

EL PROBLEMA DE LA EMISION Y ABSORCION ATOMICAS EN LA MECANICA CUANTICA ANTIGUA

NURIA LUPON

Escuela Universitaria de Optica de Terrassa

RESUMEN

Analizamos los artículos fundamentales publicados durante los años 1924-25 que estudian los problemas relacionados con los fenómenos de absorción, emisión y dispersión de radiación por átomos. En ellos, se tratan estos problemas en función de los coeficientes A y B de Einstein y utilizando el principio de correspondencia. Mostramos que los problemas antes citados constituyeron un factor de crisis de la mecánica cuántica antigua. Sostenemos que la presentación histórica de la mecánica cuántica nueva debe incluir la solución de estos problemas aunque ella no se obtenga hasta 1927.

ABSTRACT

We analyse the fundamental papers appeared in 1924 and 1925, on problems connected with absorption, emission and dispersion phenomena. In them, these problems are treated in terms of Einstein's coefficients A and B and using the correspondence principle. We show that they constituted a crisis factor of the old quantum theory. We claim that, in the historical presentation of the new quantum mechanics, the solution of these problems should be included, although it was not reached until 1927.

Palabras clave: Mecánica cuántica (antigua y nueva); Radiación; Emisión, absorción y dispersión atómicas; Coeficientes de Einstein.

1. Contexto histórico

En el año 1913 Bohr estableció su teoría atómica¹: el átomo sólo puede encontrarse en ciertos estados, que son estacionarios y tienen la energía bien determinada. La transición entre dos estados $m \rightarrow n$ con energías $E_m > E_n$ viene acompañada por una emisión de radiación cuya frecuencia ν cumple la relación $h\nu = E_m - E_n$, donde h es la constante de Planck. Análogamente, el proceso inverso de transición $n \rightarrow m$ puede darse iluminando el átomo con luz de esa misma frecuencia. "Sin embargo", como nota enfáticamente Bohr, "los conceptos de esta teoría no nos permiten describir los detalles del mecanismo que hay detrás de los conceptos de transición entre los distintos estados estacionarios"².

Entre los años 1916 y 1917 Einstein publicó una serie de tres artículos³ sobre la teoría cuántica de la radiación. Ya en el primero de ellos, el autor deduce la ley de Planck para la radiación del cuerpo negro, suponiendo que la emisión y absorción de radiación obedecen leyes de probabilidad similares a las postuladas en la teoría de la radiactividad. Considerando un gas de "moléculas"⁴ y que m y n son dos estados posibles de una de estas moléculas con $E_m > E_n$, establece que: a) la probabilidad de que en el intervalo de tiempo dt ocurra una transición $m \rightarrow n$ sin existencia de excitación externa (emisión espontánea) es $dW = A_m^n \cdot dt$; b) la probabilidad de que se dé esta misma transición cuando existe excitación externa (emisión inducida) es $dW = B_m^n \cdot \rho \cdot dt$, donde ρ es la densidad de energía de la radiación externa; y c) la probabilidad de que en el tiempo dt ocurra la transición $n \rightarrow m$ debido a la excitación externa (absorción inducida) es $dW = B_n^m \cdot \rho \cdot dt$. Las A_m^n , B_m^n y B_n^m son coeficientes de probabilidad desconocidos. A partir de simples consideraciones de equilibrio termodinámico, Einstein establece la siguiente relación entre sus coeficientes

$$B_m^n = B_n^m,$$

$$A_m^n / B_m^n = \alpha \nu^3. \quad (1)$$

En ninguno de los tres artículos mencionados se llega más lejos en lo referente a la evaluación de A_m^n y B_m^n . En palabras de Einstein⁵: "para calcular el valor numérico de la constante α se tendría que tener una teoría exacta de los procesos electrodinámicos y mecánicos" que entonces no se

tenía. Sólo partiendo de que en el límite de temperaturas altas la ley de Raileigh-Jeans es válida para la radiación del cuerpo negro podía calcularse la constante α :

$$\alpha = 8\pi h / c^3.$$

En el año 1918 Bohr, en su importante artículo *Sobre la teoría cuántica de las líneas espectrales*⁶, hizo "un intento de desarrollar algunas directrices para una teoría"⁷ de los procesos electrodinámicos y mecánicos en el caso particular de transiciones entre distintos estados estacionarios atómicos. En él formula explícitamente y generaliza lo que se llamará el *principio de correspondencia*⁸ y asimila en su modelo los coeficientes de Einstein.

Veamos en que consiste ese principio de correspondencia (PC en lo que sigue), que constituyó una herramienta capital en la teoría cuántica antigua, esto es, hasta la aparición de la mecánica de matrices en 1925.

Desde 1913, Bohr *había demostrado* que, en el límite de números cuánticos altos, la frecuencia cuántica de una línea del espectro, que verifica $\nu = (E_m - E_n)/h$, tiende a coincidir con la frecuencia mecánica correspondiente al movimiento del sistema en el estado estacionario inicial. Como es sabido, en la teoría clásica de la radiación una carga cuyo movimiento tiene una determinada frecuencia emite radiación de esta misma frecuencia (y sus armónicos). Por tanto, en el límite de números cuánticos altos, la frecuencia cuántica de la radiación emitida coincide con la que se espera en teoría clásica⁹. Esta última frase constituye el primer enunciado del PC.

En 1918 Bohr generaliza ese PC *exigiendo* que la intensidad *cuántica* de la radiación emitida sea igual a la clásica en el límite de números cuánticos altos. Y añade que se siente inclinado a considerar que coincide para todo número cuántico¹⁰. Como se ha subrayado, en el caso de intensidades, la relación entre las teorías clásica y cuántica es exigida, no demostrada.

A partir de esta exigencia, Bohr establece una relación entre la ecuación clásica del movimiento del sistema y las probabilidades cuánticas de transición que dan las intensidades de las líneas espectrales. En este paso es donde introduce los coeficientes de Einstein. De todo ello hablaremos con más detalle en la sección 3 del presente artículo.

