intensos carece de sentido físico profundo y es casual. Así, en la fórmula (7.6) para el desplazamiento de las rayas en los campos débiles, figuran los números cuánticos (que entran en la composición de los factores de Lande).

De esta forma vemos que si aumenta el campo magnético; la figura compleja del desdoblamiento (efecto Zeeman anómalo) se convierte en un simple triplete (efecto Zeeman normal). Esta transformación fue descubierta en 1912 por F. Paschen y E. Back y lleva sus nombres.

Diremos, para terminar, que la figura más compleja de desdoblamiento de las rayas espectrales es la que resulta en los campos intermedios, cuando los tres últimos términos de la fórmula (7.1) tienen magnitud comparable. El estudio teórico de este caso es extremadamente complejo.

Polarización de las componentes zeemanianas. El esquema de los experimentos de investigación del fenómeno de Zeeman se ha representado en la fig. 76. La fuente de luz (un gas luminoso) se encuentra entre los polos de un electroimán. La composición espectral de la radiación se estudia por medio de un espectrómetro provisto del dispositivo para investigar la polarización de la luz. El aparato espectral se ha representado convencionalmente en forma de espectrómetro de prisma. La debilidad del desdoblamiento (véase lo dicho con anterioridad) obliga a utilizar aparatos de gran poder resolutivo. La observación de los espectros se suele hacer según la

[1]) La frecuencia $eB/2mc$ recibe, en la física clásica, el nombre de frecuencia de Larmor, y el triplete de rayas con las frecuencias ω_0 y $\omega_0 \pm eB/2mc$, el de triplete normal de Lorentz.

normal a la dirección del campo magnético (efecto Zeeman «transversal») o según la dirección del campo (efecto Zeeman «longitudinal»). La disposición de los aparatos para la observación «transversal» al campo se indica en la fig. 76 con la cifra *1*, y la colocación de los mismos para observar los espectros «según el campo», con la cifra *2*. En este último caso la observación se hace a través del canal practicado en uno de los polos.

La experiencia demuestra que las componentes de Zeeman, tanto si se observan a lo largo del campo como transversalmente a él,

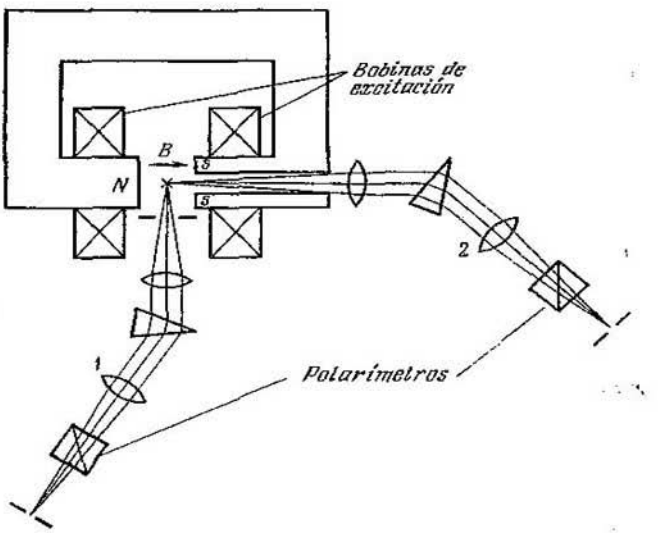


Fig. 76. Investigación de la polarización de la luz en el efecto Zeeman: *1*, investigación «transversal al campo»; *2*, investigación «a lo largo del campo»

resultan estar polarizadas. La polarización se produce en los efectos Zeeman «normal» y «anómalo». La causa de la polarización consiste en que cada componente del multiplete zeemaniano está ligada con una variación determinada de la proyección del momento angular del átomo.

Vamos a examinar este fenómeno valiéndonos del ejemplo de un triplete de Zeeman (fig. 75). Las transiciones *1* y *4*, representadas en la figura, se producen con disminución de m_L en una unidad; en las transiciones ópticas m_S no varía. De la ley de conservación del momento angular se sigue que la proyección del momento angular de un cuanto de luz sobre la dirección del campo magnético es igual en

este caso a +1. Si esta raya se observa a lo largo del campo vemos, por esa razón, los cuantos cuyos espines tienen el sentido del movimiento, es decir, la luz está polarizada circularmente.

Algo más compleja se plantea la cuestión si la observación se hace en dirección transversal al campo. En este caso el cuanto tiene proyección unitaria del momento sobre la dirección perpendicular a la dirección de su movimiento. De estos estados del cuanto no hemos hablado hasta ahora. De los razonamientos generales queda bien claro que este estado podemos figurárnoslo en forma de cierta superposición de los dos estados funtamentales, es decir, de los estados con el espín dirigido en el sentido del movimiento y en sentido cotrario a él. Pero para esclarecer esta cuestión hasta el fin hay que establecer el desfasaje entre estos estados. El aparato matemático correspondiente no se expone en este libro. El camino que vamos a seguir es otro. Desde el punto de vista clásico, la energía del cuanto con el espín dirigido a lo largo del campo magnético es una onda electromagnética en la cual el vector E gira en un plano perpendicular al campo (fig. 77). Esta onda se observa y, por consiguiente, se propaga en dirección transversal al campo. No es difícil comprender que si la observación se hace transversalmente al campo veremos que el vector E oscila en dirección perpendicular al vector campo magnético del electroimán. La componente respectiva estará, por lo tanto, polarizada linealmente.

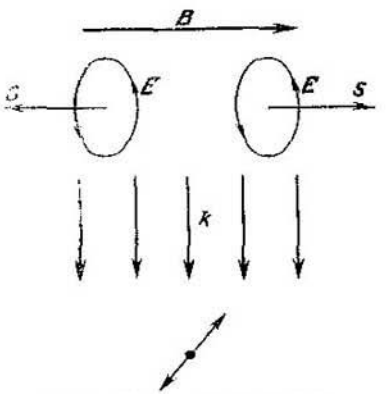


Fig. 77. Determinación de la polarización de la luz observándola transversalmente al campo

Todo lo dicho antes también se refiere directamente a una raya con $\Delta m_L = +1$ (transiciones 3 y 6 en la fig. 75). Estas rayas están también polarizadas circularmente (en sentido opuesto) cuando se observan a lo largo del campo, y linealmente cuando se mira a través de él. Volvamos ahora a la componente no desplazada (transiciones 2 y 5 en la fig. 75). En este caso $\Delta m_L = \Delta m_S = 0$. Respectivamente, el cuanto tiene proyección nula del espín sobre la dirección del campo magnético. Es fácil comprender que, cuando se observa a lo largo del campo, la componente no desplazada no se ve en absoluto. Efectivamente, esta componente debería surgir de los cuantos con proyección nula del espín sobre la dirección del movimiento. Pero esos cuantos no existen. Por eso, cuando la observación tiene

lugar a lo largo del campo sólo se ven dos de las tres componentes del triplete zeemaniano.

Consideremos ahora la polarización de la componente no desplazada cuando se mira a través del campo. Para comprender este fenómeno es preferible, en este caso, pasar a las representaciones clásicas. Se comprende con facilidad que las oscilaciones no se ven, si se observan a lo largo del campo, solamente en el caso en que el vector **E** oscile en esta dirección. Por consiguiente, la componente no desplazada del triplete zeemaniano está linealmente polarizada, y el vector **E** oscila a lo largo del campo magnético.

Los razonamientos dados son aplicables enteramente a las componentes de los multipletes del efecto Zeeman anómalo. Algunas componentes tienen en este caso una proyección m_J determinada que, desde el punto de vista de los efectos de polarización, no se distingue de m_L. Estas componentes son las que determinan la polarización de las componentes del triplete «normal».

Para finalizar, indicaremos que, desde el punto de vista de la técnica experimental ordinaria, para todos los átomos, excepto los más ligeros, los campos débiles son los normales, y los intensos son extraordinariamente intensos. Por eso las denominaciones «normal» y «anómalo» con respecto al efecto Zeeman son inadecuadas tanto desde el punto de vista experimental, como del teórico.

§ 38. Resonancia magnética

Los niveles energéticos de las partículas (electrones, átomos, núcleos atómicos y moléculas) con momentos magnéticos distintos de cero, si se les superpone un campo magnético, experimentan el desdoblamiento de Zeeman. Las transiciones electromagnéticas espontáneas entre las componentes en que se desdobla el nivel son poco probables[1]). Sin embargo estas transiciones se producen bajo la influencia de una radiación electromagnética suficientemente intensa, si los cuantos de la radiación tienen una energía (frecuencia) igual a la energía (frecuencia) de las transiciones entre las componentes del nivel, es decir, si se cumple la condición de resonancia $\hbar\omega = \Delta U_B$, o, teniendo en cuenta (7.5)

$$\hbar\omega = g\mu_B B. \tag{7.12}$$

Aquí $\hbar\omega$ es la energía de los cuantos del campo electromagnético alternativo, y $g\mu_B B$ es la distancia entre las componentes del nivel desdoblado (en unidades de energía) en un campo magnético conti-

---

[1]) Lo más fácil para cerciorarse de esto es valerse del ejemplo del átomo de hidrógeno. El desdoblamiento de su nivel básico está relacionado con la diferencia entre la magnitud de la proyección del espín y del momento magnético ligado a él sobre el vector de inducción magnética **B**. Las transiciones entre las componentes surgidas del nivel sólo son posibles, por esta razón, cuando $\Delta s \neq 0$, lo cual está prohibido por las reglas de selección.

nuo de inducción B. Si se cumple la condición (7.12), se observa la *resonancia magnética*.

En dependencia del tipo de partículas, cuyo momento magnético se investiga, la resonancia puede ser: *paramagnética electrónica* (RPE) o *magnética nuclear* (RMN). En el primer caso en la condición (7.12) figura el magnetón de Bohr, y en el segundo, el magnetón nuclear μ_N y el factor g (relación giromagnética) del núcleo.

Valoremos la longitud de onda de la radiación que satisface la condición (7.12) en estos dos casos.

Sea $B = 3 \cdot 10^3$ Gs. Entonces, para poder observar la RPE se necesita una radiación con $\lambda = 2\pi c/\omega = 2\pi c\hbar/g\mu_B B$. Suponiendo $g = 2$ y teniendo en cuenta que $\mu_B = 0{,}927 \cdot 10^{-20}$ erg/Gs, obtenemos

$$\lambda = \frac{6{,}28 \cdot (3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}) \cdot (1{,}05 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s})}{2 \cdot (0{,}927 \cdot 10^{-20} \text{ erg/Gs}) \cdot (3 \cdot 10^3 \text{ Gs})} \approx 3 \text{ cm}.$$

A esta longitud de onda corresponde la frecuencia $\nu = 10^4$ MHz. La radiación de esta frecuencia pertenece a las ondas radioeléctricas de la gama SHF.

El magnetón nuclear $\mu_N = e\hbar/2m_p c$ es aproximadamente 2000 veces menor que el electrónico, por eso la RMN, con el mismo campo magnético, se observa con frecuencias del orden de 5 MHz.

Valiéndose de la resonancia magnética se efectúan muchas investigaciones importantes: se determinan los momentos magnéticos de los átomos y de los núcleos atómicos, se estudian las peculiaridades de la estructura de las moléculas y de los cristales, la cinética de las reacciones químicas, etc.

La resonancia magnética nuclear fue observada por vez primera en experiencias con haces moleculares. El método de los haces moleculares (I. Rabi, 1938) consiste en que un haz estrecho de partículas neutras (átomos o moléculas) se hace pasar en el vacío a través de campos magnéticos y se somete a la acción de un campo de radiofrecuencia. En la fig. 78 se muestra el esquema del dispositivo para observar la resonancia magnética por este método. El haz de partículas neutras sale del foco F, se colima en el diafragma D, pasa a través de los campos magnéticos de los imanes A, B, C y es registrado por el receptor de partículas R. El imán B crea un fuerte campo uniforme $\mathbf{B}_B$. Los campos $\mathbf{B}_A$ y $\mathbf{B}_C$ son de acusada no uniformidad. Los tres campos, $\mathbf{B}_A$; $\mathbf{B}_B$ y $\mathbf{B}_C$, están dirigidos en el mismo sentido. Los gradientes de intensidad de los imanes A y B tienen sentidos opuestos, como se indica en la fig. 78. El campo $\mathbf{B}_B$ no desvía las partículas neutras, pero en los campos no uniformes $\mathbf{B}_A$ y $\mathbf{B}_C$ las partículas son desviadas en sentidos contrarios[1]); las trayectorias de las partículas dependen de la magnitud de la proyección de su momento magnético sobre la dirección del campo. Dos de estas trayectorias se han representado en la fig. 78. La inducción del cam-

[1]) Recordamos que la fuerza que actúa sobre un dipolo magnético es igual al grad (μB), donde μ es el momento magnético y B, la inducción del campo magnético. En un campo uniforme la fuerza se anula.

po $\mathbf{B}_B$ se elige de manera que la desviación en el $\mathbf{B}_A$ se compense con la desviación en el $\mathbf{B}_C$ (se ve fácilmente que la compensación se produce a la vez para todos los valores de la proyección de μ sobre **B**); en estas condiciones al receptor R llega el número máximo de partículas. En el campo del imán B los niveles experimentan el desdoblamiento zeemaniano. En el entrehierro de este imán se crea un campo electromagnético alternativo (el bucle que crea este campo se representa en la fig. 78 entre los polos del electroimán B) cuya

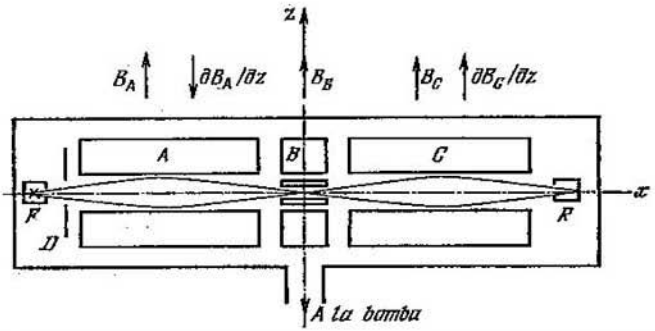


Fig. 78. Esquema del dispositivo para investigar la RMN por el método de los haces moleculares

frecuencia satisface la condición (7.12). El campo de alta frecuencia ocasiona las transiciones de las partículas de un subnivel a otro. Las desviaciones en los imanes A y C se producen en estas partículas con distintos valores de las proyecciones del momento magnético sobre la dirección del campo y no se compensan entre sí. El número de partículas que llegan al receptor disminuye.

De ordinario los experimentos se hacen de manera que la frecuencia del generador que crea el campo magnético alternativo se mantiene constante y la intensidad del campo $\mathbf{B}_B$ oscila suavemente en torno a cierto valor. Con el valor de resonancia de $\mathbf{B}_B$ se observa una brusca disminución del número de partículas que llegan al receptor. La igualdad (7.12) permite, conociendo los valores de ω y $\mathbf{B}_B$, determinar μ para las partículas que se estudian. La exactitud de este método alcanza milésimas de tanto por ciento. El campo de alta frecuencia debe estar polarizado circularmente o tener una componente circularmente polarizada. El sentido de la polarización circular debe coincidir con el del campo **B**. Lo más frecuente es el empleo de un campo polarizado linealmente (transversal a **B**), el cual, como es sabido, puede representarse en forma de superposición de dos campos polarizados circularmente.

El método de los haces moleculares sólo es aplicable a partículas neutras, lo que estrecha el área de su utilización. En efecto, en el

sistema de coordenadas solidario de la partícula (el único en el cual tiene sentido el concepto de momento magnético dipolar), el campo magnético del dispositivo, que se mueve en él, adquiere la componente eléctrica $\mathbf{E} = [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]/c$, que ocasiona un fuerte desplazamiento si la carga eléctrica de la partícula no es nula.

En la actualidad del método de los haces moleculares se utiliza muy poco. Tienen más importancia los métodos de observación de la resonancia magnética en los sólidos y en los líquidos que contienen átomos o iones con momento magnético (nuclear o electrónico) distinto de cero. La energía de los átomos con $\mu \neq 0$ en un campo magnético exterior depende de la orientación de sus momentos. Al cabo de cierto tiempo de haberse superpuesto el campo, se establece el equilibrio térmico; de acuerdo con la fórmula de Boltzmann, la cantidad de átomos «orientados en el sentido del campo» (es decir, con energía mínima) es mayor que la cantidad de átomos «orientados en sentido contrario» (con energía máxima). Por eso el momento magnético resultante de todos los átomos de la muestra colocada en el campo magnético, es distinto de cero, es decir, la muestra se imana. A esto se debe el nombre de «resonancia paramagnética» (nuclear o electrónica) que se da a este fenómeno.

El hecho de que los subniveles inferiores estén más poblados hace que el número de átomos, capaces de absorber la energía del campo de radiofrecuencias, sea mayor que el de átomos que pueden cederla. Por esta razón, al observar la resonancia paramagnética se pone de manifiesto *la absorción* de la energía del campo electromagnético de radiofrecuencias. La absorción de energía electromagnética hace que se igualen las cantidades de átomos en las posiciones con distintas proyecciones del momento magnético y los procesos de relajación tienden a hacer volver al sistema a la distribución de Boltzmann. Por eso la magnitud del efecto que se observa en las condiciones estándar depende de la velocidad con que se establece el equilibrio térmico en la muestra, es decir, del tiempo de relajación de los momentos magnéticos. Cuando los tiempos de relajación son grandes, la señal de resonancia paramagnética disminuye a medida que se equilibran las concentraciones en las posiciones con espín orientado en distintos sentidos y, al final, desaparece por completo. Este fenómeno recibe el nombre de *saturación*.

La resonancia paramagnética electrónica fue descubierta por el científico soviético E. K. Zavoiski en 1944. Éste hizo sus experimentos con radioondas de longitud igual a varios decímetros (en campos magnéticos pequeños). En virtud del desarrollo de la técnica de ondas centimétricas, últimamente, para observar la RPE se han empezado a utilizar espectrómetros que funcionan con longitud de onda de 3 cm. El esquema del más simple de estos aparatos se muestra en la fig. 79. La muestra que se estudia *1* se coloca dentro de un resonador de cavidad *2*. La fuente de radiación de SHF monocromática es el klistrón *3* (*4* es el bloque de alimentación del klistrón, y *5*, un ondámetro). Del klistrón, por el guía de ondas 6, la radia-

ción llega al resonador *2*, pasa a través de él y es captada por el detector *7*.

El campo magnético, por medio de las bobinas moduladoras especiales *8*, se hace que oscile en torno al valor B_0, correspondiente a la condición de resonancia (7.12). En el instante en que este campo pasa por el valor B_0, la absorción de potencia de SHF por la substancia aumenta y la transparencia del resonador disminuye. Respectivamente disminuye la señal que, desde el detector, pasando

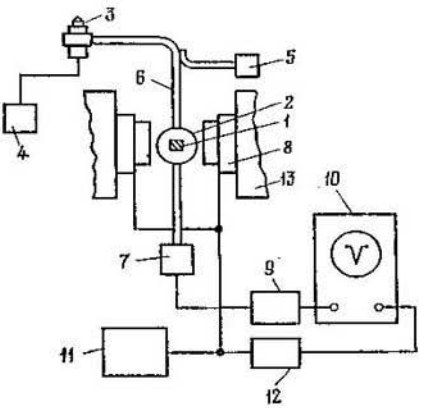


Fig. 79. Esquema sinóptico del aparato para observar la RPE

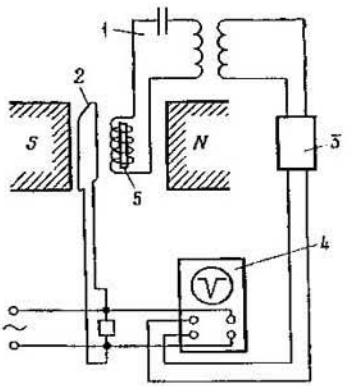


Fig. 80. Investigación de la RMN por el método de absorción

por el amplificador 9, llega a la placa vertical del oscilógrafo *10*. La exploración horizontal del oscilógrafo coincide en fase con la modulación del campo magnético (*11* es el generador de modulación del campo magnético; *12*, el inversor de fase; *13*, el devanado principal del electroimán). En la pantalla aparece la raya de absorción característica.

Con ayuda de la RPE se ha obtenido mucha información importante sobre la cinética de las reacciones químicas, en especial de aquellas en que se forman radicales libres, que a menudo desempeñan el papel de eslabones intermedios de la reacción. Los radicales libres, de un modo parecido a los átomos monovalentes, tienen un electrón con el espín no compensado; para ellos $J = 1/2$ y $\mu = \mu_B$. El cambio de la concentración de radicales en el proceso de las reacciones químicas se pone de manifiesto con facilidad si su cantidad no es demasiado pequeña.

En 1945 se investigó por primera vez la RMN por un método análogo al de Zavoiski. Los aparatos para observar la RMN se diferen-

cian de los que se emplean para estudiar la RPE a causa de la gran diferencia de las longitudes de las ondas del campo electromagnético. Sin embargo, las ideas que sirven de base a ambos métodos son muy parecidas.

En la fig. 80 se da el esquema de un dispositivo para observar la RMN, que funciona por el método de la absorción (*1* es el circuito del generador; *2*, una bobina adicional; *3*, un amplificador; *4*, un oscilógrafo; y *5*, la muestra). La substancia que se investiga se coloca dentro de una bobina que forma parte del circuito oscilante del generador de radiofrecuencia. Toda la instalación se encuentra dentro de un fuerte campo magnético uniforme que provoca el desdoblamiento de Zeeman de los niveles de energía de los núcleos en la muestra. La bobina del circuito se sitúa de manera que el campo alternativo que crea el generador sea perpendicular al campo magnético continuo. Si la frecuencia del generador satisface la condición (7.12), se produce una absorción de energía apreciable y disminuye el factor de calidad del circuito oscilante. Al mismo tiempo se observa una disminución de la amplitud o incluso una interrupción de la generación. Lo más corriente es que durante el experimento no se cambie la frecuencia del generador, sino que se module ligeramente la intensidad del campo magnético. Lo mismo que cuando se observa la RPE, la señal, proporcional al campo magnético adicional, se hace llegar a la entrada horizontal del oscilógrafo, y la amplitud de generación se observa sobre el eje vertical. En la envolvente de tensión de alta frecuencia se observa entonces una caída característica.

El método de absorción, desde el punto de vista experimental, es mucho más simple que el de los haces moleculares y su exactitud no es menor. Por este procedimiento se pueden estudiar snbstancias en estado sólido y líquido, mientras que por el método de los haces sólo se pueden investigar moléculas y átomos aislados. El método de absorción da la posibilidad de hacer investigaciones con muestras que sólo contengan 10^{11} átomos.

Por medio del método de la resonancia magnética se investigó el momento magnético de los protones. Resultó ser igual a 2,79 μ_N. La gran magnitud del momento magnético del protón (a primera vista el protón, como toda partícula cargada con espín 1/2, debería tener, en «magnetones propios», un momento magnético igual a la unidad) se debe a que, a diferencia del electrón, el protón no es una partícula simple.

Según los criterios modernos, los protones, los neutrones y todas las demás partículas sobre las cuales actúan las fuerzas nucleares (cuya denominación común es la de *hadrones*), están formados por subpartículas llamadas *quarks* o *cuarques*. En la composición del protón y del neutrón entran cuarques de dos clases, cuyas cargas eléctricas son $-(1/3)\,e$ y $+(2/3)\,e$. En la composición del protón participa un cuarque de la primera clase y dos de la segunda (por eso la carga eléctrica del protón es igual a $+1e$). En la composición del

neutrón figuran dos cuarques de la primera clase y uno de la segunda (la carga eléctrica del neutrón es, por esta razón, nula). Nuestros razonamientos relativos a partículas compuestas como el protón y el neutrón son aplicables sólo cualitativamente. El momento magnético del protón ya lo hemos dado. El neutrón también tiene momento magnético. Es igual a $-1{,}91\ \mu_N$. El hecho de que una partícula eléctricamente neutra, como el neutrón, tenga momento magnético es completamente natural. Las cargas de los cuarques que entran en su composición se compensan, pero los momentos magnéticos, no.

Como ya hemos dicho, los aparatos para observar la RMN funcionan en una gama de frecuencias bien asimilada y son muy simples. Eso da la posibilidad de utilizar la resonancia nuclear para medir y estabilizar campos magnéticos, con la particularidad de que con aparatos relativamente sencillos se consigue alcanzar un error de sólo 10^{-5}.

Mencionaremos otra aplicación importante del método de la RMN. Durante los últimos años este método se utiliza cada vez más en la introscopia médica, de un modo semejante a los rayos X y a los nuclidos radiactivos, de los cuales se distingue por ser absolutamente inofensivo. En la diagnosis por RMN se utiliza la señal de resonancia de los protones, cuya concentración en los tejidos blandos es especialmente grande. En presencia de tumores u otras alteraciones de la estructura de los tejidos, la concentración de hidrógeno cambia y la señal de resonancia se amplía o se debilita. El método de la resonancia magnética nuclear es un complemento importante de la diagnosis por rayos X, con la cual los tejidos blandos se ven mal y que se adapta mejor al examen del esqueleto. (Para la diagnosis por rayos X de los vasos sanguíneos y de los tejidos blandos hay que introducir en la sangre o en las cavidades internas del organismo substancias contrastantes.)

Variedades de la resonancia magnética electrónica son las resonancias *ferromagnética* y *antiferromagnética*, debidas al cambio de orientación de los momentos electrónicos en las substancias ferromagnéticas y antiferromagnéticas, y también la resonancia *diamagnética* en los portadores libres de los semiconductores y la resonancia *ciclotrónica* en los electrones libres de los metales.

Capítulo VIII

Fundamentos de la estadística cuántica

Por el curso de física molecular ya conoce el lector las fórmulas fundamentales de la estadística clásica. En la teoría cinética de los gases la distribución de las partículas se describe por la fórmulas

$$dN_M = A \exp\left(-E_c/\varkappa T\right) dp_x dp_y dp_z, \quad \text{(distribución de Maxwell)} \tag{8.1}$$

$$dN_B = A' \exp\left(-E_{pot}/\varkappa T\right) dx dy dz, \quad \text{(distribución de Boltzmann)}$$

en las que E_c es la energía cinética; E_{pot}, la energía potencial; T, la temperatura del gas; $\varkappa$, la constante de Boltzmann; A y A', las constantes de normalización, dependientes del número de partículas. Estas dos distribuciones[1]) tienen el factor común idéntico $\exp\left(-E/\varkappa T\right)$, que llamaremos *factor de Boltzmann*.

La teoría cuántica demuestra que la fórmula (8.1) necesita ser precisada. Al deducir la fórmula de Maxwell se busca la distribución más probable de las partículas, es decir, la distribución que se puede conseguir por mayor número de procedimientos. Esta distribución se halla por medio de los métodos ordinarios de combinatoria. Cuando se calcula el número de combinaciones se supone que las partículas de una misma clase se pueden distinguir unas de otras. Esto significa, por ejemplo, que una distribución en la cual la primera partícula se encuentra en el estado A y la segunda, en el estado B, y otra distribución en la cual en el estado A se encuentra la segunda partícula y en el estado B, la primera, son dos distribuciones distintas. Pero ahora sabemos que no es así: las partículas de una misma clase en nada difieren entre sí, y establecer cuál de ellas es la primera y cuál la segunda es imposible. Por lo tanto, las dos distribuciones antedichas deben ser consideradas como un estado y no como dos. De esta forma la física cuántica y la física clásica conducen a diferentes fórmulas para calcular el número de estados

[1]) En la estadística clásica se utiliza también la distribución de Maxwell por velocidades, pero nosotros no vamos a necesitar esa distribución.

posibles (a distintas reglas combinatorias) y, respectivamente, a diferentes fórmulas para el cálculo de probabilidades o, como suele decirse, a distintas estadísticas.

Las reglas de combinatoria cuántica son distintas para las partículas con valores enteros (0, 1, 2, etc.) del espín y para las partículas con valores semienteros (1/2, 3/2, etc.) de éste. Las partículas con espín semientero cumplen el principio de Pauli: en un mismo estado cuántico no puede haber dos partículas de la misma clase. La combinatoria que tiene en cuenta la indistinguibilidad de las partículas y el principio de Pauli lleva a la sustitución de la estadística clásica por *la estadística de Fermi—Dirac* (o, simplemente, estadística de Fermi) y la distribución de Maxwell, por la *distribución de Fermi—Dirac*. Las partículas que cumplen la estadística de Fermi—Dirac se llaman *fermiones*. La estadística de Fermi describe el comportamiento de los electrones en los sólidos y de los nucleones en los núcleos atómicos y nos hace falta para poder estudiar muchas propiedades de los sólidos y comprender peculiaridades importantísimas de los núcleos.

Las partículas con espín entero (por ejemplo, los fotones) no cumplen el principio de Pauli; en un mismo estado cuántico puede hallarse cualquier cantidad de ellas. En este caso la combinatoria cuántica conduce a *la estadística* y *a la distribución de Bose—Einstein*. Las partículas que cumplen la estadística de Bose—Einstein (o, simplemente, la estadística de Bose) se llaman *bosones*. La estadística de Bose nos hará falta para deducir la fórmula de Planck que describe el espectro de la radiación térmica en equilibrio y también para calcular la capacidad calorífica de los sólidos.

§ 39. Número de estados cuánticos. Peso estadístico

Como ya se ha dicho, el postulado fundamental de la física estadística afirma que la distribución en equilibrio es la distribución más probable, es decir, la distribución que puede obtenerse por un número mayor de procedimientos. (Al hacer el cálculo vamos a suponer que las partículas no interaccionan entre sí y que todas las distribuciones que conducen a una energía total dada de las partículas son equiprobables.) Para hallar la distribución hay que saber, en primer lugar, el número de estados entre los cuales pueden distribuirse las partículas que se estudian. Calcularemos este número para la radiación electromagnética, es decir, para los fotones. Las fórmulas que se obtengan no será difícil generalizarlas después para otras partículas cualesquiera.

Confinemos la radiación en una caja especular. Los fotones confinados en la caja no pueden escaparse al infinito. Por lo tanto, sus niveles de energía se cuantizan. Hallemos las fórmulas correspondientes. Para ello supongamos que la caja tiene forma de paralelepípedo, como se ve en la fig. 81. A las longitudes de sus aristas las llamaremos A, B y C.

Las funciones psi de los fotones son ondas luminosas[1]). Los estados estacionarios correspondientes a determinados nivelas de energía del fotón se describen por ondas estacionarias. Las ondas estacionarias en la caja rectangular se pueden representar en forma de descomposición en ondas dependientes de cada una de las coordenadas:

$$\psi(x,\ y,\ z) = \sum_{n,\ m,\ l} A_{n,\ m,\ l} \operatorname{sen}(k_{xn}x) \operatorname{sen}(k_{ym}y) \operatorname{sen}(k_{zl}z). \quad (8.2)$$

En (8.2) se ha omitido la dependencia del tiempo. (Esa dependencia figura en la función de onda en forma de los factores ordinarios $\exp(-i\omega_i t)$ y ahora no va a interesarnos.) La frecuencia de la luz está ligada con el número de onda por medio de la conocida relació

$$\omega = kc = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \quad (8.3)$$

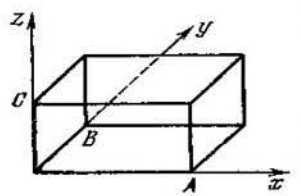


Fig. 81. Caja especular en que está «confinada» la radiación

Tomemos como vector luz el vector eléctrico E_{el} de la onda. En las caras de la caja especular el vector E_{el} debe anularse. La elección del seno (y no del coseno) como función trigonométrica en la descomposición (8.2) asegura la anulación de E_{el} en las caras $x = 0$, $y = 0$ y $z = 0$. Para que E_{el} se anule en las demás caras del paralelepípedo deben cumplirse las condiciones $k_x A = n\pi$, $k_y B = m\pi$, $k_z C = l\pi$, o bien,

$$k_x = n\pi/A,\ k_y = m\pi/B,\ k_z = l\pi/C,$$

en las que n, m, l son números enteros positivos arbitrarios[2]). Estas fórmulas determinan la cuantización de la energía de los fotones por cuanto

$$E = c\,|\mathbf{p}| = c\hbar\,|\mathbf{k}| = c\hbar\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \quad (8.4)$$

Calculemos ahora el número de niveles cuánticos fotónicos que hay en la región en que la energía de los fotones es menor que un cierto valor E_0. Para eso hay que calcular el número de conjuntos k_x, k_y, k_z permitidos en la región $k < k_0 = E_0/c\hbar$. Como puede verse en la fig. 82, este número es igual al de puntos permitidos que caben en el octante positivo de la esfera, descrita con un radio $r = k_0$, en el espacio sobre cuyos ejes se han tomado k_x, k_y y k_z. En este espacio los estados permitidos se sitúan, en forma de puntos, en los vértices de una «red cristalina» cuyos pasos sobre los tres ejes son π/A, π/B y π/C. El corte de este espacio por un plano $k_z = \text{const}$ se da

[1]) Como ya se advirtió, la onda luminosa y la función ψ de los fotones se diferencian en realidad por el coeficiente de proporcionalidad, lo que, para los razonamientos que siguen carece de importancia.

[2]) Si n, m, l son números enteros negativos no surgen nuevas soluciones, por eso no es necesario examinarlos.

en la fig. 83. En esta «red» cada estado permitido (cada punto en la fig. 83) pertenece a ocho celdillas (cuatro de ellas se encuentran debajo del plano secante y otras cuatro, encima de él), y cada celdilla es un paralelepípedo y contiene ocho estados permitidos, que corresponden a los vértices de la celdilla. El volumen correspondiente a cada nudo es igual, por lo tanto, al volumen de una celdilla, es decir, $(\pi/A)\,(\pi/B)\,(\pi/C) = \pi^3/V$, siendo V el volumen de la caja especular. Para hallar el número de estados permitidos que hay en el octante de la esfera hay que dividir el volumen de este octante por el volumen que corresponde a cada estado permitido. El número

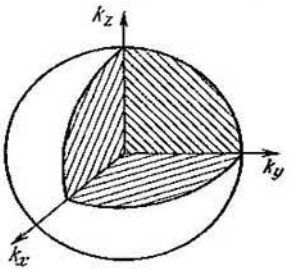


Fig. 82. Esquema para el cálculo del número de estados. Esfera en el espacio de números de onda

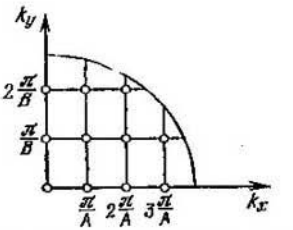


Fig. 83. Gráfica para el cálculo del número de estados. «Puntos permitidos» en el plano de números de onda

total de estados fotónicos será en realidad dos veces mayor que el indicado, ya que en cada estado permitido son posibles dos polarizaciones independientes. Por eso, tenemos que

$$N(E_0) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi k_0^3 : \frac{\pi^3}{V} = \frac{1}{3\pi^2} k_0^3 V. \qquad (8.5)$$

En esta fórmula $N(E_0)$ determina el número de distintos estados fotónicos posibles con energía menor que E_0.

Transformaremos la fórmula (8.5) a una forma más fácil de recordar. Para eso pasamos del número de onda al impulso p, valiéndonos de la relación $p = k\hbar$. Consideramos también un *espacio físico* hexadimensional Γ, sobre tres de cuyos ejes se toman las coordenadas espaciales, y sobre los otros tres, las componentes del impulso del fotón. El volumen hexadimensional total es igual al producto del volumen en el espacio de coordenadas por el volumen $(4/3)\,\pi p_0^3$ en el espacio de impulsos (cuando $p < p_0$)

$$\Gamma = (4/3)\,\pi p_0^3 V. \qquad (8.6)$$

Sustituyendo (8.6) en (8.5) y pasando de k_0 a p_0, hallamos

$$N = 2\,\frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^3}. \qquad (8.7)$$

La fórmula (8.7) es un caso particular de la más general

$$N = (2J+1)\frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^3}, \tag{8.8}$$

que da la posibilidad de calcular el número de estados permitidos de cualesquiera partículas. El factor $2J + 1$ (J es el momento cinético) determina el número de estados no ligados con el desplazamiento de las partículas en el espacio (número posible de proyecciones del espín). En el fotón este número se determina por el de posibles direcciones de polarización y es igual a 2.

Volvamos al factor $\Gamma/(2\pi\hbar)^3$. Este factor muestra que el número de estados, dependientes de la translación en el espacio, es proporcional al volumen fásico Γ. Por la estructura de este factor se ve claramente que el denominador $(2\pi\hbar)^3$ es igual a la magnitud del volumen fásico correspondiente a un estado. Este resultado tiene una importancia fundamental. En los problemas planos en vez de $(2\pi\hbar)^3$ debe escribirse $(2\pi\hbar)^2$ y en los unidimensionales, simplemente $2\pi\hbar$. De esta forma, *a cada coordenada le corresponde un volumen fásico igual a $2\pi\hbar$ por estado.*

La magnitud del volumen fásico correspondiente a cada coordenada, $2\pi\hbar$, desde el punto de vista del principio de indeterminación, es completamente natural. El producto de las indeterminaciones de la coordenada y del impulso es $\Delta x \Delta p \approx 2\pi\hbar$. Esta magnitud determina el «sitio» que ocupa en el volumen fásico cada estado cuántico.

Ahora calculemos $g(E)$, es decir, el número de niveles que corresponden al intervalo unitario de energía. Por definición, tenemos que

$$g(E)\,\Delta E = N(E+\Delta E) - N(E) = \frac{dN(E)}{dE}\,\Delta E.$$

La magnitud $dN(E)/dE$, para los fotones, se puede hallar con facilidad partiendo de (8.5). Pero como ya dijimos, esta fórmula es difícil de recordar y no es suficientemente general. Demostraremos cómo se deduce $g(E)$ de la fórmula general (8.8):

$$g(E)\,dE = \frac{dN}{dE}\,dE = \frac{dp}{dE}\,\frac{dN}{dp}\,dE = (2J+1)\,\frac{dp}{dE}\,\frac{d}{dp}\left(\frac{4}{3}\,\frac{\pi p^3 V}{(2\pi\hbar)^3}\right)dE,$$

o bien

$$g(E)\,dE = (2J+1)\,\frac{4\pi p^2 V}{(2\pi\hbar)^3}\,\frac{dp}{dE}\,dE. \tag{8.9}$$

Esta fórmula tiene un sentido físico simple. El factor $4\pi p^2 dp$ es igual al volumen de una capa esférica en el espacio de impulsos. Multiplicando este volumen por V se obtiene la magnitud del volumen de fase $d\Gamma$ correspondiente al intervalo dp. Finalmente, la multiplicación por $(2J+1)/(2\pi\hbar)^3$ da el número de niveles buscado. La fórmula (8.9) es general. Para los fotones, en lugar de $2J + 1$,

debe ponerse 2[1]) y tomar en consideración que $E = pc$, de manera que

$$g(E)\,dE = \frac{VE^2}{\pi^2 c^3 \hbar^3}\,dE \text{ (fotones).} \tag{8.10}$$

Para las partículas cuya masa es distinta de cero, si las velocidades no son demasiado grandes, $p = \sqrt{2mE}$. Sustituyendo esta expresión en (8.9), hallamos

$$g(E)\,dE = (2J+1)\,\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3}\,V\sqrt{E}\,dE \tag{8.11}$$

(partículas no relativistas con masa m).

La magnitud $g(E)$ determinada por las fórmulas (8.9), (8.10) o (8.11) es igual al número de niveles que corresponden a un intervalo de energía unitario. Esta magnitud recibe el nombre de *peso estadístico* y desempeña un enorme papel en la física. *El peso estadístico es siempre proporcional al volumen ocupado por las partículas. El peso estadístico aumenta con la energía y para energías pequeñas tiende a cero. Cuando las energías son pequeñas, los niveles (estados cuánticos) se encuentran lejos unos de otros, cuando son grandes, se aproximan entre sí, y en el límite clásico se disponen de forma continua.* Este comportamiento del peso estadístico se debe al carácter tridimensional del problema: con factor $4\pi p^2 dp$ en (8.9).

§ 40. Ocupación de los niveles. Distribución de Bose—Einstein y de Fermi—Dirac

Calculemos ahora el número de formas posibles de distribuir las partículas por los niveles cuánticos. Como sabemos, este cálculo tiene por objeto hallar la distribución más probable de las partículas. Esta distribución deberá manifestarse en la práctica. El intervalo de energía se divide en una serie de regiones que se suceden entre sí a igual distancia (paso) ΔE unas de otras. Tomamos un paso pequeño para que dentro de cada región sea posible considerar que la distribución de las partículas por niveles es uniforme. Al mismo tiempo suponemos que la anchura ΔE es bastante grande en comparación con la distancia entre los niveles. En estas condiciones en cada región habrá muchos niveles y podrá aplicarse el método estadístico de cálculo a cada una de las regiones por separado. Se comprende fácilmente que si la caja es suficientemente grande (véanse (8.9 y (8.10)) la densidad de niveles resulta ser enorme y estas condiciones no se contradicen.

Al calcular el número de formas posibles de realizar toda distribución dada, tiene mucha importancia no olvidarse de que las partículas no se pueden distinguir unas de otras. De esto ya hemos

[1]) A causa del carácter «transversal» de la onda luminosa, la proyección del espín del fotón puede tomar dos valores, y no tres.

hablado. El estado en el cual la primera partícula se encuentra en el nivel 1 y la segunda, en el nivel 2, es indistinguible del estado en el cual en el nivel 1 está la segunda partícula y en el nivel 2, la primera. Al hacer el cálculo del número de formas de distribuir las partículas por los niveles deben considerarse estas dos distribuciones como una sola, y no como dos.

Los cálculos que siguen se hacen para los fotones, es decir, para las partículas con espín entero, a las cuales no se extiende el principio de Pauli. La fórmula para los fermiones se dará sin deducirla.

Tomamos para hacer los cálculos uno de los intervalos de energía antes elegidos, y le adjudicamos el subíndice k. Suponemos que en este intervalo hay g_k estados fotónicos posibles y n_k cuantos. El número de formas posibles de distribuir n_k cuantos, indistinguibles entre sí, en g_k estados posibles, se puede calcular por los métodos combinatorios ordinarios. Este número es igual a

$$\frac{(g_k+n_k-1)!}{(g_k-1)!\,n_k!}$$

Para deducir esta fórmula se emplea el siguiente procedimiento. El nivel y_1 se separa de los demás. Todos los demás niveles y cuantos se consideran objetos iguales, sin distinguir, al principio, dónde hay un cuanto (k) y dónde un nivel (y). El número total de objetos será igual a $n_k + g_k - 1$. Se alinean todos los objetos, en orden arbitrario, a la derecha del nivel y_1. Supongamos que al hacer esto se obtiene, por ejemplo, la combinación

$$y_1,\ k_8,\ k_9,\ k_{27},\ y_2,\ y_{14},\ k_{11},\ k_{28},\ y_{16},\ \ldots$$

A esta combinación se le da el sentido que sigue. Todos los cuantos se colocan en el primer nivel que se encuentra a la izquierda de ellos. En nuestro caso los cuantos octavo, noveno y vigesimoséptimo van a parar al primer nivel, el sexto nivel quedará vacío. Los cuantos undécimo y vigesimooctavo van a parar al nivel decimocuarto, y así sucesivamente. Ahora queda claro por qué el primer nivel fue excluido al principio y puesto después en cabeza de la sucesión. De no haber procedido así, el primero podría haber sido no un nivel, sino un cuanto, el cual, en este caso, quedaría sin sitio.

Se calcula el número de permutaciones posibles de $(g_k + n_k - 1)$ objetos. Como se sabe ese número es igual a $(g_k + n_k - 1)!$. Ahora se tiene en cuenta que cada estado se ha contado muchas veces. Por este procedimiento de cálculo las distrubuciones $y_1k_2y_2k_1$ e $y_2k_1y_1k_2$, por ejemplo, se consideran distintas, aunque son idénticas incluso desde el punto de vista de la física clásica: en ambos casos en el nivel y_1 se encuentra el segundo cuanto, y en el nivel y_2, el primero. Permutando entre sí los niveles (sin cambiar su ocupación por los fotones), nos damos cuenta de que cada estado se contó $(g_k - 1)!$ veces. También hay que tomar en consideración la indistinguibilidad de los cuantos. El número de procedimientos por los cuales pueden cambiar de lugar los cuantos es igual a $n_k!$

Así, pues, el número de procedimientos por los que se pueden distribuir n_k cuantos por g_k niveles, es igual a

$$\frac{(g_k+n_k-1)!}{(g_k-1)!\,n_k!}\,.$$

Ahora se calcula el número de procedimientos por el cual se puede realizar la distribución en que en la primera región de energía hay n_1 fotones, en la segunda, n_2 fotones y así sucesivamente. La distribución de los fotones dentro de las regiones de energía no de-

pende una de otra. Por eso el número total de procedimientos P es

$$P = \prod_k \frac{(g_k + n_k - 1)!}{(g_k - 1)!\, n_k!}. \tag{8.12}$$

Como ya se dijo, la distribución «verdadera» es aquella que puede lograrse por mayor número de procedimientos, es decir, la distribución para la cual P tiene un máximo. Al buscar el máximo debe recordarse que la energía total de la radiación viene determinada por la temperatura de las paredes y debe considerarse dada. Al mismo tiempo, el número de fotones es libre, ya que son absorbidos y emitidos continuamente por las paredes[1]). Llamando E_k a la energía media de los fotones en la k-ésima región de energía, hallamos que el máximo de la expresión (8.12) se debe buscar con la condición de que la energía total ε de la radiación se da:

$$\varepsilon = \sum_k E_k n_k = \text{const}. \tag{8.13}$$

El problema se reduce, pues, a calcular el máximo de la función (8.12) con la condición (8.13). Este cálculo demuestra que el máximo se consigue cuando

$$n_k = g_k \frac{1}{\exp(E_k/\theta) - 1}, \tag{8.14}$$

donde θ es un número cuyo sentido tenemos aún que establecer.

Vamos a deducir la fórmula (8.14). Hallar el máximo de un producto es difícil. Es mucho más fácil calcular el máximo de la función $S = \ln P$, que es la suma, y no el producto, de los términos pertenecientes a los distintos niveles.

Aplicando la fórmula de Stirling

$$\ln n! \approx n \ln n - n,$$

que es justa cuando n es grande, y despreciando en (8.12) la unidad en comparación con los grandes números g_k y n_k, hallamos

$$S = \ln P = \sum_k [\ln (g_k + n_k)! - \ln g_k! - \ln n_k!] =$$

$$= \sum_k [(g_k + n_k) \ln (g_k + n_k) - g_k \ln g_k - n_k \ln n_k].$$

El problema se reduce a hallar el máximo de esta expresión con la condición

$$F = \varepsilon - \sum_k E_k n_k = 0.$$

Aplicando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange para hallar el máximo condicionado de una función de muchas variables, hallamos que

$$dS + (1/\theta)\, d\, F = 0,$$

---

[1]) Las paredes especulares perfectas (ideales) ni absorben ni emiten fotones. Sin embargo, en cuanto se «empañan» aunque sólo sea un poco, empieza a tener lugar esa interacción y se establece el equilibrio térmico entre las paredes y la radiación. Si el «empañamiento» de las paredes es pequeño, no influye en el cálculo de estados fotónicos.

donde θ es cierto multiplicador (la notación $1/\theta$ se ha introducido aquí en lugar de la λ ordinaria de Lagrange).

La variación de dS se debe calcular siendo variables las n_k y constantes las g_k, puesto que el número de niveles se da, mientras que su ocupación puede cambiar. En este caso nuestra ecuación toma la forma

$$\sum_k \left[dn_k \ln (g_k + n_k) + \frac{g_k + n_k}{g_k + n_k}\, dn_k - dn_k \ln n_k - \frac{n_k}{n_k}\, dn_k - \frac{1}{\theta} E_k\, dn_k \right] = 0,$$

o bien

$$\sum_k dn_k \left(\ln \frac{g_k + n_k}{n_k} - \frac{E_k}{\theta} \right) = 0.$$

Como quiera que esta igualdad debe cumplirse para cualesquiera dn_k, tenemos

$$\ln \frac{g_k + n_k}{n_k} = \frac{E_k}{\theta}.$$

De esta fórmula se sigue la (8.14).

Vamos a ver el sentido que tiene la constante θ. Examinemos la distribución de los cuantos por los niveles altos. Para las E_k grandes los niveles están poco ocupados y al hacer el cálculo del número de distribuciones posibles no tiene importancia el hecho de que los cuantos sean distinguibles o indistinguibles. Por lo tanto es de esperar que las fórmulas halladas pasen a ser clásicas.

Para las E_k grandes el término exponencial en el denominador de (8.14) se hace grande y la unidad se puede despreciar al compararla con él. La relación n_k/g_k es igual a la probabilidad de que sean ocupados los niveles con energía E_k. Vemos que la probabilidad de que sean ocupados cuando las E_k son grandes es igual a $\exp(-E_k/\theta)$. Comparando esta expresión con la fórmula de Maxwell (8.1), hallamos que

$$\theta = \varkappa T,$$

donde $\varkappa$ es la constante de Boltzmann. Sustituyendo $\theta = \varkappa T$ en (8.14), tenemos en definitiva

$$n_k = g_k \frac{1}{\exp(E_k/\varkappa T) - 1}. \tag{8.15}$$

Analicemos la estructura de la fórmula hallada. El primer factor del segundo miembro es igual al número de niveles que hay en el intervalo que se considera. Por consiguiente, el segundo factor indica cuántos fotones hay —en promedio— en cada nivel. Este número es

$$n_{\text{fot}} = \frac{1}{\exp(E/\varkappa T) - 1}. \tag{8.16}$$

La fórmula (8.16) para la radiación electromagnética sustituye a la fórmula de Maxwell.

Vamos a dar la fórmula para otros bosones. Si la masa de las partículas es distinta de cero, además de la condición (8.13), que

da la energía de las partículas, surge otra condición, la invariabilidad del número de éstas. La solución del problema de la búsqueda del extremo conduce en este caso a la fórmula

$$n_{\text{Bose}} = \frac{1}{\exp\left[(E-\mu)/\varkappa T\right]-1}. \tag{8.17}$$

Las fórmulas (8.16) y (8.17) determinan *la distribución de Bose—Einstein*. El parámetro μ se llama *potencial químico*. Su magnitud se determina por el número de partículas que hay: sustituyendo el segundo factor en (8.15) por (8.17), obtenemos la fórmula evidente para determinar μ:

$$N = \sum_k g_k \frac{1}{\exp\left[(E_k-\mu)/\varkappa T\right]-1}. \tag{8.18}$$

Para los fermiones (partículas con espín semientero), en vez de (8.17), debe escribirse

$$n_{\text{Fermi}} = \frac{1}{\exp\left[(E-\mu)/\varkappa T\right]+1}. \tag{8.19}$$

Esta fórmula se deduce de un modo análogo a la (8.16) y se llama *distribución de Fremi—Dirac*. Aquí la damos sin deducirla. Al potencial químico μ en (8.19) suele dársele el nombre de *energía de Fermi*. Lo mismo que en el caso de los bosones, su magnitud se determina por el número de partículas.

Advertimos que en la distribución de Fermi n no puede ser mayor que la unidad, ya que en el denominador de (8.19) se suma a la unidad una magnitud esencialmente positiva. Esto era de esperar, puesto que el principio de Pauli no permite que dos partículas se encuentren en un mismo estado cuántico. Cada estado puede estar ocupado o libre (en promedio está ocupado menos de una vez). Este simple razonamiento permite recordar que entre el exponente y la unidad, en el denominador de la distribución de Fermi, está el signo más, mientras que en la distribución de Bose hay un signo menos.

