

Reculls periòdics

QUIMICA I FISICA

*Les terres rares a la llum de la teoria química de l'estructura atòmica*¹

Segons la teoria quàntica de l'estructura atòmica fundada per BOHR, les qualitats químiques d'un element són determinades per l'arquitectura de la capa exterior dels seus àtoms, és a dir, pel nombre i la disposició dels electrons exteriors. Com s'efectuen les modificacions en el nombre i la disposició dels electrons quan es passa d'un element a un altre? Si ens suposem transportats a una estrella extremadament calenta, la dissolució dels àtoms de la qual en nuclis i electrons és tan completa que únicament trobem nuclis atòmics i electrons, tindrem, quan l'estrella es refreda, que la ionització cessa i els electrons tendeixen a ordenar-se de manera estable al voltant dels diversos nuclis atòmics. Com es farà en aquestes condicions l'agrupació successiva dels electrons i quina explicació donarem de la diferència entre elements veïns, ja remarcada en la classificació de MENDELJEFF? Segons la teoria quàntica de l'estructura atòmica, aquesta diferència prové de què el nou electró que distingeix, per exemple, l'àtom de magnesi de l'àtom de sodi veí, es troba en la capa exterior de l'àtom, és a dir, que s'ha d'admetre per a ell el número de quanta principal més alt. En el passatge del magnesi a l'alumini es repeteix el mateix procés d'introducció d'un nou electró i així successivament fins que arribem a una òrbita quàntica de 8 electrons, que correspon a l'argon. Aleshores, l'annexió d'un nou electró no es fa sobre la mateixa trajectòria, sinó que se n'inicia una de superior, que passa a constituir el començament d'un nou grup d'electrons d'un número de quanta superior d'una unitat. L'element així obtingut en el cas de l'exemple precedent, el potassi, tindrà una profunda analogia amb el sodi, element amb el qual hem començat les nostres consideracions. I l'element següent al potassi, el calci, serà construït com el magnesi. Així, la teoria quàntica de l'estructura atòmica ens aconduïx a una fàcil explicació de la periòdicitat de MENDELJEFF. Mentre, al cap de 8 intervals, retrobem els caràcters del sodi, sota una forma quelcom modificada, en els del potassi ens caldran 18 intervals per passar del potassi al seu anàleg rubídi. La teoria quàntica de l'estructura atòmica ens ensenya que aquests 18 passos no es fan més que per un cert nombre d'entre ells a l'extrem perifèric de l'àtom, amb la qual cosa és explicada l'aparició de la triada del ferro. L'aparició, doncs, de les triades, els membres veïns de les quals manifesten una certa semblança, que en la classificació periòdica semblava anormal, se'n presenta com una necessitat a la llum de l'explicació basada sobre la teoria atòmica.

Però no són les triades del ferro i del palladi l'anomalia més considerable de la classificació periòdica empíricament establerta. Hi ha la que ens ofereix el grup de

¹ G. von HEVESY, *Scientia*, I-IV-1930.

les terres rares, que supera aquelles tant en ço que es refereix a la semblança entre termes veïns com en ço que es refereix a llur nombre. Ha estat recolzant-nos en els raonaments que precedeixen que s'ha arribat a determinar amb seguretat el nombre d'aquests termes. Per anar del cesi al seu homòleg superior, l'ekacesi desconegut, calen 32 intervals i per passar d'aquest a una arquitectura semblant, en són necessaris 18, tal com passa entre el rubí i el cesi; ens resten, només 14 intervals per el grup de terres rares. Però aquests 14 intervals no són acompanyats de modificacions en el nombre dels electrons a la perifèrie de l'àtom com en els punts "normals" del sistema; ells no ho són, tampoc, de modificacions de les zones quelcom més profundes, com en el cas de les triades; és a més grans profunditats, en el grup N, on els electrons novament introduïts progressivament formen els sub-grups de 4 quanta, que es produeix una modificació successiva de l'àtom. El comportament dels electrons de valència, introduïts a l'exterior de l'àtom en el grup O i P, i per conseqüència el caràcter químic, són poc alterats per aquestes transformacions interiors successives. D'ací la gran semblança dels elements de terres rares que constitueix la gran dificultat per a llur anàlisi i separació. Quan s'estudia mitjançant el càlcul, la força d'unió dels electrons en l'àtom, es constata que el nou electró no pot, per primera vegada, col·locar-se de forma que en l'element 58, el ceri. FERMI ha profunditzat darrerament d'una manera especial les raons que permeten de comprendre perquè els diversos nivells en l'àtom són, precisament, saturats per 2, 8, 18 o 32 electrons i, per consegüent, perquè el nombre dels elements dels diferents períodes és donat pels números precedents.

En suma, la teoria atòmica aconduïx a una completa comprensió de l'aparició del grup de terres rares, i ella explica llur gran semblança, amb la qual cosa desapareixen totes les dificultats amb què ha hagut de lluitar fins ara la classificació periòdica dels elements de MENDELJEFF.