Llegamos así a los años 1924-25, el periodo inmediatamente anterior a la aparición de la mecánica de matrices. Las herramientas utilizadas por los autores teórico-cuánticos de esta época fueron el PC, la teoría de los osciladores virtuales inspirada por Slater¹¹ y la teoría clásica de

perturbaciones, explotada cuánticamente por Bohr¹². Una cuestión a solucionar era la del "mecanismo" de las transiciones¹³, pues estaba claro que conociéndolo podrían calcular mediante el PC las probabilidades de transición y las intensidades de las líneas espectrales. Como ambas cosas están relacionadas podemos sospechar que el cálculo de los coeficientes A y B de Einstein (probabilidades de transición) era uno de los problemas centrales de los autores de esta época.

Intentando solucionar este problema¹⁴, concibió Heisenberg su *reinterpretación cinemática* que se convirtió enseguida en lo que hoy llamamos mecánica de matrices. Eliminó la ambigüedad clásico-cuántica del PC e introdujo simplemente las magnitudes observables y las relaciones de conmutación entre variables canónicas conjugadas¹⁵. Así se introdujo una nueva mecánica cuántica que fue solventando las paradojas de la antigua.

Pero ni Heisenberg ni los que trabajaron en mecánica de matrices inmediatamente después de su aparición¹⁶ consiguieron calcular los coeficientes de Einstein o, lo que es equivalente, las intensidades de las líneas espectrales.

A lo largo de 1926 Schrödinger publicó cuatro comunicaciones con el título de *Cuantificación como problema de autovalor*¹⁷ en las que introdujo la mecánica cuántica ondulatoria inspirado en las ideas de De Broglie. Después de las dos primeras comunicaciones, el propio Schrödinger demostró la equivalencia entre su mecánica y la de matrices¹⁸. Pero en la cuarta comunicación introdujo la ecuación de evolución temporal de un sistema cuántico, herramienta nueva y fundamental para el problema de las probabilidades de transición. Con ella Dirac¹⁹ y Slater²⁰ pudieron calcular el coeficiente B en términos propiamente cuánticos, sin recurrir a la teoría clásica mediante el PC.

Poco más tarde, de nuevo Dirac²¹, calculó también el coeficiente A , introduciendo los primeros conceptos de cuantificación de campos, con lo que se obtuvo una primera solución para los problemas de la radiación.

2. Sumario

El análisis histórico que sigue pretende probar que los problemas relacionados con las transiciones entre estados atómicos se consideraban sumamente importantes en los años 1924-25 y, en especial, que los

coeficientes de Einstein se manejan constantemente en relación a estos problemas.

Se analizarán algunos artículos de la época sobre emisión, absorción y dispersión²² de radiación por átomos: el artículo de Bohr, Kramers y Slater²³ (BKS en lo sucesivo) en la sección 3, los artículos de Kramers y el de Kramers y Heisenberg sobre la teoría de la dispersión²⁴ en la 4, el artículo de Van Vleck sobre la absorción²⁵ en la 5 y, para terminar, en la sección 6, comentaremos las notas tomadas por Dirac en un seminario que Fowler dio en la primavera de 1925²⁶.

Al analizar el BKS veremos que el intento por explicar el mecanismo de las transiciones con osciladores virtuales sin abandonar la teoría clásica de la radiación²⁷, llevó a sus autores incluso a prescindir de la conservación de la energía en los procesos individuales.

Luego Kramers, intentando expresar mediante fórmulas las ideas expuestas en el BKS, dio con una ley de la dispersión que concuerda con los resultados experimentales, la conocida fórmula de Kramers-Heisenberg.

Aunque se obtuvo con el PC y los métodos de la mecánica cuántica antigua, esta fórmula fue reencontrada por Schrödinger en la tercera de su serie de comunicaciones²⁸ y por Dirac en el artículo siguiente al ya comentado²⁹. Se trata pues de la fórmula correcta para la dispersión.

Van Vleck calcula los coeficientes A y B con el PC y comprueba que el cociente entre ellos coincide con el valor dado por el propio Einstein en 1916 (fórmula 1). Viene a suplir así con el PC la teoría exacta reclamada por Einstein³⁰ el año 1917.

El seminario dado por Fowler con asistencia de Dirac, entre otros, tiene por título *Recent Developments*. En él se tratan todos los artículos comentados en nuestro trabajo, hecho que confirma la importancia de los temas tratados en ellos. Además las notas adquieren un interés especial si tenemos en cuenta que fue precisamente Dirac quien dio la primera solución satisfactoria a los problemas de radiación cuántica.

3. Bohr, Kramers, Slater y el *mecanismo* de transición

En el BKS no puede encontrarse el desarrollo formal de una teoría; casi no hay fórmulas. Se trata más bien de una exposición de principios o de un programa de trabajo que todos los teóricos de los años 1924-25 tuvieron presente en mayor o menor grado.

No vamos a ocuparnos en detalle de la historia de la gestación del artículo ni de la paternidad de las ideas que aparecen en él. Sobre ello existe abundante literatura³¹. Nos limitaremos a exponer y comentar las ideas del BKS relacionadas con el propósito de este artículo.

En la primera de las cuatro secciones en las que se divide el artículo Bohr³² hace un resumen histórico de la teoría de la radiación desarrollada hasta entonces³³:

"En el estado presente de la ciencia parece necesario conformarnos con consideraciones de probabilidad en lo referente a la realización de los procesos de transición. Tales consideraciones han sido introducidas por Einstein..."

A continuación expone brevemente la teoría de la radiación de Einstein, de la que hemos hablado en nuestra introducción. Con esto quedan adoptados los coeficientes de Einstein para el resto del artículo.

El resumen continúa con el principio de correspondencia³⁴:

"En el caso de las líneas espectrales de emisión y absorción, la conexión entre las dos teorías (clásica y cuántica) ha llevado al establecimiento del 'principio de correspondencia', que postula una conexión, para cada una de las posibles transiciones entre estados estacionarios, con una de las oscilaciones armónicas en que podemos suponer descompuesto el momento eléctrico..."

