

XI

LA NUEVA MECÁNICA ATÓMICA

POR EL DOCTOR RAMÓN G. LOYARTE

Director del Instituto de Física; profesor de Física general, de Física matemática
y de Trabajos de investigación

RESUMÉ

La nouvelle mécanique atomique. — La mécanique atomique vient de prendre un nouveau chemin, grâce aux travaux de Heisenberg, Born, Jordan et Dirac dès l'année 1925. Les travaux postérieurement publiés de ces mêmes physiciens et autres, ont fait notoire la richesse de la veine et la richesse du minéral.

Nous tachons ici de donner aux jeunes physiciens de notre pays une information tel sur les nouvelles méthodes qui leur permet suivre de près l'évolution. Elle a été écrite suivant un critérium d'adaptation à l'ambiant; c'est pour ce motif que la précède une première partie, dans laquelle, de une manière très résumée, sont exposées les méthodes employés dans la mécanique atomique entre l'apparition de la théorie de Bohr et celle de la nouvelle mécanique.

LA NUEVA MECÁNICA ATÓMICA

ADVERTENCIA

La mecánica atómica acaba de tomar un nuevo rumbo merced a los trabajos de Heisenberg, Born, Jordan y Dirac del 1925. Las publicaciones posteriores, debidas a esos mismos físicos y a otros, han hecho notoria la riqueza de la veta y la pureza del mineral.

Intentamos aquí brindar a los jóvenes físicos de nuestro país una información tal sobre los nuevos métodos que les permita seguir de cerca la evolución. Está escrita con un criterio de adecuación al ambiente; por esa razón es que figura una primera parte en la que, muy resumidos, están contenidos los métodos empleados en la mecánica atómica entre la aparición de la teoría de Bohr y la de la nueva mecánica.

PRIMERA PARTE

Métodos de la anterior mecánica atómica

1. *La suposición de Bohr. La hipótesis adiabática de Ehrenfest.* — La suposición de Rutherford relativa a la estructura del átomo debe hacer frente, como es sabido, a diversas dificultades. Los electrones deben suponerse en movimiento al rededor del núcleo, ya que un sistema de cargas eléctricas no se encuentra jamás en equilibrio. Pero si esto es así, de acuerdo con las leyes comunes del electromagnetismo, los electrones deberían emitir ondas, hasta caer en el núcleo. Es esta la primera dificultad.

Si, además, valiesen en el dominio del átomo las leyes de la mecánica ordinaria, debido a los choques, que se elevan a muchos millones por

segundo a la temperatura ambiente, el sistema tendría, después de breve tiempo, una estructura completamente diferente. La experiencia enseña, en cambio, que las moléculas tienen calidades invariables, lo que debe atribuirse a cierta invariancia de su estructura.

Lo que precede hizo notorio que era menester proveerse de un principio de estabilidad, el cual no podía darlo la mecánica ordinaria. Bohr sentó ese principio, recurriendo a la teoría de los «*quanta*». Él admite la existencia de estados estacionarios, en los cuales puede perdurar el átomo sin emitir energía; a esos estados les corresponden, pues, energías invariables W_1, W_2, W_3, \dots , etc., respectivamente. Está claro que esos estados provienen de la existencia de órbitas estacionarias de los electrones.

Bohr supone, además, que si el átomo pasa de un estado estacionario de energía W_1 a otro de energía W_2 absorbe o emite, según que sea $W_1 \gg W_2$, la energía radiante de frecuencia ν definida por la relación

$$W_2 - W_1 = h\nu. \quad (1)$$

En los cálculos se supone, además, que la mecánica ordinaria es aplicable a los estados estacionarios de los sistemas atómicos, pero se prescinde, de acuerdo con la suposición fundamental, de la radiación.

La cuestión es ahora definir esos estados estacionarios, vale decir, cual es la magnitud a cuantificar. Está claro que las magnitudes cuantificables deben ser tales que sean unívocamente definibles e independientes de las coordenadas. Con esas condiciones difícil sería determinarlas. Quedan definidas por la llamada hipótesis adiabática de Ehrenfest. Este supone que las leyes de la mecánica son aplicables no solo a los estados estacionarios, sino también cuando el sistema atómico está sometido a una fuerza exterior que varía con infinita lentitud. La experiencia enseña, en efecto, que los saltos cuantistas se producen por la acción de ondas o de choques moleculares, vale decir, por obra de fuerzas que varían muy rápidamente y no si actúan campos magnéticos o eléctricos que varían lentamente. Este postulado de Ehrenfest limita, hasta permitir su definición, a las magnitudes cuantificables, pues solo es posible elegir entre aquellas que quedan invariadas para cambios infinitamente lentos.

Digamos aquí, todavía, lo que hará notorio las deducciones que siguen, que las magnitudes cuantificables son los

$$\int p_i dq_i,$$

si q_i son las coordenadas y p_i los impulsos generalizados, extendidos sobre una libración de las q_i .

La teoría de Bohr requiere aun, para no estar en contradicción con algunos hechos notorios, de otro principio : el llamado *principio de correspondencia* ⁽¹⁾.

2. *El principio y las ecuaciones de Hamilton.* — Sean q_1, q_2, \dots, q_k las coordenadas generalizadas, que definen la posición del sistema, cuyo número de grados de libertad sea k . Si se representan con U y T , respectivamente, la energía potencial y cinética, se tiene

$$U = f(q_1, q_2, \dots, q_k) \quad (1)$$

$$T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k Q_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (2)$$

vale decir, que la energía potencial es función exclusiva de las coordenadas, lo que es evidente, y la energía cinética función homogénea cuadrática de las \dot{q} . Las Q_{ij} son, por otra parte, funciones de las q solamente.

No es difícil probar que el

$$\int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt$$

extendido sobre la parte de la «trayectoria» comprendida entre la posición que ocupaba el sistema en el instante t_1 y la que ocupa en el instante t_2 se distingue de los que se obtienen sobre caminos «variados» entre las mismas posiciones, por la propiedad de ser un valor extremo, es decir que

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt = 0 \quad (3)$$

o, escribiendo

$$T - U = L, \quad (4)$$

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = 0. \quad (5)$$

Si se escribe

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}, \quad (6)$$

magnitudes que se denominan *impulsos generalizados*, y se introduce en la (5) la función de Hamilton

$$H = \sum p_i \dot{q}_i - L. \quad (7)$$

(1) Véase, por ejemplo, el conocido folleto de Bohr.

se obtiene, sin mayores dificultades, que

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (6)$$

ecuaciones que se denominan canónicas. El espacio cuyas coordenadas son las qp juega, como es sabido, un papel importante en la mecánica estadística. Suficiente es recordar el teorema de Liouville.

Veamos cual es la significación de $\Sigma p\dot{q}$ en un sistema puramente mecánico. Es

$$\Sigma p\dot{q} = \sum \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \dot{q} = 2T,$$

de acuerdo con el teorema de Euler relativo a funciones homogéneas.

Así resulta, para la función de Hamilton,

$$H = T + U.$$

vale decir, que esa función representa, en el caso supuesto, la energía total.

3. *Transformaciones canónicas.* — Toda transformación mediante la cual se introducen en lugar de p y q nuevas variables Q y P , tales que

$$\dot{Q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P} \quad \dot{P} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q}, \quad (1)$$

donde \mathcal{H} es cierta función de P y Q , se llama canónica. (Por comodidad se suprimirán, en lo sucesivo, los subíndices de P y Q).

