

NIELS BOHR

“Sobre l’espectre de l’hidrogen”

Fysik Tidsskrift 12 (1914), 97-114.

Traducció al català de Xavier Roqué, a “Niels Bohr. L’estructura i la filosofia dels àtoms.”. Institut d’estudis catalans, Eumo Editorial. Barcelona, 2010.

equivocat, perquè encara no ho he desenvolupat del tot (però no ho crec); a més, em sembla que Rutherford no ho troba del tot inversemblant; és un home com cal, i mai no em diria que està convençut de res que no hagi examinat a fons. Creu-me, tinc ganes d'enllestir-ho de pressa, i per fer-ho m'he pres un parell de dies del laboratori (també això és un secret).

Això només volia ser una petita salutació del teu Niels, que s'enyora molt de les converses amb tu.

Carta de Margrethe i Niels a Harald (23 de desembre de 1912)

23-12-12

Estimat Harald:

Un cop més: molt bon Nadal de part de Margrethe i Niels.

PD. Fins i tot si no s'escau a una felicitació de Nadal, un dels dos voldria dir que creu que la teoria de Nicholson no és incompatible amb la seva. La raó és que els càlculs d'aquesta darrera persona haurien de ser vàlids per a l'estat final o clàssic dels àtoms, mentre que Nicholson sembla interessar-se pels àtoms mentre radien, és a dir, mentre els electrons són a punt de perdre la seva energia i abans que hagin ocupat les seves posicions finals. L'emissió, en aquest cas, hauria de ser intermitent (moltes coses sembla que ho indiquen així) i Nicholson hauria de considerar els àtoms mentre el seu contingut d'energia és encara tan gran que emeten llum en l'espectre visible. Posteriorment, emeten llum ultravioleta, fins que esgoten tota l'energia que pot ser emesa.

Un de nosaltres es disculpa novament per aquesta felicitació de Nadal impròpia, l'objecte de la qual no era pas d'amoïnar el destinatari sinó només informar-lo que potser no haurà de dedicar gaire temps als càlculs de N demà a la nit, i, doncs, li quedaran altres pensaments per enviar a Ellekilde.³

PD 2. Tots dos voldríem dir que esperem i desitgem poder venir l'endemà de Nadal; però trucarem abans.

PD 3. Una altra vegada: *Bon Nadal*.

3. Nota de l'editor de BCW: *Resort* a la costa de Kattegat, a uns 50 km de Copenhaguen.

B. Sobre l'espectre de l'hidrogen¹

Lleis espectrals empíriques. L'hidrogen no és només l'element de menor pes atòmic, sinó que ocupa també una posició peculiar respecte de les seves propietats físiques i químiques. Això és particularment evident en les seves línies espectrals.

L'espectre de l'hidrogen, que podem observar mitjançant un tub de Geissler ordinari, consta d'una sèrie de línies, la més intensa de les quals es troba a l'extrem roig de l'espectre, mentre que la resta s'estenen vers l'ultraviolat de forma que la seva intensitat, així com la distància entre línies, decreixen contínuament. En l'ultraviolat la sèrie convergeix en un límit.

Balmer descobrí (1885) que era possible representar de manera molt acurada les longituds d'ona d'aquestes línies a través d'una llei simple,

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (1)$$

on R és una constant i n és un nombre sencer. La taula següent recull les longituds d'ona de les cinc línies més intenses de l'hidrogen, les que corresponen a $n = 3, 4, 5, 6$ i 7 , mesurades en aire a pressió ordinària, així com el valor d'aquestes longituds d'ona multiplicades per $\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$:

n	$\lambda \cdot 10^3$	$\lambda \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \cdot 10^{10}$
3	6563,04	91153,3
4	4861,49	91152,9
5	4340,66	91153,9
6	4101,85	91152,2
7	3970,25	91153,7

La taula mostra que el producte és gairebé constant, mentre que les desviacions no excedeixen els errors experimentals.

1. «Om brintspektret», *Fysisk Tidsskrift*, 12 (1914), p. 97-114; traducció anglesa a N. BOHR, *The theory of spectra and atomic constitution*, Cambridge, Cambridge University Press, 1922, 1924, p. 1-19.

El descobriment de Balmer de la llei de l'espectre de l'hidrogen conduí al descobriment de les lleis dels espectres d'altres elements. Les aportacions més importants en aquest sentit foren les de Rydberg (1890) i Ritz (1908). Rydberg assenyalà que l'espectre de molts elements contenia sèries de línies les longituds d'ona de les quals venien donades aproximadament per la fórmula

$$\frac{1}{\lambda_n} = A - \frac{R}{(n + \alpha)^2},$$

on A i α són constants que prenen valors diferents per a les diferents sèries, mentre que R és una constant universal igual a la de l'espectre de l'hidrogen. Rydberg calculà $R = 109.675$ per a longituds d'ona mesurades al buit. Els espectres de molts elements, a diferència de l'espectre simple de l'hidrogen, presenten sèries de línies la longitud d'ona de les quals ve donada, de manera molt aproximada, per la fórmula de Rydberg, si assignem diferents valors a les constants A i α . Tanmateix, Rydberg demostrà en el seu primer treball que hi havia una relació definida entre les constants de les sèries presents en l'espectre de cadascun d'aquests elements. Ritz generalitzà amb molt d'èxit aquestes relacions tot establint el «principi de combinació». Segons aquest principi, la longitud d'ona de les diverses línies de l'espectre d'un element es poden expressar mitjançant la fórmula