En el periodo de tiempo que nos ocupa se sabía que un electrón moviéndose en un campo central o con simetría esférica, como los que se tenían en los modelos atómicos habituales, tenía un movimiento múltiplemente periódico³⁵. Esto quiere decir un movimiento con varias

frecuencias diferentes: una por su movimiento de oscilación radial, una segunda frecuencia de rotación y una tercera de precesión en el campo magnético³⁶. Tal como encontramos en el artículo de Bohr del año 1918³⁷, para los sistemas múltiplemente periódicos los desplazamientos de las partículas en una dirección dada pueden expresarse en función del tiempo como

$$\zeta = \sum_{\tau_1}^{\tau_s} C_{\tau_1 \dots \tau_s} \cos 2\pi \left\{ \left(\tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s \right) t + c_{\tau_1 \dots \tau_s} \right\} ,$$

$$\tau_1 \dots \tau_s \in Z$$

donde las $\omega_1 \dots \omega_s$ son las frecuencias de oscilación correspondientes a los distintos grados de libertad del sistema (en el ejemplo anterior del electrón en un átomo eran tres). Si ζ son los desplazamientos, el momento eléctrico es $(e \cdot \zeta)$ y la conexión a la que se refiere Bohr en el párrafo transcrito del BKS es la que había establecido en 1918, esto es, en el límite de números cuánticos altos:

$$(A) \quad (E_m - E_n) / h = \tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s \quad (2)$$

donde el primer término corresponde a la frecuencia cuántica y el segundo a la clásica. Vemos pues cómo a cada sumando $(\tau_1 \dots \tau_s)$ de la serie le asocia una transición entre estados estacionarios $m \rightarrow n$.

(B) Ya que en teoría clásica la intensidad de la radiación está relacionada con los $C_{\tau_1 \dots \tau_s}$, la probabilidad de transición espontánea entre dos estados estacionarios (A_m^n) debe poder determinarse a partir del valor de para los $C_{\tau_1 \dots \tau_s}$ que cumplan (2).

Veamos como se introduce el concepto de *oscilador virtual*, que será sumamente importante para el desarrollo del BKS³⁸:

"El principio de correspondencia nos ha llevado a comparar la reacción de un átomo sobre un campo de radiación con la reacción sobre un tal campo que, de acuerdo con la mecánica clásica, podría esperarse de un conjunto de osciladores armónicos 'virtuales' con frecuencias iguales a las determinadas por $(h \nu = E_m - E_n)$ para las transiciones posibles entre estados estacionarios".

El interpretar cada uno de los términos de la serie de Fourier del momento dipolar eléctrico como producido por un oscilador *virtual* estaba inspirado por las ideas de Slater que conocemos por sus cartas y que habían sido publicadas poco tiempo antes en una breve nota a *Nature*³⁹. Este concepto lo explica algo más al presentar las *novedades* del artículo⁴⁰:

"Asumiremos que un átomo dado en un cierto estado estacionario se comunicará continuamente con otros átomos a través de un mecanismo espacio-temporal, que es virtualmente equivalente al campo de radiación que, en la teoría clásica, originarían un conjunto de osciladores armónicos virtuales correspondientes a las posibles transiciones a otros estados estacionarios. Además, asumiremos que la realización de un proceso de transición... está conectada con este mecanismo por leyes de probabilidad análogas a las que se tienen para las transiciones inducidas de la teoría de Einstein. Por un lado, las transiciones que en esta teoría se designan como espontáneas serán consideradas, según nuestro punto de vista, como inducidas por el campo de radiación del... propio átomo. Por otro lado, las transiciones inducidas de la teoría de Einstein se realizarán como consecuencia de la radiación... debida a otros átomos."

Nos proponen pues que, para entender el *mecanismo* de las transiciones, sustituyamos el átomo por un conjunto de osciladores cuyas frecuencias serían las correspondientes a los saltos entre los distintos niveles de energía del átomo. Estos osciladores van a emitir radiación continua⁴¹ y a través de ella cada átomo se *comunica* con sus vecinos.

Además, el átomo es sólo *virtualmente* equivalente a este conjunto de osciladores y los osciladores son también *virtuales*. Con ello los autores quieren indicar con insistencia que su explicación para el mecanismo de transición no corresponde a la realidad física y que lo proponen como un formalismo que reproduce los resultados fenomenológicos.

La importancia que da Bohr a las palabras que hemos subrayado queda patente en una carta que escribió a Pauli el 16 de febrero de 1924⁴²:

"Usted sabe lo torpe que soy en lo referente a detalles y por tanto le rogaría que en lo posible fuera comprensivo con las palabras 'kommunizieren' (comunicar) y 'virtuell' (virtual), pues tras largas reflexiones, aquí nos hemos puesto de acuerdo en esas columnas básicas de la representación."

Otra *novedad* del BKS es el abandono de la conservación de la energía y el momento en los procesos individuales de transición⁴³:

"En lo referente a las transiciones, que son la principal característica de la teoría cuántica, abandonaremos... una aplicación directa del principio de la conservación de la energía y el momento..."

El hecho de que, según todas las observaciones, el principio fuese válido a nivel macroscópico se debía, según los autores, a que la energía y el momento se conservaban estadísticamente.

Para aclarar cuál es la conexión entre la negación del principio de conservación de la energía y el modelo propuesto, nos remitimos a la introducción del artículo que Slater publicó inmediatamente después del BKS en la que el autor resume las ideas expuestas en este último ⁴⁴:

"... el estado estacionario es el tiempo durante el cual el átomo está radiando o absorbiendo; la transición de un estado estacionario a otro no está acompañada de radiación, sino que, en lo que al campo se refiere, marca simplemente el final de la emisión o la absorción característica de un estado y el comienzo de la característica de otro. La radiación emitida o absorbida durante un estado estacionario... incluye todas las frecuencias conectadas con todas las transiciones que el átomo podría hacer (desde el estado estacionario en el que se encuentra)... Aunque el átomo esté irradiando y absorbiendo en los estados estacionarios, su propia energía no varía, sino que sólo cambia discontinuamente en las transiciones. ... es obvio que el mecanismo sólo es posible descartando la conservación [de la energía y el momento en los procesos individuales]."

