

REVISTA  
DE LA  
**ACADEMIA DE CIENCIAS**  
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES  
DE  
ZARAGOZA

SERIE 2.<sup>A</sup>

TOMO II

FASCICULO 2.º



1947

# INDICE

## DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

	<u>PÁGINA</u>
Memoria reglamentaria ... ..	7
Algunos aspectos de la biología del crisomélido <i>Leptinotarsa decemlineata</i> Say ... ..	11
Métodos diversos para la determinación de funciones de onda en los sistemas atómicos ... ..	25
Producción, emisión y recepción de microondas electromagnéticas.	71
El estado de ordenación granular en la explicación de algunos fenómenos físicoquímicos ... ..	79
NECROLOGÍA: Excmo. Sr. D. Paulino Savirón y Caravantes ... ..	87
Ilmo. Sr, D, Cipriano Luis Aguilar Esteban ... ..	93
Ilmo. Sr. D, Cayetano Ubeda Sarachaga ... ..	97
Entidades científicas con que esta Academia tiene establecido intercambio ... ..	99

# MEMORIA REGLAMENTARIA

SOBRE LA VIDA DE LA ACADEMIA EN EL CURSO DE 1945-46, LEIDA POR  
EL SECRETARIO DON JOSE M.<sup>a</sup> IÑIGUEZ EN LA SESION INAUGURAL  
CELEBRADA EL DIA 24 DE NOVIEMBRE DE 1946

---

*El día primero del pasado mayo se reanudaron las sesiones públicas de esta Academia, después de una interrupción de diez años. En aquella sesión expuso nuestro presidente las causas que motivaron esta interrupción y los propósitos que nos animaban al iniciarse esta nueva etapa. El discurso de apertura, más bien podíamos decir de presentación, fué pronunciado por el Dr. D. Juan Cabrera, quien disertó sobre el tema: "Una nueva fuente de energía". Podría considerarse esta conferencia continuación del discurso que leyó este Catedrático al ingresar en nuestra Corporación, y del que pronunció en el acto de inauguración del curso de nuestra Universidad el año 1942. Comenzó su trabajo haciendo una sucinta historia de las experiencias con que se inició el estudio del núcleo atómico a partir de su descubrimiento por Rutherford en 1911; y de los ensayos de transformaciones nucleares, que condujeron a lograr por primera vez la ruptura de una de esas partículas el año 1932, fecha en la que Cockroft y Walton consiguieron la ruptura de un núcleo de litio en dos partículas alfa, mediante la captura de un protón.*

*Describió después cómo los físicos se han dedicado desde entonces, con extraordinario afán, a lograr una mayor facilidad en esta ruptura de átomos, encaminando sus investigaciones a hacer posible el aprovechamiento de la enorme cantidad de energía que en estas transformaciones puede producirse. Entre los resultados importantes alcanzados con estos trabajos, destacó el descubrimiento hecho por los esposos Joliot-Curie en 1934, de los elementos radioactivos artificiales, y la orientación que más tarde se señaló, hacia la ruptura de núcleos de gran peso atómico, como los del uranio, en sus diferentes isótopos, y el plutonio, obtenido últimamente, y que parece ser uno de los más apropiados para el fin perseguido, e hizo ver la cantidad fabulosa de energía que la ruptura de estas peque-*

ñísimas partículas origina, cuya magnitud ha hecho bien patente el horrible efecto destructor producido por las bombas atómicas.

Terminó el Sr. Cabrera expresando su deseo de que la nueva fuente de energía sea utilizada para el bien de la Humanidad y no para su exterminio.

Iniciado así solemnemente el curso de conferencias, el día 11 de mayo habló el Dr. D. Fernando Cámara sobre Geobotánica de la provincia de Zaragoza en relación con la repoblación forestal. Comenzó con una breve exposición en la que hizo notar la importancia que el estudio de los problemas forestales tiene para la región aragonesa.

A continuación, hizo un resumen de las condiciones del clima y del suelo, fundamentales para la vegetación. Presentó unas gráficas que hacen ver claramente las leyes lineales medias de variación de las temperaturas con la altitud, y la relación que con esta última tiene la pluviosidad.

Asimismo, presentó una selección de muestras de minerales y rocas recogidos en los distintos montes de la provincia, para hacer ver la constitución del suelo, ilustrando la explicación con tres esquemas; uno de conjunto, y dos cortes geológicos, de las cuencas del Huerva y del Armançes de Calatayud.

Como consecuencia de estos estudios, llegó a la conclusión de que casi toda la provincia es apta para la repoblación del *Pinus halepensis*; si bien puso en duda esta aptitud en las regiones inferiores sulfatadas. En las zonas más elevadas, hacia Castilla, consideró más apropiadas plantas menos termófilas, como la encina.

Hizo un análisis crítico del concepto de asociación ligado con fidelidad, según la escuela de Braun-Blanquet, que consideró en discordancia con sus observaciones.

Terminó recalcando la importancia del estudio previo de la vegetación actual de las diversas zonas, para lograr una acertada elección de especies.

El día 27 de mayo pronunció la tercera conferencia, última de las que se organizaron en el pasado curso, el Catedrático D. Pedro Abellanas, sobre "unas cuestiones de fundamentos de la Geometría". Comenzó exponiendo algunas ideas sobre la interpretación del desarrollo histórico de la Matemática, y señaló el carácter axiomático de su orientación moderna. En la segunda parte de su disertación, comunicó a la Academia el Dr. Abellanas dos resultados importantes obtenidos por él recientemente: el primero sobre la estructura analítica del segmento abierto del espacio topológico definido por los postulados de incidencia y ordenación de Hilbert, y el segundo sobre la demostrabilidad del tercer postulado de ordenación del espacio proyectivo de Steinitz-Rademacher.

*Dentro del mes de mayo se publicó una memoria, con que se inicia la segunda serie de las editadas por esta Academia, consistente en un trabajo monográfico titulado "Operadores lineales en los espacios métricos", del que es autor el Académico Dr. Iñiguez; y en estos días se está procediendo a la tirada del tomo de nuestra Revista correspondiente al presente año.*

*Una nueva pérdida, muy dolorosa, ha venido a sumarse a las muchas que ha tenido la Academia en los últimos años. El Académico numerario R. P. Patricio Mozota entregó su alma al Señor el día 31 del pasado mes de octubre. Modelo ejemplar de vida religiosa, trabajó con entusiasmo por la Ciencia en su larga vida dedicada a la enseñanza. Fué uno de los miembros fundadores de esta Academia, a la que siempre dedicó preferente atención. Pidamos a Dios Nuestro Señor que conceda a su alma el premio de los justos, como recompensa de sus muchas virtudes.*

*Para cubrir las vacantes de Académicos numerarios que existen actualmente en esta Corporación, principalmente en la Sección de Exactas, han sido elegidos el Excmo. Sr. D. Santiago Amado Loriga, Director de la Academia General Militar, quien a su brillante historia en la carrera de las armas, confirmada con hechos bien recientes, une su competencia y entusiasmo por la Ciencia, demostrados en su acertada actuación como Profesor de esta Facultad; y el Dr. D. Roberto Araujo García, Catedrático competentísimo e investigador entusiasta, que ha venido a ocupar en esta Universidad la Cátedra de Análisis Matemático, sucediendo a nuestro querido compañero D. José Rius y Casas (q. e. p. d.), de quien fué alumno brillante. La lista de nuestros Académicos correspondientes se ve aumentada con la figura insigne del Excmo. Sr. D. José Casares Gil, Presidente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid.*

*Esta es la labor que nuestra Academia ha realizado en el tiempo transcurrido desde que reanudamos nuestra actuación pública. Tenemos el firme propósito de trabajar con empeño en el curso que hoy empieza, para mantener y aumentar el prestigio de la Academia de Ciencias zaragozana.*

## Algunos aspectos de la biología del crisomélido *Leptinotarsa decemlineata* Say

por AGUSTIN ALFARO

El crisomélido *Leptinotarsa decemlineata* Say, vulgarmente conocido por el escarabajo de la patata, constituye en la actualidad una de las más importantes plagas de nuestra agricultura. La patata, que es la planta a la que principalmente afecta, representa para la economía agraria española la segunda de sus producciones, solamente superada en valor por la del trigo, destinándose anualmente a su cultivo unas 400.000 hectáreas, que dan una cosecha cuyo valor supera a los dos mil millones de pesetas, aun tratándose de un artículo tasado e intervenido.

Desde que en 1935 aparecieron sus primeros focos en Massanet de Cabrenys (Gerona) (1), se ha diseminado este insecto por casi toda la superficie peninsular, quedando en la actualidad solamente por invadir dos escasas porciones: una, en Galicia, y otra, en la parte más meridional de Andalucía y Extremadura (2).

Esta penetración del escarabajo ha sido posible, entre nosotros, como antes lo fué para Francia, y primeramente para Estados Unidos de América, por la amplitud casi ilimitada de sus posibilidades naturales, independientemente de la colaboración del hombre en su transporte accidental, debiéndose aquéllas, entre otras, a la destacada fecundidad de las hembras y brevedad del ciclo de desarrollo, que las hace producir decenas de millares de insectos por el simple juego de un par de generaciones anuales, y, en último extremo, a la propia facultad del adulto para desplazarse por la marcha, la flotación y especialmente el vuelo.

El alcance de esa fecundidad de las hembras y la influencia de la temperatura en el desarrollo y dispersión del insecto, serán el principal objeto de estas notas.

\* \* \*

Observaciones sobre la fecundidad fueron realizadas en pasados años con adultos recogidos en el campo zaragozano en los primeros días de mayo (3). Tales adultos invernantes podían pertenecer a generaciones del año anterior, en las que las formas imaginales no llegasen a salir de su

(1) ALFARO, A. *El escarabajo de la patata (Leptinotarsa decemlineata* Say). Boletín de Patología Vegetal y Entomología Agrícola. Vol. X, Madrid, 1941.

(2) ALFARO, A. *El escarabajo de la patata en el año 1945*. Ibid. Vol. XIII, Madrid, 1946.

(3) ALFARO, A. *Un ciclo de desarrollo en el escarabajo de la patata*. Ibid. Vol. XII, Madrid, 1943.

enterramiento, o ser insectos que ya se refugiaron en el suelo bajo esa forma adulta en el otoño precedente. En el primer caso, las puestas de las hembras corresponderán al principio de su oviposición, pues aparecieron algo tardíamente, y muchas de ellas fueron recogidas en el propio suelo, escarbando alrededor de los pies de patata. En el segundo, pudieron ya hacer puestas en la primavera y verano del año anterior.

El 8 de mayo comenzaron las observaciones aislando 15 parejas de adultos, macho y hembra, en cubetas de vidrio con un lecho de tierra y hojas frescas de patata, que se renuevan cada mañana, numeradas correlativamente del 1 al 15; otras cinco cubetas, en las mismas condiciones y numeradas del 16 al 20, reciben solamente una hembra que ha estado en compañía del macho durante veinte horas, en cuyo transcurso se han presenciado varios acoplamientos.

Las primeras puestas se recogen el 9 de mayo y las últimas el 13 de septiembre, o sea que el período de oviposición fué sensiblemente de unos cuatro meses.

Los resultados globales de la puesta diaria de las veinte hembras los representamos en el gráfico de la fig. 1, que muestra cómo varía la producción de huevos a lo largo de la estación. En el primer mes, que comienza el 8 de mayo, es cuando las puestas son más abundantes, y en los restantes van disminuyendo en forma bastante regular hasta anularse totalmente antes de mediar septiembre. Los valores numéricos de ellas para cada uno de los meses de observación, considerando las veinte hembras con que se iniciaron los ensayos, fueron los que recoge el cuadro I.

CUADRO I  
PUESTAS DE LAS HEMBRAS INVERNANTES

Meses	Número de huevos		
	en cada mes	al fin de cada mes	medio mensual por hembra
1.º	8.696	8.696	435
2.º	6.384	15.080	319
3.º	4.638	19.718	232
4.º	3.535	23.253	177

Como la relación entre cada dos puestas mensuales consecutivas es igual a 1,3, se deduce que, la reducción de la puesta mensual desde el primero al cuarto mes fué constante y sensiblemente igual a la cuarta parte del valor medio registrado para cada mes.

La fecundidad varía mucho de unas hembras a otras, como muestra el cuadro II. Ha habido alguna, como la número 15, que fué prácticamente estéril, pues solamente dió 23 huevos en los primeros días de agosto, no obstante haberla reemplazado el macho al comenzar julio, por muerte del primero. En cambio, la número 8, ofrece una puesta de 2.561 huevos

Nº DE  
HUEVOS

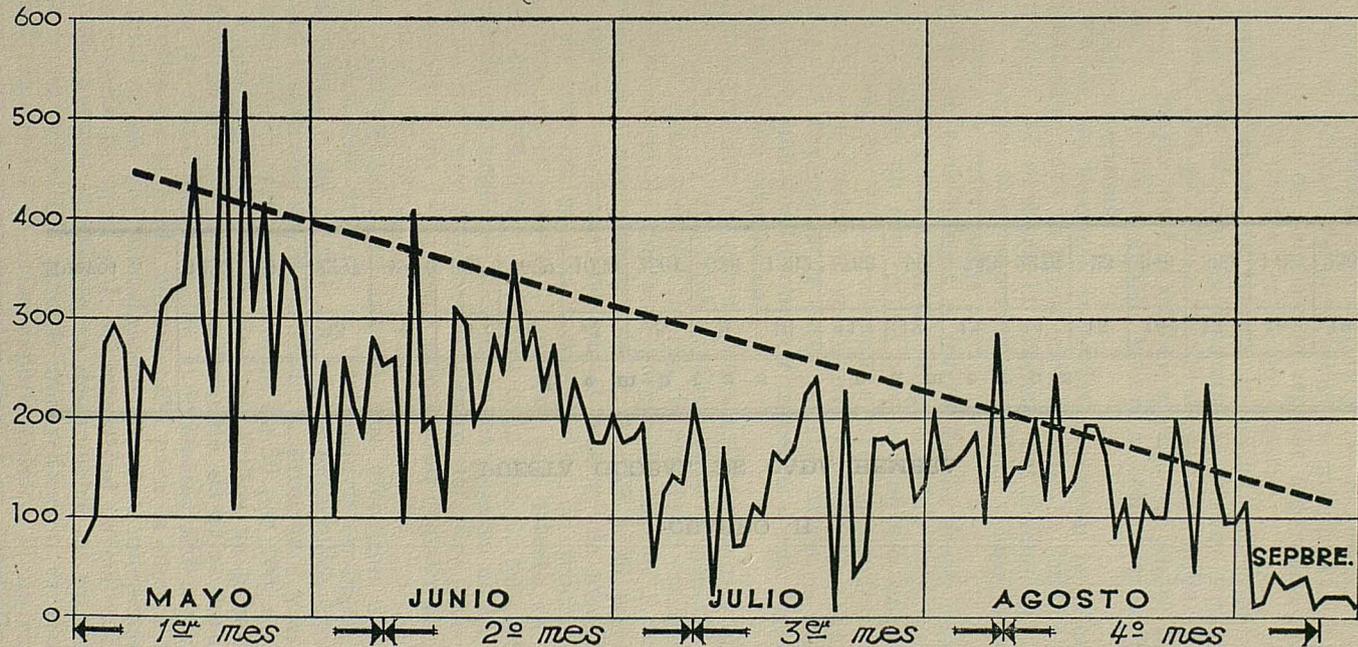
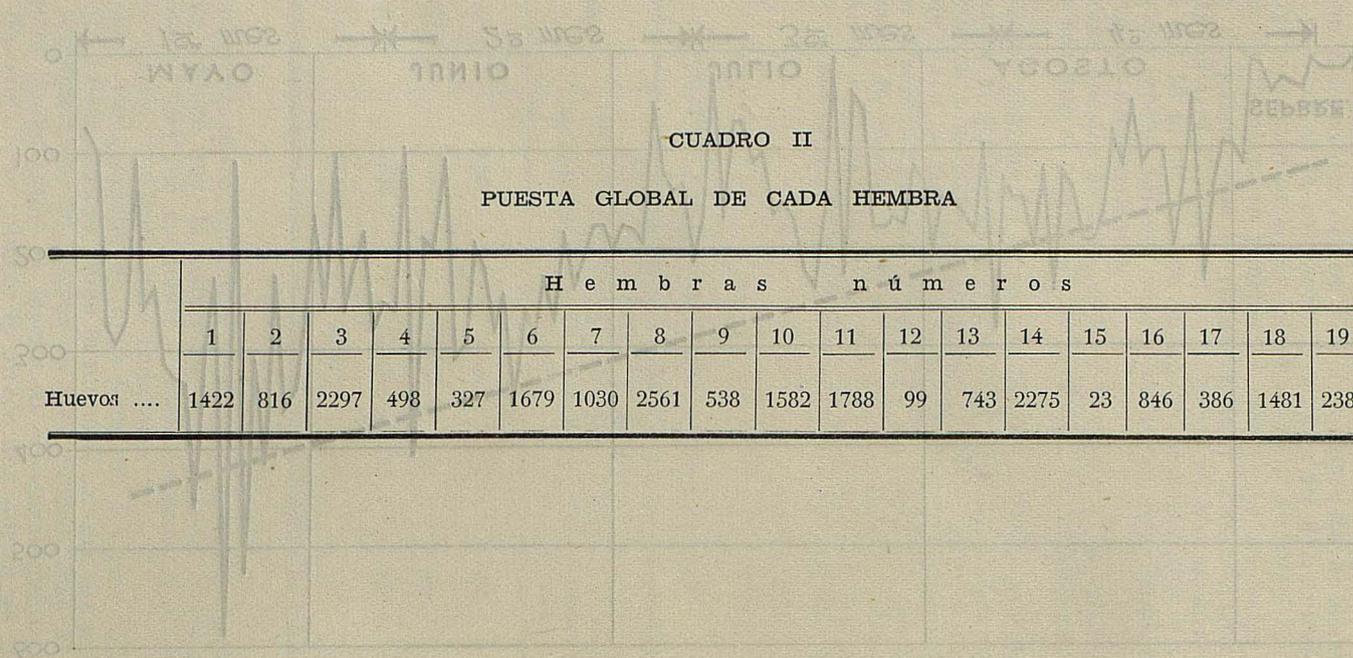


Fig. 1.— Líneas de variación diaria de la puesta de veinte hembras invernantes de *Leptinotarsa decemlineata* (continua), y de tendencia de la puesta media mensual por hembra (de trazos).



CUADRO II

PUESTA GLOBAL DE CADA HEMBRA

	H e m b r a s   n ú m e r o s																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Huevos ....	1422	816	2297	498	327	1679	1030	2561	538	1582	1788	99	743	2275	23	846	386	1481	2386	476

—record entre las que nosotros conocemos— hasta el 30 de agosto y muere pocos días después. Entre estas cifras oscilan las demás, con una puesta media por hembra, de 1.163 huevos.

En las hembras números 3, 8, 11, 14 y 19, la puesta es absolutamente regular en todo el período de observaciones, mientras que en las 10, 13 y 18, hay dos períodos de oviposición regular separados por otros de esterilidad, que en la 13 llega a ser de dos meses.

De las veinte hembras, solamente la mitad sobrevive al período de puesta; diez de ellas ofrecen un número de huevos superior al millar, y el de las cuatro más prolíficas excede de los dos millares. La 12 murió antes de terminar mayo; las 4, 9 y 20 en el curso de junio; las 2, 5 y 11 en el de julio; las 1, 15 y 16 en agosto, y la 8, al comenzar septiembre, ya finalizando las observaciones.

Las puestas de las hembras solitarias muestran la eficacia de uno o varios acoplamientos para la producción de huevos fértiles durante largo período de tiempo. No obstante la ausencia del macho, las hembras 18 y 19 los dan en número muy superior al millar, y aun la puesta de esta última es la segunda entre todas ellas.

La evolución de esos huevos a través de las fases larvaria y ninfal conduce a la primera generación de imagos. Sobre doce parejas de ellos se estableció también un control de puesta, que dió una media de 100 huevos por hembra. De éstas, solamente tres fueron fértiles, comenzando la oviposición a mediados de julio, para terminarla definitivamente un mes más tarde. El desarrollo de estas puestas inicia la segunda generación del escarabajo, que puede conducir, a veces, a una tercera, muy limitada y sin importancia económica.

Las dos primeras son las generaciones más frecuentes en nuestras zonas de clima medio, y lo que ellas suponen para la multiplicación de este crisomélido en el transcurso del tiempo, lo refleja el cuadro III, que contabiliza la descendencia de una sola pareja de adultos a través de cinco años, calculada para mortalidades del 0, 50, 80 y 90 por 100, sobre el supuesto de dos generaciones; de que el número de machos es igual al de hembras; de que las puestas mensuales de las hembras invernantes son las recogidas en el cuadro I, tomadas por defecto en centenares de huevos, o sea, 400, 300, 200 y 100 para cada uno de los sucesivos meses; de que solamente las hembras nacidas de las puestas de los dos primeros meses entran en nueva multiplicación dentro del año, y de que cada una de aquéllas, produce los 100 huevos que fueron registrados experimentalmente para las de su clase.

En crías experimentales del insecto, que afectaron a un centenar y medio aproximadamente de seres en total, ocurrieron bajas del 2 por 100 en la fase de huevo, y del 31 por 100 en los desarrollos larvario y ninfal. La mortalidad registrada en el curso de la primavera y el verano, para los adultos que habían invernado, fué de un 50 por 100, afectando indiferentemente a machos y hembras. En los adultos de primera generación se comprobó un 25 por 100, aproximadamente, de bajas durante el verano. La influencia de estas bajas en las experiencias antes reseñadas, viene ya en parte reflejada al haber considerado para la puesta media de una hembra, el total de las que intervinieron en ellas, independientemente de la temprana muerte de unas y de la esterilidad parcial o total de otras.

En el medio natural el insecto se desenvuelve en un cuadro de normalidad que hasta permitiría admitir una reducción en esos porcentajes de mortalidad registrados en crías experimentales, si no existiesen otros nuevos factores que se oponen también en él a su desarrollo y multiplica-

CUADRO III

NUMERO DE DESCENDIENTES DE UNA PAREJA DE LEPTINOTARSA DECEMLINEATA, EN EL CURSO DE CINCO AÑOS

Mortalidad	0 %	50 %	80 %	90 %
Pareja inicial .....	2	2	2	2
Primer año .....	36.000	9.250	1.600	450
Segundo año .....	648.000.000	42.781.250	1.280.000	101.250
Tercer año .....	11.664.000.000.000	197.863.281.250	1.024.000.000	22.781.250
Cuarto año .....	209.952.000.000.000.000	915.117.675.781.250	819.200.000.000	5.125.781.250
Quinto año .....	3.779.136.000.000.000.000.000	4.232.419.250.488.281.250	655.360.000.000.000	1.153.300.781.250

Número de machos igual al de hembras.

Dos generaciones anuales.

Número medio de huevos por hembra invernante = 1.000.

El 0,7 de la puesta de las hembras invernantes, es la que produce la primera generación de imagos.

Número medio de huevos por hembra de primera generación = 100.

ción. Tales son: la acción de parásitos y predadores, aunque en realidad muy escasos en número y de limitadísima eficacia los conocidos hasta ahora; las desfavorables condiciones de medio, contra las que se defiende más o menos eficazmente el insecto; una cierta penuria alimenticia cuando se agostan los patatales sobre los que vive, etc., etc.

Por elevadas que sean las bajas en esas condiciones naturales, a las que hemos procurado aproximarnos en todo lo posible, el examen del cuadro III muestra el enorme incremento del número de escarabajos en corto número de años y explica cómo la simple llegada de una hembra fecundada a una zona libre todavía de este insecto, es pronto seguida de una descendencia que crece rápidamente en proporciones asombrosas.

\* \* \*

La evolución de los huevos recogidos de las hembras invernantes en las experiencias que quedan reseñadas, transcurrió en periodos variables con la temperatura. Desde los 16°,5 en que se hicieron las primeras puestas —en los días 9 al 11 de mayo— que avivan 9 a 11 días después, con una media diaria de 18°, pasamos en junio y julio a la coincidencia sensible de ambas temperaturas de los días de puesta y avivamiento, con una separación de cuatro días entre estos dos sucesos biológicos —plazo mínimo en que evolucionan los huevos en nuestros estíos— para después volver a aumentar aquélla a medida que las temperaturas descienden al declinar el verano.

Hay una marcada correlación inversa entre la temperatura y la duración de la fase de huevo, claramente acusada en el gráfico de la fig. 2, que recoge simultáneamente las líneas de variación de la temperatura media

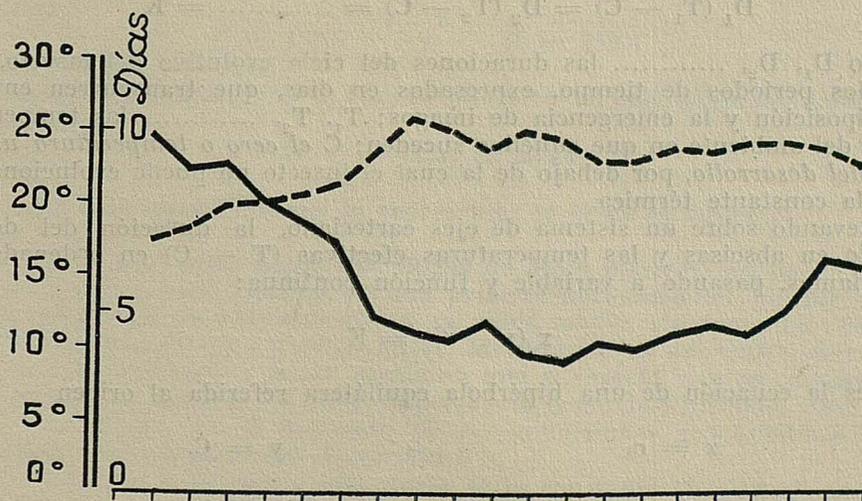


Fig. 2.— Correlación entre la temperatura (línea de trazos) y la duración de la fase de huevo (línea continua) en el crisomélido *Leptinotarsa decemlineata*.

y de la duración media de la fase del huevo, para 21 períodos, en que descomponemos los cuatro meses de recogida de datos.

En observaciones análogas sobre las puestas hechas por hembras de primera generación, su desarrollo ocurre en idénticos períodos que los registrados para las producidas por las hembras que fueron invernantes, cuando la temperatura es también la misma.

\* \* \*

Nacidas las larvas, la duración de sus distintas edades está también influenciada por la temperatura, si bien en el desarrollo de esta fase del insecto interfiera también otro nuevo factor de variabilidad, que es la alimentación. Hemos soslayado la acción de esta última en experiencias sobre dos grupos de 15 larvas cada uno, nacidos el mismo día y de la misma puesta, sustentándolos con hojas de patata de la misma planta y edad, eligiendo para uno los folíolos opuestos a los que alimentan al otro (1). De este modo, puestos cada uno a temperaturas que oscilan escasamente alrededor de los 24°,4 y 17°,7 todo a lo largo de su desarrollo, se registra para el primero una fase aérea larvaria de diez días y un período de enterramiento de doce días, en tanto que los del segundo lote son veintitrés y veinticinco días, respectivamente.

De los factores que definen un clima, es, sin duda, éste de la temperatura el que mayor influencia ejerce sobre el desarrollo de los insectos, la cual ha sido precisada por Blunck en la ley de la "constante térmica", después perfeccionada por Bodenheimer. Esta ley se enuncia así: *Entre ciertos límites, el producto de la duración del ciclo evolutivo de un insecto por la temperatura efectiva es constante y específico, cualquiera que sea el lugar que se considere.*

Es decir, que:

$$D_1 (T_1 - C) = D_2 (T_2 - C) = \dots\dots\dots = K$$

siendo  $D_1$ ,  $D_2$ , ..... las duraciones del ciclo evolutivo del insecto, o sea, los períodos de tiempo, expresados en días, que transcurren entre la oviposición y la emergencia de imagos;  $T_1$ ,  $T_2$ , ..... las temperaturas del ambiente en que aquéllas suceden;  $C$  el cero o temperatura umbral del desarrollo, por debajo de la cual el insecto no puede evolucionar, y  $K$  la constante térmica.