El principio de Hamilton se escribe, introduciendo H ,

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} [\Sigma p\dot{q} - H] dt = 0. \quad (2)$$

Toda transformación será canónica si es

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} [\Sigma P\dot{Q} - \mathcal{H}] dt = 0. \quad (3)$$

Para que las (2) y (3) se satisfagan a la vez es necesario que los integrandos difieran en un diferencial total exacto, es decir que

$$\Sigma p\dot{q} - H = \Sigma P\dot{Q} - \mathcal{H} + \frac{dV}{dt}. \quad (4)$$

a) La (4) puede satisfacerse de este modo, por ejemplo : Sea V función de q , Q y t solamente. En tal caso es

$$\frac{dV}{dt} = \sum \frac{\partial V}{\partial q} \dot{q} + \sum \frac{\partial V}{\partial Q} \dot{Q} + \frac{\partial V}{\partial t}, \quad (5)$$

y por comparación de los coeficientes de \dot{q} y \dot{Q} , resulta :

$$p = \frac{\partial V}{\partial q} \quad P = - \frac{\partial V}{\partial Q} \quad (6)$$

$$\mathcal{H} = H + \frac{\partial V}{\partial t}; \quad (7)$$

b) También puede satisfacerse la (4) escribiendo

$$V = F(qPt) - \Sigma PQ. \quad (8)$$

La transformación será canónica si

$$\Sigma p\dot{q} - H = \Sigma P\dot{Q} - \mathcal{H} + \frac{d}{dt}[F(qPt) - \Sigma PQ], \quad (9)$$

de la que se obtiene, análogamente al caso anterior,

$$p = \frac{\partial F}{\partial q} \quad Q = \frac{\partial F}{\partial P} \quad (10)$$

$$\mathcal{H} = H + \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (11)$$

Por la segunda ecuación (10), V es función de q y P solamente.

4. *Aplicación.* — Supongamos que por una transformación canónica la función de Hamilton resulta independiente de las Q. En tal caso se tiene

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(P_1 P_2 \dots P_k) \quad (1)$$

y las ecuaciones canónicas se integran enseguida. Es

$$\dot{P}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_i} = 0 \quad \text{de donde} \quad P_i = \text{const} = \alpha_i \quad (2)$$

y

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_i} = w_i \quad \text{de donde} \quad Q_i = w_i t + \beta_i. \quad (3)$$

Las w_i son, como es notorio, función de las α_i y estas y las β_i constantes de integración.

Consideremos ahora la transformación dada por la función

$$V = \frac{c}{2} q^2 \cotg Q, \quad (4)$$

de donde

$$p = \frac{\partial V}{\partial q} = cq \cotg Q \quad (5)$$

y

$$P = -\frac{\partial V}{\partial Q} = \frac{c}{2} q^2 \frac{1}{\operatorname{sen}^2 Q} \quad (6)$$

o

$$q = \sqrt{\frac{2\bar{P}}{c}} \operatorname{sen} Q \quad (7)$$

$$p = \sqrt{2\bar{P}c} \cos Q \quad (8)$$

de donde

$$\frac{1}{2} (p^2 + c^2 q^2) = c\bar{P}. \quad (9)$$

Este resultado es aplicable al oscilador lineal. En este la energía cinética es

$$T = \frac{m}{2} \dot{q}^2 = \frac{1}{2m} p^2, \quad (10)$$

pues

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = m\dot{q},$$

y la energía potencial es

$$U = \frac{1}{2} a q^2. \quad (11)$$

de modo que la función de Hamilton es

$$H = T + U = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} a q^2 = \frac{1}{2m} (p^2 + amq^2), \quad (12)$$

que por la transformación (4) se convierte en

$$\mathcal{H} = H = \frac{\sqrt{am}}{m} = \sqrt{\frac{a}{m}} \bar{P}, \quad (13)$$

pues c se identifica con \sqrt{am} .

H, depende, pues, solamente de las P y, por consiguiente, de acuerdo con las (2) y (3)

$$P = \text{const} = \alpha \quad (14)$$

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P} = w = \sqrt{\frac{a}{m}} \quad (15)$$

$$Q = wt + \beta = \sqrt{\frac{a}{m}} t + \beta. \quad (16)$$

De acuerdo con la (7) la coordenada en el sistema original es

$$q = \sqrt{\frac{2\alpha}{am}} \sin(\omega t + \beta) = \sqrt{\frac{2\alpha}{am}} \sin\left(\sqrt{\frac{a}{m}} t + \beta\right). \quad (17)$$

α y β son, como dijimos, constantes de integración.

5. *La ecuación diferencial de Hamilton-Jacobi.* — Acabamos de considerar una transformación particular mediante la cual la función de Hamilton era una función exclusiva de las P. Tratemos ahora el problema de una manera general. Veamos cual es la ecuación diferencial que debe satisfacer la función $V = S$ para que la función de Hamilton sea solamente función de las nuevas variables P. Cuando tal ocurre, siendo

$$\dot{Q} = \frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial P} \quad \text{y} \quad \dot{P} = -\frac{\partial \mathcal{H}'}{\partial t}, \quad (1)$$

resulta

$$\dot{P}_i = 0 \quad P_i = \text{const} = \alpha_i \quad (2)$$

$$\dot{Q}_i = w_i \quad Q_i = w_i t + \beta_i. \quad (3)$$

Debe ser, además,

$$p = \frac{\partial V}{\partial q} = \frac{\partial S}{\partial q} \quad \text{y} \quad Q = \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial S}{\partial P} \quad (4)$$

y, por lo tanto, teniendo presente la condición impuesta,

$$H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots) = \mathcal{H}'\left(q_1, q_2, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \dots\right) = f(\alpha_1, \alpha_2, \dots). \quad (5)$$

Es esta la ecuación diferencial que debe satisfacer S. Integrándola se obtiene la función S que permite la transformación. Está claro que es menester darse la función de las α .

Supongamos, en especial, que

$$f(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = z_1. \quad (6)$$

En tal caso se tiene, ya que de acuerdo con la (1) y (3) es

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_i} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial z} = w_i, \\ w_1 &= 1 \\ w_2 &= w_3 = \dots = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

y, por consiguiente, de acuerdo con la (4)

$$\begin{aligned} a_1) \quad Q_1 &= \frac{\partial S}{\partial P_1} = \frac{\partial S}{\partial \alpha_1} = t + \beta_1 \\ a_2) \quad Q_2 &= \beta_2 \\ a_3) \quad Q_3 &= \beta_3 \end{aligned} \quad (8)$$

Las ecuaciones a_2 , a_3 , etc., que relacionan las z y β dan la trayectoria y la a_1 la posición sobre ella en los diversos instantes.

6. *Solución de la ecuación de Hamilton por el método de la separación de las variables.* — Si se emplean coordenadas ortogonales las p aparecen solo cuadráticamente, tanto en la mecánica clásica como en la relativista. En la ecuación de Hamilton-Jacobi :

$$\mathcal{H}\left(q_1, q_2, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \frac{\partial S}{\partial q_2}, \dots\right) = \alpha_1 \quad (1)$$

ocurrirá lo propio con las $\frac{\partial S}{\partial q}$.

Cuando es posible descomponer a la ecuación (1) en partes

$$\left(\frac{\partial S}{\partial q_r}\right)^2 = f_r(q_r, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k) \quad (2)$$

tales que si todas ellas son satisfechas, también lo es la ecuación de Hamilton-Jacobi, las variables se dicen separables.

En tal caso, puesto que es

$$dS = \sum_r \frac{\partial S}{\partial q_r} dq_r, \quad (3)$$

resulta

$$S = \Sigma \int \frac{\partial S}{\partial q_r} dq_r = \Sigma \int \sqrt{f_r(q_r, \alpha_1, \alpha_2, \dots)} dq_r. \quad (4)$$

7. *La acción.* — Se denomina acción al

$$\int p_r dq_r = I_r \quad (1)$$

extendido sobre una libración de las q_r , vale decir sobre un período.