En el sistema de partículas, que ocupa el volumen V, la distribución de éstas por el impulso se determina en la física clásica por (8.1)[1]).

$$dN = A \exp\left(-\frac{E}{\varkappa T}\right) V\, dp_x\, dp_y\, dp_z = A \exp\left(-\frac{E}{\varkappa T}\right) d\Gamma$$

o bien

$$dN = A\, \frac{(2\pi\hbar)^3}{2J+1} \exp\left(-\frac{E}{\varkappa T}\right) \frac{2J+1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d\Gamma}{dE} dE. \tag{8.20}$$

El factor $\frac{2J+1}{(2\pi\hbar)^3}\frac{d\Gamma}{dE}\, dE$ es igual al número de estados cuánticos $g(E)\, dE$ que hay en el intervalo de energía dE (véase (8.9)). Trans-

[1]) En (8.1) el volumen V está incluido en la constante de normalización A.

formamos el primer factor de la fórmula (8.20), introduciendo el potencial μ por medio de la fórmula

$$\ln \mu = \frac{1}{\varkappa T} A \frac{(2\pi\hbar)^3}{2J+1}. \tag{8.21}$$

Hecho esto, la distribución de Maxwell toma la forma

$$dN = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/\varkappa T]} g(E)\, dE.$$

Comparando esta fórmula con la (8.15), hallamos que el número de partículas n, que corresponden a un estado cuántico, viene determi-

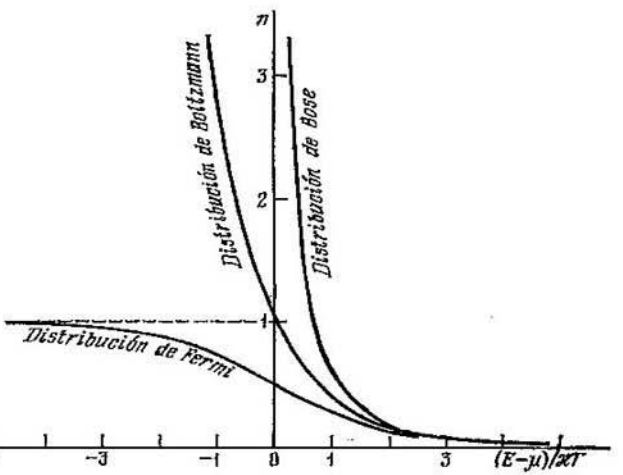


Fig. 84. Distribuciones de Bose, Fermi y Boltzmann

nado por el factor de Boltzmann, que tiene la forma

$$n = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/\varkappa T]}. \tag{8.22}$$

Esta fórmula es precisamente la que debe compararse con las (8.17) y (8.19). Las distribuciones (8.17), (8.19) y (8.22) se han representado en la fig. 84. Para grandes valores del exponente, cuando el número medio de partículas que corresponde a cada nivel es mucho

menor que la unidad, las tres distribuciones coinciden, es decir, la distribución cuántica pasa a ser clásica.

Estudiemos ahora la distribución de Fermi a temperaturas bajas. Si la energía de un estado es superior, aunque sólo sea en muy poco (en varias $\varkappa T$), a la energía de Fermi μ, en el denominador de la fórmula (8.19) aparece un número muy grande y la ocupación resulta ser muy pequeña: *a temperaturas bajas los niveles que se encuentran más arriba que la energía de Fermi no están ocupados.* Si, al contrario, la energía de un nivel es menor que la energía de Fermi (en varias $\varkappa T$), el factor exponencial es pequeño y no añade casi nada a la unidad. *Los niveles situados más abajo que la energía de Fermi están ocupados.* Entre estas dos regiones hay otra cuya anchura es igual, en orden de magnitud, a varias $\varkappa T$. En esta región tiene lugar el paso de los niveles ocupados a los no ocupados. A temperaturas bajas esta transición es muy brusca, ya que todos los niveles inferiores, hasta llegar a uno determinado, están completamente ocupados, y todos los superiores, completamente vacíos. El problema de qué temperaturas son suficientemente bajas depende de la situación concreta, es decir, de la densidad de niveles y del número de partículas que hay (o, más exactamente, de su densidad, o sea, del número de partículas por unidad de volumen). Para los protones y neutrones en los núcleos y para los electrones en los sólidos son «suficientemente bajas» las temperaturas ordinarias.

Pasemos a la distribución de Bose. El número de partículas que pueden encontrarse en un nivel, con la distribución de Bose, no se limita a la unidad y, si son pequeños los valores de $(E - \mu)/\varkappa T$, puede ser muy grande. La acumulación de partículas en los niveles inferiores es característica también de la distribución clásica de Maxwell—Boltzmann. En los bosones esta acumulación encuentra una expersión aún más fuerte. Es más, a temperaturas suficientemente bajas, en un solo estado con $E = 0$, a pesar de ser igual a cero su peso estadístico (véase (8.11)), se acumula un número finito, y a veces grande, de partículas. Este fenómeno recibe el nombre de *condensación de Bose*, y el conjunto de las partículas con $E = 0$ se llama *condensado de Bose* o, simplemente, *condensado*. Con la formación del condensado están ligados los fenómenos de la superfluidez y la superconductividad.

La aparición del condensado de Bose a temperaturas bajas es fácil de comprender analizando (8.18). Escribamos esta fórmula para un movimiento infinito, en cuyo caso la distribución de las partículas por la energía es continua. Para esto sustituimos la suma por la integral. El peso estadístico del estado lo tomamos de (8.11):

$$N = (2J+1)\frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}\,\pi^2\hbar^3} V \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\,dE}{\exp\left[(E-\mu)/\varkappa T\right]-1}. \qquad (8.23)$$

Analicemos esta fórmula. El denominador de la expresión subintegral determina el número medio de partículas que hay en el estado con energía E y debe ser una magnitud positiva. Para eso es necesario que $\exp\left[(E - \mu)/\varkappa T\right]$ sea mayor que la

unidad, es decir, que $E - \mu$ no toma valores negativos cualquiera que sea el valor de E, incluyendo $E = 0$. De esta condición se sigue que debe ser

$$\mu \leqslant 0.$$

Ahora no es ya difícil demostrar que a temperaturas suficientemente bajas la fórmula (8.23) no se puede cumplir, porque el segundo miembro es menor que el primero. Analicemos la integral que figura en él. Si se cumple la condición (8.24),

$$I = \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\,dE}{\exp[(E-\mu)/\varkappa T]-1} \leqslant \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}\,dE}{\exp(E/\varkappa T)-1}.$$

En vez de E introducimos la variable $x = E/\varkappa T$:

$$I \leqslant (\varkappa T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\,dx}{e^x - 1}. \qquad (8.25)$$

La integral que figura en esta fórmula es un cierto número (puede demostrarse que es igual a 2.3). Si la temperatura desciende, la integral (8.25), y junto con ella el segundo miembro de (8.23), disminuye como $T^{3/2}$ y se hace menor que cualquier número dado de antemano. A causa de esto, la fórmula (8.23) no se puede cumplir a temperaturas bajas. Esto significa que una parte de las partículas que entran en N debe encontrarse en un estado que no aporte nada a la integral I. Este estado es el de $E = 0$, que tiene peso estadístico nulo. Las partículas que se hallan en ese estado forman el condensado de Bose.

Capítulo IX

Radiación térmica

En este capítulo vamos a estudiar las propiedades de *la radiación térmica en equilibrio*, es decir, la radiación electromagnética que se encuentra en equilibrio térmico con las paredes de la cavidad que la contiene. El estudio de esta radiación fue durante mucho tiempo uno de los problemas centrales de la física. Desarrollando la teoría de la radiación en equilibrio, Planck introdujo en la ciencia el cuanto de acción h[1]). Al hacer la exposición de las propiedades de la radiación térmica, lo mismo que en los capítulos precedentes, renunciaremos a hacer la investigación siguiendo el camino histórico en aras de su claridad y brevedad.

§ 41. Radiación en equilibrio. Ley de Kirchhoff

Consideremos dos cuerpos opacos que intercambian radiación electromagnética y que tienen la misma temperatura. Confinemos estos dos cuerpos en una envoltura especular, que refleje totalmente la radiación. Esa envoltura desempeña en nuestro caso el papel, corriente en termodinámica, de envoltura adiabática que aísla un cuerpo del mundo que lo rodea. Por el segundo principio de la termodinámica, ninguno de estos cuerpos puede calentar al otro. Esta condición conduce a importantes corolarios.

Supongamos, para simplificar, que la envoltura tiene la forma de un elipsoide y que los cuerpos se encuentran en sus focos (fig. 85). Según el teorema estudiado en la óptica, toda la radiación que parte del primer cuerpo incide, en este caso, sobre el segundo, y toda la radiación que sale del segundo cuerpo, incide sobre el primero. Las magnitudes que se refieren al primer cuerpo las señalaremos con el subíndice 1, y las que se refieren al segundo, con el subíndice 2. Notaremos con U_1 y U_2 los flujos de energía que irradian estos cuerpos. Dichos flujos no son iguales a los W_1 y W_2 que parten de los

[1]) Un cuanto de acción $h = 2\pi\hbar = 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ erg·s.

cuerpos, puesto que la energía que parte de cada uno de ellos se compone de la irradiada y la reflejada. Esta aformación se puede escribir en forma de una fórmula. Para eso se introduce el coeficiente de absorción α, igual a la relación entre la intensidad de la radiación absorbida por el cuerpo y la de la que incide sobre él. Como la radiación que incide sobre el cuerpo puede tanto reflejarse como ser absorbida, el coeficiente de reflexión será igual a $1 - \alpha$[1]). El flujo de energía reflejado por el primer cuerpo es igual por eso a $(1 - \alpha_1) W_2$ (la energía de la radiación que incide sobre el primer cuerpo es igual a la energía que parte del segundo, W_2). De esta forma

$$W_1 = U_1 + (1 - \alpha_1) W_2. \tag{9.1}$$

Una fórmula análoga se puede escribir para el segundo cuerpo, pero no nos hará falta.

Advertimos ahora que, en equilibrio, el flujo de energía U_1 que emite el primer cuerpo es igual al flujo de energía $\alpha_1 W_2$ que absorbe:

$$U_1 = \alpha_1 W_2. \tag{9.2}$$

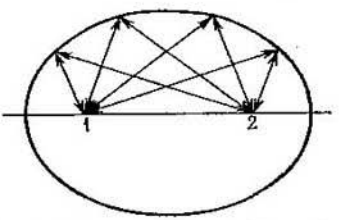


Fig. 85. Focos de luz en la envoltura especular elipsoidal

Haciendo la sustitución (9.2) en (9.1), se obtiene

$$W_1 = W_2. \tag{9.3}$$

Esta fórmula muestra que, *en equilibrio térmico, la energía electromagnética que parte de los cuerpos no depende de las propiedades concretas de éstos.* La radiación térmica es independiente de las propiedades de los cuerpos que la emiten y, de por sí, es un objeto físico, a cuyo estudio se consagra el presente capítulo.

Análogamente a (9.2) se puede escribir

$$U_2 = \alpha_2 W_1. \tag{9.4}$$

Dividiendo (9.2) por (9.4) y teniendo en cuenta que $W_1 = W_2$, hallamos que

$$\frac{U_1}{\alpha_1} = \frac{U_2}{\alpha_2}. \tag{9.5}$$

Por lo tanto, *la cantidad de energía que irradia un cuerpo es proporcional a su coeficiente de absorción.*

Pongamos en el foco 2 un cuerpo que absorba toda la energía que sobre él incida. Los cuerpos de este tipo se llaman *radiadores*

---

[1]) El coeficiente de absorción α y el de reflexión $1 - \alpha$ se llaman también, respectivamente, *poder absorbente* y *poder reflector* del cuerpo y son magnitudes adimensionales.

integrales o cuerpos negros[1]). Por definición, en este caso $\alpha_2 = 1$. La fórmula (9.5) muestra que *la radiación de los cuerpos negros es la máxima posible para una temperatura dada*. La energía irradiada por cualquier otro cuerpo puede hallarse multiplicando la energía que irradia el cuerpo negro, por el coeficiente de absorción del cuerpo que se considere. La regla formulada es justa no sólo para la energía total emitida por el cuerpo, sino también para la energía R_e irradiada por la unidad de superficie del cuerpo en la unidad de tiempo. La magnitud física R_e se llama *emitancia energética* o *emisividad integral* de un cuerpo y es función de la temperatura.

Llamemos R_e^* a la emitancia energética del cuerpo negro. Entonces la emitancia energética de un cuerpo cuyo coeficiente de absorción sea α, será

$$R_e = \alpha R_e^*. \tag{9.6}$$

La relación (9.6) se llama *ley de Kirchhoff para la radiación térmica*.

Las fórmulas (9.5) y (9.6) suelen causar extrañeza al principio. Mas la experiencia muestra que son justas. La llama caliente y transparente para la radiación de un mechero de alcohol casi no emite luz, en tanto que da más luz la llama menos caliente de una lámpara de keroseno con partículas de negro de humo que arden en la parte superior de la llama (o no queman cuando la lámpara ahuma).

Rodeemos ahora los cuerpos *1* y *2*, representados en la fig. 85, por sendas esferas especulares que dejen salir la radiación de una estrecha gama de frecuencias y que reflejen toda otra radiación. Como estas esferas no absorben radiación, tampoco la pueden irradiar. El equilibrio térmico de los cuerpos se mantiene ahora únicamente por la parte espectral de la radiación que dejan salir las esferas. Todos los razonamientos hechos antes siguen siendo válidos. Vemos, pues, que la segunda ley de la termodinámica requiere el cumplimiento de las igualdades (9.5) y (9.6) para cada longitud de onda.

Introducimos el concepto de densidad espectral de emitancia energética. Designamos por dU la cantidad de energía irradiada durante un tiempo dt por una parte del cuerpo, cuya superficie sea dS, en el intervalo espectral $d\omega$ o $d\lambda$ elegido.

Es evidente que dU será proporcional a dS, dt y $d\omega$ o $d\lambda$:

$$dU = E_\lambda dS dt d\lambda, \tag{9.7,a}$$

o bien

$$dU = E_\omega dS dt d\omega. \tag{9.7,b}$$

Las funciones E_λ y F_ω que figuran en (9.7,*a* y 9.7,*b*) reciben el nombre de *densidades espectrales de emitancia energética* o *poderes emisivos espectrales* del cuerpo.

---

[1]) Los cuerpos reales «muy» negros (negro de humo, negro de platino y otros), para frecuencias que corresponden a la luz visible, tienen valores de α_2 próximos a la unidad.

Los poderes emisivos espectrales y la emisividad integral de un cuerpo están ligados por las relaciones evidentes

$$R_e = \int_0^\infty E_\omega \, d\omega = \int_0^\infty E_\lambda \, d\lambda. \tag{9.8}$$

Hallemos la relación entre E_ω y E_λ. Para eso tomamos en consideración que el poder emisivo del cuerpo no depende de cómo se expresa: mediante la frecuencia o mediante la longitud de onda. Por eso

$$dR_e = E_\omega d\omega = E_\lambda d\lambda. \tag{9.8'}$$

Los incrementos $d\omega$ y $d\lambda$ no son difíciles de ligar diferenciando la expresión $\lambda = 2\pi c/\omega$:

$$d\lambda = -\frac{2\pi c}{\omega^2} \, d\omega. \tag{9.9}$$

Sustituyendo esta expresión en (9.8') (y omitiendo el signo menos, que indica que la longitud de onda disminuye a medida que crece la frecuencia), hallamos

$$E_\omega = \frac{2\pi c}{\omega^2} E_\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi c} E_\lambda. \tag{9.10}$$

Antes llegamos ya a la conclusión de que la ley de Kirchhoff es justa no sólo para las emisividades integrales, sino también para los poderes emisivos espectrales. Por lo tanto

$$E_\lambda = \alpha_\lambda E^*_\lambda, \tag{9.11,a}$$

$$E_\omega = \alpha_\omega E^*_\omega, \tag{9.11,b}$$

donde E^*_λ y E^*_ω describen el poder emisivo espectral del cuerpo negro. Los coeficientes α_λ y α_ω que figuran en estas fórmulas se denominan *factores espectrales de absorción.*

Las magnitudes físicas R_e, E_λ, E_ω, α_λ y α_ω dependen de la temperatura. Por esta razón a las notaciones de estas magnitudes se suele añadir el subíndice T: $R_{e,T}$, $E_{\lambda,T}$, y así sucesivamente.

La emitancia del cuerpo negro no depende del material de que está hecho. Puede ser hallada teóricamente. Esta emisividad está ligada mediante una sencilla fórmula con la densidad de la energía de la radiación en equilibrio y volveremos a ocuparnos de ella una vez que obtengamos la fórmula para calcular esta densidad.

En los razonamientos de este capítulo hemos recurrido más de una vez a abstracciones (las paredes se hacían de materiales reflectores perfectos; se consideraban cuerpos negros, etc.). En estas abstracciones no hay nada inadmisible física y lógicamente, lo mismo que no lo hay en las envolturas adiabáticas que se consideran al estudiar el calor. En particular, existen espejos muy buenos cuyo factor de reflexión se aproxima a la unidad. En cuanto a los cuerpos negros, pueden ser hechos con medios sencillos. Un cuerpo negro

casi perfecto es un pequeño orificio practicado en un cuerpo hueco. Si el tamaño del orificio es muy pequeño en comparación con el diámetro de la cavidad, la inmensa mayoría de la radiación que entra por el orificio se «embrolla» dentro de la cavidad y no vuelve a salir.

Otro problema. Si observamos los objetos que nos rodean vemos que unos nos parecen verdes, otros, rojos, y así sucesivamente. Este hecho ¿no está en contradicción con nuestra aseveración de que, en cada intervalo espectral, los flujos de energía que parten de los cuerpos (como resultado de la radiación y de la reflexión) están determinados únicamente por su temperatura y no depende de la clase y del material de que están hechos? Una pequeña meditación nos dice que no es así. Todos los cuerpos tendrían el mismo color si la radiación que viene de ellos fuera de equilibrio. Pero, en la mayoría de los casos esto no ocurre. La radiación que nos llega del Sol tiene una composición espectral próxima a la de equilibrio a la temperatura de la fotosfera solar. Pero a la temperatura de la Tierra ya no es de equilibrio: una parte de la radiación, que se encuentra en la gama óptica, es «superflua» casi por completo. El espectro de la radiación desequilibrado es «transformado» por los cuerpos iluminados en otros espectros desequilibrados. La individualidad de los cuerpos se manifiesta en este caso en toda su dimensión. Pero si el observador estuviese confinado en un cajón cerrado, carente de luz exterior, cuyas paredes estuvieran uniformemente calentadas, y observara la radiación electromagnética procedente de las paredes y de todos los cuerpos que estuvieran dentro del cajón, vería que todos ellos emiten luz de igual brillo y tienen el mismo color, cualesquiera que sean los materiales de que estén hechos.

§ 42. Fórmula de Planck

En el párrafo anterior, con ayuda de los métodos termodinámicos, fue establecida una serie de importantes propiedades de la radiación en equilibrio. Ahora vamos a pasar a su estudio estadístico, que da la posibilidad de deducir la fórmula fundamental de dicha radiación, es decir, la fórmula de Planck. De esta fórmula se obtendrá después una serie de otras importantes relaciones. Para hacer los cálculos se utilizarán las fórmulas obtenidas en el párrafo precedente.

Calculemos la energía de la radiación que llena la cavidad de un cuerpo hueco calentado hasta cierta temperatura T. Esta energía está compuesta por la energía de los fotones independientes. Consideraremos los fotones cuyas energías se encuentran en el intervalo entre E y $E + dE$. De estos fotones está formada la radiación que ocupa el intervalo espectral entre las frecuencias $\omega = E/\hbar$ y $\omega + d\omega = (E + dE)/\hbar$. Su número es igual a $ng\,(E)\,dE$, siendo $g\,(E)\,dE$ el número de estados fotónicos permitidos que hay en la cavidad considerada, y n, el número de fotones que hay en cada uno

de estos estados. Como la energía de cada fotón es igual a E, la energía total será igual a $ng\,(E)\,EdE$.

Expresemos esta energía mediante la *densidad espectral de emitancia volumétrica* u_ω, es decir, mediante la energía de radiación referida a la unidad de volumen y al intervalo unitario de variación de la frecuencia. Esta energía es igual a $u_\omega V d\omega$, siendo V el volumen de la cavidad. Por consiguiente, tenemos que

$$u_\omega V d\omega = ng\,(E)\,EdE. \tag{9.12}$$

Poniendo en esta expresión el valor de $g\,(E)$ que se obtiene de (8.10) y el de n de (8.16), hallamos

$$u_\omega V\,d\omega = \frac{VE^2}{\pi^2 c^3 \hbar^3}\,\frac{E\,dE}{\exp\,(E/\varkappa T)-1}.$$

Simplificando ambos términos por V y sustituyendo E por $\hbar\omega$ y dE por $\hbar d\omega$, hallamos en definitiva

$$u_\omega\,d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\,\frac{d\omega}{\exp\,(\hbar\omega/\varkappa T)-1}. \tag{9.13}$$

La relación obtenida se llama *fórmula de Planck*.

Esta fórmula se escribe a menudo mediante la densidad espectral de emitancia referida no a la variación unitaria de la frecuencia, sino al intervalo unitario de longitudes de onda. Sustituyendo (9.9) en (9.13) y omitiendo el signo menos, hallamos

$$u_\lambda\,d\lambda = 16\pi^2\,\frac{\hbar c}{\exp\,(2\pi\hbar c/\lambda\varkappa T)-1}\,\frac{d\lambda}{\lambda^5}. \tag{9.14}$$

Esta expresión también recibe el nombre de *fórmula de Planck*.

Las funciones u_ω para distintas temperaturas se han representado en la fig. 86,*a*. Son curvas con máximos. La caída de las curvas por el lado de los valores pequeños de ω (longitudes de onda grandes) se debe a la disminución del peso estadístico de $g\,(E)$, y la caída hacia el lado de los valores grandes de ω (pequeñas longitudes de onda), al aumento del término exponencial en el denominador de (9.13). Cuando T aumenta, la densidad de emisión crece en todas las frecuencias y el máximo de u_ω se desplaza hacia el lado de las frecuencias grandes (longitudes de onda cortas).

En la fig. 86,*b* se dan las funciones u_λ para las mismas temperaturas que antes. Las densidades espectrales u_λ aumentan con la temperatura lo mismo que las u_ω. Pero u_λ y u_ω son funciones diferentes. Tienen distinta dimensión y se distinguen por su forma. Los máximos de estas funciones, a igualdad de temperatura, están desplazados uno respecto de otro (en el párrafo que sigue volveremos a ocuparnos de esta cuestión).

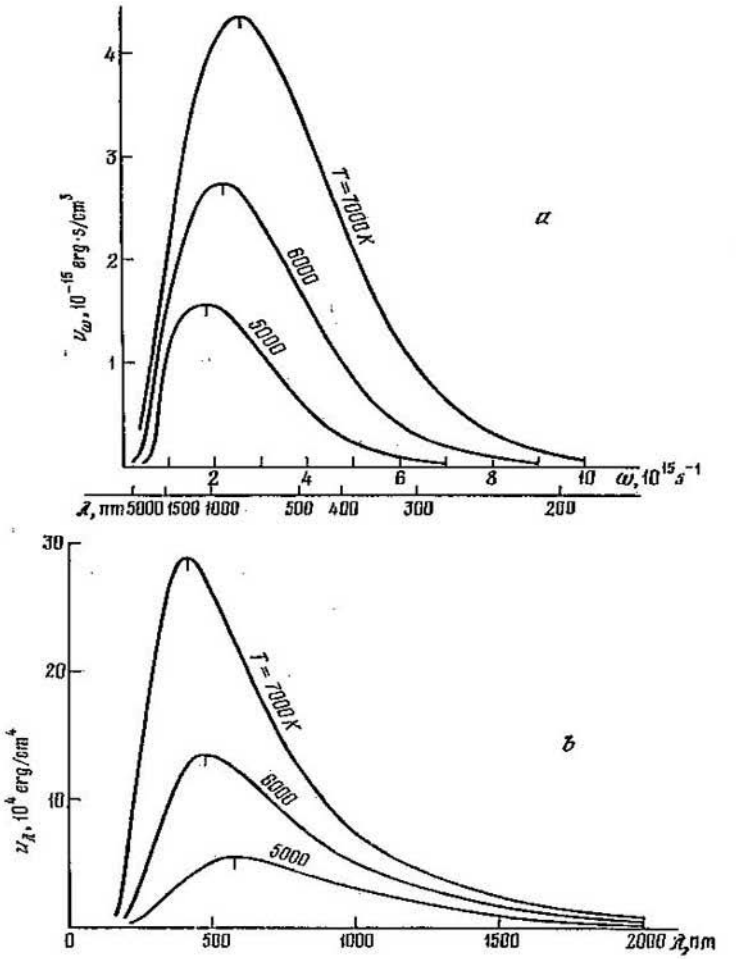


Fig. 86. Dependencia de la densidad espectral de la radiación respecto de la frecuencia (*a*) y de la longitud de onda (*b*)

§ 43. Fórmulas clásicas de la radiación en equilibrio

De la fórmula de Planck (9.13) se pueden obtener con facilidad varias fórmulas importantes. Ante todo vamos a hallar la densidad total (integrando respecto de ω) de la energía de radiación en equilibrio a la temperatura T

$$u(T) = \int_0^\infty u_\omega \, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 \, d\omega}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1}.$$

Transformando la integral por medio de la sustitución $x = \hbar\omega/\varkappa T$, hallamos

$$u(T) = \frac{\varkappa^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 \, dx}{e^x - 1}.$$

La integral que figura en esta expresión es igual a $\pi^4/15$. Por lo tanto,

$$u(T) = \frac{\pi^2 \varkappa^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 = \sigma' T^4. \tag{9.15}$$

Al mismo resultado conduce, naturalmente, el cálculo de $u(T)$ por integración de (9.14). En la fórmula (9.15) se ha sustituido la combinación de constantes que precede a T^4 por una sola, σ'. La afirmación de que la energía total de la radiación en equilibrio es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura se puede obtener, sin resolver estadísticamente el problema, basándose en razonamientos termodinámicos. Esta fórmula fue deducida por *J. Stefan* y *L. Boltzmann*, mucho antes que la fórmula de Planck, y lleva sus nombres. Pero la fórmula de Planck da la posibilidad de calcular la constante σ', que antes de esto se tomaba de la experiencia.

Analicemos la estructura de la fórmula (9.15). La conclusión de que la densidad de la energía de radiación es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura es una afirmación física que debe recordarse. La constante σ', con la exactitud de hasta el coeficiente, poco importante, $\pi^2/15$, es fácil de obtener partiendo de razones de dimensión. Esta tarea, como ejecicio útil, se la encomendamos a los lectores.

Valiéndonos de (9.15) para la densidad de la energía de la radiación, que se encuentra en equilibrio con las paredes, no es difícil calcular la energía que irradia la superficie del cuerpo negro. Consideremos para esto una cavidad esférica de gran radio R y paredes negras (fig. 87).

Empecemos por buscar $I_\perp$ que es la energía referida al ángulo sólido unitario y emitida en la unidad de tiempo por la unidad de superficie en la dirección de la normal a la superficie. Tomemos en el centro de la cavidad un pequeño volumen esférico de radio r. El

ángulo sólido bajo el cual se ve este volumen desde cada punto de la superficie de la cavidad esférica es

$$\Omega = \pi r^2/R^2.$$

Desde la unidad de superficie de la cavidad, en la unidad de tiempo, sobre el volumen considerado incide una radiación que transporta la energía $I_\perp \Omega$. Esta radiación pasa a través de la sección πr^2 y se mueve con la velocidad c. Por consiguiente, la densidad de su energía es igual a

$$\frac{I_\perp \Omega}{\pi r^2 c} = \frac{I_\perp}{cR^2},$$

y la densidad total de la energía es $4\pi R^2$ veces mayor que ésta, de manera que

$$u = 4\pi R^2 \frac{I_\perp}{cR^2} = \frac{4\pi}{c} I_\perp. \qquad (9.16)$$

Veamos ahora cómo la energía que emite la superficie del cuerpo negro depende del ángulo de radiación. En la fig. 88 se han repre-

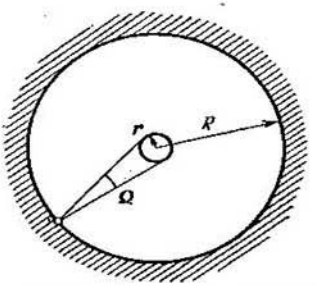


Fig. 87. Esquema para deducir la fórmula de Stefan—Boltzmann

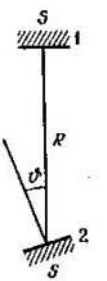


Fig. 88. Esquema para deducir la ley de Lambert

sentado dos trozos iguales de superficie (el área de cada trozo es igual a S) calentados hasta la misma temperatura; uno de ellos forma con el otro un ángulo ϑ. De los razonamientos termodinámicos se sigue que los flujos de energía que intercambian dichos trozos deben ser iguales entre sí. El primer trozo se ve desde el segundo bajo el ángulo S/R^2, y el segundo, desde el primero, bajo el ángulo $(S/R^2)\cos\vartheta$. Igualando los flujos tenemos que

$$I_\vartheta \frac{S}{R^2} = I_\perp \frac{S}{R^2} \cos\vartheta.$$

El subíndice ϑ de I indica el ángulo bajo el cual es emitida la radiación. Simplificando por S/R^2 la anterior igualdad, resulta

$$I_\vartheta = I_\perp \cos\vartheta. \qquad (9.17)$$

La fórmula (9.17) se conoce con el nombre de *ley de Lambert*. Para los cuerpos negros esta fórmula, como hemos visto, es exacta, y para la mayoría de los demás cuerpos, aproximada.

Hallemos la emitancia energética del cuerpo negro R_e^*:

$$R_e^* = \int I_\vartheta \, d\Omega = \int I_\perp \cos\vartheta \, 2\pi \operatorname{sen}\vartheta \, d\vartheta = 2\pi I_\perp \int \operatorname{sen}\vartheta d(\operatorname{sen}\vartheta).$$

La integración debe extenderse a toda la semiesfera delantera, es decir, de $\vartheta = 0$ a $\vartheta = \pi/2$. Integrando se obtiene

$$R_e^* = \pi I_\perp. \tag{9.18}$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de $I_\perp$ de (9.16) y el de u de (9.15), se tiene

$$\boxed{R_e^* = \frac{\pi^2}{60} \frac{\varkappa^4}{\hbar^3 c^2} T^4 = \sigma T^4.} \tag{9.19}$$

R_e^* determina la energía total de la radiación que emite en la unidad de tiempo la unidad de superficie del cuerpo negro. La relación (9.19), lo mismo que la (9.15), recibe el nombre de *ley de Stefan—Boltzmann*, y la constante σ que figura en ella, el de *constante de Stefan—Boltzmann*:

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{\varkappa^4}{\hbar^3 c^2}. \tag{9.20}$$

El valor numérico de σ en el sistema CGS es igual a $5{,}67 \cdot 10^{-5}$ erg/$/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$.

Comparemos las fórmulas (9.15) y (9.19). Tienen la misma forma y sólo difieren en las magnitudes de las constantes σ y σ' que en ellas figuran. No es difícil hallar que

$$\sigma = \frac{c}{4} \sigma'. \tag{9.21}$$

La fórmula (9.21) es muy parecida a la del número de choques de las moléculas con la pared que se deduce de la teoría cinética de los gases, cuya forma es

$$N = \frac{nv}{4},$$

siendo n la densidad de las moléculas; v, su velocidad; y N, el número de choques por unidad de tiempo que corresponde a la unidad de superficie de pared.

Multiplicando esta fórmula por la energía media $\langle E \rangle$ del as moléculas, resulta

$$N \langle E \rangle = \frac{n \langle E \rangle}{4} v. \tag{9.22}$$

Comparemos esta fórmula con la (9.21). Para eso multiplicamos antes (9.21) por T^4:

$$\sigma T^4 = \frac{\sigma' T^4}{4} c. \tag{9.23}$$

Los numeradores de los quebrados que hay en los segundos miembros de las fórmulas (9.22) y (9.23) determinan la energía de las moléculas y, respectivamente, la energía de la radiación electromagnética por unidad de volumen. La velocidad

v de las moléculas se sustituye por la velocidad c de los fotones. En los primeros miembros de las fórmulas están, respectivamente, la energía total de las moléculas que chocan con la unidad de superficie de pared en la unidad de tiempo, y la energía total de los fotones que emite en la unidad de tiempo cada unidad de superficie de pared. Esta energía, como ya sabemos, es igual a la energía de los fotones que inciden sobre la pared, de manera que los primeros miembros de las fórmulas comparadas tienen el mismo sentido. Las fórmulas (9.22) y (9.23), son, por lo tanto, esencialmente idénticas.

Volvemos a la fórmula (9.18). Si la radiación fuera emitida uniformemente por todas partes, la potencia total de la misma sería 2π veces mayor que la potencia $I_\perp$ emitida en la unidad de ángulo sólido. En realidad sólo es π veces mayor. Esto demuestra que *la potencia emitida en la unidad de ángulo sólido, perpendicularmente a la pared, es dos veces mayor que la potencia media emitida en la unidad de ángulo sólido*. Este resultado también es útil recordarlo.

La fórmula (9.21) relaciona la densidad de la energía de radiación en equilibrio (caracterizada por la constante σ') con la emitancia energética del cuerpo negro (constante σ). Retornando a la fig. 87 y a las razones que nos condujeron a (9.21), es fácil establecer que la densidad de la energía da radiación y la emisividad del cuerpo negro están ligadas entre sí por el factor $c/4$ en cada intervalo espectral. Esta particularidad da la posibilidad de aplicar las fórmulas (9.13) y (9.14) para calcular las emisividades E^*_ω y E^*_λ:

$$E^*_\omega = \frac{c}{4}\, u_\omega = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3\, d\omega}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1}, \qquad (9.24,\ a)$$

$$E^*_\lambda = \frac{c}{4}\, u_\lambda = 4\pi^2 \hbar c^2 \frac{1}{\exp(2\pi\hbar c/\lambda\varkappa T) - 1} \frac{d\lambda}{\lambda^5}. \qquad (9.24,\ b)$$

Volvemos a referirnos a la fórmula (9.19). Vemos que la emitancia energética es proporcional a una potencia muy alta (cuarta) de la temperatura. En las condiciones y temperaturas ordinarias (del ambiente) las principales pérdidas de calor se deben a la convección y a la conductibilidad térmica. Pero estas pérdidas son proporcionales a la primera potencia de la temperatura, y no a la cuarta. Por eso, cuando las temperaturas son suficientemente altas, el papel principal lo empiezan a desempeñar las pérdidas por radiación. Con la radiación está ligada la conductibilidad térmica de los cuerpos fuertemente calentados, por ejemplo, el plasma caliente (tanto en los laboratorios como en las condiciones astrofísicas): los electrones que se hallan en las partes más calientes del plasma emiten radiación, la cual es absorbida por los electrones que hay en las partes más frías.

En condiciones especiales (en los frascos de Dewar o en los matraces de los termos), en las cuales las pérdidas por convección y conductibilidad térmica se reducen artificialmente, las pérdidas por radiación se hacen importantes incluso a la temperatura normal. Por eso las paredes de esas vasijas se hacen especulares.

Vamos a deducir la *ley de desplazamiento de Wien*. Se halla la frecuencia con la cual (a una temperatura dada) la emisión del cuerpo

negro es máxima. Igualando a cero $du_\omega/d\omega$, de (9.13) se halla

$$\frac{du_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{d}{d\omega} \left[\frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1} \right] = 0.$$

El cálculo conduce a una ecuación transcendente cuya solución es

$$\omega_{máx} = 2{,}8 \frac{\varkappa T}{\hbar}, \tag{9.25}$$

en la que $\omega_{máx}$ es la frecuencia con la cual el espectro de radiación tiene el máximo.

Análogamente, diferenciando (9.14) no es difícil encontrar la longitud de onda $\lambda_{máx}$ con la cual alcanza el máximo la densidad espectral de emitancia u_λ. El cálculo da

$$\lambda_{máx} = 0{,}29 \frac{1}{T}. \tag{9.26}$$

En (9.26) la temperatura viene expresada en kelvines y la longitud de onda en centímetros. Las expresiones (9.25) y (9.26) reciben el nombre de *Ley de Wien*.

Como ya se dijo al final del párrafo anterior, u_ω y u_λ tienen los máximos con distintas frecuencias (y, respectivamente, con distintas longitudes de onda). Así, cuando $T = 6000$ K, que es aproximadamente la temperatura de la fotosfera del Sol, la densidad espectral de emitancia u_λ tiene el máximo con

$$\lambda = 483 \text{ nm},$$

y la densidad espectral u_ω, a la misma temperatura, es máxima con

$$\omega = 2{,}20 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}.$$

A esta frecuencia corresponde la longitud de onda $2\pi c/\omega = 856$ nm.

La dependencia $\lambda_{máx} \propto T^{-1}$, expresada por la ley de Wien (9.26), es bien conocida por la experiencia cotidiana. A la temperatura ambiente la radiación de los cuerpos se concentra en la región infrarroja lejana y no puede percibirla el ojo humano. Esta radiación la percibimos como calor emitido por los cuerpos calientes. El flujo luminoso que sale de ellos es sólo radiación solar redispersa. A la temperatura ambiente los cuerpos corrientes no emiten luz en la región visible. Cuando la temperatura aumenta aparece la luminosidad visible, primero de color rojo-guinda, después rosácea, luego amarilla y, finalmente, blanca (los cuerpos muy calientes tienen matiz azulado).

La determinación de la temperatura por el color se emplea no sólo en usos corrientes, sino también en la ciencia. Así, en particular, se determinó la temperatura de la fotosfera del Sol. La temperatura se determina por medio del color valiéndose del análisis espectral de la radiación que emite el cuerpo. La exactitud de esta medición es pequeña a causa de que la radiación investigada sólo raras veces es

de equilibrio. La radiación no en equilibrio no se describe bien por las fórmulas de Planck, y las leyes de Stefan—Boltzmann y de Wien. En la composición e intensidad de la radiación influye mucho, en este caso, la circunstancia de que los cuerpos que irradian no son radiadores integrales. El grado de «negrura» de estos cuerpos, por lo general, se desconoce y depende de la frecuencia. Por eso se distinguen: la temperatura de «color» del cuerpo, que es la temperatura determinada por la fórmula (9.25) o (9.26), la temperatura de «luminancia», que se halla por la fórmula (9.19), y la temperatura verdadera.

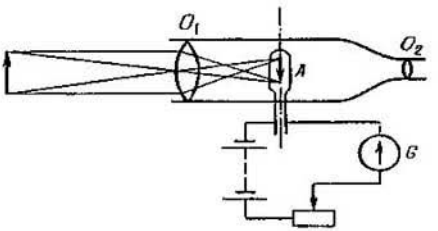


Fig. 89. Esquema del pirómetro óptico

Para determinar la temperatura por los métodos ópticos se utilizan diversos tipos de pirómetros. En los pirómetros ópticos que miden la temperatura de luminancia (fig. 89), la imagen del cuerpo que se investiga[1]), creada por el objetivo O_1, se superpone a un filamento A, caldeado por una corriente eléctrica, cuya temperatura se puede determinar por la corriente que pasa por él. Esta corriente se va variando hasta que el filamento deja de verse en el ocular O_2 sobre el fondo de dicho cuerpo.

La pirometría óptica es casi el único procedimiento posible de medir la temperatura de los cuerpos muy calientes y, sobre todo, de los lejanos.

§ 44. Fórmula de Rayleigh—Jeans

Investiguemos el espectro de la radiación del cuerpo negro en la región de las bajas frecuencias, es decir, cuando $\hbar\omega \ll \varkappa T$. Primero vamos a hacer esto valiéndonos de (9.12). Sustituyendo $u_\omega d\omega$ por $u_E dE$ y poniendo el valor de n de (8.16), hallamos

$$Vu_E\, dE = g(E)\, E \frac{1}{\exp(E/\varkappa T) - 1}\, dE.$$

Desarrollando en serie el exponente y limitándonos al primer término del desarrollo, tenemos que

$$Vu_E dE \approx \varkappa T g(E)\, dE. \qquad (9.27)$$

Esta fórmula tiene un sentido físico simple. En el primer miembro de la igualdad figura la energía de la radiación electromagnética

[1]) En los buenos aparatos ópticos la luminancia de la imagen es prácticamente igual a la del objeto que representa.

comprendida en el intervalo dE. El factor $g(E)\,dE$ determina el número de niveles que hay en este intervalo y, por lo tanto, $\varkappa T$ es igual a la energía media que corresponde a un nivel. A esta fórmula hubiera sido posible llegar inmediatamente partiendo de los razonamientos desarrollados en la teoría cinética. En efecto, en la física clásica se demostró que la energía cinética que corresponde a cada grado de libertad de una partícula es igual a $(1/2)\,\varkappa T$. La energía total correspondiente a cada grado de libertad depende de la relación entre las energías cinética y potencial. Puede demostrarse que para los cuantos de radiación electromagnética estas energías deben considerarse iguales (los papeles de las energías cinética y potencial los desempeñan en este caso las energías de los campos eléctrico y magnético de la onda electromagnética), de manera que a cada grado de libertad debe corresponderle una energía igual a $\varkappa T$. La fórmula (9.27) en este caso se vuelve evidente.

La mencionada fórmula (9.27) fue obtenida mucho antes de que surgieran las ideas cuánticas. Pero se escribía no mediante la energía, sino de la frecuencia. Utilizando para $g(E)\,dE$ la fórmula (8.10) y volviendo de la energía a la frecuencia, obtenemos

$$u_\omega\,d\omega = \frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3}\,\varkappa T. \tag{9.28}$$

Esta expresión lleva el nombre de *fórmula de Rayleigh—Jeans* y, como ahora sabemos, surge inevitablemente al extender la ley de equipartición de la energía por grados de libertad a las oscilaciones electromagnéticas. Si la fórmula (9.28) fuera aplicable no sólo a las frecuencias pequeñas, sino también a todas las frecuencias, la energía total de la radiación electromagnética sería infinita, puesto que la integral $\int \omega^2\,d\omega$ diverge para las frecuencias grandes. Pero la energía no puede ser infinita. El resultado obtenido de esta forma significa que la radiación térmica no puede encontrarse en equilibrio térmico con las paredes. Esta paradoja fue inmediatamente advertida, pero en el marco de la física clásica no pudo ser explicada. Por eso recibió el nombre de *«catástrofe ultravioleta»* (o «catástrofe» a altas frecuencias). En la física cuántica no ocurre «catástrofe» alguna. La fórmula (9.28) se obtiene de la de Planck únicamente cuando $\hbar\omega \ll \varkappa T$. Para frecuencias grandes la fórmula (9.28), lo mismo que la ley de equipartición de la energía, no es aplicable.

Una advertencia de carácter terminológico. En óptica, el número de niveles se llama *número de osciladores*, y en vez de decir que las cantidades de energía que corresponden a niveles distintos no son iguales entre sí, se dice que los osciladores tienen fuerzas distintas. Estas denominaciones no están de acuerdo con la terminología aceptada en la mecánica cuántica y, desde el punto de vista de las posiciones modernas, son en extremo desafortunadas, pero hasta ahora se encuentran en la literatura científica.

§ 45. Presión de la radiación

Calculemos la presión que ejerce sobre los cuerpos la radiación electromagnética[1]). Consideremos primero la radiación térmica contenida en una cavidad cuyas paredes son negras. La presión de esta radiación sobre las paredes tiene dos componentes: la presión de los fotones, absorbidos por las paredes, y la repercusión que sufren éstas al emitir fotones. En equilibrio térmico estas dos componentes hacen la misma aportación a la presión.

Vamos a calcular la presión que ejercen sobre la pared los fotones que ella emite. Llamemos P_1 a esta presión. La presión es igual al impulso que transmite por segundo la presión a cada centímetro cuadrado de superficie de la pared. El impulso de los fotones está ligado con sus energías por medio de la relación

$$|\mathbf{p}| = E/c.$$

Para la presión sólo tiene importancia la componente normal del impulso, es decir, no $|\mathbf{p}|$, sino $|\mathbf{p}| \cos\vartheta$. La energía que de la unidad de superficie arrastra consigo en la unidad de tiempo la radiación emitida bajo el ángulo ϑ es igual a $I_\vartheta d\Omega$, siendo $d\Omega$ un elemento de ángulo sólido. Por lo tanto, tenemos que

$$dP_1 = \frac{\cos\vartheta}{c} I_\vartheta \, d\Omega = \frac{\cos^2\vartheta}{c} I_\perp \, d\Omega = \frac{2\pi}{c} I_\perp \cos^2\vartheta \operatorname{sen}\vartheta \, d\vartheta.$$

Para escribir esta igualdad hemos utilizado la ley de Lambert y la fórmula $d\Omega = 2\pi \operatorname{sen}\vartheta d\vartheta$. La notación P_1 recuerda que sólo hemos considerado la parte de la presión que está ligada con *la emisión de fotones*. Después de efectuar la integración, se tiene

$$P_1 = \frac{2\pi}{c} I_\perp \int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \operatorname{sen}\vartheta \, d\vartheta = \frac{2\pi}{3} \frac{1}{c} I_\perp.$$

La presión total que ejerce la radiación sobre la pared es dos veces mayor. Poniendo en la fórmula obtenida el valor de $I_\perp$ según (9.16), hallamos

$$\boxed{P = \frac{1}{3} u.} \tag{9.29}$$

Así, pues, la densidad de energía de radiación y su presión sobre la pared son iguales entre sí salvo el factor constante 1/3.

¿Variará la expresión de la presión de la luz si las paredes negras se sustituyen por otras cualesquiera? Para responder a esa pregunta, cambiemos el material de las paredes de la cavidad no en toda su superficie, sino sólo en cierta parte de ella, por ejemplo, en la derecha.

[1]) Maxwell advirtió ya la existencia de esta presión. En los célebres experimentos de P.N. Lébedev (1899) dicha presión fue observada y medida por primera vez.

Si la presión en la «nueva» pared fuera menor que sobre la negra, la fuerza que actúa sobre la parte derecha de la cavidad sería menor que la fuerza que actúa sobre la parte izquierda. Bajo la acción de las fuerzas internas —presión de la radiación— la cavidad comenzaría, en este caso, a desplazarse hacia la izquierda, lo cual es imposible. Vemos, pues, que la expresión (9.29) es de aplicabilidad general.

Comparemos la fórmula (9.29) de la presión del gas de fotones con la presión que ejerce sobre la pared un gas ordinario. Para este último es justa la ecuación de Clapeyron

$$PV = \frac{m}{\mu} RT, \tag{9.30}$$

en la que P y V son la presión y el volumen del gas; m, la masa de éste; μ, su masa molecular; T, la temperatura; R, la constante de los gases. Sustituyendo R por $N_A \varkappa$, siendo N_A la constante de Avogadro, hallamos

$$PV = \left(\frac{N_A}{\mu} m \right) \varkappa T.$$

La expresión entre paréntesis es igual al número de moléculas N. Introduciendo la concentración de moléculas $n = N/V$, hallamos

$$P = n \varkappa T. \tag{9.31}$$

Recordemos ahora que la energía media de las moléculas de un gas monoatómico es igual a $(3/2)\varkappa T$, de manera que el segundo miembro de la igualdad es igual a $(2/3)u$ (u es la densidad de la energía de nuestro gas). Por lo tanto, para el gas ordinario

$$P = \frac{2}{3} u. \tag{9.32}$$

Comparamos la relación obtenida con la (9.29). ¿Por qué, a igualdad de densidad de energía, la presión del gas fotónico es dos veces menor que la presión del gas ordinario? La investigación de este problema muestra que la diferencia indicada se debe a que en el primer caso la ley que relaciona la energía con el impulso es relativista, y en el segundo, no relativista. La relación (9.29) es característica para cualquier gas, y no sólo para el gas relativista fotónico monoatómico.

Para terminar, daremos una fórmula más. Supongamos que sobre una superficie plana incide perpendicularmente un haz de luz paralelo, emitido por una fuente exterior. Como es fácil de comprender, la presión que ejerce la luz sobre la superficie es

$$P = u(1 + r) = \frac{E}{c}(1 + r), \tag{9.33}$$

donde r es el coeficiente de reflexión de la pared; E, la energía que incide sobre la unidad de superficie en la unidad de tiempo.

Capítulo X

Fundamentos de la electrónica cuántica

§ 46. Radiación espontánea e inducida

Consideremos una cavidad con paredes especulares. Introduzcamos en ella un átomo capaz de absorber y emitir radiación electromagnética. Al absorber radiación, el átomo pasa de su estado inferior (primero) al segundo, excitado. Para simplificar vamos a suponer que estos estados no son degenerados. Llamemos E a la diferencia de energía del átomo en estos estados. Al pasar del primer nivel al segundo, el átomo absorbe cuantos de energía E, y en las transiciones del segundo, nivel al primero, los emite.

Llenamos la cavidad de radiación electromagnética monocromática de frecuencia $\omega = E/\hbar$. El número de cuantos que llenan la cavidad depende del estado en que se encuentra el átomo. Designemos por n el número de cuantos en aquellos instantes en que el átomo se encuentra en el estado 2. Cuando el átomo se halla en el estado 1 se suma a ellos el cuanto emitido por el átomo, de manera que su número se hace igual a $n + 1$.

Consideremos un intervalo de tiempo t suficientemente grande. Durante este intervalo el átomo tiene tiempo de estar muchas veces en el primer estado y en el segundo. Llamemos t_1 al tiempo total durante el cual el átomo permanece en el estado 1; entonces, durante el tiempo $t_2 = t - t_1$ el átomo habrá estado en el estado 2. El número de transiciones en que el átomo pasa del primer estado (no excitado) al segundo $N_{1\to 2}$ es proporcional al número de «incidencias» de los cuantos en el átomo no excitado, es decir, al tiempo t_1 y al número de cuantos $n + 1$:

$$N_{1\to 2} = W^{(1)}_{1\to 2}\,(n + 1)\,t_1. \tag{10.1}$$

Aquí $W^{(1)}_{1\to 2}$ es la probabilidad de la transición del primero al segundo estado, referida a un átomo, a un cuanto y a la unidad de tiempo [1]).

[1]) La magnitud $W^{(1)}_{i\to k}$ tiene dimensión inversa al tiempo, mientras que la probabilidad matemática es una magnitud adimensional. Por eso, en rigor, $W^{(1)}_{i\to k}$ no es la probabilidad, sino la densidad de probabilidad (respecto del tiempo). Para simplificar, en adelante utilizaremos el término «probabilidad» como más reducido.

El índice «(1)» sobre la W indica que la probabilidad se refiere a un cuanto.

Tomamos un intervalo de tiempo t suficientemente grande para que el número de transiciones entre los estados sea muy grande. En este caso el número de transiciones del primer estado al segundo se puede considerar igual al de transiciones a la inversa (en realidad pueden ser iguales o diferir en una unidad, pero, cuando el número de transiciones es muy grande, esta diferencia no tiene importancia). Por eso el número de retornos al primer estado $N_{2\to1}$ es igual a $N_{1\to2}$:

$$N_{2\to1} = N_{1\to2} = W^{(1)}_{1\to2}t_1 + W^{(1)}_{1\to2}nt_1. \tag{10.2}$$

Para escribir esta fórmula se abrió el paréntesis en (10.1).

De esta forma hemos expresado el número de transiciones del estado más alto al más bajo mediante la probabilidad de transición del estado inferior al superior. La relación obtenida tiene extraordinaria importancia. Como vemos, las transiciones del segundo estado al primero se describen por la suma de dos sumandos. El primero de ellos no depende del número de cuantos n. Este sumando define el número de transicisiones *espontáneas* $N^{\text{esp}}_{1\to2}$:

$$N^{\text{esp}}_{2\to1} = W^{(1)}_{1\to2}t_1. \tag{10.3}$$

El segundo sumando es proporcional al número de cuantos n que hay en la cavidad en los instantes en que el átomo se encuentra en el estado 2; es decir, estas transiciones son *estimuladas* por los cuantos existentes. Estas transiciones se llaman *forzadas* o *inducidas*. Su número $N^{\text{ind}}_{2\to1}$ es

$$N^{\text{ind}}_{2\to1} = W^{(1)}_{1\to2}t_1n. \tag{10.4}$$

Dividiendo (10.4) por (10.3), tenemos que

$$N^{\text{ind}}_{2\to1}/N^{\text{esp}}_{2\to1} = n. \tag{10.5}$$

La relación (10.5) también es justa en el caso en que dentro de la cavidad se encuentre no un átomo, sino muchos, siempre que se pueda despreciar la interacción entre ellos. El número de transiciones inducidas y espontáneas aumenta, como es natural, N veces en este caso (N es el número de átomos), pero la relación (10.5) no varía.

La relación del número de transiciones inducidas (en presencia de n cuantos) al de transiciones espontáneas del segundo estado al primero, que figura en (10.5), es igual, claro está, a la razón de las probabilidades de estas transiciones. Llamando a estas probabilidades $W^{\text{ind}}_{2\to1}$ y $W^{\text{esp}}_{2\to1}$, hallamos

$$\overline{W^{\text{ind}}_{2\to1}/W^{\text{esp}}_{2\to1} = n.} \tag{10.6}$$

Esta fórmula relaciona las probabilidades de las radiaciones inducida y espontánea para un número n de cuantos realmente existente.