Y a continuación explica qué quiere decir que la conservación sea estadística. Para un intervalo de tiempo dado, la energía ganada o perdida por el átomo debido a la emisión o absorción de radiación se compensa con los saltos entre niveles que hayan ocurrido en este intervalo de tiempo.

El abandono de la conservación de la energía que se propone en el BKS fue muy criticado por algunos de los científicos de la época. Así lo muestra, por ejemplo, una carta de Pauli a Bohr⁴⁵ en la que, entre otras cosas, encontramos detalladas las cinco críticas que Einstein hizo del artículo. Cuatro de ellas atacaban este abandono. En realidad Einstein, en la conferencia Solvay de 1911, había expresado claramente que "se puede elegir entre la estructura cuántica de la radiación (que el BKS no quiere admitir) y la negación absoluta de la conservación de la energía"⁴⁶.

4. La fórmula de dispersión de Kramers-Heisenberg

Antes de que Slater estuviera en Copenhagen, periodo en el que se elaboró el BKS, Bohr y su asistente Kramers ya habían tratado el problema de la emisión y absorción de radiación por átomos mediante el PC. Tomando como base este principio y los resultados de Ladenburg⁴⁷, Kramers encontró una fórmula para la dispersión⁴⁸ que expuso, sin deducirla en detalle, en una nota a *Nature*⁴⁹ fechada en marzo de 1924.

Lo que hizo Ladenburg fue demostrar que la teoría clásica de la dispersión puede traducirse a la teoría cuántica, apoyando su argumento con datos experimentales suficientemente buenos. Según la teoría clásica, el momento dipolar \mathbf{P} causado por un campo eléctrico oscilante de frecuencia ν es proporcional al campo $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$. El valor de la constante α (polarizabilidad) viene dado por la fórmula

$$\alpha = \sum_i \frac{e^2}{4\pi^2 m} \cdot \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu} \quad (3)$$

que se deduce suponiendo que el átomo contiene un cierto número de osciladores cuyas frecuencias son las de absorción ν_i . Las cantidades f_i son el número de electrones de dispersión que oscilan con frecuencia ν_i y determinan, según la teoría clásica, la intensidad de las líneas de absorción. En teoría cuántica esta intensidad está relacionada con los coeficientes de Einstein. Ladenburg dedujo teóricamente una simple relación entre las A_m^n y las f_i ⁵⁰ que contrastó con medidas experimentales de las A y las f .

En su nota a *Nature* Kramers elaboró la fórmula (3) introduciendo las siguientes modificaciones: a) escribió las f_i en función de A_m^n como había propuesto Ladenburg; b) añadió un segundo término, correspondiente a la emisión, basándose en el PC:

$$\alpha = P/E = \sum_i A_i^a \frac{3C^3}{32\pi^4 (\nu_i^a)^2} \frac{1}{(\nu_i^a)^2 - \nu^2} - \sum_j A_j^e \frac{3C^3}{32\pi^4 (\nu_j^e)^2} \frac{1}{(\nu_j^e)^2 - \nu^2} \quad (4)$$

donde los superíndices a y e indican absorción y emisión respectivamente y las A_i (A_j) son las A_m^n de Einstein que cumplan $E_m - E_n = h \nu_i$ (ν_j).

Kramers tiene una segunda nota publicada en *Nature*⁵¹ que, como el mismo autor indica, no es más que un *sketch* del artículo que poco más tarde publicó con Heisenberg⁵². Pasemos pues directamente al artículo.

Kramers y Heisenberg comienzan declarando que van a intentar concretar mediante cálculos y fórmulas algunas de las ideas abstractas expuestas en el BKS. Con este propósito calculan el coeficiente A de emisión espontánea como sigue: sea

$$\text{Re} \left[\sum_q A_q C^{2\pi i \nu_q t} \right] \quad (5)$$

el momento dipolar de un átomo que, en ausencia de radiación, actúa como un dipolo clásico (conjunto de osciladores virtuales). En teoría clásica, la energía irradiada continuamente por el oscilador q en la unidad de tiempo vale:

$$\begin{aligned} \frac{2}{3C^3} \frac{e^2 \ddot{x}_q^2}{3C^3} &= \frac{2}{3C^3} \frac{e^2}{3C^3} \left(\omega_q^2 x_q \right)^2 = \\ &= \frac{2e^2}{3C^3} \left(4\pi^2 \nu_q^2 \right)^2 \left(\frac{A_q \cos 2\pi i \nu_q t}{e} \right) \left(\overline{\frac{A_q \cos 2\pi i \nu_q t}{e}} \right) \quad (6) \end{aligned}$$

donde la barra indica complejo-conjugación. Por otro lado, en la teoría cuántica, la energía emitida a saltos por unidad de tiempo es:

$$a_q h \nu_q, \quad (7)$$

donde $a_q = A_m^n$ si $\nu_q = (E_m - E_n) / h$. Igualando el promedio temporal de la expresión (6) con la expresión (7), de acuerdo con el BKS, Kramers y Heisenberg encuentran la expresión de A (a_q) buscada:

$$a_q h \nu_q = \frac{(2\pi\nu_q)^4}{3C^3} A_q \overline{A_q} \quad (8)$$

En el resto del artículo elaboran una teoría cuántica para la radiación coherente e incoherente dispersada por un átomo. Las herramientas que utilizan son: a) la teoría de perturbaciones clásica aplicada al caso de órbitas múltiplemente periódicas; b) una elegante generalización del PC⁵³; c) sustituyen las $C_{r_1 \dots r_s}$ del desarrollo de Fourier de las órbitas múltiplemente periódicas por su valor en función de las A_q de los osciladores virtuales; y d) la expresión para las A de Einstein previamente calculada. Los dos primeros puntos fueron introducidos por Bohr en su artículo *Sobre Mecánica Cuántica* publicado poco antes del que nos ocupa⁵⁴ y que Heisenberg debía conocer bien. Los dos últimos corresponden al BKS. Con todo ello Kramers y Heisenberg deducen, en el caso de luz dispersada coherente, una fórmula que coincide con la (4).