Llevando sobre un sistema de ejes cartesiano, la duración del desarrollo en abscisas y las temperaturas efectivas ( $T - C$ ) en ordenadas, tendríamos, pasando a variable y función continua:

$$x (y - C) = K$$

que es la ecuación de una hipérbola equilátera referida al origen

$$x = 0,$$

$$y = C,$$

(1) ALFARO, A. *El escarabajo de la patata y el clima*, Ibid. Vol. XIII

la cual permite determinar el cero del desarrollo, C, y la constante térmica, K, cuando se conoce la duración del ciclo biológico a dos temperaturas distintas, o bien, una vez conocidos aquellos dos valores, fijar, *a priori*, la posibilidad del desarrollo del insecto en un lugar de determinadas condiciones térmicas.

Para la aplicación de esta ley al crisomélido *Leptinotarsa decemlineata* contamos con los datos experimentales contenidos en el cuadro IV.

CUADRO IV  
DURACION DEL CICLO BIOLOGICO DE LEPTINOTARSA  
DECEMLINEATA A DOS TEMPERATURAS DISTINTAS

Temperatura en grados	DIAS DE DURACION DE LA FASE DE			Ciclo biológico total — Días
	Huevo	Larva aérea	Enterramiento	
24,4	4	10	12	26
17,7	10	23	21	54

Sustituyendo estos valores en aquella ecuación, se tiene:

$$26 (24,4 - C) = 54 (17,7 - C) = K$$

de donde,

$$C = 11,5 \quad \text{y} \quad K = 335,4$$

La expresión analítica de la curva biotérmica del escarabajo de la patata, será, pues,

$$D (T - 11,5) = 335,4$$

y la hipérbola equilátera que la representa, es la de la figura 3.

A esta curva, como a sus homólogas de otros insectos, no puede concedérsele otro alcance que el de una primera aproximación, ya que considera solamente la temperatura en su valor medio, sin tener en cuenta sus oscilaciones diurnas y estacionales, las diferencias existentes entre la temperatura ambiente y la del medio en que el insecto vive en alguno de sus estados, ni factores de tanta importancia como la humedad, iluminación, viento, etc., en el conjunto de las condiciones ecoclimáticas que influyen la duración del desarrollo.

No obstante, si se aplica esta teoría de la constante térmica al estudio biológico de *Leptinotarsa decemlineata* en las condiciones normales de Zaragoza, se obtienen resultados bastante concordantes con lo que en la realidad sucede (cuadro V).

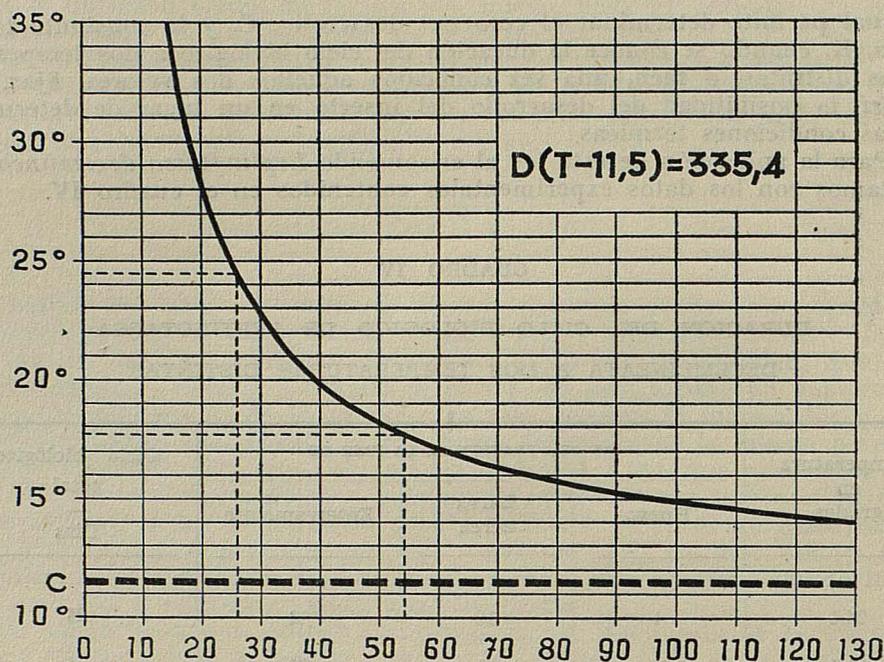


FIG. 3.— Curva biotérmica del crisomélido *Leptinotarsa decemlineata*.

CUADRO V

EL DESARROLLO DEL ESCARABAJO EN LAS CONDICIONES NORMALES DE ZARAGOZA, SEGUN LA LEY DE LA CONSTANTE TERMICA

Meses	Temperatura media mensual	Valores de T-C	Duración del ciclo
	Grados	Grados	Días
Enero .....	5,6		
Febrero .....	7,5		
Marzo .....	10,1		
Abril .....	12,5	1	
Mayo .....	16,9	6,4	62
Junio .....	20,5	9,0	37
Julio .....	23,4	11,9	28
Agosto .....	23,7	12,2	27
Septiembre .....	19,8	8,3	41
Octubre .....	14,8	3,3	102
Noviembre .....	9,6		
Diciembre .....	6,8		

Los únicos meses en que puede multiplicarse el insecto son, como en él se ve, desde mayo a octubre. Las puestas que los adultos hagan a principios de mayo invertirán sensiblemente dos meses en su total evolución, y las hechas en los de julio y agosto se desarrollarán en algo menos de un mes. Así, la primera generación de adultos deberá aparecer al comenzar julio. Como el período de preoviposición o *intervalo*, supone en sus hembras una semana como mínimo, la puesta de huevos la iniciarán en la segunda decena de julio, y los adultos de esta nueva generación que con ella comienza, deberán aparecer un mes más tarde. Otro nuevo intervalo, y el alargamiento del ciclo de desarrollo en el curso de septiembre, conduce a que una tercera generación de adultos pudiera salir ya bien entrado octubre.

Pues bien, en observaciones diversas hechas en Zaragoza sobre la duración del desarrollo del escarabajo, llegamos también a la conclusión de que el período medio en que sucede, es aproximadamente de un mes, se reduce algunos días en las más favorables circunstancias de temperatura, alimentación, etc., y se acerca a los dos meses en las condiciones menos propicias.

En estas zonas de clima medio —cotas mínimas del valle del Ebro en Navarra, Zaragoza, Huesca y Lérida— la aparición del escarabajo suele coincidir con la llegada del mes de abril. La abundancia de puesta no se advierte hasta finalizar este mes y principios de mayo, siendo en la tercera decena del segundo cuando se inicia el enterramiento de las larvas de primera generación, que dan los adultos en la segunda y tercera decena de junio. Las puestas de esta primera generación de adultos comienzan a verse al finalizar junio y principios de julio, y se desarrollan durante este mes, para aparecer en forma adulta en sus últimos días y a lo largo de agosto. Algunas puestas de las hembras de segunda generación parecen esbozar una tercera muy limitada, que no llega siempre a completar su desarrollo a causa de fríos prematuros que alargan el ciclo evolutivo y de la restricción alimenticia que se produce al agostarse las plantas y levantar los patatales.

Estas condiciones reales, vemos no son muy distintas a las teóricas antes expuestas. Las mayores diferencias derivan de que, como la primera generación no transcurre toda ella según la media térmica de mayo, sino también en junio, mes de valores termométricos más altos, la duración de su desarrollo se reduce a un valor intermedio entre los teóricos de estos dos meses, y ella aparece en nuestro medio climático, no al final de junio, sino hacia mediados de él. La segunda generación evoluciona en plazos perfectamente coincidentes con los del cuadro V para los meses de julio y agosto. Y en cuanto a la tercera, como la fertilidad de las hembras de las distintas generaciones anuales va reduciéndose rápidamente, la alimentación también escasea al avanzar el verano, por desaparición de muchos patatales y agostamiento de otros, y, en muchos adultos se anticipa la diapausa invernal, enterrándose prematuramente, suele ser de limitada densidad, pasando muchas veces inadvertida, caso de existir.

\* \* \*

La temperatura influye también en la dispersión del insecto mediante el vuelo, pues para que éste se produzca es condición precisa que aquélla tenga un cierto valor, a partir del cual se presencian ya vuelos de los

adultos, bien sea aisladamente o, lo que es más raro, en agrupaciones de cierta densidad que se abaten después sobre el suelo como una verdadera lluvia de insectos.

En observaciones hechas sobre estos vuelos, nunca los hemos comprobado a menos de 20° y aun no abundan por bajo de los 25°, según muestra el cuadro VI, que recoge las horas, fechas y particularidades en que sucedieron varios de ellos.

CUADRO VI

LA TEMPERATURA Y LOS VUELOS DEL ESCARABAJO

Días	Horas	Temperaturas — Grados	Amplitud y densidad de vuelos
30 abril .....	16	24,2	aislados
3 mayo .....	13	29,8	cortos
4 " .....	18 $\frac{1}{2}$	28,5	cortos
24 " .....	13 $\frac{1}{2}$	20,0	aislado
31 " .....	12 $\frac{1}{2}$	21,0	varios
1 Junio .....	17 $\frac{1}{2}$	28,5	aislados
4 " .....	13	24,0	bastantes
7 " .....	11 $\frac{3}{4}$	22,0	algunos
8 " .....	12 $\frac{1}{2}$	25,5	algunos
12 " .....	16 $\frac{1}{2}$	30,0	abundantes
28 " .....	15 $\frac{1}{2}$	27,2	abundantes
4 julio .....	16	26,6	algunos
5 " .....	17 $\frac{1}{2}$	30,0	abundantes
10 " .....	12 $\frac{3}{4}$	25,5	varios
12 " .....	18 $\frac{1}{2}$	31,0	abundantes
21 " .....	15	32,7	abundantes
3 agosto .....	12	34,5	varios
4 " .....	10	28,0	aislado
5 " .....	11	33,0	varios
5 " .....	17	37,0	varios
7 " .....	12 $\frac{3}{4}$	33,5	amplios
12 " .....	11 $\frac{1}{2}$	30,5	varios
14 " .....	12	27,0	varios
14 " .....	17	33,5	varios
16 " .....	11	22,0	varios
16 " .....	16	36,5	amplios
17 " .....	12 $\frac{1}{2}$	27,0	aislado
17 " .....	16	34,5	abundantes
18 " .....	16	30,5	abundantes
20 " .....	18	33,5	abundantes
23 " .....	16	27,5	abundantes
24 " .....	17 $\frac{1}{2}$	31,0	abundantes
27 " .....	16 $\frac{1}{2}$	33,0	aislado
28 " .....	13	26,0	aislado

Los estíos calurosos y secos son siempre los que ofrecen los mayores vuelos de los adultos y han producido, como consecuencia, los más considerables avances de la plaga. A este respecto merecen señalarse en nuestro país los veranos de 1942 y 43, que, en sus elevadas temperaturas y extremada sequía, condujeron a la más profunda progresión registrada en todo el curso de la invasión peninsular por este crisomélido. Desde los focos de vanguardia que existían al finalizar 1941 en el norte de la provincia de Guadalajara y en el sur de la de Teruel, llegó el escarabajo en esos dos años, a través de diversas localizaciones intermedias, hasta algunos de los términos más meridionales de las provincias de Ciudad Real y Albacete, y a los patatales de Jumilla en el norte de la de Murcia, o sea, una profundidad cartográfica de avance que se aproxima a los 300 kilómetros, en tanto que la progresión media anual en la dirección de más rápido desplazamiento, no pasa, al cabo de 12 años de invasión, de los 60 kilómetros.

Es lo mismo que ocurrió en Francia en los años 1933-35, que hicieron doblar las ganancias territoriales alcanzadas por el escarabajo en los once años precedentes. Son idénticas circunstancias que las que en 1932 y 33 produjeron en esa nación focos a 180 Kms. de los más avanzados al principio de cada uno de esos años. Son las mismas que en 1935 dan un foco en Bélgica, a distancia de 175 Kms. de los franceses más próximos. Son, en último término, las que produjeron en los Estados Unidos una progresión media anual de la plaga de 141 Kms.

No debe esto, sin embargo, llevar a la consecuencia de que el escarabajo sea un excelente volador, pues no son comparables sus posibilidades a este respecto con las de los dípteros e himenópteros, por ejemplo. Lo que sí ocurre es que, una vez en vuelo, se deja el adulto arrastrar más o menos pasivamente por el viento que le lleva a veces a distancias considerables.

Lo ardoroso de los estíos en nuestras zonas interiores y los violentos vientos tormentosos que con cierta frecuencia se producen en esa estación, a causa de movimientos convectivos del aire que se caldea al contacto del abrasado suelo, han contribuido, sin duda, a que se produzcan esas profundas penetraciones del insecto por las zonas de la meseta castellana, que si no únicas en la historia de la invasión peninsular por el escarabajo, sí han sido, al menos, las más acusadas.

## Métodos diversos para la determinación de funciones de onda en los sistemas atómicos

por JOSE ESTEVAN CIRIQUIAN

Puede decirse que actualmente es la ecuación de Schrödinger, la que preside toda la mecánica cuántica u ondulatoria, que de los dos modos suele llamarse hoy. Después de las reglas de cuantificación de Bohr, que se aplicaron al modelo planetario del átomo de Rutherford, y que si bien dieron valores muy exactos en el caso del hidrógeno demostraron su divorcio con la realidad en el caso del helio, dos direcciones se manifestaron: la de Gotinga con los trabajos de Heisenberg, Born y Jordán, y la de Broglie y Schrödinger de mecánica ondulatoria; poco después el mismo Schrödinger y Eckart demostraron la equivalencia de ambas direcciones.

Posteriormente Dirac ha aportado nuevos puntos de vista, no sólo en lo referente a la axiomática y sistematización de la nueva mecánica, sino con su celebre ecuación que interpreta una concepción relativista del electrón.

Para poderse llegar a los resultados actuales hubieron de ponerse en juego dos potentes instrumentos matemáticos: uno fué la teoría de matrices de Cauchy que han rehecho y utilizado Heisenberg y sus seguidores; la otra es la teoría de los valores propios que aparece en 1924 en el libro de Courant-Hilbert "Methoden der Mathematischen Physik"; ésta fué utilizada por Schrödinger, que seguía las ideas de Luis de Broglie publicadas en su tesis doctoral, en la que sostenía la identidad de los conceptos de onda y materia, haciendo acompañar a cada corpúsculo en su movimiento por una onda que se propagaba con él; esta idea fué comprobada experimentalmente por Dávissón y Germer en 1927, los cuales, enviando un haz de electrones monocromáticos sobre un cristal de níquel, llegaron a obtener fenómenos de difracción análogos a los que se hallan con rayos X.

Sistematizando las ideas actuales podremos enunciar los siguientes principios en que se funda la teoría:

1.—Existe una función  $f(x, y, z, \dots, x_n, y_n, z_n, t)$  de las coordenadas y el tiempo, que permite construir la teoría de un fenómeno físico en el que intervienen masas puntuales y cargas eléctricas.

Por operaciones de cálculo se obtienen otras funciones o cantidades que permiten su confrontación con la realidad.

La función  $f$ , que puede no tener interpretación física, es resultado de juicios a priori e imágenes y viene definida por ecuaciones de distinta naturaleza y condiciones límites fijados también a priori.

2.—Cualquiera que sea el esquema teórico ha de ser reducible al de la mecánica clásica como caso límite; la mecánica clásica se define por la función  $H$  de Hamilton

$$H = \sum p_k q'_k - (T - V)$$

en la que  $q_k$  representa las coordenadas,  $p_k = \frac{\partial(T - V)}{\partial q'_k}$ ,  $T$  la energía cinética y  $V$  el potencial.

Se calcula  $H$  en función de las coordenadas, sus impulsos y el tiempo, sobre la base de una imagen mecánica de sistemas de puntos definidos por sus coordenadas, el tiempo y las fuerzas que obran. El movimiento viene dado en todo instante (conocidas las coordenadas y los impulsos iniciales) por las ecuaciones canónicas

$$\frac{dq_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_k} \qquad \frac{dp_k}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_k}$$

La solución se reduce a la de una ecuación, llamada de Jacobi, obtenida sustituyendo en el valor de  $H$  las letras  $p$  por  $\frac{\partial S}{\partial q}$ ,  $p^2$  por  $\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)^2$  e igualando a  $-\frac{\partial S}{\partial t}$  o sea

$$H \left( \frac{\partial S}{\partial q}, q, t \right) = - \frac{\partial S}{\partial t}$$

3.—A toda coordenada, impulso o tiempo, o a cualquier expresión calculada con ellos corresponde un operador.

Los de las coordenadas  $x, y, z, \dots$ , son ellas mismas. Los operadores de los impulsos son

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_n}$$

A cualquier expresión función de estas variables, corresponde un operador que se obtiene sustituyendo en ella, las mencionadas variables por sus operadores.

Formado al modo indicado el operador  $H$ , la función de estado ha de satisfacer la ecuación

$$H \left( x, y, z, \dots, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \dots \right) f = - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial t}$$

$h$  es la constante de Planck.

4.—Cuando las coordenadas son cartesianas se llama a esta ecuación, de Schrödinger, y a su solución función de onda o fundamental.

Si se trata de un corpúsculo de masa  $m$ , sabemos que es

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U$$

o sea

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left( \frac{h}{2\pi i} \right)^2 \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U \psi$$

llamando  $\psi$  a la fundamental.

Reduciendo se obtiene

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + U \psi = 0$$

siendo  $U$  el potencial y  $\nabla^2$  el laplaciano.

Si  $\psi$  no depende del tiempo, se sustituye  $H$  por la constante  $W$  y entonces

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0$$

es la forma de la ecuación de Schrödinger.

5.—A la función  $\psi$  se la somete a las condiciones de ser uniforme, finita en todo el espacio y normalizada; además, cuando alguna de las coordenadas tiende a infinito, el valor de  $\psi$  ha de tender a cero. Dicha función lo es de variables complejas y a su conjugada la representaremos por  $\psi^*$ .

6.—El producto  $\psi \psi^* dV$  indica la probabilidad de que la partícula de que se trata esté en el instante  $t$  en el espacio configuración  $dV$ , o sea que sus coordenadas estén comprendidas entre  $x_1, x_1 + dx, \dots, z_n, z_n + dz$ ; de aquí se deduce que  $\int \psi \psi^* dV = 1$ , o sea  $\int |\psi|^2 dV = 1$ , condición que se cumple al ser  $\psi$  normalizado.

La expresión  $\psi \psi^* = |\psi|^2$  es considerada como función de distribución de probabilidad en el espacio configuración, de una nube de corpúsculos en iguales condiciones que el que se considera.

7.—Cuando el operador  $H$  no contiene el tiempo, la función  $\psi$  se suele escribir

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{-\frac{2\pi i}{h} W t}$$

siendo  $\varphi(x)$  una función de las coordenadas y no del tiempo, que se llama amplitud y que satisface la ecuación

$$\nabla^2 \varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \varphi = 0.$$

La función de onda será

$$\psi(x, t) = \sum a_n \varphi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n t}$$

y al hallar la probabilidad, vemos que si todos los valores de  $a$ , salvo  $a_n$ , son nulos, entonces

$$\psi(x, t) = a_n^* \varphi_n^* e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}$$

y

$$\psi(x, t) \psi^*(x, t) = a_n a_n^* |\varphi(x)|^2$$

o sea, que la función de probabilidad de distribución es independiente del tiempo; en este caso el estado del sistema se llama estacionario.

8.—En caso de ser independiente del tiempo, suele presentarse la ecuación de Schrödinger bajo la forma  $H\psi = W\psi$ , en la que  $H$  es el operador

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U$$

Bajo esta forma y con las condiciones indicadas anteriormente, para que la ecuación tenga solución, ha de tener  $W$  un valor determinado, que puede ser cualquiera, o formar un conjunto discreto, en ambos casos el conjunto de los valores de  $W$  se llama espectro y a los valores de  $W$  valores propios, autovalores o niveles de energía. Las correspondientes funciones, se llaman funciones propias y puede suceder que a un mismo valor de  $W$  correspondan varias; en este caso el nivel se llama múltiple y se verifica que si  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  son las funciones correspondientes a este nivel  $W$ , toda combinación lineal  $\sum_1^n c_k \psi_k$  es función propia correspondiente a este nivel.

9.—Las cantidades físicas vienen representadas por operadores que pudiéramos decir que las traducen al lenguaje de la mecánica cuántica.

Si una función  $\psi$  satisface la ecuación

$$K\psi = \alpha\psi$$

en la que  $K$  es el operador correspondiente a una magnitud física y  $\alpha$  una constante, entonces se verifica que esta magnitud es una constante en el movimiento que define la función  $\psi$  y es  $\alpha$  su valor.

10.—El valor medio de una magnitud mecánica representada por la función  $G(x, p)$  para un sistema cuyo estado viene representado por la función de onda  $\psi(x, t)$  se nos da por la integral

$$\bar{G} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x, t) G\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, x\right) \psi(x, t) dV$$

en la cual el operador  $G$ , obtenido reemplazando en la función  $G$ ,  $p_x$  por  $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$  opera sobre  $\psi(x, t)$  y la integración se extiende a todo el espacio configuración del sistema.

11.—Diremos, finalmente, que el sistema mecánico de que partimos al estudiar el átomo, es el de la antigua mecánica cuántica de Bohr y Rutherford, o sea el modelo planetario de núcleo central (protón) y corpúsculos corticales (electrones); estos electrones vienen definidos cada uno por los cuatro números cuánticos, total, acimutal, magnético y spin, distribuidos en pisos y subpisos y obedeciendo al principio de exclusión de Pauli, de no coexistencia en un átomo de dos electrones que tengan idénticos los cuatro números antedichos.

### EL PROCESO DE LA CUANTIZACION

Lo que realmente diferencia la mecánica cuántica de la mecánica clásica, no sólo newtoniana, sino relativista, es la intervención del número entero que limita los posibles movimientos y estados de un sistema, a un conjunto discreto, en lugar de admitir todos los valores reales para energías, acciones, etc.

Fué Planck, en 1899, quien primero se dió cuenta de ello, al no poder explicar la distribución de frecuencias en la radiación del cuerpo negro, sin una hipótesis nueva y extraña, a saber: que la materia no puede emitir ni absorber la radiación continuamente, sino que la radiación de una frecuencia determinada  $\nu$  se emite y se absorbe por cuantos  $h\nu$  solamente;  $h$  es la que se llamó constante de Planck.

De esta hipótesis se desprende que los átomos y otros sistemas que emiten la radiación no pueden poseer una energía cualquiera, sino que están restringidas a valores discontinuos de su energía que forman un conjunto numérico que caracteriza al átomo de que se trata. Esta serie constituye el esquema de los niveles, o bien el espectro de los niveles, o de los términos de este átomo o molécula.

Años más tarde, Niels Bohr, utilizando el modelo planetario de Rutherford, puso las primeras piedras de una mecánica cuántica; en ella se postulaba la selección de las posibles órbitas electrónicas, siendo únicamente posibles las que él llamaba estacionarias y que habían de cumplir la condición

$$\oint mv^2 dt = nh \quad \text{ó} \quad \oint p dx = nh$$

que expresa que caracterizándose los estados por el movimiento periódico del electrón alrededor del núcleo, el valor de la energía de este movimiento ha de ser tal, que la integral de la acción en un período ha de ser un múltiplo entero de la constante universal  $h$ . No desarrollaremos el resto de los postulados referentes a emisión de luz, etc. y sólo diremos que esta teoría explicó

la estabilidad del átomo y el carácter permanente de sus espectros, y permitió prever exactamente la estructura de los espectros ópticos, calcular la constante de Rydberg y dar una primera explicación de las propiedades químicas de los elementos y de la periodicidad de estas propiedades, que se hace patente cuando se estudia la lista de los elementos ordenados por sus pesos atómicos en orden creciente.

En 1916, Sommerfeld sustituyó en la teoría de Bohr la Dinámica clásica por la relativista y pudo explicar el efecto Zeeman normal y el efecto Stark, del que no había ninguna interpretación.

Sin embargo, esta teoría no obtuvo confirmación de la experiencia cuando se aplicó a átomos pesados y la introducción de los números enteros no satisfizo y menos cuando hubo que tomar números cuánticos semienteros.

La ecuación de Schrödinger hace aparecer de otro modo la cuantización, ya que el conocimiento de la función de onda, se reduce a la integración de una ecuación diferencial de segundo orden en derivadas parciales, que tiene su espectro de valores propios que permiten calcular las funciones propias; esto hace que no todos los valores de la constante  $W$  (nivel de energía) sean válidos, ya que en general las funciones obtenidas para valores arbitrarios de  $W$  no se anulan al tender a infinito las variables espaciales. En los casos más sencillos (oscilador armónico, átomo de hidrógeno) la solución viene dada por una serie cuyo comportamiento en el infinito no es el de anular la función; entonces se sustituye la serie por un polinomio, haciendo que se anulen sus términos de uno en adelante, y esta condición es la que selecciona las posibles soluciones introduciendo el número cuántico entero; aparecen así los números cuánticos más naturalmente que en la teoría de Bohr y además la experiencia ha confirmado sus resultados cuando diferían de los de Bohr; por esto, alguien ha llamado a la mecánica de Schrödinger "mecánica de ecuaciones en derivadas parciales naturalmente cuantificadas" y es precisamente en este aspecto en el que ha marcado un progreso evidente.

Las ecuaciones de la solución de Schrödinger han de ser finitas, uniformes, continuas en todo el espacio y nulas en el infinito; en estas condiciones la energía del sistema mecánico no puede tomar más que valores discretos que son los llamados valores propios. Esta naturalidad en las soluciones, indica un progreso racional que, unido al progreso experimental, explican la causa del abandono por los físicos, de los antiguos cuantos de la teoría de Bohr-Sommerfeld.

Pocos son los casos en que la ecuación de ondas puede ser integrada; entre ellos citaremos el oscilador armónico y el átomo de hidrógeno; para el primero se utilizan los polinomios de Hermite y para el segundo las funciones esféricas de Legendre y los polinomios de Laguerre.

En cuanto la complicación aumenta, ya sea por la existencia de varios electrones, como en el estudio del átomo de helio, o por la presencia de campos eléctricos o magnéticos, como en el efecto Stark, la ecuación de ondas deja de ser exactamente integrable con las funciones conocidas y hay que contentarse con el estudio de soluciones aproximadas; los métodos son variados y estudiaremos los principales, viendo para un corpúsculo, el empleo de ecuaciones en diferencias finitas y el de Wentzel-Brillouin-Kramers, y en el caso de varias partículas los métodos de Slater, Hartree y Zener; pero a todos antepondremos dos métodos generales de aplicación constante, que

no sólo sirven para obtener funciones de onda, sino también para conseguir una mejor aproximación de otras ya halladas y que son: el método de perturbaciones y el método de variaciones.

### METODO DE PERTURBACIONES

Este método fué desarrollado por Schrödinger en la primavera de 1926 en su tercer escrito y tiene por finalidad la siguiente:

Si queremos hallar los valores propios de un operador  $K$ , y conocemos los de otro  $H$  tal que se pueda escribir

$$K = H + \lambda S$$

en la que  $\lambda$  es un número muy pequeño y  $S$  otro operador, se desea calcular la corrección que hay que añadir a los valores propios de  $H$  para conocer los de  $K$ , o, por lo menos, conseguir valores que se diferencien de éstos en menos que los de  $H$ .