Supongamos, de acuerdo con los números precedentes, que se tiene

$$p_r = \frac{\partial S}{\partial q_r} = \sqrt{f_r(q_r, \alpha_1, \alpha_2, \dots)}, \quad (2)$$

y que todas las funciones $f_r(q_r, \alpha_1, \alpha_2, \dots)$ poseen dos raíces reales simples $q_{\text{máx}}$ y $q_{\text{mín}}$. En la raíz figurará $(q_{\text{máx}} - q)$ y $(q - q_{\text{mín}})$ y, para valores reales de $\frac{\partial S}{\partial q_i}$, q oscilará entre esos dos valores máximo y mínimo. El integral (1) se extiende entre $q_{\text{máx}} - q_{\text{mín}} - q_{\text{máx}}$, vale decir sobre un período. Se puede decir que el integral aumenta en I_r durante una libración de las q_r y, por consiguiente, que

$$S = \Sigma \int \frac{\partial S}{\partial q_r} dq_r = \Sigma \int p_r dq_r \quad (3)$$

aumenta también en I_r durante la libración de las q_r . I_r se llama módulo de periodicidad de S . Puesto que el integral (1) es definido, las I_r son solamente funciones de las α : éstas pueden, a la inversa, considerarse funciones de las I_r solamente.

Sobre la aplicación del método de separación de variables, véase : Paul Appell, *Traité de mécanique rationnelle*, tercera edición, tomo I, página 578, número 306; Webster, *The Dynamics of Particles*, página 60, número 44; M. Planck, *Einführung in die Allgemeine Mechanik*, segunda edición, página 184; G. Birtwistle, *loc. cit.*, página 60, número 44.

Sobre la aplicación del método de separación de variables y cálculo de la acción I , véase : Sommerfeld, *loc. cit.*, *Math. Zusätze*, número 9, página 504; Birtwistle, página 62, número 46.

8. *Variables acción y ángulo.* — La función S puede considerarse función de las q y p , es decir de q y α y por lo que acabamos de decir de las q e I . Es, pues,

$$\partial S = \sum \frac{\partial S}{\partial q_r} \partial q_r + \sum \frac{\partial S}{\partial I_r} \partial I_r$$

o

$$\delta S = \sum p_r \delta q_r + \sum \frac{\partial S}{\partial I_r} \delta I_r, \quad (1)$$

expresión que define una transformación canónica. En lugar de las variables pq aparecen las variables I , variables acción, y las

$$\omega_r = \frac{\partial S}{\partial I_r} \quad (2)$$

que son las variables ángulo de la mecánica celeste.

Las ecuaciones canónicas serán

$$\dot{\omega}_r = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial I_r} \quad \text{e} \quad \dot{I}_r = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \omega_r}. \quad (3)$$

Recordando que \mathcal{H} es solo función de las α , de α_1 solamente, según se fijó después, y por consiguiente función exclusiva de la I , será

$$\dot{I}_r = 0 \quad I_r = \text{const}, \quad (4)$$

y, por lo tanto,

$$\dot{\omega}_r = \gamma \quad \omega_r = \gamma_r t + \beta_r. \quad (5)$$

9. *Periodicidad de las p en las ω .* — Si las variables son separables puede escribirse, como es notorio,

$$S = \varphi_1(q_1, \alpha_1, \alpha_2, \dots) + \varphi_2(q_2, \alpha_1, \alpha_2, \dots) + \dots + \varphi^k(q^k, \alpha_1, \alpha_2, \dots). \quad (1)$$

Puesto que es

$$\omega_r = \frac{\partial S}{\partial I_r}, \quad (2)$$

el incremento de ω_r en una libración de las q_j es

$$\Delta \omega_r = \int \frac{\partial^2 S}{\partial I_r \partial q_j} \quad (3)$$

o

$$\Delta \omega_r = \frac{\partial}{\partial I_r} \int \frac{\partial S}{\partial q_j} dq_j = \frac{\partial}{\partial I_r} \int \frac{\partial \varphi_j(q_j, \alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial q_j} dq_j. \quad (4)$$

Peró, por la transformación (1), es

$$p_j = \frac{\partial S}{\partial q_j} = \frac{\partial \varphi_j(q_j, \alpha_1, \alpha_2, \dots)}{\partial q_j} \quad (5)$$

de suerte que queda

$$\Delta\omega_r = \frac{\partial}{\partial I_j} \int p_j dq_j = \begin{cases} 0 & \text{si } r \neq j \\ 1 & \text{si } r = j \end{cases} \quad (6)$$

Es decir que ω_r aumenta en una unidad en una libración de q_r , pero no cambia con las libraciones de las q restantes. Por lo tanto en una libración de q_r ω_r aumenta en una unidad pero las ω_j restantes no varían. Como q_r retoma su valor inicial al fin de la libración, está claro que si ω_r cambia en una unidad y las ω restantes no varían, todas las q tienen al fin del cambio de ω_r el mismo valor, de suerte que se puede decir que las q , que son funciones de I y ω , son periódicas en cada una de las ω con el período unidad.

De acuerdo con el teorema de Fourier será, pues,

$$q_r = \sum_r C_r^{(r)} e^{2\pi i(m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + \dots)},$$

donde τ_1, τ_2, \dots , es cierto número de enteros y las C funciones de las I .

10. *La función $S^* = S - \sum I\omega$.* — Puesto que S aumenta en I_r en una libración de las q_r y lo propio acontece con $\sum I\omega$, S^* no varía. Como en una libración de las q_r , ω_r aumenta en una unidad y, según acabamos de ver, S^* no cambia se sigue que esta función es periódica en ω con el período unidad.

Por otra parte, puesto que

$$\delta S = \sum p_r \delta q_r + \sum \omega_r \delta I_r,$$

puede escribirse

$$\sum p_r \delta q_r - \sum I_r \delta \omega_r = \delta S - \delta \sum I_r \omega_r$$

o

$$\delta S^* = \sum p_r \delta q_r - \sum I_r \delta \omega_r,$$

la transformación canónica de que nos ocupamos puede definirse de este modo

$$p_r = \frac{\partial}{\partial q_r} S^*(q_1 \dots q_k, \omega_1 \dots \omega_k)$$

$$I_r = - \frac{\partial}{\partial \omega_r} S^*(q_1 \dots q_k, \omega_1 \dots \omega_k).$$

Es, además, como es notorio,

$$S^* = \sum_r C_r^* e^{2\pi i(m_1\tau_1 + m_2\tau_2 + \dots)},$$

es decir periódica en las ω_r con el período unidad.