5. Los cálculos de Van Vleck

En octubre de 1924 apareció en *Physical Review* un artículo de Van Vleck titulado *La absorción de radiación por órbitas múltiplemente periódicas, y su relación con el principio de correspondencia y la ley de Raileigh-Jeans*⁵⁵. Se trata del primer artículo en el que aparece un cálculo del coeficiente B con el PC y órbitas múltiplemente periódicas. Esto es lo que se subraya en el título, aunque la absorción no sea el único tema tratado.

Veamos el interés que demuestra Van Vleck por calcular el coeficiente B , después de calcular A de manera análoga a como lo hicieron Kramers y Heisenberg⁵⁶:

"El principio de correspondencia se extiende entonces para que incluya la absorción además de la emisión espontánea considerada normalmente... Si s indica la órbita inicial, existen niveles r y t [$E_r > E_s > E_t$] tales que el cociente $(E_r - E_s) / (E_s - E_t)$ ⁵⁷ o v_{rs} / v_{st} tiende a la unidad para números cuánticos grandes. Definiremos la absorción diferencial como el exceso de absorción positiva debida a la transición $s \rightarrow r$, sobre la absorción negativa (emisión inducida) para la correspondiente transición $s \rightarrow t$."

Como esto escribe la energía absorbida en el intervalo de tiempo Δt como:

$$\Delta F = [h v_{rs} \rho(v_{rs}) B_s^r - h v_{rs} \rho(v_{rs}) B_s^t] \quad (9)$$

luego sustituye las B por $A/\alpha v^3$ de acuerdo con Einstein (fórmula 1); igual a las frecuencias $v_{TS} \approx v_{ST}$, pues considera números cuánticos grandes; con el valor de A ya calculado, y aplicando el PC generalizado por Born en el sentido inverso al habitual, obtiene una expresión clásica para la energía absorbida por el átomo en el tiempo Δt . Más adelante calcula esta misma energía utilizando la teoría puramente clásica y obtiene el mismo resultado. Con ello demuestra la validez del concepto de absorción diferencial que ha introducido. El proceso seguido por Van Vleck es equivalente a hacer lo que se indicaba en nuestro sumario: calcular A y B con el PC y comprobar que su cociente coincide con la fórmula (1).

A título de información diremos que Van Vleck no fue el único en calcular la absorción con el PC. Slater, en el artículo que escribió en solitario inmediatamente después del BKS⁵⁸, también hizo un cálculo en este sentido.

La última sección de la parte 1 del artículo de Van Vleck se dedica a la deducción de la fórmula de Kramers-Heisenberg. Sin embargo el cálculo se hace con métodos similares a los utilizados para la absorción, sin recurrir a los osciladores virtuales. Lo apuntamos para mostrar una vez más la importancia que se daba a la dispersión.

6. Las notas de Dirac

Vamos a transcribir solamente algunos fragmentos de estas notas en los que se traten los artículos que hemos comentado.

La presentación del seminario es ya muy significativa:

Nuevos Desarrollos

- | | | |
|---|------|--|
| (1) Radiación | BKS | Phil. Mag. 47 p.785 |
| | K&H | Zeits. f. Phys. Vol 31 p. 681 |
| | Bohr | Naturwissenschaften 12, 1115 ⁵⁹ |
| (2) Aplicaciones Refinadas del Principio de Correspondencia | | |

.....

Aunque no lo vemos citado aquí, Fowler también habló del artículo de Van Vleck y del de Slater en relación con la absorción; los cita sobre la marcha

Interacción de un Atomo con Radiación en una Línea de Absorción. Van Vleck Phys. Rev. 24, 330 & Slater 25, 395.

Al exponer las ideas del BKS, Fowler tuvo que hablar de los osciladores virtuales y de la violación de la conservación de la energía.

Teoría de Bohr, Kramers, Slater

... A cada término posible de la expansión de Fourier le corresponde un único oscilador armónico virtual cuya frecuencia viene dada por $(E_1 - E_2)/h$ y cuya amplitud depende de los coeficientes de probabilidad de Einstein.

El átomo emite continuamente ondas esféricas correspondientes a estos osciladores (una onda esférica correspondiente a cada posible salto). Cuando ocurre un salto el tren de ondas se para de repente.

La energía se conserva en el caso de colisiones entre electrones lentos y átomos, pero aquí el caso es diferente...

El siguiente en la lista es el artículo de Kramers y Heisenberg que se encuentra muy detallado en las notas. Veamos reproducido el cálculo de los coeficientes de emisión espontánea, a_q , y la fórmula final para la dispersión de radiación coherente a la que se llega después de "algunas páginas" de cálculos:

Luz dispersada por un... dipolo [(con momento dipolar $P(t) = RPe^{2\pi i\nu t}$]

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{C^3} (\ddot{x})^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{C^3} (2\pi\nu)^4 (R P e^{2\pi i\nu t})^2$$

$$M(t) = \sum_q A_q e^{2\pi i\nu_q t}, \quad \nu_q = \text{frecuencia del salto } q\text{-ésimo}$$

$$a_q h \nu = (2\pi \nu_q)^4 / 3C^3 \cdot (A_q \cdot \bar{A}_q)$$

da relación entre A_q + los coeficientes de Einstein a_q

.....

$$M_{qt}(t) = E \cos 2\pi \nu t \left[\sum_a \frac{f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \frac{f_e}{\nu_e^2 - \nu^2} \right] - \frac{e^2}{4\pi^2 m}$$

donde el subíndice *qt* se refiere a quantum theory.