$$\frac{1}{\lambda} = F_r(n_1) - F_s(n_2). \quad (2)$$

En aquesta fórmula n_1 i n_2 són nombres sencers, i $F_1(n)$, $F_2(n)$, ... una sèrie de funcions de n que podem escriure aproximadament

$$F_r(n) = \frac{R}{(n + \alpha_r)^2},$$

on R és la constant universal de Rydberg i α_r és una constant que varia per a les diferents funcions. Segons aquest principi, a cada combinació de n_1 i n_2 de les funcions F_1 , F_2 , ... correspon una línia espectral determinada. Aquest principi va permetre la predicció d'un gran nombre de línies que no estaven incloses en les fórmules espectrals considerades prèviament, i en molts casos els càlculs van mostrar un acord molt aproximat amb les observacions experimentals. En el cas de l'hidrogen, Ritz assumí que la fórmula (1) era un cas particular de la fórmula general

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (3)$$

i va predir, entre altres coses, una sèrie de línies en l'infraroig donades per la fórmula

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right).$$

El 1909 Paschen reeixí a observar les primeres dues línies d'aquesta sèrie, corresponents a $n = 4$ i $n = 5$.

L'hidrogen ha tingut un paper important en el desenvolupament del nostre coneixement sobre les lleis espectrals no només pel seu espectre ordinari, sinó també per raons menys directes. Quan les lleis de Rydberg encara no havien estat confirmades, Pickering (1897) descobrí en l'espectre d'una estrella una sèrie de línies la longitud d'ona de les quals presentava una relació molt simple amb l'espectre ordinari de l'hidrogen, ja que, de manera molt aproximada, podien ser expressades per la fórmula

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \right).$$

Rydberg considerà que aquestes línies representaven una nova sèrie de línies de l'espectre de l'hidrogen, i predigué, d'acord amb la seva teoria, l'existència d'una altra sèrie de línies de l'hidrogen amb longitud d'ona

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{n^2} \right).$$

Revisant observacions anteriors es va descobrir que de fet s'havia observat una línia en l'espectre de determinades estrelles que coincidí molt aproximadament amb la primera línia d'aquesta sèrie (corresponent a $n = 2$); a partir de l'analogia amb altres espectres era previsible que aquesta fos la línia més intensa. Això fou considerat un gran triomf per a la teoria de Rydberg i eliminà gairebé tots els dubtes que el nou espectre era efectivament el de l'hidrogen. El punt de vista de Rydberg ha estat, doncs, acceptat per la majoria de físics fins ara. Tanmateix, la qüestió s'ha reobert recentment i Fowler (1912) ha aconseguit d'observar les línies de Pickering en experiments de laboratori ordinaris. Més avall tornarem sobre aquesta qüestió.

El descobriment d'aquestes lleis espectrals, belles i simples, ha propiciat naturalment molts intents d'explicació teòrica. Són intents molt temptadors perquè la simplicitat de les lleis espectrals i la precisió excepcional amb què es verifiquen fan preveure que l'explicació correcta serà molt simple i proporcionarà informació valuosa sobre les propietats de la matèria. M'hauria agradat considerar més de prop alguna d'aquestes teories, moltes de

les quals són summament interessants i han estat desenvolupades amb el màxim entusiasme i enginy, però malauradament l'espai no em permet de fer-ho. Hauré de limitar-me a dir que cap de les teories proposades fins ara no sembla oferir una explicació satisfactòria o si més no plausible de les lleis espectrals. Si tenim en compte que el nostre coneixement de les lleis que regeixen els processos a l'interior de l'àtom és molt deficient, és a penes possible d'oferir una explicació com la que proposen aquestes teories. La inadequació de les nostres concepcions teòriques ordinàries s'ha fet especialment aparent gràcies als importants resultats derivats, en els darrers anys, de l'estudi teòric i experimental de les lleis de la radiació tèrmica. El lector comprendrà que no intentaré explicar les línies espectrals; al contrari, miraré d'assenyalar de quina manera és possible de connectar estretament les lleis espectrals amb altres propietats dels elements, que semblen igualment inexplicables a partir de l'estat actual de la ciència. En aquestes consideracions utilitzaré els resultats derivats de l'estudi de la radiació tèrmica, així com les idees sobre l'estructura atòmica derivades de l'estudi dels elements radioactius.

Lleis de la radiació tèrmica. Començaré esmentant les conclusions del treball experimental i teòric sobre la radiació tèrmica.