La noció d'espècie en química¹

Des del principi d'aquest segle, dues ciències germanes, la física i la química han avançat a passos de gegant. Fa l'efecte, però, que sota el punt de vista de les seves teories generals, la química passa per un relatiu repòs. Després del gran període de la seva fundació com a ciència exacta,—període que LAVOISIER il·lustrà sobretot per l'estudi dels principals cossos minerals—, el desenvolupament de la química orgànica guanyà a llur torn el primer pla, que culminà amb KEKULÉ, a mitjans del segle darrer. Finalment, en el transcurs dels anys 1880-1890, vingué el torn de la química física, que passà a adquirir una mena de primàcia en les preocupacions dels investigadors. Des d'aleshores, la química ha desenvolupat cada dia més llargament les aplicacions dels seus grans principis; però hom no vetu pas apuntar, encara, una direcció nova, en la que puguem llançar-se els esperits audaciosos, a menys que hom consideri tota la gamma de problemes de l'estructura interna de l'àtom, més aviat pertanyents a la física.

Entre les qüestions més importants que tracta la química, hi ha la definició exacta dels sistemes materials, heterogenis o homogenis, que la naturalesa o la indústria humana ofereixen al nostre estudi. LAVOISIER definí l'element com "el darrer terme

¹ Jean TIMMERMANS, *Scientia*, I-VI-1930, pàg. 385, Milano.

al qual arriba l'anàlisi". Després, la célebre polèmica de PROUST i de BERTHOLLET, posà en evidència la distinció neta existent entre les combinacions que obeeixen la llei de les proporcions definides, i les solucions, en les quals la composició i les propietats varien d'una manera contínua, almenys entre certs límits; finalment, VAN'T HOFF féu entrar en la categoria de les solucions, els cristalls mixtos i les barreges isomorfes, oposant-les als agregats o barreges heterogènies polifàsiques.

En l'anàlisi químic hom fa ús de procediments mecànics, físics o químics, segons que l'investigador es trobi davant d'un agregat, d'una solució o d'un compost definit. És evident, però, que aquesta pràctica implica la codificació precisa d'aquests criteris. D'ací l'intent d'OSTWALD. Aquest autor, en 1904, proposà d'anomenar *solució* tot sistema homogeni que en el transcurs d'un canvi d'estat (congelació o destil·lació, per exemple) fornirà dues fases en equilibri, la composició quantitativa de les quals és diferent; tot altre sistema constitueix una fase "hilotropa" que quan experimenta un canvi d'estat produeix una segona fase, de la mateixa composició que la fase inicial. Si una fase hilotropa cessa d'ésser-ho, canviant lleugerament les condicions termodinàmiques en què l'equilibri ha estat estudiat (fent variar la pressió de destil·lació, per exemple), el sistema considerat és, encara, una *solució*, anomenada, però, *hilotropa*; si l'hilotropisme es manté dintre un llarg interval de temperatura i de pressió, nosaltres tenim un *compost* definit; en fi, si l'hilotropisme subsisteix en tota circumstància, es tracta d'un *element*.

Aquesta codificació, presa com a esquema d'un raonament, esdevé perfectament aplicable amb la sola substitució del procés de destil·lació o de fusió pel de la dissolució progressiva d'un sistema sòlid en un dissolvent inerte o fins químicament actiu (dissolució d'un òxid metàl·lic en un àcid).

En ço que es refereix a les espècies químiques o compostos definits pròpiament dits, seria relativament fàcil de distingir els uns dels altres si diferissin sempre de composició, ja fos qualitativa, ja quantitativa. Notem, però, les dificultats que ofereixen els sistemes isomèrics, per bé que cal reconèixer que les dificultats que ofereixen són filles, més que d'una insuficiència dels criteris teòrics, d'una manca de sensibilitat dels mètodes experimentals o dificultats tècniques de llur aplicació. Una altra dificultat l'ofereix la comparació de dues mostres en el cas en què les divergències entre llurs propietats siguin molt febles, cas en el qual caldrà evidenciar si hom es troba enfront de fragments d'una mateixa fase o d'individus químicament distints, o bé, simplement, enfront d'una diferenciació filla d'impureses o d'alteracions d'estat físic. Exemples del primer cas els trobem en les impureses que formen els cristalls mixtos amb el component principal; del segon, cal només recordar les múltiples causes capaces de conduir a diferències de color, de solubilitat, etc.

En ço que es refereix a l'element químic i als mitjans de caracteritzar-lo, cal considerar les altres dificultats que són derivades de l'existència dels isòtops. Com és sabut, SODDY i FAJANS demostraren, en 1913, que un mateix element pot ésser constituït d'àtoms de masses diferents, segons que les mostres considerades siguin obtingudes per descomposició radiogràfica d'un o d'altre element primordial. Aquests àtoms, amb un conjunt de propietats químiques idèntiques, ocupen el mateix lloc en la classificació periòdica dels elements; aquests isòtops, del punt de vista de llur constitució química, constitueixen un sol element, caracteritzat per un número atòmic i no pel pes atòmic, la qual cosa impossibilita llur separació per via química. Des d'ASTON hom sap que la majoria dels elements vulgars és formada de barreges d'isòtops; hom s'ha vist forçat, doncs,

a abandonar la definició d'element, procurada per la teoria atòmica, per contentar-se amb el criteri purament empíric de LAVOISIER i d'OSTWALD.