Ya se ha tratado en el seminario la emisión espontánea y la dispersión. Falta hablar de la absorción, para lo que se recurre al artículo de Van Vleck

"Es la absorción diferencial la que corresponde a la absorción clásica. La absorción en este caso está determinada por la energía transformada (no la energía total extraída)."

y las notas continúan con la deducción de la fórmula (9).

Vemos pues, que Dirac conocía en la primavera de 1925, antes de la aparición de la mecánica de matrices, esos esfuerzos por calcular probabilidades de emisión, absorción y dispersión. No chocará, pues, su esfuerzo de 1927 por calcularlas sin el PC, implementando las nuevas formulaciones cuánticas.

7. Conclusión

En general, al hacer la historia de la mecánica cuántica, se considera que los problemas y paradojas de la mecánica cuántica antigua quedaron solucionados con la aparición de la mecánica cuántica de matrices y la ondulatoria, conocidas como la nueva mecánica cuántica. En el presente trabajo hemos visto como el cálculo de los coeficientes *A* y *B* fue un factor de crisis en la corta etapa que empieza con la aparición del BKS en enero de 1924 y termina con el nacimiento de la mecánica cuántica de matrices en junio de 1925⁶⁰. Sin embargo, el problema del cálculo de los coeficientes de Einstein no quedó resuelto hasta que Dirac publicó su importante artículo *Sobre la teoría cuántica de la emisión y la absorción de radiación*⁶¹ en febrero de 1927. En este sentido, podemos considerar que la crisis de la mecánica cuántica antigua no se superó hasta esta fecha, aunque el citado artículo no se considere en general como perteneciente a la mecánica cuántica por ser el que inicia la teoría cuántica de campos.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a M.G. Doncel y a A. Cuervo su propuesta del estudio desarrollado en este artículo y la lectura crítica del manuscrito. También a K.V. Meyen por esto último y por haber facilitado bibliografía muy útil.

Agradece también al Dr. Spencer Weart de la *Niels Bohr Library del American Institut of Physics* de New York y al Dr. Erik Rudinger del *Niels Bohr Institutet* de Copenhagen por habernos facilitado el material del *Archive for the History of Quantum Physics* utilizado en este artículo.

NOTAS

- 1 Bohr 1913
- 2 Palabras de Bohr que aparecen en Bohr+ Kramers + Slater-1924, p. 162 (ver nota 25), donde hace un repaso histórico de la teoría de la radiación.
- 3 Einstein-1916a,b y 1917.
- 4 Para Einstein *molécula* equivale aquí a *algo con niveles de energía*: átomo, molécula, resonador de Planck. Así lo aclara Pais en su libro Pais-1984, p. 407.
- 5 Einstein-1917, pp. 68-69 (ver nota 25)
- 6 Bohr-1918.
- 7 Ibid., p. 95 (ver nota 25).
- 8 Bohr no le da este nombre hasta 1920 en el artículo Bohr-1920.
- 9 En el caso del oscilador armónico no es necesario pasar al límite de números cuánticos altos.
- 10 De hecho Kramers, en su tesis doctoral (Kramers-1919), obtuvo las intensidades de algunas líneas espectrales correspondientes a números cuánticos bajos con ese PC generalizado, obteniendo un acuerdo suficiente con los resultados experimentales.
- 11 Slater-1924.
- 12 Born-1924.
- 13 Léase procesos electrodinámicos y mecánicos que rigen las transiciones.
- 14 No era el único problema que Heisenberg tenía "in mente". La mecánica cuántica antigua presentaba otros problemas, por ejemplo el de los niveles de energía del átomo de helio, que hacían sospechar la necesidad de una nueva mecánica.
- 15 Heisenberg-1925. Debemos aclarar que con el PC obtuvieron resultados de acuerdo con los experimentales que fueron reencontrados luego con la mecánica cuántica nueva.
- 16 Born + Jordan-1925, Born + Heisenberg + Jordan-1926, Pauli-1926.
- 17 Schrodinger-1926a, b, d, e.
- 18 Schrodinger-1926c.
- 19 Dirac-1926.
- 20 Slater-1927.
- 21 Dirac-1927a.
- 22 La dispersión se entendía como absorción y reemisión.
- 23 Bohr + Kramers + Slater-1924.
- 24 Kramers-1924a, b. Kramers + Heisenberg-1925.

25 Vleck-1924. Este artículo, los tres anteriores, Bohr-1918 y Einstein-1917 los hemos estudiado en la versión que aparece en el libro de Van der Waerden, Warden-1967 y a él nos referiremos al citar las páginas.

26 Las notas de Dirac se citan en Dirac-1925.

27 Es muy conocido el hecho de que Bohr no aceptaba los fotones en esta época y con él Kramers que era su asistente. Antes de ir a Copenhagen Slater sí los aceptaba, pero transigió en este punto al escribir el artículo.

28 Schrödinger-1926d.

29 Dirac-1927b.

30 Einstein-1917, pp. 68-69.

31 Ver Jammer-1966, Bohr-Papers 5, Waerden-1967 y Slater-1975 como bibliografía general; Konno-1983 y Hendry-1981 como bibliografía más especializada.

32 La redacción final del artículo se debe a Bohr.

33 Bohr + Kramers + Slater-1924, p. 162.

34 Ibid., p. 163.

35 En 1916 Schwarzschild introdujo en la teoría cuántica el método de la mecánica analítica y su artículo junto con los de Epstein clarifican mucho los problemas mecánico-cuánticos referentes a sistemas periódicos y múltiplemente periódicos. Véanse Schwarzschild-1916, Epstein-1916 a, b, c.

36 En este párrafo hemos utilizado las palabras de Slater (Slater-1975, p. 15) para describir el movimiento múltiplemente periódico.

37 Bohr-1918.

38 Bohr + Kramers + Slater-1924, p. 163.

39 Slater 1924. En relación a las ideas de Slater ver Bohr-Papers 5, pp. (8)-(20) y la introducción de Waerden-1967, pp. 11-14.