Partamos de la ecuación

$$K \psi_n = W_n \psi_n$$

con  $\psi_n$  y  $W_n$  desconocidos; en cambio sabemos que

$$H \varphi_n = E_n \varphi_n$$

con  $E_n$  y  $\varphi_n$  conocidos y próximos a  $W_n$  y  $\psi_n$ .

Supongamos  $W_n$  y  $\psi_n$  desarrollables por las potencias de  $\lambda$  y coincidentes con  $E_n$  y  $\varphi_n$  cuando  $\lambda = 0$ , en cuyo caso es  $K = H$ .

$$\begin{aligned} \psi_n &= \varphi_n + \lambda \varphi'_n + \lambda^2 \varphi''_n + \dots \\ W_n &= E_n + \lambda E'_n + \lambda^2 E''_n + \dots \end{aligned}$$

Como  $K = H + \lambda S$  será

$$(H + \lambda S) \psi_n = W_n \psi_n$$

y sustituyendo

$$\begin{aligned} (H + \lambda S) (\varphi_n + \lambda \varphi'_n + \lambda^2 \varphi''_n + \dots) &= (E_n + \lambda E'_n + \lambda^2 E''_n + \dots) \\ &(\varphi_n + \lambda \varphi'_n + \lambda^2 \varphi''_n + \dots) \end{aligned}$$

reduciendo a cero el segundo miembro y ordenando por las potencias de  $\lambda$

$$\begin{aligned} (H\varphi_n + E_n \varphi_n) + \lambda [(H - E_n) \varphi'_n - (E'_n - S) \varphi_n] + \lambda^2 [(H - E_n) \varphi''_n \\ - (E'_n - S) \varphi'_n - E''_n \varphi_n] + \dots \\ + \dots + \lambda^k [(H - E_n) \varphi_n^{(k)} - (E'_n - S) \varphi_n^{(k-1)} - E''_n \varphi_n^{(k-2)} \dots - \\ E_n^{(k)} \varphi_n] + \dots = 0 \end{aligned}$$





la ecuación es

$$(H - E_n) \varphi_n^{(p)} - (E'_n - S) \varphi_n^{(p-1)} - E''_n \varphi_n^{(p-2)} - E_n^{(3)} \varphi_n^{(p-3)} \dots E_n^{(p)} \varphi_n = 0$$

o sea

$$(H - E_n) (a_1^{(p)} \varphi_1 + a_2^{(p)} \varphi_2 + a_3^{(p)} \varphi_3 + \dots) = (E'_n - S) \varphi_n^{(p-1)} + E''_n \varphi_n^{(p-2)} + \dots + E_n^{(p-1)} \varphi'_n + E_n^{(p)} \varphi_n$$

Para calcular  $E_n^{(p)}$  multiplicaremos por  $\varphi_n$  y será cero el primer miembro y en el segundo tendremos

$$\begin{aligned} E'_n a_n^{(p-1)} + E''_n a_n^{(p-2)} + \dots + E_n^{(p-1)} a'_n + E_n^{(p)} - a_1^{(p-1)} S_{1n} - a_2^{(p-1)} S_{2n} \\ - a_3^{(p-1)} S_{3n} \dots = 0 \\ E_n^{(p)} = a_1^{(p-1)} S_{1n} + a_2^{(p-1)} S_{2n} + \dots - \sum_{s=1}^{p-1} E_n^{(s)} a_n^{(p-s)} = \sum a_k^{(p-1)} S_{kn} \\ - \sum_1 E_n^{(s)} a_n^{(p-s)} \end{aligned}$$

Para hallar la función  $\varphi_n^{(p)}$  multiplicaremos la igualdad de partida por  $\varphi_r$ , y será

$$a_r^{(p)} (E_r - E_n) = E'_n a_r^{(p-1)} + E''_n a_r^{(p-2)} + \dots + E_r^{(p-1)} a'_r - (a_1^{(p-1)} S_{r1} + a_2^{(p-1)} S_{r2} + a_3^{(p-1)} S_{r3} + \dots)$$

o sea

$$a_r^{(p)} = \frac{E'_n}{E_r - E_n} a_r^{(p-1)} + \frac{E''_n}{E_r - E_n} a_r^{(p-2)} + \dots + \frac{E_r^{(p-1)}}{E_r - E_n} a'_r - \sum \frac{a_k^{(p-1)} S_{rk}}{E_r - E_n}$$

Al obtener el resultado  $a'_n = 0$  podríamos pensar en que todos los coeficientes de  $\varphi_n$  en los desarrollos de  $\varphi_n^{(1)} \varphi_n^{(2)} \dots$  han de ser nulos, pero no es así, si continuamos con nuestra hipótesis de prescindir de potencias de  $\lambda$  superiores a una dada.

Veámoslo para la segunda; entonces

$$\begin{aligned} \psi_n &= \varphi_n + \lambda \varphi'_n + \lambda^2 \varphi''_n \\ \psi_n^* &= \varphi_n^* + \lambda \varphi'^*_n + \lambda^2 \varphi''^*_n \end{aligned}$$

y efectuando el producto será

$$(\psi_n, \psi_n^*) = (\varphi_n, \varphi_n^*) + \lambda [(\varphi_n, \varphi'^*_n) + (\varphi'_n, \varphi_n^*)] + \lambda^2 [(\varphi_n, \varphi''^*_n) + (\varphi''_n, \varphi_n^*) + (\varphi'_n, \varphi'^*_n)] + \dots$$

lo que nos da

$$1 = 1 + (a'_n{}^* + a'_n) \lambda + (a''_n{}^* + \sum |a'_n|^2 + a''_n) \lambda^2 + \dots$$

y como  $a'_n = a_n^* = 0$  resultará

$$a_n^{''*} + \sum |a'_n|^2 + a_n'' = 0$$

si suponemos  $a_n''$  real, habrá de ser  $a_n^{''*} = a_n''$  y entonces

$$a_n'' = -\frac{1}{2} \sum |a'_n|^2$$

que no es nunca igual a cero.

Si aplicamos el estudio anterior a la perturbación de segundo orden, bastará hacer  $p=2$  y obtendremos las fórmulas

$$E_n'' = \sum a'_k S_{kn} = \sum \frac{S_{kn}}{E_n - E_k} S_{kn} = \sum \frac{|S_{kn}|^2}{E_n - E_k}$$

$$a_r'' = \frac{S_{nn}}{E_r - E_n} a'_r - \frac{\sum a'_k S_{rk}}{E_r - E_n} = \frac{S_{nn} S_{rn}}{(E_r - E_n)(E_n - E_r)} - \sum' \frac{S_{kn} S_{rk}}{(E_n - E_k)(E_r - E_n)}$$

o sea en definitiva

$$E_n'' = \sum \frac{|S_{kn}|^2}{E_n - E_k} \quad a_r'' = -\frac{S_{nn} S_{rn}}{(E_n - E_r)^2} + \sum' \frac{S_{kn} S_{rk}}{(E_n - E_k)(E_n - E_r)}$$

Es usual escribir la perturbación incluyendo  $\lambda$  en el operador, o sea haciendo

$$K = H + P \quad \text{siendo} \quad P = \lambda S.$$

Si introducimos esta ligera modificación en las fórmulas obtenidas para las correcciones de primero y segundo orden, y llamamos  $\Delta E_n$  al incremento de la energía, hallaremos las siguientes fórmulas:

$$\Delta E_n = P_{nn} = \int \varphi_n^* P \varphi_n dV$$

$$\psi_n = \varphi_n + \sum \frac{P_{kn}}{E_n - E_k} \varphi_k \quad (K \neq n) \quad 1.^\text{a} \text{ aproximación}$$

$$\Delta^2 E_n = \sum'_k \frac{|P_{kn}|^2}{E_n - E_k}$$

$$\psi_n = \varphi_n + \sum \left( \frac{P_{rn}}{E_n - E_r} - \frac{P_{nn} P_{rn}}{(E_n - E_r)^2} + \sum'_k \frac{P_{kn} P_{rk}}{(E_n - E_k)(E_n - E_r)} \right) \varphi_r \quad r \neq n.$$

## PERTURBACIONES EN EL CASO DE DEGENERACION DE LAS FUNCIONES EN EL ESTADO NO PERTURBADO

Cuando en el operador no perturbado existe un valor propio múltiple, esto es que al valor  $E$  de la energía corresponden  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$  o sea tal que

$$H\varphi_1 = E\varphi_1 \quad H\varphi_2 = E\varphi_2 \dots H\varphi_p = E\varphi_p;$$

también será función propia cualquier combinación lineal de  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$  de la forma

$$c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_p \varphi_p$$

Por el proceso de ortogonalización de Schmidt podemos suponer que las  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$  de que partimos son ortogonales, sin que esto suponga restricción alguna; desde luego serán ortogonales a las demás funciones propias de  $H$ , o sea a las correspondientes a otros valores de la energía.

En el operador  $K$  habrá  $p$  funciones propias diferentes con niveles

$$W_1 = E + \Delta E_1 \quad W_2 = E + \Delta E_2 \dots W_p = E + \Delta E_p$$

que no sabemos si corresponderán a las  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$  o a otras combinaciones suyas

Por esto consideraremos como función no perturbada la

$$c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_p \varphi_p$$

y operando como antes

$$\begin{aligned} (H + P)(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_p \varphi_p) &= \\ &= (E + \Delta E)(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_p \varphi_p) \end{aligned}$$

y como  $c_1 \varphi_1 + \dots + c_p \varphi_p$  es función propia de  $H$ , con valor propio  $E$ , o sea

$$H(c_1 \varphi_1 + \dots + c_p \varphi_p) = E(c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + \dots + c_p \varphi_p),$$

bastará restar esta igualdad de la anterior, teniendo en cuenta las propiedades de los operadores lineales para hallar

$$c_1 P\varphi_1 + c_2 P\varphi_2 + \dots + c_p P\varphi_p = (c_1 \varphi_1 + \dots + c_p \varphi_p) \Delta E;$$

multiplicando esta igualdad sucesivamente por  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$  y simplificando al tener presentes las relaciones de ortogonalidad y normalización de las  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_p$ , nos resultará el sistema



### METODO DE VARIACIONES

Su fundamento consiste en la siguiente propiedad:

Si tenemos un operador  $H$ , sus funciones propias  $\psi_1 \psi_2 \dots$  y sus correspondientes valores propios  $W_1 W_2 \dots$  tales que  $H\psi_n = W_n \psi_n$ ; si ordenamos los valores propios en orden creciente

$$W_1 \leq W_2 \leq W_3 \leq \dots$$

se verifica que

$$\int \psi_1^* H \psi_1 dV < \int \Phi^* H \Phi dV$$

en la que  $\Phi$  es una función arbitraria, normalizada, que cumple las condiciones de ser uniforme y finita en todo el espacio y anularse en el infinito.

En efecto; si desarrollamos  $\Phi$  según las funciones  $\psi_n$  que forman un sistema completo ortonormal

$$\Phi = \sum a_n \psi_n \quad \text{con} \quad \sum |a_n|^2 = 1 \quad \text{por ser } \Phi \text{ normal.}$$

Calculemos la integral

$$E = \int \Phi^* H \Phi dV$$

para lo cual veremos que es

$$H \Phi = H (\sum a_n \psi_n) = \sum a_n H \psi_n = \sum a_n W_n \psi_n$$

que sustituido en la anterior

$$E = \int (\sum a_p^* \psi_p^*) (\sum a_n W_n \psi_n) dV = \sum_p \sum_n a_p^* a_n W_n \delta_{np}$$

$$\text{con } \delta_{np} = 0 \quad \text{si } n \neq p \\ = 1 \quad \text{si } n = p$$

luego

$$E = \sum_n a_n^* a_n W_n = \sum_n |a_n|^2 W_n.$$

Pero al ser

$$E = \sum |a_n|^2 = 1 \quad \text{será} \quad W_1 = \sum |a_n|^2 W_1$$

y restando ésta de la anterior

$$E - W_1 = \sum |a_n|^2 (W_n - W_1) > 0 \quad \text{luego} \quad W_1 < E$$

Todas las diferencias son positivas por ser  $W_1$  el menor nivel de energía,  $|a_n|^2$  también positivo, luego lo ha de ser su suma, que es igual a  $E - W$ .

Así que si  $W_1$  ha de ser mínimo, la variación de la integral será nula y de aquí el nombre de método de variaciones.

Su forma de aplicación consistirá en tomar un conjunto de funciones

$$\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n$$

y calcular el valor de la integral

$$\int \phi_n^* H \phi_n dV$$

para cada valor de  $n$  y el menor resultado será el más aproximado al nivel de energía que buscamos y la correspondiente  $\phi$  la más próxima a la función propia.

La aproximación obtenida usando las funciones que se corregían por el método de perturbaciones es idéntica a la que hallamos aquí. Así, si tomamos  $\phi = \varphi_n$  y el operador  $K = H + P$ , vemos que con el método de variaciones la energía es aproximadamente

$$E = \int \phi^* K \phi dV = \int \varphi_n^* (H + P) \varphi_n dV = \int \varphi_n^* H \varphi_n dV + \int \varphi_n^* P \varphi_n dV = W_n + E_0$$

o sea una suma de dos sumandos, uno la energía no perturbada y el otro la corrección debida a la perturbación  $P$ .

Como funciones  $\phi$  suelen tomarse las de un determinado tipo con algunos parámetros; se efectúa la integración y a la función resultante se aplica el cálculo de máximos y mínimos, que nos dará un sistema de ecuaciones al anular las derivadas parciales respecto a los parámetros; esto nos permitirá su cálculo y la determinación consiguiente de la función.

Si la función  $\phi$  es de la forma

$$\phi = \lambda \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2 + \dots + \lambda_n \varphi_n$$

con  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$  conocidas y  $\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n$  parámetros a determinar, habrá de ser

$$\delta \int \psi^* K \psi dV = 0$$

con la condición normal

$$\int \psi^* \psi dV = 1$$

luego se trata de extremos condicionados que pueden hallarse por cualquiera de los métodos que enseña el cálculo.

Si la función no está normalizada y es  $W$  el valor de la energía que buscamos se verificará que

$$K \psi = W \psi$$

y multiplicando por  $\psi^*$  será

$$\int \psi^* K \psi dV = W \int \psi^* \psi dV \quad \text{ó sea}$$

$$W = \frac{\int \psi^* K \psi dV}{\int \psi^* \psi dV}$$

o bien

$$\int \psi^* K \psi dV - W \int \psi^* \psi dV = 0$$

y sustituyendo  $\psi = \sum \lambda_i \varphi_i$

$$\sum_i \sum_k \lambda_i^* \lambda_k \int \varphi_i^* K \varphi_k dV - W \sum_i \sum_k \lambda_i^* \lambda_k \int \varphi_i^* \varphi_k dV = 0$$

Derivando parcialmente respecto a las  $\lambda_i$  y llamando

$$K_{ik} = \int \varphi_i^* K \varphi_k dV \quad D_{ik} = \int \varphi_i^* \varphi_k dV$$

será

$$\sum_k (K_{ik} - W D_{ik}) \lambda_k^* = 0$$

Este sistema se satisface para todo  $\lambda_k^* = 0$ , pero como esta solución no tiene sentido, habremos de buscar la condición de compatibilidad en la aplicación del teorema de Rouché que vendrá en la forma

$$\begin{vmatrix} K_{11} - W D_{11} & K_{12} - W D_{12} & \dots & K_{1n} - W D_{1n} \\ K_{21} - W D_{21} & K_{22} - W D_{22} & \dots & K_{2n} - W D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{n1} - W D_{n1} & K_{n2} - W D_{n2} & \dots & K_{nn} - W D_{nn} \end{vmatrix} = 0;$$

esta ecuación da  $n$  valores de  $W$  que serán aproximadamente  $n$  niveles de energía del operador  $K$ ; cada uno de ellos, al hacer compatible el sistema anterior, permitirá el cálculo de las  $n$  funciones propias correspondientes.

Antes nos hemos referido solamente al menor nivel de energía, pero la propiedad de los valores propios de hacer nula la variación de la integral

$$\int \psi^* K \psi dV$$

hace que los otros extremantes sean también valores propios.

Una simplificación se obtiene suponiendo que los  $\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n$  forman un sistema de funciones ortonormales, pues entonces  $D_{ik} = \delta_{ik}$  y el determinante se simplificará, dándonos la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} K_{11} - W & K_{12} & \dots & K_{1n} \\ K_{21} & K_{22} - W & \dots & K_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{n1} & K_{n2} & \dots & K_{nn} - W \end{vmatrix} = 0.$$

Si se quiere mejorar la aproximación se puede aplicar el método de Ritz, que en este caso consistirá en resolver el problema variacional considerando la función  $\psi = \sum_k c_k \varphi_k$  formada por un sumando, dos ...  $n$ , o sea, suponiendo que la función a ensayar es

$$\psi^{(n)} = \sum_1^n c_k \varphi_k \quad n = 1, 2, \dots, m$$

Los valores de la energía serán:  $W^{(1)}, W^{(2)}, \dots, W^{(m)}$ , y el límite a que tienda esta sucesión al crecer  $m$  indefinidamente será el valor que ha de tomarse para  $W$ . La sucesión de funciones  $\psi^{(1)}, \psi^{(2)}, \dots, \psi^{(m)}$  obtenidas mediante el cálculo de los coeficientes  $c_k^{(n)}$ , como arriba se ha dicho, podrá tener una función límite  $\psi$  que será la función propia correspondiente al nivel de energía  $W$ .

### MÉTODO DE LAS DIFERENCIAS FINITAS

Ya hemos dicho que la resolución de la ecuación de Schrödinger sólo puede obtenerse exactamente en casos muy particulares; en los casos de variables separables se pueden utilizar métodos numéricos de integración que se mejoran aplicando el método de perturbaciones o el de variaciones.

Para el caso de ecuaciones de variables no separables, con condiciones límites determinadas, existen procedimientos que cuando no implican la determinación de valores propios se reducen a la resolución de sistemas de ecuaciones no homogéneas. Estas se plantean al sustituir el continuo de valores de la función por un conjunto discreto de puntos del campo de determinación de éstas; en el caso en que haya valores propios en el problema a resolver, el sistema de ecuaciones es homogéneo y en él suele entrar un

parámetro a determinar, y la condición de compatibilidad del sistema suele venir expresada por la anulación de un determinante que nos proporciona los valores del parámetro, valores propios que al hacer compatibles las ecuaciones nos proporcionan una aproximación de las funciones propias.

Para la determinación de los valores de estos parámetros puede utilizarse el proceso de hallar los extremantes de una forma cuadrática y para ello se van modificando los valores de una primera solución hipotética, que aproxima toscamente la solución que se busca.

Para aligerar la exposición supondremos (lo que no es esencial) un conjunto de valores  $\Phi_i$  en puntos  $x_i$  en progresión aritmética, lo que da lugar al método llamado de las diferencias finitas, generalizable, desde luego, a varias variables y a intervalos no uniformes.

En el caso más sencillo, o sea el de una variable (punto que se mueve a lo largo de una recta), la ecuación de Schrödinger se reduce a

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + K^2 (W - U) \psi = 0 \quad K^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2};$$

una solución será una función de una variable, que supondremos conocida aproximadamente cuando se conozcan los valores que toma  $\psi$  en una sucesión de puntos

$$x_1 < x_2 < x_3 \dots$$

que para mayor facilidad supondremos equidistantes, o sea

$$x_2 - x_1 = x_3 - x_2 = \dots = x_{i+1} - x_i = a;$$

cuanto menor sea  $a$  tanto mejor será la aproximación obtenida.

Geoméricamente esto equivale a sustituir la curva que representa la función  $\psi = \psi(x)$  por una quebrada inscrita que pasa por los puntos  $(x_1, \psi_1)$ ,  $(x_2, \psi_2)$ , ...  $(x_n, \psi_n)$ , sustituiremos la operación de derivación por la de diferencias finitas y así tomaremos para valor de  $\frac{d\psi}{dx}$  en el punto medio del intervalo  $(x_{i-1}, x_i)$

$$\frac{\psi_i - \psi_{i-1}}{a}$$

y en vez de la segunda derivada tomaremos

$$\frac{\psi_{i+1} - \psi_i}{a} - \frac{\psi_i - \psi_{i-1}}{a} = \frac{1}{a^2} (\psi_{i-1} - 2\psi_i + \psi_{i+1})$$

que sustituido en la ecuación nos dará

$$\frac{1}{a^2} (\psi_{i-1} - 2\psi_i + \psi_{i+1}) + K^2 (W - V(x_i)) \psi_i = 0,$$

o sea la ecuación lineal

$$\frac{1}{\alpha^2} \psi_{i-1} + \left( -\frac{2}{\alpha^2} + K^2 (W - V(x_i)) \right) \psi_i + \frac{1}{\alpha^2} \psi_{i+1} = 0$$

o bien

$$-\frac{1}{\alpha^2 K^2} \psi_{i-1} + \left( \frac{2}{\alpha^2 K^2} + V(x_i) \right) \psi_i - \frac{1}{\alpha^2 K^2} \psi_{i+1} = W \psi_i$$

que puede escribirse

$$\sum_j b_{ij} \psi_j = W \psi_i$$

Para cada punto obtendremos una ecuación de este tipo.

En el método de variaciones antes expuesto, vimos que la energía podía obtenerse hallando las funciones  $\phi$  que hacían nula la variación de la integral  $\int \phi^* K \phi dV$  y que cuanto más próxima era la función  $\phi$  a la verdadera  $\psi$ , tanto menos difería su valor propio del nivel de energía, siendo en todo caso  $\int \phi^* \phi dV = 1$  si la función  $\phi$  era normalizada. En todo caso bastaba con hallar los extremantes de

$$E = \frac{\int \phi^* K \phi dV}{\int \phi^* \phi dV}$$

Pues bien, aquí aplicaremos el mismo principio sin más que sustituir las integrales por sumas que se obtendrán así:

$$\text{De} \quad \sum_j b_{ij} \phi_j = E \phi_i$$

multiplicaremos por  $\phi_i$

$$\sum_j b_{ij} \phi_j \phi_i = E \phi_i^2$$

y sumando las igualdades análogas, al variar  $i$ ,

$$\sum_i \sum_j b_{ij} \phi_j \phi_i = \sum E \phi_i^2 = E \sum \phi_i^2 \quad \text{ó sea } E = \frac{\sum_i \sum_j b_{ij} \phi_i \phi_j}{\sum \phi_i^2}$$

los valores  $\phi_1 \phi_2 \dots$  son aproximaciones de los  $\psi_1 \psi_2 \dots$  que han de hacer mínimo a  $E$ .

Para conseguirlo se toman valores aproximados  $\phi_1$  y  $\phi_2 \dots$  y con ellos se calcula  $E$  por la fórmula anterior.

Si ahora despejamos  $\phi_i$  en la fórmula primera nos dará

$$\psi_i = \frac{\psi_{i-1} + \psi_{i+1}}{2 - a^2 K^2 (W - V(x_i))}$$

Hagamos lo mismo con los valores conocidos, o sea calculemos

$$\phi'_i = \frac{\phi_{i-1} + \phi_{i+1}}{2 - a^2 K^2 (E - V(x_i))}$$

Veamos ahora que el nuevo valor de la energía  $E'_\psi$  obtenido sustituyendo el valor  $\phi_i$  por el  $\phi'_i$  calculado ahora, es menor que  $E_\psi$  y por lo tanto se aproxima más a la solución verdadera.

En efecto:  $E$  lo hemos calculado por la fórmula

$$E = \frac{\sum \sum b_{ij} \phi_i \phi_j}{\sum \phi_i^2}$$

luego sustituyendo  $\phi_i$  por  $\phi'_i$  será

$$E' = \frac{\sum \sum b_{ij} \phi_i \phi_j + (\sum b_{ij} \phi_j) \phi'_i - \sum (b_{ij} \phi_j) \phi_i}{\sum \phi_i'^2 + \phi_i'^2 - \phi_i^2} = \frac{\sum \sum b_{ij} \phi_i \phi_j + (\sum b_{ij} \phi_j) \Delta \phi}{\sum \phi_i^2 + (\phi'_i + \phi_i) \Delta \phi}$$

llamando  $\Delta \phi$  a la diferencia, veremos que también es

$$\Delta \phi = \phi'_i - \phi_i \quad \phi'_i + \phi_i = 2 \phi_i + \Delta \phi \quad \sum \sum b_{ij} \phi_i \phi_j = E \cdot \sum \phi_i^2$$

luego

$$\begin{aligned} E' - E &= \frac{E \cdot \sum \phi_i^2 + (\sum b_{ij} \phi_j) \Delta \phi}{\sum \phi_i^2 + \Delta \phi (2 \phi_i + \Delta \phi)} - E = \\ &= \frac{\Delta \phi \cdot \sum b_{ij} \phi_j - 2 E \phi_i \Delta \phi - E (\Delta \phi)^2}{\sum \phi_i^2 + \Delta \phi (2 \phi_i + \Delta \phi)} \end{aligned}$$

Calculemos ahora  $\sum b_{ij} \phi_j$ , para lo cual comenzaremos por restar  $\phi_i$  de  $\phi'_i$  y será

$$\begin{aligned} \Delta \phi = \phi'_i - \phi_i &= \frac{\phi_{i-1} + \phi_{i+1}}{2 - a^2 K^2 (E - V)} - \phi_i = \\ &= \frac{\phi_{i-1} + \phi_{i+1} - 2 \phi_i - a^2 K^2 V(x_i) \phi_i + a^2 K^2 E \phi_i}{2 - a^2 K^2 (E - V)} = \\ &= \frac{\phi_{i-1} + \phi_{i+1} - (2 + a^2 K^2 V) \phi_i + a^2 K^2 E \phi_i}{2 - a^2 K^2 (E - V)} \end{aligned}$$

pero  $\sum b_{ij} \phi_j = \frac{-1}{a^2 K^2} (\phi_{i-1} - (2 + a^2 K^2 V) \phi_i + \phi_{i+1})$ ,

luego

$$\Delta \phi = \frac{-a^2 K^2 \sum b_{ij} \phi_j + a^2 K^2 E \phi_i}{2 - a^2 K^2 (E - V)}$$

y llamando  $D$  al denominador y despejando  $\sum b_{ij} \phi_j$  tendremos

$$\sum b_{ij} \phi_j = E \phi_i - \frac{D \Delta \phi}{a^2 K^2}$$

Llevando ahora este valor de  $\sum b_{ij} \phi_j$  a la diferencia  $E' - E$

$$E' - E = \frac{\Delta \phi}{\sum \phi_i^2 + 2 \phi_i \Delta \phi + (\Delta \phi)^2} \left( E \phi_i - \frac{D \Delta \phi}{a^2 K^2} - 2 E \phi_i - E (\Delta \phi)^2 \right) = - \frac{\Delta \phi [D \Delta \phi + E \phi_i a^2 K^2 + E (\Delta \phi)^2 a^2 K^2]}{a^2 K^2 [\sum \phi_i^2 + 2 \phi_i \Delta \phi + (\Delta \phi)^2]}$$

Si ahora se considera que la red de puntos es bastante densa, o sea  $a$  muy pequeño, y que la diferencia  $\Delta \phi$  también es pequeña, veremos que en el paréntesis del numerador podemos prescindir de los términos segundo y tercero que son de orden superior al primero, y en el denominador el tercero que también es de segundo orden y aproximadamente resultará

$$E' - E = -D \frac{(\Delta \phi)^2}{a^2 K^2 (\sum \phi_i^2 + 2 \phi_i \Delta \phi)} = - \frac{D (\Delta \phi)^2}{a^2 K^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2 \phi_i \Delta \phi}{\sum \phi_i^2}}$$

desarrollando por la serie geométrica, ya que el sumando  $\frac{2 \phi_i \Delta \phi}{\sum \phi_i^2}$  será

menor que uno, al ser  $\Delta \phi$  de orden inferior a los valores de  $\phi$

$$E' - E = - \frac{D}{a^2 K^2} \left( \frac{(\Delta \phi)^2}{\sum \phi_i^2} - \frac{2 \phi_i (\Delta \phi)^3}{(\sum \phi_i^2)^2} + \frac{4 \phi_i^2 (\Delta \phi)^4}{(\sum \phi_i^2)^3} \right) \dots$$

el signo de  $E' - E$  será el del primer término que es:

$$- \frac{D}{a^2 K^2} \frac{(\Delta \phi)^2}{\sum \phi_i^2}$$

y como  $a^2 K^2$ ,  $(\Delta \phi)^2$  y  $\sum \phi_i^2$  son positivos, su signo será contrario al de  $D$ ; pero  $D = 2 - a^2 K^2 (E - V)$  y como cualesquiera que sean los valores de  $E$  y  $V$ , al multiplicarlos por  $a^2 K^2$ , en que  $a$  puede disminuirse, haciendo menores

los intervalos, se puede conseguir que el producto  $a^2 K^2 (E - V)$  pueda hacerse menor que 2, ó sea  $D > 0$  y como  $E' - E$  es de signo contrario a  $D$ , será  $E' - E < 0$ , ó sea  $E' < E$ ; así pues, el nuevo valor de  $\phi_i$  hace disminuir el valor de la energía y esto mejora la aproximación; si esta operación se hace con todos los puntos habremos sustituido el conjunto de valores  $\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots$  por otros  $\phi'_1 \phi'_2 \phi'_3 \dots$  que aproximan mejor la función y como esto puede repetirse cuantas veces se quiera, se llegará a unos valores cuya modificación será insensible y esto nos indicará que quedan satisfechas todas las ecuaciones  $\sum b_{ij} \phi_j = W \phi_i$ .