Però les més greus dificultats que presenta la definició dels sistemes isomèrics es presenten en certs casos en què és difícil de distingir si es tracta d'un cos pur o d'una solució. Estudiem, per exemple, a la temperatura ordinària, l'aigua de conductivitat; tindriem amb això una mostra típica pura que es comporta com un compost perfectament definit, puix que tot canvi d'estat forneix una nova fase de composició idèntica a la de l'aigua líquida de la qual hom ha partit; no obstant, un examen aprofundit de les propietats de l'aigua pura ens conduirà necessàriament a la conclusió que aquesta aigua conté, costat per costat, en quantitat apreciable, moltes espècies de partícules diferents, especialment molècules senzilles (H_2O) molècules dobles o triples (H_2O_2) i (H_2O_3) i ions H^+ i OH^- . Per elevació de temperatura a 1000° , aquesta aigua produirà, per seqüència d'una sèrie perfectament contínua de transformacions, un sistema en equilibri termodinàmic, en què el vapor d'aigua és barrejat als productes de la seva dissociació, molècules d'hidrogen i d'oxigen; a aquesta temperatura, l'aigua no és ja, doncs, una substància pura sinó una solució gaseosa, puix que la seva separació en dues fases de composicions diferents és realitzable per mètodes purament físics, tals com la difusió fraccionada. En aquestes condicions cal recercar el límit que permeti de distingir on comença el domeny de la solució i on fineix el de l'aigua, espècie química pura.

En aquest exemple, és evident que no existeix un límit net entre el domeny de la solució i el del compost definit, puix que la transició de l'un a l'altre és insensible i contínua; la decisió dependrà essencialment de la possibilitat per al químic d'isolar i de conservar a l'estat pur un temps suficient per a permetre'n l'estudi, tal o tal constituent del sistema isomèric considerat; aquesta possibilitat dependrà, al seu torn, d'una part, de la delicadesa dels mètodes que tingui a la seva disposició, i de l'altra, de la velocitat pròpia en què aquests constituents, una vegada separats, retornen a l'estat de solució per reconstituir el sistema que respongui a les condicions de l'equilibri termodinàmic estable.

Per a millor comprendre aquest fet, cal recórrer a les nocions adquirides pels físico-químics sobre les diferències profundes de comportament de tal o tal sistema isomèric, segons que la velocitat de transformació recíproca de les seves diverses partícules constituents és gran o feble (criteri de LOWRY).

Quan dos isòmers són estables o solament es transformen molt lentament l'un en l'altre, llur barreja constitueix una solució; tal és el cas de la solució formada per l'èter dimetilic en l'alcohol etílic, substàncies que constitueixen un parell d'isòmers estàtics.

Quan dos isòmers es transformen instantàniament l'un en l'altre, de manera a mantenir en tota circumstància la concentració d'equilibri, els isòmers devenen inseparables i constitueixen un sistema tautomèric, que es comporta com una substància pura; tals les molècules senzilles i polímeres de l'aigua.

En fi, si la transformació mutual pren un temps variable amb les condicions experimentals (influència de catalitzadors positius i negatius), un mateix sistema isomèric es comportarà adés com una solució (sistema binari), adés com un compost definit (sistema pseudo-unari); un tal sistema constitueix un parell d'isòmers dinàmics.

La noció d'isomeria dinàmica ens permetrà d'interpretar una sèrie d'observacions remarcables fetes per BALZER i, després, per SMITS, fa una desena d'anys. L'èter ordinari, substància orgànica ben definida, veu algunes de les seves constants sofrir trans-

formacions considerables després d'haver estat sotmes o una dessecació prolongada, en contacte de l'anhidrid fosfòric; la seva temperatura d'ebullició s'eleva de 36° a 80° i per destil·lació aquest líquid ultra-sec és separable en fraccions la pressió de vapor saturat i la temperatura d'ebullició de les quals són diferents. Hom pot interpretar aquests fets de la manera següent: l'èter al qual els químics donen la fórmula de constitució $C_2H_5-O-C_2H_5$ conté, en realitat, diferents tipus de partícules, ja sigui formes polímeres les unes de les altres, ja estereoisòmers, resultant de variacions en l'orientació recíproca dels diferents radicals que constitueixen la molècula; a l'estat normal, totes aquestes formes es transformen continuament l'una en l'altra, de manera a obtenir un equilibri estatístic; la dessecació intensiva tindria per efecte, si no privar absolutament, almenys retardar notablement aquesta transformació contínua.

Hi ha un altre domeny en el qual la noció d'isomeria dinàmica fa possible una nova interpretació d'un fenomen antigament reconegut: és el del polimorfisme. Quan dues substàncies cristallitzades tenen la mateixa composició, però propietats diferents, elles poden correspondre, ja sigui a isòmers, és a dir, a espècies químiques diferents, ja sigui a polimorfis, és a dir, a formes cristallines diverses de la mateixa espècie química. En principi, hom reconeix el polimorfisme en ço que està indissolublement lligat a l'estat cristallí; les diverses formes polimorfes donen fases líquides idèntiques (vapor, líquid, solució), mentre que la diferència entre els isòmers subsisteix a l'estat fluid: així, les set o vuit formes cristallines del gel són formes polimorfes de l'aigua, mentre que l'alcohol etílic i l'èter dimetilic, tots dos fluids a la temperatura ordinària, són isòmers que difereixen àdhuc per les llurs reaccions químiques.