La razón de las probabilidades de las transiciones inducidas a las espontáneas se puede expresar no sólo mediante el número de cuantos n, sino también por medio de la densidad espectral de energía de ra-

diación electromagnética. En este caso se supone, como es natural, que en la caja especular hay cuantos no de una sola frecuencia, como hasta ahora habíamos supuesto, sino de frecuencias muy diversas, contando entre ellas *la frecuencia de resonancia* $\omega = E/\hbar$ que estimula la transición que se considera.

De acuerdo con (9.12),

$$u_\omega V d\omega = ng\,(E)\,EdE, \tag{10.7}$$

siendo u_ω la densidad espectral de energía de radiación, referida a la unidad de variación de ω; V, el volumen de la caja; E, la energía de los cuantos; $g\,(E)$, el peso estadístico. Sustituyendo en esta fórmula $g\,(E)$ por su valor en (8.10) y dE por $\hbar d\omega$, hallamos

$$n = u_\omega \frac{\pi^2 c^3}{\hbar\omega^3}. \tag{10.8}$$

Poniendo este valor en (10.6) se puede expresar la relación buscada entre las probabilidades por medio de u_ω. Siguiendo a Einstein, introducimos en (10.8), en vez de u_ω, la densidad espectral de energía de radiación u_ν, referida a la unidad de variación de ν. La cantidad de energía contenida en un intervalo, no depende de como se expresa, por medio de $d\nu$ o de $d\omega$: $u_\omega d\omega = u_\nu d\nu$. Por lo tanto,

$$u_\omega = u_\nu \frac{d\nu}{d\omega} = \frac{1}{2\pi} u_\nu, \tag{10.9}$$

de manera que

$$n = \frac{\pi c^3}{2\hbar\omega^3} u_\nu. \tag{10.10}$$

De (10.6), teniendo esto en cuenta, resulta

$$\frac{W_{2\to1}^{\text{ind}}}{W_{2\to1}^{\text{esp}}} = \frac{\pi c^3}{2\hbar\omega^3} u_\nu. \tag{10.11}$$

La expresión obtenida es aplicable en todos los casos en que los átomos que interaccionan con la radiación electromagnética se encuentran en el campo de la radiación. La presencia o ausencia de la caja especular no desempeña, en este caso, papel alguno. La fórmula (10.11) es muy cómoda en su aplicación, pero su forma es mucho más compleja que la (10.6) y su sentido es menos claro.

Enunciemos los resultados obtenidos.

1. Al retornar los átomos de los estados más altos a los más bajos no sólo se producen transiciones espontáneas, sino también inducidas.

2. La probabilidad de las transiciones inducidas en una caja especular es proporcional al número de cuantos de resonancia que hay en ella, el cual se puede expresar por medio de la densidad espectral de energía de radiación.

3. La probabilidad de la radiación inducida, calculada para un cuanto, es igual a la probabilidad de la radiación espontánea.

Diremos, para terminar, que, en la radiación inducida, los cuantos emitidos tienen no sólo la misma energía, sino también la misma polarización que los cuantos que estimulan dicha radiación (esta conclusión se sigue de un estudio más detallado). Puede demostrarse que también es justa la siguiente afirmación aún más fuerte: *la radiación inducida es coherente con la radiación que la origina: tiene la misma frecuencia, la misma dirección de propagación, la misma polarización y la misma fase.*

De la deducción de la fórmula (10.6) está claro que ésta es justa para cualesquiera transiciones electromagnéticas en todo tipo de átomos. Esto se debe, por consiguiente, no a las propiedades de los átomos, sino a las del campo electromagnético. La existencia de relaciones rígidas entre las probabilidades de las transiciones inducidas y espontáneas hace pensar que estas transiciones son de la misma naturaleza. La investigación demuestra que eso es así efectivamente. Para poner en claro lo esencial de esta cuestión vamos a considerar una radiación «confinada» en una caja especular de forma rectangular. Examinemos las oscilaciones que se propagan a lo largo de la caja. Con anterioridad se ha demostrado (véase la fig. 81 y el texto que le sigue) que en esta caja no se pueden excitar oscilaciones electromagnéticas cualesquiera, sino únicamente las que satisfacen la relación

$$L = m\lambda_m/2$$

en la que L es la longitud de la caja; λ_m, la longitud de onda de la radiación; m, un número entero arbitrario. Cada una de estas oscilaciones se llama *modo longitudinal* de las oscilaciones electromagnéticas[1]). Los modos correspondientes a distintas λ_m son independientes. Pueden tener diferente intensidad. La teoría demuestra que la energía de las oscilaciones que corresponden a cada modo se describe por la fórmula de la energía del oscilador cuántico:

$$E_m = \hbar\omega_m\,(n + 1/2),$$

en la que E_m es la energía que corresponde al modo m. ω_m, la frecuencia del mismo; n, un número entero cualquiera. Sabemos que la radiación está formada por fotones, los cuales tienen cada uno la energía $E = \hbar\omega$. Está claro que el hecho de que en nuestra fórmula figure el sumando $\hbar\omega_m n$ equivale a afirmar que en la caja hay n fotones. El término $(1/2)\,\hbar\omega_m$, correspondiente a su número cero, determina la energía de las *oscilaciones nulas* del campo electromagnético. Las transiciones espontáneas se pueden considerar como la interacción de los átomos excitados con estas oscilaciones nulas, y la radiación inducida, como su interacción con los fotones reales.

Las razones aducidas se pueden generalizar con facilidad a cajas de dimensiones y formas cualesquiera. En semejante caja (resonador de oscilaciones electromagnéticas) se pueden excitar no oscilaciones cualesquiera, sino únicamente oscilaciones pertenecientes a los *modos permitidos*. La energía que corresponde a cada uno de estos modos se cuantifica lo mismo que la energía de un oscilador.

Veamos ahora lo que ocurre en una cavidad cuyas paredes sean no especulares, sino negras, y estén a una cierta temperatura T. Introducimos en ella un átomo (o un conjunto de átomos iguales). Al cabo de cierto tiempo en la cavidad se establece el equilibrio térmico entre las paredes y la radiación, estando esta última compuesta de cuantos de energías muy diversas, entre los cuales los hay que pueden ser emitidos y absorbidos por los átomos que se consideran.

[1]) En realidad la relación indicada determina dos modos de oscilaciones electromagnéticas, de acuerdo con dos valores posibles de la polarización.

La relación entre las probabilidades de las radiaciones espontánea e inducida de los átomos se caracteriza, como siempre, por la fórmula (10.6). Pero una vez establecido el equilibrio térmico podemos continuar, ligando el número de cuantos n con la temperatura de las paredes (y la radiación). Poniendo en (10.6) el valor de n según (8.16), hallamos

$$\frac{W^{\text{ind}}}{W^{\text{esp}}} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1}. \tag{10.12}$$

En la fórmula obtenida no figuran las dimensiones de la cavidad. Por lo tanto es justa para cavidades de dimensiones cualesquiera (incluso infinitas). Esta fórmula determina la relación entre las probabilidades de las transiciones inducidas y espontáneas en *equilibrio térmico*.

El análisis del estado da equilibrio térmico entre los átomos y la radiación da la posibilidad de dar otro paso importante, el de establecer la relación entre las probabilidades de la absorción y la emisión de radiación electromagnética. Anotemos los números de átomos que hay en los estados primero y segundo por N_1 y N_2. En la electrónica cuántica N_1 y N_2 reciben el nombre de *poblaciones* de los niveles correspondientes [1]). El número de transiciones $N_{1\to 2}$ del primer estado al segundo es

$$N_{1\to 2} = W^{(1)}_{1\to 2} n N_1 t \tag{10.13}$$

donde n es el número de cuantos de resonancia y t, el tiempo de observación. El índice «(1)», lo mismo que antes, sirve para recordar que la probabilidad de la transición se ha calculado no sólo para un átomo sino también para un cuanto.

Las transiciones del segundo estado al primero se dividen en espontáneas e inducidas. Los números de estas transiciones son

$$N^{\text{esp}}_{2\to 1} = W^{\text{esp}}_{2\to 1} N_2 t, \tag{10.14}$$

$$N^{\text{ind}}_{2\to 1} = W^{(1)\,\text{ind}}_{2\to 1} n N_2 t. \tag{10.15}$$

En equilibrio térmico los números de transiciones del primer estado al segundo y del segundo al primero son iguales entre sí:

$$W^{(1)}_{1\to 2} n N_1 t = W^{(1)\,\text{ind}}_{2\to 1} n N_2 t + W^{\text{esp}}_{2\to 1} N_2 t. \tag{10.16}$$

La población de los niveles N_1 y N_2 depende de la temperatura, y la magnitud $W^{(1)}$, que caracteriza la interacción de los átomos con la radiación, sólo depende de las propiedades de los átomos que se consideran y no está ligada con la temperatura.

---

[1]) Con más rigor, se llama *población* de un nivel el número de átomos por *unidad de volumen*, que ocupan un nivel determinado, es decir, no N_1 y N_2, sino N_1/V y N_2/V.

Estudiemos la relación obtenida en el caso de que las temperaturas sean altas. Cuando la temperatura se eleva, la diferencia entre las poblaciones de los niveles N_1 y N_2 disminuye, y cuando las T son grandes, desaparece; el número de cuantos n, en este caso, aumenta ilimitadamente. Al mismo tiempo crece la magnitud del primer miembro de (10.16) y el primer término de su segundo miembro. Por esa razón, a altas temperaturas, el segundo término del segundo miembro de (10.16) se puede despreciar. Omitiendo este término e igualando N_1 a N_2, se obtiene

$$W^{(1)}_{1\to 2} = W^{(1)\,(\mathrm{ind})}_{2\to 1}.$$

Como la probabilidad W no depende de la temperatura, esta igualdad es siempre justa. El primero en establecerla fue Einstein [1]). Teniendo en cuenta que, además, $W^{(1)\,\mathrm{ind}}_{2\to 1} = W^{\mathrm{esp}}_{2\to 1}$ (véase el punto 3 de los resultados enunciados después de la fórmula (10.11)), hallamos en definitiva que

$$W^{(1)}_{1\to 2} = W^{(1)\,\mathrm{ind}}_{2\to 1} = W^{\mathrm{esp}}_{2\to 1}. \qquad (10.17)$$

Esta igualdad da la posibilidad de obtener la relación entre las probabilidades de la absorción y de la radiación inducida. Dividiendo (10.15) por (10.13) y tomando en consideración que la relación $N^{\mathrm{ind}}_{2\to 1}/N_{1\to 2}$ es igual a la razón de las probabilidades que buscamos, se obtiene

$$\frac{\text{Prob. rad. ind.}}{\text{Prob. abs.}} = \frac{N_2}{N_1}. \qquad (10.18)$$

En las condiciones ordinarias la población de los niveles desciende a medida que crece su energía, de manera que $N_2 < N_1$. Por eso la emisión inducida de luz es más débil que la absorción. Además, en comparación con esta última, es infinitamente decreciente. En efecto, en la gama óptica $E = \hbar\omega$, en orden de magnitud, es igual a 2 eV, mientras que $\varkappa T$, a temperaturas normales, lo es a (1/40) eV e incluso a 1000 K es menor que (1/10) eV. El factor de Boltzmann $\exp(-\hbar\omega/\varkappa T)$, que determina la relación entre N_2 y N_1, es igual a e^{-80} a temperaturas pequeñas y a e^{-20} a 1000 K. La emisión inducida de luz es en estas condiciones muchas veces menor que la absorción y en los experimentos no se pone de manifiesto. No obstante, si se crean unas condiciones con las cuales N_2 sea mayor que N_1, la radiación inducida predominará sobre la absorción y el medio ambiente empezará a intensificar la luz en vez de absorberla. De este problema volveremos a ocuparnos en el párrafo siguiente.

[1]) Esta relación es un caso particular de una afirmación muy general de la mecánica cuántica acerca de que las probabilidades reducidas (calculadas para la unidad de peso estadístico) de los procesos directo e inverso son iguales entre sí. Esta aseveración se conoce con el nombre de *principio del equilibrio detallado*.

Para completar la exposición expresaremos nuestros resultados con las notaciones de Einstein, que suelen utilizarse en la literatura. Con estas notaciones el número de transiciones del primer estado al segundo $N_{1\to 2}$ se escribe no por medio del número de cuantos, como hacíamos en la fórmula (10.13), sino mediante la densidad espectral u_ν:

$$N_{1\to 2} = B_{1\to 2} N_1 u_\nu t. \tag{10.19}$$

El número de transiciones del segundo estado al primero se escribe de modo análogo:

$$N_{2\to 1} = B_{2\to 1} N_2 u_\nu t + A_{2\to 1} N_2 t. \tag{10.20}$$

El coeficiente $B_{1\to 2}$ se llama coeficiente de Einstein para la absorción, y los $B_{2\to 1}$ y $A_{2\to 1}$ coeficientes de Einstein para las radiaciones inducida y espontánea. Comparemos estas expresiones con (10.13), (10.14) y (10.15). La comparación da

$$B_{1\to 2} u_\nu = W_{1\to 2}^{(1)} n, \quad B_{2\to 1} u_\nu = W_{2\to 1}^{(1)\,(\text{ind})} n, \quad A_{2\to 1} = W_{2\to 1}^{\text{esp}}.$$

La fórmula (10.17) da la posibilidad de obtener la relación entre los coeficientes de Einstein. El enlace entre u_ν y n lo hallamos ya en (10.10). Como resultado se obtiene

$$B_{2\to 1} = B_{1\to 2}, \quad A_{2\to 1} = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar\omega^3}{c^3} B_{2\to 1}. \tag{10.21}$$

La forma compleja que tiene la relación entre los coeficientes de Einstein $A_{2\to 1}$ y $B_{2\to 1}$ se debe a que tienen distinta dimensión y se miden en diferentes unidades: $A_{2\to 1}$ en s^{-1} y $B_{2\to 1}$ en cm/g.

Para finalizar nos detendremos en las transiciones electromagnéticas entre dos niveles *degenerados*. El caso práctico más importante es aquel en que los niveles están degenerados por el número cuántico magnético m_J, que determina la orientación del momento angular total del átomo (o de cualquier otro sistema cuántico). En ausencia de los campos eléctrico y magnético, la energía del átomo no depende de la orientación que tenga el momento angular, y, junto con él, los momentos magnético y eléctrico (si no son nulos). Por eso, cada uno de los dos niveles considerados tiene $2J + 1$ subniveles (cada estado tiene su m_J) de igual energía. Por lo tanto, $2J + 1$ determina la multiplicidad de degeneración del nivel por el número cuántico m_J.

Empecemos por la absorción de fotones con energía (igual a la energía de la transición) y polarización determinadas. Desde cada estado inicial (en este caso desde cada estado inferior) del átomo pasa éste a un estado final (superior) perfectamente determinado por los números cuánticos del estado inicial y del fotón (incluidos sus números cuánticos magnéticos). De esta forma, de dos sistemas (inferior y superior) unidos por la energía de los niveles, la radiación «escoge» los pares entre los cuales están permitidas las transiciones por los nú-

meros cuánticos. Esta «elección» se produce tanto en la radiación espontánea como en la inducida. Por lo tanto, las fórmulas deducidas en este párrafo siguen siendo justas si se aplican no a todos los subniveles, que entran en la composición de los niveles que se consideran, sino a los pares correspondientes. De acuerdo con esto, *en todas las fórmulas antes deducidas hay que poner no las poblaciones totales de los niveles, sino las poblaciones del par de subniveles entre los cuales se producen las transiciones que se estudian.*

En aquellos casos en que la población de los niveles se crea por vía artificial, es preciso, de ser posible, preocuparse inmediatamente de aumentar la cantidad de átomos en los subniveles necesarios, puesto que la población de los demás niveles no desempeña papel alguno. En equilibrio térmico el factor de Boltzmann $\exp(-\hbar\omega/\varkappa T)$ determina la población de cada uno de los subniveles, es decir, da de inmediato la magnitud que necesitamos. La población total de todo el nivel $(2J+1)\exp(-\hbar\omega/\varkappa T)$ no ofrece interés en este caso concreto.

§ 47. Amplificadores y generadores cuánticos

Se llaman *amplificadores cuánticos* y *generadores cuánticos* los aparatos que utilizan la radiación inducida para amplificar o generar oscilaciones electromagnéticas. Los aparatos que funcionan en la gama óptica reciben el nombre de *láseres*, para distinguirlos de los *máseres*, que se emplean en la gama de ultraalta frecuencia. Por lo general también se consideran láseres los generadores y amplificadores de radiación ultravioleta e infrarroja. En la literatura soviética los láseres se llaman también *generadores ópticos cuánticos* (GOC).

Hagamos pasar por un medio, en la dirección del eje de abscisas, una onda electromagnética, cuya frecuencia sea igual a la de transición entre dos niveles de los átomos que entran en la composición del medio [1]) y hallemos la fórmula que describe la variación de la intensidad de dicha onda. Designaremos por $j(x)$ el flujo de cuantos que llegan hasta la sección cuya coordenada es x, y por n_1 y n_2, las concentraciones de átomos en los estados básico y excitado o, lo que es lo mismo, las poblaciones de los niveles que corresponden a estos estados. Si los estados son degenerados, como ya sabemos, hay que considerar las poblaciones de los subniveles correspondientes. La cantidad de cuantos absorbidos durante el recorrido dx es proporcional al flujo $j(x)$, al recorrido dx y a la concentración de átomos n_1 capaces de absorber cuantos incidentes. Llamando σ al coeficiente de proporcionalidad, hallamos

$$dj_{\text{abs}} = -\sigma n_1 j dx. \tag{10.22}$$

[1]) En los amplificadores y generadores cuánticos se aprovechan las transiciones cuánticas no sólo en los átomos. Pero, para simplificar, en adelante hablaremos de átomos sobrentendiendo átomos, iones y moléculas.

Razonando análogamente hallamos que el aumento del flujo, relacionado con la radiación inducida, es

$$dj_{\text{ind}} = \sigma n_2 j dx. \qquad (10.23)$$

El coeficiente de proporcionalidad σ que figura en esta fórmula tiene dimensión de superficie y se llama sección de transición inducida. Su magnitud sólo depende de las características de la transición concreta. Como ya sabemos, las probabilidades de la radiación inducida y de la absorción son iguales entre sí (véase, por ejemplo, (10.17)), de manera que en (10.22) y (10.23) figura un mismo coeficiente σ.

Sumando (10.22) y (10.23), hallamos

$$dj = \sigma (n_2 - n_1) j dx. \qquad (10.24)$$

Integrando esta ecuación tenemos que

$$j(x) = j(0) e^{\alpha x}, \qquad (10.25)$$

donde

$$\alpha = \sigma (n_2 - n_1). \qquad (10.26)$$

Por lo tanto, al pasar a través del medio, la intensidad de la onda electromagnética varía según una ley exponencial.

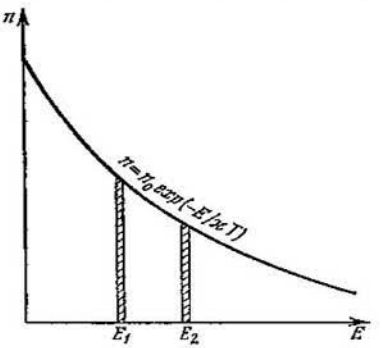


Fig. 90. Población de los niveles con distinta energía en caso de equilibrio térmico

En los medios ordinarios la concentración de átomos viene definida por la distribución de Boltzmann (fig. 90) y disminuye con la energía, de forma que

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{\varkappa T}\right), \qquad (10.27)$$

donde E_2 y E_1 son las energías de los átomos en los estados superior e inferior. La fórmula (10.26) muestra que, en este caso, $\alpha < 0$, por lo que la intensidad de la radiación electromagnética, al pasar a través del medio, disminuye exponencialmente. La forma exponencial de la ley de la disminución de la intensidad fue establecida mucho antes de que se descubriera la radiación inducida y lleva el nombre de *ley de Bouguer*, y el coeficiente α, en este caso, se llama *coeficiente de extinción*[1]).

En los medios que no están en equilibrio, las poblaciones de los niveles superiores pueden ser mayores que las de los niveles que están más abajo. Entonces α es mayor que cero y se produce una amplificación exponencial de las ondas electromagnéticas. En este caso el coe-

[1]) En rigor, a la magnitud del coeficiente de extinción hace aportación no sólo la absorción, sino también la dispersión de las ondas electromagnéticas.

ficiente α recibe el nombre de *coeficiente cuántico de amplificación del medio*.

Una parte de la onda amplificada, mediante unos espejos o de cualquier otra forma, puede hacerse volver al medio activo. Este retorno es análogo a la reacción o realimentación en los amplificadores de la gama de radiofrecuencias. Si la onda retornada coincide con la inicial en dirección de la propagación y en fase, la reacción es positiva y, si su magnitud es suficiente, el amplificador cuántico se transforma en generador cuántico[1]).

En aquellos casos en que la población del nivel más alto (y si el nivel es degenerado, la población del subnivel correspondiente) es mayor que la población del que está más abajo, se dice que estos niveles tienen *población invertida*; un medio con población invertida de sus niveles se llama *activo*. Recurriendo a la fórmula de Boltzmann (10.27) no es difícil comprender que la población invertida de los niveles ($n_2 > n_1$ cuando $E_2 > E_1$) corresponde formalmente a *temperaturas negativas*. En la literatura técnica el término «temperatura negativa» se utiliza muy a menudo. Esta expresión no se puede considerar acertada. En efecto, la temperatura caracteriza en la física un estado de equilibrio de la substancia, en el cual no es posible hablar de población invertida de los niveles. En ausencia de equilibrio a cada par de niveles k y l hay que atribuirle su «temperatura» T_{kl}:

$$\varkappa T_{kl} = (E_k - E_l) \Big/ \ln\left(\frac{n_l}{n_k}\right),$$

que, naturalmente, no tiene nada que ver con la temperatura ordinaria, que determina la energía cinética de los átomos.

§ 48. Métodos de creación de la población invertida de los niveles

Uno de los métodos más importantes para crear la población invertida de los niveles es el de *bombeo*: los átomos se «bombean» del nivel inferior al superior valiéndose de fuentes de energía exteriores. Como fuentes se emplean a menudo focos de radiación electromagnética de frecuencia adecuada (*radiación de bombeo*). También existen otros medios para aumentar la población de los niveles superiores. Algunos de ellos se dan a conocer más adelante.

Las condiciones en las cuales se hace el bombeo en los generadores cuánticos ópticos y en los generadores de la gama de radiofrecuencias son esencialmente distintas.

La distancia entre los niveles «activos» en los máseres es de fracciones de milielectrón-voltio. Por eso a temperaturas normales (e

[1]) El efecto de amplificación cuántica de las ondas fue observado por primera vez, en 1939, por el conocido físico soviético V.A. Fabrikant. En 1964, por la creación de los generadores cuánticos, fueron galardonados con el premio Nobel N.G. Básov y A.M. Prójorov, al mismo tiempo que Ch. Townes.

incluso enfriando la substancia activa) las poblaciones de estos niveles se diferencian poco o, en todo caso, son comparables entre sí. En la gama óptica, por el contrario, la distancia entre los niveles, incluso en la región roja del espectro, es de cerca de 1,5 eV, de manera que el nivel superior del par activo de niveles está prácticamente vacío. Para crear la población invertida en la gama de radiofrecuencias es suficiente disminuir ligeramente la población del nivel inferior o aumentar un poco la del superior. En la gama óptica para este mismo fin hay que cambiar cardinalmente la población de los niveles.

Para crear la población invertida se suelen emplear sistemas de tres o cuatro niveles. El esquema de un sistema de tres niveles se da en la fig. 91.

Consideremos el bombeo en la gama de radiofrecuencias. En el estado inicial (de equilibrio) la población de los niveles disminuye

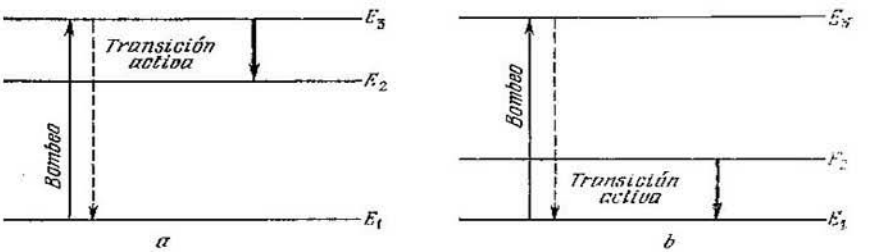


Fig. 91. Esquema de la obtención de la población invertida en un sistema (máser) de tres niveles: *a*, bombeo de partículas al nivel E_3, transición activa $E_3 \rightarrow E_2$; *b*, despoblación del nivel E_1, transición activa $E_2 \rightarrow E_1$

con la energía. Por eso, antes del bombeo, $n_1 > n_2 > n_3$. La población invertida se crea valiéndose de la radiación electromagnética de bombeo, que estimula las transiciones entre los niveles. Supongamos que la frecuencia de la radiación de bombeo es la que corresponde a la transición $E_3 \rightarrow E_1$. Esta radiación hace que aumente la población del tercer nivel. La radiación espontánea y la inducida (así como algunos otros procesos) hace que los átomos retornen al estado básico. Incluso en ausencia de estos procesos, la cantidad de átomos que hay en el tercer nivel (a causa de la radiación inducida) no puede ser mayor que el número de ellos en el estado básico. La población invertida entre el primer nivel y el tercero no se puede conseguir por este procedimiento. Pero la población del tercer nivel puede ser mayor que la del segundo. También puede ocurrir que en el primer nivel queden menos partículas que en el segundo. El primero de estos casos se realiza cuando el segundo nivel está cerca del tercero (fig. 91, *a*). En este caso la población del segundo nivel es aproximadamen-

te igual a la del tercero, en equilibrio térmico, y la adición de átomos a este último ocasiona la población invertida (esta adición puede ser bastante importante, porque en el primer nivel hay muchos átomos). La segunda posibilidad debe tenerse en cuenta si el segundo nivel está más cerca del primero (fig. 91, *b*).

El método descrito da buenos resultados en la gama de radiofrecuencias, en la cual existen procedimientos bien elaborados de generación de oscilaciones de cualquier frecuencia dada (en nuestro caso de la frecuencia que corresponde a la transición $1 \rightarrow 3$). En la gama óptica estos procedimientos no existen y el método es poco eficaz.

Los sistemas de tres niveles, para ser utilizados en la gama óptica, funcionan según otro esquema (fig. 92). La radiación de bombeo

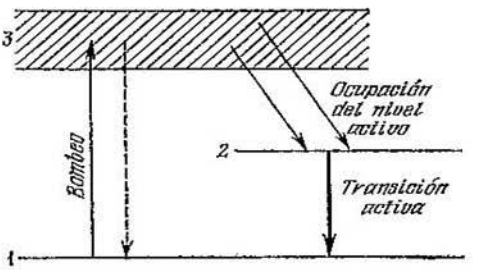


Fig. 92. Esquema de la obtención de la población invertida en un sistema de tres niveles (láser)

hace que los átomos pasen del estado 1 al estado 3. Desde el estado 3 los átomos pueden volver al estado 1 o pasar al 2. En el segundo nivel se van acumulando átomos. La población de este nivel aumenta y, con el tiempo, empieza a ser mayor que la población del primero.

Para el funcionamiento por el esquema de los tres niveles, en la gama óptica sirve no cualquier trio de éstos. Ante todo, el primer nivel debe estar poblado densamente. Por lo general, este nivel es el básico o un nivel muy próximo al básico. También es necesario que el nivel 2 sea metastable. Sólo con esta condición puede acumularse en él una cantidad suficiente de átomos que supere el número de los que se encuentran en el estado fundamental. La probabilidad de las transiciones está ligada con la anchura del nivel por la relación de indeterminación $\Delta E \tau \approx \hbar$. Por eso el nivel 2 debe ser estrecho. Se ve fácilmente que el nivel 3, por el contrario, debe ser muy ancho. Sólo en este caso se consigue aprovechar bien una parte apreciable del espectro óptico de la radiación de bombeo. Lo más frecuente es que el papel de nivel 3 lo desempeña una banda ancha. También está claro que la transición $3 \rightarrow 2$ debe ocurrir con gran probabilidad, a ser posible mayor que la de la transición $3 \rightarrow 1$. La transición $3 \rightarrow 2$ suele ser «sin radiación», en estas transiciones la energía sobrante del

átomo no se transmite al cuanto, sino a la red cristalina (en los sólidos) o a los átomos que chocan (en los gases).

El sistema de tres niveles tiene un inconveniente importante. Como ya se dijo, cuando funciona en la gama óptica, la población del nivel 2 antes del bombeo es infinitamente pequeña en comparación con la del primer nivel. En la igualación de las poblaciones anterior a la generación hay que gastar mucha energía inútilmente. Los sistemas de cuatro niveles no tienen este inconveniente.

En un sistema de cuatro niveles (fig. 93, *a*) la transición activa tiene lugar entre los niveles 3 y 2, sin que ninguno de ellos coincida

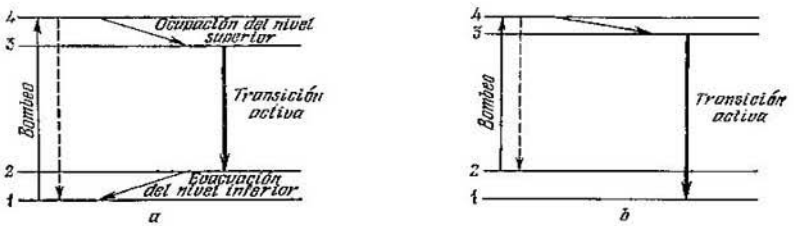


Fig. 93. *a*, esquema de un sistema de cuatro niveles con transición activa entre los niveles 3 → 2 (láser óptico); *b*, generación de oscilaciones con frecuencia superior a la de bombeo (generadores cuánticos de la gama de radiofrecuencias)

con el básico. El bombeo hace que los átomos del nivel básico (primero) pasen al cuarto. El tercer nivel se puebla del cuarto. Los sistemas de cuatro niveles se utilizan tanto en la gama óptica como en la de radiofrecuencias. En la región óptica la principal diferencia entre los sistemas de cuatro niveles y los de tres consiste en que, en los primeros, el nivel inferior activo (en nuestro caso el segundo) está vacío, o casi vacío, desde el principio. Por eso, incluso una pequeña cantidad de átomos que aparezca en el tercer nivel es suficiente para invertir la población respecto del segundo.

En la gama de las radiofrecuencias todos los niveles del sistema de cuatro (o, por lo menos, los dos inferiores) pueden estar relativamente ocupados. Entonces surge la posibilidad de generar oscilaciones de frecuencia más alta que la de bombeo. Para eso es necesario, por ejemplo, que el bombeo transcurra del segundo nivel al cuarto, y la transición activa, del tercero al primero (fig. 93, *b*).

Para transferir los átomos a los niveles superiores no sólo se emplea el bombardeo con radiación electromagnética. En los láseres de gas se utiliza para excitar los átomos (y las moléculas) la descarga eléctrica. (En el plasma de la descarga los electrones adquieren una energía suficiente no sólo para la excitación de los átomos, sino también para su ionización.)

La población invertida de los niveles se puede conseguir también por medio de otros métodos. Los átomos (y moléculas) en estado excitado se pueden obtener como resultado de reacciones químicas. Así funcionan los *láseres químicos*. La ventaja de éstos es que tienen un alto rendimiento químico [1]), que llega al 20%, y su inconveniente, la necesidad de cambiar constantemente la substancia activa.

Existen láseres que emplean efectos gasodinámicos. Si el gas se enfría rápidamente, la población de los niveles no se reorganiza inmediatamente de las temperaturas altas a las bajas. El tiempo que tarda en establecerse el equilibrio térmico depende de las propiedades individuales de los niveles. Así, puede suceder que en el esquema de los tres niveles (fig. 91), al descender la temperatura, el nivel 2 se despueble antes que el 3. En este caso entre ellos puede invertirse la población. Los láseres gasodinámicos pueden funcionar, claro está, solamente en el caso en que a la temperatura inicial la población del tercer nivel es suficientemente alta.

En la actualidad se utilizan mucho los láseres de semiconductores con uniones *p-n*. Al pasar por la unión *p-n* los electrones se recombinan con los huecos y se desprende una cantidad de energía apreciable (igual, en orden de magnitud, a la anchura de la zona prohibida). En algunas substancias (por ejemplo, en el arseniuro de galio) esta energía, con gran probabilidad, se desprende en forma de luz y puede utilizarse para crear un láser. Aquí no vamos a ocuparnos más de esta cuestión, ya que de las propiedades de los semiconductores se tratará más adelante.

§ 49. Estructura de los generadores ópticos cuánticos

Como ejemplo de láser que funciona por el sistema de tres niveles vamos a estudiar el láser de cristal de rubí. En la fig. 94 se da el esquema de los niveles de los iones Cr^{3+} que entran en la composición del rubí (se llama rubí al cristal de Al_2O_3 en el cual una parte de los iones de aluminio ha sido sustituida por iones de cromo). Como transiciones activas se utilizan, en el láser de rubí, las transiciones desde los niveles E_{2a} y E_{2b} al nivel fundamental. Los niveles E_{2a} y E_{2b} son metastables (su tiempo de vida es de varios milisegundos, mientras que para las transiciones ópticas ordinarias $\tau \sim 10^{-8}$ s). En este láser, lo mismo que en otros láseres sólidos, para obtener la población invertida de los niveles se emplea el *bombeo óptico*. Para el bombeo se utilizan las bandas anchas de absorción E_3 y E_4, una de las cuales se encuentra en la parte verde del espectro y la otra, en la azul. La anchura de estas bandas es muy grande (de cerca de 1 μm). Las transiciones de estas bandas al nivel E_2 se producen sin radiación (la

[1]) En los láseres químicos hay que distinguir dos rendimientos: el químico y el técnico. El primero indica qué parte de la energía que se desprende en las reacciones, que crean la población invertida, se transforma en energía de radiación coherente. El segundo es la razón de la energía de radiación láser a la energía que consume de la red eléctrica; el rendimiento técnico puede superar al 100%.

energía se transfiere a las oscilaciones de la red). Estas transiciones son mucho más probables que el retorno espontáneo de los átomos al nivel 1. Eso facilita la creación rápida de la población invertida de los niveles de la transición activa. Para hacer estos láseres se utilizan monocristales de rubí artificial, con poco contenido de cromo (0,05%, de color rosa pálido). A los monocristales se les da la forma de barras largas de sección circular. En los láseres pequeños las barras de rubí tienen alrededor de 1 cm de diámetro y 10 cm de longitud. En la fig. 95 se da el esquema de una de las variantes de estructura del láser de rubí. Para el bombeo se utiliza una lámpara de destellos en forma de espiral, que rodea el cuerpo activo del láser (barra cilíndrica de rubí). Para que las pérdidas de luz sean menores, la lámpara está dentro de una cubierta especular. Los dos extremos de la barra de rubí también se recubren de una capa reflectora [1]). Una vez que la lámpara de destellos actúa, el cristal de rubí se hace ópticamente activo. La generación empieza espontáneamente en cuanto aparece un cuanto de luz, emitido de modo espontáneo a lo largo del eje de la barra. Propagándose por ésta, la radiación se amplifica (al cuanto

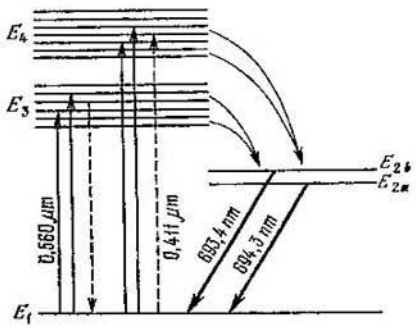


Fig. 94. Esquema de los niveles de los iones Cr^{3+} en el cristal de rubí

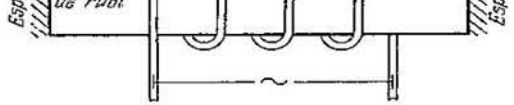


Fig. 95. Esquema de la estructura de un láser de rubí

inicial se suman los cuantos de la radiación inducida). La realimentación la realizan los espejos. Expresándonos en el lenguaje radiotécnico, ellos devuelven a la entrada del sistema (cristal de rubí) la señal (luz) que surge a su salida (emerge del cristal).

Después de reflejarse dos veces en los espejos (una vez en el derecho y otra en el izquierdo), los cuantos de luz repiten su recorrido.

[1]) Los espejos pueden estar separados de los extremos de la barra de rubí.

De esta forma los espejos «confinan» la luz formando un resonador óptico, que en nuestro caso es un interferómetro de Fabry—Perot. La luz doblemente reflejada intensifica la inicial si coincide con ella en fase, es decir, si la longitud óptica del recorrido (doble longitud de la distancia entre los espejos multiplicada por el índice de refracción) es igual a un número entero de longitudes de onda. Por eso la generación sólo se puede producir con la condición de que se cumpla la relación

$$nl = m\lambda/2, \qquad (10.28)$$

en la que l es la longitud de la barra de rubí; n, el índice de refracción del rubí; m, un número entero cualquiera. Pasando muchas veces por el cristal de rubí, el flujo luminoso se amplifica exponencialmente (véase 10.25)). Uno de los espejos (o los dos) que forman el resonador óptico se hace parcialmente transparente. A través de él salen del dispositivo los cuantos de luz y forman el rayo láser. El impulso luminoso persiste mientras la cantidad de átomos que se encuentran en el nivel superior de la transición activa se iguale a la cantidad de los que se hallan en el nivel inferior. Con esto se interrumpe la radiación y sólo se reanuda después de un nuevo bombeo.

Hallemos la condición necesaria para que se produzca la generación. Consiste esta en que el factor total de amplificación de la luz en el trayecto cerrado sea mayor o igual que la unidad:

$$r_1 r_2 \exp(2\alpha l) \geqslant 1, \qquad (10.29)$$

donde r y r_2 son los índices de reflexión de los espejos, y la magnitud α se determina por la igualdad (10.26). Igualando a la unidad el primer miembro de (10.29) se puede obtener el valor umbral del factor de amplificación α_{umb}, y luego, por medio de (10.26), la relación entre n_1 y n_2 necesaria para que empiece la generación. En el factor de amplificación entra la ganancia al pasar a través de la barra de rubí y las pérdidas de reflexión en los espejos (incluidas las pérdidas de difracción que se producen por ser finito el diámetro de los espejos). En los láseres se utilizan espejos de calidad muy alta. Si las pérdidas de luz en la transmisión son inevitables (de lo contrario el rayo no podría salir del láser), las pérdidas en absorción conviene disminuirlas. Por esta razón se procura evitar los espejos metálicos y se emplean espejos con recubrimiento dieléctrico.

Las lámparas de destellos crean un largo impulso luminoso que dura cerca de un milisegundo. El acrecentamiento y la interrupción del impulso láser son mucho más rápidos. Por eso, en lo que dura el destello, tiene tiempo de pasar sucesivamente todo un conjunto de impulsos láser. Estos impulsos pueden distinguirse notablemente unos de otros no sólo por la fase, sino también por la amplitud (a causa del carácter casual del comienzo del impulso). En la fig. 96 se da el oscilograma de una parte del impulso de un láser de rubí.

En los láseres de rubí pequeños, cuyo volumen es de varios cm^3, durante un disparo de la lámpara de destellos se transforman en ra-

diación láser varios julios. Durante un impulso completo, del orden de 1 ms, la potencia luminosa media constituye, por lo tanto, varios kilowatios. En los láseres con impulsos más cortos esa potencia puede ser bastante mayor.

Veamos ahora cómo funcionan los láseres de vidrio de neodimio (vidrio activado con iones de Nd^{3+}). Estos láseres sólidos son los más populares. Se emplean, en particular, para crear sistemas ópticos potentes, capaces de acumular, y luego liberar, energías de decenas, e incluso centenares de kilojulios. El esquema de los niveles del ion Nd^{3+} se da en la fig. 97. El nivel fundamental es el $^4I_{9/2}$. Con el bombeo óptico los iones de neodimio se transfieren a uno de los estados E_4. Desde estos estados pasan sin radiación al nivel metastable

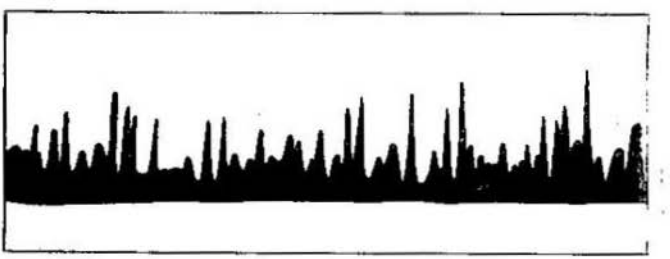


Fig. 96. Oscilograma de una parte del impulso de un láser de rubí

E_3 ($^4F_{3/2}$) y se acumulan en él. Las transiciones desde el nivel E_3 a estados inferiores son muy poco probables, debido a la gran diferencia de los números cuánticos L y J. El nivel E_2 ($^4I_{11/2}$) está próximo al fundamental, pero casi no está poblado, porque dista de éste $10\varkappa T$ y está ligado a él por una transición rápida sin radiación que asegura el establecimiento del equilibrio de Boltzmann. La inversión de la población entre los niveles E_3 y E_2 se consigue por eso mucho antes que entre los niveles E_3 y E_1 y la transición activa es la $E_3 \rightarrow E_2$ con $\lambda = 1{,}06$ μm. Así, pues, el láser de neodimio funciona según el esquema de cuatro niveles.

La estructura de la fuente de luz representada en la fig. 95 es muy simple, pero no la mejor. El rendimiento del láser puede aumentarse colocando la barra de rubí (o de vidrio de neodimio) en uno de los focos de un reflector elíptico y la fuente de luz, en el otro foco. Si las fuentes de luz son varias, se utilizan estructuras más complejas (fig. 98).

A causa de su rápido calentamiento, los láseres de vidrio de neodimio, lo mismo que los de rubí, funcionan, por lo general, con régimen impulsional. Pero el láser de neodimio de granate de itrio-aluminio [1]) (cristal de $Y_3Al_5O_{12}$ en el cual una parte de los iones

[1]) Los láseres de cristales de $Y_3Al_5O_{12}$ activados con iones Nd^{3+} se designan abreviadamente en la literatura sobre electrónica cuántica por Nd:YAG.

Y^{3+} se ha sustituido por iones Nd^{3+}) para potencia pequeña puede funcionar también continuamente, porque su conductividad térmica es bastante alta (superior en un orden a la del vidrio).

Consideremos uno de los láseres de gas, el de mezcla de átomos de helio y neón. Estos láseres han sido bien estudiados y los fabrica la industria. Las transiciones activas en los láseres de helio-neón son las que tienen lugar en el Ne. Para el bombeo se utiliza la descarga en el gas (excitación por choque electrónico). Durante la descarga se excitan principalmente los átomos de helio (su número su-

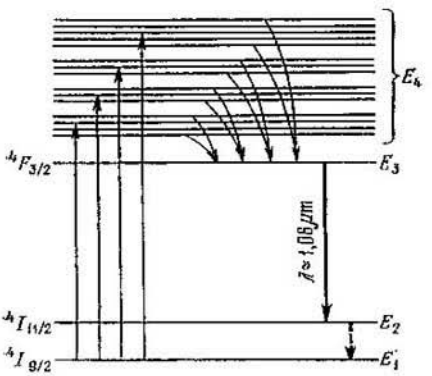


Fig. 97. Esquema de los niveles de los iones Nd^{3+} en el cristal de neodimio

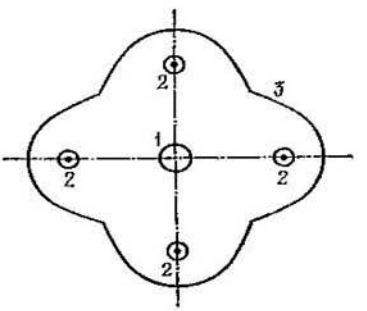


Fig. 98. Estructura de un láser con varias fuentes de bombeo luminoso: *1*, barra de rubí o de neodimio; *2*, lámparas de destellos; *3*, reflector

pera en un orden al de los átomos de neón). Uno de sus dos electrones $1s$ pasa al estado $2s$ (fig. 99). En dependencia del sentido del espín del electrón excitado, el átomo puede resultar en el estado 2^1S o en el 2^3S. Ambos estados son metastables.

En el átomo de neón hay seis electrones $2p$ que, junto con los dos electrones $2s$, forman la capa cerrada L. En las colisiones de los átomos de neón con los átomos excitados de helio, uno de los electrones $2p$ del neón pasa a un estado excitado (lo más probable es que sea al estado $4s$ o al $5s$, puesto que la energía de estos estados está próxima a las energías 2^1S y 2^3S de los átomos excitados de helio); los estados excitados de los átomos de neón se han representado en forma de rectángulos para indicar su estructura compleja: tienen un gran número de subniveles.

En la fig. 99, las líneas de trazo continuo representan las transiciones que se utilizan en los láseres de He—Ne. Estas transiciones ocasionan la emisión de radiación infrarroja con longitudes de onda de

1,15 μm ($4S \rightarrow 3P$) y 3,39 μm ($5S \rightarrow 4P$) y de radiación roja con $\lambda = 0{,}63$ μm ($5S \rightarrow 3P$). En dependencia de la longitud del resonador óptico y de la estructura de los espejos, se consigue discriminar una de estas transiciones. En un tubo de alrededor de 1 m de largo y 0,5 cm de diámetro se puede obtener radiación roja de 0,1 W de potencia.

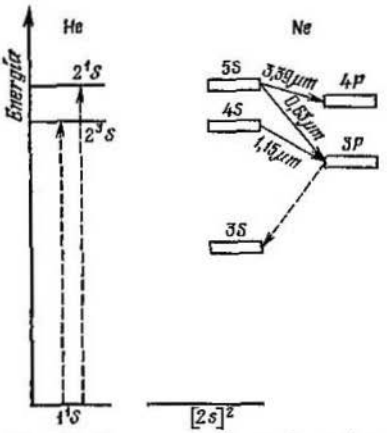


Fig. 99. Esquema de los niveles inferiores del helio y del neón

Los haces de luz que emiten los generadores ópticos cuánticos suelen estar polarizados de por sí. La polarización del haz se puede controlar cambiando las condiciones de paso de la luz para las ondas con distinta polarización. Los extremos de los tubos de descarga que contienen la mezcla de helio-neón se cierran, por lo general con láminas planoparalelas que forman el ángulo de Brewster con el eje del tubo. Los espejos se encuentran fuera de éste (fig. 100). Así las condiciones de generación se cumplen únicamente para la luz planopolarizada cuyo vector eléctrico tiene la dirección que corresponde a las pérdidas mínimas de reflexión en las láminas.

Durante los últimos años se emplean cada vez más los láseres de gas carbónico (CO_2) que funcionan por impulsos. Con ellos se logra obtener haces de luz que tienen no sólo gran potencia de impulso,

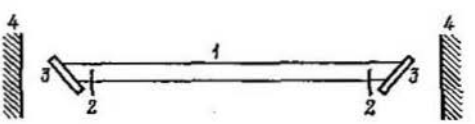


Fig. 100. Esquema de un láser de helio-neón: *1*, tubo de vidrio lleno de la mezcla de He y Ne; *2*, electrodos para mantener la descarga; *3*, láminas planoparalelas; *4*, espejos (uno de ellos es semitransparente)

sino también considerable potencia media. Estos haces son de gran valor para fines industriales y científicos. Los láseres sólidos (de rubí, vidrio de neodimio) no dan la posibilidad de obtener grandes potencias medias a causa de su recalentamiento, que ocasiona el desajuste de la instalación y el deterioro del cristal activo. Los láseres de gas son más difíciles de recalentar. Si es necesario, la mezcla gaseosa, que se bombea a través del láser, se enfría o se cambia.

Para generar la radiación en los láseres de CO_2 se utilizan las transiciones entre los niveles de vibración de las moléculas de gas carbónico con $\lambda = 10{,}6$ μm y con $\lambda = 9{,}6$ μm (región infrarroja lejana). Para excitar las moléculas se emplea la descarga en gas, que tiene lugar en una mezcla de CO_2, N_2 y He.

En la fig. 101 se da el esquema de la disposición de los niveles de vibración inferiores de las moléculas de CO_2 y N_2. Los niveles vibracionales se han representado no por rayas, sino por rectángulos, que recuerdan que cada uno de ellos es en realidad una banda formada por gran cantidad de niveles rotacionales próximos.

La molécula biatómica de nitrógeno sólo tiene un grado de libertad vibracional y, respectivamente, un sistema de niveles de vibra-

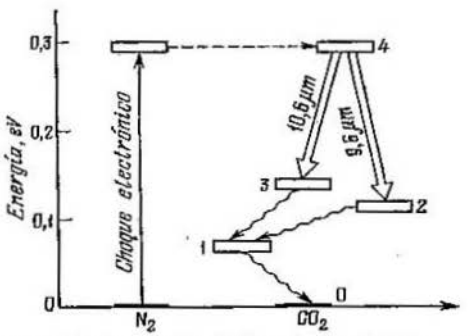


Fig. 101. Esquema de la disposición de los niveles inferiores en las moléculas CO_2 y N_2

ción equidistante. En la figura se han representado dos niveles de este sistema, el fundamental y el primero excitado.

La molécula de CO_2 consta de tres átomos. Tiene cuatro grados de libertad vibracionales, de los cuales dos coinciden por la energía. El espectro de vibración de esta molécula es muy rico en rayas. En la figura se representa el nivel fundamental de la molécula de CO_2 y cuatro niveles de vibración excitados.

Durante la descarga eléctrica se transfieren al nivel 4 parte de las moléculas de CO_2, pero es más probable aún que en el nivel de vibración inferior se exciten moléculas de nitrógeno. La energía de éstas, como resultado de los choques sin radiación, se transfiere luego a las moléculas de CO_2 no excitadas. De esto resulta que estas moléculas también pasan al nivel 4. Los niveles 2 y 3 se despueblan pronto en virtud de las transiciones al nivel 1 (transiciones sin radiación). La despoblación de estos niveles la facilitan los choques con los átomos de helio que se introducen especialmente en la composición de la mezcla gaseosa. Las transiciones activas tienen lugar del nivel cuarto al segundo o al tercero. La transición con $\lambda = 10{,}6$ μm se

produce más de prisa y se emplea más. Los láseres de gas potentes deben acumular una energía importante y, por lo tanto, contener gran cantidad de gas. Los aparatos láser grandes se llenan de gas carbónico a presión atmosférica o incluso más alta. Para excitar la descarga en este gas hay que aplicar una tensión bastante alta (de centenares de kilovoltios) y crear una ionización inicial, sin la cual no se produce la descarga en el gas denso. Esta ionización se consigue valiéndose de la luz ultravioleta emitida por una fuente de chispas o de arco, o inyectando en el gas electrones rápidos (láseres de CO_2 de descarga eléctrica).

El láser de CO_2 gasodinámico (§ 48) es uno de los GOC más potentes (durante varios segundos, en régimen continuo, se han alcanzado cerca de 100 kW de potencia); en los láseres de este tipo se ha logrado un rendimiento del 20%.

Mencionaremos por último los aparatos que permiten obtener impulsos de láser de gran potencia en instantes rigurosamente prefijados. En estos aparatos el factor de ampliación del láser disminuye mientras se prepara el impulso y se restablece en el instante necesario. La transparencia del resonador óptico se puede controlar por medio de una serie de efectos físicos, de los cuales los que más se utilizan son: el efecto Pockels (efecto eléctrico lineal) y el efecto Kerr (efecto eléctrico cuadrático). Ambos efectos consisten en que, en un campo eléctrico, en algunas substancias se manifiesta la birrefringencia. El «oscurecimiento» de los generadores durante el tiempo de preparación del impulso da la posibilidad de acumular en ellos grandes reservas de energía y obtener después de la «aclaración» impulsos gigantescos.

§ 50. Estructura de la radiación láser

Dejemos salir del láser un rayo de luz y pongamos en su camino una pantalla. A pequeñas distancias del láser se ve sobre la pantalla una mancha luminosa. Si la pantalla se aleja varios metros, se nota que la mancha primitiva se descompone en una serie de manchas aisladas. Aumentando más la distancia hasta la pantalla, el número de manchas no varía. Cada una de ellas corresponde a un determinado *modo transversal de oscilaciones*. Estos modos pertenecen a ondas que se propagan por direcciones próximas pero no coincidentes [1]). La aparición de varios modos es inevitable, si las condiciones de generación se cumplen para varias direcciones de propagación. Esto ocurre casi siempre en los láseres reales.