Considerem un espai delimitat per diferents cossos en equilibri tèrmic. En aquest espai hi haurà una determinada quantitat d'energia, continguda en els raigs que emeten les substàncies que l'envolten i que es creuen en totes direccions. Tot assumint que la temperatura d'equilibri no es veurà afectada per la radiació mútua dels diversos cossos, Kirchhoff (1860) mostrà que la quantitat d'energia per unitat de volum, així com la distribució d'aquesta energia segons la longitud d'ona, és independent de la forma i les dimensions de l'espai i de la naturalesa dels cossos que el delimiten, i que depèn únicament de la temperatura. El resultat de Kirchhoff ha estat confirmat pels experiments, i la quantitat d'energia i la seva distribució segons la longitud d'ona, així com la seva variació amb la temperatura, són avui resultats establerts per nombrosos treballs experimentals; per expressar-ho de la manera habitual, tenim un coneixement experimental prou acurat de les «lleis de la radiació tèrmica».

Les consideracions de Kirchhoff només van permetre predir l'existència d'una llei de la radiació tèrmica, i molts físics han provat posteriorment de donar una explicació més profunda dels resultats experimentals. La teoria electromagnètica de la llum i la teoria de l'electró suggereixen un mètode per a resoldre el problema. Segons la teoria electrònica de la matèria, un cos consisteix en un sistema d'electrons. Fent determinades hipòtesis sobre les forces que actuen sobre els electrons, és possible de calcular el seu moviment i consegüentment l'energia radiada pel cos per segon en forma de radiació electromagnètica de diferents longituds d'ona. Similarment podem determinar l'absorció, en una substància, de raigs d'una longitud d'ona determinada, tot calculant l'efecte de les oscil·lacions elec-

tromagnètiques sobre el moviment dels electrons. Un cop hem investigat l'emissió i l'absorció d'un cos a totes les temperatures, i per a raigs de totes les longituds d'ona, és possible —com ha mostrat Kirchhoff— de determinar immediatament les lleis de la radiació tèrmica. El fet que el resultat sigui independent de la naturalesa del cos, justifica l'expectativa que hi hagi acord amb l'experiment, encara que hàgim fet hipòtesis molt especials sobre les forces que actuen sobre els electrons de la substància hipotètica. Això simplifica considerablement un problema que, tanmateix, és prou difícil, i és remarcable que s'hagi pogut avançar en aquesta direcció, com ha fet Lorentz (1903) en calcular la capacitat d'emissió i d'absorció d'un metall per a longituds d'ona llargues, amb les mateixes hipòtesis sobre el moviment dels electrons que havia fet Drude (1900) en el seu càlcul de la raó entre les conductivitats elèctrica i tèrmica. Posteriorment, en calcular la raó entre la capacitat d'emissió i la d'absorció, Lorentz va obtenir una expressió per a la llei de la radiació tèrmica que, per a longituds d'ona llargues, mostra un acord molt remarcable amb els fets experimentals. Malgrat aquest resultat bell i prometedor, s'ha fet palès que la teoria electromagnètica és incapaç d'explicar la llei de la radiació tèrmica. És possible mostrar que, si la investigació no es limita a oscil·lacions de longitud d'ona llarga, com les del treball de Lorentz, sinó que s'estén a oscil·lacions de longitud d'ona curta, els resultats contradiuen els experiments. Això és especialment evident en les investigacions de Jeans (1905), que utilitzà un mètode estadístic proposat per Lord Rayleigh.

Hem d'assumir, doncs, que l'electrodinàmica clàssica no encaixa amb la realitat, o per ser més prudents, que no podem utilitzar-la per a calcular l'absorció i l'emissió de radiació pels àtoms. Afortunadament, la llei de radiació tèrmica ha assenyalat amb èxit la direcció que han de prendre els canvis que cal fer en l'electrodinàmica. Ja abans de l'aparició dels articles de Lorentz i Jeans, Planck (1900) havia deduït teòricament una fórmula per a la radiació del cos negre que concordava bé amb els resultats experimentals. Planck no se cenyí exclusivament a l'electrodinàmica clàssica, sinó que féu la hipòtesi addicional que un sistema de partícules elèctriques oscil·lants (ressonadors elementals) no emet ni absorbeix energia de manera contínua, tal com requereix l'electrodinàmica ordinària, sinó que, al contrari, radia i absorbeix de manera discontinua. L'energia continguda dins el sistema en qualsevol instant és sempre igual a un múltiple enter de l'anomenat quàntum d'energia, la magnitud del qual és $h\nu$, on h és la constant de Planck i ν és la freqüència d'oscil·lació del sistema per segon. Des del punt de vista formal, la teoria de Planck deixa molt a desitjar; en determinats càlculs usa l'electrodinàmica ordinària, mentre que en d'altres introdueix hipòtesis que se n'aparten clarament sense mirar de mostrar que és possible de donar una explicació consistent del procediment emprat. La teoria de Planck difícilment hauria assolit un reconeixement general pel seu acord amb els experiments sobre la radiació del cos negre, però és sabut que la teoria ha contribuït també de manera molt remarcable a l'elucidació de diversos fenòmens físics, com ara la calor específica, l'efecte foto-

elèctric, els raigs X o l'absorció de la radiació tèrmica en gasos. Aquestes explicacions impliquen alguna cosa més que la hipòtesi qualitativa d'una transformació discontinua de l'energia ja que, amb l'ajut de la constant de Planck, h , sembla possible d'explicar, si més no de manera aproximada, un gran nombre de fenòmens dels quals prèviament no podríem dir res. No és, doncs, massa aviat per a expressar l'opinió que, sigui quina sigui l'explicació final, hem de considerar el descobriment dels «quàntums d'energia» com un dels resultats més importants de la física, i l'hem de tenir en compte en les investigacions sobre les propietats dels àtoms, especialment a l'hora d'explicar les lleis espectrals, que impliquen fenòmens com l'emissió i l'absorció de radiació electromagnètica.