El polimorfisme, estant lligat a l'estat cristallí, hom ensenyava, no fa pas molt de temps encara, que devia el seu origen a la disposició, en xarxes cristallines diferents, de molècules perfectament idèntiques de la mateixa substància. Avui, una tal manera de veure sembla insostenible a l'autor; l'anàlisi dels roentgenogrames cristallins ha demostrat que les formes polimorfes del tetrabromur de carboni, per exemple, no difereixen pas per la disposició de les molècules solament; aquestes sofreixen, encara, una deformació, característica de cada xarxa cristallina, en què els àtoms prenen una posició diferent, de manera a realitzar, si es pot dir, isòmers en l'espai. A l'estat fluid, totes les formes de estereoisòmers possibles estarien barrejades, transformant-se sense parar, mantenint un equilibri estatístic; mentre que a l'estat sòlid, totes les molècules pendrien una estructura en l'espai idèntica, i ben determinada per a cada forma polimorfa; cada una d'aquestes correspondria, doncs, a una de les principals estructures possibles de la molècula a l'estat fluid i algunes d'entre elles, privilegiades, les més nombroses, per exemple, serien les úniques capaces de donar naixement a tal o qual xarxa cristallina definida.

Ací, el mateix que per als cossos ultra secs, hom és conduït a considerar els fluids purs com a barreges de tautòmers que circumstàncies particulars posen en evidència.

Hom veu com és possible, per l'aplicació raonada dels criteris de la llei de les fases, d'arribar a decidir en quina categoria cal classificar un sistema químic; cal, però, no oblidar que els criteris de què ens hem servit per distingir els elements, els compostos i les solucions, suposen la possibilitat d'isolar les diferents espècies químiques presents i de conservar-les força temps a l'estat de puresa, perquè llur estudi sigui possible. Així, les conclusions a què ens condueix l'empleu del criteri d'OSTWALD només són rigoroses amb aquesta restricció i no prejudgen pas la constitució íntima del sistema besllumat: un compost definit pot contenir molècules tautòmeres en equilibri termodinàmic les unes amb les altres, les unes incolores, per exemple, les altres color-

des, com en determinats indicadors. Així mateix, una solució per certes anomalies de les seves propietats, pot fer suposar l'existència de combinacions moleculars entre els seus components (com per a les solucions aquoses, sals colorides de cobalt, de coure, etcètera). De la mateixa manera, quan un sistema químic determinat és sotmès a l'acció d'altres formes d'energia (llum, corrent elèctrica, etc.) o es troba en vies d'evolució (en curs d'una reacció) el seu estudi complet haurà de tenir en compte tots aquests factors; però els radicals lliures, l'examen dels quals reté tan justificadament l'atenció dels químics contemporanis, les transformacions d'estructura íntima que les molècules experimenten sota l'acció de la llum, etc., per molt interessants que siguin, no podran ésser tractats com a espècies químiques distintes només quan llur isolament a l'estat de puresa sigui possible en les condicions experimentals actuals.

Per evitar, doncs, tota confusió, cal distingir essencialment dues nocions fonamentals: en primer lloc, la de l'espècie química, tal com nosaltres acabem de caracteritzar-la a partir dels criteris empírics de la llei de les fases; l'altra, més general, que cercarà d'englobar a més, totes les fesomies innumbrables de les partícules químiques, sigui en el sinus dels sistemes en equilibri (cossos purs, solucions, pseudo-sistemes), o en via de transformació (radicals lliures), o sotmesos a l'acció dels factors físics ignorats per la termodinàmica (molècules excitades per la llum o portant càrregues electròniques, etc.). Aquesta segona noció, igualment legítima, a la qual hom podria reservar el nom de "fesomia" química, ha d'ésser curosament distingida d'aquella d'"espècie" química pròpiament dita.

Discordàncies entre l'experiència i la teoria electromagnètica de la radiació¹

En el cinquè Consell de Física Solvay, el Professor W. L. BRAGG, en la seva Memòria sobre la "Intensitat de la refracció dels Raigs X" discutí alguns dels fenòmens en què la teoria electromagnètica de la radiació es realitza. El senyor Arthur H. COMPTON pladejà per un aspecte totalment advers, tot reconeixent la importància d'aquesta teoria en la seva aplicació en un gran nombre de problemes.

Les més serioses dificultats que es presenten en relació amb la teoria segons la qual la radiació consisteix en ondes electromagnètiques que es propaguen en l'espai d'acord amb les exigències de les equacions de MAXWELL, es poden classificar sota cinc apartats:

1.º Hi ha realment un èter? Si hi ha ondulacions, ha d'existir un medi en el qual aquestes ondulacions es produeixen. I d'ací, admetent l'existència d'un semblant medi, hom topa amb grans dificultats.