40 Bohr + Kramers + Slater-1924, pp. 164-165.

41 En el BKS no se admiten los fotones.

42 Pauli-Briefe, (55).

43 Bohr + Kramers + Slater-1924, p. 165.

44 Slater-1925, pp. 398-399.

45 Pauli-Briefe, (66)

46 Einstein-1912, p 429.

47 Landenburg-1921, Landenburg + Reiche-1923.

48 Slater nos lo cuenta en su libro Slater-1975, p. 15.

49 Kramers-1924a.

50 Nótese que el subíndice i se refiere a una línea de absorción y por tanto a dos niveles de energía, m y n que cumplan $(E_m - E_n) / h = \nu_i$.

51 Kramers-1924b.

52 Kramers + Heisenberg-1925.

53 Consiste en lo siguiente:

En el caso de órbitas múltiplemente periódicas

$$\nu^{cl} = \tau_1 \omega_1 + \dots + \tau_s \omega_s$$

$$\nu^{cu} = (E_m^{cu} - E_n^{cu}) / h$$

Si J_1, \dots, J_s son las variables canónicas conjugadas de las $\omega_1, \dots, \omega_s$,

$$v^{cl} = \tau_1 \frac{\partial E^{cl}}{\partial I_1} + \dots + \frac{\partial E^{cl}}{\partial J_s} \equiv \frac{\partial E^{cl}}{\partial J}$$

Según el PC, en el límite de números cuánticos altos $v^{cl} = v^{cu}$ o sea,

$$\frac{\Delta E^m}{h} = \frac{\partial E^{cl}}{\partial J}$$

Entonces, por analogía con la energía, para cualquier función ϕ :

$$\frac{\Delta \phi^{cu}}{h} = \frac{\partial \phi^{cl}}{\partial J}$$

- 54 Born-1924.
- 55 Vleck-1924.
- 56 Ibid., p.203.
- 57 Van Vleck escribe W en lugar de E .
- 58 Slater-1925.
- 59 Bohr-1924.
- 60 Heisenberg-1925a.
- 61 Dirac-1927a.

REFERENCIAS

BOHR, NIELS (1913) On the constitution of atoms and molecules (Part I), *Phil. Mag.* 26 1-25. Part II: Systems containing only a single nucleus, *Ibid.*, 476-502. Part III: Systems containing several nuclei, *Ibid.*, 857-875.

BOHR, NIELS (1918) On the quantum theory of line-spectra (Introduction and Part I), *Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr., nat.-math. Afd., 8. Reakke IV. 1 (1918-1922)*, 1-36.

BOHR, NIELS (1920) Über die Serienspektren der Elemente, *Zs. f. Phys.* Z 423-469.

BOHR, NIELS (1920) Zur Polarisation des Fluoreszenzlichtes, *Naturwiss.* 12 (1924), 1115-1117.

BOHR, NIELS, *collected Works*, Vols. 1-7, general editors: L. Rosenfeld y E. Rudinger, North-Holland Publishing Company (1972-1985)

BOHR, N., KRAMERS, H.A. y SLATER, J.C. (1924) The quantum theory of radiation, *Phyl. Mag.* 47 , 785-802.

BORN, MAX (1924) Über Quantenmechanik, *Zs. f. Phys.* 26 , 379-395.

BORN, M. y JORDAN, P. (1925) Zur Quantenmechanik, *Zs. f. Phys.* 34, 858-888.

BORN, M. y HEISENBERG, W. y JORDAN, P. Zur Quantenmechanik II, *Zs. f. Phys.* 35 , 557-615.

DIRAC, PAUL ADRIAN MAURICE (1925) *Recent Developments*, notes taken by Dirac of a course given by Fowler in 1925, 33 pp, Archive for History of Quantum Physics, microfilm 36, sección 8.

DIRAC, PAUL ADRIAN MAURICE (1926) On the theory of quantum mechanics, *Proc. Roy. Soc. (London)* A112 , 661-677.

DIRAC, PAUL ADRIAN MAURICE (1927a) The quantum theory of emission and absorption of radiation, *Proc. Roy. Soc. (London)* A114, 243-265.

DIRAC, PAUL ADRIAN MAURICE (1927b) The quantum theory of dispersion, *Proc. Roy. Soc. (London)* A114 , 710-728.

EINSTEIN, ALBERT (1912) *Etat actuel du problème des chaleurs spécifiques*. Ed: P. Langevin et M. de Broglie, Gauthier-Villars Paris, 407-435.

EINSTEIN, ALBERT (1916a) Strahlungs-Emission und Absorption nach der Quantentheorie, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* 18 , 318.

EINSTEIN, ALBERT (1916b) Zur Quantentheorie der Strahlung, *Mitt. Phys. Ges. Zurich*, 16 , 47-62.

EINSTEIN, ALBERT (1917) Zur Quantentheorie der Strahlung, *Physik. Z.* 18 , 121-128.

EPSTEIN, PAUL SOPHUS (1916a) Zur Theorie des Starkeffekts, *Phys. Zeits.* 17 , 148-150.

EPSTEIN, PAUL SOPHUS (1916b) Zur theorie des Starkeffekts, *Ann. d. Phys.* 50 , 489-550.

EPSTEIN, PAUL SOPHUS (1916c) Zur Quantentheorie, *Ann. d. Phys.* 51, 168-188.

HEISENBERG, WERNER (1925) Über quantentheoretische Umdeutung Kinematischer und mechanischer Beziehungen, *Zs. f. Phys.* 33 , 879-893.

HENDRY, JOHN (1981) Bohr-Kramers-Slater: a virtual theory of virtual oscillators and its role in the history of quantum mechanics, *Centaurus* 25, 189-221.

JAMMER, MAX (1966) *The conceptual development of quantum mechanics*, Mc Graw-Hill Book Company.

KONNO, HIROYUKI (1983) Slater's evidence for the genesis of the Bohr-Kramers-Slater theory, *Historia Scientiarum* 25, 39-52.