La teoria nuclear de l'àtom. Considerem ara el segon dels nostres fonaments: les conclusions que hem tret dels experiments amb la radiació de les substàncies radioactives. Ja vaig tenir l'oportunitat de parlar en aquesta mateixa Societat de Física de la dispersió de raigs alfa en làmines primes, i d'esmentar que Rutherford (1911) havia proposat una teoria de l'estructura de l'àtom que explica els resultats tan remarcables com inesperats d'aquests experiments. Em limitaré, doncs, a recordar que l'element característic de la teoria de Rutherford és la hipòtesi que l'àtom té un nucli carregat positivament. Els electrons giren en òrbites tancades al voltant del nucli, en nombre suficient per a neutralitzar la càrrega positiva del nucli. Les dimensions del nucli serien molt petites en comparació amb les dimensions de les òrbites dels electrons, i s'hi concentraria gairebé la massa sencera de l'àtom.

Segons els càlculs de Rutherford, la càrrega positiva del nucli correspon a un nombre d'electrons que ve a ser la meitat del pes atòmic. Aquest nombre coincideix aproximadament amb el de l'element en qüestió dins la taula periòdica, i és natural assumir que aquest darrer nombre és exactament igual al d'electrons en l'àtom. Aquesta hipòtesi, que Van den Broek (1912) fou el primer de proposar, permet explicar de manera simple el sistema periòdic. Els experiments realitzats amb elements de pes atòmic baix confirmen a bastament aquesta hipòtesi. En primer lloc, és evident que en la teoria de Rutherford la partícula alfa és el nucli d'un àtom d'heli. Atès que la partícula alfa té una càrrega positiva doble, un àtom d'heli neutre ha de contenir dos electrons. A més, els resultats concordants dels càlculs basats en experiments tan diferents com la dispersió difusa de raigs X o l'alentiment dels raigs alfa en el seu pas a través de la matèria, ens menen a la conclusió altament probable que l'àtom d'hidrogen conté un sol electró. Aquesta conclusió concorda molt bé amb els experiments de J. J. Thomson amb raigs d'electricitat positiva, que mai no mostraven un àtom d'hidrogen que tingués més d'una càrrega positiva, mentre que tots els altres elements investigats podien tenir diverses càrregues.

Fem la hipòtesi que un àtom d'hidrogen consisteix, simplement, en un electró que gira al voltant d'un nucli amb la mateixa càrrega de signe contrari, la massa del qual és

molt gran en comparació amb la de l'electró. És evident que aquesta hipòtesi pot explicar la peculiar posició de l'hidrogen entre els elements, a la qual ja ens hem referit, però d'entrada semblaria que no hi ha cap possibilitat d'explicar les propietats especials de l'hidrogen, i menys encara el seu espectre, mitjançant un sistema tan simple.

Fem la hipòtesi, per tal de ser breus, que la massa del nucli és infinitament gran en proporció amb la de l'electró, i que la velocitat de l'electró és molt petita en comparació amb la de la llum. Deixem de banda momentàniament la radiació d'energia que, segons l'electrodinàmica ordinària, ha d'acompanyar el moviment accelerat de l'electró; d'acord amb la primera llei de Kepler, l'electró descriurà una el·lipse amb el nucli en un dels focus. Si ω denota la freqüència angular i $2a$ l'eix major de l'el·lipse, tenim:

$$\omega^2 = \frac{2W^3}{\pi^2 e^4 m}, \quad 2a = \frac{e^2}{W}, \quad (4)$$

on e és la càrrega i m la massa de l'electró, mentre que W és el treball que s'ha de fer sobre el sistema per dur l'electró a una distància infinita del nucli.

Aquestes expressions són extremament simples i mostren que la magnitud de la freqüència angular i la longitud de l'eix major depenen només de W , i són independents de l'excentricitat de l'òrbita. Si fem variar W obtenim tots els valors possibles de ω i $2a$. Aquesta condició mostra, tanmateix, que no és possible utilitzar directament aquestes fórmules per a calcular l'òrbita de l'electró d'un àtom d'hidrogen. Per fer-ho hem de suposar que l'òrbita de l'electró no pot adoptar tots els valors possibles; de tota manera, l'espectre indica clarament que les oscil·lacions de l'electró no poden variar contínuament entre límits molt amplis. La impossibilitat de progressar a partir d'un sistema tan simple com aquest es podia haver previst analitzant les dimensions del problema, ja que només amb e i m és impossible obtenir una quantitat que pugui ser interpretada com el diàmetre d'un àtom, o com una freqüència.