2.º Com són produïdes les ondes? L'electrodinàmica clàssica exigeix com a font d'una onda electromagnètica un oscil·lador de la mateixa freqüència que les ondes que emet. I d'ací, segons els resultats dels estudis dels espectres, sembla impossible que un àtom contingui oscil·ladors de la mateixa freqüència que els raigs emesos per aquest àtom.

¹ M. Arthur H. COMPTON, Memòria presentada al "Cinquè Conseil de Physique" de l'"Institut International de Physique Solvay", celebrat del 24 al 30 d'octubre del 1927. - "Electrons et Photons", Gauthier-Villan et Cie.

3.º L'efecte foto-elèctric. Aquest fenomen és anormal quan hom el considera del punt de vista de les ondes.

4.º La difusió dels raigs X i els electrons de reculeig, fenòmens en els quals trobem discrepàncies amb les prediccions de la teoria de les ondes clàssiques, discrepàncies que van creixent gradualment a mesura que la freqüència augmenta.

5.º Experiències sobre les interaccions individuals entre els quanta de radiació i els electrons. Si els resultats de les experiències d'aquest gènere són dignes de confiança, semblen demostrar netament que els quanta de radiació individuals, d'energia $h\nu$, es propaguen en direccions determinades.

LA HIPÒTESI DELS FOTONS.—Per demostrar clarament les dificultats que hom troba en l'aplicació de la teoria clàssica de la radiació, serà bo de recordar que existeix una teoria en la qual la llum és constituïda per partícules. Cal creure que les dues teories tan sols no s'exclouen, sinó que és perfectament possible que siguin complementàries, és a dir, que el corpuscle sigui lligat a l'onda, o bé que hi hagi una onda pilot que dirigeix els corpuscles que transporten l'energia. Tot això porta a admetre que la radiació és divisible en unitats, anomenades fotons per G. W. LEVY, que posseeixen l'energia $h\nu$ i es propaguen en direccions determinades amb la quantitat de moviment $\frac{h\nu}{c}$. Aquest aparent retorn a l'antiga concepció de NEWTON, pledejat pel Professor EINSTEIN i per Sir William BRAGG, ha rebut un nou suport amb les recents descobertes associades a la difusió dels raigs X.

LA RADIACIÓ VIRTUAL.—BOHR, KRAMER i SLATER han emès la teoria que un àtom que es troba en un estat d'excitació emet contínuament una radiació virtual a la qual hom no pot atribuir cap dels caràcters d'una energia. Als àtoms normals són associats oscil·ladors virtuals, les freqüències dels quals corresponen als salts de l'àtom a tots els estats estacionaris d'energia superior. Hom es pot imaginar aquesta radiació virtual com essent absorbida per aquests oscil·ladors virtuals i tot àtom que posseeix un oscil·lador virtual que absorbeix aquesta radiació virtual té una certa probabilitat de saltar sobtadament a un estat d'energia més elevat, corresponent a la freqüència de l'oscil·lador virtual particular. En terme mig, si la radiació és completament absorbida, el nombre de semblants salts a nivells d'energia superior és igual al nombre d'àtoms emissors que passen d'estats més elevats a estats més baixos. Però no hi ha relació directa entre la caiguda d'un àtom d'un estat superior a un estat inferior i una elevació corresponent d'un segon àtom d'un estat inferior a un estat superior. En aquesta manera de veure, l'energia dels àtoms emissors o dels àtoms absorbents només és conservada d'una manera estadística.

EL PROBLEMA DE L'ÈTER.—La constància de la velocitat de la radiació de diverses longituds d'onda ha estat molt temps considerada com un dels arguments més forts en favor de la teoria ondulatoria de la llum. Aquesta constància fa suposar la propagació d'una pertorbació a través del medi, l'èter, fix en l'espai. Però el cert és que fent abstracció de les recents experiències de MILLER, prou dubtoses, hom no ha trobat mai un semblant moviment relatiu. Això mena, doncs, a la posició difícil d'haver d'imaginar un medi en el qual les pertorbacions es propaguen a una velocitat determinada, no pas en relació a un sistema d'eixos fixos, sinó en relació a tot observador individual, qualsevol que sigui el seu moviment. I posats a considerar les pro-

pietas complicades que ha de posseir un medi perquè pugui propagar una pertorbació en aquestes condicions, ens cal reconèixer que el medi difereix tan considerablement del senzill èter del qual hem partit, que l'analogia entre una onda en un semblant medi i la propagació d'una pertorbació en un medi elàstic és molt remota. Amb tot i els dubtes emesos, sovint, sobre la utilitat de conservar la noció d'èter, la teoria ondulatoria la fa necessària, car aquesta exigeix un medi propagador del moviment.

En canvi, si admetem la manera de veure suggerida per la teoria de la relativitat, segons la qual, hi ha per al moviment de la matèria o de l'energia una velocitat límit relativa a l'observador, no és sorprenent que hom trobi una forma d'energia que es mou amb aquesta velocitat límit. Si abandonem la idea d'un èter, és més senzill de suposar que aquesta energia es mou sota forma de corpuscles més aviat que sota forma d'ondes.