Este método ha sido generalizado por Kimball a los casos de ser los intervalos desiguales y de funciones de onda con varias variables, imaginando redes de puntos en espacios de  $n$  dimensiones, a los que se aplicaba un cálculo análogo al empleado aquí, aunque las dificultades de aplicación crezcan a medida que aumenta el número de dimensiones.

#### MÉTODO W. B. K.

El método Wentzel-Brillouin-Kramers es principalmente adecuado para el cálculo de niveles de energía en átomos pesados.

Sea la ecuación

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

Hagamos  $\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} \int y dx}$  (2)

$$\frac{d\psi}{dx} = \psi \frac{2\pi i y}{h} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \psi \left( \frac{2\pi i y}{h} \right)^2 + \psi \frac{2\pi i}{h} \frac{dy}{dx}$$

Sustituyendo y dividiendo por  $\psi$

$$\left( \frac{2\pi i y}{h} \right)^2 + \frac{2\pi i}{h} \frac{dy}{dx} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) = 0$$

pero como sabemos que  $2m(E - V) = p^2$ , resulta dividiendo por  $-\frac{2\pi}{h}$

$$\frac{2\pi y^2}{h} - i \frac{dy}{dx} - \frac{2\pi}{h} p^2 = 0 \quad \frac{2\pi}{h} (y^2 - p^2) = i \frac{dy}{dx} = -\frac{1}{i} \frac{dy}{dx}$$

luego

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dy}{dx} = p^2 - y^2 \quad (3)$$

Desarrollemos  $y$  en serie por las potencias de  $\frac{h}{2\pi i}$

$$y = y_0 + \frac{h}{2\pi i} y_1 + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 y_2 + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^3 y_3 + \dots \quad (4)$$

que sustituido en (3)

$$\frac{h}{2\pi i} \left( y'_0 + \frac{h}{2\pi i} y'_1 + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 y'_2 + \dots \right) = p^2 \left( y_0 + \frac{h}{2\pi i} y_1 + \dots \right)$$

igualando los coeficientes de las mismas potencias de  $\frac{h}{2\pi i}$  obtendremos

$$y_0 = \pm \phi \quad y'_{n-1} = - \sum_0^n y_m y_{n-m} \quad (5)$$

con estas fórmulas se pueden ir calculando los coeficientes  $y_0 y_1 y_2 \dots$

$$y_0 = \pm p = \pm \sqrt{2m(E-V)} \quad (6)$$

$$y'_0 = \mp \frac{mV'}{\sqrt{2m(E-V)}} \quad y'_0 = -2y_0 y_1$$

$$y_1 = -\frac{y'_0}{2y_0} = \frac{V'}{4(E-V)} \quad y'_1 = -y_1^2 - 2y_0 y_2 \quad y_2 = -\frac{y'_1 + y_1^2}{2y_0}$$

$$y'_2 = -2y_3 y_0 - 2y_2 y_1 \quad y_3 = \frac{-y'_2 - 2y_2 y_1}{2y_0}$$

De aquí

$$y_2 = \mp \frac{1}{32} \frac{5V'^2 + 4V''(E-V)}{\sqrt{2m(E-V)}^5}$$

$$y_3 = \frac{1}{128} \frac{5V'''(E-V)^2 + 18V'V''(E-V) + 15V'^3}{m(E-V)^4} \quad (7)$$

Así si conocemos  $V$ , podremos calcular  $\psi$  por las (7), (4) y (2); la (4) puede escribirse después de multiplicar por  $\frac{2\pi i}{h}$  y hacer  $B = \frac{h^2}{8\pi^2 m}$

$$\frac{2\pi i y}{h} = \pm i \frac{\sqrt{E-V}}{\sqrt{B}} + \frac{V'}{4(E-V)} \pm \frac{i\sqrt{B}}{32} \frac{5V'^2 + 4V''(E-V)}{\sqrt{(E-V)}^5} + \dots \quad (8)$$

Esta expresión da buena aproximación para  $y$  cuando  $E-V$  es grande; lo mismo sucede cuando la curva se aproxima asintóticamente a algún valor en el que se anulan las derivadas; además, si  $B$  es pequeño, sus términos

convergen muy rápidamente, cosa que sucederá cuando  $m$  sea grande ya que  $h$  y  $\pi$  son fijos; por eso se aplica este método a átomos pesados.

Vamos a estudiar la cuantización en este método; para ello comenzaremos por distinguir las dos soluciones de la ecuación (8) a las que llamaremos  $y_a$  cuando el primer término es imaginario positivo e  $y_b$  cuando dicho primer término es negativo; también distinguiremos la  $y$  definida por la ecuación (8) que tiene puntos singulares cuando  $V(x) = E$  y la  $\bar{y}$  solución de la ecuación (3) que no tiene puntos singulares en el eje real y que en la proximidad de aquellos puntos no se aproxima a  $y$  y a  $\bar{y}$ . Para puntos en que  $V \neq E$  la  $y$  se aproxima asintóticamente a la  $\bar{y}$ .

Tratemos de satisfacer la ecuación (1) en el eje real. Limitaremos nuestro estudio al caso sencillo de un potencial que tiene un mínimo en un punto y a los dos lados existen dos puntos en el eje real en los que  $E = V$  creciendo el valor de  $V$  fuera del segmento ( $QR$ ) que determinan dichos puntos.

Como hemos dicho que  $y$  tiene dos determinaciones  $y_a, y_b$  la solución más general tomará la forma

$$\psi = c_a e^{\frac{2\pi i}{h} \int_p^x y_a dx} + c_b e^{\frac{2\pi i}{h} \int_p^x y_b dx} \quad (9)$$

$P$  se toma como punto de partida y se considera que está situado en el segmento  $(-\infty, Q)$ .

Hay que determinar  $c_a$  y  $c_b$  para que  $\psi$  sea nulo para  $x = -\infty$  y real en el intervalo ( $QR$ ).

Para ello prescindiendo en  $y_a, y_b$  de los términos que siguen al segundo, veremos que ha de ser  $c_a = 0$  a la izquierda de  $Q$ , pues entonces

$$\frac{2\pi i y_a}{h} = \frac{i\sqrt{E-V}}{\sqrt{B}} + \frac{V'}{4(E-V)} - \frac{V'}{4(E-V)} \rightarrow 0$$

por tender  $V'$  a cero, ó  $E - V$  a infinito, ya que hay sólo un mínimo para  $V$  y entonces o ha de crecer infinitamente o tiende a un límite; en el primer caso  $E - V \rightarrow -\infty$  y en el segundo  $V' \rightarrow 0$ ; y no puede oscilar ya que habría otros mínimos y suponemos que no los hay.

Tomando pues sólo el primer término

$$\frac{2\pi i}{h} \int_p^{-\infty} y_a dx = \int_p^{-\infty} \frac{i\sqrt{E-V}}{\sqrt{B}} dx = \int_p^{-\infty} \frac{i^2 \sqrt{V-E}}{\sqrt{B}} dx = - \int_p^{-\infty} \frac{\sqrt{V-E}}{\sqrt{B}} dx \rightarrow +\infty$$

y habrá de ser  $c_a = 0$ ; el segundo sumando de (9) tenderá a cero, pues su exponente, opuesto al anterior en su primer término tenderá a  $-\infty$  y la exponencial a cero. El valor de  $c_b$  lo determinaremos con la condición de que  $\psi$  sea normalizada.

Entre  $Q$  y  $R$  el valor de  $\psi$  ha de ser real y entonces se necesitan los dos sumandos para que la suma lo sea, ya que al ser  $V < E$ ,  $y_a$  e  $y_b$  tienen determinaciones complejas. Las dos constantes no podrán ser independientes y habrán de cumplir la siguiente condición:

$$c_a = c_b e^{\frac{2\pi i}{h} \vartheta}$$

con lo cual

$$\psi = c_b \left( e^{\frac{2\pi i}{h} \left( \int_p^x y_a dx + \delta \right)} + e^{\frac{2\pi i}{h} \int_p^x y_b dx} \right)$$

Para que la suma sea real los exponentes deberán estar en la siguiente relación

$$\int_p^x y_a dx + \delta = - \left[ \int_p^x y_b dx \right]^*$$

pues han de ser números conjugados, de tal manera que al cambiar el signo de  $i$ , cambia en  $\frac{2\pi i}{h}$  y ha de cambiar en el otro factor. De aquí sacaremos el valor de  $\delta$

$$\delta = - \int_p^x y_a dx - \left[ \int_p^x y_b dx \right]^*$$

Efectuando la sustitución hallaremos para valor de

$$\psi = c_b \left( e^{\frac{2\pi i}{h} \int_p^x y_b dx} + e^{\left[ \frac{2\pi i}{h} \int_p^x y_b dx \right]^*} \right) \quad (10)$$

con esto resultará  $\psi$  real en el intervalo  $QR$ , excluyendo los mismos puntos  $QR$  que han de ser evitados en el campo complejo.

Al pasar a la derecha de  $R$ , vuelve a desaparecer un sumando para que en el infinito se anule la función  $\psi$ , y para que el otro sumando tome valores reales, habrá de cumplir la condición

$$\frac{2\pi i}{n} \int_{P'}^x y_b dx = \text{número real} + \pi n i = A + \pi n i \quad (11)$$

en la que  $P'$  es un punto interior a  $QR$  ya que así

$$\psi = c e^{\frac{2\pi i}{h} \int y_b dx} = c e^{A + n\pi i} = c e^A (\cos n\pi + i \operatorname{sen} n\pi) = (-1)^n c \cdot e^A$$

La igualdad (11) se escribe

$$\int_{P'}^x y_b dx = \frac{h A}{2\pi i} + \frac{n h}{2}$$

y su conjugada será

$$\left[ \int_{P'}^x y_b dx \right]^* = - \frac{h A}{2\pi i} + \frac{n h}{2};$$

sumando las igualdades anteriores. obtendremos

$$\int_{P'}^x y_b dx + \left[ \int_{P'}^x y_b dx \right]^* = n h.$$

Tengamos ahora en cuenta que el camino de integración iba de  $P'$  a  $x$  sobre el punto  $R$ ; pues bien, como la conjugada es igual a la negativa de la integral tomada en la misma dirección, pero por debajo de  $R$ , la suma de las dos no será otra cosa que la integral curvilínea a lo largo de un contorno que rodee a  $R$  o sea

$$\oint y dx = n h$$

que es la condición de cuantificación de Bohr, ya que el valor de

$$y = y_0 \pm \dots \quad \text{es} \quad y_0 = \pm \hbar$$

Por esto, una primera aproximación en el caso de átomos pesados, nos la proporciona la mecánica cuántica de Bohr con la cuantificación en la forma por él expresada; de aquí sacaremos, como consecuencia, que si la mecánica cuántica consideró la mecánica clásica como una primera aproximación, del mismo modo la mecánica cuántica de Bohr es a su vez una primera aproximación de la mecánica ondulatoria de Schrödinger.

### CASO EN QUE INTERVIENEN VARIOS ELECTRONES

En el caso en que intervienen varios corpúsculos la ecuación de Schrödinger se escribe

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 \psi + U \psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

y si la función  $\psi$  no depende del tiempo, la ecuación es

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 \psi + U \psi = W \psi$$

en ella entran  $3n$  variables espaciales que suelen ser las coordenadas cartesianas  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ , de los  $n$  corpúsculos.

El valor de  $U$ , es el del potencial del campo en que se opera el movimiento; dicho campo estará formado por el que produce el núcleo con su carga (en el caso de electrones de un estado atómico) y a él habrá que añadir los campos que crean las cargas de los electrones y las interacciones magnéticas, aunque de éstas prescindiremos en una primera aproximación.

El caso más simple es el del átomo de hidrógeno, en el cual hay solamente dos masas, el núcleo y un electrón que se mueve a su alrededor.

La ecuación que habrá que integrar será

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left( W + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

en ella  $Z$  es el número atómico,  $\mu$  la masa reducida  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$ ,  $m$  masa del electrón,  $M$  masa del núcleo,  $e$  carga eléctrica del electrón y  $r$  distancia entre el corpúsculo y el núcleo.

Utilizando los polinomios de Laguerre, puede integrarse la ecuación después de transformarla en polares y obtener un conjunto de funciones propias, cada una de las cuales está compuesta de tres factores con las variables separadas.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$  representa la función propia,  $r, \theta, \varphi$ , las coordenadas polares,  $n, l, m$ , números cuánticos total, acimutal y magnético.

El cuadro de funciones propias, que no reproduciremos aquí, puede verse en la obra "Introduction to Quantum mechanics" de Pauling and Wilson, pág 134.

Cuando se trata de dos partículas (caso del helio) entonces

$$U = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

siendo  $r_1, r_2$  distancias de las partículas  $(x_1, y_1, z_1)$   $(x_2, y_2, z_2)$  al núcleo y  $r_{12}$  la distancia mutua.

La ecuación correspondiente para esta hipótesis será

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \left( \nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi \right) + \left( -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = W \psi$$

Si el operador del primer miembro  $K$ , lo descomponemos en dos: uno, será el  $H$  de la energía

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \left( \nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi \right) + \left( -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \right)$$

y el otro  $P$ , el perturbador

$$P = \frac{e^2}{r_{12}}$$

y bastará con aplicar el método de perturbaciones, puesto que las funciones

propias del operador  $H$  las podemos conocer sin más que observar que pueden separarse las variables  $(x_1 y_1 z_1)$  de las  $(x_2 y_2 z_2)$  ya que

$$H = \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} \right) + \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} \right)$$

No hay más que hacer  $\psi = \psi_1 \psi_2$  sustituir y dividir por  $\psi_1 \psi_2$ , para quedar las variables separadas y poder aplicar los resultados del hidrógeno con número atómico 2.

Una vez hallados  $\psi_1 \psi_2$  por las fórmulas a que antes aludíamos y calculadas las energías  $E_1$  y  $E_2$  cuya suma será el valor de  $E$ , no hay más que hallar el incremento  $\Delta W$  de la energía, por medio de la fórmula encontrada en la perturbación de primer orden

$$\Delta W = \int \psi^* P \psi dV$$

Cuando los dos electrones se encuentran en distintas capas o pisos, sucede que el que está más próximo al núcleo produce en el otro un efecto contrario al del núcleo y esto da lugar a una modificación en el número atómico al calcular el campo nuclear, y no puede hacerse  $Z=2$  en el término  $\frac{Ze^2}{r}$  sino que ha de disminuirse, dando lugar a un nuevo número atómico llamado efectivo que se representa por  $Z^*$  y cuya diferencia con el verdadero da lugar a unas constantes que los ingleses llaman "screening" que juegan un papel muy importante en los cálculos subsiguientes.

Por otra parte, podemos considerar un campo diferente para cada electrón, en él se mueve éste, y el dicho campo posee una simetría esférica, ya que la hipótesis que se hace es que en la formación del campo de cada electrón, figuren la influencia del núcleo y la de los restantes electrones, y como la probabilidad de distribución es independiente de  $\psi$ , se supone la distribución dependiente sólo de  $r$ , o sea de simetría esférica; el cálculo de las funciones propias para cada uno de ellos da lugar a las funciones de Hartree y el método se perfecciona, dando lugar a lo que se ha llamado el campo auto-consistente.

Slater, en cambio, busca un solo campo de fuerza para que en él se muevan todos los electrones, lo cual diferirá ligeramente del método de Hartree, y a la vez elige este campo de tal modo, que dé el mejor acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente, y esto sin necesidad de correcciones ulteriores; pero principalmente lo que hace Slater es partir de otro principio fundamental de los que rigen la estructura de la materia: tal es el principio de antisimetría que enunciaremos como un nuevo postulado y dice así:

"La función de onda que representa el estado actual de un sistema que contiene dos o más electrones, debe ser completamente antisimétrica en las coordenadas de los electrones; esto es que si en ella se permutan las coordenadas de dos electrones, la función debe cambiar de signo sin cambiar de valor".

Esto no es otra cosa que la enunciación en el lenguaje de la mecánica cuántica del principio de exclusión de Pauli.

### METODO DE SLATER

Este método viene desarrollado con toda minuciosidad en el trabajo de Slater "The theory of complex spectra"

La ecuación de Schrödinger para el átomo con  $N$  electrones es

$$\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left( W + \sum_1^N \frac{Ze^2}{r_i} - \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \psi = 0$$

$r_i$  representa la distancia al núcleo del electrón  $i$ , y  $r_{ij}$  la distancia mutua entre los electrones  $i$  y  $j$ .

Prescindiendo de los términos  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  se halla una ecuación separable en los distintos electrones

$$\sum_{i=1}^N \left( \nabla_i^2 \psi + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left( \frac{Ze^2}{r_i} + W_i \right) \psi \right) = 0$$

a la cual se puede aplicar el método de perturbaciones, considerando como perturbación  $-\sum \frac{e^2}{r_{ij}}$ , que son las acciones mutuas de los electrones.

La solución de la ecuación no perturbada será el producto de  $N$  factores, de los cuales cada uno de ellos será una función propia de la ecuación de Schrödinger aplicada a cada electrón  $i$ ; en ella  $Z$  será el número atómico,  $m_0$  la masa y la solución la representaremos por

$$u_{\zeta}(i);$$

la letra  $u$  sirve para representar la función propia,  $i$  se refiere a las coordenadas del electrón  $x_i, y_i, z_i$  o bien  $R_i, \theta_i, \psi_i$ , a las que consideraremos agregada otra coordenada más, la coordenada de spin, que podrá representarse por  $m_s$ . La letra  $\zeta$  que va como subíndice, indica los números cuánticos  $n, l, m_l, m_s$  (total, acimutal, magnético y spin). El spin, como número cuántico, vale  $\frac{1}{2}$  ó  $-\frac{1}{2}$ , y, como coordenada, Pauli usa la componente del spin según el eje fijo que acostumbra a ser el eje  $OZ$ ; así  $m_s$  aparece a la vez como número cuántico y como coordenada.

Los valores propios serán  $W_i$  dependientes de los números cuánticos y la suma de todos ellos será  $W$ , valor propio de la función correspondiente al operador no perturbado

Una función propia vendrá, pues, representada por el producto

$$u_{\alpha}(1) u_{\beta}(2) \dots u_{\nu}(N)$$

Pero como esta función no es antisimétrica, no satisfará el principio de antisimetría; para obtener una que la cumpla, nos fijaremos en que si se permutan dos variables, o sea dos electrones, hallaremos otra solución de la misma ecuación y que lo mismo sucederá si se aplica una permutación cualquiera a la 1, 2, 3, ...  $N$ . Cualquiera combinación lineal de las funciones

que así se hallan, será solución de la ecuación, pero como queremos que sea antisimétrica no habrá que hacer más que escribir el determinante

$$\begin{vmatrix} u_{\alpha} (1) & u_{\beta} (1) & \dots & u_{\nu} (1) \\ u_{\alpha} (2) & u_{\beta} (2) & \dots & u_{\nu} (2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha} (N) & u_{\beta} (N) & \dots & u_{\nu} (N) \end{vmatrix}$$

que multiplicado por una constante será una solución, que satisfará al principio de exclusión por la conocida propiedad de los determinantes que dice, que si dos filas o columnas son iguales en una matriz, su determinante es nulo, y esto es lo que sucedería si  $\lambda = \mu$ , o sea si los números cuánticos de dos electrones fueran iguales; si se permutan dos filas sabemos que el determinante cambia de signo, así que la función propia será:

$$(-1)^{\sigma} \sum P u_{\alpha} (1) u_{\beta} (2) \dots u_{\nu} (N)$$

La  $P$  significa que hay que aplicar a la sucesión 1, 2, 3, ...  $N$  una permutación entre los  $N$  primeros números,  $(-1)^{\sigma}$  que el signo es positivo si la permutación es de clase par y negativo si la permutación es impar.

Ahora lo que ha de hacerse es, mejorar el acuerdo con la ecuación de Schrödinger, teniendo en cuenta las interacciones y sin perder la propiedad de la antisimetría; esto se logra utilizando el método de perturbaciones.

Un caso notable es aquel en que a cada valor de la energía pueden corresponder varios conjuntos de números cuánticos, ya que el valor de dicha energía depende solamente de  $n$  y  $l$ , pudiendo variar  $m_l$  y  $m_s$ , con lo cual a la misma configuración corresponderán varios conjuntos de números cuánticos;  $m_l$  sabemos que varía entre  $-l$  y  $+l$  y  $m_s$  puede tomar solamente los valores  $\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ ; así, pues, lo primero que tendremos que hacer es estudiar los valores que pueden tomar  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , para cada configuración, teniendo en cuenta el principio de Pauli. Claro está, que cuando hay pisos completos de electrones, éstos tienen todos los valores para la cuaterna  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , y no cabe otra forma, pero en los pisos incompletos pueden variar los números  $m_l$ ,  $m_s$ , correspondientes a los electrones que están en ellos y éstos son los que dan lugar a estados degenerados en el estado no perturbado.

Por ejemplo: sea el átomo de carbono cuya configuración es

$$1s^2 2s^2 2p^2$$

en él figuran dos electrones en el piso  $K$  y cuatro en el  $L$ , de ellos dos en el subpiso  $s$  y dos en el  $p$ ; los dos primeros saturan el piso  $K$ , los siguientes el subpiso  $s$ , así que sus números cuánticos son invariablemente:

$$(100 \frac{1}{2}) \quad (100 - \frac{1}{2}) \text{ para los dos primeros}$$

$$(200 \frac{1}{2}) \quad (200 - \frac{1}{2}) \text{ para los dos siguientes}$$

los dos restantes que están en el subpiso  $p$  del piso  $L$  pueden tener diversos números cuánticos, para todos ellos  $n=2$ ,  $l=1$ , pero  $m_l$  puede valer 1, 0,  $-1$ , y  $m_s$  puede ser  $\frac{1}{2}$  ó  $-\frac{1}{2}$ , con tal que no coincidan para ellos los valores de los cuatro números cuánticos; el número de combinaciones que puede

hacerse será de 15, las cuales escribiremos a continuación, expresando en ellas la suma de los valores de  $m_l$  y la suma de los valores de  $m_s$ .

							$\Sigma_{m_l}$	$\Sigma_{m_s}$
1	$(100 \frac{1}{2})$	$(100 - \frac{1}{2})$	$(200 \frac{1}{2})$	$(200 - \frac{1}{2})$	$(211 \frac{1}{2})$	$(211 - \frac{1}{2})$	2	0
2	"	"	"	"	$(211 \frac{1}{2})$	$(210 \frac{1}{2})$	1	1
3	"	"	"	"	$(211 \frac{1}{2})$	$(210 - \frac{1}{2})$	1	0
4	"	"	"	"	$(211 - \frac{1}{2})$	$(210 \frac{1}{2})$	1	0
5	"	"	"	"	$(211 - \frac{1}{2})$	$(210 - \frac{1}{2})$	1	-1
6	"	"	"	"	$(211 \frac{1}{2})$	$(21 - 1 \frac{1}{2})$	0	1
7	"	"	"	"	$(211 \frac{1}{2})$	$(21 - 1 - \frac{1}{2})$	0	0
8	"	"	"	"	$(211 - \frac{1}{2})$	$(21 - 1 \frac{1}{2})$	0	0
9	"	"	"	"	$(210 \frac{1}{2})$	$(210 - \frac{1}{2})$	0	0
10	"	"	"	"	$(211 - \frac{1}{2})$	$(21 - 1 - \frac{1}{2})$	0	-1
11	"	"	"	"	$(21 - 1 \frac{1}{2})$	$(210 \frac{1}{2})$	-1	1
12	"	"	"	"	$(21 - 1 - \frac{1}{2})$	$(210 \frac{1}{2})$	-1	0
13	"	"	"	"	$(21 - 1 \frac{1}{2})$	$(210 - \frac{1}{2})$	-1	0
14	"	"	"	"	$(21 - 1 - \frac{1}{2})$	$(210 - \frac{1}{2})$	-1	-1
15	"	"	"	"	$(21 - 1 \frac{1}{2})$	$(21 - 1 - \frac{1}{2})$	-2	0

Para aplicar la teoría de perturbaciones, como el nivel es degenerado, habrá que formar la matriz

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} & \dots & H_{1k} \\ H_{21} & H_{22} - W & \dots & H_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{k1} & \dots & \dots & H_{kk} - W \end{vmatrix} = 0$$

en ella  $k=15$  y cada  $H_{mn} = \int \psi_n^* H \psi_m d\tau$

siendo cada  $\psi_m$  el determinante de las  $u$  que obtuvimos antes y  $H$  el operador hamiltoniano para el átomo, incluyendo las acciones mutuas.

El cálculo de este determinante de orden decimoquinto sería impracticable si no fuese por una propiedad importantísima que dice "que la integral  $H_{mn}$  es nula a no ser que para  $\psi_m$  y  $\psi_n$  se verifique que son iguales las sumas  $\Sigma_{m_l} \Sigma_{m_s}$  de las funciones  $u$  que forman las  $\psi_m \psi_n$  de cada una de ellas.

Para demostrarlo, veamos que

$$H_{mn} = \Sigma (-1)^p \int u_\alpha^* (1) \dots u_\nu^* (N) H P u_\alpha (1) \dots u_\nu (N) d\tau.$$

En el elemento  $d\tau$  entran no sólo las diferenciales de las coordenadas espaciales, sino también la de la coordenada de spin.

Como en el operador  $H$  no entran las coordenadas de spin, podremos suponer que cada  $u_\alpha$  se descompone en dos factores, uno con las coordenadas de posición y números cuánticos  $n, l, m_l$ , y otro con el spin y coordenada de spin en esta forma:

$$u(n, l, m_l, m_s, x, y, z, m_s) = u(n, l, m_l, x, y, z) \cdot u(m_s, m_s)$$

Al aparear los segundos factores para efectuar la integración, tendremos productos ortogonales, de tal modo que, si son iguales, la integral será la unidad y si son diferentes, será cero; para que el producto sea la unidad, hará falta que todos los productos parciales sean iguales a la unidad, o sea con los mismos valores del spin en las dos permutaciones, lo que nos lleva a que la suma  $\sum m_s$  sea la misma para  $\psi_m$  y  $\psi_n$ , ya que en caso contrario no podría hacerse tal apareamiento y la integral sería nula.