La situació empitjora si provem d'explicar la radiació d'energia mitjançant l'electrodinàmica ordinària. A conseqüència de la radiació d'energia, W augmentarà contínuament mentre que, tal com mostren les expressions (4), la freqüència angular del sistema augmentarà i les dimensions de l'òrbita disminuiran. Aquest procés no s'aturaria fins que les partícules no s'haguessin aproximat prou l'una a l'altra perquè ja no s'atraguessin. Abans que això passés, s'hauria radiat una gran quantitat d'energia. Si tractéssim aquestes partícules com a punts geomètrics, aquesta energia seria infinitament gran, i si tenim en compte les dimensions dels electrons estimades a partir de la seva massa (de l'ordre de 10^{-13} cm), i les del nucli segons els càlculs de Rutherford (de l'ordre de 10^{-12} cm), aquesta energia seria moltes vegades superior als canvis d'energia que observem en els processos atòmics ordinaris.

Podem veure que és impossible utilitzar el model atòmic de Rutherford si ens limitem exclusivament a l'electrodinàmica ordinària. Però això és el que podíem esperar. Ja he esmentat que podem considerar com a fet establert que és impossible explicar satisfactòriament els experiments sobre la radiació tèrmica mitjançant l'electrodinàmica, independentment del model atòmic emprat. El fet que les mancances del model atòmic que estem considerant siguin tan evidents, potser no representa un impediment greu; malgrat que els defectes de la resta de models atòmics estan més ben amagats, segur que hi són i seran igualment greus.

Teoria quàntica dels espectres. Mirarem de superar aquestes dificultats mitjançant l'aplicació de la teoria de Planck al problema.

És evident que no podem aplicar directament la teoria de Planck, perquè tracta de l'emissió i absorció d'energia en un sistema de partícules elèctriques que oscil·len a una freqüència determinada que depèn, només, de la naturalesa del sistema i no de la quantitat d'energia que conté el sistema. En un sistema que consisteix en un electró i un nucli, el període d'oscil·lació correspon al període de revolució de l'electró. Però la fórmula (4) per a ω mostra que la freqüència angular depèn de W , l'energia del sistema. Malgrat tot, el fet que no puguem aplicar immediatament la teoria de Planck no és tan greu com podria semblar, perquè en adoptar aquesta teoria ja hem reconegut sense embuts la inadequació de l'electrodinàmica ordinària i hem deixat definitivament de banda la seva base conceptual. No donem aquest pas perquè tinguem la certesa que l'ús de la hipòtesi de Planck —referida al quàntum d'energia momentàniament present en un sistema oscil·lant— hagi de resoldre totes les discrepàncies entre els experiments i les concepcions teòriques que hem usat fins ara. Trepitem terreny verge, i només ens hem d'amoïnar que les hipòtesis que introduïm no contradiguin els experiments. El temps ens dirà fins a quin punt això és evitable, però el camí més segur és fer les mínimes hipòtesis possibles.

Dit això, examinem en primer lloc els experiments sobre la radiació tèrmica. Allò que observem directament és la distribució de l'energia radiant segons la longitud d'ona. Encara que suposem que aquesta energia prové de sistemes de partícules oscil·lants, no en sabem res o gairebé res, d'aquests sistemes. Ningú no ha vist un oscil·lador de Planck, ni tan sols n'ha mesurat la freqüència d'oscil·lació; només podem observar el període d'oscil·lació de la radiació que emet. És, doncs, molt convenient que per deduir les lleis de la radiació tèrmica no s'hagi de fer cap hipòtesi sobre el sistema radiant, i només calgui suposar que la quantitat d'energia emesa serà cada vegada $h\nu$, on h és la constant de Planck i ν la freqüència de la radiació. Davy ha mostrat que és possible deduir la llei de radiació de Planck a partir d'aquesta única hipòtesi, mitjançant un mètode que combina els de Planck i Jeans. Abans de considerar la naturalesa dels sistemes oscil·lants, veurem si aquesta hipòtesi sobre l'emissió de radiació concorda amb les lleis espectrals.

Suposarem que si l'espectre d'un element conté una línia espectral que correspon a la freqüència ν , un dels àtoms de l'element (o d'un altre sistema elemental) pot emetre una quantitat d'energia $h\nu$. Si E_1 i E_2 denoten, respectivament, l'energia de l'àtom abans i després de l'emissió de radiació, tenim

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad \text{o} \quad \nu = \frac{E_1}{h} - \frac{E_2}{h}. \quad (5)$$

Considerem que el sistema passa d'un estat a un altre durant l'emissió de la radiació; aquests estats els anomenarem estats «estacionaris» per indicar simplement que representen una mena de llocs d'espera entre els quals s'esdevé l'emissió de l'energia corresponent a les diferents línies espectrals. Ja hem esmentat que l'espectre d'un element consisteix en una sèrie de línies la longitud d'ona de les quals ve donada per la fórmula (2). Si comparem aquesta expressió amb la relació anterior, i tenim en compte que $\nu = \frac{c}{\lambda}$, on c és la velocitat de la llum, veiem que l'emissió de cadascuna de les línies espectrals correspon a la transició del sistema entre dos estats estacionaris d'energia $-chF_s(n_1)$ i $-chF_s(n_2)$, respectivament (llevat d'una constant additiva arbitrària). Segons aquesta interpretació, el principi de combinació diu que el sistema en qüestió presenta una sèrie d'estats estacionaris, i pot passar de l'un a l'altre tot emetent una radiació monocromàtica. Veiem, doncs, que una simple extensió de la nostra primera hipòtesi ens dona una explicació formal de la llei més general dels espectres.