Además de los modos transversales, la radiación láser contiene, por lo general, varios modos longitudinales. Esto significa que se ge-

[1]) Las oscilaciones electromagnéticas que se pueden generar en un resonador de cavidad no se agotan con las ondas planas. Ondas de tipos más complejos (que no estudiaremos aquí) hacen que en la pantalla aparezcan a la vez varias manchas luminosas.

neran oscilaciones no de una frecuencia, sino de varias próximas. La generación de frecuencias próximas es posible a causa de que las rayas correspondientes a las transiciones electromagnéticas tienen siempre cierta anchura.

Veamos qué causas influyen en la anchura de las rayas del espectro óptico. Incluso en aquellos casos en que la partícula emisora no se mueve y sobre ella no actúa fuerza exterior alguna, la raya espectral tiene una anchura, llamada *anchura natural* de la raya. La anchura natural se debe a la anchura finita de los niveles energéticos ΔE. La magnitud de ΔE está ligada con el plazo de vida τ, en el nivel correspondiente, por la relación de indeterminación $\Delta E \cdot \tau \approx \hbar$. En el caso general hacen aportación a la anchura de la raya tanto la anchura del nivel inicial como la del final. Pero en las transiciones al nivel fundamental esta anchura está ligada en su totalidad con la del nivel excitado (porque el período de vida en el nivel fundamental es ilimitado y la anchura de la raya es igual a cero). En este caso

$$\Delta\nu_{nat} = \frac{1}{2\pi}\Delta\omega = \frac{1}{2\pi\hbar}\Delta E \approx \frac{1}{2\pi\tau}. \qquad (10.30)$$

Para las transiciones ópticas corrientes (dipolares) $\tau \approx 10^{-8}$ s y la anchura natural de la raya $\Delta\nu_{nat} \approx 10^7$ Hz. Para las transiciones desde niveles metastables esta anchura es mucho menor.

La anchura real $\Delta\nu$ de la raya espectral es generalmente bastante mayor que $\Delta\nu_{nat}$. Son causa de su ensanchamiento los choques de las partículas radiantes con otras partículas (en los medios gaseosos), el efecto Doppler y la influencia de los campos eléctricos y magnéticos locales, que originan el desplazamiento de los niveles (efectos Stark y Zeeman).

Si la substancia emisora de radiación se encuentra en estado gaseoso, durante el proceso del movimiento térmico caótico las partículas chocan continuamente entre sí. Al chocar, su estado de energía puede cambiar (transiciones sin radiación). Estas colisiones reducen el período de vida de las partículas tanto en el estado inicial como en el final, lo que hace que aumente la anchura de la raya espectral. *La anchura de choque* que aporta cada nivel es $\Delta\nu_{ch} \approx 1/2\pi\tau_{ch}$ (τ_{ch} es el tiempo medio entre dos choques que ocasionan transiciones sin radiación) y depende de la presión y de la temperatura del gas. Esta anchura puede ser mayor o menor que $\Delta\nu_{nat}$.

La anchura Doppler $\Delta\nu_D$ de las rayas espectrales está ligada con el movimiento de las partículas radiantes en la dirección de la radiación [1]).

Como es sabido, $\Delta\nu_D = \nu v/c$. Suponiendo que la partícula radiante se halla en equilibrio térmico con el medio, cuya temperatura es T, obtenemos

$$\Delta\nu_D = \nu\frac{v}{c} \approx \frac{\nu}{c}\sqrt{\frac{\varkappa T}{m}} = \nu\sqrt{\frac{\varkappa T}{mc^2}}. \qquad (10.31)$$

[1]) El efecto Doppler transversal es mucho más débil y puede omitirse.

Vamos a valorar la anchura Doppler $\Delta\nu_D$ para los siguientes valores de ν, T y m: $\nu \approx 0{,}6 \cdot 10^{15}$ Hz, $T \approx 300$ K y $mc^2 \approx 10^{10}$ eV:

$$\Delta\nu_D = (0{,}6 \cdot 10^{15}\ s^{-1}) \sqrt{0{,}025\ eV/10^{10}\ eV} \approx 10^9\ Hz.$$

De todas las anchuras, que hacen aportación a la anchura total de la transición, el ensanchamiento de Doppler es de ordinario el mayor. El ensanchamiento debido a los campos locales, por regla general, es menor que el Doppler.

Pasamos ahora a estudiar la estructura de la raya espectral del generador cuántico. Como ya sabemos, las frecuencias con las cuales puede generarse la radiación láser vienen determinadas por la longitud del resonador óptico y cumplen la condición (10.28). Las oscilaciones «permitidas» vecinas se diferencian muy poco entre sí por la longitud de onda. En la anchura de la raya pueden caber varias de estas oscilaciones. En este caso surge la posibilidad de que se genere radiación láser de varios modos longitudinales.

Calculemos la distancia entre los modos vecinos. Para eso dividimos por λl los dos miembros de la igualdad (10.28) y hallamos la diferencial (suponiendo, para simplificar, $n = 1$):

$$\Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{1}{2l}\Delta m.$$

Para los modos vecinos $\Delta m = 1$. Omitiendo el signo menos, obtenemos

$$\Delta\lambda = \lambda^2/2l, \tag{10.32}$$

o, en frecuencias,

$$\Delta\nu = c/2l. \tag{10.33}$$

Supongamos, para hacer la valoración, que $\lambda = 500$ nm y $l = 1$ m. Entonces

$$\Delta\lambda = (500 \cdot 10^{-9})^2/(2 \cdot 1) \approx 10^{-14}\ nm, \quad \Delta\nu \approx 1{,}5 \cdot 10^8 Hz.$$

Vemos, pues, que la distancia entre los modos vecinos permitidos es, en realidad, mucho menor no sólo que la total, sino también que la anchura de Doppler de la raya.

Fijémonos en la fig. 102. La curva continua representa el factor de amplificación de una onda electromagnética, que después de pasar por el láser ha vuelto al punto de partida (teniendo en cuenta las pérdidas en los espejos), en función de la frecuencia. La amplificación es máxima en el centro de la raya y decae hacia sus bordes. La anchura representada en la figura por la curva es la total, es decir, incluye tanto la anchura natural como todos los tipos de ensanchamiento. Las rectas verticales indican las frecuencias permitidas del resonador óptico. En el caso representado en la figura se pueden excitar los cinco modos longitudinales indicados por números: para todos ellos el factor de amplificación es mayor que la unidad. Si se disminuye el factor de amplificación (disminuyendo la energía de bombeo

o tomando espejos peores), el período de desarrollo del impulso láser aumenta y la potencia, respectivamente, disminuye, pero se generará un número menor de modos y, al contrario, si el factor de amplificación aumenta (curva de trazos en la fig. 102), el número de modos longitudinales crece.

El número de modos que se excitan durante el funcionamiento del láser se puede limitar también sin que su potencia disminuya. Para eso hay que eliminar la posibilidad de que genere frecuencias «superfluas». Esto se puede conseguir, por ejemplo, colocando entre los espejos del láser un interferómetro de alto poder resolutivo.

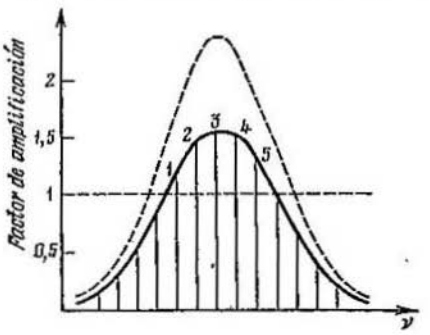


Fig. 102. Generación de modos longitudinales

En los aparatos láser potentes para obtener el régimen unimodal se utiliza otro método. Estos aparatos constan de un láser-generador de poca potencia y de una o varias cascadas de amplificación. Las medidas para crear el régimen unimodal sólo se toman en el láser de poca potencia, siendo posible también separar el rayo perteneciente a un solo modo después de salir la luz del láser. Las poderosas cascadas amplificadoras aumentan después la potencia del haz en este solo modo. Una de las dificultades relacionadas con la creación de potentes sistemas láser consiste en la necesidad de impedir que las cascadas de amplificación, que contienen un medio activo con gran reserva de energía, empiecen a generar antes de que llegue el rayo del láser-generador. Para que esto no ocurra se emplean interruptores ópticos autorregulables, opacos para los haces luminosos débiles, pero que dejan pasar libremente a los más potentes. La instalación de uno de estos interruptores entre los espejos del láser-amplificador protegen a éste contra el paso espontáneo al régimen de generación (porque, como ya sabemos, la generación se produce cuando se amplifica muchas veces el impulso luminoso, inicialmente muy débil, originado por la emisión espontánea de un cuanto; este impulso es retenido por el interruptor óptico).

Hallemos la anchura de la raya de un láser que funciona en régimen unimodal. Esta anchura $\Delta\nu$ se puede valorar por *el factor de calidad* Q del resonador óptico:

$$\nu/\Delta\nu \approx Q. \qquad (10.34)$$

Admitamos, para hacer la valoración, que el generador emite luz verde ($\lambda \approx 500$ nm), el resonador tiene la longitud $l = 10$ cm y sus

espejos, el índice de reflexión $r = 0{,}95$. Supongamos que la onda luminosa parte del centro del resonador y se mueve, por ejemplo, hacia la derecha. Esta onda vuelve a su punto de partida (moviéndose en el mismo sentido) después de recorrer la distancia $2l$ y de sufrir dos reflexiones en los espejos. En estas condiciones la energía que se conserva será igual a r^2 y la parte correspondiente a las pérdidas será $1 - r^2$.

Como es sabido, se llama *factor de calidad* la magnitud inversa de la parte de la energía que pierde el sistema oscilante en el intervalo de tiempo durante el cual la fase de las oscilaciones varía en un radián. La fase de la onda luminosa varía en 2π en un recorrido de longitud λ. En el recorrido $2l$ varía la fase en $2\pi 2l/\lambda$ radianes. Por consiguiente, tenemos

$$\frac{1}{Q} = (1 - r^2) \Big/ \frac{4\pi l}{\lambda},$$

es decir,

$$Q = \frac{4\pi l}{\lambda (1 - r^2)}. \qquad (10.35)$$

En nuestro caso

$$Q = \frac{4\pi \cdot 10 \text{ cm}}{500 \text{ nm} (1 - 0{,}95^2)} = 3 \cdot 10^7.$$

Esto significa que la anchura de la curva de resonancia del resonador óptico, y con ella la anchura de la raya de emisión láser constituye el $3 \cdot 10^{-8}$ de la frecuencia de servicio. Si $\nu \approx 0{,}6 \cdot 10^{15}$ Hz, $\Delta\nu_{\text{láser}} \approx \approx 2 \cdot 10^7$ Hz.

Mejorando la calidad de los espejos y aumentando la distancia entre ellos, las rayas se estrechan, de manera que su anchura puede hacerse mucho menor no sólo que la de Doppler, sino también que la anchura natural de la transición óptica. De esta forma, los láseres permiten obtener haces intensos de luz de extraordinaria monocromaticidad, que no pueden lograrse por ningún otro procedimiento.

Investiguemos ahora la directividad de la emisión láser. La divergencia de los haces de láser que generan los láseres sólidos se debe de ordinario a las irregularidades ópticas de la substancia activa y, por su magnitud, es de cerca de un grado. Los láseres de gas emiten haces luminosos cuya divergencia viene determinada únicamente por la difracción en el orificio de salida del espejo del resonador óptico. El ángulo de divergencia por difracción, en orden de magnitud, es igual a λ/d, siendo λ la longitud de onda de la luz y d, el diámetro del orificio. Suponiendo, para hacer la valoración, $\lambda = 0{,}5$ μm y $d = 1$ cm, hallamos

$$\theta = \lambda/d = (0.5 \cdot 10^{-4})/1 = 0{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ rad}.$$

Con espejos grandes la divergencia puede hacerse aún menor.

Resumiendo, diremos que la aparición de los láseres constituyó una verdadera revolución en la óptica. Por primera vez se obtuvo un método que da la posibilidad de, con buen rendimiento (de decenas de tanto por ciento), transformar otras formas de energía en radiación electromagnética con pequeños ángulos de divergencia, alto grado de monocromaticidad y alta coherencia temporal y espacial. Durante los últimos años los láseres se emplean mucho para resolver diversos problemas científicos y técnicos. Su campo de aplicación va a seguir experimentando, indudablemente, un rápido crecimiento.

Capítulo XI

Moléculas y cristales

§ 51. Enlace químico. Formación de las moléculas

A las temperaturas del ambiente las substancias gaseosas y líquidas están formadas no por átomos, sino por moléculas. La única excepción de esta regla son los gases inertes. En las substancias sólidas se forman enormes sistemas, que unen en una estructura ordenada (cristal) un número extraordinariamente grande de átomos. De la estructura de los cristales nos ocuparemos más adelante.

Las fuerzas que unen los átomos en las moléculas (*enlace químico*) tienen carácter eléctrico. Algunas propiedades de los enlaces químicos se pueden comprender valiéndose de razonamientos basados en las ideas de la física clásica, pero la teoría completa, cuantitativamente correcta, sólo se puede construir sirviéndose de la mecánica cuántica.

Lo más fácil de comprender es cómo se forman las moléculas que constan de dos átomos heterogéneos de los cuales uno tiene un electrón por encima de una capa totalmente ocupada, y en la capa del otro falta un electrón para que esté saturada. Un ejemplo de molécula de este tipo es el de la sal común NaCl. El único electrón que hay en la capa M de la envoltura electrónica del átomo de sodio (electrón $3s$) está ligado por una fuerza relativamente débil con el «esqueleto del átomo». Su energía de enlace es de sólo 5,1 eV (se recordará que la energía de enlace del electrón en el átomo de hidrógeno es igual a 13,6 eV). En la subcapa $3p$ del átomo de cloro falta un electrón. Por eso el átomo de cloro se puede apoderar de otro electrón (con lo que se transforma en ion con carga negativa). La energía de enlace de este electrón sobrante (o, como suele decirse, la *energía de afinidad* del átomo de cloro por el electrón) es relativamente grande (igual a 3,8 eV). Esta energía es casi suficiente para ionizar el átomo de sodio. La molécula NaCl sólo se puede formar en el caso de que su energía sea menor que las de los átomos Na y Cl, tomados separadamente, de manera que al juntarse dichos átomos deberá desprenderse energía.

El cálculo de la energía que se desprende al formarse la molécula de sal común conviene realizarlo en dos etapas. Consideremos dos

átomos, uno Na y otro Cl, que se encuentran lejos uno de otro. Transfiramos un electrón del sodio al cloro. En esto hay que gastar 5,1 — —3,8 = 1,3 eV. Pero los iones que así se forman se atraen entre sí. Durante su aproximación se desprende energía. Si esta energía es mayor que la necesaria para transferir el electrón de un átomo a otro (en nuestro caso 1,3 eV), la formación de la molécula va acompañada de desprendimiento de energía y la molécula se forma. Pero si la energía es insuficiente, la molécula no se puede formar. El cálculo y la experiencia demuestran que la energía de la atracción electrostática de los iones Na^+ y Cl^- es considerablemente mayor que la necesaria y cuando se unen los átomos de Na y Cl en la molécula NaCl se desprende una energía bastante grande (4,2 eV).

El enlace químico en la molécula de NaCl (y en otras semejantes) recibe el nombre de *enlace iónico*. Como se sigue de nuestro ejemplo, el enlace iónico (también llamado *heteropolar*) es característico de las moléculas compuestas por átomos que se diferencian mucho entre sí, uno de los cuales cede con facilidad electrones y el otro los capta. La cantidad de átomos que se unen en una molécula por la acción del enlace iónico también puede ser mayor que dos. El enlace iónico no se produce en las interacciones de átomos iguales y, en particular, no puede explicar la existencia de las moléculas de hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2) y de otros muchos gases.

Pasamos a considerar el enlace *homopolar* o, lo que es lo mismo, *covalente*, al cual se debe la formación de las moléculas compuestas por átomos iguales y otras muchas moléculas.

Al estudiar el enlace heteropolar no tuvimos que recurrir a la mecánica cuántica: para comprender en rasgos generales el fenómeno fueron suficientes los razonamientos basados en la física clásica (resultados cuantitativos correctos sólo se pueden obtener, claro está, valiéndose de la mecánica cuántica). Intentemos seguir el mismo camino en el estudio de la naturaleza del enlace covalente.

Empecemos por el hidrógeno. Vamos a ir aproximando un protón o un electrón a un átomo de hidrógeno. Bajo la acción del campo eléctrico de la partícula que se aproxima, el átomo se polariza. Si la partícula que acercamos es el electrón, éste repele la nube electrónica del átomo, en tanto que si es el protón, la atrae. En ambos casos surge en el átomo un momento eléctrico dipolar y sobre la partícula que se aproxima actúa una fuerza de atracción que conserva su signo hasta una distancia del orden de las dimensiones del átomo.

Los sistemas de tres partículas que se forman son bien conocidos. Son un ion de hidrógeno negativo (un protón y dos electrones) y un ion de hidrógeno molecular (dos protones y un electrón). Como está claro por lo que acabamos de decir, la unión del electrón o del protón al átomo de hidrógeno debe ir acompañada de desprendimiento de energía (aunque no sea tan grande como la de formación del átomo mismo de hidrógeno). La energía de ligadura del protón adicional en el ion molecular H_2^+ es igual a 2,75 eV, y la de formación del ion H^-, a cerca de 0,75 eV.

El ion molecular de hidrógeno puede captar otro electrón y formar una molécula de hidrógeno. Este proceso es ventajoso desde el punto de vista energético, ya que el electrón, con carga negativa, es atraído, naturalmente, por el ion H_2^+, con carga positiva. Con esto se forma una molécula de hidrógeno H_2 eléctricamente neutra. Pero nuestros razonamientos no dan la posibilidad de saber cuándo se desprende más energía: al formarse la molécula o en otro proceso, también posible, en el cual el protón se separa del ion H_2^+ y se une a un electrón, formando un segundo átomo de hidrógeno, independiente del primero.

Para poder comprender cuál de estos dos procesos origina mayor desprendimiento de energía es necesario analizar el proceso de aproximación de dos átomos neutros de hidrógeno y ver si se atraen o se repelen. No es difícil comprender que, al aproximarse los átomos neutros, debe observarse una atracción débilmente expresada. En efecto, los centros de gravedad de las cargas positivas o negativas de ambos átomos se pueden disponer de tal forma que la atracción de las cargas de signos distintos sea mayor que la repulsión de las de signos iguales (esta situación tiene lugar, por ejemplo, si estos centros de gravedad se disponen en los ángulos de un cuadrado de tal manera que las cargas de igual signo se encuentren en una diagonal). Como esta disposición hace que disminuya la energía del sistema, éste se realiza necesariamente. Así se manifiestan *las fuerzas de Van der Waals*.

No obstante, esta explicación es insuficiente. En primer lugar, no distingue los sistemas biatómicos de los más complejos, por ejemplo, de los tri o tetraatómicos, mientras que la experiencia demuestra que los átomos iguales tienden a formar precisamente moléculas biatómicas H_2, O_2, N_2, etc. También debe tenerse en cuenta que la atracción de Van der Waals es muy débil, mientras que la energía de formación de las moléculas biatómicas no es, ni mucho menos, pequeña. Al formarse una molécula H_2 se desprenden 4,5 eV, es decir, cerca del 30% de la energía que se libera al formarse el átomo de hidrógeno, y más que cuando se forma una molécula de sal común.

La causa que origina esta ligadura tan fuerte consiste en que al unirse los átomos en una molécula biatómica se produce un fenómeno nuevo, *la «socialización»* de los electrones de los átomos, que no pertenecen ya a átomos determinados, sino a toda la molécula.

Intentemos comprender la naturaleza del enlace covalente valiéndonos de razonamientos cualitativos, aplazando el estudio cuantitativo hasta el párrafo siguiente. Vamos a ir aproximando dos átomos de hidrógeno hasta que sus capas electrónicas empiecen a superponerse de modo notorio y cada uno de los electrones se encuentre, aproximadamente, a la misma distancia de ambos núcleos. La energía de ligadura del sistema así formado se puede hallar resolviendo la ecuación de Schrödinger para dos electrones en el campo de dos protones. La experiencia que ya hemos acumulado nos permite prever el resultado sin necesidad de resolver, e incluso sin escribir, esta ecuación. Así, puede decirse de inmediato que los valores posibles de la energía deben cuantizarse. El estado que ofrece mayor interés es el fundamental del sistema biatómico, es decir, el estado con menor energía. Cualquiera que sea este estado (si no es degenerado), en él pueden encontrarse dos, y sólo dos, electrones con espines dirigidos en sentidos opuestos, precisamente tantos como hay en los dos átomos de hidrógeno. En este sentido el sistema que tiene dos átomos (y dos electrones «equivalentes») es excepcional: el principio de Pauli no «empuja» a ninguno de ellos a un estado superior [1]). También está claro que el estado fundamental del sistema biatómico se encuentra más bajo que en los átomos aislados: en el sistema biatómico los electrones disponen de más sitio para moverse y la energía, relacionada con el principio de indeterminación, disminuye. Así, pues, la unión de dos áto-

[1]) En la molécula O_2 el enlace covalente se produce siendo distinto de cero el espín total de los electrones. Por eso las moléculas O_2 son paramagnéticas. Esta situación es posible cuando los electrones que participan en la formación del enlace químico se encuentran en estados degenerados.

mos de hidrógeno en una molécula biatómica es, sin duda, energéticamente conveniente. Pero esa conveniencia sólo se manifiesta si los espines de los electrones están dirigidos en sentidos distintos. Lo que ocurre cuando los espines tienen la misma orientación no es tan fácil de explicar, porque la ganancia de energía que se produce al ampliarse el espacio de movimiento se compensa con la pérdida debida a que, de acuerdo con el principio de Pauli, uno de los electrones debe ocupar no el nivel fundamental, sino uno excitado. Prever el resultado por medio de razonamientos cualitativos es imposible en este caso. La experiencia, e incluso la teoría cuantitativa rigurosa, demuestran que, cuando los espines de los electrones tienen el mismo sentido, la molécula de hidrógeno no se forma.

Hemos, pues, llegado a comprender el mecanismo del enlace químico covalente. Su carácter es puramente cuántico y junta a los electrones por parejas en sistemas con espín total nulo. Los electrones atómicos se «socializan» y no pertenecen a átomos separados, sino a la molécula en conjunto. De un modo semejante actúa el enlace covalente entre átomos más complejos, por ejemplo, en los átomos de nitrógeno. En los átomos complejos sólo se socializan, al formarse las moléculas, los electrones periféricos, débilmente ligados con los átomos, los cuales, en química, reciben el nombre de *electrones de valencia*. Varios pares electrónicos pueden formar sistemas sin espín de este tipo. Por ejemplo, en el nitrógeno participan en el enlace químico los tres electrones $2p$, los cuales se enlazan de dos en dos:

$$N \equiv N.$$

Con esto, como es natural, la fuerza del enlace aumenta. Así, al formarse la molécula de nitrógeno se desprende una energía muy grande (9,8 eV). Precisamente por eso el nitrógeno molecular se distingue por su bien conocida inactividad química. La comparación de las energías de enlace de las moléculas NaCl y las pertenecientes a H_2 y N_2 demuestra que el enlace covalente no es más débil que el iónico.

Los enlaces covalentes pueden formarse no sólo entre átomos iguales, sino también entre átomos diferentes. En la molécula de metano CH_4 los cuatro electrones de la capa L del carbono se unen dos a dos, con los electrones de los cuatro átomos de hidrógeno. Por fuerzas covalentes están enlazados también los átomos en los hidrocarburos complejos y en casi todas las moléculas orgánicas.

Con esto damos por terminado el estudio cualitativo de los enlaces químicos que originan la formación de moléculas. Resumiendo, diremos que los enlaces iónico y covalente son casos ideales límites y, por lo general, actúan no por separado, sino a la vez. Los electrones de valencia, a los cuales se debe el enlace químico, se socializan al formarse las moléculas (enlace covalente) y la densidad de las nubes electrónicas se redistribuye (enlace iónico).

El carácter cuántico de las ecuaciones que describen el comportamiento de los electrones y de los átomos hace que se manifieste un

nuevo tipo de fuerzas, llamadas *de intercambio*. En los sistemas que tienen más de un electrón, el cálculo de la energía electrostática por las reglas de la mecánica cuántica se hace de acuerdo con las fórmulas corrientes de la electrostática, pero conduce a otro resultado que el cálculo «ordinario». Esto ocurre porque, cuando existen varios electrones, sus funciones de onda deben ser antisimetrizadas antes de hacer el cálculo (§ 31). El cálculo por medio de las funciones de onda «ordinarias» y valiéndose de las antisimetrizadas lleva a resultados diferentes (sólo es correcto el último). La diferencia de la energía que resulta del paso de las funciones de onda «ordinarias» a las antisimetrizadas recibe el nombre de *energía de intercambio*. La energía de intercambio se manifiesta no sólo en los enlaces químicos. Esta energía es causa del ferromagnetismo y del antiferromagnetismo. En el párrafo siguiente se obtendrán las expresiones explícitas de la magnitud de esta energía.

§ 52. Molécula de hidrógeno. Interacción de intercambio

Consideremos dos átomos de hidrógeno. Supongamos que sus núcleos se encuentran en los puntos A y B. En la fig. 103 se dan las gráficas de la función $|\psi|^2$ para el caso en que ambos átomos se encuentran en los estados fundamentales (1 s). Mientras la distancia r_{AB} es grande (fig. 103, a) y las funciones de

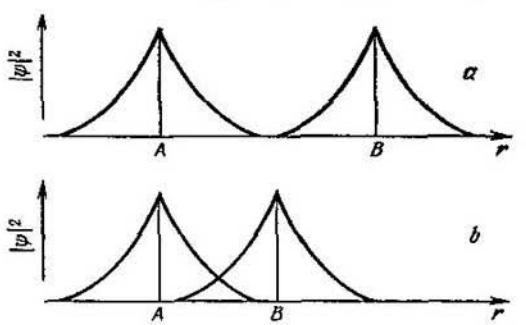


Fig. 103. Distribución de los electrones en un sistema compuesto por dos átomos de hidrógeno: a, cuando la distancia entre los átomos es grande; b, cuando dicha distancia disminuye

onda de los electrones casi no se superponen, la energía total del sistema es igual a la suma de las energías internas de los átomos (es decir, al duplo de la energía del estado fundamental de un átomo de hidrógeno). Al aproximarse los átomos (fig. 103, b) las funciones de onda de los electrones empiezan a superponerse. Sabemos por experiencia que existen moléculas de hidrógeno estables. Por lo tanto, al menos a ciertas distancias entre los átomos, la energía del sistema de los dos átomos de hidrógeno es menor que la suma de las energías de los átomos por separado. Nuestra tarea consiste en determinar la causa de esta disminución.

Vamos a buscar la energía total del sistema representado esquemáticamente en la fig. 103.

Para resolver este problema exactamente hay que hallar la solución de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{E}\Psi = E\Psi. \tag{11.1}$$

El operador de energía $\hat{E}$ incluye la energía cinética y potencial (electrostática) de los dos electrones y la energía potencial de los núcleos; su energía cinética se puede omitir, ya que el núcleo (protón) es muchas veces más pesado que los electrones:

$$\hat{E} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + U, \tag{11.2}$$

$$\hat{T}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right),$$

$$\hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right), \tag{11.3}$$

$$U = -\frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}},$$

donde el subíndice 1 se refiere al primer electrón y el subíndice 2, al segundo electrón, mientras que los subíndices A y B, a los núcleos primero y segundo. Resolver exactamente, por vía analítica, la ecuación (11.1) con estos valores de operador $\hat{E}$ es imposible.

Pero el cálculo de la energía del sistema considerado puede abordarse por otro camino. De acuerdo con (2.17) el valor medio de la energía (que en nuestro caso es igual a la energía misma) se calcula por la fórmula

$$\langle E \rangle = \int \Psi^* \hat{E} \Psi \, dV. \tag{11.4}$$

La función Ψ que figura en esta ecuación depende de las coordenadas de ambos electrones y de la distancia entre los núcleos de los átomos. En rigor, ésta es la misma función Ψ que representa la solución de (11.1), de manera que para calcular la energía hay que resolver previamente la ecuación de Schrödinger. Al parecer, escribiendo (11.4) no hemos adelantado nada en la solución del problema. Y, en efecto, si se quiere resolver exactamente el problema, la aplicación de esta fórmula no reporta simplificación alguna.

La cuestión cambia esencialmente si de lo que se trate es de calcular la energía aproximada. En este caso en la ecuación (11.4) pueden ponerse valores aproximados de la función Ψ elegidos razonablemente[1]).

Consideremos la energía electrostática U determinada por (11.3). Los primeros dos términos de esta fórmula describen la energía de atracción de los electrones hacia «sus» núcleos, y los dos segundos, la energía de su atracción hacia los núcleos «extraños». Por la distribución de la función de onda, representada en la fig. 103, se ve que la energía de enlace del electrón con «su» núcleo es mucho mayor que con el «extraño». El segundo par de términos, por consiguiente, es pequeño en comparación con el primero. Los términos quinto y sexto de la fórmula no superan al tercero y al cuarto. Además, debe tenerse en cuenta que los pares de términos segundo y tercero tienen signos distintos y se compensan parcialmente uno a otro. Por lo tanto, al aproximarse los átomos, el papel principal lo sigue desempeñando la interacción de los electrones con «sus» núcleos y las funciones de onda no varían mucho. En la expresión para la energía potencial todos los términos, a partir del tercero, desempeñan el papel de correcciones. Las fórmulas (11.2) y (11.3) conviene volverlas a escribir separando los términos principa-

---

[1]) La teoría general de estos cálculos, llamada *teoría de perturbaciones*, se expone en los cursos de mecánica cuántica.

les de los de corrección:

$$\hat{E} = \hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0, \tag{11.5}$$

donde

$$\hat{E}_1 = \hat{T}_1 + U_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{e^2}{r_{1A}},$$

$$\hat{E}_2 = \hat{T}_2 + U_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) - \frac{e^2}{r_{2B}}, \tag{11.6}$$

$$U_0 = -\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{AB}}.$$

Veamos ahora la función de onda Ψ que figura en (11.4). Como ya se dijo, la interacción de los núcleos influye poco en las funciones de onda de los electrones. En el § 31 se explicó cómo debe escribirse la función de onda de las partículas idénticas. Se demostró allí que la función de onda de dos partículas de este tipo es una combinación simétrica o antisimétrica compuesta de las funciones de onda de las partículas por separado, debiendo elegirse para los electrones la combinación antisimétrica

$$\Psi = \alpha\,[\psi_A(1)\,\psi_B(2) - \psi_B(1)\,\psi_A(2)]. \tag{11.7}$$

Aquí $\psi_A(1)$ es la función de onda que describe la distribución del primer electrón en el átomo A; $\psi_B(2)$, la función de onda del segundo electrón en el átomo B, y las funciones de onda $\psi_A(2)$ y $\psi_B(1)$ describen los átomos con los electrones conmutados. Con la letra α se designa el factor de normalización (lo calcularemos más tarde).

Las funciones de onda $\psi_A(1)$ y demás que figuran en (11.7) son funciones de onda completas y describen tanto los estados espaciales, como los de espín de los electrones. En los cálculos que siguen sólo nos harán falta las partes espaciales de las funciones de onda. Los espines de los electrones pueden ser paralelos y antiparalelos entre sí. Al conmutar los electrones hay que poner el primer electrón en el estado espacial y de espín que antes de la conmutación tenía el segundo electrón, y viceversa. Consideremos primero el caso en que los espines son paralelos. La conmutación de los electrones, en este caso, no cambia sus estados de espín, puesto que estos estados son idénticos. Por consiguiente, la parte de espín de la función de onda no cambia al conmutar los electrones y en ambos sumandos de la fórmula (11.7) es igual. Sacándola del paréntesis y uniéndola con el factor de normalización, obtenemos que la fórmula (11.7), en este caso, es justa no sólo para las funciones de onda completas, sino también para sus componentes espaciales. Por lo tanto, tenemos

$$\Psi_I = \alpha_-\,[\varphi_A(1)\,\varphi_B(2) - \varphi_B(1)\,\varphi_A(2)]. \tag{11.8}$$

Ψ_I es la función de onda del sistema cuando los espines de los electrones son paralelos (el espín total de los dos electrones es igual a la unidad). En (11.8) las partes espaciales de las funciones de onda se designan con la letra φ, para diferenciarlas de las funciones completas.

Pasemos ahora al caso en que los espines de los electrones son antiparalelos. Es de esperar que, en este caso, las partes de espín de las funciones de onda cambien de signo al conmutar los electrones. Un análisis más detallado demuestra que esto es así en realidad. La parte de espín que figura en los sumandos de la fórmula (11.7) tiene, por esta razón, distintos signos para los términos primero y segundo. Sacando esta parte del paréntesis y uniéndola con el factor de normalización, obtenemos

$$\Psi_{II} = \alpha_+\,[\varphi_A(1)\,\varphi_B(2) + \varphi_B(1)\,\varphi_A(2)]. \tag{11.9}$$

Ψ_{II} es la función de onda del sistema compuesto por dos átomos de hidrógeno cuando los espines de los electrones son antiparalelos (su espín total es nulo).

Ponemos (11.5) y (11.8) o (11.9) (signo $\pm$) en (11.4) y advertimos que la integración debe hacerse respecto de las coordenadas de ambos electrones. Así, tenemos

$$E_{\pm} = \int (\alpha_{\pm})^2 [\varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2) \pm \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2)] (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0) \times$$

$$\times [\varphi_A (1)\, \varphi_B (2) \pm \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)]\, dV_1\, dV_2 = (\alpha_{\pm})^2 [I_1 + I_2 \pm I_3 \pm I_4], \quad (11.10)$$

donde

$$I_1 = \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2) (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2,$$

$$I_2 = \int \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2) (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2, \quad (11.11)$$

$$I_3 = \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2) (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2,$$

$$I_4 = \int \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2) (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2.$$

Examinemos la integral I_1. Las funciones $\varphi_A (1)$ y $\varphi_B (2)$ son las funciones propias de los operadores $\hat{E}_1$ y $\hat{E}_2$. Por eso

$$\hat{E}_1 \varphi_A (1) = E_1 \varphi_A (1), \quad \hat{E}_2 \varphi_B (2) = E_2 \varphi_B (2).$$

Tenemos, por consiguiente

$$I_1 = \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2) (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2 =$$

$$= (E_1 + E_2) \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_A (1)\, dV_1 \int \varphi_B^* (2)\, \varphi_B (2)\, dV_2 +$$

$$+ \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, U_0 \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2.$$

Llamando A a la última de las integrales de esta fórmula:

$$A = \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, U_0 \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2. \quad (11.12)$$

Vemos que, en virtud de la normalización de las funciones iniciales[1] $\varphi_A (1)$ y $\varphi_B (2)$

$$\int \varphi_A^* (1)\, \varphi_A (1)\, dV_1 = \int \varphi_B^* (2)\, \varphi_B (2)\, dV_2 = 1.$$

Por lo que

$$I_1 = E_1 + E_2 + A. \quad (11.13)$$

Pasamos a la integral I_2. Cambiando en las coordenadas x, y, z el subíndice 1 por el 2, y el subíndice 2 por el 1 (como es sabido, la variable de integración se puede designar como se desee), hallamos que

$$I_2 = I_1 = E_1 + E_2 + A. \quad (11.14)$$

[1] En rigor, se deben normalizar las funciones completas, que son los productos de las funciones de las coordenadas y de espín. Sin embargo, es cómodo normalizar por la unidad, separadamente, las funciones de espín y las espaciales, que es lo que aquí hacemos. Otros procedimientos de normalización dan el mismo resultado.

En la integral I_3:

$$I_3 = \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, (\hat{E}_1 + \hat{E}_2 + U_0)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 =$$

$$= (E_1 + E_2) \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 +$$

$$+ \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, U_0 \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2.$$

Introducimos las notaciones

$$\int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 = C.$$

$$\int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, U_0 \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 = D. \qquad (11.15)$$

Sustituyendo (11.15) en la expresión de I_3, hallamos

$$I_3 = (E_1 + E_2)\, C + D.$$

Al calcular I_4 cambiamos los subíndices de las coordenadas de un modo análogo a como se hizo al calcular I_2:

$$I_4 = (E_1 + E_2)\, C + D.$$

Por fin, calculamos las constantes de normalización α_+ y α_- partiendo de la condición

$$\int \Psi^* \Psi\, dV_1\, dV_2 = 1. \qquad (11.16)$$

El cálculo da

$$(\alpha_\pm)^2 \int [\varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2) \pm \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2)]\, [\varphi_A (1)\, \varphi_B (2) \pm \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)]\, dV_1\, dV_2 =$$

$$= (\alpha_\pm)^2 \Big[\int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2 +$$

$$+ \int \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 \pm$$

$$\pm \int \varphi_A^* (1)\, \varphi_B^* (2)\, \varphi_B (1)\, \varphi_A (2)\, dV_1\, dV_2 \pm$$

$$\pm \int \varphi_B^* (1)\, \varphi_A^* (2)\, \varphi_A (1)\, \varphi_B (2)\, dV_1\, dV_2 \Big] =$$

$$= (\alpha_\pm)^2 [1 + 1 \pm C \pm C] = 2\, (\alpha_\pm)^2 (1 \pm C) = 1,$$

o bien

$$\alpha_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+C}}, \quad \alpha_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1-C}}. \qquad (11.17)$$

La magnitud de las constantes de normalización depende del grado de superposición de las funciones de onda de los electrones (de la integral C).

Ponemos en (11.10) los valores de las integrales I_1, I_2, I_3, I_4 y de las constantes de normalización α_+ y α_-:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(1 \pm C)} [2\, (E_1 + E_2 + A) \pm 2\, (E_1 + E_2)\, C \pm 2D],$$

o bien

$$E = E_1 + E_2 + \Delta E, \qquad (11.18)$$

donde $\Delta E = (A \pm D)/(1 \pm C)$ se puede representar en forma de suma[1])

$$\Delta E = \Delta E_1 \mp \Delta E_2 = \frac{A - CD}{1 - C^2} \mp \frac{AC - D}{1 - C^2}. \qquad (11.19)$$

La fórmula (11.18) es definitiva. Además del sumando trivial $E_1 + E_2$, que representa la suma de las energías de los átomos aislados, tiene el término ΔE, cuya magnitud y signo dependen de la orientación mutua de los espines de ambos electrones.

La corrección A, determinada por (11.12), tiene el sentido ordinario. Esta es la energía de la interacción electrostática de los núcleos y la energía de la interacción de las nubes electrónicas «esparcidas», entre sí y con los núcleos atómicos extraños.

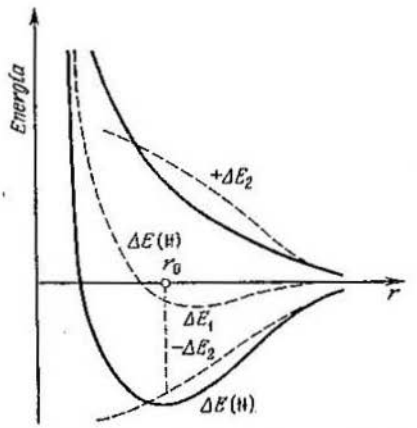


Fig. 104. Dependencia de la energía de enlace y de sus distintas componentes respecto de la distancia interatómica en la molécula de hidrógeno

Prestemos ahora atención a las integrales C y D, determinadas por las igualdades (11.15). Estas integrales no se anulan sólo en el caso en que existen regiones en las cuales las funciones subintegrales que figuran en ellas son simultáneamente distintas de cero. En las integrales C y D figuran φ_A (1) y φ_B (1) y también φ_A (2) y φ_B (2). La función φ_A (1) sólo es distinta de cero cuando el primer electrón está cerca del núcleo A, y φ_B (1), cuando ese mismo electrón está cerca del núcleo B. Para los átomos que están lejos uno de otro, por lo menos una de estas funciones es siempre pequeña y las integrales C y D no hacen aportación apreciable alguna a la energía del sistema. Lo mismo se puede decir del par de funciones φ_A (2) y φ_B (2). Si, por el contrario, los átomos están cerca uno del otro y sus funciones de onda se superponen, la aportación de C y D a la energía del sistema es importante. La parte de la energía dependiente de C y D se llama *energía de intercambio*. Esta energía surge porque los electrones son indistinguibles y tienen que ser descritos por funciones de onda del tipo (11.7). La existencia de la energía de intercambio se infiere de las leyes de la mecánica cuántica y no puede ser explicada basándose en la física clásica. La energía de intercambio aparece *siempre* en los sistemas idénticos que se encuentran cerca uno de otro.

Hemos establecido, pues, que cuando dos átomos de hidrógeno se aproximan, en la energía del sistema surge un término de intercambio. El cálculo de las integrales demuestra que en el caso en que los espines son paralelos, $\Delta E > 0$, y en el caso en que son antiparalelos, $\Delta E < 0$. Por eso, dos átomos de hidrógeno se repelerán si los espines de sus electrones son paralelos, y se atraerán si dichos espines son antiparalelos. A distancias muy pequeñas entre los átomos, éstos siempre se repelen, a causa de la interacción coulombiana de los núcleos (protones).

En la fig. 104 se ha representado gráficamente la dependencia de ΔE_1, ΔE_2 y ΔE (designaciones dadas en (11.19)) respecto de la distancia entre los

[1]) Los signos se han elegido de manera que ΔE_1 y ΔE_2 sean positivas. El signo superior corresponde a la función de onda espacial simétrica, es decir, a los espines antiparalelos.

átomos. ΔE_1 es igual para los átomos con espines paralelos y antiparalelos. El término ΔE_2, en estos casos, figura en las fórmulas con signos distintos.

Por eso la dependencia de ΔE respecto de r es bastante distinta en función de que los espines de los átomos sean paralelos o antiparalelos. Si los espines son paralelos, como puede verse en la fig. 104, la energía del sistema aumenta monótonamente a medida que se acercan los átomos, por eso el estado de este sistema no puede ser ligado. Cuando los espines son antiparalelos, el sistema tiene estado ligado, porque, en este caso, la energía de interacción tiene mínimo; la mayor aportación a la energía de atracción la hace ΔE_2. El valor de equilibrio de la distancia r_0 entre los átomos se puede valorar teóricamente. El valor calculado está de acuerdo con el experimental y es igual a 0,14 nm.

El estado ligado de los átomos de hidrógeno se llama molécula de hidrógeno. Cuando se forma la molécula de hidrógeno, lo mismo que en todos los enlaces covalentes, los espines de los electrones que participan en el enlace están dirigidos en sentidos opuestos, ya que las fuerzas de intercambio sólo originan la atracción cuando los espines son antiparalelos. (Esta conclusión es justa si los niveles sólo son degenerados por el número cuántico de espín.)

§ 53. Enlaces de los átomos en los sólidos (cristales)

Antes de empezar a estudiar los tipos de enlaces entre los átomos en los sólidos, vamos a sacar algunas conclusiones.

Examinando la estructura de los átomos hemos establecido que la formación de los átomos neutros ocasiona una disminución considerable de la energía del sistema electrostático formado por electrones y partículas positivas (protones, núcleos atómicos). Así, al formarse el átomo de hidrógeno a partir del electrón y del protón se libera una energía igual a 13,6 eV (energía de enlace del electrón en el átomo de hidrógeno). En los átomos más complejos la energía de enlace de los electrones periféricos (de valencia) es de cerca de 10 eV, y la energía de enlace de los electrones que se encuentran en las capas internas es mucho mayor (en los átomos más pesados llega a 100 ó 120 keV).

La energía sigue disminuyendo cuando los átomos forman moléculas; al formarse una molécula biatómica se desprende una energía igual, en orden de magnitud, a varios electrón-voltios.

A medida que el Universo se fue expandiendo después de la «Gran explosión», su temperatura fue descendiendo, y cuando llegó a los 10^5 K (a esta temperatura corresponde la energía $\varkappa T \approx 9$ eV) el proceso de formación de átomos neutros de hidrógeno por los protones y los electrones empezó a prevalecer sobre el proceso inverso, de ionización. La formación de los átomos del elemento fundamental del Universo (el hidrógeno) ocurrió 700 mil años después de la Gran explosión.

A la temperatura de 10^4 K se produce la disminución siguiente de la energía electrostática, relacionada con la formación de las moléculas.

Y, finalmente, a temperaturas del orden de los mil grados ocurre la condensación de las substancias, es decir, la formación de los líquidos y, después, de los sólidos.

Veamos las causas que hacen que al juntarse las moléculas y for-

mar los cristales se produzca la disminución de la energía de la substancia. Ya hemos hablado de las fuerzas de Van der Waals de atracción de las moléculas neutras. Bajo la acción de estas fuerzas se forman los llamados *cristales moleculares*, a los cuales pertenecen casi todos los cristales de substancias orgánicas. Las fuerzas de Van der Waals son la única causa de la formación de cristales en los gases inertes enfriados. Los cristales moleculares se caracterizan por su enlace débil, calor de fusión pequeño y baja temperatura de fusión y sublimación.

Los enlaces más fuertes se deben a las fuerzas, ya conocidas, heteropolares (enlace iónico) y homopolares (enlace covalente).

Son representantes típicos de los cristales con enlace iónico los cristales que contienen átomos de metales alcalinos y de los halógenos (NaCl, KI, etc.). Las capas electrónicas de los iones en estos cristales, lo mismo que en las moléculas correspondientes, son análogas a las capas en los gases inertes. La naturaleza del enlace iónico es la misma en los cristales y en las moléculas: en uno y otro caso se realiza el enlace en virtud de la atracción coulombiana de los iones.

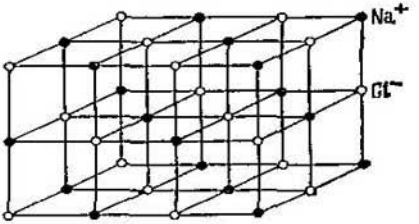


Fig. 105. Estructura del cristal NaCl

La estructura del cristal NaCl se da en la fig. 105. Los iones de sodio se encuentran en los vértices y en los centros de las caras del sistema de cubos. Los iones de cloro también forman una red cúbica centrada en las caras. Por lo tanto, la red del NaCl está constituida por dos redes cúbicas, centradas en las caras, insertas una en otra. Cada ion Na^+ está rodeado por los seis iones Cl^- vecinos más próximos y es fuertemente atraído por ellos. Doce iones positivos Na^+ se encuentran un poco más lejos del ion considerado; entre ellos existe repulsión. Cada uno de estos doce iones Na^+ es atraído a su vez por los iones Cl^- más próximos. De esta forma todo el cristal es algo así como una molécula gigante única. La energía de enlace del cristal NaCl es 1,5 veces mayor que la energía de enlace de una molécula aislada NaCl[1]).

En los cristales con enlace covalente, lo mismo que en las moléculas, cada dos átomos están ligados por un par de electrones. Un grupo interesante de cristales covalentes lo forman el diamante, el silicio, el germanio y el estaño gris. Todos estos cristales tienen la «estructura del diamante», representada en la fig. 106. La estructura

[1]) Entendemos aquí por energía de enlace el trabajo que hay que gastar para dividir la molécula o el cristal en átomos. En el último caso nos referimos al trabajo correspondiente al conjunto de átomos capaces de formar una molécula (un átomo Na y un átomo Cl).

del diamante se caracteriza porque cada átomo está ligado en la red con cuatro vecinos próximos. A cada enlace «dedica» el átomo considerado uno de sus cuatro electrones de valencia. Cada uno de los átomos vecinos también «dedica» un electrón a cada enlace. Así, todos los electrones de valencia participan en los enlaces y los átomos están enlazados con una fuerza no menor que en los cristales iónicos. Los cristales con enlace covalente son muy duros y su conductibilidad eléctrica a bajas temperaturas es pequeña.

Es interesante advertir que el enlace covalente que hace que los átomos de hidrógeno se unan para formar una molécula (§ 52) no

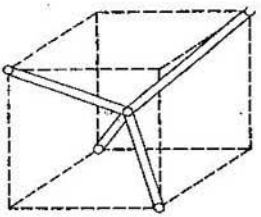


Fig. 106. Disposición de los átomos en una red con estructura del diamante

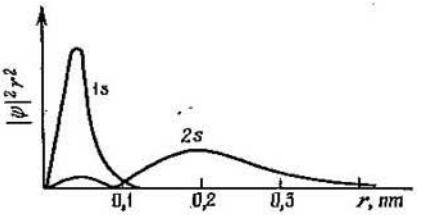


Fig. 107. Distribución radial de la densidad de electrones en el átomo de litio

desempeña papel alguno en la formación de los cristales de hidrógeno sólido. Estos cristales son moleculares.

En la formación de cristales también desempeña un papel importante un tipo más de enlace, del cual no hemos hablado hasta ahora, *el enlace metálico*. Aclaremos las particularidades de este enlace. Como sabemos, los átomos de los primeros grupos de la tabla de Mendeléiev (parte izquierda de la tabla) sólo tienen ocupada una pequeña cantidad de sitios en la última capa. Las funciones de onda de aquellos electrones que se encuentran en esta capa están mucho más «esparcidas» en el espacio que las funciones de onda de la capa penúltima, saturada por completo. En la fig. 107 se han representado las gráficas de las dependencias de $|\psi|^2 r^2$ para los electrones del litio en los estados 1*s* y 2*s*. Como puede verse, los electrones 2*s*, en promedio, se encuentran cinco veces, aproximadamente, más lejos del núcleo que los 1*s*. Cuando los átomos se aproximan mucho (hasta que «entran en contacto» las subcapas 1*s*), la distancia media de los electrones 2*s* hasta los núcleos «extraños» es menor que hasta «su» núcleo.

El acercamiento de los electrones periféricos a un núcleo atómico con carga positiva, «suyo» o «extraño», ocasiona la disminución de la energía del sistema. En el § 12 se indicó la causa que impide a los electrones caer en «su» núcleo: al disminuir la región en que se mueven los electrones, la energía cinética del movimiento empieza a cre-

cer rápidamente (en virtud del principio de indeterminación) y la disminución de la energía total cesa. La aproximación de los electrones a los núcleos vecinos también hace que disminuya la energía potencial, lo mismo que cuando se acercan al «suyo». La energía cinética de los electrones, en este caso, no aumenta, ya que la región en

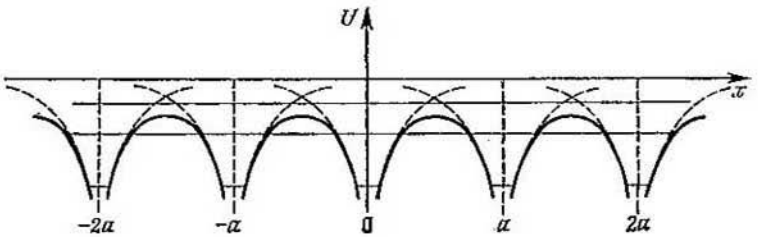


Fig. 108. Socialización de los electrones en los cristales

que se propagan los electrones no se reduce. Por esa razón la energía total del sistema disminuye cuando los átomos se acercan. La disminución de la energía del sistema cuando el «empaquetamiento» de los átomos es más denso, significa que aparecen fuerzas de atracción entre los átomos. Con este acercamiento de los átomos los pozos de potencial confluyen por arriba (fig. 108). Si en la «región de confluencia» hay niveles electrónicos, los electrones correspondientes se «socializan» y pertenecen a todo el cristal. Así se produce *el enlace metálico*. Como vemos, para que se realice este enlace hace falta que en el átomo haya electrones débilmente ligados. Los electrones que se mueven libremente en los cristales metálicos se comportan como si fueran un gas, por eso en la literatura física se les suele llamar *gas electrónico*. (El movimiento de los electrones tiene, claro está, carácter cuántico.)

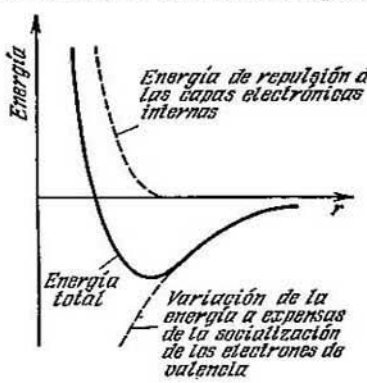


Fig. 109. Dependencia de la energía de enlace respecto de la distancia entre los átomos

El acercamiento de los átomos al formarse el cristal casi no influye en los electrones internos, cuya energía es insuficiente para pasar el «puerto» de la curva de la energía potencial.