Para verlo en el caso de  $\sum m_l$  recordaremos que suponiendo el campo central, el momento angular viene representado por un operador  $\sum M_l$  conmutable con  $H$ , por ser dicho operador una constante del movimiento, o sea que se tendrá

$$\sum M_l H - H \sum M_l = 0$$

Si ahora utilizamos la forma de matriz para la representación de los operadores, la del operador  $\sum M_l$  será una matriz diagonal (por ser  $\sum M_l$  una constante del movimiento), y tendrá todos sus elementos nulos excepto los situados en la diagonal principal, que son los valores propios del operador; estos valores son precisamente los  $\sum m_s$  de que ahora estamos tratando.

Con estas consideraciones podremos expresar la ley de conmutación en la siguiente forma, que indica la igualdad de los elementos de las dos matrices, producto de  $\sum M_l$  por  $H$  y de  $H$  por  $\sum M_l$

$$\sum_{n''} \sum M_l (n' n'') H (n'', n''') - \sum_{n''} H (n' n'') \sum M_l (n'', n''') = 0$$

pero la condición de ser diagonal la matriz  $\sum M_l$  hace que sean cero todos los  $\sum M_l (n' n'')$  si es  $n' \neq n''$ , así que la suma quedará reducida a

$$\sum M_l (n' n') H (n' n'') - H (n' n'') \sum M_l (n'', n'') = 0.$$

Esta podrá escribirse, teniendo en cuenta que los valores  $\sum M (n' n')$  son los valores propios del operador  $\sum M_l$  e iguales a  $\sum m_i (n' n')$

$$H (n' n'') \left[ \sum m_i (n', n') - \sum m_i (n'', n'') \right] = 0.$$

Esta igualdad equivale a que se verifique una de las condiciones

$$\begin{aligned} H (n' n'') &= 0 \\ \sum m_i (n' n') &= \sum m_i (n'', n'') \end{aligned}$$

finalmente, que para que los componentes de la matriz  $H$  sean diferentes de cero ha de tener  $\sum m_i$  el mismo valor en ambos estados  $n'$  y  $n''$ .

Volviendo a la ecuación secular que escribimos antes, veremos que la diagonal principal está formada por términos  $H_{jj} - W$ , y si las  $H$  se han ordenado por los valores de  $\sum m_l$  y  $\sum m_s$  que figuraban en el cuadro anterior, los términos  $H_{11} H_{22} H_{55} H_{66} H_{10,10} H_{11,11} H_{14,14} H_{15,15}$  tendrán nulos sus términos inmediatos: en cambio  $H_{33} H_{44}$  por una parte y  $H_{12,12} H_{13,13}$  formarán con sus paralelas  $H_{34} H_{43}$  y  $H_{12,13} H_{13,12}$  rectángulos y las  $H_{77} H_{88} H_{99}$  otro rectángulo en la siguiente forma:

$$H_{11} - W$$

$$H_{22} - W$$

$$H_{33} - W \quad H_{34}$$

$$H_{43} \quad H_{44} - W$$

$$H_{55} - W$$

$$H_{66} - W$$

$$H_{77} - W \quad H_{78} \quad H_{79}$$

$$H_{87} \quad H_{88} - W \quad H_{89}$$

$$H_{97} \quad H_{98} \quad H_{99} - W$$

$$H_{10,10} - W$$

$$H_{11,11} - W$$

$$H_{12,12} - W \quad H_{12,13}$$

$$H_{13,12} \quad H_{13,13} - W$$

$$H_{14,14} - W$$

$$H_{15,15} - W$$

= 0

de modo que al desarrollar el determinante podrá descomponerse en los siguientes factores que anularemos separadamente:

$$\begin{aligned}
 &H_{11} - W = 0, & H_{22} - W = 0, & H_{55} - W = 0, \\
 &H_{66} - W = 0, & H_{10, 10} - W = 0 & H_{11, 11} - W = 0 \\
 & & H_{14, 14} - W = 0 & H_{15, 15} - W = 0 \\
 & \left| \begin{array}{cc} H_{33} - W & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - W \end{array} \right| = 0 & \left| \begin{array}{cc} H_{12, 12} - W & H_{12, 13} \\ H_{13, 12} & H_{13, 13} - W \end{array} \right| = 0 \\
 & \left| \begin{array}{ccc} H_{77} - W & H_{78} & H_{79} \\ & H_{87} & H_{88} - W & H_{89} \\ & H_{97} & H_{98} & H_{99} - W \end{array} \right| = 0
 \end{aligned}$$

todo lo cual nos habrá reducido el problema a la resolución de dos ecuaciones de segundo grado y una de tercero para hallar los 15 valores de  $W$ ; pero una consideración que vamos a hacer, nos permitirá reducir aún más el número de valores propios diferentes, y evitarnos la resolución de las anteriores ecuaciones, ya que los factores lineales nos darán en este caso todos los valores propios.

El valor de la energía atómica en un sistema en el que haya un solo electrón, depende únicamente de los números cuánticos  $n$ ,  $l$ , y no de los  $m_l$ , y  $m_s$ , los cuales indican su orientación en el espacio; el primero, representa el momento angular y el segundo la rotación del electrón y suelen representarse por medio de vectores.

En el caso de varios electrones, cada uno tiene su momento y su spin y en el sistema habrá que hallar su resultante, y naturalmente influirán en la energía por su interacción, debida a la posición relativa de las órbitas electrónicas, pero si los vectores resultantes que llamaremos  $L$  y  $S$  son iguales, aunque se cambie la orientación del sistema en el espacio, la energía será la misma; y esto es lo que sucede en nuestro caso.

Si se prescinde de efectos magnéticos, se demuestra que el cuadrado del momento angular total, puede tomar valores cuantizados de la forma  $L(L+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$ , siendo  $L$  un número entero.

Del mismo modo para el spin, resulta que su cuadrado ha de ser

$$S(S+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \text{ siendo } S, \text{ entero o semientero.}$$

Los estados de un átomo con una configuración dada, pueden distinguirse conociendo los cuatro números

$$L, S, \sum m_l, \sum m_s,$$

con la condición ya vista para un corpúsculo

$$L \geq \sum m_l \geq -L \quad S \geq \sum m_s \geq -S$$

y todos estos valores pertenecen al mismo nivel degenerado de energía.

Con estos antecedentes, podemos hallar las soluciones de la ecuación secular del átomo de carbono

$$1s^2 2s^2 2p^2;$$

con los valores del cuadro que escribimos antes, se ve que los pares de valores que pueden tener  $L$  y  $S$  son:

$$L=2 \quad S=0$$

$$L=1 \quad S=1$$

$$L=0 \quad S=0$$

De la primera pareja de valores se obtienen

$$L=2 \quad S=0 \quad 2 \geq \sum m_l \geq -2 \quad \sum m_s = 0$$

que corresponderán a las combinaciones

$$\begin{array}{l} \sum m_l = 2 \quad \sum m_s = 0 \quad H_{11} - W = 0 \\ \sum m_l = 1 \quad \sum m_s = 0 \quad \begin{vmatrix} H_{33} - W & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - W \end{vmatrix} = 0 \\ \sum m_l = 0 \quad \sum m_s = 0 \quad \text{ecuación cúbica (una de sus raíces)} \\ \sum m_l = -1 \quad \sum m_s = 0 \quad \begin{vmatrix} H_{12,12} - W & H_{12,13} \\ H_{13,12} & H_{13,13} - W \end{vmatrix} = 0 \\ \sum m_l = -2 \quad \sum m_s = 0 \quad H_{15,15} - W = 0 \end{array}$$

Todas estas soluciones serán iguales a la que anula el primer factor que es  $H_{11} - W$ ; luego ésta absorbe dos factores lineales, dos raíces de las ecuaciones cuadráticas y una de la cúbica.

Del segundo par de valores hallaremos

$$L=1 \quad S=1 \quad 1 \geq \sum m \geq -1 \quad 1 \geq \sum m_s \geq -1$$

$$\begin{array}{l} \sum m_l = 1 \quad \sum m_s = 1 \quad H_{22} - W = 0 \\ \sum m_l = 1 \quad \sum m_s = 0 \quad \begin{vmatrix} H_{33} - W & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - W \end{vmatrix} = 0 \\ \sum m_l = 1 \quad \sum m_s = -1 \quad H_{55} - W = 0 \\ \sum m_l = 0 \quad \sum m_s = 1 \quad H_{66} - W = 0 \\ \sum m_l = 0 \quad \sum m_s = 0 \quad \text{ecuación cúbica (una de las raíces)} \\ \sum m_l = 0 \quad \sum m_s = -1 \quad H_{10,10} - W = 0 \\ \sum m_l = -1 \quad \sum m_s = 1 \quad H_{11,11} - W = 0 \\ \sum m_l = -1 \quad \sum m_s = 0 \quad \begin{vmatrix} H_{12,12} - W & H_{12,13} \\ H_{13,12} & H_{13,13} - W \end{vmatrix} = 0 \\ \sum m_l = -1 \quad \sum m_s = -1 \quad H_{14,14} - W = 0 \end{array}$$

aquí obtenemos otra solución que absorbe nueve raíces; de ellas seis corresponden a factores lineales, dos a cuadráticas y una a la cúbica; podremos tomar como valor de todas ellas el  $H_{22}$  que anula al factor lineal  $H_{22} - W$ .

Del tercer par obtendremos

$$L=0 \quad S=0 \quad \sum m_i=0 \quad \sum m_s=0 \quad \text{una raíz de la cúbica}$$

De este último hallamos, pues, una sola raíz, que corresponde a una de la ecuación cúbica.

Pero para hallar ésta, no es necesario resolver dicha ecuación cúbica, ya que conocemos sus otras dos raíces que son  $H_{11}$  y  $H_{22}$ , y como por una conocida propiedad de álgebra la suma de las tres raíces es  $H_{77} + H_{88} + H_{99}$ , veremos que esta tercera raíz será igual a  $H_{77} + H_{88} + H_{99} - H_{11} - H_{22}$ .

Los términos espectrales serán  ${}^1D$ ,  ${}^3P$  y  ${}^1S$ ; basta ver para ello que los valores de  $S=0$  dan singuletes y  $S=1$  da tripletes; y que a los valores  $L=2$ ,  $L=1$ ,  $L=0$  corresponden respectivamente  $D$ ,  $P$ ,  $S$ .

Para terminar esta ligera exposición del método de Slater, nos falta dar una idea sobre la reducción de la integral  $H_{mn}$ ; sabemos que

$$H_{mn} = \frac{1}{N!} \int \psi_m^* H \psi_n d\tau$$

el factor  $\frac{1}{N!}$ , es un factor que resulta al multiplicar por sí mismo el número  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  que es factor de normalización de cualquier  $\psi$ .

En efecto,  $\psi_m$  es un determinante de orden  $N$ ; su número de términos será  $N!$  y la condición de normalización

$$\int c^* \psi_m^* c \psi_m d\tau = 1,$$

o sea

$$c c^* \int \psi_m \psi_m d\tau = 1;$$

al multiplicar cada par de términos de los determinantes  $\psi_m$  y  $\psi_m^*$ , aparearemos los factores que corresponden a iguales coordenadas y el elemento de volumen  $d\tau_1$  de  $d\tau$ , o sea,

$$\int u_\alpha^*(i) u_\beta(i) d\tau_i$$

si entonces  $\alpha \neq \beta$  la integral será cero y el sumando nulo; si es  $\alpha = \beta$  la integral valdrá la unidad por la supuesta normalización de las  $u$ ; así, pues, los únicos productos que darán integrales no nulas e iguales a la unidad, serán aquellos en que los términos de los determinantes sean correspon-

dientes, o sea los que resultan al aparear los  $N!$  términos de  $\psi_m$  con sus conjugados; como cada uno de ellos vale la unidad, tendremos

$$\int \psi_m^* \psi_m d\tau = N!$$

$$c c^* N! = 1 \quad \text{luego si } c \text{ es real} \quad c = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

De aquí que partamos del valor

$$H_{mn} = \frac{1}{N!} \int \psi_m^* H \psi_n d\tau.$$

El operador  $H$  se compone de términos de dos clases: unos que dependen de un solo electrón  $i$

$$\nabla_i^2 + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \sum \frac{Ze^2}{r_i}$$

y otros dependiendo de dos electrones  $i, j$ ,

$$-\sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

aparte de un término constante del que no nos ocuparemos.

Descompuesto  $H$  en sumandos, llamaremos al del primer tipo escrito  $H(i)$ , y vamos a ocuparnos de él, para lo cual atenderemos al electrón  $i$  recordando que

$$d\tau = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_i \dots d\tau_N$$

Consideremos un producto cualquiera de dos permutaciones

$$P(u_\alpha^*(1) u_\beta^*(2) \dots u_\nu^*(N))$$

$$P'(u_\sigma(1) u_\rho(2) \dots u_\nu(N))$$

En la parte correspondiente al electrón  $i$  habrá:

$$\int u_\zeta^*(i) H(i) u_\xi(i) d\tau_i$$

pero si  $\zeta \neq \xi$ , habrá por lo menos un electrón  $j$  que entrará en funciones  $u_\lambda^*(j) u_\mu(j)$  en las que  $\lambda \neq \mu$  y como entonces el factor

$$\int u_\lambda^*(j) u_\mu(j) d\tau_j = 0$$

es nulo por la ortogonalidad de las  $u$ , el término será cero; habrá de ser, pues,  $\zeta = \xi$ , los demás factores valdrán la unidad por la normalización y quedará

$$\int u_{\xi}^* (i) H (i) u_{\xi} (i) d \tau_i$$

Luego una de las integrales a evaluar será la del tipo

$$I_i = \int u_{\xi}^* (i) H (i) u_{\xi} (i) d \tau_i,$$

ésta se transforma a polares y se reduce a integrales sobre el radio  $R$ .

Las integrales del segundo tipo corresponden a dos variables y por un razonamiento análogo al ya hecho en el caso anterior, si llamamos  $i, j$ , a los electrones de que tratamos, como en el operador

$$\frac{e^2}{r_{ij}}$$

entran las  $i, j$ , habrá que considerar dos tipos diferentes que serán

$$J_{ij} = \int u_{\zeta}^* (i) u_{\xi}^* (j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_{\zeta} (i) u_{\xi} (j) d \tau_i d \tau_j$$

$$K_{ij} = \int u_{\zeta}^* (i) u_{\xi}^* (j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_{\zeta} (j) u_{\xi} (i) d \tau_i d \tau_j$$

En ellas se introduce el valor de  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  dado por la fórmula

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{k, m} \frac{(K - |m|)!}{(K + |m|)!} \frac{r_a^k}{r_b^{k+1}} P_k^{|m|} (\cos \delta_i) P_k^{|m|} (\cos \delta_j) e^{im(\varphi_i - \varphi_j)}$$

en la que  $r_a$  es el menor y  $r_b$  el mayor de los valores de  $r_i, r_j$ ;  $P_k$  es una función asociada de Legendre. Utilizando esta expresión se llega a calcular las integrales  $J_{ij}$  y  $K_{ij}$ .

La teoría de Slater tiene el inconveniente de prescindir de las interacciones magnéticas entre los electrones y esto da lugar a diferencias notables entre los datos experimentales y los valores calculados. Estas discrepancias han sido estudiadas por Inglis y Ginsburg en "Atomic Levels and Zeeman Effect".

### METODO DE HARTREE

El método de Hartree consiste en suponer que para cada electrón hay un campo eléctrico diferente, en el cual se mueve; este campo está formado por el que produce el núcleo y por los que producen las acciones de los restantes electrones, para los cuales si sus funciones propias son  $\psi_2 \psi_3 \dots \psi_N$  y las suponemos normalizadas, o sea

$$\int \psi_k^* \psi_k d\tau_k = 1$$

se considera que para cada uno de ellos la distribución de carga es  $\rho_x = e|\psi_k|^2$ , o sea en cada punto la probabilidad de distribución.

Los campos se suponen todos centrales, con simetría esférica, pues la densidad de probabilidad depende únicamente de la distancia al centro.

La función de onda que corresponde al sistema que se estudia, se considera que es el producto

$$\psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)$$

representando por  $x_1, x_2, \dots, x_N$ , el conjunto de las coordenadas de posición de cada electrón.

Si supusiéramos conocidas las funciones de onda para cada uno de ellos y éstas fuesen

$$\psi_1(x_1), \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N)$$

veamos cómo podríamos escribir la ecuación a que debe satisfacer la de este electrón  $k$ .

La ecuación de Schrödinger para dicho electrón será

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_k^2 + U_k(r) - W_k \right] \psi_k = 0$$

Bastará hallar el potencial  $U_k(r)$ ; éste, está compuesto del debido a fuerzas exteriores, que será el mismo para todos los electrones  $U_0$ , y del debido a los restantes electrones que será

$$U'_k = \sum_{k \neq i} U_{ki}$$

en el que

$$U_{ki} = e^2 \int \frac{|\psi_i(x)|^2}{r_{ki}} dx_k$$

Pero esta ecuación, contiene las funciones de onda de los  $N - 1$  restantes electrones, y como lo mismo sucede en la ecuación de cada electrón, vemos que hemos formado un sistema de  $N$  ecuaciones integrodiferenciales, cuya resolución nos daría las funciones de onda para cada electrón; y su producto sería la función de onda del sistema.

La dificultad de la resolución del anterior sistema ha hecho adoptar un método de aproximaciones sucesivas.

Primeramente, se suponen conocidas unas funciones de onda aproximadas, para cada uno de los electrones.

Con las correspondientes a cada grupo de  $N - 1$  electrones se calcula la función de onda del restante y tendremos una mejor aproximación; haciendo esto para todos los electrones habremos sustituido el primer sistema de que partimos por otro más adecuado.

Este proceso puede repetirse varias veces, hasta que las funciones que se obtienen al tomar cada grupo de  $N - 1$  y calcular la restante, coincidan con esta función; entonces se llama al campo "autoconsistente" y realmente lo que quiere decir es que los potenciales verifican las ecuaciones

$$\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_k^2 + U_k(r) - W_k \right] \psi_k = 0.$$

Con estas ecuaciones, se calculan las energías individuales de los electrones, y vamos a ver que la energía total no es igual a la suma de las energías  $W_i$  de los electrones.

En efecto, despejando  $W_i$ , para lo cual basta multiplicar la ecuación anterior por  $\psi_i^*$

$$W_i = \int \psi_i^* \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_i \right) \psi_i dx$$

o lo que es lo mismo

$$W_i = \int \Phi^* \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_{0i} + \sum \frac{e^2}{r_{ik}} \right] \Phi dV$$

$$\sum W_i = \int \Phi^* \left[ \sum_1^N \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_{0i} \right) + \sum_1^N \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{r_{ik}} \right] \Phi dV$$

mientras que el valor total de la energía es

$$\int \Phi^* H \Phi dV = \int \Phi^* \left[ \sum_1^N \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_{0i} \right) + \frac{1}{2} \sum_1^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Phi dV$$

ya que el potencial mutuo de los electrones figura dos veces en  $\sum W_i$ , una con la acción del electrón  $i$  al electrón  $j$  y otra igual del electrón  $j$  al electrón  $i$ .

Para calcular correctamente la energía total  $W$ , necesitaremos introducir las energías propias de los electrones, o sea

$$E_i = \int \psi_i^* \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_{0i} \right) \psi_i dx = \int \Phi^* \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_i^2 + U_{0i} \right) \Phi dV$$

Llamando  $E = \sum E_i$  tendremos que

$$W - \frac{1}{2} \sum W_i = \frac{1}{2} E$$

luego

$$W = \frac{1}{2} (E + \sum W_i) = \frac{1}{2} \sum_1^N (E_i + W_i)$$

El cálculo de las  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , que son las llamadas funciones de Hartree, se hace por integración numérica de las ecuaciones.

Posteriormente se usó el principio variacional, demostrando que si se toma un producto de  $N$  funciones y se aplica al teorema de que cuando  $\Phi$  es función propia, la variación de

$$\frac{\int \Phi^* H \Phi dV}{\int \Phi^* \Phi dV}$$

es nula, entonces las ecuaciones de condición a que se llega, derivando parcialmente y anulando las derivadas, determinan funciones de onda para los factores que coinciden con las que hemos dicho que determinan el campo autoconsistente de Hartree. Esto fué lo que hicieron Fock y Slater, que con ello dieron una mejor aproximación, aunque las dificultades técnicas los hicieron impracticables, siendo aún hoy el método de Hartree el mejor por su simplicidad.

Al método del campo autoconsistente le achacan el ser arbitraria la hipótesis de que parte, despreciar las interacciones magnéticas, usar funciones que no son antisimétricas y no ser exactamente ortogonales las funciones que obtiene, cosa que a veces presenta inconvenientes y finalmente que, como las funciones de Hartree sólo se conocen tabuladas, no hay expresión analítica de ellas y son de difícil manejo en problemas en los que se requiere conocer la forma analítica de las funciones de onda.

A la primera observación contestó Slater demostrando en su trabajo "The self consistent Field and the structure of atoms", que eran fundadas las hipótesis de que partía Hartree y que las discrepancias debidas a diversas causas eran del mismo orden de magnitud que los errores que se introducían al calcular aproximadamente las funciones.

### METODO DE ZENER

Bajo este epígrafe comprenderemos los distintos métodos empleados para buscar una forma analítica de las funciones de onda.

Hemos visto que el método de Hartree con sus procedimientos numéricos, permitía conocer las funciones de onda, las cuales han sido tabuladas para diferentes átomos; si únicamente se necesitase una información derivada de una distribución gráfica de  $\psi\psi^*$ , las funciones de Hartree serían las mejores; pero las integrales que representan el mutuo potencial de átomos son de un tipo que sólo puede ser evaluado con facilidad en el caso en que las funciones de onda vienen dadas por su expresión analítica.

Por otra parte las funciones van siendo más complicadas a medida que crece la complejidad de los átomos. De aquí se deduce el deseo de conocer, lo mejor posible, funciones que se puedan representar por expresiones analíticas sencillas.

Estas funciones se pueden obtener partiendo de las soluciones exactas de las del tipo hidrógeno cuando se prescinde de las interacciones, pero haciendo figurar en ellas parámetros que sin aumentar su complejidad les den flexibilidad; este método es el que ha sido utilizado por Guillemin y Zener para hallar expresiones que aproximadamente diesen funciones propias en el caso del Litio.

Con las funciones elegidas se obtenía la expresión de la energía para el átomo entero, en términos de tales parámetros y éstos se ajustaban de tal manera que el valor de la energía fuese un mínimo.

Para conseguir buenos resultados, hay que tener tino en la elección de la forma de las funciones y del número de parámetros que se hacen intervenir.

El buen éxito obtenido con respecto al Litio, hizo a Zener estudiar las funciones para el Berilio, Boro, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Fluor y Neo, que son los restantes cuerpos simples que componen el segundo período, o sea los del número cuántico total igual a 2.

La fórmula de partida es la antisimétrica de Slater ya estudiada

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu} (-1)^{\nu} P u_{\alpha}(1) u_{\beta}(2) \dots u_{\nu}(N) \delta\left(\frac{1}{2}, m_{s_i}\right) \delta\left(-\frac{1}{2}, m_{s_i}\right)$$

en la que las funciones  $u_{\zeta}(i)$  lo son de las coordenadas espaciales del  $i$  electrón con  $\zeta$  estado cuántico y los  $\delta\left(\frac{1}{2}, m_{s_i}\right)$  representan el spin del electrón  $i$  en un estado con componentes  $m_s$ .

Los primeros estados cuánticos se designan por los símbolos

(100) .....	1
(200) .....	s
(21—1) .....	a
(210) .....	b
(211) .....	c
.....	

Las funciones usadas, que generalizan las del tipo hidrógeno y llevan un factor de normalización, son las siguientes:

$$u_1(x) = g_1 e^{-\gamma r}$$

$$u_s(x) = g_2 r^{n^*-1} e^{-\delta r}$$

$$u_a(x) = u_c(x) = g_3 \sin \theta e^{\pm i \psi} r^{n^*-1} e^{-\delta r}$$

$$u_b(x) = g_4 \cos \theta r^{n^*-1} e^{-\delta r}$$

Las coordenadas son polares, y los parámetros a determinar  $n^*$ ,  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ ,  $g_4$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , que se calculan haciendo mínimo el valor de

$$J = \frac{\sum_{msi} \int \psi^* H \psi d\tau}{\sum_{msi} \int \psi^* \cdot \psi d\tau}$$

$H$  es el hamiltoniano sin interacciones magnéticas.

Los valores calculados para la energía han sido bastante aproximados, siendo las discrepancias entre los valores observados y los calculados del orden de 1 a 2 %. Detalles y resultados de la aplicación de este método pueden encontrarse en el trabajo de Zener "Analytic atomic, wave functions".

Slater, en analogía con el método de Zener, ha estudiado una porción de funciones de onda de diferentes estados atómicos, pero como la complicación era grande al tratar de aplicar el método variacional, se ha limitado a ajustar los parámetros para que confrontasen con los datos experimentales de que disponía; la confianza que merecen estas funciones no es tan grande como las de Zener y están sometidas a revisión, pero parece que no habrá grandes discrepancias. Ya Pauling, en 1927, publicó una tabla de constantes que habían de utilizarse en funciones propias de tipos determinados, y Slater ha vuelto sobre ellas, tomando como parte radial de la función de onda de un electrón

$$r^{n^*-1} e^{-\frac{Z-s}{n^*} r}$$

esto es, una función asintótica de una función de tipo hidrógeno con un número cuántico  $n^*$  y una carga nuclear  $Z - s$ ;  $Z$  es el número atómico verdadero y  $s$  una constante protectora (screening).

Empíricamente se asignan los valores de  $n^*$  y de la carga  $Z - s$ , y con esos valores se calcula cualquier función de onda para un electrón del que se conoce sus números cuánticos y, finalmente, estas funciones se combinan como se indicó al desarrollar el método de Slater en páginas anteriores.

Las reglas para el cálculo de  $n^*$  y  $s$  son sencillas y vamos a exponerlas:

$$\begin{array}{l} n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \\ n^* = 1, 2, 3, 3,7, 4,0, 4,2 \end{array}$$

2.º Para calcular  $s$ , se comienza por descomponer la fórmula de su confi-

guración en grupos, por períodos, de tal modo que las  $s$ ,  $p$ , van en uno mismo; las  $d$ ,  $f$ , etc., en grupos separados; así para el hierro  $Z = 26$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^6 4s^2$$

la descomposición es

$$1s^2; \quad 2s^2 2p^6; \quad 3s^2 3p^6; \quad 3d^6; \quad 4s^2.$$

- a) No influyen en  $s$  los electrones exteriores al que se considera.
- b) Por cada electrón que haya en su grupo se cuenta 0,35, excepto en la capa  $1s$  que es de 0,30.
- c) Si se trata de grupo  $s$ ,  $p$  se cuenta 0,85 por cada electrón del período inmediato a él, y 1,00 por los demás electrones que estén más próximos al núcleo.
- d) Si el grupo es  $d$ ,  $f$ , se computa 1,00 por cada electrón interior a él. Para mejor comprender estas reglas las aplicaremos al ejemplo del Fe.

$$\text{Grupo } 1s^2 \quad s = 0,30$$

$$\text{Grupo } 2s^2 2p^6 \quad s = 7 \cdot (0,35) + 2 \cdot (0,85) = 4,15$$

$$\text{Grupo } 3s^2 3p^6 \quad s = 7 \cdot (0,35) + 8 \cdot (0,85) + 2 \cdot 1 = 11,25$$

$$\text{Grupo } 3d^6 \quad s = 5 \cdot (0,35) + 18 \cdot (1,00) = 19,75$$

$$\text{Grupo } 4s^2 \quad s = 1 \cdot (0,35) + 14 \cdot (0,85) + 10 \cdot (1,00) = 22,25$$

Con esto los valores de los números atómicos efectivos, que son  $Z^* = Z - s$ , serán para los electrones de cada grupo, 25,70, 21,85, 14,75, 6,25 y 3,75 respectivamente

Es, pues, todo esto una teoría que reduce la acción de los electrones en los átomos, a la que se verifica en el hidrógeno, suponiendo que para cada electrón forman los demás (de su grupo o interiores a él), una especie de pantalla o defensa delante del núcleo que da lugar a una debilitación de la carga resultante, que se supone concentrada en el núcleo, pero con el número atómico menor.