L'espectre de l'hidrogen. Aquest resultat ens anima a cercar una concepció clara dels estats estacionaris, que fins ara hem considerat només des del punt de vista formal. No podem sinó fixar-nos en l'espectre de l'hidrogen. El seu espectre ve donat per l'expressió

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}.$$

D'acord amb la nostra hipòtesi, les línies d'aquest espectre les produeixen les transicions entre els estats estacionaris d'un sistema del qual podem afirmar, només, que l'energia en l'estat n -èsim és $-\frac{Rhc}{n^2}$ —llevat d'una constant additiva. Mirem ara de relacionar això amb el model de l'àtom d'hidrogen. Suposem que podrem fer servir la fórmula de ω per a calcular la freqüència angular de l'electró en els estats estacionaris. Aquesta hipòtesi és ben natural, perquè de moment no disposem de cap altre recurs, a banda de la mecànica ordinària, per a formar-nos una idea raonable dels estats estacionaris.

Provem d'introduir $W = \frac{Rhc}{n^2}$ a la fórmula (4) per a ω , que correspondria a l' n -èsim estat estacionari:

$$\omega_n^2 = \frac{2}{\pi^2} - \frac{R^3 h^3 c^3}{e^4 m n^6}. \quad (6)$$

D'acord amb la nostra hipòtesi, l'emissió de la radiació lumínica corresponent a una línia espectral determinada resulta de la transició entre dos estats estacionaris amb freqüències angulars diferents, i no podem esperar que hi hagi cap relació simple entre aquestes freqüències i la de la radiació emesa. El lector comprendrà que de cap manera no estic intentant de donar una explicació en el sentit ordinari del terme; no hem dit res sobre com o per què s'emet la radiació. Hi ha un sentit, però, en què podem esperar que hi hagi una connexió amb les concepcions ordinàries: a l'hora de calcular l'emissió d'oscil·lacions electromagnètiques lentes a partir de l'electrodinàmica clàssica. El resultat dels càlculs de Lorentz que hem descrit abonen aquesta hipòtesi. La fórmula de ω mostra que la freqüència angular disminueix a mida que n augmenta, i que l'expressió $\frac{\omega_n}{\omega_{n+1}}$ tendeix a 1.

Segons el que hem dit, la freqüència de la radiació corresponent a la transició entre l' $(n+1)$ -èsim estat estacionari i l' n -èsim és

$$\nu = Rc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right).$$

Si n és molt gran, aquesta expressió es redueix a

$$\nu = \frac{2Rc}{n^3}.$$

Per fer la connexió amb l'electrodinàmica ordinària, igualem aquesta freqüència amb la freqüència angular:

$$\omega_n = \frac{2Rc}{n^3}.$$

Si introduïm el valor de ω_n en (6), veiem que n desapareix de l'equació, i que l'equació només se satisfarà si

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3}. \quad (7)$$

La constant R ha estat determinada amb molta precisió i és, com he dit abans, igual a 109.675. Si introduïm els valors més recents per a e , m i h , l'equació (7) dona un valor de R igual a $1,09 \times 10^5$. L'acord entre els nostres càlculs i l'electrodinàmica clàssica és, doncs, tan bo com podíem esperar si tenim en compte la incertesa en la determinació experimental d'aquestes constants.

No podem esperar d'obtenir una explicació similar per als valors de les freqüències de la resta d'estats estacionaris. Tanmateix, hi ha certes relacions formals simples que valen per a tots els estats estacionaris. Si introduïm l'expressió per a R trobem, per a l'estat n -èsim, Wn . Aquesta equació és del tot anàloga a la hipòtesi de Planck per a l'energia d'un ressonador. En el nostre sistema, veiem fàcilment que W és igual al valor mitjà de l'energia cinètica de l'electró durant una revolució. Planck va demostrar, com tothom recordarà, que l'energia d'un ressonador era sempre igual a $nh\nu$. A més, el valor mitjà de l'energia cinètica d'un ressonador de Planck és igual a la seva energia potencial, de manera que el valor mitjà de l'energia cinètica del ressonador és igual, segons Planck, a $\frac{1}{2} nh\nu$. Aquesta analogia suggereix una altra manera de presentar la teoria, i va ser precisament d'aquesta manera que se'm van acudir aquestes consideracions. Però em sembla equivocat de partir d'aquesta analogia, perquè utilitzo l'equació d'una forma molt diferent a com ho fa Planck, i per això he procurat evitar-la en la meua presentació.