La ganancia de energía, que se obtiene en el enlace metálico, es tanto más apreciable cuanto mayor número de vecinos tiene el átomo

(se recordará que en el enlace covalente sólo tienen importancia las distancias hasta aquellos átomos vecinos con los cuales se forma el enlace). Al acercamiento del átomo pone límite la repulsión de las capas saturadas, relacionada con el principio de Pauli, a la cual ya nos hemos referido. En la fig. 109 se ha representado con curva continua la dependencia de la energía del sistema de átomos del metal respecto de la distancia entre ellos. Al disminuir la distancia, la energía disminuye al principio (por la «socialización» de los electrones periféricos) y después aumenta rápidamente (por la repulsión de los «restos» atómicos)[1]). De esa forma, la curva pasa por un mínimo. La posición de ese mínimo determina la distancia de equilibrio entre los átomos.

§ 54. Simetría de los cristales

La descripción detallada de la simetría de los cristales no entra en el plan de esta obra. El lector puede hallar los conocimientos necesarios en los tratados de cristalografía. De este problema sólo nos van a interesar los hechos más esenciales.

Empezaremos por los cristales que poseen la máxima simetría, es decir, por los cristales del sistema cúbico. En estos cristales los

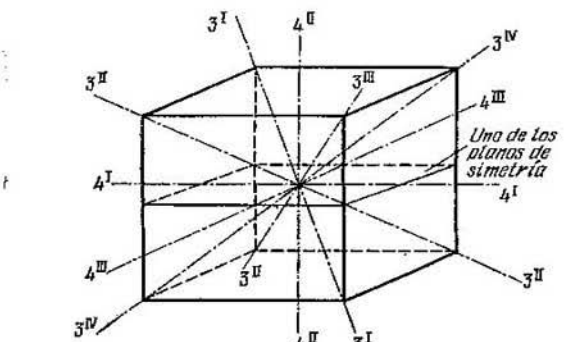


Fig. 110. Elementos de simetría de los cristales del sistema cúbico

átomos (o grupos de ellos) se encuentran en los vértices de un cubo (fig. 110). En esta figura se dan también los elementos de simetría fundamentales de dicho cristal: tres *ejes de rotación de cuarto orden*, indicados con la cifra 4, y cuatro ejes de *tercer orden*, indicados con la cifra 3 (se llama eje de simetría de orden *n*-ésimo el eje que tiene la propiedad de que girando el cristal 360° alrededor de él, éste coinci-

[1]) También hace cierta aportación a las fuerzas de repulsión la «presión» del gas electrónico.

de consigo mismo n veces). Todos estos ejes se cortan en *el centro de simetría* del cristal cúbico. Toda recta que pasa por el centro de simetría interseca la superficie de la celdilla cristalina a iguales distancias de él. Por el centro de simetría pasan también los planos de simetría paralelos a las caras del cristal. Las partes de la celdilla situadas a ambos lados de estos planos son como el reflejo especular unas de otras.

La simetría de los cristales se manifiesta a menudo no sólo en la disposición de los átomos en la red cristalina, sino también en la de sus caras. La forma regular de los cristales, que a veces llegan a tener dimensiones bastante grandes, ponen de manifiesto una admirable propiedad, que distingue el estado cristalino de todos los demás,

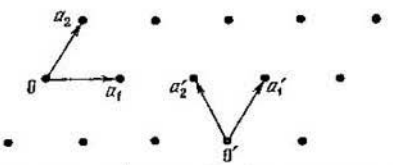


Fig. 111. Elección de los vectores básicos

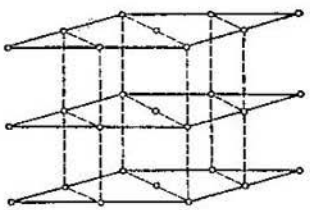


Fig. 112. Sistema de planos paralelos que pasan por los nudos de la red cristalina

la existencia en su estructura del *orden lejano*, es decir, de la correlación rigurosa en la disposición de los átomos distanciados entre sí millones, e incluso centenares de millones, de distancias interatómicas. La existencia del orden lejano en la disposición de los átomos diferencia los cristales de los otros medios condensados (líquidos y cuerpos amorfos) en los cuales sólo existe el *orden próximo*: correlación en la disposición de los átomos más cercanos.

Otra propiedad notable de los cuerpos cristalinos es la existencia en ellos no sólo de *grupos puntuales* de simetría (rotación, reflexión, etc.), sino también de la *simetría de traslación*: el cristal pasa a coincidir consigo mismo si se deplaza en un cierto segmento de recta.

La simetría de traslación del cristal se explica gráficamente en la fig. 111, en la cual, para simplificar el dibujo, se ha representado el modelo plano de la red cristalina. Desde cualquier nudo de la red, por ejemplo, desde el nudo O, se puede pasar a cualquier otro nudo desplazándose un número entero de pasos (en uno u otro sentido) a lo largo de los *vectores básicos* $\mathbf{a}_1$ y $\mathbf{a}_2$. La elección de los vectores básicos no es unívoca. Con ayuda de los vectores $\mathbf{a}_1'$ y $\mathbf{a}_2'$, representados en la parte derecha de la figura, también se puede llegar desde cualquier nudo inicial a cualquier nudo final. En un cristal real, tridimensional, hay tres vectores básicos. En la red cúbica simple estos

vectores se pueden tomar de tal forma que sean perpendiculares entre sí y de igual longitud. En otras redes la disposición y la relación de las longitudes de los vectores básicos es más compleja.

En la fig. 111 se ha representado no la estructura real de un cristal, sino la esquemática. Cada una de sus celdillas se puede construir tan compleja como se quiera. Los circulitos que se ven en el dibujo no sólo pueden representar iones aislados, sino también grupos de ellos. La figura da idea, por lo tanto, no de la estructura real del cristal, sino de sus propiedades de traslación o, como suele decirse, de la *red de Bravais* que corresponde al cristal real. Al hablar de la simetría de un cristal, siempre tenemos en cuenta precisamente su red de Bravais, y no la estructura real del cristal.

Por los nudos de la red cristalina (red de Bravais) se pueden hacer pasar diversos sistemas de planos paralelos (fig. 112). Estos planos se pueden elegir por distintos procedimientos. Además de los planos representados con líneas continuas, se puede hacer pasar un conjunto de otros sistemas de planos paralelos; uno de esos sistemas posibles es el de los planos representados con líneas de trazos. Cada sistema de planos abarca a todos los nudos de la red. Cuanto mayor es la densidad de nudos de la red sobre un plano, tanto mayor es la distancia entre los planos. Los planos cristalinos que ofrecen más interés son los que tienen mayor densidad de nudos.

La disposición de los planos cristalinos se caracteriza, generalmente, por los índices de Miller, formados por tres números enteros. Para obtener los índices de Miller hay que trazar la normal a los planos que se estudian y proyectarla sobre los vectores básicos de la red. Las proyecciones obtenidas deben multiplicarse por cierto número, tomado de tal modo que las tres proyecciones se expresen por los números enteros más pequeños posibles. Hay otro procedimiento más evidente de hallar los índices de Miller, que vamos a explicar valiéndonos de un ejemplo (fig. 113). Se halla la posición de una familia de planos cuyos índices sean (2 3 2). Se transforma el trío de índices de Miller en su inverso: 1/2, 1/3, 1/2 y se reduce a números enteros multiplicándolos por el mínimo común múltiplo de los denominadores, en nuestro caso, por 6. Con esto se obtienen los números 3, 2, 3. Se toman estos números sobre los ejes de coordenadas, como muestra la figura, y por los puntos así obtenidos se hace pasar un plano. Este plano pertenece a la familia que se busca.

No es difícil cerciorarse de que los planos laterales de la celdilla del sistema cúbico tienen los índices (0 0 1), (0 1 0) y (1 0 0), los planos diagonales, los índices (1 1 0), (1 0 1) y (0 1 1) y así sucesivamente (fig. 114).

En el párrafo anterior se dijo ya que, desde el punto de vista de la energía, los más convenientes son los empaquetamientos densos de los átomos (iones). Se demuestra con facilidad que, desde este punto de vista, la red cúbica simple no es la óptima. Para esto se calcula el volumen que corresponde a un ion en la red cúbica y se compara con los volúmenes que le corresponden en otras estructuras cristalinas.

En un cristal cúbico a cada celdilla elemental pertenecen ocho iones, situados en sus vértices. Por otra parte, cada ion pertenece al mismo tiempo a ocho celdillas diferentes. (De esto es fácil convencerse examinando, por ejemplo, la fig. 115. Cada nudo de la red perte-

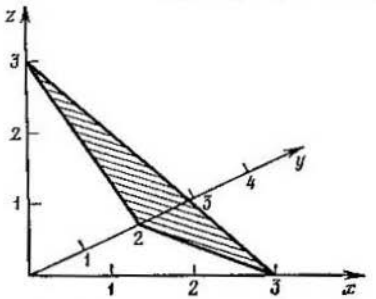


Fig. 113. Plano (232)

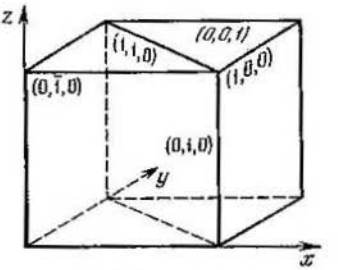


Fig. 114. Notaciones de los planos principales en un cristal

nece a las cuatro celdillas que están debajo del plano del papel, y a las cuatro que hay sobre él.) Por lo tanto, en promedio, corresponde un ion por celdilla. Sustituyendo, para simplificar, los iones por esferas sólidas, veremos que el lado a de la celdilla (distancia entre los centros de dos esferas) es igual al diámetro d de una esfera. El volumen que corresponde a cada ion será, por consiguiente, d^3.

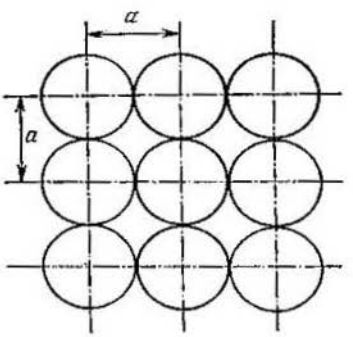


Fig. 115. Esquema para el cálculo del volumen que corresponde a cada ion en un cristal del sistema cúbico simple

Estudiemos ahora la *red cúbica centrada en el cuerpo*, que se obtiene de la red cúbica simple, colocando en el centro del cubo una esfera más. A cada celdilla corresponden ahora 2 esferas, una en un vértice (como en la red ordinaria) y otra en el centro. Expresemos el volumen de la celdilla por medio del diámetro de las esferas. En la red cúbica centrada en el cuerpo están en contacto entre sí las esferas que se encuentran en la diagonal principal del cubo. La longitud de esta diagonal es $a\sqrt{3}$. Esta longitud, por otra parte es igual a $d/2 + d + d/2 = 2d$. Igualando estos dos valores resulta que $a = 2d/\sqrt{3}$. El volumen total de la celdilla es igual, por lo tanto, a $8d^3/3\sqrt{3}$, y a

cada ion le coresponde el volumen $4d^3/3\sqrt{3} \approx 0{,}77\ d^3$. Vemos, pues, que en la red cúbica centrada en el cuerpo los iones están empaquetados con bastante más densidad que en la cúbica simple.

Aún es más densa la colocación de los átomos en la *red cúbica centrada en las caras* (en el centro de cada cara del cristal cúbico se encuentra un ion de más). A cada ion de esta red le corresponde el volumen $d^3/\sqrt{2}$ (la deducción de esta relación la recomendamos al lector como ejercicio útil).

Los cristales de los sistemas no cúbicos no los estudiamos en este libro.

§ 55. Vibraciones de las redes cristalinas. Ondas sonoras

Los nudos de las redes cristalinas que se han dado en los dibujos precedentes, por ejemplo, en la fig. 111, no representan las posiciones reales de los iones (o, mejor dicho, de los núcleos de los átomos), sino sus posiciones medias. En los cristales reales los iones vibran en torno a estas posiciones a causa del movimiento térmico y por

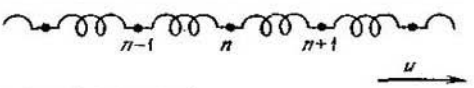


Fig. 116. Modelo lineal del cristal

la acción de las ondas sonoras que pasan a través del cristal. (En este libro entenderemos por ondas sonoras las ondas elásticas de cualquier frecuencia, desde la más baja hasta la más alta, que no percibe el oído humano.) Las oscilaciones térmicas de los átomos por desarrollo en serie tridimensional (o integral) de Fourier se pueden reducir a un sistema de ondas planas, es decir, a ondas sonoras, de manera que el estudio de las ondas sonoras incluye el problema de las vibraciones térmicas. Vamos a estudiar las vibraciones del cristal en un modelo unidimensional: en una cadena lineal de átomos iguales. Las fuerzas reales que actúan entre los átomos las sustituimos por «resortes» convencionales cuyo coeficiente de elasticidad es $\varkappa$ (fig. 116). Llamemos x_n a la posición de equilibrio del n-ésimo átomo y u_n, al desplazamiento del átomo respecto de su posición de equilibrio (x_n y u_n se toman sobre un mismo eje, cuya dirección coincide con la de la cadena).

Escribimos la segunda ley de Newton para el n-ésimo átomo:

$$m\ddot{u}_n = F_n.$$

La fuerza F_n, que hace que el átomo n se mueva hacia la derecha, se compone de la fuerza de extensión del muelle derecho y de la fuerza de compresión del muelle izquierdo. Como los átomos $(n - 1)$-ésimo y $(n + 1)$-ésimo también se han desplazado, una de estas fuerzas es

igual a $\varkappa (u_{n+1} - u_n)$ y la otra $\varkappa (u_{n-1} - u_n)$. Como resultado tenemos

$$\ddot{m}u_n = \varkappa (u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}). \tag{11.20}$$

Las ecuaciones (11.20) se deben escribir para todos los átomos que forman la cadena y constituyen un sistema enorme de ecuaciones diferenciales lineales ligadas entre sí. Este sistema de ecuaciones es imposible resolverlo por métodos directos.

Vamos a intentar encontrar la solución del sistema (11.20) en forma de onda móvil (progresiva)

$$u_k (x_n t) = A_k \exp (ikx - i\omega t), \tag{11.21}$$

en la que k es el número de onda; ω, la frecuencia de ésta; A_k, una constante. Hemos provisto la solución de un subíndice k, y no de dos (k, ω), porque k y ω no son magnitudes independientes. En breve obtendremos la fórmula que las relaciona.

En nuestro caso, la onda móvil describe el desplazamiento de los nudos de la red, dispuestos discretamente[1]), y sólo tiene sentido cuando $x = n \cdot a$, siendo a el vector básico de la cadena lineal, y n, cualquier número entero. Por esta razón la ecuación de la onda móvil se debe escribir no en la forma (11.21), sino en la forma

$$u_k (n, t) = A_k \exp (ikan - i\omega t). \tag{11.22}$$

La sustitución de (11.22) en (11.20) da

$$A_k m (-\omega^2) \exp (ikan - i\omega t) = \varkappa A_k \exp (-i\omega t) \{\exp[ika (n + 1)] - 2 \exp (ikan) + \exp [ika (n - 1)]\}.$$

Simplificamos los miembros primero y segundo de esta igualdad por $A_k \exp (ikan - i\omega t)$:

$$-m\omega^2 = \varkappa [\exp (ika) - 2 + \exp (-ika)].$$

Sustituyendo la suma de los exponentes por el coseno y expresando después el coseno mediante el seno del ángulo mitad, obtenemos

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \left| \operatorname{sen} \frac{ka}{2} \right|. \tag{11.23}$$

Al escribir (11.23) hemos tomado en consideración que la frecuencia ω, por su sentido físico, es una magnitud positiva.

Analicemos el resultado obtenido. En vez de resolver el sistema infinito de ecuaciones diferenciales relacionadas entre sí (11.20), intentamos «acertar» la respuesta y hemos encontrado que la solución

[1]) El movimiento de los átomos que casualmente se hayan introducido en el espacio entre los nudos (defectos), o el movimiento de los átomos adicionales pertenecientes a la misma celdilla, no se describe por el sistema (11.20) ni por la onda (11.21). De estos movimientos diremos unas palabras al final de este párrafo.

del sistema son las ondas (11.22) con cualesquiera k y A_k y a condición de que el número de onda y la frecuencia satisfagan la condición (11.23). La solución completa del sistema (11.20) se puede representar en forma de integral de la solución (11.22):

$$u(n,\ t) = \int A(k) \exp(inak - i\omega t)\, dk. \qquad (11.24)$$

El movimiento vibratorio del cristal podemos figurárnoslo en forma de un sistema de ondas móviles, cuyas amplitudes dependen arbitrariamente del número de onda, y su frecuencia está ligada rígidamente a dicho número. En el caso tridimensional se considera no el número de onda, sino el vector de onda k, y la integración debe hacerse en el espacio tridimensional a lo largo de cuyos ejes se han tomado las componentes del vector k.

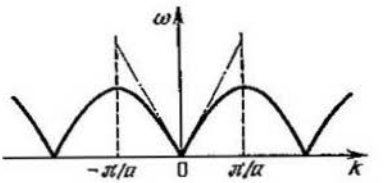


Fig. 117. Dependencia de la frecuencia respecto del número de onda en el modelo unidimensional del cristal

El paso de la consideración de las vibraciones de los átomos, que componen el cristal, al del sistema de ondas sonoras conduce a simplificar muchísimo el problema. El movimiento de cada átomo hace que se muevan los vecinos. El intento de describir matemáticamente este movimiento, como hemos visto, hace que surjan sistemas con un número enorme (infinito en el límite) de ecuaciones ligadas entre sí. El movimiento de las ondas sonoras es muchísimo más simple. Para pequeñas amplitudes, cuando el movimiento es armónico, la propagación de cada onda es independiente de la presencia de las demás. En el lenguaje matemático, el paso a las ondas sonoras es el paso de las coordenadas de los átomos por separado, a las coordenadas normales del sistema.

La gráfica de la dependencia de ω respecto de k se da en la fig. 117. La frecuencia resulta ser función periódica del número de onda: si se cambia k por $k + 2\pi/a$, vuelve a tener el valor que antes tenía. Intentemos esclarecer si la coincidencia de las frecuencias en distintas ondas es un resultado casual, dependiente del modelo de red elegido, o si tiene una causa más profunda.

Investiguemos el movimiento de dos ondas sonoras, una de las cuales se caracteriza por el número de onda $k_1 = k$, y la otra, por el número de onda $k_2 = k + 2\pi/a$. Si se escriben valiéndose de (11.21), estas ondas quedan definidas por las expresiones

$$u_{k_1} = A \exp(ikx - i\omega t),$$

$$u_{k_2} = A \exp\left(ikx + i\frac{2\pi}{a}x - i\omega t\right),$$

que parecen distintas. En este caso la coincidencia de las frecuencias ω resulta incomprensible. Pero escribamos las fórmulas de las ondas en la forma (11.22):

$$u_{k_1} = A \exp(ikan - i\omega t),$$
$$u_{k_2} = A \exp(ikan + i2\pi n - i\omega t) \equiv u_{k_1}.$$

Ahora vemos que, en los nudos de la red cristalina, las ondas cuyos números difieren en $2\pi/a$ son indistinguibles. Y como nuestras ecuaciones sólo son válidas para los nudos, las ondas k_1 y k_2 son por lo tanto, idénticas. Todas sus características, incluso la frecuencia, coinciden totalmente.

Por lo dicho está claro que la zona de valores físicos distintos del número de onda tiene la anchura $2\pi/a$. Todos los demás valores pueden ser reducidos a valores comprendidos en la zona indicada. La zona suele elegirse de manera que el punto $k = 0$ se encuentre en el centro. Ésta es la llamada *primera zona de Brillouin*.

La conclusión física que puede sacarse de lo antedicho consiste en que *la periodicidad por el número de onda (y por el vector de onda) es consecuencia de la periodicidad espacial de la red cristalina.*

Ocupémonos ahora de la velocidad de las ondas sonoras. Cuando los números de onda son pequeños (y, respectivamente, las frecuencias son bajas), en (11.23) se puede sustituir el seno por su argumento, de manera que

$$\frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}.$$

Esta igualdad determina la velocidad de fase v_f de la onda:

$$v_f = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \text{ (frecuencias bajas).}$$

Vemos que, cuando las frecuencias son bajas, la velocidad de las ondas sonoras no depende de la frecuencia, es decir, no posee dispersión. La velocidad de grupo de la onda sonora, en este caso, es igual a la de fase. Esta velocidad común recibe el nombre de velocidad del sonido s:

$$s = v_{gr} = v_f = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \text{ (frecuencias bajas).} \qquad (11.25)$$

La dirección de la velocidad viene determinada por el signo del número de onda.

Cuando la frecuencia (y el número de onda) aumenta, la sustitución del seno por su argumento ya no es posible, y la velocidad de fase de la onda

$$v_f = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\,\frac{\operatorname{sen}(ka/2)}{ka/2} \qquad (11.26)$$

decrece algo con la frecuencia, y en el límite de la zona de Brillouin disminuye hasta el valor

$$v_{t\,\min} = \frac{2a}{\pi}\sqrt{\frac{\varkappa}{m}},$$

que es vez y media menor que el valor máximo. Por lo tanto, a medida que aumentan las frecuencias de las ondas sonoras se hace más apreciable su dispersión.

La velocidad de grupo de las ondas se determina generalmente por la fórmula

$$v_{gr} = \frac{d\omega}{dk}. \qquad (11.27)$$

Aplicando la relación (11.23), obtenemos

$$v_{gr} = a\sqrt{\frac{\varkappa}{m}}\left|\cos\frac{ka}{2}\right|.$$

En el límite de la zona de Brillouin esta velocidad se anula (fig. 118).

La forma concreta de la igualdad (11.23) y de las que de ella se infieren para las velocidades de fase y de grupo de las ondas no tiene gran importancia científica, puesto que vienen determinadas por las peculiaridades del modelo elegido (cadena lineal de bolitas unidas entre sí pormedio de resortes). Sin embargo, las deducciones acerca de la periodicidad del número de onda, de la existencia de la dispersión de las ondas sonoras, etc., son de aplicabilidad general.

Finalmente vamos a dar las fórmulas para los cristales tridimensionales reales. Las ondas sonoras móviles, en el caso espacial, se caracterizan por el vector de onda **k**. La fórmula de la onda móvil es análoga a la (11.21):

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = A_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr} - i\omega t).$$

La expresión, análoga a la (11.22), tiene la forma

$$u_k(l, m, n, t) = A_{k_x, k_y, k_z} \exp(ik_x la + ik_y ma + ik_z na - i\omega t). \qquad (11.28)$$

Esta última fórmula describe el desplazamiento de los nudos de la red en dependencia del tiempo t y de las coordenadas (l, m, n) en un cristal cúbico cuando pasa por él una onda en la cual el vector **k** tiene las proyecciones k_x, k_y y k_z sobre los vectores básicos de la red.

Las ondas sonoras espaciales son periódicas por el vector de onda. Todas ellas se pueden reducir siempre a la primera zona de Brillouin, la cual, en este caso, es, claro está, tridimensional.

En los sólidos se pueden propagar ondas sonoras de dos tipos: longitudinales y transversales. En las ondas transversales el desplazamiento de los átomos es perpendicular al vector de onda, y en las longitudinales, coincide con él en dirección. La velocidad de las ondas transversales $s_\perp$ es menor que la velocidad de las longitudinales $s_\parallel$. Así, en el aluminio $s_\perp = 3130$ m/s, y $s_\parallel = 6400$ m/s.

Unas palabras sobre la substancia que hay entre los nudos de la red cristalina (capas electrónicas de los átomos, núcleos adicionales, electrones libres). Durante el movimiento de la onda sonora, esta substancia, como es natural, sufre desplazamientos. Pero su desplazamiento *no lo define* la onda (11.21) y requiere un estudio especial. Las capas electrónicas (por lo menos las interiores de los átomos) tienen poca masa y están fuertemente ligadas con sus núcleos. Estas capas se desplazan junto con sus núcleos. Los electrones libres están muy débilmente ligados con los núcleos y se mueven por leyes totalmente distintas. Todo lo que hemos dicho antes se refiere a los nudos de la red cristalina y nada más que a ellos.

Cuando en la celdilla elemental del cristal se encuentran varios núcleos se ponen de manifiesto nuevos rasgos importantes en el cua-

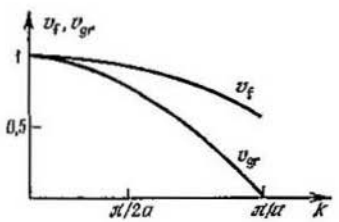


Fig. 118. Variación de la velocidad de fase y de grupo de una onda sonora con el número de onda

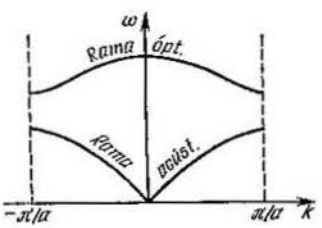


Fig. 119. Ramas acústica y óptica de las oscilaciones

dro descrito. Entre los tipos posibles de vibraciones de la red se pueden destacar las vibraciones de estos núcleos uno respecto del otro. Estos movimientos generan nuevos tipos de vibraciones, que originan las llamadas *ramas ópticas* (para diferenciarlas de las *ramas sonoras*, que forman las ondas sonoras de que hemos venido hablando hasta ahora). Las leyes de la dispersión para las ramas ópticas se diferencian mucho de las que hemos estudiado; en particular, cuando $k \to 0$, su frecuencia no tiende a anularse. En la fig. 119 se da el ejemplo de una ley de éstas para el caso de una celdilla contenedora de dos átomos.

Otra advertencia. En todo lo expuesto con anterioridad nos hemos limitado ora al caso unidimensional, ora a considerar el medio isótropo. Los medios cristalinos, en general, son anisótropos y los vectores básicos de las redes no son ortogonales ni iguales entre sí. Nosotros no vamos a estudiar los cristales anisótropos, porque el formalismo matemático se complica mucho en este caso. Otra causa de que no lo hagamos es que los resultados más interesantes en la física del sólido se deben, más que a la anisotropía de los cristales, a su pe-

riodicidad y a la circunstancia de que los cristales son sistemas fuertemente degenarados, para los cuales se necesitan métodos de estudio cuánticos, y no clásicos (véase el párrafo siguiente).

§ 56. Fonones

La energía de las ondas acústicas, lo mismo que la energía de todas las oscilaciones, se cuantiza de acuerdo con la fórmula

$$E = \hbar\omega\,(n + 1/2). \tag{11.29}$$

La existencia de la energía del punto cero $E_0 = \hbar\omega/2$ de las oscilaciones da lugar a una serie de fenómenos interesantes, por ejemplo, la borrosidad de las reflexiones en los roengenogramas de los cristales. Por ahora esta energía no nos va a interesar.

El exceso de energía

$$E - E_0 = \hbar\omega n \tag{11.30}$$

debemos figurárnoslo en forma de un flujo de n cuantos, cada uno de los cuales es portador de la energía $\hbar\omega$. Por analogía con los cuantos de radiación luminosa, los cuantos de las oscilaciones acústicas reciben el nombre de *fonones*[1]). Las ondas sonoras —salvo la normalización— son las funciones de onda de los fonones[2]). La energía y el impulso de los fonones están ligados con la frecuencia y el vector de onda de la onda sonora por las relaciones ordinarias

$$E = \hbar\omega_s \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{11.31}$$

El sistema de ondas acústicas, que pasan a través del cristal, si el problema se enfoca desde el punto de vista cuántico, equivale a un gas de fonones que llenara el cristal. Si las ondas son armónicas independientes, el sistema corresponde a un gas perfecto de fonones que no interaccionan entre sí. Las propiedades térmicas del cristal se calculan partiendo del estudio de las propiedades térmicas de este gas perfecto. Esto, claro está, es mucho más fácil que el planteamiento en el cual una enorme cantidad de átomos efectúan oscilaciones térmicas, y se puede calcular incomparablemente mejor. Cuando las amplitudes son grandes, las oscilaciones acústicas adquieren carácter inarmónico. Las oscilaciones acústicas dejan de ser independientes unas de otras. En el lenguaje cuántico se habla entonces de choques de fonones. Al aumentar la densidad de fonones, el gas deja de ser perfecto.

Consideremos las principales peculiaridades de los fonones. Como sabemos, la frecuencia de una onda acústica es función periódica

---

[1]) El término «fonón» fue propuesto por Ya.I. Frénkel.

[2]) La situación con los fonones y las ondas acústicas es totalmente análoga a la que tiene lugar en el caso de los fotones en las ondas luminosas. La onda sonora contiene información acerca de la intensidad del sonido (se normaliza para el número total de fonones), mientras que la función de onda se normaliza para un fonón.

de su vector de onda. Esto significa que la energía del fonón es función periódica de su impulso. Para subrayar este hecho se suele decir que el fonón posee no impulso, sino *cuasiimpulso*. La zona de distintos valores físicos del impulso, convenientemente elegida, recibe el nombre de *primera zona de Brillouin*. En el caso unidimensional, su posición se determina por la condición

$$| p | \leqslant \pi\hbar/a. \qquad (11.32)$$

Como ya se aclaró en el párrafo anterior, las propiedades periódicas del número de onda (y del vector de onda) se explican porque, en los nudos de la red cristalina, las ondas correspondientes son indistinguibles. La periodicidad del número de onda no ocasiona dificultad alguna. Pero la periodicidad del impulso sí acarrea dificultades en las cuales conviene detenerse. En primer lugar, hay que comprender cómo se debe aplicar, en las condiciones de esta multiformidad, la ley de conservación del impulso. Empezaremos por explicar lo que significa la posibilidad de sumar al impulso del fonón la magnitud

$$\Delta p = 2\pi\hbar n/a, \qquad (11.33)$$

en la que n es un número entero cualquiera.

Ante todo vamos a ver cómo se describe el movimiento de traslación del cristal como un todo único. Para simplificar los cálculos volveremos a limitarnos al caso unidimensional. El movimiento de traslación del n-ésimo nudo viene descrito por la onda (11.22):

$$u_n = u\,(n, t) = A \exp\,(ikan - i\omega t).$$

El cristal se moverá como un todo único si el movimiento de todos los demás nudos, por ejemplo, del nudo m, coincide en fase con el del nudo n y tiene la misma amplitud. Para el m-ésimo nudo la onda tiene la forma

$$u_m = A \exp\,(ikma - i\omega t).$$

Igualando u_n y u_m, hallamos que

$$ikna - ikma = i2\pi l,$$

donde l es un número entero cualquiera. Se ve con facilidad que esta igualdad se cumple si

$$k = 2\pi n'/a,$$

o bien

$$p = 2\pi\hbar n'/a, \qquad (11.34)$$

siendo n' un número entero cualquiera.

De esta forma hemos llegado a la magnitud (11.33) que puede sumarse arbitrariamente al impulso del fonón. *La indeterminación del impulso del fonón está relacionada con la arbitrariedad que existe en la división del movimiento del cristal en movimiento de la onda acústica*

y de traslación del cristal como un todo único. Al estudiar el movimiento de las ondas (y de los fonones) es natural que se excluya el movimiento del cristal como un conjunto, es decir, quedarse dentro de los límites de la primera zona de Brillouin.

Al mismo tiempo hemos obtenido otro resultado importante: el cristal no puede tener cualquier impulso dado de antemano, sino únicamente el impulso que cumple la relación (11.34).

Pasemos a la ley de conservación del impulso. Cuando se estudian los procesos de colisión en el cristal, por ejemplo, cuando se investigan los choques entre fonones o entre éstos y los electrones, se nos plantea el problema no de dos cuerpos, sino de tres, uno de los cuales es la red, infinitamente grande y, por lo tanto, infinitamente pesada. El movimiento de los cuerpos que tienen masa infinita (o, por lo menos, muy grande) debe excluirse, si es posible, de las ecuaciones. En este caso surge la indeterminación que consideramos en la escritura del impulso y también en la ley de su conservación.

Se ve con facilidad que al redistribuir el impulso entre el fonón y la red no cambiamos la energía del sistema. La variación del impulso del fonón en $2\pi\hbar/a$, como ya hemos visto, no hace que cambie su energía. Tampoco cambia la energía de la red, puesto que la masa de ésta es enorme. Su energía $p^2/2m$, siendo finita la magnitud del impulso, es nula.

De lo antedicho se infiere que *en los procesos en los cuales participa la red cristalina, la ley de conservación del impulso es justa con la exactitud de hasta el sumando*

$$\Delta p = 2\pi\hbar n/a.$$

Más exactamente se debe escribir

$$\Delta \mathbf{p} = 2\pi\hbar \mathbf{b},$$

siendo $\mathbf{b}$ el vector de *la red recíproca*. En el caso más simple, de una red rectangular, su valor se determina mediante la generalización evidente del factor n/a. En casos más complejos los vectores básicos de la red recíproca se determinan por las fórmulas

$$\mathbf{b}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{[\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)}$$

(en el numerador de estas fórmulas están los vectores, y en el denominador, los productos mixtos). El vector de la red recíproca es

$$\mathbf{b} = k\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2 + m\mathbf{b}_3,$$

donde k, l, m son números enteros cualesquiera.

Los procesos que transcurren con la adición de Δp se llaman *procesos de transferencia*. La magnitud Δp debe elegirse de forma que todos los fonones se encuentren en la región de la primera zona de Brillouin. (Cuando los impulsos son pequeños esto ocurre de por sí.)

Hay que prestar atención a otro hecho importante. Al estudiar los fonones nos encontramos con la dinámica de partículas que *no tienen masa determinada*. En las partículas ordinarias, que se mueven lentamente, la energía está relacionada con el impulso por la ley cuadrática

$$p^2 = 2mE. \tag{11.35}$$

Se llama masa de una partícula al coeficiente, partido por dos, de la relación entre el cuadrado del impulso y su energía.

En las partículas relativistas la energía y el impulso no están ligados por la ley parabólica y la masa de la partícula es variable. En este caso sólo tiene sentido físico la masa en reposo de la partícula.

En las partículas que se mueven con velocidad constante (los fotones, fonones de frecuencias no demasiado altas y, por lo visto, el neutrino), la energía es proporcional al impulso y la masa en reposo es nula [1]). En los fonones la ley que relaciona la energía y el impulso puede tener formas muy diversas. La fórmula (11.23), que también se puede escribir mediante la energía y el impulso:

$$E = 2\hbar \sqrt{\frac{\varkappa}{m}} \left| \operatorname{sen} \frac{pa}{2\hbar} \right|, \tag{11.36}$$

es uno de los ejemplos de estas leyes. Más adelante veremos que la relación entre la energía y el impulso en los electrones que pasan a través de un cristal tiene también una forma singular, no parabólica. El concepto de masa, en este caso, es inútil. La dinámica de las partículas que se mueven en un cristal debe extraerse directamente de la *ley de dispersión* de dichas partículas, es decir, de la ecuación que liga su energía e impulso. El estudio de este problema lo dejamos para el capítulo siguiente.

Queda por aclarar a qué es igual el espín del fonón. Como sabemos, el espín de una partícula determina el número de sus estados *intrínsecos* posibles, es decir, de los estados que no dependen del impulso. A su debido tiempo establecimos que el espín del fotón es igual a la unidad, y de los tres estados posibles, en general, con este espín, sólo se realizan dos, los correspondientes a las dos polarizaciones posibles de las ondas electromagnéticas.

En los sólidos, una onda acústica puede tener tres polarizaciones: las ondas acústicas pueden ser longitudinales y transversales, con la particularidad de que hay dos polarizaciones transversales independientes. Por lo tanto, *el espín del fonón es igual a la unidad. El fonón pertenece al número de los bosones y se describe por la estadística de Bose—Einstein* (cap. VIII).

---

[1]) De la ecuación de Einstein

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$$

se sigue que la relación lineal entre la energía y el impulso sólo se efectúa cuando $m_0 = 0$.

§ 57. Capacidad calorífica de las redes cristalinas

Las vibraciones térmicas de las redes cristalinas se reducen a ondas acústicas y, por consiguiente, al movimiento de fonones. El problema de la capacidad calorífica de una red se reduce, por lo tanto, a calcular la energía total de los fonones, de un modo semejante a como la energía y la capacidad calorífica de una radiación térmica se calculan por medio de la energía de los fotones. Como ya sabemos, el espín de los fonones es igual a la unidad y su número no se conserva. Por lo tanto, cumplen la estadística de Bose—Einstein con número variable de partículas, es decir, se describen con la misma fórmula (8.16) que los fotones de radiación térmica.

Pero también existen diferencias. Las ondas luminosas son transversales y tienen dos valores posibles de polarización, mientras que las ondas acústicas tienen tres. La velocidad de propagación de las ondas luminosas no depende de la polarización; la de las ondas sonoras sí depende: las ondas acústicas transversales se propagan más despacio que las longitudinales. Finalmente, en vez de tratar con el impulso «verdadero» de los fotones, tenemos que aprender a trabajar con el cuasiimpulso de los fonones.

Como ya sabemos, en la unidad de volumen, dentro del intervalo de impulsos de $|p|$ a $|p| + |dp|$ caben

$$3 \cdot \frac{4\pi |p|^2 d|p|}{(2\pi\hbar)^3} \tag{11.37}$$

estados. El número 3 que figura en esta fórmula es igual al número de polarizaciones posibles (número de proyecciones del espín, igual a la unidad). De acuerdo con (8.16), cada uno de estos estados lo llenan

$$\frac{1}{\exp(E/\varkappa T) - 1} \tag{11.38}$$

fonones de energía E (por fonón).

La energía total de las vibraciones sonoras de la red es, por consiguiente,

$$E = E_0 + \int_0^{|p|_{\text{máx}}} \frac{E}{\exp(E/\varkappa T) - 1} \, 3 \cdot 4\pi \, \frac{|p|^2 d|p|}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{11.39}$$

El término E_0 caracteriza la energía total del punto cero del campo acústico, que en este caso no ofrece interés, puesto que no hace aportación a la capacidad calorífica.

Al calcular la energía de la radiación térmica obtuvimos una fórmula muy parecida. La única diferencia consiste en que en aquella figuraba el factor 2 en vez del 3, y la integración se hacía no hasta $|p|_{\text{máx}}$, sino hasta el infinito, porque el impulso de los fotones puede ser tan grande como se desee.

El cálculo más fácil es el que se hace para temperaturas bajas. En este caso, el crecimiento del factor exponencial $\exp(E/\varkappa T)$ que

figura en el denominador hace que tenga poca importancia la aportación que hace a la integral la región de grandes $|p|$, por lo que la integral se puede extender hasta el infinito. La relación entre ω y $|p|$ en las ondas acústicas no es tan simple como en las luminosas, pero cuando los $|p|$ son pequeños, como hemos visto, la velocidad del sonido es constante, lo que simplifica mucho los cálculos. Finalmente, se puede despreciar la diferencia entre las velocidades de las ondas longitudinales y transversales. Llamando s a la velocidad del sonido, hallamos que

$$s = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{|p|}. \tag{11.40}$$

La fórmula (11.39), en este caso, da

$$E - E_0 \approx \frac{3}{2\pi^2\hbar^3 s^3} \int_0^\infty \frac{E}{\exp(E/\varkappa T) - 1} E^2\, dE. \tag{11.41}$$

Introduciendo, en vez de E, la variable adimensional x:

$$E/\varkappa T = x$$

hallamos

$$E - E_0 = \frac{3\varkappa^4 T^4}{2\pi^2\hbar^3 s^3} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}.$$

Como ya sabemos, la integral que figura en esta fórmula es igual a $\pi^4/15$. Por consiguiente

$$E - E_0 = \frac{\pi^2}{10} \frac{\varkappa^4 T^4}{\hbar^3 s^3} \quad (T \text{ bajas}). \tag{11.42}$$

Respectivamente, la capacidad calorífica del cristal o, más exactamente, *la capacidad calorífica de su red*[1], es

$$c = \frac{2}{5}\pi^2 \frac{\varkappa^4 T^3}{\hbar^3 s^3} \quad (\text{T bajas}). \tag{11.43}$$

Estas dos últimas fórmulas se parecen mucho a las de la radiación térmica y se pueden obtener de ellas si se sustituye la velocidad de la luz c por la velocidad del sonido s y se multiplican por 3/2 (relación de los números de polarizaciones posibles). Como se sigue de la deducción, estas fórmulas determinan la energía calorífica y la capacidad calorífica de la red cristalina referida a la unidad de volumen.

Teniendo en cuenta la diferencia entre las velocidades transversal $s_\perp$ y longitudinal $s_\parallel$ de la onda sonora, la fórmula (11.43) se trans-

---

[1] Las ramas ópticas de las vibraciones, especialmente a temperaturas bajas, no aportan casi nada a la capacidad calorífica del cristal. En los metales, la aportación a dicha capacidad la hacen los electrones libres. Esta aportación la estudiaremos en el capítulo XII.

forma en otra algo más exacta:

$$c = \frac{2}{15}\pi^2 \frac{\varkappa^4 T^3}{\hbar^3}\left(\frac{2}{s_\perp^3}+\frac{1}{s_\parallel^3}\right) \quad (T \text{ bajas}). \tag{11.44}$$

Pasemos ahora a la capacidad calorífica para temperaturas altas. Es de esperar naturalmente, que al elevarse la temperatura pasen a ser correctas las fórmulas clásicas y que a cada grado de libertad vibracional corresponda la energía $\varkappa T$ ($\varkappa T/2$ de energía cinética y $\varkappa T/2$ de energía potencial). El número de grados de libertad de la red es igual a $3N$, siendo N el número de átomos que hay en la unidad de volumen. Si la energía interna y la capacidad calorífica del sólido se refieren a la unidad de volumen, deben tender, por esta razón, a valores

$$E \to 3N\varkappa T \quad (T \text{ altas}),$$
$$c \to 3N\varkappa \quad (T \text{ altas}). \tag{11.45}$$

A estas fórmulas clásicas se les da el nombre de *ley de Dulong y Petit*. La experiencia demuestra que, aunque dichas fórmulas no se cumplen muy bien, se pueden utilizar para hacer valoraciones. La causa principal de que sus resultados no coincidan exactamente con los experimentales consiste en que las temperaturas con las cuales se conserva el estado cristalino no son «suficientemente altas», por lo que algunos cristales se funden antes de llegar a la región de buena aplicabilidad de las fórmulas clásicas. Los valores de la capacidad calorífica calculados por la fórmula (11.45) y medidos experimentalmente se dan en la tabla 6.

Tabla 6. **Capacidad calorífica de algunos elementos**

Elemento	Valor calculado de la capacidad calorífica, J/(g·K)	Resultados de las mediciones	
		Temperatura	Cap. calorífica J/(g·K)
Carbono	2,07	10 °C	0,67
		280 °C	0,97
		827 °C	1,83
Aluminio	0,92	0 °C	0,87
		600 °C	1,18
Hierro	0,44	0 °C	0,43
		100 °C	0,47
Cobre	0,39	0 °C	0,38
		100 °C	0,40

La fórmula de la capacidad calorífica correcta para todas las temperaturas debe fundarse en la (11.39). Al mismo tiempo hay que elegir bien $|p|_{\text{máx}}$ y, además, tener en cuenta justamente la anisotro-

pía del cristal, que origina la variación de la estructura de la expresión subintegral (que se ha escrito para un medio isótropo) y la aparición de un límite superior para cada dirección del vector p. Esta consideración debe repetirse para cada cristal. Por esta razón, este cálculo de la capacidad calorífica es un problema harto desagradable.

Una importante simplificación del problema fue hallada por P. Debye. Éste propuso no tomar en consideración la anisotropía ni calcular $|p|_{\text{máx}}$, sino tomar el límite superior de integración en (11.39) de tal manera que se obtenga el valor correcto de la capacidad calorífica (11.45) a temperaturas altas. La fórmula que se obtiene en este caso no es rigurosa, pero da un resultado correcto tanto para las temperaturas bajas como para las altas. Con ella se pueden obtener valoraciones cuantitativas muy aceptables incluso en la región intermedia de temperaturas, donde la fórmula de Debye se puede considerar como de interpolación.

La integral (11.39) sólo se puede calcular después de establecer la ley de la relación entre $|p|$ y E. Para eso vamos a volver a utilizar (11.40), que se cumple bien cuando las temperaturas no son altas. El error que surge a temperaturas altas lo tenemos en cuenta automáticamente al imponer la condición de que la fórmula obtenida se transforme en la (11.45) cuando la temperatura se eleve.

Procediendo de esta forma, llegamos de nuevo a la fórmula (11.41), pero el límite superior de la integral debe ser ahora elegido razonablemente. La solución de este problema requiere cierto esfuerzo. Pasando de la energía a la frecuencia, se obtiene

$$E - E_0 = \frac{3}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1} \omega^2 \, d\omega. \qquad (11.46)$$

Aquí $\hbar\omega$ determina la energía del fonón, y el factor $[\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1]^{-1}$ es el número de fonones que hay en un estado. Los demás términos de esta fórmula determinan, por consiguiente, el número de estados. Este número es

$$N_{\text{est}} = \frac{3}{2\pi^2 s^3} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \omega^2 \, d\omega = \frac{\omega_{\text{máx}}^3}{2\pi^2 s^3}.$$

El número obtenido hay que igualarlo al de grados de libertad $3N$. Por eso

$$\omega_{\text{máx}} = s\,(6\pi^2 N)^{1/3}, \qquad (11.47)$$

donde N es el número de átomos que hay en la unidad de volumen.

Expresando s por medio de $\omega_{\text{máx}}$ e introduciéndola en (11.46), se obtiene

$$E = \frac{9N}{\omega_{\text{máx}}^3} \int_0^{\omega_{\text{máx}}} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\varkappa T) - 1} \omega^2 \, d\omega. \qquad (11.48)$$

La integral que figura en esta fórmula no se expresa en funciones elementales. Para simplificarla introducimos la variable x, ya conocida por nosotros:

$$x = \frac{\hbar\omega}{\varkappa T} . \qquad (11.49)$$

Sustituyendo ω por x, obtenemos

$$E = 9N \frac{(\varkappa T)^4}{(\hbar\omega_{\text{máx}})^3} \int_0^{x_{\text{máx}}} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} . \qquad (11.50)$$

Por lo general, en vez de $\omega_{\text{máx}}$ se introduce en la fórmula *la temperatura de Debye*, determinada por la fórmula

$$\hbar\omega_{\text{máx}} = \varkappa\Theta_D . \qquad (11.51)$$

Se ve sin dificultad que en vez de $x_{\text{máx}}$ puede escribirse

$$x_{\text{máx}} = \hbar\omega_{\text{máx}}/\varkappa T = \Theta_D/T.$$

La fórmula de la energía de las vibraciones térmicas toma entonces la forma

$$E = 9N \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \varkappa T f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right), \qquad (11.52)$$

en la que la función $f\,(T/\Theta_D)$ se determina por la expresión

$$f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} . \qquad (11.53)$$

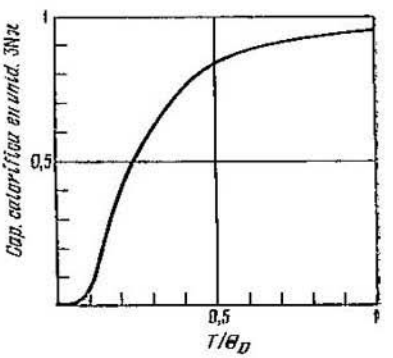


Fig. 120. Dependencia de la capacidad calorífica del cristal respecto de la temperatura, según Debye

Esta fórmula es la definitiva. De ella, en caso de necesidad, se puede obtener la fórmula para la capacidad calorífica de la red cristalina. La gráfica de la capacidad calorífica, calculada según Debye, se da en la fig. 120. A temperaturas altas la relación T/Θ_D es grande, y Θ_D/T, pequeña, de manera que

$$f\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3\, dx}{x} = \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 .$$

En este caso la fórmula (11.52) , como era de esperar, se transforma en la (11.45).

La gráfica de la fig. 120 muestra que la fórmula clásica para la capacidad calorífica es aplicable no sólo cuando $T/\Theta_D \gg 1$, sino también cuando $T/\Theta_D \approx 1$ (si $T = \Theta_D$ la capacidad calorífica del cristal sólo difiere en un 5% del valor clásico).

A temperaturas bajas la integral (11.53) se puede extender hasta el infinito. Como sabemos, esta integral es igual a $\pi^4/15$. Poniendo este valor en (11.52), hallamos

$$E = \frac{3}{5} N \cdot \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \varkappa T.$$

La sustitución en esta fórmula de los valores de Θ_D (11.51) y $\omega_{máx}$ de (11.47) nos lleva a la (11.43). Con esto nos cercioramos de que la fórmula de Debye (11.52) define correctamente la energía (y la capacidad calorífica) de la red cristalina tanto a temperaturas bajas como a temperaturas altas.

Unas palabras acerca de la elección de $\omega_{máx}$. Hasta ahora lo hemos hecho por razones formales. Vamos a demostrar que a valores aproximados de $\omega_{máx}$ conducen razonamientos basados en las representaciones de las zonas de Brillouin. Como sabemos, el número de onda límite, correspondiente al borde de esta zona es, para la cadena lineal

$$k_{máx} = \pi/a.$$

Si la red es cúbica, este valor es también aplicable en el caso tridimensional, y para los cristales de otras simetrías es justo en orden de magnitud. Por eso puede esperarse que se cumplan las fórmulas de valoración siguientes:

$$\omega_{máx} \approx s|k_{máx}| = s\frac{\pi}{a} \approx s\pi N^{1/3}. \qquad (11.54)$$

Comparando esta expresión con (11.47) observamos que, en realidad, están aproximadamente de acuerdo. La fórmula (11.51) da la posibilidad de pasar de las fórmulas de valoración de $\omega_{máx}$ a las correspondientes fórmulas de la temperatura de Debye.

En la tabla 7 se dan las temperaturas de Debye de algunas substancias.

Tabla 7. **Temperaturas de Debye de algunas substancias cristalinas**

Substancia	Θ_D, K	Substancia	Θ_D, K
Diamante	1850	Silicio	650
Aluminio	375	Cobre	340
Hierro	360	Plomo	95

§ 58. Conductividad térmica de una red

Si en los cristales existe gradiente de temperatura se producen lo mismo que en todos los otros cuerpos, flujos caloríficos. Los portadores materiales de estos flujos son los fonones. En las valoraciones semicuantitativas, para la conductibilidad fonónica (de la red), se

puede aplicar la fórmula ordinaria de la conductividad de los gases

$$\varkappa = cs\lambda/3, \qquad (11.55)$$

en la que $\varkappa$ es la conductividad térmica; c, la capacidad calorífica referida a la unidad de volumen del gas; s, la velocidad de los fonones; λ, la longitud media de su recorrido libre. La capacidad calorífica hemos aprendido a calcularla en el párrafo anterior. La velocidad del sonido se supone conocida.

Veamos las causas que pueden limitar la longitud del recorrido libre de los fonones.

A temperaturas bajas, con las cuales las vibraciones térmicas son pequeñas y la inarmonía de las fuerzas que ligan los átomos a la

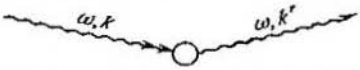


Fig. 121. Esquema de la dispersión de fonones en un defecto de la red

red aún se pueden no tomar en consideración, la longitud del recorrido libre λ es muy grande. A estas temperaturas su magnitud la limitan las impurezas, los defectos de la red y las dimensiones del cristal mismo. En estas condiciones la longitud del recorrido libre de los fonones puede llegar a ser de varios milímetros.

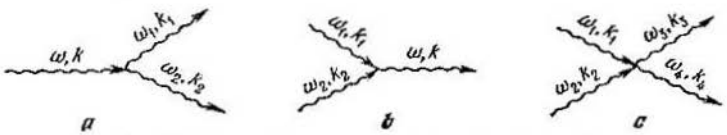


Fig. 122. *a*, división de un fonón en dos; *b*, fusión de dos fonones en uno; *c* choque de dos fonones que ocasiona su dispersión

La dispersión de los fonones en los defectos del cristal se ha representado esquemáticamente en la fig. 121. Al ser dispersado, el fonón cambia de dirección, pero su energía no varía.

A medida que aumenta la temperatura, sobre la propagación de las ondas acústicas empieza a influir cada vez más la inarmonía de las vibraciones. Los procesos correspondientes se dan en la fig. 122. En la escisión, fusión y choque de fonones se cumple la ley de conservación de la energía y la de conservación del impulso es justa con una exactitud de hasta $\Delta p = 2\pi\hbar n/a$ (véase (11.33) y el texto que va después de ella).