Estas son las constantes llamadas por los autores ingleses y norteamericanos screening (pantalla) o shielding (defensa), que son las que hemos llamado protectoras y que juegan un papel tan importante en los métodos empíricos.

Quedan por estudiar los métodos de ajuste gráfico de funciones y los métodos estadísticos de Fermi Dirac y otros, pero la extensión que supone cada uno nos hacen prescindir de ellos y dar por terminado este trabajo, en el que sólo se pretende exponer ligeramente la parte más sencilla de los métodos generales de cálculo de funciones propias y energías en los sistemas atómicos.

## BIBLIOGRAFIA

Para la redacción de la presente Memoria se han tenido presentes las siguientes obras y trabajos:

INÍGUEZ. — Apuntes de Mecánica cuántica.

PAULING AND WILSON. — Introduction to Quantum Mechanics.

TERRADAS. — Lecciones sobre Física de materiales sólidos. Madrid, 1943.

PALACIOS. — Termodinámica y constitución de la materia.

DEBROGLIE. — Materia y luz.

BRILLOUIN. — Notions de Mecanique ondulatoire.—Les metodes d'approximation.

SLATER. — The theory of complex spectra: Physical Revue, 34, 1293 (1929).

” Atomic shielding constants: Physical Revue. 36, 57 (1930).

” The Self-consistent Field and the structure of atoms: Physical Revue, 32, 339 (1928).

RENE DUGAS. — Sur l'evolution de la Mecanique des Quanta: Journal de l'ecole polytechnique. Janvier 1937.

ZENER. — Analitic Atomic Wave functions: Physical Revue, 36, 51 (1930).

JAMES AND COOLIDGE. — The ground state of the Hydrogene Molecule: J. Chem. Phys, 1, 825 (1933).

KIMBALL AND SHORTLEY. — The numerical solution of Schrödinger's Equation: Physical Revue, 45, 815 (1934).

PENG. — Perturbation theory for the self-consistent field: Proceedings Royal Society, 178, 499 (1941).

INGLIS AND GINSBURG. — Atomic energy levels and Zeeman effect: Physal Revue, 43, 194 (1933).

HARTREE. — Results of calculations of atomic wave functions: Proceedings Royal Society 141, 282 (1933).

EPSTEIN. — The Stark effect from the point of view of Schrödinger's quantum theory: Physical Revue, 28, 695 (1926).

YOUNG. — On the Wentzel-Brillouin-Kramers approximate solution of the wave equation: Physical Revue, 36, 1.156 (1930).

EL-SHERBINI. — Third Order Terms in the theory of the Stark effect: Phylosophicale Magazine, 13, 24 (1932).

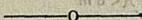
ECKART. — The theory and calculation of screening constants: Physical Revue, 36, 878 (1930).

FRENKEL. — Wave mechanics, Advanced general theory.

## PRODUCCION, EMISION Y RECEPCION DE MICRO-ONDAS ELECTROMAGNETICAS

Resumen de la Conferencia dada en la Academia de Ciencias  
Exactas, Físico-Químicas y Naturales de Zaragoza, por el  
académico D. MARIANO VELASCO DURANTEZ,

el día 24 de marzo de 1947



En los primeros tiempos de la Radiodifusión, en los que se utilizaban para las emisiones ondas amortiguadas de gran longitud de onda ( $\lambda$ ) (*ondas largas* de  $\lambda > 500$  m.), se creyó que las ondas de corta longitud de onda tendrían el inconveniente en su propagación de ser perturbadas por los obstáculos terrestres (edificios, árboles, accidentes del terreno, etc.) y de que el alcance de una estación emisora se acortaría con la longitud de onda, acercándose al del horizonte geométrico. Por estas razones se pensó que, aun cuando el poder radiante de un circuito crece como la cuarta potencia de su frecuencia  $\nu$  ( $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ), el porvenir de la Radiodifusión estaba en las ondas largas y en esta dirección se desvió el progreso técnico, llegando algunas estaciones como Burdeos a funcionar con ondas de  $\lambda = 23$  Kilómetros (Km.) o  $\nu \simeq 13$  Kilociclos por segundo (Kc/s), que es una frecuencia audible.

Ensayos de aficionados con ondas cortas hicieron ver la posibilidad de la comunicación con ellas a grandes distancias, debido a una especie de reflexión que sufren dichas ondas en la *ionosfera* o capa ionizada formada por varios estratos, existente en la alta atmósfera y cuya existencia fué prevista independientemente, y casi al mismo tiempo, por el profesor A. E. Kennelly de la Universidad de Harvard (E. U.) y el físico inglés Oliver Heaviside, para explicar la comunicación transoceánica obtenida por el inventor italiano Marconi en 1901. La realidad de la existencia de esta capa ionizada fué demostrada por los trabajos iniciados en 1924 por el entonces profesor E. V. Appleton de la Universidad de Cambridge (Inglaterra), quien probó la existencia a una altura de 100 Km. (aproximadamente) de un estrato ionizado que se conoce como *primera capa ionizada*, *capa E* o *capa Kennelly-Heaviside*, seguido de otro estrato entre 200 y 300 Km. y otro a unos 600 Km. formando el conjunto de estos dos estratos la *segunda capa ionizada*, *capa F* o *capa de Appleton* (1).

A partir de la experiencia de Marconi, las investigaciones se sucedieron

(1) En estos días la Prensa diaria ha divulgado la noticia de haberse concedido el Premio Nobel de Física de 1947 al hoy Sir Edward Appleton, precisamente por el mérito y trascendencia de estos trabajos.

y el progreso de la Radiodifusión se dirigió hacia las ondas cortas y emisiones de onda continua producidas con circuitos oscilantes de válvulas electrónicas, llegando primero a las *ondas cortas* ( $\lambda < 150$  m. y  $> 50$  m.) que hicieron posible la telefonía sin hilos, pasando por las *extra-cortas* ( $\lambda < 50$  m. y  $> 12$  m.) y llegando a las *ultra-cortas* ( $\lambda < 8$  m. y  $> 1$  m.) u *ondas métricas*, que se emplean en la televisión y en la telefonía sin hilos secreta, por haces dirigidos entre dos estaciones que se "vean", como las utilizadas en las comunicaciones telefónicas entre Barcelona y Palma de Mallorca.

Estas ondas cortas presentan grandes ventajas, como la de su pequeña absorción atmosférica, que hace puedan dar dos o tres vueltas a la tierra antes de extinguirse para la recepción. El comportamiento de la ionosfera para las diferentes ondas está indicado en la fig. 1.

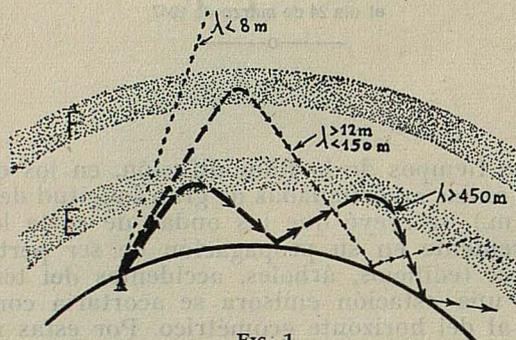


Fig. 1

Los sistemas productores y receptores de esta gama de longitudes de onda, son circuitos oscilantes a base de válvulas electrónicas, en los que los antiguos triodos, han sido sustituidos por las modernas válvulas multielectrodos (tetrodos, pentodos, etc.), reduciendo progresivamente las capacidades y autoinducciones, a medida que disminuía la longitud de onda y, también, el tamaño de los tubos electrónicos, llegando a tipos tan reducidos como el que por su forma y tamaño se denomina "tipo bellota", utilizado para ondas ultra-cortas. Los tipos de antenas utilizadas para el lanzamiento y captación de las ondas, varían, también, con la longitud de onda, utilizando con las ultra-cortas, antenas o reflectores metálicos de forma parabólica (fig. 2) productores de haces dirigidos, siendo pre-

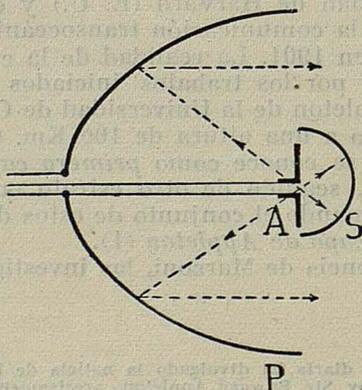


Fig. 2

ciso, en este caso, cuidar de la situación de la antena, no sólo para evitar los "efectos de pantalla", sino también, en el caso de la receptora, la proximidad de motores de explosión, cuyas chispas producen ondas ultracortas ( $\lambda \approx 7$  m.), que pueden interferir con las de la emisora.

Nuevas necesidades de la técnica, especialmente el Radar de precisión, han obligado a producir ondas de menor longitud de onda o *micro-ondas* ( $\lambda < 1$  m.). Su frecuencia es tan grande, que el tiempo de tránsito de los electrones en las válvulas no es despreciable, no pudiéndose mantener en ellas oscilaciones continuas de tan elevada frecuencia. Para la producción de estas micro-ondas es necesario recurrir a una nueva técnica, cuyo examen fué el principal objeto de esta conferencia.

Son varios los sistemas conocidos (algunos desde hace bastante tiempo) para producir *ondas centimétricas*, basados en la inercia de los electrones. El sistema *Barkhausen-Kurz* (1920) está fundado en el siguiente fenómeno: Si una válvula triodo (fig. 3), tiene la rejilla *R* a un elevado poten-

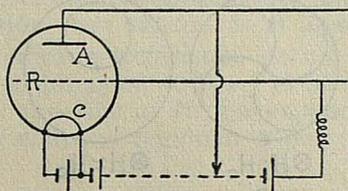


FIG. 3

cial positivo respecto al cátodo *C* y la placa *A* a un potencial menor, los electrones que salen del filamento *C* arrastrados por el fuerte campo existente entre el cátodo y la rejilla, si "fallan" ésta, oscilan a un lado y otro de ella, dando lugar estas oscilaciones en un circuito exterior de Lecher, unido a reja-ánodo o reja-cátodo, a ondas centimétricas cuya  $\lambda$ , en el caso de electrodos planos y que el cátodo y el ánodo tengan el mismo potencial, está dada por la expresión

$$\lambda \approx \frac{200 D_a}{\sqrt{V_r}} = \frac{400 D_r}{\sqrt{V_r}} \quad (1)$$

en la que  $D_a$  y  $D_r$  representan, respectivamente, las distancias ánodo-cátodo y reja-cátodo y  $V_r$  el potencial de rejilla. Si los potenciales del ánodo y el cátodo no son iguales o la forma de los electrodos no es plana, se emplean fórmulas análogas que permiten el cálculo aproximado de  $\lambda$ , la cual, en este sistema, varía entre 43 y 200 cm. (aprox.). Si la distancia reja-ánodo es grande comparada con la de reja-cátodo, se producen en el circuito exterior ondas centimétricas de mayor longitud de onda que en el sistema anterior, entretenidas por oscilaciones electrónicas cuyo mecanismo no es bien conocido, atribuyéndole sus descubridores Gill y Morrell (1922) a una especie de compresión y expansión de la carga espacial entre el ánodo y la reja, cuya frecuencia depende del potencial de los electrodos, y Rostagni, a que dicha carga espacial se comporta entre los dos electrodos, para un potencial alternativo, como una autoinducción. La teoría y la experiencia confirman que estas oscilaciones pueden mantenerse en una banda de longitudes de onda, cuyo límite, para las longitu-

des de onda larga, está dado por la relación (1), verificándose para toda la banda que

$$\frac{\lambda^2 I_r}{\sqrt{V_r}} = \text{constante}$$

en la que  $I_r$  es la intensidad de la corriente de rejilla.

Otro sistema conocido hace tiempo y de gran aplicación es el *sistema del magnetrón*, cuyo fundamento es el siguiente: Si una válvula diodo de filamento rectilíneo y ánodo cilíndrico coaxial con el filamento, se dispone dentro del campo magnético uniforme de un electroimán, de modo que el filamento sea paralelo a las líneas de fuerza del campo magnético, los electrones que parten del filamento  $C$  hacia el ánodo  $A$ , lo harán, en ausencia de campo, según trayectorias radiales (fig. 4, a), las cuales se irán curvando a medida que vaya aumentando la

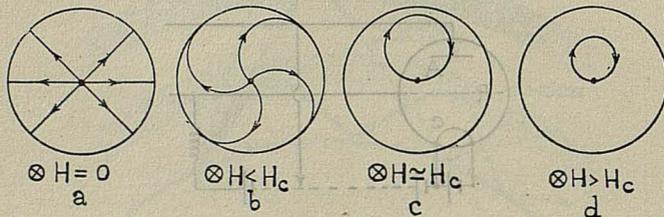


Fig. 4

intensidad  $H$  del campo magnético (fig. 4, b) y para un valor crítico de éste,  $H_c$ , la intensidad  $I_a$  de la corriente anódica, que permanecía constante al variar  $H$ , cae bruscamente hasta un valor casi cero (fig. 5), debido a que

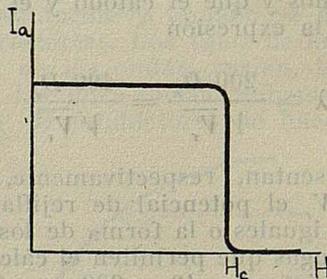


Fig. 5

los electrones no alcanzan el ánodo, pues, por la acción del campo magnético, describen órbitas cerradas, casi circulares (fig. 4, c y d), con una velocidad de rotación proporcional a  $H$ , produciendo oscilaciones entretenidas en un circuito exterior, de una longitud de onda dada por la relación

$$\lambda \approx \frac{12000}{H_c \text{ gauss}} \text{ cm.}$$

Con valores de  $H_c$  del orden de 1.000 gauss, fáciles de obtener, se lograrán ondas centimétricas de  $\lambda \approx 12$  cm.

El circuito puede unirse a ánodo-cátodo en el magnetrón de "ánodo simple" o a las dos partes anódicas en el de "ánodo rajado" (fig. 6). En él

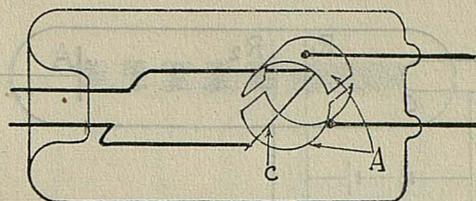


FIG. 6

se producen ondas entretenidas, aunque esté bastante desacoplado respecto a la frecuencia de las oscilaciones propias del magnetrón, obteniéndose la mayor potencia de emisión para valores de  $H$  ligeramente superiores a  $H_c$ .

Si se determina la curva característica de un magnetrón de ánodo rajado, con un segmento a potencial  $V$  fijo y el otro al  $V'$  variable, para un valor de  $H$  ligeramente superior al  $H_c$  correspondiente al potencial  $V$ , se ve (fig. 7) que existe en ella una región  $A B$  de resistencia negativa (región

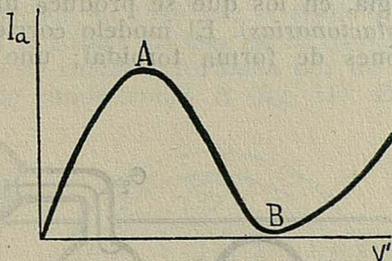


FIG. 7

*dinatrón*) en la que se pueden obtener oscilaciones entretenidas en un circuito exterior acoplado, más estables que en otra región, pues el sistema evoluciona de modo que su reactancia sea la correspondiente a las oscilaciones. La longitud de onda que se obtiene con estas *oscilaciones dinatrón* es bastante mayor que la obtenida con las *oscilaciones electrónicas* o de *resonancia* anteriores.

Modernamente se han obtenido micro-ondas con *sistemas de modulación de la velocidad* de los electrones en tubos de vacío apropiados. El fundamento de todos ellos es el siguiente: Si entre el cátodo  $C$  y el ánodo  $A$  de un tubo electrónico (fig. 8) se intercalan dos electrodos-rejillas, uno  $R_1$  a potencial fijo y el otro  $R_2$  con un potencial variable alrededor de un valor medio igual al potencial de  $R_1$ , los electrones que parten de  $C$ , al atravesar en su paso hacia el ánodo, la rejilla  $R_1$  serán acelerados y retardados rítmicamente y el haz electrónico presentará una *modulación de velocidad*, que corresponde a la de variación del potencial de  $R_2$ . Esta modulación de velocidad es la que se utiliza para producir oscilaciones entretenidas de

longitud de onda centimétrica en circuitos acoplados apropiados, en estos tres sistemas: *generadores de conversión de campo retardante*, *generadores por desviación* y *generadores por desplazamiento o tubos de compresión*. A estos últimos pertenece el *Klystron* de los hermanos Varian (E. U.), en el

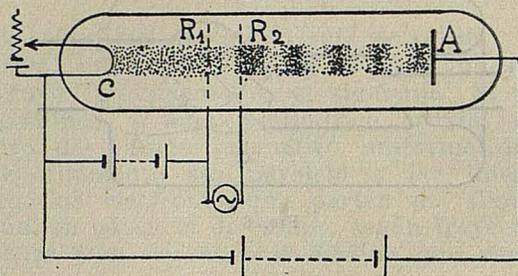


FIG. 8

cual se utiliza la notable propiedad de las ondas centimétricas de propagarse en el interior de un tubo metálico (*guía de ondas*), de forma que las variaciones que sufre el campo eléctrico o el magnético, según el tipo de propagación que se utilice, recuerdan la propagación de las ondas sonoras en un tubo, pudiendo producirse cavidades resonantes o *rumbatrones*, que son almacenes de energía, en los que se produce un estado estacionario de oscilación (*ondas estacionarias*). El modelo corriente de Klystron (fig. 9) lleva dos rumbatrones de forma toroidal; uno  $R_c$  "empaquetador"

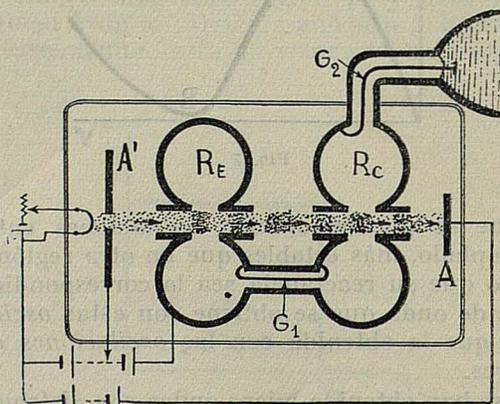


FIG. 9

(buncher) de los electrones en el haz, que sale de C, acelerado por el electrodo A' y el otro  $R_c$  "colector" (catcher) de energía en el que se producen ondas estacionarias al paso del haz "modulado" por el otro rumbatrón. Ambos rumbatrones están unidos por una guía de ondas  $G_1$ , mediante la cual, el colector alimenta oscilaciones entretenidas en el empaquetador, de igual frecuencia, constituyendo, así, un sistema autoentrenido. Mediante otra guía de ondas  $G_2$ , el colector puede lanzar su energía al exte-

rior en forma de ondas centimétricas. Otro modelo de Klystron de uso frecuente es el *Klystron reflector* (reflex), el cual utiliza un solo rumbatrón *R* que hace de empaquetador y colector por el retroceso (reflexión) que experimenta el haz electrónico modulado, antes de llegar al ánodo, volviendo a atravesar por el rumbatrón (fig. 10).

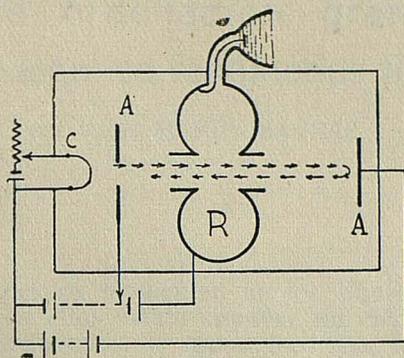


FIG. 10

Los sistemas anteriores tienen el inconveniente de su pequeña potencia de emisión, para poderlos utilizar en las técnicas radáricas. Fué necesario para éstas, crear emisoras de ondas centimétricas de gran potencia de emisión y esto fué logrado en 1940 por el físico inglés J. T. Randall, hoy profesor de Física en el King's College de la Universidad de Londres, con el sistema *magnetron de cavidad*, formado por un magnetron, al cual hay asociada una serie de rumbatrones *R* (fig. 11). Esta realización ha sido

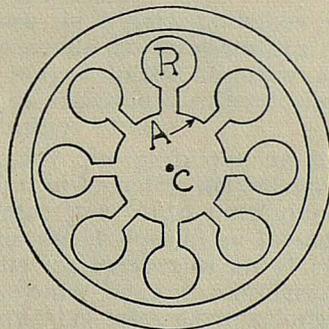


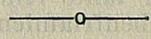
FIG. 11

secreto de guerra hasta recientemente y fué la que dió a los aliados, con su "lampara megavatio" de dimensiones reducidas, la gran arma secreta utilizada en la Guerra mundial II (1)

(1) Para más detalles sobre esta materia puede verse la obra, M. VELASCO. *Pasado y presente del RADAR y sus aplicaciones*. Publicaciones de la Universidad de Zaragoza. — 1948.

# El estado de ordenación granular en la explicación de algunos fenómenos físicoquímicos

por JUAN MARTIN SAURAS



Al estudiar la estructura molecular de los líquidos H. A. Stuart (1) llega a establecer que en ellos existe siempre un cierto estado de ordenación. En los líquidos ordinarios, si suponemos que nos fijáramos en una de sus moléculas, encontraríamos a las moléculas vecinas de sus alrededores más o menos ordenadas respecto a su distancia y a su orientación; esta ordenación desaparece a poca distancia y constituye lo que él llama *ordenación próxima*. Solamente en la fase cristal-líquido se presenta una formación de enjambre en la que la ordenación se extiende, como se sigue del enturbiamiento de todo el sistema, a zonas del orden de la longitud de onda de la luz; en los cristales líquidos tenemos, por tanto, grandes zonas con moléculas ordenadas, las cuales se hallan como nadando en un medio de moléculas menos ordenadas. Aquí se presenta, pues, una *ordenación lejana* ciertamente limitada y sólo en los cristales se extiende ésta a zonas completamente ilimitadas.

De estas consideraciones de Stuart podemos suponer que en los líquidos, a medida que desciende la temperatura, la llamada ordenación próxima se va haciendo mayor hasta adquirir el rango de ordenación lejana y que cuando ésta se extiende a ordenación ilimitada el líquido se transforma en sólido cristalino.

Podemos asimismo aceptar que para que un líquido solidifique es necesario que en él exista una ordenación del mismo tipo que la correspondiente a la forma cristalina; por tanto para que la cristalización tenga lugar deberá cumplirse que en el líquido se formen agrupaciones corpusculares del mismo tipo que las existentes en el cristal correspondiente y además que estas ordenaciones lejanas adquieran la magnitud mínima capaz de crecer, es decir que las tales agrupaciones constituyan lo que se denominan gérmenes de cristalización.

Cuando cualquiera de estas dos condiciones no se cumpla, los líquidos se pueden enfriar por debajo de su punto de solidificación, dando lugar a los estados inestables de los líquidos subenfriados.

Según esto, puede ocurrir que un líquido se encuentre, incluso por debajo de su temperatura de fusión, en un estado de ordenación próxima diferente a la de la forma cristalina y por ello no formará gérmenes en tanto no adquiera esta ordenación; pero puede también ocurrir que en el

---

(1) H. R. STUART. — *Kolloid Z.* 96 - 149.

líquido haya bloques cristalinos en ordenación próxima igual a la del cristal, pero tan pequeños que no tengan el carácter de gérmenes y entonces la cristalización en realidad no tiene lugar porque a ese tamaño de corpúsculo le corresponde un punto de fusión más bajo; a nuestro entender esto constituiría un falso subenfriamiento; naturalmente que cuando por cualquier causa estos bloques crezcan adquirirán la categoría de gérmenes y la cristalización ocurrirá a la temperatura correspondiente a los macrodiscontinuos.

Finalmente puede suceder que en el líquido las moléculas sufran una ordenación que ofrezca una resistencia a adquirir la ordenación correspondiente al estado cristalino, y esto puede dar lugar a un retardo en la cristalización, presentándose por tanto fenómenos de subenfriamiento pasajero, y aun a experimentar subenfriamientos que lleguen al estado vítreo o solidificación amorfa. Este último caso se presenta de manera destacada en el alcohol.

De trabajos de Zachariassen y Harvey resulta que las interferencias Röntgen muestran, en los alcoholes bajos, que los átomos de oxígeno se encuentran en planos paralelos y que las cadenas hidrocarbonadas quedan también situadas paralelamente. Del hecho que en las imágenes de difracción Röntgen aparece de manera indudable la distancia  $2,7\text{\AA}$  (distancia nuclear de átomos unidos  $< 1,5\text{\AA}$ ; distancia nuclear de átomos no unidos  $> 3\text{\AA}$ ) se deduce que entre las moléculas de alcohol no sólo existen fuerzas de van der Waals; y la distancia  $2,7\text{\AA}$  no puede interpretarse más que aceptando que cada átomo de hidrógeno del grupo oxhidrilo pertenece simultáneamente a una segunda molécula, es decir, que las moléculas de alcohol se hallan unidas entre sí mediante el llamado puente de hidrógeno (v. fig. 1).

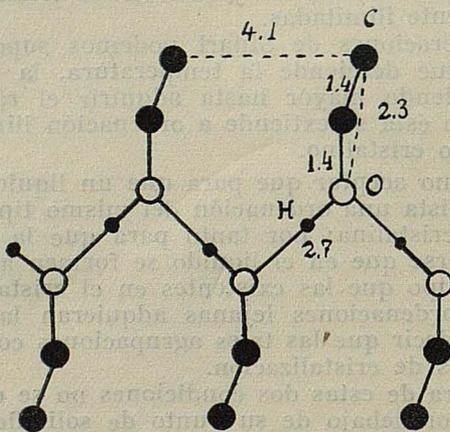


FIG. 1

Formación de cadenas en el alcohol etílico

De esta unión en cadena depende que, por ejemplo, el alcohol etílico puede sufrir intensos subenfriamientos y que en realidad sólo cristaliza cuando se le enfría lentamente, y sobre todo cuando se halla totalmente exento de agua.

Este hecho lo explica Kast (2) como sigue: Las citadas cadenas de alcohol pueden considerarse como hilos de agua que en posición vertical llevan los restos hidrocarbonados; por tanto, tenemos corpúsculos longitudinales que oponen una cierta resistencia a adquirir la ordenación correspondiente al estado cristalino, con lo cual se disminuye la velocidad de cristalización; la diferencia entre el alcohol exento de agua y el alcohol que la contiene reside en que cuando se les subenfria sólo el primero cristaliza al cabo de unos minutos.