11. Otra presentación de lo que precede. La invariancia adiabática de las I. Un ejemplo. — Lo que precede puede presentarse, lo que desde el punto de vista matemático es ventajoso, en la siguiente forma :

Es posible introducir, en lugar de las variables q_r y p_r , nuevas variables $\omega_r I_r$, mediante la transformación canónica

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{\partial}{\partial q_r} S(q_1 I_1, \dots, q_k I_k) \\ \omega_r &= \frac{\partial}{\partial I_r} S(q_1 I_1, \dots, q_k I_k) \end{aligned} \quad (1)$$

o mediante la

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{\partial}{\partial q_r} (S - \sum I \omega) = \frac{\partial}{\partial q_r} S^*(q_1 \dots q_k, \omega_1 \dots \omega_k) \\ I_r &= - \frac{\partial}{\partial \omega_r} S^*(q_1 \dots q_k, \omega_1 \dots \omega_k). \end{aligned} \quad (1')$$

que satisfagan las siguientes condiciones :

1ª Que la posición del sistema sea una función periódica de las ω_r con el período unidad, es decir que las q se expresan mediante series de Fourier :

$$q_r = \sum_r C_r^{(r)} e^{2\pi i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots + \omega_k \tau_k)}$$

donde $\tau_1 \tau_2 \dots \tau_k$ son números enteros ;

2ª Que la función de Hamilton se convierta en una función de la I solamente. De donde resulta, como se vió,

$$I_r = \text{const} \quad \dot{\omega}_r = \nu \quad \omega_r = \nu_r t + \beta_r ;$$

3ª Que la función

$$S^* = S - \sum \omega_r I_r$$

sea periódica en las ω_r , con el período unidad, vale decir que

$$S^* = \sum_r C_r^* e^{2\pi i(\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots + \omega_k \tau_k)}.$$

Como ha sido demostrado por Burgers, primeramente, y luego, con todo rigor, por Born y Hund, con esas condiciones las ω_r e I_r quedan, en esencia, únivocamente determinadas, *siempre que entre las τ_r y las ν_r no exista una relación de la forma*

$$\nu_1 \tau_1 + \nu_2 \tau_2 + \dots + \nu_k \tau_k = 0.$$

Cuando una relación semejante existe, el sistema se dice *degenerado*.

Burgers (1), Laue, Dirac, Born y Jordan han demostrado que las I_r son *invariantes adiabáticas*. Las I_r pueden, pues, emplearse en la definición de los estados estacionarios del átomo. Es decir, que puede escribirse, introduciendo la suposición cuantista,

$$I_1 = n_1 h, \quad I_2 = n_2 h, \quad \dots, \quad I_k = n_k h,$$

donde n_1, n_2, \dots, n_k son números enteros y h la constante de Planck.

Consideremos un ejemplo. Trátese de un cuerpo rígido, una molécula, quizás, que gira al rededor de un eje. La función de Hamilton, vale decir la energía en este caso, está expresada por

$$H = W = \frac{1}{2} \Lambda \dot{\varphi}^2, \tag{1}$$

si $\dot{\varphi}$ es la velocidad angular.

El impulso es

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}} = \Lambda \dot{\varphi}, \tag{2}$$

y, por lo tanto,

$$H = W = \frac{1}{2\Lambda} p^2. \tag{3}$$

Siendo H función de p solamente, es $p = \text{constante}$ de acuerdo con las ecuaciones canónicas.

La posición del sistema está dado por φ , de suerte que si escribimos

$$\varphi = 2\pi\omega \tag{4}$$

la posición es función periódica de ω con el período unidad, como lo exige la condición primera.

La (4) hace notorio que la función S que permite pasar de las variables φ y p a las ω e I es

$$S = \varphi \frac{1}{2\pi} \tag{5}$$

pues debe ser

$$\omega = \frac{\partial S}{\partial I} = \frac{\varphi}{2\pi} \tag{6}$$

(1) J. M. BURGERS, *Phil. Mag.*, **33**, 514, 1917; BORN, *Vorlesungen über Atommechanik*, página 64.

y, también, por otra parte,

$$p = \frac{\partial S}{\partial \varphi} = \frac{l}{2\pi}. \quad (7)$$

La función de Hamilton puede, pues, escribirse

$$H = W = \frac{l^2}{8\pi^2\Lambda} \quad (8)$$

con lo que se satisface la condición segunda.

La tercera también se cumple puesto que es

$$S^* = S - \omega l = 0, \quad (9)$$

función que puede considerarse «periódica».

Por el principio de la invariancia adiabática hay derecho a escribir

$$l = nh$$

con lo que la (8) se transforma en

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2\Lambda} n^2. \quad (10)$$

Los «niveles energéticos» correspondientes a los estados estacionarios se obtienen dando a n los valores enteros, 1, 2, 3, etc.

Los espectros de bandas de las moléculas se explican con el auxilio de la (10). Si el nivel energético de la molécula, que supondremos girando al rededor de un eje, pasa del valor que corresponde al valor $n = m$, al $n = n$ siendo $n < m$ la molécula emite una onda de frecuencia

$$\nu = \frac{W_m - W_n}{h} = \frac{h}{8\pi^2\Lambda} (m^2 - n^2). \quad (11)$$

De acuerdo con el principio de selección no pueden producirse otros saltos que aquellos en que n varíe en una unidad. Para la emisión debe ser, pues, $m = n + 1$ y, por consiguiente,

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2\Lambda} \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (12)$$

La frecuencia del movimiento rotatorio de la molécula es, en cambio, como es notorio,

$$\nu_0 = \frac{1}{4\pi^2\Lambda} = \frac{h}{4\pi^2\Lambda} n. \quad (13)$$

SEGUNDA PARTE

La nueva mecánica atómica

12. *Consideraciones generales.* — El espíritu acepta, sin mayores violencias, la suposición cuantista de la existencia de estados estacionarios, vale decir de estados de una estabilidad particular. Esa hipótesis significaría una limitación a las leyes generales de la mecánica.

Lo que desconcierta en la teoría de Bohr es que las frecuencias de las ondas emitidas no corresponden a las de aquellos movimientos privilegiados, sino que están dados por la regla

$$h\nu = W_n - W_m. \quad (1)$$

Los ojos de la crítica han estado siempre puestos en ese hecho. Aun cuando el éxito de la teoría ha sido, como es notorio, muy grande, la verdad es que fué menester agregarle, entre otros, el principio de correspondencia, lo que, en última instancia significaba reconocer que las frecuencias de los movimientos del sistema desempeñan un papel ⁽¹⁾ en el proceso. Corroboraba esto, en apariencia, el siguiente hecho que tenía perplejos a los físicos : La dispersión anormal se explicaba fácilmente con la teoría clásica, mientras que ello parecía imposible con la de los cuanta, vale decir que todo aparentaba suceder, como si la dispersión anormal se produjese sobre las frecuencias de los movimientos reales y no sobre las frecuencias dadas por la (1). No nos detendremos sobre los diversos ensayos que a esa cuestión se refiere, de los cuales merecerían una especial consideración los de Kramers y Heisenberg.

Los hechos consignados evidenciaban que la mecánica atómica estaba aun por descubrir; que la teoría de Bohr era, tan solo, una aproximación genial.

A Heisenberg se deben las ideas fundamentales de la nueva mecánica, que fluyen del siguiente postulado : *las leyes de la naturaleza deben representar relaciones entre magnitudes que en principio sean accesibles a la medida.* Heisenberg se deja guiar por estos pensamientos : lo que observamos y lo que debe dar la teoría, por lo tanto, son las frecuencias de las ondas emitidas; las posiciones de los electrones y sus frecuen-

(¹) En la teoría clásica las frecuencias de las ondas emitidas corresponden al movimiento del sistema.

cias no son asequibles a la observación; la mecánica atómica debe, pues, operar con aquellas magnitudes y no con estas.