L'EMISSIÓ DE LA RADIACIÓ.—Quan hom remunta a l'origen d'un so, hom troba que aquest prové d'un oscil·lador que vibra amb la freqüència del so pròpiament dit. Hom pot dir la mateixa cosa de les ondes elèctriques, com de les ondes de la T. S. F., per a les quals la font de radiació és un flux d'electrons que es desplacen en un fil amb un moviment alternatiu de va-i-vé. Però si hom es remunta a la font d'un raig lluminós o un raig X hom no reïx a trobar un oscil·lador de la mateixa freqüència que el propi raig. A mesura que s'han augmentat les nostres coneixences de l'origen de les ratlles espectrals s'ha vist més clarament que les freqüències a atribuir als electrons en els àtoms, no són pas les mateixes de les radiacions emeses, sinó les freqüències associades als estats estacionaris de l'àtom. Aquest resultat no pot ésser conciliat amb la teoria electromagnètica de la radiació i hom mai no ha imaginat cap mecanisme amb el qual un raig d'una freqüència determinada pugui ésser excitat per un oscil·lador d'una altra freqüència. La teoria ondulatoria de la radiació és, doncs, incapaç d'explicar l'origen de les ondes.

L'origen de la radiació és molt més senzill si nosaltres el considerem sota el punt de vista dels fotons. Hem ja dit que un àtom passa d'un estat estacionari caracteritzat per una certa energia a un altre estat d'energia menor i que a aquest canviament d'estat ve associada una emissió de radiació. Per què no suposar, doncs, que l'energia perduda per l'àtom és radiada sota forma d'un senzill fotó? Des d'aquest punt de vista no cal dir res més de la freqüència de la radiació i només hem d'ocupar-nos de l'energia del fotó.

ABSORCIÓ DE LA RADIACIÓ.—De conformitat amb la teoria dels fotons, es produeix una absorció quan un fotó retroba un àtom i comunica la seva energia a aquest àtom. L'àtom és, precisament, la inversa del procés d'emissió.

En la teoria de les ondes, l'absorció és, necessàriament, un procés continu, la qual cosa ens porta a una manifesta incompatibilitat amb aquests estats estacionaris. Però, si considerem les coses del punt de vista de la teoria de la radiació virtual, no hi ha cap dificultat a suposar que l'àtom absorbent salta bruscament a un nivell d'energia més elevat, àdhuc en el cas en què no ha rebut de la radiació l'energia necessària per a fer un semblant bot. Gràcies als oscil·ladors virtuals i a la radiació virtual és, doncs, possible de conciliar la teoria ondulatoria del moviment amb l'absorció brusca d'energia i de guardar, per consegüent, la idea dels estats estacionaris.

L'EFECTE FOTO-ELECTRIC.—Hom sap que la hipòtesi dels fotons fou introduïda per EINSTEIN per donar compte de l'efecte foto-elèctric. La idea que la llum consistiria

en unitats independents que només poden ésser absorbides pels àtoms per unitats cada una de les quals dona naixença a un foto-electró, explicava el fet que el nombre dels foto-electrons és proporcional a la intensitat de la llum; i la suposició que l'energia de la unitat lluminosa, és igual a $h\nu$ —on h és la constant de PLANCK—, permet predir l'energia cinètica amb la qual els foto-electrons han d'ésser expulsats, servint-se de l'equació foto-elèctrica d'EINSTEIN.

Aquest punt de vista ha estat confirmat per diversos investigadors que han identificat la constant h de l'equació foto-elèctrica amb la constant de PLANCK. A més, les experiències de DE BROGLIE han evidenciat que la teoria dels fotons fa conèixer exactament la velocitat dels foto-electrons per a un vast domeny de radiacions.

La direcció en la qual els foto-electrons són emesos no és pas menys instructiva que la velocitat. Experiències en les quals es féu ús del mètode dels núvols perfeccionat per C. T. R. WILSON i d'altres, han mostrat que la direcció més probable en què el foto-electró és expulsat d'un àtom, és gairebé la direcció del vector elèctric de l'onda incident; però amb una component apreciable en la direcció del moviment de progressió de l'onda. Hi ha, de totes maneres, una variació molt considerable en la direcció de l'emissió, que AUGER i BUBBS han posat en evidència.

Experiències recents han demostrat que la direcció en la qual els foto-electrons són expulsats pels raigs X és gairebé independent de la substància de què provenen els electrons.

FOTONS I FOTO-ELECTRONS.—En la teoria dels fotons, és possible de donar-se compte d'una manera senzilla de la major part de les propietats dels foto-electrons. EINSTEIN ha pogut predir exactament la velocitat dels foto-electrons, suposant únicament que l'energia és conservada quan un fotó actua sobre un electró. Per explicar la direcció de l'emissió nosaltres hem d'atribuir al fotó algunes de les propietats d'una pulsació electromagnètica. BUBB introduí la idea d'acordar al fotó una propietat vectorial semblant al vector elèctric d'una onda electromagnètica, de manera que quan el fotó travessa un àtom, els electrons i el nucli reben impulsions en direccions oposades, perpendiculars a la direcció de propagació. Per altra banda, nosaltres hem de trobar associat a aquest vector elèctric un vector magnètic. Car si un electró és posat en moviment pel vector elèctric del fotó en una direcció perpendicular a la direcció de propagació, el vector magnètic del fotó ha d'actuar sobre l'electró mòbil en la direcció de propagació. Això és perfectament anàleg a la pressió de radiació exercida per una onda electromagnètica sobre un electró que ella travessa i significa que la quantitat de moviment en avant del fotó absorbit és transmesa al foto-electró.