La fórmula (11.55) da la posibilidad de valorar la conductividad calorífica de los cristales, si se conoce la longitud del recorrido libre de los fonones, y puede servir para hallar dicha longitud, si no se tiene conocimiento de ella. A temperaturas próximas al cero absoluto, la conductividad térmica de los cristales crece con la temperatura a la vez que su capacidad calorífica, pero después decrece a causa de la disminución de la longitud del recorrido libre de los fonones.

Capítulo XII

Electrones en los cristales

§ 59. Sistemas vibratorios acoplados. Bandas permitidas y prohibidas

En los sólidos los átomos están próximos entre sí y no se pueden considerar como independientes. El problema de los niveles de los átomos que interaccionan es muy complejo y no se puede estudiar por métodos simples. Los efectos principales que surgen en estas interacciones se aproximan a los que tienen lugar en las interacciones de los sistemas oscilatorios clásicos.

Consideremos dos sistemas oscilatorios clásicos iguales X e Y; por ejemplo, dos péndulos o dos circuitos oscilantes. En ausencia de interacciones su movimiento se define por las ecuaciones ordinarias

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0, \quad \ddot{y} + \omega^2 y = 0. \tag{12.1}$$

En estas ecuaciones las variables x e y determinan las magnitudes variables características del sistema (desviación del péndulo, tensión en los circuitos eléctricos, etc.). La frecuencia de las oscilaciones ω es igual en ambos sistemas.

«Acoplemos» los dos sistemas (por ejemplo, unamos los péndulos por medio de un muelle blando o aproximemos entre sí los circuitos oscilantes). La fuerza que actúa sobre el primer sistema empezará, después de esto, a depender no sólo de la coordenada x de este sistema, sino también de la coordenada y del otro sistema. En virtud de la igualdad de los dos sistemas, la influencia del sistema Y sobre el X será igual que la del sistema X sobre el Y. En presencia de la interacción, las ecuaciones del movimiento toman por eso la forma[1])

$$\ddot{x} + \omega^2 x + \alpha y = 0, \quad \ddot{y} + \omega^2 y + \alpha x = 0. \tag{12.2}$$

Para resolver este sistema conviene pasar a las coordenadas u y v:

$$\begin{aligned} u &= x + y, \quad x = (u + v)/2, \\ v &= x - y, \quad y = (u - v)/2. \end{aligned} \tag{12.3}$$

[1]) La igualdad de los coeficientes, para los términos cruzados, se demuestra en el Apéndice III.

Sumando y restando las ecuaciones (12.2), teniendo en cuenta (12.3), hallamos

$$\ddot{u} + (\omega^2 + \alpha)u = 0, \quad \ddot{v} + (\omega^2 - \alpha)v = 0. \tag{12.4}$$

Introduciendo las notaciones

$$\omega_1^2 = \omega^2 + \alpha, \quad \omega_2^2 = \omega^2 - \alpha, \tag{12.5}$$

hallamos

$$u = A_1 \operatorname{sen}(\omega_1 t + \varphi_1), \quad v = A_2 \operatorname{sen}(\omega_2 t + \varphi_2). \tag{12.6}$$

A_1 y A_2 son las amplitudes de las oscilaciones, y φ_1 y φ_2, sus fases iniciales.

Retornando, con ayuda de (12.3), a las variables x e y, hallamos que las oscilaciones de nuestros sistemas se componen de dos armónicas, u y v, que se diferencian un poco por la frecuencia [1]).

Las constantes A_1, A_2, φ_1 y φ_2 dependen de las condiciones iniciales. Veamos, por ejemplo, el caso en que, en el instante $t = 0$, sólo oscilaba el sistema X. No es difícil cerciorarse de que, en este caso, $A_1 = A_2 = A$ y $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$. Entonces

$$x = \frac{A}{2}(\cos \omega_1 t + \cos \omega_2 t), \quad y = \frac{A}{2}(\cos \omega_1 t - \cos \omega_2 t).$$

Con el tiempo la diferencia entre $\omega_1 t$ y $\omega_2 t$ aumenta paulatinamente. Cuando $\omega_1 t - \omega_2 t = \pi$, en el sistema X las oscilaciones se amortiguan y en el Y llegan al máximo. Después toda la energía de las oscilaciones se concentra otra vez en el sistema X y así sucesivamente.

El resultado principal que debe señalarse consiste en que dos sistemas iguales con distintas frecuencias propias, después de «acoplar» la interacción, se caracterizan por dos oscilaciones colectivas, u y v, cuyas frecuencias ω_1 y ω_2 están ligeramente «disociadas».

En la mecánica cuántica los niveles de energía de un oscilador se cuantizan, y la distancia entre los niveles es igual a la energía de transición $\hbar\omega$. La variación de la frecuencia ω de las oscilaciones hace que varíe la distancia entre los niveles. Los niveles de energía desdoblados, correspondientes a las oscilaciones u y v, son niveles colectivos y caracterizan no a los átomos separados, sino al sistema de dos átomos que interaccionan.

Un «desdoblamiento» semejante de las frecuencias tiene lugar también en los cristales formados no por dos, sino por un gran número de átomos iguales que interaccionan entre sí. El desdoblamiento que se manifiesta con más fuerza es el de los niveles «superiores», que se debe al movimiento de los electrones más débilmente ligados a «sus» átomos y que más se acercan a los átomos «extraños»[2]). Considere-

[1]) En mecánica teórica las componentes armónicas u y v se llaman oscilaciones normales.

[2]) El desdoblamiento de los niveles inferiores es muy insignificante (las funciones de onda de los electrones internos no se superponen prácticamente) y no conduce a fenómeno físico alguno.

mos, como ejemplo, un cristal formado por un átomo-gramo de substancia. En este caso, cada uno de los niveles se desdobla en $6 \cdot 10^{23}$ subniveles y la magnitud del desdoblamiento depende no del número de átomos que hay en el cristal, sino de la fuerza de su enlace. Por eso todos los niveles en que se desdobla un nivel atómico se encuentran dentro de cierta banda ΔE, cuya anchura, si el enlace no es muy fuerte, es mucho menor que la distancia entre los niveles vecinos no excitados. Está claro que la distribución de los niveles desdoblados en la banda ΔE es continua [1]). Los niveles que se originan al desdoblarse cada nivel atómico forman su *banda permitida*. Las bandas permitidas están separadas entre sí por intervalos libres de niveles de energía

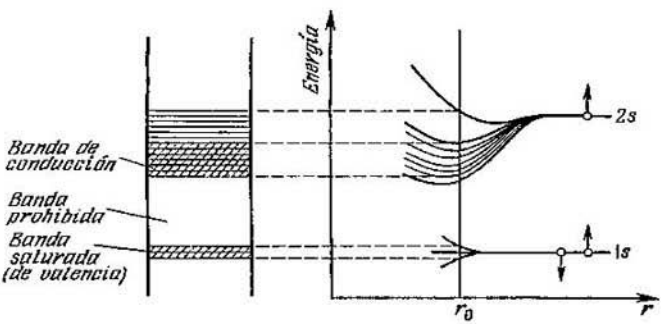


Fig. 123. Formación de bandas permitidas por niveles aislados (litio). Las rayas horizontales representan convencionalmente los estados cuánticos de las bandas permitidas. Con el rayado oblicuo se indican los niveles ocupados por los electrones

llamadas *bandas prohibidas*. La banda que surge al desdoblarse un nivel cualquiera se denota lo mismo que el propio nivel.

La fig. 123 representa la formación de las bandas de energía de los niveles atómicos 1*s* y 2*s* en el cristal de litio. Como puede verse en la figura, la banda 2*s* es mucho más ancha que la 1*s*, porque la extensión radial de las funciones de onda correspondientes al nivel 2*s* es mucho mayor (fig. 107) que la extensión de las que corresponden al nivel 1*s*, y la interacción de los niveles 2*s* se manifiesta con bastante más fuerza. Esta imagen del desdoblamiento es característica de todos los sólidos. En dependencia de las propiedades de cada cuerpo concreto varía el número, la anchura y la distribución de las bandas, pero el carácter general de la imagen no cambia.

---

[1]) Debe tenerse en cuenta que los niveles tienen anchura finita y que la distancia entre ellos es menor que su anchura.

Los niveles atómicos más bajos se transforman en el sólido en bandas muy estrechas, mientras que los más altos forman bandas muy anchas. Si en un sólido hay varias clases de átomos (por ejemplo, el caso del NaCl), surgen bandas de niveles de energía de todos los componentes. Las más anchas son las bandas correspondientes a los niveles de los electrones de valencia. Precisamente por eso en las fuentes de radiación sólidas no se descubren los espectros ópticos de rayas característicos de los átomos que entran en su composición. Cuando los sólidos se calientan hasta altas temperaturas se manifiesta únicamente el espectro continuo del «cuerpo negro» (cap. IX). Sin embargo, los espectros de rayos X característicos, que se producen en las transiciones entre bandas internas muy estrechas, se ven perfectamente cuando se utilizan sólidos en calidad de ánodos en los tubos de rayos X. El enlace de los átomos en los cristales no influye prácticamente en los espectros de rayos X característicos.

Conviene subrayar que la formación de las bandas por los niveles atómicos ocurre en todos los cristales, independientemente del tipo que sean. La diferencia entre los cristales no consiste en la presencia o ausencia de bandas, sino en la disposición de éstas y en el carácter de su ocupación.

El problema de la ocupación de los niveles de energía por los electrones socializados del cristal pertenece al número de los cardinales. Como ya sabemos, los electrones son fermiones y cumplen el principio de Pauli. El número de electrones que hay en una banda no puede ser mayor que el de sitios que hay en ella (o, como se suele decir, que el número, de *vacantes*). Por eso es importante saber cuántas vacantes (huecos) hay en una u otra banda.

Empecemos por los dos sistemas oscilantes que se van aproximando, a que antes nos hemos referido. Como pudimos aclarar, las frecuencias, que eran iguales antes de la aproximación, después de «acoplar» la interacción empiezan a divergir. Pero el número de grados de libertad no varía por esto. Antes de la aproximación existían dos grados de libertad idénticos. Al acercar los sistemas, las frecuencias de las oscilaciones dejan de coincidir, pero el número de grados de libertad sigue siendo igual a dos. La constancia del número de grados de libertad es fácil de comprender si se tiene en cuenta que este número es discreto. El acercamiento continuo ocasiona una variación ininterrumpida de las energías de los niveles, pero no origina un cambio del número de grados de libertad, el cual sólo puede cambiar a saltos. Esta deducción vale también para los átomos en el cristal. En las bandas permitidas los niveles se superponen múltiples veces y forman un intervalo de energía, continuo, permitido (banda). Pero el número de niveles o de electrones que se pueden encontrar en una banda no depende de la interacción y se conoce exactamente: es igual al número de átomos que hay en el cristal, multiplicado por el número de sitios que hay en el nivel del cual, o de los cuales, se formó la banda.

§ 60. Conductores y aisladores

La idea de las bandas vamos a utilizarla para explicar la conductibilidad eléctrica de los sólidos y las causas por las cuales unos de ellos son conductores y otros aisladores.

Ya sabemos que la energía de los electrones en los sólidos puede tomar los valores comprendidos en las bandas de energía permitidas. También se ha dicho que la unión de los átomos en un sólido no hace que varíe el número de estados cuánticos. Así, en todo átomo hay dos estados 1*s*; después de unirse N átomos en un sólido, la banda 1*s* contiene $2N$ estados. En el átomo de litio (fig. 123) los dos estados 1*s* están ocupados. Por esta razón, la banda 1*s* del cristal de litio está saturada. En otros sólidos está saturada no una banda, sino varias.

Los electrones de las bandas inferiores no participan en la conducción por dos causas, de las cuales cada una es suficiente. La primera consiste en que los electrones que se encuentran en estas bandas están «habituados» a sus átomos (su función de onda es pequeña en el intervalo entre dos átomos); la segunda, en que estas *bandas están saturadas*. Los electrones de las bandas saturadas no pueden participar en la conducción, incluso si estas bandas son de las altas y los electrones están socializados.

Para esclarecer esta importante cuestión, veamos cómo se cuantizan los niveles en las bandas socializadas. En los átomos aislados los niveles se cuantizan por la energía, por el momento angular y por la proyección de éste. Esta cuantización de los niveles se sigue naturalmente de la conservación del vector momento angular en el campo eléctrico central del átomo. La energía potencial del electrón en el cristal depende de un modo complejo de las coordenadas (fig. 108). En el cristal, el campo eléctrico no es central; el momento angular de los electrones socializados no se conserva al moverse éstos y, claro está, no puede servir de base a la cuantización. Utilizando para designar las bandas las notaciones 1*s*, 2*s*, 2*p* y así sucesivamente, debe recordarse que la letra *s* y *p* sirven aquí para indicar la correspondencia entre la posición de las bandas y los niveles de los átomos aislados, y no para caracterizar el momento angular de los electrones (si no es que se habla de los electrones más profundos, en cuyo comportamiento influye muy poco la unión de los átomos en el cristal).

Analicemos la raya de energía más alta de las dibujadas en la fig. 108. Un electrón cuya energía sea mayor que los máximos de energía potencial, se desplazará libremente por el cristal y se reflejará en sus extremos. En este caso, el movimiento del electrón se parece mucho al movimiento ordinario en un pozo de potencial (§ 9). El papel de paredes del pozo lo desempeñan los límites del cristal. A diferencia del caso simple considerado en el § 9, el fondo del pozo tiene un relieve complejo cuya existencia introduce en el fenómeno ciertos rasgos nuevos. No obstante, por ahora vamos a omitir la existencia de dicho relieve, es decir, estudiaremos *la aproximación de los electrones libres*.

En el § 9 vimos que la energía de un electrón en un pozo de potencial se cuantiza. La función de onda del electrón tiene la forma (3.10):

$$\psi = \psi_1 = A \operatorname{sen} kx.$$

Sustituyendo en esta expresión sen kx, con ayuda de exponentes imaginarios, la función ψ se puede representar así:

$$\psi = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx}.$$

De esta manera las funciones de onda del electrón, en la aproximación que estudiamos, es un conjunto de dos ondas que se mueven hacia la izquierda y hacia la derecha [1]). Sus números de onda sirven de base para la cuantización del movimiento de los electrones socializados.

Volvamos a la conductibilidad eléctrica de los sólidos. La existencia de la corriente eléctrica significa que el número de electrones que se mueven, por ejemplo, hacia la derecha es mayor que el de electrones que se mueven hacia la izquierda. Pero el número de estados cuánticos que responden a los movimientos hacia la derecha y hacia la izquierda es siempre igual el uno al otro. Si todos los estados cuánticos están ocupados no puede haber dirección privilegiada alguna del movimiento y, por consiguiente, tampoco puede haber corriente eléctrica. Otra cosa es lo que ocurre en una banda parcialmente ocupada, en la que los estados con distinta dirección del movimieno, pueden ser ocupados por igual o de modo diferente. Como ejemplo veamos lo que ocurre en el cristal de litio (fig. 123). La banda $2s$ del litio sólido está medio ocupada: en esta banda existen $2N$ estados $2s$, y en cada uno de los N átomos del lítio sólo hay un electrón $2s$; por lo tanto, su número total es N.

En ausencia de campo eléctrico la cantidad de electrones, que hay en los estados correspondientes a sentidos opuestos del movimiento, es la misma y no existe corriente. Pero si se aplica un campo eléctrico, el movimiento de los electrones en la banda parcialmente ocupada cambia: los estados que corresponden al movimiento en el sentido del campo se hacen, desde el punto de vista energético, más convenientes y, por esa razón, son ocupados más densamente, el cristal conduce la corriente eléctrica. Por eso las bandas parcialmente ocupadas se llaman *bandas de conducción*.

La diferencia entre los materiales conductores y no conductores se reduce de esta manera a la presencia o ausencia de bandas energéticas parcialmente ocupadas. Lo antedicho explica por qué los sólidos formados por átomos monovalentes (Li, Na, K, Rb y otros) son conductores.

---

[1]) Recordaremos al lector que aquí, como de ordinario, omitimos el factor $e^{-i\omega t}$, de manera que la escritura completa tiene la forma

$$\psi = C_1 \exp [i (kx - \omega t)] + C_2 \exp [- i (kx + \omega t)].$$

Veamos ahora lo que ocurre en los átomos bivalentes (Be, Mg y otros), en los cuales los dos estados s están ocupados. Tomemos las bandas energéticas del berilio, representadas en la fig. 124. La banda $1s$ del berilio es muy estrecha y está totalmente ocupada. La banda $2s$ también está saturada, ya que en el átomo de berilio están ocupados

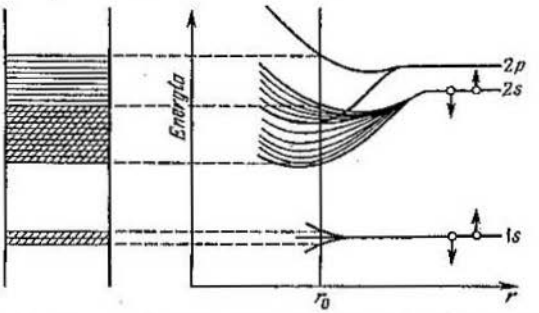


Fig. 124. Bandas de energía del berilio. Con el rayado oblicuo se indican los niveles ocupados por los electrones

los dos estados $2s$. En el nivel $2p$ no hay electrones en este átomo (en el estado fundamental). Por eso podría esperarse que el berilio sólido fuera aislador. Pero en la figura se ve que en el berilio la banda $2p$ (con $6N$ estados libres) se superpone a la banda $2s$ y, de esta forma, de las dos bandas $2s$ y $2p$ se forma una banda común con $8N$ estados, de los cuales sólo están ocupados $2N$ estados. Por eso el berilio es conductor. El análisis de la disposición de las bandas en los sólidos muestra que todos los átomos con uno, dos y tres electrones de valencia (por encima de la capa del gas inerte) forman sólidos con buena conductividad, propiedad inherente a los metales.



Fig. 125. Disposición de las bandas de energía en un aislador

Consideremos ahora la estructura de las bandas en los *aisladores*. En estos cuerpos la última de las bandas ocupadas (banda de valencia) está saturada, y la banda de conducción está totalmente vacía. El esquema de la disposición de las bandas en los aisladores se puede ver en la fig. 125.

Como ejemplo estudiaremos la estructura de las bandas en el NaCl. En la fig. 126 se han representado las bandas del cristal de NaCl que se obtienen cuando se desdoblan el nivel $3s$ del sodio y el nivel $3p$ del cloro. Las bandas más bajas no ofrecen interés por estar saturadas.

El cristal de NaCl consta de los iones Na^+ y Cl^-. Al formarse estos iones la energía del nivel $3s$ del sodio se eleva (se gasta energía en arrancar el electrón), y la energía del nivel $3p$ del cloro desciende (se desprende energía al ser capturado el electrón). Por eso los niveles $3s$ y $3p$ se cortan y los electrones de la banda $3s$ del sodio se van a la banda $3p$ del cloro, en la que hay $6N$ sitios libres. La banda 3 resulta totalmente ocupada y la $3s$, totalmente vacía. La distancia entre las bandas es grande (10 eV) y la transición espontánea de los electrones de la banda inferior a la superior, a las temperaturas del ambiente, es muy poco probable. Por lo tanto, el NaCl es buen aislador.

Los aisladores son sistemas en los cuales el número de electrones es exactamente igual al de estados cuánticos que tienen las bandas

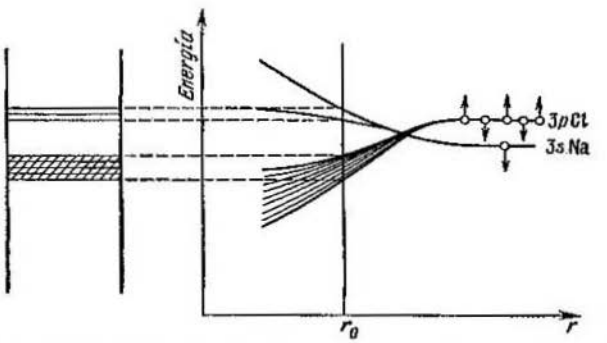


Fig. 126. Disposición de las bandas de energía superiores en el cristal NaCl

ocupadas. El ejemplo del NaCl muestra que esta igualdad se cumple automáticamente en algunos cristales.

En la conducción eléctrica de los cristales influyen mucho las impurezas. Los átomos de impureza pueden ceder sus electrones a una banda desocupada o absorberlos de una ocupada. En ambos casos se produce conducción. Así, pues, sólo son buenos aisladores los cristales suficientemente puros.

§ 61. Ondas de Bloch

Estudiemos más atentamente el movimiento de los electrones socializados en un cristal. Los niveles de energía de los electrones se determinan por la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \qquad (12.7)$$

en la que ψ es la función de onda del electrón; $V(\mathbf{r})$, su energía potencial en el campo eléctrico de la red; E, su energía total. Examinemos

las propiedades de esta ecuación en un sistema de coordenadas cartesianas.

El operador de Laplace, que figura en el primer término de esta fórmula, es un operador diferencial y no depende del origen de coordenadas que se elija. La energía potencial, que figura en el segundo término del primer miembro de la ecuación es función periódica de las coordenadas, ya que

$$V(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = V(\mathbf{r}), \tag{12.8}$$

siendo **a** un vector de traslación entero cualquiera.

Introducimos un nuevo sistema de coordenadas desplazado respecto del antiguo en —**a**. Los vectores ρ (con las proyecciones ξ, η, ζ) en el nuevo sistema de coordenadas se obtienen de los viejos vectores **r**, con ayuda de la fórmula evidente

$$\rho = \mathbf{r} + \mathbf{a}. \tag{12.9}$$

La función ψ del electrón en el nuevo sistema de coordenadas se puede obtener por medio de la ecuación de Schrödinger escrita en este sistema de coordenadas:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\rho) + V(\rho)\psi(\rho) = E\psi(\rho). \tag{12.10}$$

Se ve fácilmente que las ecuaciones (12.8) y (12.10) no se diferencian una de otra, puesto que

$$\Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} = \Delta_\rho,$$

$$V(\rho) = V(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = V(\mathbf{r}).$$

Las ecuaciones (12.8) y (12.10), por lo tanto, son idénticas. Eso quiere decir que su solución se puede elegir de tal forma que sólo se distingan por un factor numérico. Llamemos C_a a este factor (la magnitud del factor depende, en general, del vector de traslación **a**). Tenemos, por consiguiente, que

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = C_a\psi(\mathbf{r}). \tag{12.11}$$

La forma más general de la función que satisface a (12.11) es

$$\psi(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \tag{12.12}$$

en la que $u_k(\mathbf{r})$ es función periódica de **r** (con el período de la red).

Cerciorémonos de que la función (12.12) satisface efectivamente la ecuación (12.11). Si se sustituye **r** por $\mathbf{r}+\mathbf{a}$, la función u_k no varía, y la función $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ adquiere el factor $C_k = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}$, que es número que depende de **a**. Si la traslación se repite m veces, la ecuación (12.12) adquiere el factor $(e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}})^m$, como debe ser. Por lo tanto, nuestra afirmación está demostrada.

La función (12.12) se llama *función de Bloch*. El factor exponencial de la función de Bloch corresponde a una onda plana ordinaria.

Esta onda está modulada por la función periódica $u_k(r)$, la cual depende de la estructura de la red cristalina, del vector de onda k y, en general, de algunos otros parámetros (como, por ejemplo, de la polarización de la onda).

La aparición de la función periódica $u_k(r)$ en (12.12) es completamente natural, porque los electrones del cristal no se propagan en un medio homogéneo, sino en un medio con energía potencial variable periódicamente. En unas regiones, los electrones son atraídos, en otras, repelidos. Por eso la densidad de la onda electrónica en el cristal varía de un modo periódico (proporcionalmente a $|u_k(r)|^2$). Es grande en los valles y pequeña en las crestas de energía potencial.

Como ya sabemos, en los cristales todas las magnitudes físicas son funciones periódicas del vector de onda (y del impulso). Los valores de k se suelen reducir a la primera zona de Brillouin. En esta zona se debe elegir tanto el valor del número de onda como el del impulso o, mejor dicho, del cuasiimpulso del electrón.

Un estudio más profundo demuestra (véase, por ejemplo, el texto en gallarda que sigue un poco más adelante) que las soluciones de la ecuación (12.7), que satisfacen todas las condiciones necesarias (uniformidad, continuidad, suavidad y finitud), se pueden hallar no para todos los valores de E. Aquellos valores de E con los cuales la ecuación de Schrödinger tiene estas soluciones forman regiones llamadas bandas de energía permitidas, en tanto que las regiones en que no hay soluciones, reciben el nombre de bandas de energía prohibidas. A este resultado ya llegamos antes desde otro punto de vista.

Estudiemos con más detalle la función de Bloch. Consideremos la ecuación de Schrödinger (12.7). Para simplificar vamos a limitarnos al caso unidimensional. Multiplicando la ecuación, como de ordinario, por $2m/\hbar^2$ e introduciendo la notación

$$\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)] = \varkappa^2(x), \tag{12.13}$$

la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \varkappa^2(x)\,\psi = 0. \tag{12.14}$$

La función $\varkappa^2(x)$ que figura en esta ecuación puede, en general, depender de x de un modo complejo. Pero lo importante es que, en virtud de la periodicidad del cristal

$$\varkappa^2(x + a) = \varkappa^2(x) \tag{12.15}$$

para todas las x. Aquí a es el período de la red cristalina.

Las ecuaciones diferenciales lineales de segundo orden con coeficientes periódicos reciben el nombre de ecuaciones de Mathieu y, por lo general, no se resuelven analíticamente. No obstante, algunas de sus propiedades importantes pueden establecerse con facilidad.

En primer lugar demostraremos que entre las soluciones de (12.14) siempre hay dos soluciones independientes $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ que, para un desplazamiento $x = a$, no cambian su forma, sino que simplemente resultan multiplicadas por cierto número. Como quiera que si se sustituye x por $x + a$ la ecuación (12.14) no varía, para demostrar lo antedicho basta mostrar que existen dos soluciones

en las cuales las condiciones iniciales, es decir, los valores de la propia función y de su primera derivada resultan multiplicados simplemente por un número.

Para hacer la demostración vamos a partir al principio de dos soluciones arbitrarias, independientes, de esta ecuación, $\psi_1(x)$ y $\psi_2(x)$ que, en general, carecen de la propiedad indicada. Las soluciones que buscamos, como toda solución de nuestra ecuación, se pueden representar en forma de combinaciones lineales de estas dos soluciones. Por eso, omitiendo el subíndice de la solución que se busca, escribimos

$$\Phi(x) = b_1\psi_1(x) + b_2\psi_2(x). \tag{12.16}$$

Para simplificar los cálculos, elegimos como $\psi_1(x)$ y $\psi_2(x)$ soluciones que tengan la propiedad de que en el punto inicial x_0

$$\psi_1(x_0) = 1,\ \psi_1'(x_0) = 0,\ \psi_2(x_0) = 0,\ \psi_2'(x_0) = 1. \tag{12.17}$$

Aquí y en adelante se indican con apóstrofos las derivadas respecto de x. Poniendo estos valores en (12.16), hallamos los valores iniciales de $\Phi(x)$:

$$\Phi(x_0) = b_1,\ \Phi'(x_0) = b_2. \tag{12.18}$$

Al pasar un período, la función Φ y su derivada son iguales a

$$\begin{aligned}\Phi(x_0 + a) &= b_1\psi_1(x_0 + a) + b_2\psi_2(x_0 + a),\\ \Phi'(x_0 + a) &= b_1\psi_1'(x_0 + a) + b_2\psi_2'(x_0 + a).\end{aligned} \tag{12.19}$$

La función Φ poseerá la propiedad necesaria si

$$\Phi(x_0 + a) = \lambda\Phi(x_0),\quad \Phi'(x_0 + a) = \lambda\Phi'(x_0), \tag{12.20}$$

donde λ es un número (en el caso general, complejo).

Sustituyendo (12.18) y (12.19) en (12.20), hallamos

$$\begin{aligned}b_1\psi_1(x_0 + a) + b_2\psi_2(x_0 + a) &= \lambda b_1,\\ b_1\psi_1'(x_0 + a) + b_2\psi_2'(x_0 + a) &= \lambda b_2.\end{aligned} \tag{12.21}$$

El sistema (12.21) es homogéneo respecto de los coeficientes b_1 y b_2 y tiene solución sólo, y únicamente sólo, en el caso en que su determinante sea nulo:

$$\begin{vmatrix}\psi_1(x_0+a)-\lambda, & \psi_2(x_0+a)\\ \psi_1'(x_0+a), & \psi_2'(x_0+a)\ -\lambda\end{vmatrix} = 0. \tag{12.22}$$

La ecuación (12.22) es una ecuación cuadrada respecto de λ y determina dos soluciones: λ_1 y λ_2. Para cada una de ellas el sistema (12.21) puede ser resuelto y determina (salvo un factor constante) dos conjuntos de soluciones: b_1', b_2' y b_1'', b_2''. Poniendo estos valores en (12.16), obtenemos las funciones $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ determinadas salvo un factor constante. Estas son las funciones buscadas, cuya existencia queda así demostrada.

Analicemos la ecuación (12.22). Abriendo el determinante, hallamos

$$\begin{aligned}&\lambda^2 - \lambda[\psi_1(x_0 + a) + \psi_2'(x_0 + a)] +\\ &+ [\psi_1(x_0 + a)\psi_2'(x_0 + a) - \psi_1'(x_0 + a)\psi_2(x_0 + a)] = 0.\end{aligned} \tag{12.23}$$

Ante todo vamos a demostrar que la expresión entre los segundos corchetes es igual a la unidad. Esta expresión es igual al valor que toma en el punto $x_0 + a$ la función

$$f(x) = \psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_1'(x)\psi_2(x).$$

Calculemos la derivada de esta función. Diferenciando $f(x)$, hallamos

$$\begin{aligned}f'(x) = \psi_1(x)\psi_2''(x) - \psi_1''(x)\psi_2(x) = \psi_1(x)\varkappa^2(x)\psi_2(x) -\\ - \varkappa^2(x)\psi_1(x)\psi_2(x) = 0.\end{aligned}$$

Al hacer los cálculos hemos aprovechado el que las funciones $\psi_1(x)$ y $\psi_2(x)$ son soluciones de la ecuación (12.14).

De esta forma, la función $f(x)$ es simplemente una constante. Con ayuda de (12.17) no es difícil cerciorarse de que en el instante inicial y, por consiguiente, siempre, esta función es igual a la unidad.

Ahora la ecuación (12.23) toma la forma definitiva

$$\lambda^2 - \lambda [\psi_1 (x_0 + a) + \psi_2' (x_0 + a)] + 1 = 0. \tag{12.24}$$

Introducimos la notación

$$\psi_1 (x_0 + a) + \psi_2' (x_0 + a) = 2C. \tag{12.25}$$

Las raíces de (12.24) son

$$\lambda_{1,2} = C \pm \sqrt{C^2 - 1}. \tag{12.26}$$

Consideraremos en primer lugar el caso en que $|C| > 1$. En este caso los dos valores de λ son reales y ninguno de ellos es igual a la unidad. Entonces las soluciones $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ al pasar por cada período de la red resultan multiplicadas por un número real, no igual a la unidad, es decir, decrecen ilimitadamente o crecen ilimitadamente (lo que corresponde al movimiento al encuentro de una onda amortiguada). La solución general de la ecuación de Schrödinger se puede representar en la forma de combinación lineal de $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$ y posee la misma propiedad. En este caso la onda electrónica no se puede propagar libremente por el cristal, lo cual corresponde a *la banda prohibida.*

Si $|C| \leqslant 1$ conviene suponer

$$C = \cos \nu, \tag{12.27}$$

siendo ν una nueva constante. Con esto tenemos

$$\lambda_{1,2} = e^{\pm i\nu}. \tag{12.28}$$

En este caso las soluciones $\Phi_1(x)$ y $\Phi_2(x)$, en el desplazamiento en un período de la red, no cambian de magnitud, sino que simplemente resultan multiplicadas por el factor de fase (12.28). El caso $|C| \leqslant 1$ corresponde a *una banda permitida.*

Las funciones Φ_1 y Φ_2 cuando pasan por un período de la red resultan multiplicadas respectivamente por los factores $\exp(\pm i\nu)$. Escribimos estas soluciones en la forma

$$\Phi_{1,2} = u_{k\pm}(x)\, e^{\pm ikx}, \tag{12.29}$$

en la que k se ha elegido de manera que

$$k = \nu/a. \tag{12.30}$$

Las soluciones halladas coinciden en forma con las funciones de Bloch (12.12) (en escritura unidimensional).

El factor $\exp(\pm ikx)$ asegura la variación necesaria de Φ cuando se desplaza en un período. La función $u_k(x)$ debe, por esto, volver a su valor inicial, es decir, a ser periódica. Como ya se ha dicho, esta función (o, mejor dicho, el cuadrado de su módulo) determina la variación de la densidad electrónica dentro de una celdilla del cristal y modula en amplitud y en fase[1]) la onda plana que define el factor exponencial en (12.29). La magnitud k determinada por la fórmula (12.30) es *el número de onda medio* de la onda electrónica.

La solución arbitraria de la ecuación (12.14) es una combinación lineal de las ondas de Bloch Φ_1 y Φ_2 que se mueven en sentidos distintos (en el caso tridimensional es la superposición de las ondas que se propagan en todas las direcciones posibles).

---

[1]) Las funciones periódicas $u_{k\pm}$, en general, son complejas. Su amplitud determina la variación de la densidad electrónica, y su fase, la desviación de la fase real de la onda electrónica de la fase, variable uniformemente, de la onda plana. La variación periódica de la fase contenida en $u_{k\pm}$ no nos va a interesar en adelante.

El resultado obtenido contiene, por lo tanto, dos afirmaciones. La primera de ellas consiste en que la onda electrónica que se propaga en el cristal se define no por una simple onda plana, sino por una onda modulada en amplitud (y en fase). Este resultado es completamente natural y podía haberse previsto. La segunda afirmación consiste en que la energía de los electrones que se propagan en el cristal no puede tener valores cualesquiera, sino sólo los valores que se encuentran en las regiones de las bandas permitidas.

Investiguemos los puntos de transición de una banda prohibida a una permitida y, viceversa, de la permitida a la prohibida. Como se ve claramente por (12.26), estas transiciones tienen lugar en los puntos $C^2 = 1$. Esto significa que, durante el movimiento a través de la banda permitida, C varía desde -1 hasta $+1$ o desde $+1$ hasta -1, y ν, de acuerdo con (12.27), desde $-\pi$ hasta $+\pi$ o desde π hasta $-\pi$. Comparando este resultado con (12.30) llegamos a otra conclusión importante.

Las transiciones entre las bandas prohibidas y las permitidas se producen en los límites de las zonas de Brillouin, es decir, cuando el número de onda es el correspondiente al límite de las zonas de Brillouin, las ondas dejan de propagarse en el cristal. Una situación análoga se observa en la reflexión de los rayos X. En efecto, por la óptica de rayos X sabemos que las ondas electromagnéticas pasan mal por un cristal (se reflejan en él) cuando se cumple la condición de Bragg—Wulff

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda. \tag{12.31}$$

En el caso unidimensional cada plano reticular se representa por un punto y la onda que se propaga a lo largo de la línea de puntos se mueve a lo largo de esta línea, de manera que $\theta = \pi/2$. Sustituyendo d por a y λ por $2\pi/k$, hallamos que la reflexión de la onda se produce cuando

$$k = \frac{\pi}{a} n, \quad p = \frac{\pi\hbar}{a} n, \tag{12.32}$$

es decir, precisamente en los límites de las zonas de Brillouin.

Las relaciones obtenidas son justas no sólo para las ondas electromagnéticas, sino también para ondas cualesquiera. En efecto, de (12.32) se sigue que

$$a = n\lambda/2.$$

La diferencia de marcha entre las ondas reflejadas en los planos reticulares vecinos es igual a $2a = n\lambda$. Es decir, todas las ondas reflejadas están en fase y se refuerzan unas a otras. Está claro que esta condición es general y no presupone que la onda que se considera sea precisamente electromagnética. Si la reflexión es muy fuerte, la onda no se puede propagar en el cristal, lo cual es característico de la banda prohibida. Cada banda prohibida corresponde a cierta gama de variaciones de la energía y a un valor (de Bragg) del impulso.

Estudiemos la ligazón entre el impulso del electrón y su energía.

En la fig. 127 se ha representado la dependencia parabólica ordinaria de la energía respecto del impulso, que es característica del electrón libre. Cuando existe un campo periódico, en los puntos que sa-

tisfacen la relación (12.32) surgen bandas prohibidas (la fig. 127 caracteriza el caso de un campo periódico muy débil, en el cual varía no toda la curva $E = E(p)$, sino únicamente las partes contiguas a los límites de las zonas de Brillouin). La dependencia de la energía respecto del impulso, en estos puntos, se deforma (discontinuidades en la curva continua) sin que surjan regiones prohibidas por el impulso y las bandas energéticas prohibidas corresponden a los límites de las zonas de Brillouin.

Las partes de la curva parabólica correspondientes a la segunda zona de Brillouin se pueden trasladar a la primera zona (porque, como ya sabemos, la ley de conservación del impulso se cumple en el cristal salvo el factor $2\pi\hbar n/a$). Este procedimiento se ha seguido en la figura (curva de trazos y puntos). La misma operación se puede hacer también en las partes de la curva situadas en las siguientes bandas permitidas. En este caso, la curva de la energía en función del impulso cabe totalmente en la primera zona de Brillouin, pero tiene varias ramas. Vemos, pues, que dos formas, totalmente distintas de abordar el problema —la teoría basada en el estudio del comportamiento de los electrones ligados fuertemente a sus átomos (§ 60), y la «teoría» de los electrones «casi» libres que se mueven en un campo periódico (expuesta en este párrafo)—, conducen a las mismas conclusiones. Esta coincidencia induce a pensar que los resultados obtenidos tienen carácter muy general y deben cumplirse en cualesquiera cristales. En particular, las fórmulas que relacionan la energía y el impulso de los electrones, y toda la dinámica de los electrones en el cristal, no se parecen en absoluto a las fórmulas (y a la dinámica) correspondientes de los electrones libres. La experiencia confirma bien estas conclusiones.

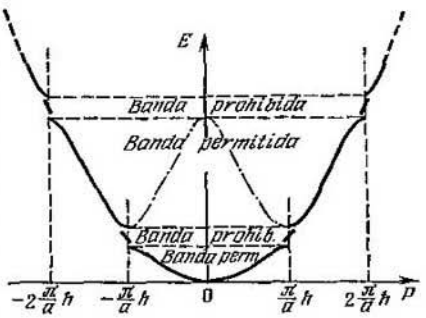


Fig. 127. Energía e impulso de un electrón casi libre en el cristal

§ 62. Dinámica de los electrones en el cristal. Conductibilidad eléctrica de los cristales

Ya hemos podido convencernos de que la energía y el impulso de los electrones en los cristales están, en general, ligados entre sí por una compleja *ley de dispersión*, y no por la relación habitual $E = p^2/2m$, característica de la física clásica. Para hacer el cálculo

del movimiento de los electrones se puede partir directamente de la ley de dispersión.

La ley fundamental del movimiento del electrón, escrita en la forma newtoniana, es

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}. \tag{12.33}$$

Esta ecuación permite hallar el impulso (o, mejor dicho, el cuasiimpulso) del electrón si se conocen las fuerzas que actúan sobre él (magnéticas y eléctricas). El cálculo del impulso es el primer paso para resolver el problema del movimiento del electrón. El paso siguiente

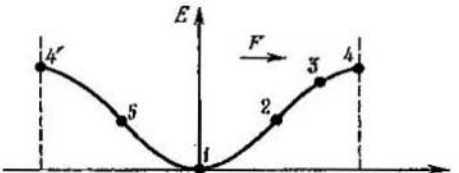


Fig. 128. Ley de dispersión modelo de los electrones en un cristal

consiste en calcular, por el impulso hallado, la velocidad y la coordenada. Conociendo las coordenadas se puede hallar la fuerza y, por lo tanto, cerrar la resolución.

La velocidad del electrón es igual a la velocidad de grupo de la onda de Bloch correspondiente. Pasando de ω y $\mathbf{k}$ a E y $\mathbf{p}$, hallamos

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d\omega}{d\mathbf{k}} = \frac{dE}{d\mathbf{p}}. \tag{12.34}$$

La fórmula (12.34), que contiene la diferenciación respecto de un vector, debe entenderse como forma abreviada de escritura de las fórmulas $v_x = \partial E/dp_x$, y así sucesivamente. Las coordenadas del electrón se encuentran integrando (12.34). Las fórmulas (12.33) y (12.34) nos hacen volver, del cristal, con su compleja estructura, y las ondas de Bloch, a la dinámica de los electrones aislados.

Analicemos algunos ejemplos fáciles.

Supongamos que la ley de dispersión del electrón (es decir, la dependencia de su energía respecto del impulso) tiene la forma que se ve en la fig. 128 (problema unidimensional), y que el electrón se encuentra en el punto *1*. En este punto su impulso y su energía son nulos y la velocidad $v = dE/dp$ también es nula. Actuemos sobre el electrón con una fuerza $\mathbf{F}$ constante, dirigida, por ejemplo, hacia la derecha. La fórmula (12.33) muestra que el impulso del electrón aumenta monótonamente y, por consiguiente, el electrón empieza a desplazarse hacia la derecha siguiendo la curva de la fig. 128. Su energía

crece al principio. Al mismo tiempo aumenta la velocidad. En el punto *2* la velocidad (inclinación de la curva $E = E(p)$) llega al máximo. Si la fuerza sigue actuando, el electrón empieza a aproximarse al punto *3*. Su impulso y energía siguen aumentando y la velocidad (inclinación de la curva dE/dp) disminuye. En el límite de la zona de Brillouin (punto *4*), el electrón se para, pero la velocidad de fase de la onda sigue siendo positiva.

Sobre el electrón seguimos actuando con la misma fuerza. En el límite derecho de la zona de Brillouin se produce el proceso de transferencia y el electrón «salta» al límite izquierdo de la misma, es decir, desde el punto *4* a su equivalente *4'* (recuérdese que del impulso de la partícula siempre se puede restar $2\pi\hbar/a$). La velocidad cambia de signo (el movimiento hacia la derecha se torna en movimiento hacia la izquierda) y la energía disminuye. El electrón empieza a moverse hacia la izquierda cada vez más de prisa. En el punto 5 su movimiento se retarda y, al llegar al punto *1*, se para. En la ley de dispersión que representa la fig. 128, *el movimiento del electrón bajo la acción de la fuerza constante tiene carácter no de uniformemente acelerado, sino de movimiento oscilatorio.*

Con este ejemplo hemos procurado mostrar los cambios cardinales que la red cristalina introduce en la dinámica de las partículas. Veamos cuáles son las causas que los originan. El paso de las ecuaciones ordinarias de Newton a las ecuaciones (12.33), (12.34) se debe, claro está, no a que la red cristalina modifique las leyes de la mecánica. La cuestión se plantea de otra forma. El método habitual de solución se reduce a considerar el movimiento del electrón en el campo total creado tanto por las fuerzas exteriores, como por las cargas de los electrones y de los iones que componen el cristal. Esta manera de enfocar la cuestión es difícil e incluso imposible. Pero sí es posible escribir las ecuaciones de Newton dejando en su segundo miembro solamente las fuerzas exteriores. A cambio de esto hay que aceptar la variación de las ecuaciones, es decir, el paso a (12.34). Por este procedimiento las propiedades de la red se incluyen en las ecuaciones del movimiento. Esto se hace valiéndose de la ley de dispersión $E = E(p)$, cuya forma, en principio, se puede calcular, pero, por lo general, se determina por vía experimental.

En los entornos de los puntos $E = E_{\text{mín}}$ (punto *1*) y $E = E_{\text{máx}}$ (puntos *4* y *4'* en la fig. 128) la dependencia de la energía respecto del impulso, en primera aproximación, tiene carácter cuadrático. En el entorno del punto *1* se puede representar en la forma

$$E = p^2/2m^* \tag{12.35}$$

(el coeficiente de la parábola $1/2m^* > 0$), y en los entornos de los puntos *4* y *4'*

$$E = E_4 + \frac{(p-p_4)^2}{2m^*}, \quad E = E_{4'} + \frac{(p-p_{4'})^2}{2m^*} \tag{12.35'}$$

(el coeficiente de la parábola $1/2m^* < 0$).

En ambos casos la fórmula (12.34) toma la forma inicial

$$\mathbf{v} = \mathbf{p}/m^*, \tag{12.36}$$

si el impulso se cuenta desde el vértice de la parábola. Contando así el impulso, las fórmulas (12.35), (12.35') y (12.36) coinciden con las fórmulas habituales de la mecánica clásica. Pero en vez de la masa del electrón libre m_e, figura en ellas la masa efectiva m^*, que en el centro de la banda es positiva y en los bordes, negativa. Cuando el enlace es débil, como se ha representado en la fig. 127, la masa efectiva del electrón en el centro de la banda se aproxima a la masa del electrón libre. En los casos reales el enlace no es débil y estas masas pueden ser decenas, e incluso centenares de veces, una mayor que otra.

La fórmula (12.35) define la dependencia de la energía respecto del impulso en las proximidades del mínimo de energía potencial sólo en el caso isótropo. Si el cristal no es isótropo (no posee simetría cúbica), esta dependencia tiene forma más compleja:

$$E = \frac{p_x^2}{2m_x^*} + \frac{p_y^2}{2m_y^*} + \frac{p_z^2}{2m_z^*}. \tag{12.35'}$$

La masa efectiva del electrón, en este caso, depende de la dirección. En vez de (12.36), tenemos

$$p_x = m_x^* v_x, \quad p_y = m_y^* v_y, \quad p_z = m_z^* v_z. \tag{12.36'}$$

Como segundo ejemplo vamos a considerar la resonancia ciclotrónica. Estudiemos el movimiento de los electrones del cristal en un campo magnético, homogéneo, constante. El eje Z lo vamos a dirigir a lo largo del vector inducción magnética $\mathbf{B}$. Entenderemos que los electrones vienen descritos por la masa reducida m^*. (Esto es así si el cristal pertenece al sistema cúbico y el número de electrones que hay en la banda es pequeño, por lo que se encuentran cerca del fondo de ésta). En vez de la ecuación (12.34) se puede aplicar en este caso la (12.36). Entonces la ecuación (12.33) toma la forma

$$m^* \dot{\mathbf{v}} = \frac{e}{c}[\mathbf{vB}]. \tag{12.37}$$

Para las componentes de $\dot{\mathbf{v}}$ tenemos que $\dot{v}_x = \omega_c v_y$, $\dot{v}_y = -\omega_c v_x$, $\dot{v}_z = 0$, siendo

$$\omega_c = \frac{eB}{m^* c}. \tag{12.38}$$

La solución de estas ecuaciones tiene la forma

$$v_x = v_0 \operatorname{sen} \omega_c t, \quad v_y = v_0 \cos \omega_c t, \quad v_z = \text{const}. \tag{12.39}$$

Los electrones se mueven describiendo una espiral, cuyo eje coincide con la dirección del vector $\mathbf{B}$. El sentido de la rotación viene determinado por los signos de e y m^*. La frecuencia (12.38) se llama *frecuencia ciclotrónica*. La resonancia ciclotrónica de los electrones

se puede observar en los electrones que se encuentran tanto en el borde inferior como en el superior de la banda.

La magnitud de m^* y el signo de e/m^* se puede determinar por medio de un sencillo experimento. Para eso basta dirigir sobre el cristal, a lo largo del vector **B**, una onda electromagnética polarizada circularmente. Cuando la frecuencia se hace igual a ω_c comienza una intensa absorción debida a la resonancia ciclotrónica. Esta absorción sólo se observa en una de las dos posibles direcciones de polarización circular. Por la frecuencia hallada se puede determinar, mediante (12.38), la masa efectiva de los electrones.

Sobre la dinámica de los electrones en el cristal ejercen una influencia importante los defectos del cristal y los átomos de impureza,

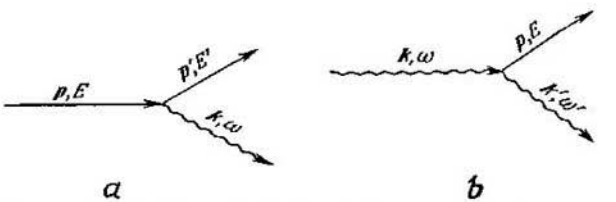


Fig. 129. Esquema de la dispersión de los electrones por los fonones

en los cuales se puede dispersar la onda electrónica. No es menor la importancia de la dispersión en los fonones. Ésta se manifiesta con fuerza especial a temperaturas altas, cuando hay muchos fonones.

Los esquemas característicos de la dispersión se dan en la fig. 129. En la fig. 129,*a* se ha representado la dispersión de un electrón que hace que surja un fonón. También es posible el proceso inverso, de absorción de un fonón por el electrón. En la fig. 129, *b* se da el esquema de la dispersión de un fonón por un electrón. En todos estos procesos se conservan la energía y el impulso (teniendo en cuenta el fenómeno de la transferencia).

Como siempre, los procesos de dispersión se caracterizan por la longitud λ y el tiempo τ de recorrido libre (este tiempo suele llamarse *tiempo de relajación*). Con su ayuda se pueden calcular las conductividades eléctrica y térmica electrónicas de los cristales. Estos cálculos son especialmente fáciles en aquellos casos en que los electrones son pocos y su movimiento se calcula valiéndose de la masa efectiva.

Calcularemos, para que sirve de ejemplo, la conductividad eléctrica de los metales. Bajo la acción de un campo eléctrico E, los electrones que se encuentran en la banda de conducción adquieren la aceleración eE/m^* y la velocidad eEt/m^*. Haciendo el promedio por todos los electrones, hallamos que

$$v_{\text{med}} = \frac{eE}{m^*}\tau, \tag{12.40}$$

donde τ es el tiempo medio de recorrido libre.

La velocidad media de los electrones v_{med} se suele llamar *velocidad de deriva*. Como vemos, la velocidad de deriva es proporcional a la intensidad del campo E. Su relación recibe el nombre de *movilidad* u del electrón [1]):

$$u = \frac{e\tau}{m^*}. \tag{12.41}$$

Utilizando la fórmula (12.40) se puede obtener la fórmula para la conductividad eléctrica de los metales. De acuerdo con la ley de Ohm, la conductividad σ está ligada con la densidad de la corriente j por la relación $\sigma = j/E = nev_{med}/E$, en la que n es la concentración de electrones. Valiéndose de (12.40) y (12.41), se halla

$$\sigma = \frac{nev_{med}}{E} = \frac{e^2}{m^*} n\tau = enu. \tag{12.42}$$

Como vemos, el choque de electrones hace que, bajo la acción de una fuerza constante, los electrones adquieran no una aceleración constante, sino una velocidad media constante. En este sentido el comportamiento del gas electrónico en el cristal no se diferencia del comportamiento de un gas cualquiera y se describe por las fórmulas habituales de la teoría cinética. La única diferencia consiste en que en estas fórmulas figura no la masa ordinaria del electrón, sino su masa efectiva (si la concentración de electrones libres no es grande y puede utilizarse en general el concepto de masa).

Finalmente estudiaremos la influencia de la temperatura sobre la conductividad. Esta influencia puede manifestarse mediante la variación de n y de τ. En los metales la conductividad está relacionada con la presencia de electrones en la banda de conducción. Su

Tabla 8. **Resistividad eléctrica (10^{-6} ohm·cm) del Al y el Cu a distintas temperaturas K**

T, °C	Al	Cu
—200	0,6	0,16
—100	1,5	0,9
0	2,5	1,5
100	3,9	2,3
400	8,0	4,0

[1]) Con el término «movilidad» se denominan en la literatura dos magnitudes cuyas dimensiones son diferentes: el coeficiente de proporcionalidad entre la velocidad de deriva de las partículas y la fuerza que actúa sobre ellas, y entre la velocidad de deriva y la intensidad del campo eléctrico. Aquí utilizamos este término con la segunda acepción.

densidad n depende poco de la temperatura. El papel principal lo desempeña la disminución de τ al calentarse el metal. El tiempo τ de relajación disminuye al aumentar la temperatura, debido a que aumenta el número de fonones. A continuación se da una tabla con los datos experimentales que ilustran la dependencia de la resistencia eléctrica respecto de la temperatura, para dos metales: el aluminio y el cobre.

En los semiconductores, es decir, en los cristales pobres en electrones, el papel decisivo lo desempeña el aumento de n (de las propiedades de los semiconductores se tratará en el cap. XIII).