Para explicar esta diferencia, Kast considera en primer término la estructura del agua pura tal como fué deducida por Bernal y Fowler mediante difracción a rayos Röntgen; como puede verse en el citado trabajo de Kast estos autores estiman que el agua puede considerarse constituida por una molécula central rodeada en posición análoga a la tetraédrica por otras cuatro a las que está unida mediante uniones de puente de hidrógeno (Fig 2). Si se comparan la estructura del agua y del alcohol vemos que por adición de una molécula de agua que tiene frente al alcohol dos uniones OH se puede originar una ramificación de las cadenas de alcohol (Fig 3).

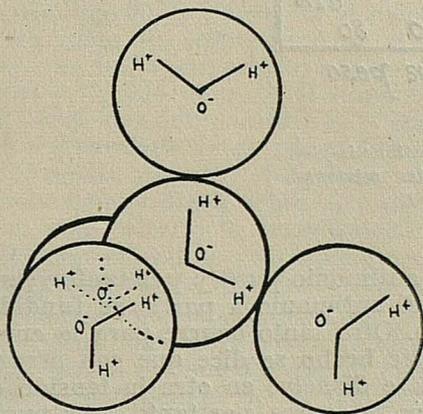


FIG. 2

Estructura molecular del agua según Bernal y Fowler

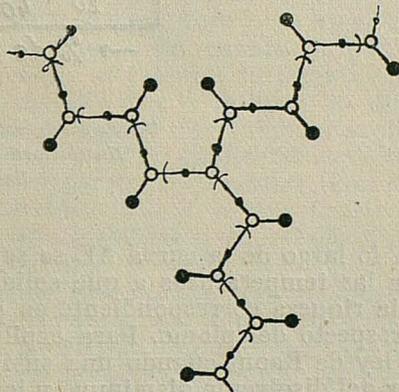


FIG. 3

Ramificación de las cadenas de alcohol mediante la molécula de agua

Como consecuencia de la inclusión de la molécula de agua se forma una unión tridimensional de las cadenas de alcohol que por posible distinta longitud de dichas cadenas, será naturalmente irregular con lo que la movilidad de las moléculas será disminuida y la cristalización se hará prácticamente imposible. La unión de las cadenas de alcohol por medio de pequeña adición de agua da, pues, lugar a un aumento asombroso de la viscosidad, a que la cristalización no se produzca y a que el alcohol se pueda obtener entonces en forma vítrea.

Estas relaciones necesarias, de que hablamos, entre la ordenación en estado líquido y cristalino nos ha llevado a tratar de interpretar de un modo general algunos fenómenos fisicoquímicos y preferentemente los que se refieren a los diagramas de estado en algunas aleaciones.

(2) KASTUND A. PRIETSEHKE. Z. *Electrochem*, 47-112 (1941).

Cuando se estudian las curvas de enfriamiento en los fundidos de antimonio y plomo y en general de aquellos pares de sustancias que son totalmente miscibles en estado líquido y totalmente no miscibles en estado sólido se llega a diagramas como el de la Fig. 4 que concretamente representa el caso de antimonio y plomo.

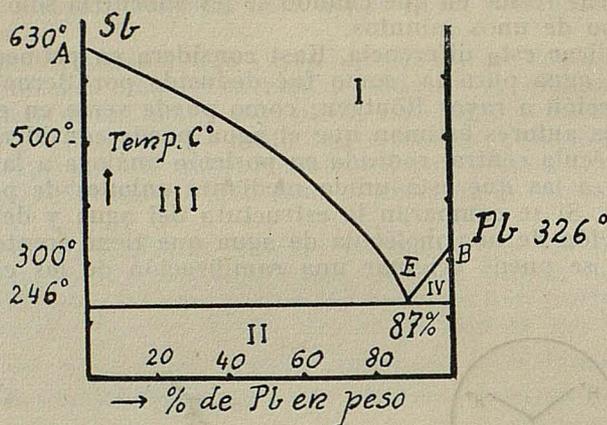


FIG. 4  
 Diagrama de estado, antimonio-plomo  
 No forman cristales mixtos;  
 Entéctico E

A lo largo de la curva AE se separa antimonio puro y por tanto representa las temperaturas a que solidifica el antimonio a partir de fundidos con la riqueza correspondiente en plomo. Otro tanto ocurre para la curva BE respecto del plomo. Para explicar este hecho se dice que con arreglo a la ley de Raoul cuando una sustancia se disuelve en otra la tensión de vapor del disolvente disminuye y lo mismo le ocurre, por tanto, a su punto de congelación; de aquí que el plomo disminuya la temperatura de fusión del antimonio y éste a su vez la del plomo; el punto de intersección de las dos curvas es el punto entéctico; este punto se caracteriza por ser la temperatura más baja de fusión de todas las mezclas posibles de antimonio y plomo, por no variar la temperatura en tanto la solidificación tiene lugar y por separarse una mezcla difásica de cristales de antimonio y plomo constante e igual a la del fundido.

Cuando partamos de un fundido en el que plomo y antimonio se encuentran en la proporción correspondiente al punto E la solidificación tendrá lugar de manera análoga a como si se tratara de una especie química; cuando se parta de un fundido de composición comprendida entre A y E se separará antimonio; por tanto se va enriqueciendo en plomo y la temperatura de solidificación disminuye hasta alcanzar el punto E donde se separa siempre el eutéctico; las mismas consideraciones valen para la rama EB, con la diferencia de ser plomo lo que se separa.

Otro punto de vista de completa analogía con el anterior es considerar las curvas anteriores como curvas de solubilidad y en cuya explicación no vamos a insistir limitándonos a mencionar que por ejemplo el punto E se considerará como aquel en el que las disoluciones recíprocas del antimonio y plomo se encuentran saturadas respecto de los dos y por tan-

to a la temperatura correspondiente cristalizan ambos conjuntamente en la mezcla íntima conocida como eutéctica.

La primera manera de explicar este fenómeno adolece del inconveniente de que sobre todo para el que se inicia en estos estudios trata de generalizar excesivamente y pretende aplicar el criterio de la ley de Raoul a sistemas en los que hay formación de cristales mixtos, lo cual es imposible ya que naturalmente dicha ley sólo es aplicable cuando al solidificar se separa disolvente puro.

Por otra parte si tomamos la mezcla eutéctica sólida, por ejemplo, del caso a que nos venimos refiriendo de antimonio y plomo y calentamos, fundirá a la misma temperatura a que solidificó y es poco comprensible cómo estando dicha mezcla constituida por antimonio y plomo separados no funden éstos cada uno a su temperatura de fusión y cómo pueden influenciarse en este estado sólido en su tensión de vapor de modo que su respectivo punto de fusión disminuya hasta el punto de fusión correspondiente al eutéctico.

Si consideramos el punto de vista de la solubilidad nos encontramos con que el metal que decimos hallarse en solución saturada, por lo menos al principio de la curva, es el más abundante y, por tanto, el que se considera como disolvente, lo cual, si bien no tiene importancia en rigor científico, se halla en pugna con el léxico habitual. En cuanto al paso de sólido a líquido no es fácil comprender cómo, al calentar la mezcla eutéctica, llega una temperatura a la cual los metales que la integran se disuelven mutuamente de no aplicar un criterio análogo al que vamos a explicar.

Creemos que los diagramas de estado pueden explicarse aplicando cuanto hemos dicho sobre el estado de ordenación corpuscular. Con arreglo a este criterio la cristalización se produce cuando a una ordenación en estado cristalino corresponde esa misma ordenación en estado líquido en el momento en que las dos fases coexisten.

Refiriéndonos concretamente al diagrama antimonio-plomo creemos que en el punto eutéctico cristaliza una red constituida por antimonio y plomo de la misma ordenación que la existente en estado líquido; pero, inmediatamente por debajo de la temperatura de solidificación, esta red es inestable y da lugar a la separación de antimonio y plomo por no poder formar estos metales en estado sólido ninguna red cristalina estable de cristal mixto, siendo esto lo que origina esa mezcla íntima de antimonio y plomo que constituye el eutéctico.

Cuando la mezcla eutéctica se calienta aceptamos que a una temperatura inferior al punto de fusión las redes del antimonio y plomo se aflojan de tal suerte que permiten la mutua difusión de los átomos en sus respectivas redes, dando lugar con esto a una posible ordenación idéntica a la que la mezcla tiene en estado líquido, y por ello se influyen de esta manera ambos metales en el punto de fusión, y por ello también se produce esta fusión a la temperatura correspondiente al eutéctico.

En cualquier punto de la curva AE se producen ordenaciones en el líquido que darían lugar al solidificar a cristales mixtos de la composición correspondiente; pero como antimonio y plomo no tienen, como hemos dicho, ninguna red mixta estable, al solidificar se escinde y el antimonio queda sólido porque debajo de esa temperatura no hay ordenación posible, en estado líquido, con esa concentración de antimonio y en cambio el plomo se disuelve dando lugar a ordenaciones líquidas que a medida que se enriquecen en plomo son más estables a temperaturas bajas, tendiendo así a formar la ordenación estable a la temperatura más baja posible que es la del eutéctico.

Así se comportan pues todos aquellos pares de sustancias que en estado líquido son totalmente miscibles, dando diversas ordenaciones de entre las cuales hay una, que es la estable a la temperatura más baja posible y que además estas sustancias en estado cristalino no tienen ninguna ordenación cristalina mixta que sea estable.

Cuando los metales son solubles totalmente en estado líquido, y en estado sólido pueden formar cristales mixtos, tendremos diagramas diferentes según que la solubilidad, en estado sólido, sea completa o que sea incompleta; cuando la miscibilidad es completa puede suceder que todos los cristales mixtos tengan su punto de fusión entre el de los dos metales como ocurre en el caso de la plata y oro (Fig. 5) o que haya un mínimo (de máximo no se conoce) como sucede en la aleación oro-níquel.

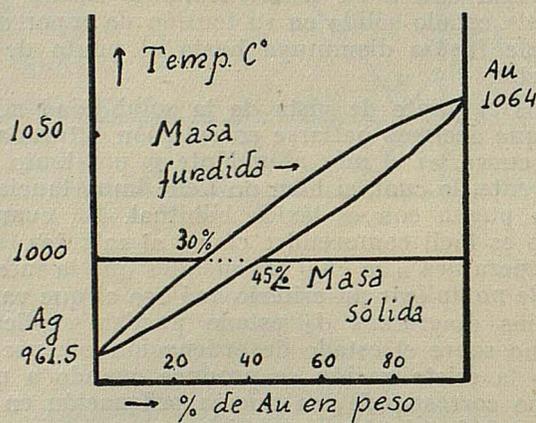


FIG. 5

Diagrama de estado, plata-oro.  
Formación de cristales mixtos

En el primer caso tenemos una curva de solidificación y una de fusión; estimamos que estas curvas se deben a que para una temperatura dada existe una ordenación en estado líquido y otra distinta en estado sólido; así, por ejemplo, a 1.000° tenemos que la ordenación correspondiente al fundido está constituida por un 30 % de oro, al paso que la ordenación estable en estado sólido es la de 45 % de oro; de esta manera cuando enfriamos un fundido de plata-oro con una riqueza de 30 % en este metal, al llegar a los 1.000° empieza a cristalizar, mas como esta ordenación en estado sólido no es estable, se escinde dando lugar a una ordenación cristalina cuya riqueza en oro es de 45 % y la plata segregada queda en el fundido formándose ordenaciones más ricas en plata que permanecen fundidas puesto que plata y oro deben formar un conjunto de ordenaciones cuya temperatura de solidificación va aumentando a medida que aumenta la riqueza en oro; de la misma manera, cuando se calienta una masa de cristales mixtos de oro y plata de 45 % a 1.000° se inicia la fusión segregando un líquido de ordenación correspondiente a 30 % de riqueza en oro; como en tanto se produce la solidificación o la fusión va cambiando sin solución de continuidad las concentraciones del fundido y de los cristales mixtos, en ningún momento puede permanecer la temperatura constante.

La aleación oro-níquel (Fig. 6) es análoga a la anterior, pues también son metales que se mezclan totalmente en estado líquido y cristalino, presentando la singularidad de un mínimo en la temperatura de solidificación. Con el criterio que venimos aplicando, este punto se explica porque en este caso oro y níquel constituye una ordenación idéntica en estado líquido y cristalino, siendo además esta ordenación, de entre todas las posibles, la que tiene un punto de fusión más bajo; cuando tengamos la relación de concentraciones correspondientes a este punto, la solidificación se produce sin modificar la composición y por tanto a temperatura constante.

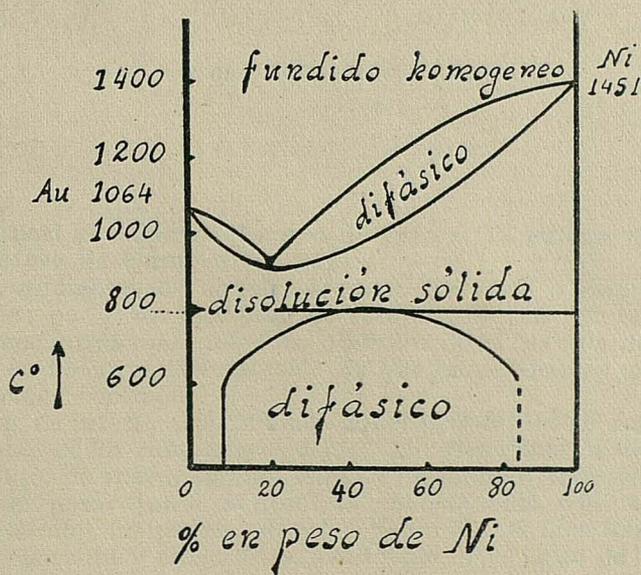


FIG. 6

Diagrama de fusión del sistema oro-níquel

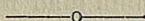
Si nos fijamos, la diferencia entre este punto y el de un eutéctico no es otra que la de la estabilidad de la red cristalina; mientras que en el sistema oro-níquel los cristales mixtos que se forman en este punto son estables por debajo del punto de fusión, los que se forman en el caso de antimonio y plomo no lo son, y se escinden en la mezcla difásica que constituye el eutéctico.

Podrá parecer un poco artificioso lo que decimos referente a la estabilidad de los cristales mixtos pero éste es un fenómeno frecuentísimo; en esta misma Fig. 6 tenemos, que como indica el diagrama, por debajo de 800° se hace inestable la red cristalina y vemos la zona de concentraciones y temperaturas a las que la disolución sólida se escinde en mezcla difásica. Con este mismo criterio podríamos explicar otros muchos diagramas de estado.

## NECROLOGIA

### EXCMO. SR. D. PAULINO SAVIRON Y CARAVANTES

por JUAN MARTIN SAURAS



Le conocí al empezar el curso de 1915 al 16 en que fui su discípulo en la asignatura de Química Inorgánica.

Los estudiantes de aquella época llegábamos a esta asignatura llenos de ilusión; por razón del plan de estudios era en ella donde por primera vez nos encontrábamos solos los alumnos de la Sección de Químicas y esto causaba en nosotros la impresión de que empezábamos la carrera de nuestra específica vocación.

Llenos de interés esperábamos aquel primer día de clase al Dr. Savirón, cuando uno de los compañeros dijo: "Ahí viene don Paulino". Era un señor alto, enjuto, de rostro sereno, andaba de manera tranquila y sin empaque alguno; al pasar junto a nosotros correspondió con especial cortesía a nuestro saludo; me pareció de edad avanzada, si bien entonces acababa de cumplir cuarenta y cinco años; cierto que a lo largo de la vida me siguió ya pareciendo siempre igual, pues aunque su fisonomía variara y sus energías fuesen disminuyendo al correr de los años, estas variaciones en don Paulino fueron tan lentas y constantes que desde luego no han sido nunca superiores a la variación que nosotros vamos haciendo en nuestra manera de observar, al ir corriendo también los años para nosotros. Y esto en cuanto al aspecto físico se refiere, porque en cuanto al carácter, a su delicadeza espiritual, a su afán de saber, al mantenimiento de sus facultades para incorporarse a los avances de la Ciencia, a su permanente desvelo por enseñar, a su tacto exquisito en sus relaciones sociales, a la depuración de sus afectos, a la atinada observación, a su fina percepción para las Bellas Artes, a su intuición para los problemas de la Química, es decir, en todo aquello que fueran manifestaciones del espíritu, sí que podemos asegurar que don Paulino no envejeció.

En aquella primera clase, el maestro Savirón, después de acoger a los alumnos con la mayor cordialidad, nos trazó el programa del curso. Me llamó, ya entonces, extraordinariamente la atención una de sus frases en la que poco más o menos dijo: "Lamento que sea un curso tan numeroso —¡éramos doce!—, no porque me parezca excesivo el número de Licenciados que van a salir, ya que si nuestro país ha de tener el florecimiento industrial que le corresponde ha de necesitarlos en mayor número, sino porque dada la penuria de nuestras consignaciones, el curso práctico, para nosotros por lo menos de tanta importancia como el teórico, no lo vamos a poder desarrollar como sería nuestro deseo."

Desde aquel entonces han pasado años suficientes para comprobar la claridad, de verdadero maestro, con que don Paulino comprendía lo que la enseñanza de la Química debía ser en la Sección correspondiente de nuestra Facultad de Ciencias.

En las clases teóricas no se puede decir que fuera el maestro que produce emoción en sus alumnos; de ordinario explicaba dialogando y rara vez variaba el tono de su conversación; en cambio, difícilmente se le podía superar en saber destacar la importancia de los conceptos fundamentales y el interés que la manera de operar tiene en el éxito de muchos procesos químicos; por eso sus clases de Química analítica, disciplina que tuvo acumulada durante muchos años, en la que en cátedra hacía todas las demostraciones experimentales, nos cautivaba, y cuantos fuimos sus discípulos las recordamos siempre con la mayor admiración. Operaba con extraordinaria pulcritud y era tal su habilidad manual que pasaba inadvertida para nosotros, hasta que al intentar repetir nosotros las experiencias nos dábamos cuenta de los apuros con que conseguíamos realizar lo que, visto en él, nos había parecido tan sencillo.

El curso práctico lo preparaba siempre con el mayor esmero; cada año introducía modificaciones que le aconsejaba su cuidadosa observación de lo sucedido el anterior; conozco toda esta labor porque durante tres años fui su Auxiliar en la Cátedra de Química inorgánica y esta circunstancia me permitió conocer a fondo no sólo al maestro de Química sino al gran caballero que era don Paulino. Séame permitido, antes de seguir adelante, tributarle el homenaje de mi mayor agradecimiento por lo mucho que de él aprendí profesionalmente, pero más aún si cabe, por la delicadeza con que siempre me trató y por la amistad sincera con que me honraba.

La orientación que daba a sus enseñanzas venía regida por los fines que atribuía a nuestra Sección. "El químico debe ser no sólo el Licenciado en Ciencias capaz de enseñar la Química en los diversos centros docentes, ni siquiera el hombre de Ciencia que se encuentra en condiciones de investigar ampliando los conocimientos de la misma, debe ser además el profesional que conoce la técnica del análisis y que sabe aplicar sus conocimientos de los procesos químicos al campo de la industria." Esta ambiciosa meta que señalaba al químico supo demostrar personalmente que era realizable, como se comprueba sin más que enumerar sucintamente sus actividades.

En el laboratorio de Análisis de la Facultad se realizaban todos los años muchos análisis de productos remitidos por centros oficiales y particulares. En algunas ocasiones estos análisis daban ocasión a publicaciones como la "Memoria descriptiva del Análisis químico de las aguas del Hoznayo" (Santander), "Análisis de Abonos, Métodos Internacionales", "Memoria descriptiva del Análisis Químico de las Aguas Minerales de Lapazana" (Logroño), "Análisis Químico-Físico de las Aguas de las Termas Pallarés, Alhama de Aragón", "Nota sobre un turbal de Villanueva de Gállego", publicada en el Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural núm. 2 de 1909, y "Nota sobre la observación microscópica de los clinkers o Rocas cocidas de Cemento", en la Revista anterior, en 1911.

En el campo de la Industria tuvo el Dr. Savirón una intervención muy destacada y en ella actuó con el mayor éxito. La industria del cemento en España ha experimentado el mayor avance con su dirección, pudiendo decirse, que ya directamente, ya a través de sus discípulos, ha participado en la creación de las más importantes fábricas de nuestro país.

Fué director técnico de la Sociedad Aragonesa de Portland Artificial desde 1902 a 1919 y Consejero Técnico de la misma de 1919 a 1923. Durante cuatro años perteneció al personal técnico de las Sociedades "Hidroeléct-

trica Española de Madrid" e "Hidroeléctrica Ibérica de Bilbao"; para esta última Sociedad hizo la exploración y estudios de primeras materias aptas para la fabricación de cementos naturales y artificiales sobre el terreno de sus importantes obras, realizando los proyectos de ambas fábricas y dirigiendo luego el funcionamiento de la misma.

Ha hecho el estudio de primeras materias y el anteproyecto de la gran Fábrica de Cemento Portland de Morón de la Frontera (Sevilla). También verificó los análisis de las materias primas e hizo el informe sobre sistemas de fabricación y otros pormenores técnicos para el establecimiento de la fábrica de Cemento Portland "Valderrivas" en Vicálvaro (Madrid), de cuya fábrica fué después director técnico.

En 1921 intervino en la modificación total del sistema de fabricación y cambio de toda la maquinaria de la fábrica de Cemento de Lemona (Bilbao). Finalmente, ha hecho los estudios de primeras materias y proyecto industrial para la Fábrica de Cemento Portland de Zaragoza; ha intervenido en su instalación y montaje, su puesta en marcha, y fué además su director técnico hasta mayo de 1944 y consejero técnico de la misma hasta su fallecimiento.

En esta industria del cemento, además de ser el gran técnico que de lo dicho se infiere, realizó algunos trabajos de investigación como, por ejemplo, el que hizo en colaboración con sus hijos José María y Paulino sobre "Fraguados anormales en el Cemento Portland", presentado al Congreso de la Sociedad Española para el Progreso de las Ciencias celebrado en Zaragoza en 1940 y publicado en el tomo correspondiente del que la reprodujo la revista técnica "Cemento-Hormigón"; en esta última revista publicó en marzo de 1942 otro trabajo sobre "Un agresor del Cemento desenmascarado". En julio de 1918 y diciembre de 1919 hizo excursiones a Portugal solicitado por entidades españolas y portuguesas para el estudio e implantación de posibles industrias en la nación vecina.

Poseía una gran visión de la Industria del Cemento; digo esto porque hace no pocos años le oímos decir: "En la fabricación del cemento, aunque se va progresando, desconocemos sus fundamentos científicos y creo que no son los métodos químicos los que nos pueden aportar datos experimentales que nos lleven a la correcta interpretación de los procesos químicos que en la fabricación y más aún en la utilización del cemento tienen lugar; han de ser los métodos físicos y fisicoquímicos los que nos muestren la estructura del cemento en cuyos elementos de estructura deben radicar las más relevantes de sus propiedades". Actualmente sabemos la plena confirmación que han tenido estas ideas y cómo el cemento, merced al empleo de métodos fisicoquímicos, ha pasado a ser uno de los productos químicos bien conocidos.

La labor del profesor Savirón en la industria del cemento podemos decir que ha sido completa, pues además de la gran labor mencionada ha dejado destacados discípulos que continuaran su labor con toda eficacia; basta citar los nombres de José María Bravo y Fernando Fernández, figuras preeminentes en la Industria del Cemento, para comprender la realidad de nuestro aserto; a ellos hay que añadir un conjunto de jóvenes que no citamos por temor a alguna omisión, todos ellos discípulos de don Paulino y que con seguridad han de llegar a las más altas representaciones de la Industria. Especial mención merecen los dos hijos, José María y Paulino, ambos continuadores con la mayor brillantez de la obra de su padre, y que su muerte, en plena juventud, llenó de dolor los últimos años de la vida de don Paulino.

Aunque como técnico su obra cumbre fuera la descrita, debemos citar

por el interés especial de su trabajo el estudio que hizo en 1916 por encargo de la Compañía de Minas, "Sobre la fabricación de minio de hierro con el mineral de Tierga", seguido del proyecto de fábrica de dicho producto en la localidad mencionada; y más todavía los estudios experimentales de carácter industrial, sobre la destilación de lignitos con aprovechamiento de subproductos: uno sobre los carbones de Mequenza y otro sobre los de la provincia de Teruel; la importancia de estos trabajos ha sido puesta de relieve por la revista del Instituto del Combustible de Zaragoza, que en su último número los publica por considerarlos de extraordinario interés, aun hoy, a pesa de haber sido realizados hace más de treinta años.

Era aragonés nacido en Zaragoza el 12 de septiembre de 1865; su juventud, sin embargo, la pasó fuera de su ciudad natal, cursando los estudios de Bachillerato en la ciudad de Pamplona y los de la Licenciatura de Ciencias Físicoquímicas en la Universidad Central. En 27 de enero de 1894 leía su tesis doctoral, que mereció la máxima calificación.

Muy poco tiempo después en oposición libre obtenía la cátedra de Química Inorgánica de Zaragoza, tomando posesión de la misma en julio de 1895; en Zaragoza permaneció ya desde entonces laborando de manera incesante día tras día, hasta el de su jubilación en 12 de septiembre de 1935.

Gran parte de su actuación en nuestra Facultad la hemos comentado al hacer las necrologías de sus dos colegas don Gonzalo Calamita y don Antonio de Gregorio Rocasolano que, si bien más jóvenes, tuvimos ya hace unos años la desgracia de perder. Ya con esa triste ocasión dijimos que la labor de estos tres colosos de la Ciencia química española era inseparable, pues si bien con rasgos específicos muy peculiares los tres fueron en conjunto quienes tanto elevaron el prestigio de nuestra Sección de Químicas y, en asidua colaboración con los ilustres profesores de las otras Secciones, el de la Facultad de Ciencias.

En la Universidad ocupó todos los cargos; fué Decano desde el 5 de febrero de 1903 hasta el 16 de junio de 1918 en que cesó por renuncia. Fué nombrado, a propuesta del Claustro, Vicerrector de esta Universidad, cargo en que cesó para ser nombrado Rector en 21 de enero de 1932.

En todos estos cargos fué magnífico propulsor de las tareas docentes; durante su Decanato en los años de 1912-13-14 y 15 organizó cursillos intensivos y también cursos de extensión universitaria, en los que participaba la mayor parte del Profesorado de nuestra Facultad. En su preocupación por imprimir ese carácter de aplicación técnica a nuestros estudios, en lo que fué el más esforzado paladín, consiguió que el Ministerio subvencionara una excursión científica a la zona industrial del Norte de España y en septiembre de 1916 los alumnos de tercero y cuarto de la Facultad, dirigidos por D. Paulino y D. Rafael García Fando, entonces profesor auxiliar de Inorgánica, realizaron el viaje con fines científicos, visitando las grandes factorías de Bilbao, Santander, Reocín, Oviedo, Trubia, Avilés y Gijón; después, y sobre todo desde la modificación del plan de estudios con la existencia de la cátedra de Química técnica, las visitas a fábricas ha constituido ya una práctica ineludible en todas nuestras Universidades.

Instituyó la sala de estudios y Biblioteca de la Facultad de Ciencias y organizó y dirigió la publicación "Anales de la Facultad de Ciencias de Zaragoza". En ella publicó dos interesantes trabajos de investigación: "Nota sobre ensayo de Deformación en frío de los Cementos" y "La influencia del yeso en el Cemento".

Pero, con ser muy destacada su labor en cuantos cargos ostentara,

creo que lo más característico de D. Paulino era aquella su elegancia espiritual inigualable con la que daba un tono tal a su representación que era por todos respetado y querido; y sabía hacer sentir hacia él esa sana admiración que produce el que bien dirige, con tacto tal, que esa dirección apenas es percibida por el dirigido.