En el cas més senzill, en què negligim la quantitat de moviment inicial de l'electró en el seu moviment orbital dins l'àtom, l'angle comprès entre la direcció del raig incident i la direcció d'expulsió ve donat per la fórmula

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \sqrt{\frac{\nu}{\alpha}}$$

l'aplicació de la qual, per a la llum, prediu l'expulsió de foto-electrons sota angles de prop de 90° . Això s'acorda amb les dades bastant incertes que han estat obtingudes amb llum visible i amb llum ultravioleta.

FENÒMENS ASSOCIATS A LA DIFUSIÓ DELS RAIGS X.—Hom sap actualment que hi ha tot un grup de fenòmens associats a la difusió dels raigs X, que la teoria clàssica de la radiació és incapaç d'explicar. Aquests fenòmens són la variació de la longitud d'onda dels raigs X deguda a la difusió, la intensitat dels raigs X difosos i els electrons de reculeig.

Les primeres experiències sobre els raigs X secundaris y els raigs γ havien demostrat una diferència entre els poders de penetració dels raigs primaris i secundaris. En el cas dels raigs X, BARKLA i els seus col·laboradors demostraren que els raigs secundaris emesos pels elements pesats, consisteixen, en gran part, en radiacions de fluorescència característiques del radiador i que és la presència d'aquests raigs més tous la principalment responsable de l'absorció més forta dels raigs secundaris. Quan experiències més recents ensenyaren que existeix una diferència de penetració notable, àdhuc per als elements lleugers com el carboni, que no dona radiació de fluorescència K o L, fou natural d'atribuir aquesta diferència a un nou tipus de radiació de fluorescència, semblant al tipus K i L, però de llargària d'onda més curta. No obstant, minucioses mesures d'absorció no pogueren demostrar per a aquestes radiacions suposades J, l'existència d'un límit d'absorció crític semblant al que correspon a les radiacions K i L. A més, observacions espectroscòpiques directes no procuraren cap prova de l'existència d'un espectre de ratlles en condicions en les quals els suposats raigs J havien d'aparèixer. Quedava demostrat, així, que la disminució de duresa dels raigs X secundaris dels elements lleugers resulta d'un altre procés que aquest dels raigs secundaris procedents d'elements pesats que donen raigs X de fluorescència.

Una sèrie d'experiències d'absorció hàbilment projectades i realitzades per J. A. GRAY ensenyaren, per altra banda, que tant en el cas dels raigs γ com en el dels raigs X, la difusió dels raigs provinents d'elements lleugers és acompanyada d'un augment de la llargària d'onda.

És en aquesta època que foren fetes les primeres recerques espectroscòpiques dels raigs X secundaris emesos per elements lleugers. Segos la teoria electrònica ordinària de la difusió, és evident que els raigs difosos han d'ésser de la mateixa freqüència que les oscil·lacions forçades dels electrons en moviment. Per tant, en lloc de mostrar raigs difosos de la mateixa llargària d'onda que els raigs primaris, aquests espectres revelaren l'existència en els raigs secundaris de radiacions corresponents a aquelles del raig primari, cada ratlla essent, de totes maneres, desplaçada lleugerament vers les llargàries d'onda més grans.

Aquest canvi de la longitud d'onda ha estat explicat per una desviació de fotons per electrons i per la transmissió d'una part de l'energia d'aquests fotons als electrons que es difonen.

ELS ELECTRONS DE REculeig.—Per conseqüència de l'acord quantitatiu entre les llargàries d'onda teòrica i observada dels raigs difosos s'ha tingut alguna confiança en els electrons de reculeig predits per la teoria fotònica de la difusió. Quan aquesta teoria fou emesa, no existia encara cap prova directa de l'existència de semblants electrons, encara que proves indirectes feien suposar que els raigs secundaris emesos per la matèria sota la influència dels raigs γ durs havien d'ésser en llur major part d'aquests tipus. Però alguns mesos solament després de llur predicció, C. T. R. WILSON i W. BOTHE anunciaren, independentment l'un de l'altre, llur descoberta. Els electrons de reculeig es presenten com curtes trajectòries dirigides en el sentit dels raigs X primaris, en mig de trajectòries molt més llargues dels foto-electrons expulsats

pels raigs X. Hom ha demostrat que, per terme mig, hi ha, aproximadament, un quantum d'energia difosa per a cada curta trajectòria produïda.

Aquest resultat és de si mateix contrari a les prediccions de la teoria ondulatòria clàssica, puix que segons aquesta teoria, tota l'energia fornida a un electró lliure (exceptuant l'efecte insignificant de la pressió de la radiació) ha de reaparèixer sota forma de raigs X difosos. En aquestes experiències, al contrari, hom troba en el moviment dels electrons de reculeig solament 5 a 10 % de l'energia que hom troba en els raigs X difosos.