§ 63. Electrones en los metales

Hasta ahora hemos estudiado los fenómenos que se pueden explicar analizando el movimiento de los electrones «aislados», que no ejercen entre sí influencia importante. Sin embargo, en muchos casos prácticos importantes esta influencia desempeña un papel considerable e incluso determinante. La influencia mutua entre los electrones se manifiesta ante todo a través del principio de Pauli.

Empezaremos por hacer apreciaciones. Los electrones cumplen la estadística de Fermi. La distribución de Fermi se representó en la fig. 84 y se describe por la fórmula (8.19):

$$n_e = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/\varkappa T]+1}. \qquad (12.43)$$

Aquí n_e es el número de electrones que hay en un estado; E, la energía del estado; μ, una constante (en realidad es una débil función de la temperatura), llamada *energía de Fermi*. El número de estados permitidos $g(E)\,dE$ en el volumen V en un intervalo de energía dE se puede hallar por medio de la fórmula (8.9):

$$g(\varepsilon)\,dE = 2V\frac{4\pi p^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{dp}{dE}dE. \qquad (12.44)$$

El número 2 sustituye, en el caso de los electrones, al factor $(2J+1)$, que determina el número de estados de espín.

Hallamos la energía de Fermi a la temperatura $T=0$ para un metal en el cual, en la banda de conducción, sólo hay un electrón por átomo. El número de átomos correspondiente a la unidad de volumen y, por consiguiente, el número de electrones que hay en la banda de conducción de todos los metales es, en orden de magnitud, $N \sim 10^{23}$ cm^{-3}. De (12.43) se sigue que a temperaturas bajas están ocupados ($n_e = 1$) todos los niveles en que $E < \mu$ y libres ($n_e = 0$) todos los niveles en que $E > \mu$. Admitamos, para hacer la valoración, que los electrones son libres en el metal (es decir, que su energía e impulso están ligados entre sí por la fórmula habitual $E = p^2/2m$, siendo m la masa del electrón). Integrando (12.44) desde la energía del punto cero hasta la energía de Fermi, hallamos que la

concentración de electrones $(1/V)\int_0^{\mu} g(E)\,dE$ es:

$$N = 2\cdot\frac{4}{3}\frac{\pi p_F^3}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{8}{3}\frac{\pi}{(2\pi\hbar)^3}(2m\mu)^{3/2}. \qquad (12.45)$$

Resolviendo la expresión obtenida respecto de μ y poniendo en ella el valor de N tomado:

$$\mu = \frac{1}{2m}(3\pi^2\hbar^3 N)^{2/3} \approx 5\text{ eV}. \qquad (12.46)$$

Se recordará que la energía de 5 eV corresponde a una temperatura de cerca de 50 mil kelvines. Por lo tanto, la energía de Fermi es varias veces mayor que las temperaturas a las cuales existen los sólidos. Nuestra apreciación muestra que la suposición hecha al principio del capítulo, de que $T \approx 0$, en realidad es innecesaria, puestó que μ es siempre mucho mayor que $\varkappa T$. Así, pues, a cualquier temperatura en que los metales se encuentran en estado sólido, su gas electrónico está fuertemente degenerado: todos los estados más bajos de la banda de conducción, hasta μ, están ocupados, todos los más altos están libres, y entre ellos se encuentra una región estrecha, cuya anchura es del orden de $\varkappa T$, en la cual los estados están parcialmente ocupados. Los electrones que ocupan esta región, y sólo ellos, se redistribuyen durante los diversos procesos físicos.

De lo dicho se infiere claramente que en la física de los metales desempeñan un importante papel los electrones cuya energía es próxima a la de Fermi. Estos electrones se encuentran cerca de *la superficie de Fermi*, es decir, de la superficie $E = \mu$ en el espacio k (o $\mathbf{p}$).

La superficie de Fermi conserva la periodicidad del número de onda (o del cuasiimpulso) y está formada por figuras geométricas que se repitan, las cuales pueden tener formas diversas. La fig. 130 representa la superficie de Fermi en el cobre. En él las superficies elementales tienen forma casi esférica. La superficie de Fermi en el plomo es mucho más compleja (fig. 131). La mayor o menor complejidad de la superficie de Fermi depende de la simetría de la red cristalina y de la densidad de electrones.

Una gran concentración de electrones en la banda de conducción influye de un modo importante en la mayoría de las propiedades físicas de los metales. Sin embargo, casi no influye en la capacidad calorífica de los cristales metálicos. A temperaturas suficientemente altas, la capacidad calorífica tanto de los dieléctricos como de los metales se define bastante bien por la fórmula de Dulong y Petit (11.45), en la cual sólo se tienen en cuenta aquellos grados de libertad que guardan relación con el movimiento de los átomos, y no se toman en consideración los electrones. Según las ideas clásicas, su presencia sólo debería, en términos generales, duplicar la capacidad calorífica, cosa que en realidad no ocurre.

La causa que impide que los electrones de conducción hagan apor-

tación a la capacidad calorífica es su *degeneración*. La inmensa mayoría de los electrones no reaccionan al calentamiento y enfriamiento del cristal, porque su movimiento no puede variar. La elevación de la temperatura sólo influye en aquella parte de los electrones cuya energía está próxima a la de Fermi. Cuando aumenta la temperatura esta región se «esparce» y cuando disminuye, se estrecha. La parte de estos

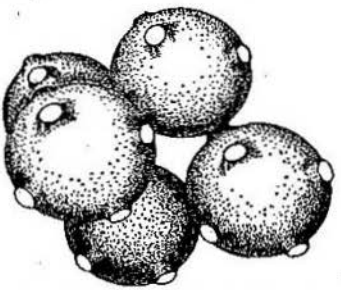


Fig. 130. Superficie de Fermi en el cobre

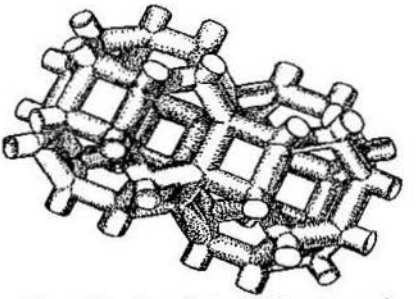


Fig. 131. Superficie de Fermi en el plomo

electrones, en términos aproximados, es igual a la razón del volumen «próximo a la superficie» al volumen total, es decir,

$$\frac{4\pi p_F^2\, dp_F}{(4/3)\,\pi p_F^3} \approx 3\,\frac{dp_F}{p_F},$$

donde dp_F es la región de «esparcimiento» de la superficie de Fermi. Suponiendo, como apreciación, $E = p^2/2m$ y $dE_F \approx 2\varkappa T$, hallamos

$$\frac{dp_F}{p_F} = \frac{1}{2}\,\frac{dE_F}{2\mu} \approx \frac{\varkappa T}{\mu}.$$

De esta forma, la parte de los electrones que participa en el movimiento térmico de orden de magnitud es igual a $3\varkappa T/\mu$, es decir, a $T \approx 300$ K, es menor que el 1% del total de los electrones. Por eso precisamente, a las temperaturas normales, los electrones casi no hacen aportación a la capacidad calorífica.

Las circunstancias cambian cardinalmente a temperaturas bajas, con las cuales la capacidad calorífica de la red disminuye mucho. Hagamos unas simples apreciaciones. La capacidad calorífica que corresponde a un electrón «con todos los derechos» es igual a $(3/2)\varkappa$. La parte correspondiente a estos electrones, como ya hemos visto, constituye $\sim 3\varkappa T/\mu$. La concentración de electrones se ha designado por N. Por lo tanto, la capacidad calorífica debida a los electrones, en términos aproximados, es $c_e \approx \frac{3}{2}\varkappa N \frac{3\varkappa T}{\mu}$, y la capacidad calorífica electrónica referida a un mol ($N = N_A$), es

$$c_{e,\mathrm{mol}} = \frac{9}{2}\,\varkappa\,\frac{RT}{\mu}$$

En la literatura se suele deducir otra fórmula, algo diferente, para el calor molecular del gas electrónico:

$$c_{e,mol} = \frac{\pi^2}{2} \varkappa \frac{RT}{\mu}. \qquad (12.47)$$

Esta fórmula coincide con la obtenida antes salvo en el factor no esencial $\pi^2/9$. Por lo tanto, la capacidad calorífica del gas electrónico depende, en los metales, linealmente de la temperatura, mientras que la capacidad calorífica de la red (capacidad calorífica del gas fonónico) es proporcional a T^3. Por eso, a temperaturas suficientemente bajas (del orden de 1 K) la capacidad calorífica electrónica es mayor que la de la red.

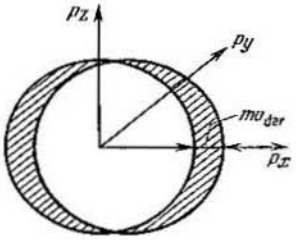


Fig. 132. Esquema para explicar la conductividad eléctrica en los metales

Volvamos a la conductividad eléctrica de los metales. La fórmula (12.42) se dedujo suponiendo que todos los electrones que se encuentran en la banda de conducción participan en la conducción de la electricidad. Pero, ¿hay que introducir en esta fórmula el factor de corrección $3\varkappa T/\mu$, como se ha hecho al calcular la capacidad calorífica? Vamos a demostrar que no es necesario. En la fig. 132 se han representado dos superficies esféricas de Fermi (una antes de conectar el campo eléctrico, y otra, después de conectarlo). Los límites nítidos de estas esferas son característicos de las temperaturas bajas. El resultado de la conexión del campo puede estudiarse por dos procedimientos. Se puede considerar que la esfera se desplaza como un todo único (éste es nuestro punto de vista «viejo»), y puede suponerse que la esfera se queda en su sitio y sólo la lúnula rayada de la izquierda se sustituye por la lúnula de la derecha, de manera que la corriente sólo la transportan los electrones que están en las lúnulas, es decir, en las proximidades de la superficie de Fermi («nuevo» punto de vista). Por la figura se ve claramente que, en este caso, ambos puntos de vista conducen a un mismo resultado (por lo menos cualitativamente), por lo que la fórmula (12.42) no tiene que ser revisada.

Finalmente dedicaremos unas palabras al papel de los choques en un gas fuertemente degenerado. Es fácil ver que estos choques, en la mayoría de los casos «terminan sin resultado». La inmensa mayoría de los estados a los cuales podría pasar el electrón después de un choque están ya ocupados, de manera que el electrón sólo puede pasar a cualquiera de los estados con energía mayor que μ, cosa que ocurre raras veces, o quedarse en su estado inicial. En este caso carece de sentido hablar de choque.

Capítulo XIII

Semiconductores

§ 64. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Llamaremos semiconductores a los cristales que a temperaturas normales conducen la corriente eléctrica, mientras que a bajas temperaturas se comportan como aisladores. Esto significa que en ellos a bajas temperaturas la banda superior de las pobladas —la banda de valencia— está repleta, en tanto que la banda que la sigue —la banda de conducción— no contiene electrones. Entre estas bandas se encuentra la banda prohibida, cuya anchura suele llamarse *vano energético.* A diferencia de los aisladores, en los semiconductores la anchura de la banda prohibida es pequeña. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el germanio posee un vano energético de tan sólo 0,67 eV, y el silicio, de 1,11 eV. Por esta razón, a temperaturas normales el movimiento térmico lanza parte de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y en ambas aparece la electroconductibilidad.

Además del germanio, silicio y algunos otros elementos, como semiconductores figura una gran cantidad de compuestos químicos, entre los cuales juegan un papel importante los compuestos binarios, constituidos por dos átomos que pertenecen a diferentes grupos del sistema periódico: GaAs, AlSb, InSb y muchos otros.

No existe un límite bien definido entre semiconductores y aisladores. Por lo común, se consideran semiconductores sustancias cuya anchura de la banda prohibida es menor de 3 eV. El esquema energético de la disposición de las bandas en los semiconductores viene expuesto en la fig. 133. En esta figura están representadas la posición de las bandas y la disposición del nivel, o bien de la energía, de Fermi[1]) en los semiconductores intrínsecos, es decir, semiconductores que prácticamente no contienen impurezas. La dirección hacia arriba corresponde al crecimiento de la energía potencial del electrón. El potencial eléctrico crece en dirección contraria. Como se explicará más adelante (§ 66), el nivel de Fermi en los semiconductores intrín-

[1]) En la física del estado sólido la energía de Fermi, por lo común, se designa por E_F y no por μ.

secos se encuentra en las proximidades del centro de la banda prohibida. La cantidad de electrones en la banda de conducción (y huecos en la banda de valencia) constituye en los semiconductores intrínsecos una fracción insignificante (10^{-10}) del número de átomos. Por eso, incluso pequeñas concentraciones de impurezas, capaces de aumentar, o reducir, la cantidad de electrones de conducción, ejercen una notoria influencia sobre las propiedades eléctricas de los semiconductores. La técnica de los semiconductores comenzó a desarrollarse intensamente sólo después de que se descubrieron métodos que permiten obtener substancias de pureza excepcional.

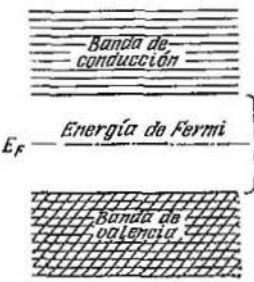


Fig. 133. Esquema de las bandas de energía en los semiconductores intrínsecos

Valoremos la energía de enlace de los electrones en los semiconductores. En los átomos hidrogenoides la energía de enlace de los electrones se expresa por la fórmula

$$E = Z^2 \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}.$$

Para los átomos que no figuran entre los hidrogenoides, esta fórmula puede utilizarse como apreciativa. Al determinar Z es necesario considerar el apantallamiento del núcleo por los electrones interiores de la capa electrónica del átomo. Para la valoración en este caso se puede adoptar $Z = 1$.

El radio de la órbita de Bohr en los átomos hidrogenoides se define por la expresión

$$a = \frac{\hbar^2}{Zm_e e^2}.$$

En este caso, para realizar la valoración también se puede adoptar $Z = 1$.

Para los cristales, en vez de la masa del electrón m_e, es necesario poner la masa efectiva m^*, que en los semiconductores es varias, e incluso muchas veces, menor que m_e. El radio de la órbita de los electrones periféricos o de valencia, calculado por la fórmula aducida, resulta notoriamente mayor que la distancia entre los átomos. Por esta razón las propiedades del medio para los electrones exteriores de valencia se median y en las fórmulas deberá introducirse la permitividad ε, que para el germanio es igual a 16, y para el silicio 12.

Las fórmulas para valorar la energía y el radio de las órbitas exteriores de los electrones en el cristal de un semiconductor, tomando en consideración la permitividad ε, adquieren la siguiente

forma

$$E \approx \frac{m^* e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = 13{,}6 \frac{m^*}{m_e} \frac{1}{\varepsilon^2} \text{ eV}, \tag{13.1}$$

$$r \approx \frac{\varepsilon \hbar^2}{m^* e^2} = 0{,}5 \cdot 10^{-8} \varepsilon \frac{m_e}{m^*} \text{ cm}. \tag{13.2}$$

Así, pues, obtenemos distancias muy grandes— en comparación con las atómicas— entre los electrones periféricos y los iones «propios», así como energías de enlace muy pequeñas. Ambas causas conducen a que los electrones de valencia en los semicondutores, como si dijéramos, se socializan.

Los cristales de germanio y silicio tienen enlace covalente y estructura del diamente (véase la fig. 106). Para controlar las pro-

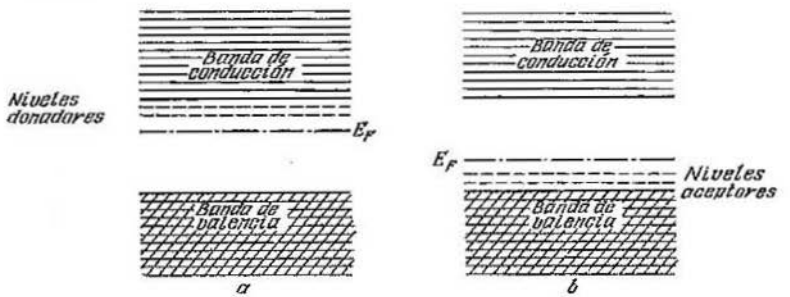


Fig. 134. Diagrama de las bandas en los semiconductores extrínsecos: *a*, con impureza de donador; *b*, con impureza de aceptor

piedades eléctricas de estos semiconductores, en ellos se introducen átomos de impurezas donadoras y aceptoras. Entre las impurezas donadoras figuran los átomos del V grupo de la tabla de Mendeléiev (P, As, Sb) que tienen 5 electrones de valencia. Sustituyendo en la red los átomos tetravalentes de germanio o silicio, los átomos donadores con facilidad se desprenden de los quintos electrones. Estos electrones no encuentran lugar para sí en la banda de valencia y por eso, a temperaturas normales, pasan a poblar la banda de conducción. Los átomos de los elementos del III grupo (átomos aceptores) se desprenden de tres electrones en vez de cuatro. En la banda de valencia aparecen estados vacíos (*huecos* o *vacancias*).

Al introducir átomos de impurezas, la distribución de los electrones por los niveles de energía varía (fig. 134). En la región de la banda prohibida surgen los llamados *niveles locales*. Los niveles locales donadores se sitúan cerca del fondo de la banda de conducción: para quitarle el electrón excesivo al átomo donador se requiere muy poca energía, por lo general, varias centésimas de un electrón-voltio. Los niveles aceptores se encuentran cerca del extremo superior de

la banda de valencia. A fin de desocupar un lugar en dicha banda, haciendo pasar un electrón al nivel aceptor, se necesita una energía que en decenas de veces es menor que la que se precisa para lanzarlo a la banda de conducción. En la fig. 134 también se ha representado la posición de la energía de Fermi en los semiconductores extrínsecos. Las explicaciones respectivas se darán en el § 66.

A muy bajas temperaturas los átomos de impurezas se comportan como los mayoritarios: entregan a la banda de valencia tantos electrones como le introducen huecos. Las bandas quedan ocupadas de la misma manera a como esto ocurre en los semiconductores intrínsecos. Sin embargo, basta con que la temperatura se eleve aunque sólo sea un poco (unas decenas de grados kelvin) para que los átomos donadores entreguen electrones a la banda de conducción, en tanto que los aceptores se apoderen de electrones de la banda de valencia.

§ 65. Electrones y huecos

Como ya dijimos, la banda de conducción de los cristales semiconductores contiene pocos electrones. Estos se sitúan cerca del fondo de dicha banda, donde la curva de dependencia entre la energía potencial y el impulso, con buena exactitud, puede ser reemplazada por una parábola. Ya hemos aclarado (§ 62) que en estas condiciones los electrones se comportan como partículas «newtonianas» corrientes con cierta masa efectiva.

Recurramos al movimiento de los electrones en la banda de valencia ocupada casi por entero. Supongamos, en aras de simplificar, que en esta banda falta tan sólo un electrón, o sea, como suele decirse, en ella hay un *hueco*. Vamos a contar la energía sumaria y el impulso de todos los electrones, que se encuentran en la banda de valencia, a partir del valor que se alcanza cuando se dispone de un juego completo de ellos. (Al calcular el impulso, esta condición no aporta en el cálculo cambio alguno, puesto que el impulso sumario de los electrones en la banda ocupada por completo es nulo.) Los valores de la energía sumaria y del impulso de todos los electrones situados en la banda, hallados de este modo, se los atribuiremos a una nueva partícula o, mejor dicho, a una cuasipartícula que recibe el nombre de hueco. Todos las magnitudes que se refieren al hueco las designaremos con el subíndice p.

Sea que de la banda de valencia hemos extraído un electrón, cuyo impulso es $\mathbf{p}_1$ y la energía E_1. Entonces

$$\mathbf{p}_p = \sum_{i \neq 1} \mathbf{p}_i - \sum_i \mathbf{p}_i = -\mathbf{p}_1, \tag{13.3}$$

$$E_p = \sum_{i \neq 1} E_i - \sum_i E_i = -E_1. \tag{13.4}$$

La energía y el impulso de un hueco son iguales y tienen el signo contrario de la energía y el impulso del electrón que falta.

Al analizar el movimiento de los electrones en el cristal, prácticamente, tenemos que tener en cuenta sólo los campos eléctricos y magnéticos, puesto que las fuerzas gravitatorias son insignificantes en comparación con la influencia de éstos. Las partículas que poseen carga eléctrica contraria a la del electrón adquieren valores opuestos de la energía y el impulso en los campos eléctricos y magnéticos. Por consiguiente, *al hueco es necesario atribuirle la carga eléctrica positiva, igual a la que corresponde al electrón*. Después de lo dicho, la regla de cómo tratar a los huecos deviene trivial: el hueco se comporta como una partícula común y corriente con carga positiva y cierta masa efectiva, cuyo valor pronto hallaremos.

En el campo eléctrico la energía potencial de los electrones aumenta al disminuir el potencial eléctrico, en tanto que la energía de los huecos aumenta al incrementarlo. Por eso estas energías se cuentan en sentidos contrarios. Lo más fácil para formar un hueco consiste en lanzar a la banda de conducción un electrón que se encuentre en el techo de la banda de valencia: para semejante lanzamiento se requiere la menor energía. Cuanto más cerca del fondo de la banda de valencia esté situado el hueco, tanta mayor energía se necesita para formarlo. Por lo tanto, la energía del hueco aumenta al desplazarse éste desde el techo hacia el fondo de la banda de valencia, es decir, en dirección contraria al crecimiento de la energía correspondiente a los electrones.

Determinemos cuál es la masa efectiva que debemos atribuirle al hueco. Para esto calculemos la magnitud de la corriente eléctrica que está enlazada con el movimiento del hueco.

$$\mathbf{j}_p = \sum_{i \neq 1} (-e\mathbf{v}_i) = -e\left(\sum_i \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_1\right) = e\mathbf{v}_1. \qquad (13.5)$$

Al escribir esta cadena de igualdades, de nuevo hemos supuesto que en la banda falta un electrón, a saber: el electrón que se mueve a la velocidad $\mathbf{v}_1$. Con la letra e viene anotado el valor absoluto de la carga del electrón, aunque su carga es igual a $-e$.

Como ya sabemos, al hueco debemos atribuirle la carga $+e$. De la expresión (13.5) se infiere que en el campo eléctrico el hueco adquiere la misma velocidad $\mathbf{v}_1$ que la que poseería el electrón faltante. Analicemos el resultado que hemos obtenido. Al expulsar los electrones de la banda de valencia, los primeros en liberarse son los niveles altos. Estos niveles se encuentran cerca del límite de la zona de Brillouin (fig. 135), donde la curva de la energía potencial del electrón tiene la forma de una parábola «invertida», cuyas ramas se desvían hacia abajo. El movimiento de los electrones en esta región se produce de tal manera como si su masa fuese negativa. El electrón, que posee carga negativa y masa efectiva negativa, se desplaza en dirección del campo eléctrico, es decir, $\mathbf{v}_1$ está dirigido a lo largo de $\mathbf{E}$. Esto significa que el hueco también se mueve en dirección del campo, así que tendremos que atribuirle la masa *efectiva positiva*, igual en módulo a la masa efectiva negativa del electrón *faltante* (!).

Así pues, el resultado obtenido consiste en que *el movimiento de un conjunto de electrones, que ocupan casi por completo una banda, puede ser representado como el movimiento de cuasipartículas —huecos—, que portan la carga +e y poseen masa efectiva positiva.*

Al pasar del examen del movimiento conjunto de un inmenso número de electrones en la banda ocupada casi por completo a la investigación del movimiento de los huecos poco numerosos surge, claro está, una enorme simplificación: tanto cualitativa, como cuantitativa.

En los semiconductores la corriente eléctrica la transportan los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. Tanto los primeros como los segundos recibieron el nombre

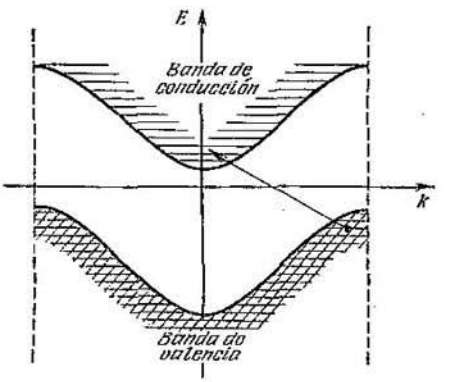


Fig. 135. Formación de un hueco al pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Con las líneas de trazos se indican los límites de la zona de Brillouin

de portadores de corriente eléctrica o, simplemente, *portadores*. Las magnitudes relacionadas con los electrones se escriben con el subíndice n (proviene de carga negativa), en tanto que las relacionadas con los huecos, se anotan con el subíndice p (de carga positiva). Estos índices se emplean también en la denominación de los semiconductores extrínsecos: los semiconductores con conductividad por electrones se llaman tipo n, mientras que los que poseen conductividad por huecos reciben el nombre de semiconductores tipo p[1].

Teniendo en cuenta que crean corriente eléctrica tanto los electrones como los huecos, es fácil comprender el porqué, al estudiar el efecto de Hall en semiconductores y metales, la diferencia de potencial medida experimentalmente puede tener tanto signo «correc-

[1] Las magnitudes relacionadas con los huecos suelen también designarse con el índice h (hueco) en vez de p.

to» (correspondiente al movimiento de los electrones libres en los campos eléctricos y magnéticos), como signo contrario. Este último en el efecto de Hall (que se observa, por ejemplo, en el cinc y cadmio) durante mucho tiempo planteó grandes dificultades ante la teoría. Ahora vemos que su aparición es del todo natural. En el presente, el efecto de Hall se aplica con profusión al estudiar la concentración y las propiedades dinámicas de los portadores de corriente eléctrica: electrones y huecos. El signo del efecto nos permite determinar cuáles de los portadores son los mayoritarios.

§ 66. Concentración de electrones y huecos. Energía de Fermi

Los electrones y huecos en los semiconductores, en la mayoría de los casos, se comportan como partículas clásicas comunes. Su concentración en las correspondientes bandas es pequeña, por lo que no hay necesidad de considerar las limitaciones que impone el principio de Pauli. Las propiedades dinámicas de los electrones y huecos se describen por masas positivas constantes. Por último, la anchura de la banda prohibida Δ supera tanto la energía térmica (1 eV en comparación con 0,025 eV), que en la distribución de Fermi $\{\exp[(E-\mu)/\varkappa T]+1\}^{-1}$, podemos menospreciar la unidad en comparación con la expresión exponencial, después de lo cual esta distribución se convierte en la distribución corriente de Boltzmann. A consecuencia de lo cual, la cosa se simplifica en mucho, permitiendo resolver la mayoría de los problemas recurriendo a los métodos y fórmulas ordinarios de la teoría cinética.

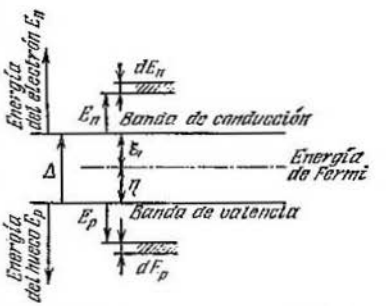


Fig. 136. Esquema para el cálculo de la densidad de electrones y de huecos en un semiconductor

Comencemos por calcular la concentración de electrones en la banda de conducción. Las notaciones adoptadas a continuación vienen expuestas en la fig. 136. Despreciando la unidad en el denominador de la fórmula de Fermi, obtenemos

$$N_n = 2\int \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} e^{-(\xi+E_n)/\varkappa T} = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3}\int 4\pi p_n^2\, dp_n e^{-(\xi+E_n)/\varkappa T}.$$

Pasando del impulso a la energía mediante la fórmula

$$p_n = \sqrt{2m_n^* E_n}$$

y del número de electrones N_n a su concentración $n_n = N_n/V$, hallamos

$$n_n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{-\xi/\varkappa T} \int_0^\infty E_n^{1/2} e^{-E_n/\varkappa T}\, dE_n. \qquad (13.6)$$

La integración en (13.6), dicho con propiedad, tendría que realizarse desde el fondo de la banda de conducción hasta su techo. Sin embargo, al aumentar E_n el factor exponencial en la expresión integrando disminuye tanto que el límite superior puede sustituirse por la infinidad, como se hizo precisamente en (13.6).

Después de realizar la integración hallamos

$$n_n = Q_n e^{-\xi/\varkappa T}, \qquad (13.7)$$

$$Q_n = \frac{2}{\hbar^3}\left(\frac{m_n^* \varkappa T}{2\pi}\right)^{3/2} = 2{,}5\cdot 10^{19}\left(\frac{m_n^*}{m_e}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{293}\right)^{3/2} \text{cm}^{-3}. \qquad (13.8)$$

El factor Q_n en (13.7) juega el papel de número efectivo de niveles en la banda de conducción. El segundo miembro en (13.8) se aduce en forma cómoda para estimaciones numéricas. La temperatura 293 K corresponde a la ambiente. La fórmula (13.8) muestra que la densidad efectiva de niveles en los semiconductores es bastante menor que la densidad de iones en la red, mientras que para los metales estas densidades son muy próximas una a la otra. La causa de esta diferencia reside en que en los semiconductores son esenciales sólo los niveles electrónicos situados en la región del fondo de la banda de conducción, donde es pequeño el volumen de fase $4\pi p^2 dp$.

Razonando de modo análogo (el sentido de la magnitud η queda claro de la fig. 136), hallamos

$$n_p = Q_p e^{-\eta/\varkappa T}, \qquad (13.9)$$

$$Q_p = 2{,}5\cdot 10^{19}\left(\frac{m_p^*}{m_e}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{293}\right)^{3/2} \text{cm}^{-3}. \qquad (13.10)$$

En las expresiones para Q_n y Q_p entran las masas efectivas de los electrones y huecos. Para el germanio y el silicio los valores de las masas dependen de la dirección en que se muevan los electrones respecto de los ejes del cristal (véase (12.35*)). Los valores máximos de las masas efectivas (masas longitudinales) son iguales para los electrones 1,6 m_e en el germanio y 0,98 m_e en el silicio. Las masas de los huecos son iguales a 0,34 m_e y 0,52 m_e, respectivamente. Los valores mínimos de las masas (masas transversales) son notoriamente menores y constituyen para los electrones 0,08 m_e en el germanio y 0,2 m_e en el silicio. Las masas correspondientes para los huecos son iguales a 0,04 y 0,16 de las masas de los electrones.

Detengámonos primero en los semiconductores intrínsecos. Estos tienen la misma concentración de electrones y huecos. Igualando los segundos miembros de (13.7) y (13.9) tenemos

$$\eta - \xi = \varkappa T \ln \frac{Q_p}{Q_n} = \frac{3}{2}\varkappa T \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}. \qquad (13.11)$$

La escala natural para la magnitud $\eta - \xi$ es el vano energético (anchura de la banda) Δ. Como ya hemos visto $\varkappa T \ll \Delta$. Las masas reducidas de los electrones y huecos son cercanas entre sí, por lo tanto $\ln (m_p^*/m_n^*)$, por lo general, no supera la unidad. Por esta razón, con buena precisión podemos considerar

$$\eta = \xi. \tag{13.12}$$

El nivel o energía de Fermi en los semiconductores intrínsecos se encuentra en las proximidades del centro de la banda prohibida (prácticamente coincide con ella).

En los semiconductores tipo *n* la concentración de los electrones supera de modo esencial la concentración de los huecos, en tanto que en los semiconductores tipo *p* predomina la concentración de los huecos. *El nivel de Fermi en los semiconductores tipo n está desplazado del centro de la banda prohibida hacia arriba (hacia la banda de conducción), mientras que en los semiconductores tipo p, hacia abajo, o sea, hacia la banda de valencia.*

Multipliquemos las fórmulas (13.7) y (13.9):

$$n_n n_p = Q_n Q_p e^{-\Delta/\varkappa T}. \tag{13.13}$$

Al escribir la fórmula (13.13) la suma $\xi + \eta$ se sustituyó por el vano energético Δ. Esta fórmula muestra que *el producto de las concentraciones de los electrones y de los huecos no depende de la posición que ocupa el nivel de Fermi, es decir, de la cantidad de impurezas en el semiconductor.* Al introducir en el semiconductor átomos donadores, la concentración de electrones aumenta y, por consiguiente, la concentración de huecos decrece, en tanto que al incrementar el número de átomos aceptores, la concentración de los huecos aumenta a expensas de que disminuye la concentración de electrones.

De la expresión (13.13) se desprende que en el semiconductor intrínseco las concentraciones de electrones y huecos son iguales. Anotando estas concentraciones como n_i, hallamos

$$\underline{n_i = n_n = n_p = \sqrt{Q_n Q_p}\, e^{-\Delta/2\varkappa T}}, \tag{13.14}$$

y la fórmula (13.13) podrá escribirse en forma más simple

$$\underline{n_n n_p = n_i^2}. \tag{13.15}$$

Prestemos atención al índice exponencial en (13.14). Es igual a $\Delta/2\varkappa T$, y no a $-\Delta/\varkappa T$, como podría parecer a primera vista. Esta particularidad de la fórmula está relacionada con la distribución de la energía de transición entre el electrón y el hueco. La mitad de la energía de transición le corresponde al electrón, la otra mitad, al hueco.

§ 67. Conductividad eléctrica de los semiconductores

La conductividad eléctrica de los semiconductores, lo mismo que la de otros cuerpos cualesquiera, queda definida por la concentración de los portadores de corriente y su movilidad. Al considerar la fórmula (12.42) con arreglo a los semiconductores, ella adquirirá el siguiente aspecto:

$$\sigma = e^2 \left(\frac{n_n \tau_n}{m_n^*} + \frac{n_p \tau_p}{m_p^*} \right) = u_n |e u_n| + n_p |e u_p|. \qquad (13.16)$$

En los semiconductores intrínsecos los electrones y los huecos hacen aportaciones comparables en la conductibilidad eléctrica. En los semiconductores tipo *n* la aportación básica la hacen los electrones, y en los semiconductores tipo *p* eso corresponde a los huecos. En correspondencia con la magnitud de la aportación en la conductibilidad eléctrica, los electrones en los semiconductores tipo *n* y los huecos en los tipo *p*, reciben el nombre de *portadores de carga mayoritarios* a diferencia de los *minoritarios*, cuya aportación en la mencionada conductibilidad es considerablemente menor.

Examinemos la dependencia de la conductibilidad eléctrica respecto a la temperatura. Al variar esta última, la conductibilidad eléctrica cambia debido a que se modifica tanto la cantidad de portadores, como del tiempo de relajación. En los metales juega el papel fundamental la disminución del tiempo de relajación a medida que aumenta la temperatura (o sea, al incrementarse el número de fonones, por los cuales, como sabemos, se dispersan los electrones). En los semiconductores intrínsecos este efecto también se produce, pero lo encubre el rápido aumento de la concentración de portadores, que crece de manera exponencial al elevarse la T. Por dicha causa, al incrementarse la temperatura, aumentará en flecha la conductibilidad eléctrica de los semiconductores intrínsecos.

La concentración de portadores depende de la temperatura en modo más complejo en los semiconductores extrínsecos. Para los cuales la curva de la dependencia entre concentración y temperatura consta de dos zonas. El crecimiento de la concentración en la zona de bajas temperaturas viene condicionado por la desocupación de los niveles donadores (o bien por la ocupación de los niveles aceptores). Este proceso, en la mayoría de los semiconductores extrínsecos, culmina a temperaturas de varias decenas de grados kelvin, o sea, a temperaturas muy por debajo de las ambientales. La rápida desocupación de los niveles donadores (y ocupación de los aceptores) está vinculada no sólo al hecho de que la energía necesaria para la transición es relativamente pequeña, sino también con la circunstancia de que la densidad efectiva de los niveles en las bandas de conducción y de valencia es una magnitud en muchos órdenes superior a la densidad de los átomos de impureza. Si la probabilidad de que los niveles en la banda de conducción estén ocupados no difiere mucho de la probabilidad de que estén ocupados los niveles donadores, entonces estos últimos

resultarán vacíos. Después de que termine la desocupación de los niveles donadores y la ocupación de los aceptores, el aumento ulterior de la temperatura conduce al crecimiento de la conductibilidad intrínseca, que tiene lugar a consecuencia del lanzamiento térmico de los electrones desde la banda de valencia, hacia la banda de conducción (segunda zona de la curva). Este proceso transcurre en los semiconductores extrínsecos de la misma manera que en los intrínsecos y se determina por el factor exp $(-\Delta/2\varkappa T)$.

Vamos a investigar cómo depende la conductibilidad eléctrica de un semiconductor respecto de la concentración de las impurezas, para lo cual diferenciemos la expresión (13.16) respecto a n_n. Al realizar esta operación es necesario sustituir n_p por n_n con ayuda de (13.15). El cálculo nos da

$$\frac{d\sigma}{dn_n} = e^2\left(\frac{\tau_n}{m_n^*} - \frac{n_i^2}{n_n^2}\frac{\tau_p}{m_p^*}\right),$$

$$\frac{d^2\sigma}{dn_n^2} = 2e^2\frac{n_i^2\tau_p}{n_n^3 m_p^*}. \qquad (13.17)$$

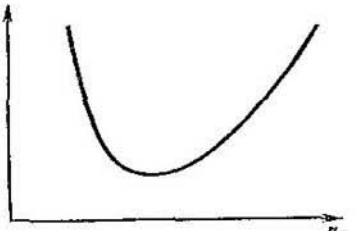


Fig. 137. Dependencia de la conductividad de un semiconductor extrínseco respecto de la concentración de electrones

La segunda de las fórmulas obtenidas muestra que la curvatura de la dependencia $\sigma = \sigma(n_n)$ es una magnitud esencialmente positiva, así que dicha dependencia tiene un mínimo, como el que viene representado en la fig. 137. La posición de este mínimo se puede hallar igualando a cero la derivada $d\sigma/dn_n$ de la expresión (13.17):

$$\frac{\tau_n}{m_n^*} - \frac{n_i^2\tau_p}{n_n^2 m_p^*} = 0$$

Sustituyendo en esta relacion n_i^2/n_n po n_p, tendremos

$$\frac{n_n}{n_p} = \frac{\tau_n m_p^*}{\tau_p m_n^*}. \qquad (13.18)$$

Comparando el segundo miembro de la fórmula obtenida con la expresión (12.41) encontraremos que es igual a la razón de las movilidades de los electrones y huecos y, por lo común, difiere de la unidad no más que en unas cuantas veces, así que en el mínimo de conductibilidad eléctrica $n_n \approx n_p$. Al mismo tiempo, en los semiconductores extrínsecos, que para nosotros tienen interés práctico, n_n y n_p, difieren en muchos órdenes. Así, pues, el mínimo de conductibilidad eléctrica corresponde a los semiconductores intrínsecos o casi intrínsecos.

§ 68. Unión n-p

Pongamos en contacto dos semiconductores: uno de ellos del tipo n y el otro del tipo p. La región de su contacto recibe el nombre de *unión n-p*. La banda de conducción del semiconductor tipo n es rica en electrones, mientras que esta misma banda del semiconductor tipo p es pobre en ellos. A consecuencia de esto se produce el escape de electrones del semiconductor tipo n. De modo análogo en la banda de valencia se observa el escape de huecos del semiconductor tipo p. Estos procesos conducen a que entre las muestras en contacto aparezca cierta diferencia de potencial, que primero decelera y luego incluso hace cesar el ulterior paso de cargas, o sea, llega el estado de

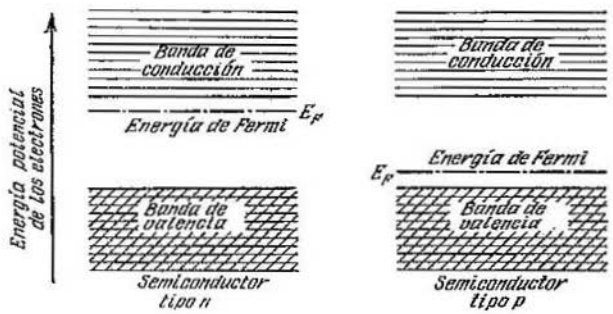


Fig. 138. Disposición de las bandas y de la energía de Fermi en los semiconductores de los tipos n y p (antes de entrar en contacto)

equilibrio móvil. La diferencia de potencial que surge en dicho caso se llama *barrera de contacto*. Cabe advertir que la redistribución de electrones y huecos entre los semiconductores tipo n y p, que provoca la aparición de la barrera de contacto, es tan insignificante que no cambia o casi no cambia en ellos la densidad de electrones y huecos.

En la fig. 138 se representa la posición de las bandas y de las energías de Fermi en semiconductores tipo n y p, fabricados de un mismo material (por ejemplo, Ge o Si) y que difieren sólo por la cantidad de impurezas donadoras o aceptoras. La distancia entre las bandas de conducción y de valencia, así como la cantidad eficaz de niveles entre estas bandas, se determina por la estructura zonal del material básico, es más, no depende de la cantidad ni del tipo de impurezas.

Mostremos que el equilibrio se obtiene en el caso de que las energías de Fermi, a la izquierda y a la derecha de la unión $n-p$, se establezcan a un mismo nivel (fig. 139). Las concentraciones de electrones en la zona de conducción a la izquierda y a la derecha de la

unión n-p, de acuerdo con (13.7), son iguales a

$$n_{n,n} = Q_n \exp\left(-\xi_n/\varkappa T\right), \tag{13.19}$$

$$n_{n,p} = Q_n \exp\left(-\xi_p/\varkappa T\right). \tag{13.20}$$

Aquí $n_{n,n}$ es la concentración de electrones (primer subíndice n) en la muestra de tipo n (segundo subíndice n); $n_{n,p}$, la concentración de electrones en la muestra de tipo p. Las energías ξ_n y ξ_p vienen anotadas en la figura.

Los electrones que llegan a la unión n-p por la derecha, es decir, por la parte del semiconductor tipo p, la pasan sin obstáculos, ya que



Fig. 139. Disposición mutua de las bandas en los semiconductores de los tipos n y p después de establecido el equilibrio

el campo eléctrico contribuye a su movimiento. Esto mismo es válido para los huecos que se aproximan a la unión n-p por la izquierda. De esta manera, la unión n-p sin obstáculos la superan *los portadores de corriente minoritarios*, que son los que crean la llamada *corriente de deriva* I_s. La cantidad de electrones que llegan al límite de separación por la derecha, en caso de distribución de Maxwell según las velocidades, es igual a $n_{n,p}\langle v\rangle/4$, donde $\langle v\rangle$ es la velocidad media de los electrones. Sustituyendo $n_{n,p}$ por su valor (13.20), hallamos que el número de electrones que vencen el límite de separación de las muestras de derecha a izquierda es

$$\frac{n_{n,p}\langle v\rangle}{4} = \frac{\langle v\rangle}{4} Q_n e^{-\xi_p/\varkappa T}.$$

Examinemos ahora el paso de los portadores de corriente mayoritarios. Comencemos por los electrones. Son los portadores mayoritarios en los semiconductores tipo n. El número de electrones que se acercan a las proximidades del contacto es igual a $n_{n,n}\langle v\rangle/4$. No todos podrán superar la barrera que crea la diferencia de potencial de contacto. Según Boltzmann, la parte de electrones, cuya energía supera la diferencia de potencial de contacto constituye $\exp\left[(\xi_n - \xi_p)/\varkappa T\right]$. Así, pues, el número de electrones que pasarán del semiconductor tipo n al semiconductor tipo p, será

$$\frac{n_{n,n}\langle v\rangle}{4} e^{-(\xi_p-\xi_n)/\varkappa T} = \frac{\langle v\rangle}{4} Q_n e^{-\xi_n/\varkappa T} e^{-(\xi_p-\xi_n)/\varkappa T}.$$

Este número es igual al anterior. Estos mismos razonamientos se pueden repetir para los huecos. De esta manera, siendo la misma la posición de la energía (nivel) de Fermi en las muestras n y p, en efecto, se asegura el equilibrio dinámico. A diferencia de la corriente «de deriva» de los portadores minoritarios, la corriente que crean los portadores mayoritarios recibe el nombre de *corriente de difusión* y se anota con I_g. Como ya nos hemos convencido, $I_g = I_s$.

Como se infiere de la fig. 139, en la región de la unión n-p la energía de Fermi se encuentra en las proximidades del centro de la banda prohibida. Esta situación es también característica para los semiconductores intrínsecos que, como sabemos, poseen una conductibilidad eléctrica notoriamente menor, en comparación con los extrínsecos.

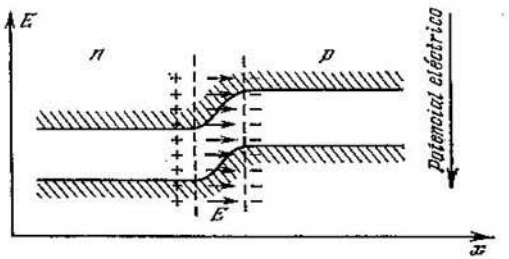


Fig. 140. Capa eléctrica doble en la zona de una unión n-p

Así, pues, *la parte predominante de la resistencia eléctrica está concentrada en la barrera de contacto de la unión n-p.*

Aquí cabe señalar que en realidad una unión n-p de buena calidad no se puede obtener simplemente haciendo contactar semiconductores de distintos tipos. Uno de los procedimientos para obtener un cristal con unión n-p consiste en cambiar la concentración y el tipo de impurezas, que se añaden a la masa fundida del material básico en el proceso de crecimiento del monocristal [1]).

Volvamos a la barrera de contacto. Como ya hemos aclarado anteriormente, la diferencia de potencial de contacto surge debido a que tiene lugar la redistribución de las cargas entre las regiones n y p del semiconductor. Para crearla se necesita la existencia de una carga espacial que forma la llamada capa de barrera o capa eléctrica doble (véase a continuación el texto en gallarda). La distribución de las cargas en la capa de barrera viene esquemáticamente mostrada en la fig. 140. La anchura de esta capa es muy pequeña: en orden de magnitud es igual a 10^{-5} cm.

---

[1]) Existen, además, el proceso de difusión y otros procedimientos para obtener uniones n-p.

Calculemos la distribución de la carga eléctrica espacial en la región de la unión n-p. Primero investiguemos la región situada del lado del semiconductor tipo n. En esta región, como ya sabemos, la concentración de electrones supera en modo notorio la concentración de huecos. Por esta razón, al calcular la carga espacial, podemos menospreciar la aportación que estos últimos hacen.

De acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, la divergencia del vector $\mathbf{D}$ está ligada con la densidad de las cargas eléctricas ρ por la fórmula

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho. \tag{13.21}$$

La densidad de la carga ρ en nuestro caso es igual

$$\rho = -e\,(n_n - n_{\text{ion}}), \tag{13.22}$$

donde n_{ion} es la concentración de iones en la red, multiplicada por el número medio de carga de un ion. Sustituyendo D por εE, poniendo d/dx en vez de divergencia (estamos investigando un problema unidimensional) y pasando de la intensidad del campo E al potencial eléctrico φ, hallaremos

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon}(n_n - n_{\text{ion}}). \tag{13.23}$$

La densidad de electrones en el semiconductor está vinculada con el potencial eléctrico mediante la fórmula de Boltzmann

$$n_n = n_{n,n} e^{e\varphi/\varkappa T}, \tag{13.24}$$

donde $n_{n,n}$ es la densidad de electrones en las lejanías de la unión n-p. La densidad de los iones n_{ion} no depende del potencial, ya que aquéllos no están fijados en la red. Cabe advertir, por último, que el semiconductor a lo lejos de la región de contacto no está cargado, así que

$$n_{n,n} = n_{\text{ion}}. \tag{13.25}$$

Poniendo (13.24) y (13.25) en (13.23), hallamos

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} n_{n,n}\,(e^{e\varphi/\varkappa T} - 1). \tag{13.26}$$

Así, pues, hemos llegado a una ecuación diferencial no lineal que no tiene solución analítica. La solución aproximada se puede obtener desarrollando el exponente en serie y limitándose al primer término del desarrollo:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 n_{n,n}}{\varepsilon \varkappa T}\varphi \tag{13.27}$$

La solución decreciente en la dirección de la unión n-p tiene la forma

$$\varphi = \varphi_1 e^{-x/r_D}, \tag{13.28}$$

donde

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varkappa T}{4\pi e^2 n_{n,n}}} \tag{13.29}$$

La longitud característica de decrecimiento del potencial (y de la carga volumétrica) r_D lleva el nombre de *radio de pantalla de Debye*. Valoremos la magnitud del radio de Debye:

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varkappa T}{4\pi e^2 n_{n,n}}} = \sqrt{\frac{15\cdot(1{,}4\cdot 10^{-16})\cdot 300}{4\pi\cdot(4{,}8\cdot 10^{-10})^2\cdot 10^{15}}} \approx 10^{-5}\ \text{cm}.$$

La distribución de la carga volumétrica de los huecos del lado del semiconductor tipo p se puede encontrar de manera análoga. Aquélla se expresa mediante $n_{p,p}$, o sea, la densidad de huecos en el semiconductor tipo p. Las cargas volumétri-

cas de los huecos y electrones forman la capa de barrera que hemos mencionado anteriormente y que origina el salto del potencial en la unión *n-p*. Su grosor, hablando burdamente, es igual a dos radios de Debye, es decir, cerca de 10^{-5} cm.

§ 69. Paso de la corriente por la unión n-p

Como ya hemos aclarado, al «poner en contacto» semiconductores de los tipos *n* y *p* tiene lugar la redistribución de las cargas, que conduce al surgimiento de una diferencia (barrera) de potencial de contacto y después de que ésta se establezca cesa la corriente en el semiconductor. La situación cambia radicalmente si aplicamos a los extremos del semiconductor cierta diferencia de potencial externa. Un semiconductor conectado de este modo recibe el nombre de *diodo semiconductor*. El circuito eléctrico correspondiente viene representado en la fig. 141.

Investiguemos la característica tensión-corriente de un diodo semiconductor. Primero debemos establecer cómo están dispuestas las bandas de valencia y de conducción en presencia de una fem exterior.

Ya hemos señalado que la resistencia eléctrica de un semiconductor compuesto está concentrada, en lo fundamental, en la región de la unión *n-p*. A esta misma región le pertenece casi toda la caída de tensión, creada por la fuente externa. En la fig. 142 *a* se muestra la

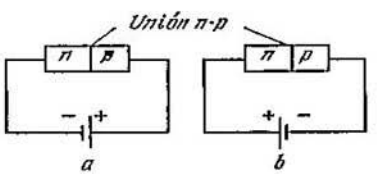


Fig. 141. Conexión de un semiconductor con unión *n-p* a un circuito de corriente continua: *a*, conexión en tensión «directa»; *b*, conexión en tensión «inversa»

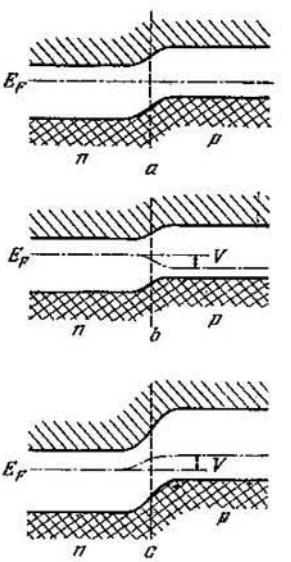


Fig. 142. Disposición de las bandas en la zona de la unión *n-p* cuando se superpone una f.e.m. externa

posición del nivel de Fermi y de las fronteras de las bandas antes de conectar la fuente externa, en tanto que en las figs. 142 *b*, *c*, después de conectarla. (Otra vez más llamamos la atención de los lectores en torno a que en los diagramas de las bandas energéticas la energía potencial de los electrones crece de abajo hacia arriba, y el potencial eléctrico, de arriba hacia abajo.) Consideraremos que la fem aplicada es menor que el vano energético del semiconductor.