Continuem amb els càlculs. A l'expressió per a $2a$ introduïm ara el valor de W que correspon a l' n -èsim estat estacionari, i obtenim

$$2a = n^2 \cdot \frac{e^2}{chR} = n^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi^2 me^2} = n^2 \cdot 11 \cdot 10^{-8}. \quad (8)$$

Per a valors petits de n , els valors de l'eix major de l'òrbita de l'electró són del mateix ordre de magnitud que els valors dels diàmetres dels àtoms, calculats mitjançant la teoria cinètica dels gasos. Per a valors grans de n , $2a$ esdevé molt gran en proporció a les dimensions estimades dels àtoms. Però això no contradiu necessàriament els experiments. En circumstàncies ordinàries, un àtom d'hidrogen existirà probablement només en l'estat corresponent a $n = 1$. En aquest estat, W tindrà el seu valor més gran i, per tant, l'àtom haurà emès la major quantitat d'energia possible; aquest serà, doncs, l'estat més estable de l'àtom, i el sistema no l'abandonarà si no hi aportem energia des de l'exterior. Els elevats valors de $2a$ que corresponen als valors grans de n , doncs, no contradiuen els experiments; de fet, podem trobar-hi una explicació del fet que no hagi estat possible observar fins ara al laboratori les línies de l'hidrogen corresponents als valors grans de n de la fórmula de Balmer, mentre que sí que han estat observats en l'espectre de determinades estrelles. Per tal que les òrbites grans dels electrons no siguin pertorbades per les forces elèctriques dels àtoms veïns, la pressió ha de ser molt petita —tan petita, de fet, que és impossible generar prou llum mitjançant un tub de Geissler de les dimensions ordinàries. Podem suposar que a les estrelles, però, l'hidrogen està extremament atenuat i distribuït en una regió enorme de l'espai.

Les línies de Pickering. Haureu notat que fins ara no hem esmentat per a res l'espectre de determinades estrelles que, d'acord amb l'opinió comuna aleshores, havia estat as-

signat a l'hidrogen; Rydberg considerà que, junt amb l'espectre ordinari de l'hidrogen, aquest espectre formava un sistema connectat de línies del tot anàleg a l'espectre d'altres elements. Us haureu adonat també que, si volguéssim interpretar aquest espectre mitjançant les hipòtesis que hem utilitzat fins ara, sorgirien dificultats. D'entrada, caldria renunciar a les consideracions simples que ens van menar a l'expressió (7) per a la constant R . Veurem, però, que és possible explicar aquest espectre d'una altra manera. Suposem que no l'emeti l'hidrogen, sinó algun altre sistema simple format per un únic electró que gira al voltant d'un nucli de càrrega elèctrica Ne . L'expressió per a ω esdevé aleshores

$$\omega^2 = \frac{2}{\pi^2} \frac{W^3}{N^2 e^4 m}.$$

Si repetim els càlculs anteriors en l'ordre invers, trobem que aquest sistema emetrà l'espectre següent:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \left(\frac{1}{\left(\frac{n_1}{N}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{N}\right)^2} \right). \quad (9)$$

Si comparem aquesta fórmula amb les de les sèries de Pickering i Rydberg, veiem que podem explicar les línies observades mitjançant la teoria si fem la hipòtesi que l'espectre respon al d'un electró que gira al voltant d'un nucli de càrrega $2e$ o bé, en la teoria de Rutherford, al voltant del nucli de l'àtom d'heli. El fet que l'espectre en qüestió no sigui observable en un tub d'heli ordinari, sinó només en estrelles, s'explica per l'alt grau d'ionització necessari per a produir-lo; un àtom d'heli neutre conté naturalment dos electrons, mentre que el sistema que estem considerant en conté només un.

Els experiments confirmarien aquestes conclusions. Ja he esmentat que Fowler ha reeixit recentment a observar les línies de Pickering i Rydberg al laboratori. En fer passar un corrent molt intens a través d'una mescla d'hidrogen i heli, Fowler observà no només aquestes línies sinó també una nova sèrie de línies. La nova sèrie era del mateix tipus general, i la longitud d'ona venia donada aproximadament per l'expressió

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \right).$$

Fowler interpretà totes les línies observades com l'espectre d'hidrogen que cercava. L'observació de la darrera sèrie de línies, però, va fer desaparèixer la base per l'analogia entre l'espectre hipotètic de l'hidrogen i la resta d'espectres, i amb aquesta els fonaments de les conclusions de Rydberg; l'aparició d'aquestes línies, en canvi, era perfectament previsible des del nostre punt de vista.

En la taula següent, la primera columna conté les longituds d'ona mesurades per Fowler; la segona, les seves estimacions dels límits d'error experimental; a la tercera trobem els productes de les longituds d'ona per la quantitat $\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) 10^{10}$; i la quarta dóna, entre parèntesis, els valors utilitzats per a n_1 i n_2 .

$\lambda \cdot 10^8$	Límit d'error	$\lambda \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \cdot 10^{10}$	
4685,98	0,01	22779,1	(3 : 4)
3203,30	0,05	22779,0	(3 : 5)
2733,34	0,05	22777,8	(3 : 6)
2511,31	0,05	22778,3	(3 : 7)
2385,47	0,05	22777,9	(3 : 8)
2306,20	0,10	22777,3	(3 : 9)
2252,88	0,10	22779,1	(3 : 10)
5410,5	1,0	22774	(4 : 7)
4541,3	0,25	22777	(4 : 9)
4200,3	0,5	22781	(4 : 11)

Els valors dels productes són molt aproximadament iguals, mentre que les desviacions són del mateix ordre de magnitud que el límit d'error experimental. Segons la fórmula (9), el valor del producte

$$\lambda \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

hauria de ser, per a aquest espectre, exactament $1/4$ del producte corresponent de l'espectre d'hidrogen. Les taules de les pàgines [1] i [16] donen per a aquests productes 91.153 i 22.779, i si dividim el primer d'aquests números pel darrer obtenim 4,0016. Tot i que aquest valor és molt proper a 4, la desviació depassa amb escreix l'error experimental. És fàcil, però, trobar una explicació teòrica d'aquest fet. En els càlculs anteriors hem suposat que la massa del nucli és infinitament gran comparada amb la de l'electró. És clar que aquest no és el cas, ni que aquesta sigui una bona aproximació; en l'àtom d'hidrogen, la raó entre la massa del nucli i la de l'electró és aproximadament 1.850, i en l'àtom d'heli quatre vegades més gran.