13. *Representación de una coordenada por una matriz. Las operaciones elementales con matrices.* — Limitémosnos a la consideración de procesos a los cuales corresponde en la mecánica clásica un grado de libertad. La coordenada q se representa por

$$q(t) = \sum_r q_r e^{2\pi i v_r t}. \quad (1)$$

En la mecánica clásica se supone que todos los procesos emisión, absorción, dispersión, etc., dependen de las oscilaciones elementales contenidas en el segundo miembro de la (1). Las q_r son imaginarias y al cambiar r en $-r$ deben trocarse en la conjugada, que indicaremos con q_r^* , pues solamente en tal caso $q(t)$ puede ser real. Es decir que

$$q_{-r} = q_r^*. \quad (2)$$

Pero las magnitudes accesibles a la medida son las frecuencias de las ondas que emite el sistema, las cuales, según la suposición cuantista, están dadas por la expresión

$$v(nm) = \frac{1}{h} (W_n - W_m). \quad (3)$$

A cada una de esas ondas corresponde una amplitud y una fase, magnitudes que podemos contener en la expresión $q(nm)$ supuesta imaginaria. La onda correspondiente al salto $n \rightarrow m$ se expresará, pues, por

$$q(nm) e^{2\pi i v(nm)t}.$$

En la nueva mecánica en lugar de la (1) se tendría, como expresión formalmente análoga a la coordenada q de la mecánica clásica, a la suma

$$\mathbf{q} = \sum_n \sum_m q(nm) e^{2\pi i v(nm)t} \quad (4)$$

de todas las expresiones que representan las ondas, que son las contenidas en el siguiente esquema cuadrático :

$$\left. \begin{array}{ll} q(11) e^{2\pi i v(11)t} & q(12) e^{2\pi i v(12)t} \dots \\ q(21) e^{2\pi i v(21)t} & q(22) e^{2\pi i v(22)t} \dots \end{array} \right\} \quad (5)$$

La coordenada \mathbf{q} es, pues, el conjunto de las magnitudes contenidas en él.

Puesto que, de acuerdo con la (3), es

$$\nu(nm) = -\nu(mn) \quad (6)$$

para que \mathbf{q} sea real debe ser

$$q(mn) = q^*(nm). \quad (7)$$

Es, por otra parte,

$$q(nm) = |q(nm)| e^{i\varphi(nm)} \quad (8)$$

donde $[q(nm)]$ es la amplitud y φ la magnitud que caracteriza la fase. La (7) significa que

$$\varphi(mn) = -\varphi(nm). \quad (9)$$

La coordenada \mathbf{q} , es decir el conjunto de los valores (5), la representaremos por

$$\mathbf{q} = \{ q(nm) e^{2\pi i \nu(nm)t} \} \quad (10)$$

o

$$\mathbf{q} = \{ |q(nm)| e^{i[2\pi \nu(nm)t + \varphi(nm)]} \}. \quad (10)$$

Cabe ahora preguntar con que criterio se formularán las leyes de esta nueva mecánica. La respuesta es simple : con el designio de que sean tan semejantes como sea posible a las de la mecánica clásica, a la que se atribuye un contenido esencial. Para ello es menester definir las operaciones elementales con la coordenada \mathbf{q} , vale decir con las matrices ; en particular la multiplicación. Está claro que esta operación debe definirse de tal modo que no aparezcan nuevas frecuencias. Tal ocurre con la multiplicación de las q en la mecánica clásica. Por ejemplo, si se trata de un oscilador lineal en la expresión de su energía potencial aparece el cuadrado de la coordenada y si, como vimos, es

$$q(t) = \sum_r q_r e^{2\pi i \nu_r t} \quad (11)$$

se tiene

$$q^2(t) = (\sum_r q_r e^{2\pi i \nu_r t})^2 = \sum_r Q_r e^{2\pi i \nu_r t} \quad (12)$$

si se escribe

$$Q_r = \sum_s q_s q_{r-s}. \quad (13)$$

El cuadrado de una serie de Fourier (o el producto de dos series) da, pues, una serie de la misma frecuencia fundamental.

En la nueva mecánica se define, por analogía, el cuadrado de \mathbf{q} de manera que no aparezcan nuevas frecuencias ; lo que es, como es evidente, esencial. Heisenberg estableció las fórmulas que definían los productos de tales « coordenadas » pero fué Born quien descubrió que la llave de esas fórmulas estaba en la regla de multiplicación de matrices.

Se llama, como ya vimos, *matriz* a un conjunto de magnitudes que dependen de dos índices y que están dispuestas en filas y columnas, formando un esquema cuadrático, tal como

$$\mathbf{a} = \{ a(nm) \} = \begin{pmatrix} a(11) & a(12) & a(13) & \dots \\ a(21) & a(22) & a(23) & \dots \\ a(31) & a(32) & a(33) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (14)$$

La *igualdad* de dos matrices es una igualdad término a término. Que

$$\mathbf{a} = \{ a(nm) \} = \mathbf{b} = \{ b(nm) \}$$

significa que

$$a(nm) = b(nm). \quad (15)$$

Que una matriz \mathbf{c} es la *suma* de dos matrices \mathbf{a} y \mathbf{b} significa que sus elementos son iguales a la suma de los elementos homólogos de éstos. Es decir, que si se escribe

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$$

es

$$c(nm) = a(nm) + b(nm). \quad (16)$$

Una matriz \mathbf{c} es el *producto* de otras dos matrices \mathbf{a} y \mathbf{b} cuando sus términos están dados por las expresiones

$$c(nm) = \sum_k a(nk) b(km),$$

de suerte que

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \{ \sum_k a(nk) b(km) \}. \quad (17)$$

Veamos ahora que por multiplicación de las \mathbf{q} no aparecen nuevas frecuencias. Consideremos, para ello, las matrices

$$\mathbf{q} = \{ q(nm) e^{i2\pi\nu(nm)t} \} \quad (18)$$

y

$$\mathbf{p} = \{ p(nm) e^{i2\pi\nu(nm)t} \}. \quad (19)$$

Su producto es

$$\mathbf{qp} = \{ \sum_k q(nk) e^{i2\pi\nu(nk)t} \cdot p(km) e^{i2\pi\nu(km)t} \}, \quad (20)$$

pero, puesto que es

$$\begin{aligned} \nu(nk) + \nu(km) &= \frac{1}{h}(W_n - W_k) + \frac{1}{h}(W_k - W_m) = \\ &= \frac{1}{h}(W_n - W_m) = \nu(nm), \end{aligned} \quad (21)$$

resulta

$$\mathbf{qp} = \{ \sum_k q(nk) p(km) e^{2\pi i v(nm)t} \}, \quad (22)$$

expresión que hace notorio que no aparece ninguna frecuencia nueva.

La multiplicación de matrices no es, en general, conmutativa. La potencia r de una matriz \mathbf{a} se obtiene por multiplicaciones sucesivas; es evidente que las matrices \mathbf{a}^r y \mathbf{a}^s son conmutables, es decir que

$$\mathbf{a}^r \mathbf{a}^s = \mathbf{a}^s \mathbf{a}^r = \mathbf{a}^{r+s}. \quad (23)$$

Se denomina *matriz unidad* a una matriz en la que salvo los elementos de la diagonal, que son iguales a la unidad, todos los demás son nulos. Se la representa por

$$\{ \hat{\varepsilon}_{nm} \} = \mathbf{1},$$

siendo

$$\hat{\varepsilon}_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{si } m = n \\ 0 & \text{si } m \neq n \end{cases} \quad (24)$$

Si se multiplica una matriz $\{ \mathbf{W}(nm) \}$ por la matriz unidad se obtiene una matriz

$$\mathbf{W}(nm) = \{ \mathbf{W}(nm) \hat{\varepsilon}_{nm} \} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}_{11} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \mathbf{W}_{22} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \mathbf{W}_{33} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (25)$$

en que todos los elementos menos los de igual índice son nulos. Se le denomina *matriz diagonal*.

Comprobemos, en un caso particular, que el producto de matrices no es conmutativo. Multipliquemos la matriz diagonal $\mathbf{W}(nm)$ por la matriz $\mathbf{q}(nm)$. Se tiene

$$\mathbf{Wq} = \{ \sum_k \mathbf{W}(nk) q(km) e^{2\pi i v(nm)t} \} = \{ \mathbf{W}(nn) q(nm) e^{2\pi i v(nm)t} \} \quad (26)$$

$$\mathbf{qW} = \{ \sum_k q(nk) e^{2\pi i v(nm)t} \mathbf{W}(km) \} = \{ q(nm) e^{2\pi i v(nm)t} \mathbf{W}(mm) \} \quad (27)$$

de suerte que entre esos productos existe la diferencia

$$\mathbf{Wq} - \mathbf{qW} = (\mathbf{W}_{nn} - \mathbf{W}_{mm}) q(nm) e^{2\pi i v(nm)t} \quad (28)$$

Si todos los \mathbf{W}_{rr} fuesen iguales, lo que constituye un caso particular, ese producto sería conmutativo.