KRAMERS, HENDRIK ANTHONY (1919) Intensities of spectral lines, *D. Kgl. Danske. Vidensk. Selsk. Skrifter. Naturvidensk. Og Mathem. Afd., 8. Raekke, III.* 3, 285-390.

KRAMERS, HENDRIK ANTHONY (1924a) The law of dispersion and Bohr's theory of spectra, *Nature* 113, 673-676.

KRAMERS, HENDRIK ANTHONY (1924b) The quantum theory of dispersion, *Nature* 114, 310-311.

KRAMERS, H. A. y HEISENBERG, W. (1925) Über die Streuung von Strahlen durch Atome, *ZS. f. Phys.* 31, 681-708.

LADENBURG, R. (1921) Die quantentheoretische Zahl der Dispersionselektronen, *Zs. f. Phys.* 4, 451-468.

LADENBURG, R. y REICHE, F. (1923) Absorption, Zerstreuung und Dispersion in der Bohrschen Atomtheorie, *Naturwiss.* 11, 584.

PAIS, ABRAHAM (1984) *El Señor es sutil... La ciencia y la vida de Albert Einstein*, Editorial Ariel.

PAULI, WOLFGANG (1926) Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik, *ZS. f. Phys.* 36, 336-363.

PAULI, WOLFGANG Wolfgang Pauli wissenschaftlicher Briefwechsel mit Bohr, Einstein, Heisenberg u.a. Band I, Heraus. Von A. Hermann, K.v. Meyenn, V.F. Weisskopf, Springer-Verlang (1979)

SCHRÖDINGER, ERWIN (1926a) Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* 79, 361.

SCHRÖDINGER, ERWIN (1926b) *Ibid.*, 489.

SCHRÖDINGER, ERWIN (1926c) Über das Verhalthis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik in der meinen, *Ann. Phys.* 79, 734.

SCHRÖDINGER, ERWIN (1926d) Quantisierung als Eigenwertproblem *Ann. Phys.* 80, 437.

SCHRÖDINGER, ERWIN (1926e) *Ibid.*, 81, 109.

SCHWARZCHILD, K. (1916) Zur Quantenhypothese, *Ber. Akad. Berlin*, 548-568.

SLATER, JOHN CLARKE (1924) Radiation and atoms, *Nature* 113, 307-308.

SLATER, JOHN CLARKE (1925) A quantum theory of optical phenomena, *Phys. Rev.* 25, 395-428.

SLATER, JOHN CLARKE (1927) Radiation and absorption on Schrödinger's theory, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 13, 7-12.

SLATER, JOHN CLARKE (1975) *Solid state and molecular theory: a scientific biography*, John Willey & Sons .

VLECK, JOHN HASBROUCK VAN (1924) The absorption of radiation by multiply periodic orbits, Part I: Some extensions of the correspondence principle, *Phys. Rev.* 24, 330-346.

WAERDEN, B.L. Van Der (1967) *Sources of quantum mechanics*, North Amsterdam Holland Publishing Company..

ANEXO

Dos páginas autógrafas de Dirac

Recent Developments.

- (1) Radiation
- | | |
|-------|-------------------------------|
| BKS | Phil Mag 47 p 785 |
| K & H | Zeits. f. Phys. Vol 31 p 681 |
| Bohr | Naturwissenschaften 12, 1115. |
- (2) Refined Applications of the Correspondence Principle.
- Burger, Gorken, Dorgelo Vols 23, 24, 29, 29 Zeits. f. Phys.
- Heisenberg. ^{Z. f. P.} Zeits. Vol 31 p 617, Hornig Z. f. P. Vol 31, p 885.
- 3) Stopping of α particles
- 4) Atomic structure
- | | |
|------------|-------------------|
| Pauli. | Z. f. P. 31, 765. |
| Heisenberg | " |

Wood Phil. Mag. 23 p 689. showed that the resonance light of H γ can be reflected by H γ vapour. This means emission of coherent radiation and must be disconnected from fluorescence. It cannot be accounted for on light-quantum theory.

Bohr. Sommer's later theory

$$\vec{r} = \sum C_n \cos(\omega t)$$

resolved motion of atom.

$$\omega t = \omega_1 t_1 + \omega_2 t_2 + \dots$$

$$\omega_r = \omega_1 t + \omega_2$$

To each possible term in the Fourier expansion corresponds a ^(virtual) simple harmonic oscillator.

whose frequency is given by $\frac{E_1 - E_2}{h}$ and whose amplitude depends on transition prob. coeff.

The atom continually emits spherical waves corresponding to these oscillators (one spherical wave corresponding to each possible orbit). When a switch occurs the wave train is abruptly stopped.

Energy is conserved in the cases of collisions between slow electrons and atoms, but the case is different here as the forces of interaction are large c.w. the internal forces of the atom.

The average life T_A is approx. the time taken to radiate an amount $h\nu$ of energy (as shown by Wien's ^{and my} exper. for instance). τ determines ^{determines} breadth of line. (Bohr's Optics)

Q.T. determines breadth of line as due to ~~unsharpness~~ of stationary states

(a) Hazeiness of stat. states.

$$h \delta\nu = \delta E_1 - \delta E_2$$

Let ω = mechanical period. ~~The time $\frac{1}{\omega}$~~ Uncertainty of energy in stat. state is determined by energy, δE radiated on classical theory in one period $\frac{1}{\omega}$.

$$\frac{\delta E_1}{\omega} = \frac{E_1 - E_2}{\tau} = \frac{h\nu}{\tau}$$

In limit of large quantum numbers, $\omega = \nu$, $\delta E = \frac{h}{\tau}$

$$\overline{\delta\nu} = \frac{1}{\tau}$$

$$\text{extreme } \delta\nu = \frac{2}{\tau}$$

$$f(t) = X \cos \nu t$$

$$-\frac{1}{2}\tau < t < \frac{1}{2}\tau$$

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cos \omega t dt$$

$$B\omega = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t dt$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)^2 dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} (A^2 + B^2) d\omega$$

Joan's Report p. 8.