Hallemos la corriente creada por los electrones que franquean la unión *n-p*. Para los electrones que se acercan a la unión por la derecha (portadores minoritarios) la conexión de la fem exterior nada cambia. Todos los electrones que llegan a la unión sin obstáculo alguno la franquean. Designemos la corriente de éstos por $I_{n,p}$. Dirijámonos ahora a los portadores mayoritarios, o sea, a los electrones que se aproximan por la izquierda. La barrera de potencial para ellos cambió (disminuyó o aumentó). Si antes su magnitud era igual a $\xi_p - \xi_n$ (véase la fig. 139), ahora habrá cambiado hasta $\xi_p - \xi_n - V$, así que la corriente de difusión, que pasa de izquierda a derecha, varía en $\exp(eV/\varkappa T)$ veces [1]. En ausencia de la fem exterior, la corriente electrónica, que pasa de izquierda a derecha, era igual a la corriente que pasa de derecha a izquierda, es decir, a $I_{n,p}$. Por consiguiente, al aplicar la fem exterior, de izquierda a derecha circulará la corriente $I_{n,p} \exp(eV/\varkappa T)$. La corriente total de electrones, que circula por la unión, por lo tanto es igual a

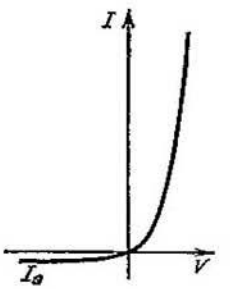


Fig. 143. Característica tensión-corriente de un diodo semiconductor

$$I_n = I_{n,p}(e^{eV/\varkappa T} - 1). \qquad (13.30)$$

Una expresión análoga es válida para la corriente de huecos:

$$I_p = I_{p,n}(e^{eV/\varkappa T} - 1). \qquad (13.31)$$

Sumando ambas fórmulas e introduciendo las anotaciones $I_0 = I_{n,p} + I_{p,n}$, hallamos

$$\underline{\overline{I = I_0(e^{eV/\varkappa T} - 1).}} \qquad (13.32)$$

Esta fórmula determina la característica tensión-corriente de la unión *n-p*, que viene ilustrada en la fig. 143. Vamos a examinar sus particularidades.

[1] La magnitud V es positiva en caso de conexión «directa» (positiva) de la tensión (figs. 141*a* y 142 *b*) y negativa, en caso de conexión «inversa» (negativa) de la misma (figs. 141 *b* y 142 *c*).

Cuando las tensiones externas son positivas, el índice exponencial también es positivo y la corriente que circula por el diodo crece con rapidez (exponencialmente). En este caso se facilitan las condiciones de paso a través de la unión *n-p* para los portadores mayoritarios de la corriente: para los electrones del semiconductor tipo *n* y para los huecos del semiconductor tipo *p*.

Al cambiar el signo de la fem, la situación varía (véase la fig. 142 *c*). El paso de los portadores mayoritarios se dificulta. Al aumentar el desplazamiento negativo, el miembro exponencial deja de hacer aportación a la corriente I y tiende al límite $-I_0$ (*a la corriente de saturación*), correspondiente al caso en que toda la corriente se reduce a la corriente de los portadores minoritarios I_s. Por cuanto la concentración de los portadores minoritarios depende exponencialmente de T^{-1}, las corrientes inversa y de saturación crecen con rapidez al calentar el semiconductor.

De la fórmula (13.32) y la fig. 143 se ve que el diodo semiconductor posee una característica tensión-corriente bruscamente no lineal (no óhmica). La corriente de saturación de los diodos semiconductores constituye varios miliamperios por centímetro cuadrado, en tanto que la corriente directa admisible es en cuatro órdenes mayor. La tensión inversa que soporta el diodo es bastante grande: unos 100 V, e incluso mayor. Si se supera la tensión admisible entonces se produce la ruptura eléctrica y el diodo se deteriora.

Resulta interesante seguir el destino de los electrones que franquearon la unión *n-p* y fueron a parar al semiconductor tipo *p*, así como el de los huecos en el semiconductor tipo *n*. La tensión inversa externa produce *la inyección* de portadores minoritarios a las regiones correspondientes del semiconductor, a saber: electrones al semiconductor tipo *p* y huecos al semiconductor tipo *n*. Los portadores inyectados, o sea, no equilibrados, claro está que se recombinan con los portadores mayoritarios. Sin embargo, este proceso transcurre no con rapidez. Esto se explica por el hecho de que el proceso de recombinación puede transcurrir sólo en el caso de que se asegure el cumplimiento de las leyes de conservación de la energía y del impulso. Estas leyes no pueden cumplirse si durante la recombinación surge un sólo fonón o un fotón. La recombinación puede tener lugar si a resultado de la misma se emiten de golpe dos cuantos o un cuano y un fonón (y en ciertos otros procesos tan poco probables como éste). Una situación análoga tiene lugar durante la aniquilación del positronio (§ 14), que puede transcurrir sólo emitiendo dos o, incluso, tres fotones.

Los portadores minoritarios, inyectados en el semiconductor, difunden en éste recombinándose paulatinamente. En la región inicial del semiconductor la concentración de aquéllos resulta elevada. La longitud de esta región, según el orden de magnitud, es igual a la *longitud de la difusión*, o sea, a la longitud a la que (en promedio) penetran las partículas que difunden, cuyo número poco a poco va disminuyendo, debido a la recombinación. De la teoría cinética de los

gases se conoce que la longitud de la difusión queda determinada por la fórmula

$$L_g = \sqrt{D\tau}, \tag{13.33}$$

en la que D es el coeficiente de difusión; τ, el tiempo medio de vida de las partículas. En el germanio, a temperatura ambiente, $D \sim$ ~ 50 cm^2/s, y el tiempo medio de vida para la recombinación, siendo la concentración de las impurezas habitual, constituye aproximadamente 10^{-4} s. La longitud de la difusión en este caso es

$$L_g \approx \sqrt{D\tau} = \sqrt{50 \cdot 10^{-4}} = 0{,}7 \text{ mm}.$$

Esta longitud no es tan pequeña como parece y deberá tenerse en cuenta durante la fabricación de transistores (véase el párrafo siguiente).

§ 70. Transistores

Llamamos transistores a los dispositivos semiconductores que contienen dos o más uniones *n-p*. En la fig. 144 viene representado el esquema del dispositivo y el circuito de conexión de un transistor *p-n-p* con base común. Semejante transistor consiste en un semiconductor tipo *p* con una pieza estrecha insertada de un semiconductor tipo *n*. A la parte izquierda del circuito se aplica tensión directa, mientras que a la derecha se conecta la tensión inversa. La parte izquierda del transistor recibe el nombre de *emisor*, la central se llama *base* y la derecha se denomina *colector*. Si se conecta la pila E_1, por la unión *p-n* emisor—base comienza a fluir cierta corriente. Los huecos inyectados en la base aumentan en ésta bruscamente la cantidad de portadores minoritarios. Para éstos, la unión *n-p* a la derecha resulta ser aceleradora, así que la atraviesan sin dificultades. De esta manera, la corriente que circula por la parte izquierda del transistor (por el circuito emisor—base) controla la corriente que fluye por su parte derecha (por el circuito base—colector). En los transistores modernos la mayor parte de la corriente que circula por el emisor llega hasta el colector.

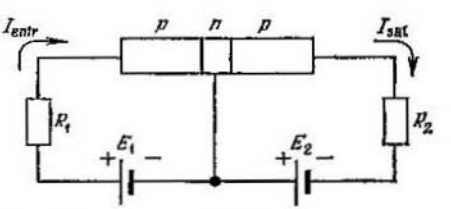


Fig. 144. Esquema de la conexión de un transistor *p-n-p*

Realicemos un cálculo simple. La corriente de mando I_{entr} crea en la resistencia R_1 la caída de tensión.

$$V_{entr} = I_{entr} R_1. \tag{13.34}$$

La corriente de salida I_{sal} origina en la resistencia R_2 la aparición de la tensión de salida.

$$V_{sal} = I_{sal} R_2. \tag{13.35}$$

La razón entre la tensión de salida y la de entrada para $I_{sal} = I_{entr}$ será

$$\frac{V_{sal}}{V_{entr}} = \frac{R_2}{R_1}. \tag{13.36}$$

En las etapas amplificadoras a transistores eligen $R_2 \gg R_1$.

La etapa amplificadora a transistores en mucho recuerda la etapa con tubo electrónico. Una pequeña tensión de entrada V_{entr} controla la gran tensión de salida V_{sal}. Como fuente de potencia sirve la pila E_2, que posee una fem relativamente grande. Esta pila crea en la unión colector—base la tensión inversa y en ausencia de la corriente de mando, la corriente eléctrica que de ella se toma es pequeña.

§ 71. Cuasipartículas

A lo largo de los últimos capítulos hemos recurrido, más de una vez, a la introducción de cuasipartículas. La primera ocasión en hacerlo fue cuando estudiábamos las vibraciones acústicas (y capacidad calorífica) de los cristales.

En aquel entonces pudimos aclarar que el problema, a primera vista sin salida, sobre el movimiento de los iones, que componen la red cristalina y se encuentran en fuerte interacción mutua, puede reducirse al movimiento de unas no muy numerosas y en débil interacción mutua cuasipartículas que llamamos fonones. El sistema, compuesto por un enorme número de ecuaciones diferenciales entrelazadas sobre el movimiento de los iones, se transformó en este caso en un sistema de ecuaciones independientes o poco enlazadas, que describen el movimiento de los fonones débilmente relacionados unos con otros. La simplificación drástica del sistema de ecuaciones iba acompañada con la aparición de propiedades dinámicas insólitas en las cuasipartículas introducidas. También descubrimos que los fonones se caracterizan no por la masa, sino por la ley de dispersión; no por el impulso, sino por el cuasiimpulso; que la energía de los fonones periódicamente depende del impulso de los mismos (o del número de onda), etc. Aunque en este caso hemos complicado evidentemente las ecuaciones dinámicas, la introducción de los fonones nos permitió comenzar a resolver un problema que sin eso hubiese sido en extremo difícil.

De modo análogo hemos procedido al estudiar el movimiento de los electrones en una banda ocupada casi por completo. La solución del problema se simplificó de manera cardinal cuando logramos sustituir el enorme número de electrones enlazados entre sí —debido al principio de Pauli— por las poco numerosas cuasipartículas llamadas huecos, que casi no interaccionan entre sí. Tuvimos de nuevo que

aplicar ciertos esfuerzos con el fin de aclarar las características dinámicas de las cuasipartículas introducidas, a saber: sus cargas y masa efectiva. Estos esfuerzos, no obstante, fueron compensados con creces gracias a la simplificación brusca, tanto de los razonamientos, como de los cálculos matemáticos.

Si nos adentramos con mayor atención en el sentido de nuestras acciones, entonces también los electrones en la banda de conducción fueron sustituidos por ciertas cuasipartículas, verdad es que en este caso ellos conservaron el mismo nombre que las partículas iniciales, es decir, el nombre de electrones. Los electrones-cuasipartículas no reaccionan a los cambios rápidos en el espacio del campo eléctrico de la red cristalina. Ellos interaccionan sólo con los defectos de la red, con los fonones y unos con otros. Esta vez también nos vimos obligados a pagar por la simplificación de las ecuaciones del movimiento, introduciendo nuevas características dinámicas: la ley de dispersión, las masas efectivas positivas y negativas, etc.

En general, el método de cuasipartículas en los últimos años se emplea con profusión en la física teórica, en particular, en la física del estado sólido. Los ejemplos citados se pueden multiplicar. Digamos, el electrón y el hueco —antes de la recombinación — forman un estado ligado que lleva el nombre de la cuasipartícula excitón. (La noción de excitones pertenece al científico soviético Ya. I. Fránkel.) La dinámica de los excitones en el presente está bien estudiada. Los movimientos vorticiales en los líquidos cúanticos (en el helio líquido) con comodidad se pueden considerar recurriendo a las cuasipartículas llamadas rotones, etc. Surge una pregunta natural ¿no será que las partículas, tan habituales para nosotros, como lo son los electrones, protones, fotones, etc., también sean ciertas cuasipartículas que al introducirlas nosotros simplificamos el problema respecto a la interacción de los campos cuánticos iniciales y las propiedades dinámicas que nos parecen naturales tan sólo por la fuerza de la costumbre? Aquí nos limitaremos a dejar planteado ese interrogante.

Conclusión

Con esto culminamos la exposición sobre las bases de la física cuántica no relativista. Fuera de los marcos del libro quedaron sin analizar muchas e importantes partes de la física cuántica, entre ellas, toda la física nuclear, así como la investigación de las propiedades de la ecuación de Schrödinger (2.32) en función del tiempo, y las cuestiones que ella describe. Tenemos en cuenta el cálculo de la probabilidad de los diversos procesos: transiciones electromagnéticas en las capas electrónicas, desviación de las partículas cargadas en el campo coulombiano, dispersiones en el campo de fuerzas nucleares, etc. Las investigaciones experimentales y teóricas del tiempo de vida de los estados excitados y de secciones efectivas de los procesos de

dispersión y absorción tienen gran importancia y sirven como una de las fuentes fundamentales de nuestros conocimientos sobre la estructura de las moléculas, átomos, núcleos y partículas elementales. A los lectores interesados en profundizar en estas cuestiones les recomendamos utilizar los cursos de mecánica cuántica y otros libros de texto más detallados.

Casi no hemos discutido los resultados de la física cuántica relativista. Digamos al respecto unas cuantas palabras. La creación de esta ciencia se remonta al año 1928, cuando Paul Dirac propuso su famosa ecuación relativista-invariable. En esa ecuación entran simétricamente las funciones ψ de las partículas y antipartículas (electrones y positrones) en los dos estados de espín posibles, en total cuatro magnitudes. La función de onda de Dirac es por eso un vector de cuatro componentes, mientras que la propia ecuación tiene carácter matricial. El crear la teoría sobre la existencia de los positrones aún nada se conocía sobre ellos, por eso su descubrimiento experimental posterior se convirtió en un verdadero triunfo de la teoría[1]). Esta ecuación, como ya quedó indicado con anterioridad, conduce al valor correcto de la relación giromagnética para el electrón y permite precisar las posiciones de los niveles atómicos, calculados mediante la ecuación de Schrödinger. La comparación de los datos teóricos y experimentales confirma con fiabilidad la validez de la ecuación de Dirac.

El paso siguiente en la comprensión de los fenómenos magnéticos corresponde a la creación de la electrodinámica cuántica, es decir, a la teoría cuántica consecuente del campo electromagnético. Al crear esta ciencia, la mayor aportación perteneció a Dirac, Schwinger, Dyson y Feynman. En el presente, la electrodinámica cuántica está perfectamente desarrollada y sirve como modelo para construir otras teorías físicas, a las cuales nos referiremos a continuación. Con ayuda de la electrodinámica cuántica se lograron calcular muchos fenómenos electromagnéticos, en particular, se consiguió precisar el valor del momento magnético del electrón. Este valor igual a $1{,}001\ 159\ 652\ 209 \pm 0{,}31 \cdot 10^{-10}$ del magnetón de Bohr, medido por vía experimental, se encuentra en una magnífica concordancia con el valor teórico, que se ha calculado aproximadamente con esa misma exactitud.

En el fondo de estos éxitos resalta, sobre todo, el hecho de que los momentos magnéticos del neutrón y protón no se describen por medio de la ecuación de Dirac. Ya hemos dicho antes que estos momentos son iguales a 2,79 y —1,91 del magnetón nuclear, respectivamente. La diferencia mencionada muestra con evidencia que, al calcular los momentos magnéticos del protón y neutrón, es necesario tomar en consideración su compleja composición y todas las fuerzas obran-

[1]) En la realidad los hechos se desarrollaron no tan fácilmente. Dirac primero pensaba que la ecuación describe no el electrón y el positrón, sino que el electrón y el protón. Al mismo tiempo, C.D. Anderson, quien descubrió el positrón, por lo visto, nada sabía sobre la teoría de Dirac.

tes sobre ellos: tanto las electromagnéticas, como las nucleares. El éxito que logró Dirac y la electrodinámica cuántica, al describir las propiedades del electrón, se explica por el hecho de que las fuerzas nucleares no actúan sobre los electrones.

El siguiente paso fundamental en el desarrollo de nuestros conocimientos sobre la naturaleza de la materia se vincula a la investigación de la llamada interacción débil. Esta interacción es la responsable de los procesos de desintegración β de los núcleos atómicos y de múltiples transformaciones de las partículas elementales, entre ellas, la transformación del neutrón en un protón, un electrón y un antineutrino, de la desintegración de los piones (mesones pi), muones, etc. La primera teoría de la desintegración β la propuso E. Fermi. En los años 60 se creó la versión contemporánea de la teoría sobre la interacción eléctrica débil (Weinberg, Salam, Glashow). En consonancia con esta teoría, las interacciones electromagnéticas y débiles son dos caras de un mismo fenómeno y, al igual que los procesos eléctricos y magnéticos, deberán examinarse en conjunto. Sólo podrán examinarse por separado en caso de bajas energías, cuando la teoría única con la suficiente precisión puede dividirse en dos partes aparentemente independientes: en electrodinámica cuántica y en la teoría de las interacciones débiles (según Fermi).

La teoría de Weinberg, Salam, Glashow, en el presente, la reconocen todos y ha recibido el nombre de *teoría estándar*. De la misma manera en que de la ecuación de Dirac se desprendía la existencia del positrón, de la teoría estándar se deducía la existencia de portadores de la interacción débil (los llamados bosones intermedios), o sea, partículas que transportan tanto la interacción electromagnética, como la débil (en tanto que los fotones sólo se ocupan de la electromagnética).

Las partículas que la teoría predijo, hace unos cuantos años, las descubrieron experimentalmente un grupo de físicos que trabajaban bajo la dirección de Carlo Rubbia en el gran acelerador del Centro Europeo de Investigación Nuclear (CERN), recibiendo el nombre de partículas $W^{\pm}$ y Z^{o}. La masa de estas partículas, con buena concordancia con la teoría, resultó ser casi cien veces mayor que la masa del protón, y además, los procedimientos de desintegración confirmaban el esquema de la teoría estándar. La gran masa de los bosones W y Z explica la lentitud de la desintegración β y de otros procesos débiles en el caso de energías ordinarias, que son insuficientes para que nazcan esas partículas. Los mencionados bosones, siendo pequeñas las energías, pueden aparecer sólo por un breve tiempo, correspondiente al que permite el principio de indeterminación o incertidumbre. Estas partículas, para cuyo nacimiento real falta energía, en la ciencia llevan el nombre de *virtuales*. Los procesos que transcurren formándose partículas virtuales, son análogos al efecto de túnel y tienen tanta menor probabilidad, cuanto menor sea la «penetrabilidad de la barrera», es decir, cuanta mayor cantidad de energía falte para su nacimiento real.

En los últimos años la teoría se desarrolla siguiendo dos direcciones. Una de ellas elabora la teoría de la interacción «fuerte» que se encarga de las fuerzas nucleares y de las fuerzas que actúan entre todas las partículas. (Constituyen la excepción el electrón, el muón, la partícula τ, sus antipartículas, así como el neutrino y el cuanto γ.) En la actualidad el entendimiento de la interacción fuerte ha avanzado mucho. Ha quedado establecido con fiabilidad que todas las partículas, a excepción de las nombradas, (así como los bosones W y Z), están compuestas de subpartículas que recibieron el nombre de *quarks* o *cuares*. Estos últimos están ligados entre sí por «fuerzas coloradas», cuyos portadores llevan el nombre de *gluones* (proviene del inglés glue, que significa goma o cola). En la composición del protón, neutrón y muchas otras partículas figuran tres cuares. Los mesones (piones, kaones, etc.) están compuestos por un cuar y un anticuar.

Los físicos, que elaboran la segunda de las mencionadas direcciones, se esfuerzan por crear la teoría unificada de todas las interacciones: electromagnética, débil, fuerte y gravitacional. Esta teoría aún se encuentra muy lejos de la perfección.

Destacaremos los éxitos de la física de los sistemas cuánticos macroscópicos. Los lectores ya se han familiarizado con los generadores ópticos cuánticos (láseres) y con las representaciones fundamentales de la física del estado sólido. Estas dos partes de la física contemporánea investigan sistemas macroscópicos, cuyas propiedades pueden ser comprendidas sólo recurriendo a las imágenes cuánticas. Dos importantes fenómenos quedaron fuera de los marcos de nuestro libro, a saber: la superfluidez y la superconductividad. Ambos fenómenos, como ya indicamos, están relacionados con la condensación de Bose. Esta última sólo es posible en las partículas que se supeditan a la estadística de Bose-Einstein, es decir, partículas que poseen valores enteros del espín. Todas las partículas pertenecientes al condensado de Bose poseen la misma función de onda, correspondiente al estado inferior, no excitado.

La superfluidez del helio la descubrió P.L. Kapitsa en el año 1938. La primera teoría que explicaba este fenómeno pertenece a L.D. Landáu. En correspondencia con la misma se descubrió que posee superfluidez (a temperaturas por debajo de 2,17 K) el ^{4}He con valor nulo del espín, en tanto que no la tiene el ^{3}He, cuyo espín es igual a 1/2. Después se descubrió que a temperaturas muy bajas (inferiores a $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ K) y altas presiones el ^{3}He también transita a la superfluidez. El estudio de esta cuestión mostró que en el caso de superfluidez los átomos ^{3}He forman parejas con espín nulo.

Se llama superconductividad a la anulación de la resistencia eléctrica en algunos sólidos. En el año 1911 la descubrió Kamerlingh-Onnes. El mecanismo de la superconductividad está enlazado con la condensación de Bose de los electrones que conducen la corriente eléctrica. Claro está que semejante condensación es imposible para los electrones individuales y puede producirse sólo en pares de electro-

nes con espín entero (nulo). Durante mucho tiempo, el mecanismo que ligaba los electrones en pares no se conocía con nitidez. Sólo en el año 1957 Cooper, Schrieffer y Bardeen mostraron que semejante ligazón surge debido a la interacción de los electrones con los fonones, mediante las oscilaciones de la densidad en la red cristalina. La teoría más completa sobre la superconductividad pertenece al científico soviético N.N. Bogoliúbov. Experimentos directos confirmaron que la carga de los portadores de la corriente eléctrica durante la superconductividad, en realidad, es igual a $2e$.

Hasta hace poco conocíamos únicamente substancias que pasan al estado de superconductividad a temperaturas muy bajas, iguales a varios kelvines (por debajo de 20 K). Obtener y mantener semejantes temperaturas resulta difícil y caro, por lo cual la aplicación técnica de materiales superconductores, por regla general, era desventajosa. En el año 1987 se descubrió que algunas cerámicas (entre ellas la más conocida es el compuesto oxidado cerámico $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$) conservan la superconductividad hasta temperaturas del orden de 90...100 K, que superan la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, igual a 77,8 K. No se ven bases teóricas que prohíban la existencia de la superconductividad a temperaturas todavía más altas, incluso hasta las ambientales. Si resulta que a estas últimas temperaturas (o incluso a las del nitrógeno líquido) la superconductividad puede obtenerse en algunos materiales estable, que posean propiedades tecnológicas aceptables, es de esperar cambios revolucionarios en la técnica.

Nosotros hemos ofrecido un cuadro breve y necesariamente incompleto del desarrollo contemporáneo de la física cuántica. Lo principal que nosotros deseábamos destacar se encierra en la universalidad de lo nuevo en la comprensión de la física que trajo consigo la mecánica cuántica. Sus principales ideas: la naturaleza ondulatoria de las partículas; la descripción probabilística del estado de éstas (descripción mediante la función ψ y operadores); el principio de indeterminación; las ideas de la estadística cuántica, todo lo cual resultó aplicable no sólo para los electrones en el átomo, sino también para el núcleo del átomo, las partículas elementales, los fenómenos macroscópicos cuánticos, etc. El desarrollo de la teoría condujo a la profundización y no a la sustitución de esas representaciones. El camino hacia el estudio de la física moderna en este libro tan sólo ha sido iniciado. Nosotros deseamos a los lectores éxitos en el avance por este fructífero, pero nada fácil camino.

Apéndices

I. Valor medio de la proyección del impulso

Vamos a deducir la fórmula (2.13). De acuerdo con (2.12) el valor medio de la proyección del impulso es

$$\langle p_x \rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} C_m^* p_m C_m, \tag{1}$$

donde C_m es el coeficiente de desarrollo de la función ψ en ondas de Broglie. Sustituimos C_m y C_m^* con ayuda de la fórmula (2.10):

$$\langle p_x \rangle = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2A}} \int_{-A}^{A} \psi^*(x) \exp\left(i \frac{p_m}{\hbar} x\right) dx \times$$

$$\times p_m \frac{1}{\sqrt{2A}} \int_{-A}^{A} \psi(x') \exp\left(-i \frac{p_m}{\hbar} x'\right) dx' =$$

$$= \frac{1}{2A} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \int_{-A}^{A} \psi^*(x) p_m \int_{-A}^{A} \psi(x') \exp\left[i \frac{p_m}{\hbar} (x - x')\right] dx' dx.$$

Podemos comprobar con facilidad, recurriendo al cálculo directo, que esta expresión puede escribirse en la siguiente forma

$$\langle p_x \rangle = \int_{-A}^{A} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} \psi(x') \times$$

$$\times \exp\left[i \frac{p_m}{\hbar} (x - x')\right] dx' dx. \tag{2}$$

Calculamos la suma que figura en (2), anotándola por $Y(x)$:

$$Y(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} \psi(x') \exp\left[i \frac{p_m}{\hbar} (x - x')\right] dx' =$$

$$= \lim_{N \to \infty} \sum_{m=-N}^{N} \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} (\psi(x') \exp\left[i \frac{p_m}{\hbar} (x - x')\right] dx'.$$

Sustituimos p_m mediante (2.9) e introducimos el signo de suma bajo la integral (con una suma finita esto siempre se puede hacer, en tanto que con una suma infinita, no siempre es justo):

$$Y(x) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} \psi(x') \sum_{m=-N}^{N} \exp\left[\frac{i\pi m}{A}(x-x')\right] dx'. \qquad (3)$$

Calculamos la suma que entra en (3), introduciendo para abreviar la anotación

$$\alpha = \pi(x-x')/A \qquad (4)$$

$$\sum_{m=-N}^{N} \exp\left[\frac{i\pi m}{A}(x-x')\right] = \sum_{m=-N}^{N} e^{im\alpha} = e^{-iN\alpha} +$$

$$+ e^{-i(N-1)\alpha} + \ldots + e^{iN\alpha} = e^{-iN\alpha}(1 + e^{i\alpha} +$$

$$+ e^{2i\alpha} + \ldots + e^{2Ni\alpha}) = e^{-iN\alpha} \frac{e^{(2N+1)i\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1} =$$

$$= \frac{\operatorname{sen}[(N+1/2)\alpha]}{\operatorname{sen}(\alpha/2)} = \frac{\operatorname{sen}[(N+1/2)(\pi/A)(x-x')]}{\operatorname{sen}[(\pi/2A)(x-x')]}. \qquad (5)$$

A nosotros nos interesan los valores muy grandes de N (en el límite infinitamente grandes). En toda la región de variación de x', excepto el entorno de x, la expresión (5) oscila rápidamente y la integral en la expresión (3) se anula en todas partes, a excepción del entorno del punto x. Para valores de $x - x'$ muy pequeños, en que $N(\pi/A)(x - x') \ll 1$, los senos en el numerador y denominador pueden ser sustituidos por sus argumentos y la expresión (5) adquiere la forma:

$$\frac{(N+1/2)(\pi/A)(x-x')}{(\pi/2A)(x-x')} = 2N+1.$$

Esta expresión para N grandes resulta enorme. Así, pues, en caso de N grandes en la integral (3) cada vez más esencial se vuelve el entorno del punto x y menos esencial, la demás región de variación de x'. Nos interesan los valores infinitamente grandes de N. Por esta causa, en la integral (3) $\psi(x')$ puede ser sustituida por $\psi(x)$:

$$Y(x) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2A} \psi(x) \int_{-A}^{A} \sum_{m=-N}^{N} \exp\left[\frac{i\pi m}{A}(x-x')\right] dx' =$$

$$= \psi(x) \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2A} \sum_{m=-N}^{N} \int_{-A}^{A} \exp\left[\frac{i\pi m}{A}(x-x')\right] dx'. \qquad (6)$$

Examinemos las integrales que se suman en la expresión (6). Cuando $m \neq 0$

$$\int_{-A}^{A} \exp\left[\frac{i\pi m}{A}(x-x')\right] dx' = \exp\left(\frac{i\pi m}{A}x\right) \frac{A}{-i\pi m} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{i\pi m}{A}x'\right)\Big|_{-A}^{A} = \exp\left(\frac{i\pi m}{A}x\right) \frac{A}{-i\pi m} \times$$

$$\times [\exp(-i\pi m) - \exp(+i\pi m] = 0.$$

Cuando $m = 0$

$$\int_{-A}^{A} \exp\left[\frac{inm}{A}(x-x')\right] dx' = \int_{-A}^{A} dx' = 2A.$$

Por esta razón tendremos

$$Y(x) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{2A}\, \psi(x) \cdot 2A = \psi(x). \tag{7}$$

En esta expresión el paso al límite $N \to \infty$ resultó ser innecesario. Hemos utilizado el paso al límite en forma implícita al sustituir $\psi(x')$ por $\psi(x)$. Esta sustitución para todo N finito es aproximadamente correcta, en tanto que cuando $N \to \infty$ resulta exacta. Poniendo la expresión (7) en (2) hallamos definitivamente

$$\langle p_x \rangle = \int \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x)\, dx,$$

que era lo que queríamos demostrar.

II. Parte radial del operador de Laplace

Mostremos que el operador de Laplace en coordenadas esféricas para el caso en que la función depende sólo de r se expresa por la fórmula (4.3).

El operador de Laplace en coordenadas cartesianas tiene la siguiente forma:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \tag{8}$$

Pasemos de las derivadas respecto de x, y, z a las derivadas respecto de r. Debemos tener en cuenta que

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \tag{9}$$

Diferenciando esta igualdad obtendremos

$$\partial r/\partial x = x/r, \quad \partial r/\partial y = y/r, \quad \partial r/\partial z = z/r.$$

Sustituyamos las primeras derivadas de x, y, z por la derivada respecto de r.

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r}\frac{d}{dr}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{d}{dr}, \quad \frac{\partial}{\partial z} = \frac{z}{r}\frac{d}{dr}.$$

Hallemos las segundas derivadas

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{x}{r}\frac{d}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{x}{r^2}\frac{\partial r}{\partial x}\cdot\frac{d}{dr} + \frac{x}{r}\frac{\partial r}{\partial x}\frac{d^2}{dr^2} =$$

$$= \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{x^2}{r^3}\frac{d}{dr} + \frac{x^2}{r^2}\frac{d^2}{dr^2}. \tag{10}$$

De modo análogo

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{y^2}{r^3}\frac{d}{dr} + \frac{y^2}{r^2}\frac{d^2}{dr^2}, \tag{10'}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{z^2}{r^3}\frac{d}{dr} + \frac{z^2}{r^2}\frac{d^2}{dr^2}. \tag{10''}$$

Sumando (10), (10') y (10''), así como teniendo en cuenta (9), hallamos:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{3}{r}\frac{d}{dr} - \frac{1}{r}\frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}. \tag{11}$$

Así pues, hemos obtenido la expresión (4.3):

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}.$$

III. Ecuaciones del movimiento de los péndulos acoplados

Mostremos que en las fórmulas (12.2) los términos complementarios αx y αy deben tener coeficientes α iguales.

Vamos a caracterizar la desviación del primer péndulo por la coordenada x, y la del segundo, por la coordenada y.

Las fuerzas que actúan sobre los péndulos se describen por la energía potencial, que, hablando en rigor, depende de las coordenadas de ambos péndulos, de manera que la energía potencial del sistema $U = U(x, y)$. Desarrollemos U en una serie respecto de x e y. Para pequeñas oscilaciones podemos limitarnos a los términos de hasta el segundo orden incluido:

$$U(x, y) = U(x_0, y_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 x + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_0 y + \\ + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 xy + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right)_0 y^2 + \ldots \qquad (12)$$

Las derivadas $(\partial U/\partial x)_0, \ldots, (\partial^2 U/\partial y^2)_0$ se toman en el punto x_0, y_0 y son números.

La fuerza que actúa sobre cada uno de los péndulos es igual a la derivada de la energía potencial, tomada con signo contrario, respecto de la correspondiente coordenada:

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= -\frac{\partial U}{\partial x} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 y, \\ F_2 &= -\frac{\partial U}{\partial y} = -\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_0 - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right)_0 y - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 x. \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Tomemos como punto de desarrollo la posición de equilibrio de los péndulos. En el punto $x_0 = y_0 = 0$ las fuerzas tienen que anularse. Por lo tanto tenemos

$$(\partial U/\partial x)_0 = (\partial U/\partial y)_0 = 0. \qquad (14)$$

Las ecuaciones de movimiento de los péndulos las obtendremos poniendo las expresiones (13) en la segunda ley de Newton. Teniendo en cuenta (14) obtendremos

$$\left.\begin{aligned} m_1\ddot{x} &= -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right)_0 x - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 y, \\ m_2\ddot{x} &= -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}\right)_0 y - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 x. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Al «desacoplar» la interacción de los péndulos, las fuerzas que dependen del «otro» péndulo se anulan y los segundos términos en los segundos miembros de las ecuaciones (15) desaparecen. Por esta razón se sigue que en los péndulos iguales no sólo $m_1 = m_2$, sino que además

$$(\partial^2 U/\partial x^2)_0 = (\partial^2 U/\partial y^2)_0. \qquad (16)$$

Designemos estas derivadas con $m\omega^2$. Después de dividir la expresión (15) por m y de pasar todos los términos al primer miembro de la igualdad hallaremos

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} + \omega^2 x + \frac{1}{m}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 y &= 0, \\ \ddot{y} + \omega^2 y + \frac{1}{m}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y}\right)_0 x &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (17)$$

Las fórmulas (17) coinciden con (12.2). Es fácil ver que los términos, dependientes de las coordenadas del «otro» péndulo, tienen coeficientes idénticos. Estos últimos en las ecuaciones (12.2) vienen designados con la letra α.

IV. Constantes físicas principales

Nombre	Símbolo	En el sistema de unidades de Gauss	En SI
Velocidad de la luz	c	$2{,}997\,924\,6\cdot10^{10}$ cm/s	$2{,}997\,9246\cdot10^{8}$ m/s
Constante de Planck	$\hbar$	$1{,}054\,59\cdot10^{-27}$ erg·s	$1{,}054\,59\cdot10^{-34}$ J·s
Carga elemental	e	$4{,}803\,24\cdot10^{-10}$ CGSEq	$1{,}602\,19\cdot10^{-19}$ C
Masa del electrón	m_e	$9{,}109\,5\cdot10^{-28}$ g	$9{,}109\,5\cdot10^{-31}$ kg
Energía en reposo del electrón	m_ec^2	0,511 003 MeV	
Masa del protón	m_p	$1{,}672\,65\cdot10^{-24}$ g	$1{,}672\,65\cdot10^{-27}$ kg
Energía en reposo del protón	m_pc^2	938,279 MeV	
Constante de Avogadro	N_A		$6{,}022\,04\cdot10^{23}$ mol^{-1}
Constante de estructura fina	$\alpha=\dfrac{e^2}{\hbar c}$	1/137,0360	
Longitud de onda de Compton del electrón	$\lambda_e=\dfrac{\hbar}{m_ec}$	$3{,}861\,59\cdot10^{-11}$ cm	$3{,}861\,59\cdot10^{-13}$ m
Energía de Rydberg	$R_1=\dfrac{m_ee^4}{2\hbar^2}$	13,605 80 eV	
Constante de Rydberg	$R_\infty=\dfrac{m_ee^4}{4\pi\hbar^3c}$	$1{,}097\,373\cdot10^{5}$ cm^{-1}	$1{,}097\,373\cdot10^{7}$ m^{-1}
Magnetón de Bohr	$\mu_B=\dfrac{e\hbar}{2m_ec}$	$9{,}274\,077\,5\times$ $\times10^{-21}$ erg/Gs	$9{,}274\,0775\cdot10^{-24}$ J/T
Magnetón nuclear	$\mu_N=\dfrac{e\hbar}{2m_pc}$	$5{,}050\,823\,7\times$ $\times10^{-24}$ erg/Gs	$5{,}050\,823\,7\cdot10^{-27}$ J/T
Constante de Boltzmann		$1{,}380\,66\cdot10^{-16}$ erg/K	$1{,}380\,66\cdot10^{-23}$ J/K
Constante de Stefan—Boltzmann	$\sigma=\dfrac{\pi^2\varkappa^4}{60\hbar^3c^2}$	$5{,}670\cdot10^{-5}$ erg/(s$\times$ $\times$cm$^2\cdot$K^4)	$5{,}670\cdot10^{-8}$ W/(m$^2\cdot$K^4)

V. Nombres, símbolos y masas atómicas de los elementos químicos

1	Hidrógeno	H	1,00794
2	Helio	He	4,00260
3	Litio	Li	6,941
4	Berilio	Be	9,01218
5	Boro	B	10,81
6	Carbono	C	12,011
7	Nitrógeno	N	14,0067
8	Oxígeno	O	15,9994
9	Flúor	F	18,998403
10	Neón	Ne	20,179
11	Sodio	Na	22,98977
12	Magnesio	Mg	24,305
13	Aluminio	Al	26,98154
14	Silicio	Si	28,0855
15	Fósforo	P	30,97376
16	Azufre	S	32,06
17	Cloro	Cl	35,453
18	Argón	Ar	39,948
19	Potasio	K	39,0983
20	Calcio	Ca	40,08
21	Escandio	Sc	44,9559
22	Titanio	Ti	47,88
23	Vanadio	V	50,9415
24	Cromo	Cr	51,996
25	Manganeso	Mn	54,9380
26	Hierro	Fe	55,847
27	Cobalto	Co	58,9332
28	Níquel	Ni	58,69
29	Cobre	Cu	63,546
30	Cinc	Zn	65,38
31	Galio	Ga	69,72
32	Germanio	Ge	72,59
33	Arsénico	As	74,9216
34	Selenio	Se	78,96

35	Bromo	Br	79,904
36	Criptón	Kr	83,80
37	Rubidio	Rb	85,4678
38	Estroncio	Sr	87,62
39	Itrio	Y	88,9059
40	Circonio	Zr	91,22
41	Niobio	Nb	92,9064
42	Molibdeno	Mo	95,94
43	Tecnecio	Tc	[98]
44	Rutenio	Ru	101,07
45	Rodio	Rh	102,9055
46	Paladio	Pd	106,42
47	Plata	Ag	107,8682
48	Cadmio	Cd	112,41
49	Indio	In	114,82
50	Estaño	Sn	118,69
51	Antimonio	Sb	121,75
52	Teluro	Te	127,60
53	Yodo	I	126,9045
54	Xenón	Xe	131,29
55	Cesio	Cs	132,9054
56	Bario	Ba	137,33
57	Lantano	La	138,9055
58	Cerio	Ce	140,12
59	Praseodimio	Pr	140,9077
60	Neodimio	Nd	144,24
61	Promecio	Pm	[145]
62	Samario	Sm	150,36
63	Europio	Eu	151,96
64	Gadolinio	Gd	157,25
65	Terbio	Tb	158,9254
66	Disprosio	Dy	162,50
67	Holmio	Ho	164,9304
68	Erbio	Er	167,26
69	Tulio	Tm	168,9342
70	Iterbio	Yb	173,04
71	Lutecio	Lu	174,967
72	Hafnio	Hf	178,49
73	Tántalo	Ta	180,9479
74	Wolframio	W	183,85
75	Renio	Re	186,207
76	Osmio	Os	190,2
77	Iridio	Ir	192,22
78	Platino	Pt	195,08
79	Oro	Au	196,9665
80	Mercurio	Hg	200,59
81	Talio	Tl	204,383
82	Plomo	Pb	207,2
83	Bismuto	Bi	208,9804
84	Polonio	Po	[209]
85	Astato	At	[210]
86	Radón	Rn	[222]
87	Francio	Fr	[223]
88	Radio	Ra	226,0254
89	Actinio	Ac	227,0278
90	Torio	Th	232,0381
91	Protactinio	Pa	231,0359
92	Uranio	U	238,0289
93	Neptunio	Np	237,0482
94	Plutonio	Pu	[244]
95	Americio	Am	[243]
96	Curio	Cm	[247]
97	Berquelio	Bk	[247]
98	Californio	Cf	[251]
99	Einstenio	Es	[252]
100	Fermio	Fm	[257]
101	Mendelevio	Md	[258]
102	(Nobelio)	(No)	[259]
103	(Laurencio)	(Lr)	[260]
104	Curchatovio	Ku	[261]
105			[262]
106			[263]

Indice alfabetico de materias

Absorción de rayos X, 165, 169
Aceptores, 309
Acoplamiento de los electrones en los átomos, 132
— — — — — — —, mormal, 133
— — Russell—Saunders, 133
Aisladores, 288
Amortiguamiento de rayos X, 165
Amplificadores y generadores cuánticos, 230
Amplitud de probabilidad, 27, 42
Anchura de los niveles energéticos, 88
Atomo de helio, 151
Atomo de hidrógeno, 72
— — —, distribución de la densidad electrónica, 85
— — —, espectro del, 80
— — —, estructura fina, 122
Atomos complejos, 139
—, estructura electrónica, 138
— de los elementos alcalinos, 153
— hidrogenoides, 72, 122
Auger, efecto, 163

Balmer, fórmula generalizada, 81
Bandas de conducción, 289
— permitidas, 286
— prohibidss, 286
Barrera de contacto, 318
— — potencial, 64
Biberman, Sudhkin, Fabrikant, experimentos de, 26
Bloch, función de, 292
Bohr, estructura del átomo, 125
—, magnetón de, 111, 336
—, postulados de, 125
Bose, condensado de, 205
Bose-Einstein, distribución de, 195, 203
— —, estadística de 195, 199, 203
Bragg-Wulff, fórmula de, 22
Bravais, red de, 265
Brillouin, zonas de, 270, 274
Broglie, función de onda de, 25
—, hipótesis de, 20
—, onda de, 22
—, velocidad de grupo de la onda de, 32
—, — — fase de la onda de, 30

Capas electrónicas, ocupación, 139
Coeficiente cuántico de amplificación, 232
Composición de momentos, modelo vectorial, 120, 133
Compton, longitud de onda de, 19
Conductibilidad eléctrica de los aisladores, 290, 291
— — — — conductores, 289, 297, 302
— — — — semiconductores, 316
— eléctrica de los semiconductores intrínsecos, 316
Constante de apantallamiento, 159
— — estructura fina, 76
— — Planck, 15
— — Rydberg, 81, 82
— — Stefan—Boltzmann, 216
Corriente de saturación, 324
Cristales moleculares, 260
—, periodicidad de los, 270
—, simetría de los, 263
Cuantización de la energía, 58, 60
Cuanto, 15
— de acción, 15
Cuantos de luz, estadística, 202
Cuasiimpulso, 304
Cuasipartículas, 326
Cuerpo negro, 209

Davisson y Germer, experimentos de, 20
Debye, temperatura de, 281
Densidad espectral de emitancia energética, 209
— — — — volumétrica, 212
Desdoblamiento de los niveles de energía atómicos en campos magnéticos, 178
Desplazamiento isotópico, 83
Desintegración alfa, 66
Difracción de partículas, 24
Difusión, longitud de la, 324
Disipación coherente de rayos X, 168
Dispersión de combinación, 103
— — Compton de rayos X, 13
—, ley de, 276
Distribución de Maxwell, 194
Doblete del sodio, 155
Donadores, 309

Ecuación de Schrödinger, 53
Efecto Auger, 163
— Barnett, 119
— Compton, 16
— fotoeléctrico, 12, 168, 169
— —, ecuación de Einstein para el, 15
— —, trabajo de extracción, 15
— —, umbral rojo, 14, 16
— Hall, 312
— Paschen—Back, 184
— túnel, 64
— Zeeman anómalo, 177, 178
— — normal, 177, 181, 182
Einstein, coeficientes de, 229
—, ecuación para el efecto fotoeléctrico, 15
Einstein y Haas, experimentos de, 118
Emitancia energética, 209
Emisividad integral, 209
Energía de intercambio, 253, 258
Energía de Rydberg, 75, 76
Enlace covalente, 250
— de los átomos en las moléculas, 249
— heteropolar, 250
— homopolar, 250
— iónico, 250
— metálico, 261, 262
Enlaces de los átomos en los sólidos, 259
Espacio fásico, 197
Espectro del helio, 150
— — hidrógeno, 81
— — litio, 153, 154
Espectros de rayos X, característicos, 157
— — — —, de frenado (continuos), 161
— moleculares, 98
Espín del electrón, 115
— — fonón, 276
— — fotón, 136, 146
Estados estacionarios de los átomos, 53
— metastables de los átomos, 152, 240
— propios de una magnitud física, 51
— s, p, d, f, g, 105
Estructura fina de los niveles de energía, 132, 150, 155
— — — — — — — del átomo de hidrógeno, 122
— hiperfina de los espectros atómicos, 125

Factor de Lande, 121
— espectral de absorción, 210
Fenómenos magnetomecánicos, 118
Fermi—Dirac, distribución, de, 203
— —, estadística de, 195, 199, 203
Fermi, energía de, 303, 313
—, superficie de, 304
Fermiones, 195
Fonón, espín del, 276
Fonones, 273, 276
Fórmula de Plank, 211
— — Rayleigh—Jeans, 219
— — Stefan—Boltzmann, 214
— — Stirling, 201
Fotones, 16, 94, 95
Fourier, integral de, 37
—, serie de, 44
Franck y Hertz, experimento de, 78
Fuerzas de intercambio, 253
Función de onda, 26, 57
— — — antisimétrica, 136
— — —, condiciones de normalización, 36
— — — simétrica, 136
— ψ, 26, 57
Funciones propias de un operador, 52

Gas electrónico, 302

Hall, efecto, 312
Hamiltoniano, 48
Heisenberg, relación de indeterminación, 34, 38
Huecos, 163, 310
Hund, reglas de, 141

Indeterminación de la coordenada y del impulso, 34

Influencia del experimento sobre el estado de las micropartículas, 28
Interacción espín-órbita, 123, 132
— de intercambio, 253
Iones hidrogenoides, 72, 84

Kirchhoff, ley de, 207

Lambert, ley de, 216
Lande, factor de, 121
Láseres, 234, 236
— de CO_2, 242
— — helio-neón, 240
Láseres
— — neodimio, 239
— — rubí, 236
Ley de Lambert, 216
— — la dispersión, 276
— — los desplazamientos de Wien, 217
— — Kirchhoff, 207
— — Moseley, 159
Longitud de onda de Compton, 19

Magnetón de Bohr, 111, 336
— nuclear, 112, 336
Masa efectiva, 302
— reducida, 82
Maxwell, distribución de, 194
Mendeléiev, sistema periódico de los elementos, 137
Mesoátomos, 87
Método de los haces moleculares, 188
Molécula de hidrógeno, 240
Momento angular, 92
— —, cuadrado del, 95, 97
— — orbital, 104
— —, proyección del, 92, 93
— — total, 120
— — — del átomo, 133
— cinético, 92
— magnético anómalo del electrón, 119
— — del átomo, 178
— — de espín del electrón, 117
— — del neutrón, 193
— — — protón, 192
— — orbital del electrón, 109, 111
— — total, 120
Momentos angulares, regla de composición de los, 107

Niveles de energía, 58
— — — degenerados, 106, 229
— — — de los átomos hidrogenoides, 72
— — — rotacionales, 98
— — — de vibración, 68, 70
Normalización, condiciones de, 36
Número cuántico de espín del electrón, 116
— — interno del electrón, 120
— — magnético del electrón, 105
— — orbital del electrón, 104
— — principal, 105
— de onda, 21, 25
Números cuánticos del átomo, 133

Obtención de rayos X, 161
Operador de energía cinética, 47
— — — total, 48
— — impulso, 45, 46
— — una magnitud física, 46
— — la proyección del momento cinético, 49
Ortohelio, 151, 153
Oscilador armónico, 67

Paquete de ondas, 31
Parahelio, 151, 152
Paschen—Back, efecto, 184
Plank, fórmula de, 211
Población de un nivel, 227
— invertida, 232
Poder emisivo espectral, 209
Polarización de la luz, 94, 95
— — las componentesde Zeeman, 184
Positronio, 84
Potencial de excitación, 77, 78
— — ionización, 79
— — resonancia, 79
Pozo de potencial, 55
Presión de la radiación, 221
Principio de correspondencia, 63
— — exclusión, de Pauli, 134
— — indeterminación, 32

Rabi, método de, 188
Radiación espontánea, 223
— en equilibrio, 207
— láser, estructura, 243
— térmica, 207
Radios de las órbitas de Bohr, 86, 87
Rayleigh—Jeans, fórmula de, 219
Rayos X, 157
— —, absorción, 165, 169
— —, amortiguamiento, 165
— disipación coherente 168
— —, obtención, 161
Razón giromagnética, 211
Reglas de Hund 141,
— — selección para la radiación de los átomos 145

Relación de indeterminación de Heisenberg, 34,38
— — — para la energía, y el tiempo 90
Resonancia ciciclotrónica, 300
— magnética, 187
— — nuclear, 188, 191
— paramagnética electrónica, 188, 190
Rydberg, coestante de, 81, 82

Sección eficaz, 167
Semiconductores, 307
Series espectrales del hidrógeno (Lyman, Balmer y otras), 81, 82
Sistema periódico de Mendeléiev, 137
Stefan — Boltzmann, constante de, 216
— —, fórmula de, 214
Stern y Gerlach, experimento de, 113, 114, 117
Stirling, fórmula de, 201

Transferencia, proceso de, 275
Transiciones forzadas, 224
— inducidas, 224
Transistores, 325

Valor medio de las magnitudes físicas, 41, 50
Vector de onda, 25
Vida media de los átomos excitados, 90

Wien, ley de desplazamiento, 217

Zeeman, efecto anómalo, 177, 78
—, — normal, 177, 181, 182
—, polarización de las componentes de, 184

Mir edita libros soviéticos traducidos al español, inglés, francés, árabe y otros idiomas extranjeros. Entre ellos figuran las mejores obras de las distintas ramas de la ciencia y la técnica, manuales para los centros de enseñanza superior y escuelas tecnológicas, literatura sobre ciencias naturales y médicas. También se incluyen monografías, libros de divulgación científica y ciencia-ficción.

Dirijan sus opiniones a la Editorial Mir, 1 Rizhski per., 2. 129820, Moscú, I-110, GSP, URSS.

Editorial Mir publica

B. Agranat, M. Dubrovin, N. Javski, G. Eskin

FUNDAMENTOS DE LA FÍSICA Y LA TÉCNICA DE LOS ULTRASONIDOS

Este libro de texto se basa en forma sistematizada tanto en los fundamentos de la física de las vibraciones de pequeña amplitud, como en los fundamentos teóricos de las vibraciones de amplitud finita, es decir, en los fundamentos físicos de la generación y propagación de potentes campos ultrasónicos en los medio líquidos. En el manual se exponen con detalle los procesos tecnológicos en fase líquida, empleados en la producción metalúrgica y en la construcción de maquinaria, que son los que han encontrado la mayor aplicación. En el final de cada capítulo se aducen problemas de significado práctico y se examinan sus soluciones.
Este libro de texto puede ser útil a los estudiantes y posgraduados y al personal de la industria en el ámbito de la técnica y tecnologías ultrasónicas.

A. Kulakov, A. Rumiántsev

INTRODUCCIÓN A LA FÍSICA DE PROCESOS NO LINEALES

El libro expone los fundamentos de la teoría de las ecuaciones no lineales en derivadas parciales que describen los procesos físicos macroscópicos. En multitud de ejemplos basados en el campo de la acústica, astrofísica, hídro y electrodinámica, física del plasma, se examina el aparato matemático para la descripción de los procesos ondulatorios no lineales en los diferentes sistemas físicos. El libro puede ser recomendado a ingenieros, físicos, posgraduados y estudiantes de los últimos años de las especialidades físico-técnicas de los centros de enseñanza superior.

УДК 145(075.8)=60

Учебное издание

Лев Лазаревич Гольдин
Галина Ивановна Новикова

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ФИЗИКУ

Заведующий редакцией Ф. Г. Петров
Научный редактор В. Верналь
Редактор Г. С. Никишина
Художник Ю. С. Урманчиев
Художественные редакторы Н. В. Дубова, Н. И. Лазарева
Технический редактор З. И. Резник
Корректор Г. А. Макарова

ИБ № 8384

Сдано в набор 29.09.89. Подписано к печати 20.02.90. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 1. Печать высокая. Гарнитура обыкновенная. Объем 10,75 бум. л. Усл. печ. л. 21,50. Усл. кр.-отт. 21,87. Уч.-изд. л. 24,16.

Изд. № 13/6737. Тираж 6000 экз. Зак. 01009. Цена 2 р. 30 к.

Издательство «Мир» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати. 129820, ГСП, Москва, И-110, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская типография № 7 «Искра революции» В/О «Совэкспорткнига» Государственного комитета СССР по печати. 103001, Москва, Трехпрудный пер., 9

Г $\frac{1604030000-157}{056(01)-90}$ 154—90