Se denomina *matriz inversa* de una matriz \mathbf{a} a otra matriz, que se representa por \mathbf{a}^{-1} , tal que

$$\mathbf{a}^{-1} \mathbf{a} = \mathbf{a} \mathbf{a}^{-1} = \mathbf{1}. \quad (29)$$

Si es

$$\mathbf{a} = \{ a(nm) \} \tag{30}$$

una matriz limitada, esto es, tal que tanto n como m son mayores que cero y menores que cierto número N , los elementos de la matriz inversa son

$$a^{-1}(nm) = \frac{A_{nm}}{|a|}, \tag{31}$$

donde A_{nm} es el determinante menor de $a(nm)$ y $|a|$ el determinante formado con las $a(nm)$. Ese resultado se aplica también a matrices infinitas si $|a|$ es limitado.

La matriz inversa de una matriz diagonal $\mathbf{W}(nm) = \{ W(nm) \}$ es también una matriz diagonal \mathbf{W}^{-1} cuyos elementos son los inversos de los de la \mathbf{W} , vale decir que

$$\mathbf{W}^{-1} = \left\{ \frac{1}{W(nm)} \right\}. \tag{32}$$

Si una matriz, por ejemplo la

$$\mathbf{q} = \{ q(nm) e^{2\pi i v(nm)} \},$$

es función del tiempo, su derivada es la matriz

$$\dot{\mathbf{q}} = \{ 2\pi i v(nm) q(nm) e^{2\pi i v(nm)} \}. \tag{33}$$

vale decir que la derivación se realiza término a término.

Si en la (28) hacemos a W_{nn} igual a la energía W_n del sistema en el estado estacionario n y a W_{mm} igual a la energía W_m del estado estacionario W_m se tiene

$$\mathbf{Wq} - \mathbf{qW} = \{ h v(nm) q(nm) e^{2\pi i v(nm)} \}. \tag{34}$$

la cual comparada con la (33) da

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{2\pi i}{h} (\mathbf{Wq} - \mathbf{qW}). \tag{35}$$

Débase ahora definir la *derivada de una función de matrices*. La definición de derivada propia a la nueva mecánica es la siguiente: Si es $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ una función de la matriz \mathbf{x} , su derivada está dada por la expresión

$$\frac{d\mathbf{f}}{d\mathbf{x}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x} + \epsilon) - \mathbf{f}(\mathbf{x})}{\epsilon} \tag{36}$$

donde ε es el producto de un número por una matriz unidad, vale decir que

$$\varepsilon (nm) = \varepsilon \delta_{nm}. \quad (37)$$

La matriz

$$\{ \varepsilon (nm) \} = \{ \varepsilon \delta_{nm} \} \quad (38)$$

es, pues, una matriz diagonal. El producto de una matriz por esa matriz diagonal en que todos los términos no nulos son iguales, o por su inversa, es conmutativo, lo que hace unívoca la definición de derivada, ya que el numerador aparece multiplicado por ε^{-1} .

De la definición resulta :

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\mathbf{x}} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\{ [x(nm) + \varepsilon \delta_{nm}] - x(nm) \}}{\varepsilon} = \mathbf{1}, \quad (39)$$

puesto que

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{[x(nm) + \varepsilon \delta_{nm}] - x(nm)}{\varepsilon} = \delta_{nm};$$

$$\frac{d\mathbf{x}^2}{d\mathbf{x}} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\{ \sum_k [x(nk) + \varepsilon \delta_{nk}] [x(km) + \varepsilon \delta_{km}] - \sum_k x(nk)x(km) \}}{\varepsilon} = 2\mathbf{x} \quad (40)$$

pues

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_k [x(nk) + \varepsilon \delta_{nk}] [x(km) + \varepsilon \delta_{km}] - \sum_k x(nk)x(km)}{\varepsilon} = 2x(nm).$$

La derivación de un producto $\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2$ de funciones de una matriz \mathbf{x} , obedece a la regla

$$\frac{d\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2}{d\mathbf{x}} = \mathbf{f}_1 \frac{d\mathbf{f}_2}{d\mathbf{x}} + \mathbf{f}_2 \frac{d\mathbf{f}_1}{d\mathbf{x}} \quad (41)$$

en virtud de que

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{f}_1 \mathbf{f}_2}{d\mathbf{x}} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} [\mathbf{f}_1(\mathbf{x} + \varepsilon) \mathbf{f}_2(\mathbf{x} + \varepsilon) - \mathbf{f}_1(\mathbf{x}) \mathbf{f}_2(\mathbf{x})] = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} [\mathbf{f}_1(\mathbf{x} + \varepsilon) \mathbf{f}_2(\mathbf{x} + \varepsilon) - \mathbf{f}_1(\mathbf{x} + \varepsilon) \mathbf{f}_1(\mathbf{x}) + \\ &+ \mathbf{f}_1(\mathbf{x} + \varepsilon) \mathbf{f}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{f}_1(\mathbf{x}) \mathbf{f}_2(\mathbf{x})] = \mathbf{f}_1 \frac{d\mathbf{f}_2}{d\mathbf{x}} + \mathbf{f}_2 \frac{d\mathbf{f}_1}{d\mathbf{x}}, \end{aligned}$$

donde debe respetarse el orden de sucesión de las \mathbf{f} , ya que los productos de matrices no son, en general, conmutativos.

14. *Las ecuaciones canónicas. La regla de conmutación de las matrices \mathbf{q} y \mathbf{p} . La matriz \mathbf{H} .* — Se dijo ya que las leyes de la nueva mecánica se establecerían de suerte que fuesen enteramente semejantes, en cuanto ello fuese posible, a las de la mecánica clásica, lo que significa «transportar la mecánica clásica a las matrices».

En la nueva mecánica debe, pues, escribirse en lugar de las ecuaciones canónicas las siguientes :

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{q}},\end{aligned}\tag{1}$$

donde \mathbf{q} , \mathbf{p} y \mathbf{H} son ciertas matrices. La significación de las \mathbf{q} es conocida; la \mathbf{p} es la matriz impulso que corresponde a \mathbf{q} y \mathbf{H} , función de las dos anteriores, es, dentro de la nueva mecánica, la función de Hamilton. Ilustremos esto con un ejemplo. Trátese del oscilador lineal. En la mecánica clásica la función de Hamilton es

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{1}{2} a q^2\tag{2}$$

siendo, por definición,

$$p = \mu \dot{q} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \dot{q}},$$

expresión ésta que fluye, como es notorio, de las ecuaciones canónicas.

En la nueva mecánica se escribiría

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + \frac{1}{2} a \mathbf{q}^2\tag{3}$$

siendo, por las ecuaciones (1),

$$\mu \dot{\mathbf{q}} = \mathbf{p} \quad \text{y} \quad \dot{\mathbf{p}} = -a \mathbf{q}.\tag{4}$$

Se ve así como queda definida, en un caso sencillo, la matriz impulso \mathbf{p} que corresponde a la matriz \mathbf{q} .

En todos los casos se procede de esa manera; se escribe la función \mathbf{H} de la mecánica clásica y se hace corresponder en la nueva mecánica la matriz \mathbf{H} que resulta de substituir a q y p por las matrices \mathbf{q} y \mathbf{p} .