Uno de los lugares donde más se puso de manifiesto este relieve personal de D. Paulino fué en los Cursos de Verano de Jaca. Una de las obras de mayor importancia e interés que nuestra Universidad llevó a cabo, ha sido la organización de los mencionados cursos y la figura de aquel alto-aragonés e ilustre catedrático que fué D. Domingo Miral, merced a cuya tenacidad y elevado espíritu universitario fué posible convertir en realidad tan magna obra, permanecerá indeleble en el recuerdo de todas las futuras generaciones. Cuando el Dr. Miral por razones de salud hubo de dejar aquella dirección le sucedió D. Paulino. No he conocido la Universidad de Jaca en la época de su dirección, pero a cuantos posteriormente han sido directores de aquel Centro, les he oído lamentar vivamente la desaparición del primero y la jubilación del segundo, y con una sinceridad que les enaltece me han manifestado, cuando aún vivía D. Paulino, cuánto le agradecían que éste aceptara su invitación y pasara en Jaca una parte del Curso, con cuya presencia daba a la Universidad un ambiente que a su desaparición se haría difícil mantener.

Su afán de hacer le llevaba a no sentir deseos de hablar sobre lo hecho, razón por la cual no sentía estímulo por dar conferencias; no obstante jamás rehusaba hablar si con ello había de satisfacer el deseo de cualquier entidad cultural, y así en el Cursillo oficial para Maestros celebrado en 1919 dió dos conferencias en Ejea de los Caballeros sobre "Porvenir industrial de Aragón" y "La formación del espíritu científico en la educación de los niños", esta última con demostraciones experimentales.

En el Paraninfo del Instituto de Huesca habió el 16 de abril de 1924 sobre la "Química de la tierra arable".

Por invitación de la Facultad de Ciencias de Salamanca dió dos conferencias sobre "Algunos puntos de Química-Física" los días 6 y 9 de mayo de 1922, y otra el día 8 en el Paraninfo de la Universidad, sobre "Tecnología química".

La Facultad de Ciencias de Madrid también le invitó, y en los días 5 y 7 de mayo de 1924 dió dos conferencias acerca de "Teorías de la constitución y el fraguado de los conglomerantes hidráulicos".

Fué Presidente del Comité de organización del Primer Congreso celebrado por la Asociación para el Progreso de las Ciencias, que se verificó en Zaragoza el año 1908 y volvió a serlo en el XVII Congreso de la misma Asociación celebrado en Zaragoza en 1940.

Fué Académico correspondiente de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid y de la Real Academia de Ciencias y Artes de Barcelona.

Fué miembro fundador de nuestra Academia, y en la última década de su vida ostentó la Presidencia de la misma. Siempre fué para él predilecta nuestra Institución, pero en estos años le dedicó todo su afán de trabajo y todas sus actividades intelectuales. D. Paulino pertenecía a estos hombres que tienen la suerte de llegar a la edad de su jubilación en la cátedra con todavía suficiente vigor físico para desempeñar su función sin excesivo cansancio y con una lucidez mayor que nunca; en estas condiciones se comprende que pudiera hacer tan magnífica labor en la Academia para hacerla resurgir, casi pudiera decirse para volverla a crear, y

llevarla al florecimiento en que hoy se encuentra. Por todo esto la gratitud y el cariño que todos los académicos sentían hacia D. Paulino se ha puesto siempre tan sinceramente de manifiesto; y su recuerdo, al igual que su obra, permanecerá indeleble en todo tiempo entre nosotros y en la Academia.

Fuera de sus aficiones profesionales sentía en general con entusiasmo todas las Bellas Artes, pero sobre todo la Música; a ésta dedicaba cuanto tiempo podía y no regateaba el menor esfuerzo al servicio de la misma; así fué de meritoria su gestión en la Sociedad Filarmónica de Zaragoza cuya Presidencia ocupó desde que fué fundada en 1904. Nada había que le solazara tanto como la música; él mismo llegó a tocar bien el piano y en el seno de su familia, que educó de la manera más selecta, se cultivaba dicho arte con el mayor esmero. Si D. Paulino, aun sin proponérselo, sino más bien por acatamiento de los demás, daba a todos sus actos ese tono patriarcal, es lógico que su hogar lo tuviera, constituyendo el tipo de familia admirable, que actualmente quizá por imperativo de la misma vida va desapareciendo.

Se hallaba en posesión de muchos títulos y condecoraciones; era Comendador de número de la Orden Civil de Alfonso XII; medalla de oro de la Ciudad de Zaragoza, de la de los Sitios de Zaragoza y de la Campaña; Oficial de la Legión de Honor y Gran Premio de Cooperación de la Exposición Hispano-Francesa de 1908-1909 por haber sido adjunto al Comité y Vicepresidente del Jurado Superior.

Al crearse en España el doctorado de Química Industrial, la Facultad de Ciencias y la Academia de Ciencias de Zaragoza, solicitaron que el primer título de Doctor se le concediera al Prof. Savirón; esta idea fué acogida en todos los Centros con el mayor entusiasmo y le fué concedido el mencionado título. Quizá fué ésta la distinción que más le satisfizo, lo que conociéndole es fácilmente comprensible por lo que representa y también porque a su avanzada edad fuese más sensible a toda manifestación de afecto.

Se había preparado un solemne acto de homenaje para la entrega del mencionado título en los últimos días de mayo del año actual; desgraciadamente el día 19, en las primeras horas de la mañana y reconfortado por los Auxilios espirituales, entregó su alma a Dios este hombre bueno, sabio y justo; bellas cualidades que a muy pocos les es dado poseer en tan alto grado.

## ILMO. SR. D. CIPRIANO LUIS AGUILAR ESTEBAN

por MARIANO TOMELO LACRUÉ

---

No he sido discípulo directo y riguroso de D. Cipriano Luis Aguilar; sin embargo puedo considerarme su discípulo postrero, cuando relevado de la docencia oficial, nuestro convivir diario me permitía recoger sus enseñanzas con toda la limpidez y parsimonia del manantial pronto a agotarse. Es, por tanto, para mí, honor altísimo que agradezco a mis compañeros de Academia, haber sido designado para glosar la vida científica de este "hombre de bien". Tal fué ante todo y sobre todo D. Cipriano Aguilar, y ello es su mejor lauro. Por eso a través de su actuación científica, que no cabe analizar friamente, destaca su concepto del deber, entregándose al trabajo con plenitud insuperable, y su concepto del amor, poniendo en cuanto hacía la impronta de una espiritualidad y una dedicación que subliman a la especulación científica pura.

Nacido en Calatayud (16 de septiembre de 1871) y en hogar de honorable artesanía, pronto demuestra que los libros han de ser la herramienta de su vida; tras estudiar allí la segunda enseñanza se traslada a Barcelona donde cursa simultáneamente Ciencias Físico-Químicas y Farmacia. Zaragoza no tenía entonces todavía su Facultad de Ciencias oficial, aunque sostenía desde 1884 su Facultad de Ciencias, libre. Más que a este hecho se debió a cursar la carrera de Farmacia la causa de que el Sr. Aguilar no fuera alumno de la Universidad de Zaragoza. Ello no es obstáculo para que toda su actividad docente y científica se haya desarrollado en este Distrito Universitario con total entrega y muy probablemente —en alguna época al menos—, con discutible ventaja para el Sr. Aguilar. Alumno destacado en ambas Facultades —sus licenciaturas y grados ostentan las máximas calificaciones—, se le insiste por los Profesores de Barcelona para que continúe a su lado como Ayudante. Resiste a esta invitación y ganado por el afecto familiar y regional, regresa a Calatayud donde transcurre prácticamente el resto de su vida.

"La enseñanza es mi predominante vocación" le he oído decir muchas veces, y así lo prueba su intervención primero como Profesor y después como Director en el Colegio Municipal de 2.<sup>a</sup> Enseñanza de dicha localidad, la continuación de sus funciones docentes con pequeños intervalos hasta su designación en 1928 como Delegado Regio para la organización de su Instituto, obra de sus afanes, su intervención para dotar de escuelas a esa población y a sus barrios, pruebas de su constante actividad y preocupación docentes, bien demostradas cuando en 1930, con arrestos e ilusión juveniles, participa en sus únicas oposiciones para ocupar una Cátedra en su Calatayud, en su Instituto al que dedica el número 1, logrado en aquellos ejercicios.

El amor a su tierra, los problemas del campo, son el motivo dominante de sus trabajos científicos y sociales. Al establecerse en dicha ciudad, no habiendo en ella laboratorios, bibliotecas ni museos "hube de calmar mi ardiente anhelo de saber —son palabras suyas— dedicándome al estudio de la Naturaleza".

Unas veces solo y otras en colaboración del ilustre y poco recordado botánico D. Carlos Vicioso, estudió la vegetación espontánea de la comarca y también la geología de la parte meridional de la provincia y de algunos términos municipales de Teruel, Soria y Guadalajara. Destacan sus estudios sobre el mioceno lacustre bilbilitano, publicados por la Sociedad Española de Historia Natural. Estos trabajos y los relacionados con la sal típica de Calatayud, el sulfato magnésico, cuya conservación tanto le preocupaba —quede aquí constancia para quienes puedan recibir este encargo— le pusieron en relación con organismos científicos extranjeros, siendo nombrado miembro honorario de la Academia de Ciencias Físico-químicas de Palermo.

Es interesantísima su labor en un Centro cuya conservación debía Calatayud y Aragón entero haber defendido con todo ahinco. Tal era la Estación Enológica, Frutal y Hortícola de Calatayud, donde el Sr. Aguilar trabajó más de doce años en unión de los Ingenieros señores Gayán y Rueda. Entonces se realizó el único estudio científico de desecación de frutas hecho en Aragón y se investigaron cuestiones enológicas importantes, como el valor de las vides híbridas productoras directas.

A las cuestiones botánicas y bioquímicas ha dedicado su actividad hasta sus días finales. Nuestra última conversación fué la preparación de trabajos para esta primavera, conversación de la que salió con la impresión de su temple siempre joven y con la esperanza, hija del deseo, de que su salud había mejorado. Por desgracia, ocho días después llegué a tiempo para verle, pero sin que ya sus labios pudieran hablarme.

Era indudablemente uno de los mejores conocedores de la flora aragonesa y a sus investigaciones botánicas asociaba también el aspecto farmacológico. Son importantísimas sus experiencias sobre la "Centaurea salmantica", cuyo extracto demostró posee condiciones similares a la insulina, sin los contratiempos de ésta.

Su conocimiento, en general, de plantas medicinales y sus ideas para la conservación de especies típicas de Aragón, como la efedra, más la organización nacional que cabría dar para el mejor aprovechamiento de esta riqueza, quedan recogidas en su discurso de ingreso en la Real Academia de Medicina de Zaragoza. Formaba parte de la Comisión Nacional dedicada a estos estudios.

Bien podemos considerarle como continuador de la Escuela botánica aragonesa, mezcla de investigación y de preocupación económico-social. De ahí sus desvelos por suscitar, a través de la Sociedad Económica Aragonesa y mediante la colaboración especialmente de los Colegios de Farmacéuticos y Médicos, de una continuidad en la formación del Herbario de Aragón. Tuve la gran satisfacción de contribuir al encargo de una labor en la cual participé y que ha dejado sin terminar, siendo para él una de sus mayores alegrías. Son los trabajos de reordenación y restauración del Herbario de Loscos, depositado en la Sociedad Económica. La labor ya realizada ha permitido distinguir cuatro grandes grupos de plantas clasificadas por Echeandía, Vallier, Loscos y Pardo Sastrón. Las especies mejor conservadas son las de Echeandía, aunque en menor cantidad que las restantes plantas. En esta labor disfrutaba D. Cipriano, acompañado por su nieto Carlos, y todavía en aquel viaje a Madrid a que he aludido, interrupción definitiva de nuestra colaboración, le recogí datos y material para continuar este trabajo que, Dios mediante, quedará terminado, uniendo su recuerdo al de aquellos hombres que tanto exaltó.

En su última época se dedicaba intensamente al llamado problema agrícola del nitrógeno. Continuábamos las investigaciones iniciadas por Rocasolano sobre abonos bioquímicos y nuestra posición en este asunto

queda reflejada por las siguientes palabras que él escribió para nuestro trabajo publicado en la Revista de la Academia de Ciencias de Zaragoza, Corporación de la que formaba parte desde 1945.

“Como las experiencias llevadas a cabo por el Sr. Rocasolano envuelven un importantísimo problema nacional, a ello se debe el haberlas continuado en el Instituto “Alonso Barba”, preparando el carbón fertilizante en el mismo Centro según las normas de aquél, no olvidando, los que le conocimos y admiramos, que algunos han juzgado con poca serenidad sus grandes méritos, pero ateniéndonos en nuestros trabajos a las deducciones que de ellos se derivan, según los dictados de una imparcialidad leal, como cumple a la Ciencia en todas sus investigaciones.”

El juicio sereno, que fué siempre norma de su vida y al que yo me incorporaba por afinidad temperamental, es precisamente la razón de la tenacidad con que continuamos sobre este asunto. Si Rocasolano tenía sus ideas sobre las causas conservatrices o aumentadoras de la cantidad de nitrógeno en el suelo, los ensayos proseguídos después de su muerte han probado las interesantísimas variaciones que se advierten en las plantas y la posibilidad por ello de que la asimilación de nitrógeno se verifique en condiciones distintas del ciclo clásico. Las experiencias en torno de esta idea, la investigación y clasificación de auxinas en suelos y carbones como factores hormonícos a que atribuir aquellos fenómenos, la extensión de ensayos a plantas productoras de alcaloides o a otras industriales y de interés regional —se han realizado experiencias sobre cáñamo—; el establecimiento de métodos experimentales que respondieran a toda exigencia estadística, eran cuestiones de las que se ocupaba con un entusiasmo y asiduidad ejemplares para cuantos le rodeábamos. ¡Cuántas veces con tiempo inclemente y en condiciones peligrosas para su edad se obstinaba en visitar las parcelas de ensayo, por el deseo de proseguir personalmente los trabajos! Y en esta labor siempre encontraba la compañía también de temple juvenil del buen Julio Alcañiz, institución del laboratorio, modelo con él para quienes quieren adquirir espíritu de trabajo.

Las fuerzas físicas le abandonaban, pero conservaba íntegros su vigor intelectual y su entusiasmo mozo. Vivió entre jóvenes y murió con espíritu joven. Andar entre jóvenes, poseedores de la máxima generosidad y capaces de aceptar una disciplina —¡cuán difícil es encontrar ésta en la madurez!— es una gran ventaja de los profesores, porque cada curso nos rejuvenecemos. Don Cipriano Aguilar siempre compartió tareas juveniles, como Profesor, en Instituciones de jóvenes, al frente de Becarios, y siempre éstos tenían que esforzarse para alcanzarle.

Por ser hombre de intenso espíritu, cultivador continuo de altas ideas, las proyectaba al orden social y aparte su colaboración en obras municipales importantísimas, no puedo dejar de citar dos de sus actuaciones que proceden, en definitiva, del orden científico, y a las cuales he prestado, sin pensarlo, alguna colaboración. Me refiero a su campaña hasta conseguir que la cuenca del Jalón fuera incorporada a la Confederación del Ebro y a su proyecto —bien próximo a convertirse en realidad— de colonización de “Armantes”.

La Confederación del Ebro y las restantes Confederaciones hidrográficas son resultado de trabajos iniciados en la Academia de Ciencias de Zaragoza. Realizan en la actualidad labor interesante, pero desprovista del calor que los usuarios les daban en sus comienzos, tal y como las concebía el Sr. Aguilar y por ello realizó aquella campaña. Contemplamos con extrañeza y ¿por qué no decirlo? con dolor, la frialdad aragonesa ante la realidad que estos días empieza a tocarse del Pantano del Ebro. No puede dejarse pasar en silencio este acontecimiento. Para procurar mejoras de esta índole,

para oponerse a discordias estériles, para acallar comentarios de inútil crítica, para ensalzar cumplidamente a los hombres que honraban con sus obras a su tiempo, estaba siempre presto el Sr. Aguilar y si como hombre de ciencia es digno de admiración y de imitación, su ejemplar comportamiento social y su sano regionalismo le colocan entre los aragoneses cuya actuación debe ofrecerse como guía a las jóvenes generaciones.

La colonización de Armantes, trabajo en colaboración con los señores Gayán y Bermúdez, fué otra de sus grandes ilusiones y la obtención de un crédito importante la puso en trance de realidad. El dinero fué pasionalmente rechazado y la obra se frustró; pero ni el trabajo quedo baldío ni Armantes dejará de convertirse para Calatayud en una fuente de riqueza. Las ideas de D. Cipriano Aguilar sobre colonización de estepas, problema tan complejo como importante para Aragón, son tenidas en cuenta por la Junta Provincial de Repoblación Forestal. La Presidencia de esta Junta, en la que Calatayud representa tan digna como eficazmente a los municipios de la provincia, es para mí uno de los sitios donde trabajo con mayor agrado. Armantes ha sido ya cubierto por millones de árboles en los dos años que llevamos funcionando y va a iniciarse su colonización mediante la construcción de algunos caminos. ¡Con qué satisfacción seguía el Sr. Aguilar estos trabajos! La repoblación forestal se realiza, por ahora, con arreglo a los métodos clásicos, pero aspiramos a que sea tenida cada vez más en cuenta la condición de seres vivos de los árboles que se colocan y por ello que se les procure previamente la habitación adecuada dotando al suelo de condiciones debidas y proveyendo al monte de especies inferiores que además de servir para conservación e incremento de pastos, contribuyan al sostenimiento del terreno, a evitar los terribles efectos de la erosión tan conocidos para algunos pueblos próximos a Calatayud y a asegurar la vida de las plantas superiores.

Las zonas erróneamente deforestadas y que han permanecido así durante mucho tiempo no siempre pueden ser restituidas a su estado primitivo y por esto el cultivo pratense suele ser el medio más económico y práctico para crear una cubierta vegetal protectora del suelo. La plantación de árboles es un procedimiento complementario.

Los estudios de Fisiología vegetal, el conocimiento y práctica de los activadores y reguladores de la vegetación, su reproducción sintética, la hormonización de suelos, semillas y plántulas, la mejora de sus condiciones de enraizamiento, la mayor rapidez de desarrollo, las propiedades inhibitoras que evitan pérdidas de floración y favorecen la fijeza y conservación de frutos, los progresos de la Alelopatía, nuevo capítulo de la Fitosociología... todos eran temas de mis conversaciones con don Cipriano Aguilar, al que dedicaremos en Armantes un recuerdo, cuando los pinos sombrean sus veredas y cuando algunos de los estudios que he bosquejado hayan sido objeto de experiencias que están prontas a comenzar con la colaboración del Consejo de Investigaciones Científicas y el Consorcio Provincial de Repoblación.

Que el recuerdo y el ejemplo de don Cipriano Aguilar sea para los que ya marchamos adelante en la vida, sostén y fortaleza, y para los jóvenes estímulo y aspiración.

Descanse en paz el hombre de ciencia, el recio aragonés, virtuoso, modesto, sencillo y verdaderamente eficaz en su esfera. Calatayud procurará, no lo dudamos, quedé perenne memoria de quien le honró con su sabiduría, le sirvió con plena entrega y le amó con frenesí.

## ILMO. SR. D. CAYETANO UBEDA SARACHAGA

El día 15 de octubre del pasado año falleció en Madrid, a la edad de 81 años, el Académico correspondiente de esta Entidad Ilmo. Sr. D. Cayetano Ubeda Sarachaga.

Cursó los estudios de la Licenciatura en Ciencias Físico-Químicas en la Universidad de Madrid, obteniendo el título de Licenciado el año 1888; y en la Escuela Especial de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos obtuvo también el correspondiente título de Ingeniero el año 1893.

Caracteriza su vida técnica la gran intensidad de la labor que en ella desarrolló. Ingresó al servicio del Estado el año 1895, siendo destinado a la Jefatura de Obras Públicas de Zaragoza, de la que pasó poco después a la División Hidráulica del Ebro, en donde proyectó y dirigió con verdadero acierto las obras de construcción de los pantanos de Cueva Foradada y Gallipuéñ, que tantos beneficios vienen reportando a la agricultura en los pueblos del Bajo Aragón.

En 1919 pasó a prestar servicio en la Hidroeléctrica Española, y mientras actuó en esta Compañía dirigió la construcción del importante Salto de Dos Aguas, del que era concesionaria dicha Sociedad.

El año 1922 volvió al Servicio del Estado, siendo nombrado, poco después, Director del Puerto del Musel, en cuya labor tuvo aciertos resonantes. De allí pasó a la Jefatura de la División Hidráulica del Guadalquivir, en la que cesó en 1931 al ascender a Ingeniero Inspector del Cuerpo a que pertenecía. Fué jubilado el 5 de enero de 1933.

Como consecuencia de sus actividades publicó un extenso folleto titulado "Política Hidráulica", interesantísimo por los criterios técnicos en él contenidos, que revelan elocuentemente la competencia de su autor. En este folleto se hacía una estadística detalladísima de las características constructivas y económicas de todos los pantanos existentes en España en el momento de su publicación, parangonándolos con elevado criterio con las de los pantanos más notables que entonces prestaban servicio en el mundo entero.

En 1919, y en cumplimiento de una R. O. del Ministerio de Fomento dictada en junio de 1917, publicó un folleto titulado "Proyecto reformado de galerías de desagüe y de compuertas del Pantano de Cueva Foradada". Este folleto, editado por la Junta de obras del mencionado Pantano, fué muy leído, y constituyó un interesantísimo guión para los técnicos dedicados a la construcción de obras hidráulicas de este tipo.

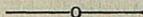
Fué uno de los Académicos numerarios fundadores de esta Entidad, en cuya sesión inaugural, celebrada el día 28 de mayo de 1916, leyó el discurso de clausura. Este discurso demuestra el entusiasmo con que colaboró a la fundación de la Academia, en la cual trabajó con criterio acertadísimo durante el poco tiempo que pudo permanecer en este cargo. El año 1918, al ausentarse de Zaragoza, hubo de cesar por prescripción reglamentaria como miembro de número, y fué nombrado Académico correspondiente.

Por los servicios inteligentísimos prestados a la navegación mientras fué Director del Puerto del Musel, le fué concedida la Cruz del Mérito Naval con distintivo blanco.

De arraigadas creencias católicas, murió cristianamente rodeado de sus familiares.

Descanse en paz tan excelente Ingeniero y buen Académico.

## ENTIDADES CIENTIFICAS CON QUE ESTA ACADEMIA TIENE ESTABLECIDO INTERCAMBIO



Universidad de Madrid.  
Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Madrid.  
Real Sociedad Matemática Española. Madrid.  
Real Sociedad Española de Física y Química. Madrid.  
Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.  
Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas. Madrid.  
Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias. Madrid.  
Estación de Fitopatología Agrícola. Madrid.  
Dirección General del Instituto Geográfico y Catastral. Madrid.  
Observatorio Astronómico. Madrid.  
Escuela Especial de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid.  
Real Sociedad Geográfica. Madrid.  
Dirección General de Agricultura. Sección de Fitopatología y Plagas del Campo.  
Madrid.  
Dirección General de Minas y Combustibles. Madrid.  
Dirección General de Montes. Madrid.  
Real Academia de Ciencias y Artes. Barcelona.  
Le Monde Medical. Barcelona.  
"Afinidad" Asociación de Químicos del Centro de Sarriá. Barcelona.  
Centro de Cultura Valenciana. Valencia.



Academia das Ciencias. Lisboa. Portugal.  
Junta de Investigaçao Matemática. Oporto. Portugal.  
Centro de Estudios Matemáticos. Facultad de Ciencias de la Universidad. Oporto.  
Portugal.  
Société Scientifique de Bretagne. Rennes. Francia.  
Académie Royal des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. Bruselas. Bélgica.  
Société Scientifique de Bruxelles. Lovaina. Bélgica.  
Hollandsche Maatschappij voor Wetenschappen (Sociedad Holandesa de Ciencias) Harlem. Holanda.  
Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen (Real Academia Holandesa de Ciencias). Amsterdam. Holanda.  
Archives Néerlandaises de Zoologie. Leiden. Holanda.  
Academia Nazionale dei Lincei. Roma. Italia.  
Museo Cívico di Storia Naturale "Giacomo Doria". Génova. Italia.  
Accademia di Scienze Físiche e Matematiche. Nápoles. Italia.  
Accademia Scientifica Veneto-Trentino-Istria. Padua. Italia.  
Istituto e Giardino Botanico dell' Università. Pavia. Italia.  
Facoltà d' Agraria. Pisa. Italia.  
Università degli Studi Napoli. Facoltà di Agraria. Portici. Italia.  
Accademia di Scienze, Lettere e Arti. Udine. Italia.  
Accademia Pontificia delle Scienze "I Nuovi Lincei". Ciudad del Vaticano.  
The London Mathematical Society. Londres. Inglaterra.  
Imperial Institute of Entomology. Londres. Inglaterra.  
Real Academia de Ciencias. Estocolmo. Suecia.

- Real Universidad de Upsala. Suecia.  
Zoologiska Institutionen. Upsala. Suecia.  
Colegio Real de Agricultura de Suecia. Upsala.  
Universidad. Lund. Suecia.  
Societas pro Fauna e Flora Fennica. Helsingfors. Finlandia.  
Zoologisches Museum. Berlín. Alemania.  
Bayarische Akademie der Wissenschaften. Munich. Alemania.  
Physikalisch Medicinische Societät. Erlangen. Alemania.  
Naturhistorisches Museum. Viena. Austria.  
Museo Nacional Húngaro. Budapest. Hungría.  
Academia Polaca de Ciencias y de Letras. Cracovia. Polonia.  
Ecole des Hautes Etudes Vétérinaires. Breno. Checoeslovaquia.  
Institut Botanique. Université de Montréal. Canadá.  
University of the State of New York. Nueva York. Estados Unidos.  
The New York Zoological Society. Nueva York. Estados Unidos.  
American Mathematical Society. Nueva York. Estados Unidos.  
New York State College of Agriculture. Ithaca. N. Y. Estados Unidos.  
National Bureau of Standards. Washington. Estados Unidos.  
University of California. California. Estados Unidos.  
California Academy of Sciences. California. Estados Unidos.  
The Academy of Natural Sciences of Philadelphia. Filadelfia. Estados Unidos.  
University of Kansas. Lawrence. Estados Unidos.  
Mathematical Association of America. University of Búfalo. Búfalo. Estados Unidos.  
Missouri Academy of Science. Marshall. Missouri. Estados Unidos.  
Rochester Academy of Science. Rochester. Estados Unidos.  
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Buenos Aires. República Argentina.  
Sociedad Entomológica Argentina. Buenos Aires. República Argentina.  
Sociedad Científica Argentina. Buenos Aires. República Argentina.  
Universidad Nacional. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. La Plata. República Argentina.  
Academia Nacional de Ciencias. Córdoba. República Argentina.  
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Méjico.  
Instituto Geológico. Méjico.  
Academia Nacional de Ciencias "Antonio Alzate". Méjico.  
Sociedad Mejicana de Geografía y Estadística. Méjico.  
Sociedad Mejicana de Biología. Méjico.  
Unión Farmacéutica Mejicana. Méjico.  
Colegio de Químico-Farmacéuticos Biólogos. Méjico.  
Laboratoire de Plasmogénie. Méjico.  
Dirección General de Agricultura. San Jacinto. Méjico.  
Universidad Católica de Chile. Santiago. Chile.  
Instituto de Biología. Santiago. Chile.  
Academia de Ciencias Médicas, Físicas y Naturales. Habana. Cuba.  
Universidad de Santo Domingo. Ciudad de Trujillo. República Dominicana.  
Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales. Caracas. Venezuela.  
Departamento Nacional de Producao Mineral. Río de Janeiro. Brasil.  
Scientific Library. Bureau of Science. Manila. Filipinas.  
Royal Society of Queensland. Brisbane. Australia.