Si considerem un sistema format per un electró que gira al voltant d'un nucli de càrrega Ne i massa M , trobem l'expressió següent per a la freqüència angular del sistema:

$$\omega^2 = \frac{2}{\pi^2} = \frac{W^3 (M + m)}{N^2 e^4 Mm}.$$

Seguint un procediment molt similar al que hem emprat anteriorment, en deduïm que el sistema emetrà un espectre les longituds d'ona de les línies del qual vénen donades per la fórmula

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 N^2 e^4 m M}{ch^3 (M + m)} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (10)$$

Si apliquem aquesta fórmula al càlcul de la raó entre el producte de l'espectre d'hidrogen i el de l'hipotètic espectre d'heli, obtenim el valor 4,00163, que concorda completament amb el valor calculat a partir de les observacions experimentals.

He d'afegir que Evans ha fet experiments per determinar si l'espectre en qüestió correspon a l'hidrogen o a l'heli. Ha aconseguit d'observar una de les línies en heli molt pur; però no hi havia prou hidrogen per a poder observar les línies d'hidrogen. Atès que, en tot cas, Fowler no considera que aquesta evidència sigui concloent, esperem que els experiments continuïn. Però hi ha una altra possibilitat de decidir la qüestió. És evident per la fórmula (10) que l'espectre d'heli que estem considerant hauria de contenir, a més de les línies observades per Fowler, una sèrie de línies properes a les línies ordinàries de l'hidrogen. Podem obtenir aquestes línies si fem $n_1 = 4$, $n_2 = 6, 8, 10$, etc. Fins i tot si hi fossin, seria extremament difícil d'observar aquestes línies per la seva proximitat a les de l'hidrogen; però si les observéssim decidírem la qüestió de l'origen de l'espectre, perquè no hi hauria cap raó per a considerar que l'espectre correspon a l'hidrogen.

Altres espectres. Pel que fa a l'espectre d'altres elements, el problema es complica perquè els àtoms contenen més electrons. No ha estat possible fins ara d'explicar mitjançant aquesta teoria cap altre espectre, fora dels que ja hem esmentat. D'altra banda, hem de dir que les lleis generals dels espectres reben una interpretació molt simple a partir de les nostres hipòtesis. L'explicació del principi de combinació és òbvia. Aquest principi en particular determinava en bona mesura el punt de partida del mètode que hem emprat. Però és possible explicar d'una manera simple les altres lleis generals, com ara l'aparició de la constant de Rydberg en totes les fórmules espectrals. Suposem que els espectres en qüestió, com el de l'hidrogen, els emet un sistema neutre, i que els produeix l'enllaç d'un electró que havia estat allunyat del sistema. Si aquest electró descriu al voltant del nucli una òrbita gran amb relació a la dels altres electrons, estarà subjecte a una força molt similar a la que actua sobre l'electró en un àtom d'hidrogen, ja que els electrons interiors neutralitzaran individualment i aproximada l'efecte d'una part de la càrrega positiva del nucli. Podem suposar, doncs, que en aquest sistema hi haurà una sèrie d'estats estacionaris en què el moviment de l'electró més allunyat del nucli és el mateix que en els estats estacionaris de l'àtom d'hidrogen. No continuaré amb aquesta discussió, però sí que n'esmentaré la

conclusió que la constant de Rydberg no és exactament la mateixa per a tots els elements. L'expressió de la constant conté de fet el factor $\frac{M}{M+m}$, on M és la massa del nucli. La correcció és extremament petita per elements amb un nombre atòmic alt, però és molt considerable en el cas de l'hidrogen, des del punt de vista de l'anàlisi espectral. Si el procediment emprat condueix a resultats correctes, no és permisible calcular la constant de Rydberg a partir de l'espectre de l'hidrogen; el valor de la constant universal hauria de ser, segons la teoria, 109.735 en lloc de 109.675.

No us cansaré més amb més detalls; espero tornar sobre la qüestió en aquesta mateixa Societat de Física, i mostrar com, a partir d'aquestes idees, és possible desenvolupar una teoria de l'estructura d'àtoms i molècules. Abans d'acabar només voldria dir que espero haver-me expressat prou clarament perquè aprecieu l'abast del conflicte entre aquestes consideracions i el conjunt de concepcions admirablement coherent que anomenem justament la teoria clàssica de l'electrodinàmica. D'altra banda, en emfasitzar el conflicte, he mirat de transmetre-us la impressió que amb el temps potser descobrirem una certa coherència en les noves idees.