En el establecimiento de las expresiones que preceden se presenta una dificultad que proviene de la no conmutabilidad de los productos de matrices. En el caso del oscilador lineal, por ejemplo, \mathbf{H} sería, por la defi-

nición de \mathbf{p} , función de \mathbf{pq} o de \mathbf{qp} , lo cual tendría sentido si se conociese una regla de conmutación del producto \mathbf{pq} . En este punto aparece la teoría de los cuanta, a la luz de la cual se supone que la regla de conmutación es

$$\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}, \quad (5)$$

donde h es la constante de Planck e $i = \sqrt{-1}$. Es esa una mera hipótesis que justifica (1) el hecho de que para números muy grandes de cuantas se obtiene la condición cuantista que dedujimos para los sistemas periódicos a partir del principio adiabático de Ehrenfest. La expresión precedente es, pues, la que aparece en lugar de la que define los estados estacionarios en la mecánica anterior. Con ella quedan unívocamente definidas las operaciones con las matrices fundamentales \mathbf{q} y \mathbf{p} y, por consiguiente, también la matriz \mathbf{H} . Es menester ahora deducir las propiedades de ésta, para lo cual es necesario deducir las fórmulas que siguen. Si $\mathbf{f}(\mathbf{pq})$ es una función de las matrices \mathbf{q} y \mathbf{p} es

$$\begin{aligned} \mathbf{fq} - \mathbf{qf} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \\ \mathbf{pf} - \mathbf{fp} &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (6)$$

relaciones que son válidas, de acuerdo con la (5), para $\mathbf{f} = \mathbf{q}$ y $\mathbf{f} = \mathbf{p}$. Es, por lo tanto, suficiente demostrar que si son válidas para $\mathbf{f} = \mathbf{F}_1$ y $\mathbf{f} = \mathbf{F}_2$ lo son también para $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2$ y para $\mathbf{F}_1\mathbf{F}_2$, lo que se logra fácilmente (2). Si valen, pues, para $\mathbf{p} + \mathbf{q}$ y para \mathbf{pq} son válidas para toda función \mathbf{f} de \mathbf{p} y \mathbf{q} que resulta de sumas o multiplicaciones de esas matrices, como acontece con \mathbf{H} .

Puesto que es

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{2\pi i}{h} (\mathbf{Wq} - \mathbf{qW}),$$

resulta de las (6) y (1) que

$$(\mathbf{W} - \mathbf{H})\mathbf{q} - \mathbf{q}(\mathbf{W} - \mathbf{H}) = 0 \quad (7)$$

$$(\mathbf{W} - \mathbf{H})\mathbf{p} - \mathbf{p}(\mathbf{W} - \mathbf{H}) = 0, \quad (8)$$

lo que hace notorio que la matriz $\mathbf{W} - \mathbf{H}$ es conmutable con las matrices

(1) Véase BORS, *Probleme der Atomdynamik*, página 66.

(2) Véase BORS, *Probleme der Atomdynamik*, página 70.

\mathbf{q} y \mathbf{p} , y, por consiguiente, con toda función de estas. Será, pues, conmutable con \mathbf{H} , vale decir que

$$\mathbf{WH} - \mathbf{HW} = 0. \quad (9)$$

Es

$$\mathbf{WH} = \{ \sum_k \mathbf{W}(nk) \mathbf{H}(km) \}$$

y

$$\mathbf{HW} = \{ \sum_k \mathbf{H}(nk) \mathbf{W}(km) \}, \quad (10)$$

y, puesto que la igualdad (9) lo es elemento a elemento y de que \mathbf{W} es una matriz diagonal

$$\mathbf{W}_n \mathbf{H}(nm) = \mathbf{W}_m \mathbf{H}(nm),$$

y dado que $\mathbf{W}_n \neq \mathbf{W}_m$ se sigue que

$$\mathbf{H}_{nm} = 0 \quad \text{si} \quad n \neq m. \quad (11)$$

Teniendo presente esta expresión se deduce de la (7) que

$$\mathbf{W}_n - \mathbf{W}_m = \mathbf{H}(nn) - \mathbf{H}(mm) \quad (12)$$

o

$$\mathbf{W}_n - \mathbf{W}_m = h\nu(nm) = \mathbf{H}_n - \mathbf{H}_m. \quad (13)$$

La matriz \mathbf{H} es, pues, una matriz diagonal.

De la (9) resulta, además, por la (35) que

$$\dot{\mathbf{H}} = 0$$

que es la expresión del principio de conservación en la nueva mecánica.

15. *El vibrador armónico.* Ya dijimos que para el oscilador armónico debíase escribir

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + \frac{1}{2} a \mathbf{q}^2. \quad (1)$$

De las ecuaciones canónicas se deduce, eliminando \mathbf{p} y escribiendo

$$\frac{d}{dt} = 4\pi\nu_0^2 \quad (2)$$

$$\ddot{\mathbf{q}} + 4\pi\nu_0^2 \mathbf{q} = 0 \quad (3)$$

o

$$[\nu^2(nm) - \nu_0^2] q(nm) = 0, \quad (4)$$

de modo que $q(nm)$ puede ser diferente de cero solamente cuando

$$\nu^2(nm) = \nu_0^2, \quad (5)$$

es decir, si

$$\nu(nm) = \frac{1}{h}(W_n - W_m) = \pm \nu_0, \quad (6)$$

lo que significa que los elementos vecinos de la matriz diagonal \mathbf{W} (o de la \mathbf{H}) solo pueden diferir en una constante ν_0 , de suerte que debe ser

$$m = n \pm 1. \quad (7)$$

De la regla de conmutación (5) resulta, eliminando a \mathbf{p} ,

$$\sum^k [\nu(nk) - \nu(km)] q(nk) q(km) = \begin{cases} -\frac{h}{4\pi^2\mu} & \text{si } n = m \\ 0 & \text{si } n \neq m \end{cases} \quad (8)$$

Para $m = n$ teniendo presente que $k = n \pm 1$, de acuerdo con lo que precede y que

$$\nu(mn) = -\nu(nm)$$

y

$$q(mn) = q^*(nm),$$

resulta

$$|q(n, n+1)|^2 - |q(n, n-1)|^2 = \frac{h}{8\pi^2\mu\nu_0}, \quad (9)$$

de la que se infiere que

$$|q(n+1, n)|^2 = (n+1) \frac{h}{8\pi^2\mu\nu_0}. \quad (10)$$

Para la amplitud compleja se tiene

$$q(n+1, n) e^{2\pi i \nu_0 t} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu\nu_0}} (n+1) e^{i(2\pi\nu_0 t + \varphi_n)} \quad (11)$$

donde φ_n es una constante arbitraria de fase.

Para valores grandes de n esta expresión se convierte en la fórmula de la mecánica anterior :

$$q(t) = \sqrt{\frac{J}{8\pi^2\mu\nu_0}} e^{i(2\pi\nu_0 t + \varphi)} \quad (12)$$

donde es

$$J = nh.$$

Si se calculan los elementos de la matriz \mathbf{H} se obtiene :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(nm) &= 0 \\ \mathbf{H}(nn) &= \mathbf{H}_n = 4\pi^2\nu_0^2 [|q(n+1, n)|^2 - |q(n, n-1)|^2] \quad (13) \\ &= h\nu_0 (n + 1/2) \end{aligned}$$

teniendo presente la (9). Esta expresión enseña, de acuerdo con la (13) del número anterior, que la energía mínima del oscilador es $1/2 h\nu_0$ (1). Esta energía correspondería al cero absoluto.

16. *Transformaciones canónicas. Método de resolución de los problemas.* — Las deducciones del número 14 pueden invertirse. La ley de conservación de la energía es cierta. Como tal se acepta también, de acuerdo con la suposición cuantista, la regla de las frecuencias. Eso sentado, si es \mathbf{H} una función analítica dada de dos variables cualesquiera \mathbf{P} y \mathbf{Q} , valen las ecuaciones canónicas

$$\dot{\mathbf{Q}} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{P}} \quad , \quad \dot{\mathbf{P}} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \mathbf{Q}}, \quad (1)$$

siempre que sea

$$\mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}. \quad (2)$$

Está claro que las ecuaciones canónicas seguirán valiendo si en lugar de \mathbf{P} y \mathbf{Q} se introducen nuevas variables \mathbf{p} y \mathbf{q} tales que satisfagan la (2). La transformación que conduce de las primeras variables a las segundas se llama *canónica*. Este carácter lo da, por lo que acabamos de decir, la condición

$$\mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}. \quad (3)$$

La (3) es satisfecha por la transformación general

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \mathbf{SpS}^{-1} \\ \mathbf{Q} &= \mathbf{SqS}^{-1}, \end{aligned} \quad (4)$$

donde \mathbf{S} es una matriz cualesquiera y \mathbf{S}^{-1} su inversa. En efecto se tiene :

$$\begin{aligned} \mathbf{PQ} &= \mathbf{SpS}^{-1}\mathbf{SqS}^{-1} = \mathbf{SpqS}^{-1}; \\ \mathbf{QP} &= \mathbf{SqS}^{-1}\mathbf{SpS}^{-1} = \mathbf{SqpS}^{-1} \end{aligned}$$

(1) Véase la observación que hace a esto Brillouin en el número 6 de su memoria.

$$y \quad \mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = \mathbf{S} (\mathbf{pq} - \mathbf{qp}) \mathbf{S}^{-1}. \quad (5)$$

Si es:

$$\mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}$$

la (5) se convierte en

$$\mathbf{PQ} - \mathbf{QP} = (\mathbf{pq} - \mathbf{qp}) \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1},$$

puesto que $\mathbf{1}$ es una matriz diagonal cuyos términos no nulos son iguales y lo mismo acontece con $\mathbf{pq} - \mathbf{qp}$ en virtud de la igualdad supuesta y el producto de una matriz por otra matriz diagonal de esa especie es conmutable.

Esa transformación tiene la propiedad de que vale para cualquier función. Es decir que (1)

$$\mathbf{f}(\mathbf{PQ}) = \mathbf{S} \mathbf{f}(\mathbf{pq}) \mathbf{S}^{-1}. \quad (6)$$

Las transformaciones canónicas tienen una importancia capital en la resolución de los problemas de la mecánica atómica, como lo hace notorio lo que sigue. Si se tiene un sistema de vibradores armónicos, la solución es conocida. Si se indican con $q_0 p_0$ los pares de variables es

$$p_0 q_0 - q_0 p_0 = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}$$

y la función de Hamilton $H_0(pq)$ es una matriz diagonal. Si actúa sobre ellos un campo eléctrico o uno magnético el sistema sufre una perturbación que se hace ostensible en los efectos Stark o Zeemann, respectivamente. Las variables serán, entonces, no p_0 y q_0 sino otras p y q . La solución del problema se logra buscando una función \mathbf{S} tal que siendo

$$\mathbf{p} = \mathbf{S} p_0 \mathbf{S}^{-1}$$

y

$$\mathbf{q} = \mathbf{S} q_0 \mathbf{S}^{-1}$$

sea

$$p_0 q_0 - q_0 p_0 = \mathbf{pq} - \mathbf{qp} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}$$

o, lo que es lo mismo, que la función de Hamilton correspondiente

$$\mathbf{H}(\mathbf{pq}) = \mathbf{S} H(p_0 q_0) \mathbf{S}^{-1}$$

sea una matriz diagonal.

(1) La prueba es muy sencilla. Véase, por ejemplo, BAILLON, *loc. cit.*, página 140.

No fué nuestro propósito agotar el tema sino, exclusivamente, proveer la información estrictamente suficiente para que los jóvenes físicos pudiesen seguir su estudio al arbitrio de la propia curiosidad o capricho. Satisfecho ese designio, nos detenemos en el camino, miramos un instante su curso y le vemos perderse en el horizonte.

Al lector que se resuelva ahondar en estos asuntos, le aconsejamos que antes de lanzarse al estudio de los trabajos originales que se mencionan en la bibliografía, estudie, en la memoria informativa de Brillouin, por ejemplo, los sistemas perturbados y la deducción de las fórmulas de dispersión de Kramers.

BIBLIOGRAFÍA

PRIMERA PARTE

- MAX BORN, *Vorlesungen über Atommechanik*, Berlin, 1925.
 MAX BORN, *Probleme der Atomdynamik*, Berlin, 1926.
 A. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien. Mathematische Zusätze*.
 GEORGE BIRTWISTLE, *The quantum theory of the atom*, Cambridge, 1926.

SEGUNDA PARTE

- MAX BORN, *Probleme der Atomdynamik*, loc. cit.
 LEON BRILLOUIN, *La Nouvelle Mécanique Atomique dans « Le Journal de Physique et Le Radium »*, tomo VII, página 135, año 1926.
 W. HEISENBERG, *Ueber Quantentheoretische Umdeutung kinematischer Beziehungen*; *Z. f. Physik*, **33**, 879, 1925; *Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik* *Z. f. Phys.*, **38**, 411, 1926.
 M. BORN UND P. JORDAN, *Zur Quantenmechanik*. *Z. f. Physik*, **34**, 858, 1925.
 KORNEI LANZOS, *Ueber eine feldmässige Darstellung der neuen Quantenmechanik*: *Z. f. Physik*, **35**, 812, 1925; *Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik*, **36**, 401, 1926; *Ueber die komplexe Beschaffenheit der quantenmechanischen Matrizen*, *Z. für Physik*, **37**, 405, 1926.
 M. BORN UND N. WIENER, *Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge*. *Z. für Physik*, **36**, 174, 1926.
 M. BORN, W. HEISENBERG UND P. JORDAN, *Zur Quantenmechanik: id., id., II*. *Z. für Physik*, **35**, 557, 1926.
 W. PAULI JR., *Ueber das Wasserstoffspektrum von Standpunkt der neuen Quantenmechanik*. *Z. für Physik*, **36**, 336, 1926.
 F. LONDON, *Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik*, *Z. für Physik*, **36**, 775, 1926; *Ueber die Jacobischen Transformationen der Quantenmechanik*. *Z. für Physik*, **37**, 915, 1926.

W. HEISENBERG UND P. JORDAN, *Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der normalen Zeemaneffekte*. *Z. für Physik*, **37**, 263, 1926.

P. JORDAN, *Ueber kanonische Transformationen in der Quantenmechanik*. *Z. für Physik*, **37**, 383, 1926; *id., id., II*, *Z. f. Phys.*, **38**, 513, 1926.

WENTZEL GREGOR, *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik*. *Z. für Physik*, **38**, 518, 1926.

P. A. M. DIRAC, *Fundamental Equations of Quantum Mechanics*. *Proc. Royal Soc. (A)*, **109**, página 642, 1926.

P. A. M. DIRAC, *Heisenberg's Quantum Mechanics and the Hydrogen Atom*. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **110**, página 561, 1926.

P. A. M. DIRAC, *Adiabatic Hypothesis for Magnetic Fields*-*Cambridge Phil. Soc.*, **23**, página 69, 1926.

P. A. M. DIRAC, *Elimination of the Nodes in Quantum Mechanics*. *Proc. Roy. Soc. (A)*, **111**, página 281, 1926.

RAMÓN G. LOYARTE.

(Entregado a la secretaría de la Facultad el 15 de noviembre de 1926; impreso en febrero de 1927.)