L'estudi de les energies dels electrons de reculeig ve a confirmar que aquestes curtes trajectòries associades als raigs X difosos corresponen als esmentats electrons predits per la teoria fotònica de la difusió. I el fet que els electrons d'aquest tipus eren inconeguts, forneix una forta prova en favor de les hipòtesis d'aquesta teoria.

INTERPRETACIÓ D'AQUESTES EXPERIÈNCIES.—És impossible d'explicar els raigs difosos de freqüència modificada i l'existència dels electrons de reculeig suposant que els raigs X consisteixen en ondes electromagnètiques en el sentit ordinari. Algun progrés ha estat fet en la via d'aquesta explicació recolzant-se sobre teories semi-clàssiques. És un fet interessant que la llargària d'onda del raig difós varia amb l'angle com ho féu preveure l'efecte DOPPLER, quan els raigs són difosos per un electró que es mou en la direcció del raig primari. A més, la velocitat que cal atribuir a l'electró, per tal de proporcionar la bona grandària al canvi de longitud d'onda, és aquella que l'electró prendria per la pressió de la radiació, si absorbís un quantum de raigs incidents. És per això que diversos autors han admès que un electró pren al raig incident un quantum sencer de radiació incident i emet desseguida aquesta energia sota forma d'una onda esfèrica, mentre es mou a una gran velocitat. Aquesta idea, però, és incompatible amb el principi de la conservació de l'energia. Però hi ha, encara, una dificultat experimental més seriosa; és que aquesta teoria prediu electrons de reculeig que es mouen fots en la mateixa direcció i amb la mateixa velocitat, la qual cosa és contrària al demostrat per l'experiència.

En aquestes experiències res no hi ha que sigui incompatible amb la idea d'oscil·ladors virtuals que difonen continuament radiació virtual.

Podem, doncs, concloure que la teoria dels fotons prediu quantitativament, i en tots els seus detalls, el canviament de llargària d'onda dels raigs X difosos i les propietats característiques dels electrons de reculeig. La teoria de la radiació virtual no és, probablement, incompatible amb aquests resultats; però ella és incapaç de predir-les. La teoria clàssica és, al contrari, ben incapaç d'explicar aquests fenòmens.

RESUM. — La teoria clàssica segons la qual la radiació consisteix en ondes electro-magnètiques que es propaguen a través de l'espai en totes direccions, està íntimament lligada a la idea de l'èter, difícil de concebre. Ella no forneix cap imatge convenient de la manera en la qual la radiació és emesa o absorbida. És incompatible amb les experiències sobre l'efecte foto-elèctric i és incapaç d'explicar el canviament de llargària d'onda de la radiació difosa o de la producció dels electrons de reculeig.

La teoria dels oscil·ladors virtuals i de la radiació virtual, estatísticament asso-

ciats a les variacions brusques d'energia atòmica i l'emissió de foto-electrons i d'electrons de reculèig, no sembla trobar-se en contradicció amb cap d'aquests fenòmens, quan hom els examina macroscòpicament. Aquesta teoria guarda, no obstant, les dificultats inherents a la concepció de l'èter i sembla incapaç de predir les propietats característiques dels foto-electrons i dels electrons de reculèig. Per altra banda, es concilia difícilment, com remarca l'autor en estudiar les interaccions entre la radiació i els electrons individuals, amb l'efecte foto-elèctric compost i està en contradicció amb les experiències de coincidència de BOTHE i GEIGER i les experiències sobre el recorregut dels raigs, relligant les direccions d'expulsió dels electrons de reculèig a les direccions d'emissió dels raigs X difosos que són associats a aquesta expulsió.

La teoria dels fotons evita les dificultats associades a la concepció de l'èter. La producció i l'absorció de la radiació són lligades de manera senzilla a l'idea moderna dels estats estacionaris. Ella forneix una explicació directa dels caràcters essencials de l'efecte foto-elèctric i explica de la manera més senzilla possible el de la llargària d'onda que acompanya la difusió i l'existència dels electrons de reculèig. A més, prediu exactament els resultats de les experiències sobre els quanta de radiació individuals, on la teoria estadística falla.

Almenys que les quatre experiències sobre els processos individuals no siguin entelades per grans errors experimentals, ço que no és pas probable, hom és portat a la conclusió que la radiació consisteix en quants d'energia dirigits, és a dir, en fotons, i que en les accions mutals entre aquests fotons i els electrons o àtoms, l'energia i la quantitat de moviment dels fotons són conservades.

Cal dir, una vegada encara, que aquest resultat no significa pas que no hi hagi res de veritat en la idea de les ondes de radiació. La conclusió és, més aviat, que l'energia no és pas tramesa per aquestes ondes. La utilitat de la idea de les ondes en els problemes d'interferència, de refracció, etc., és massa ben coneguda perquè calgui recordar-la. Les ondes serveixen a guiar els fotons o existeix una altra relació entre els fotons i les ondes?

Són aquestes noves qüestions, sense dubte, difícils de resoldre.

L'efecte Ramann i la seva importància per a la teoria de la llum¹

La teoria indultòria de la llum considera la llum com un moviment ondulatori que es propaga en l'espai, mentre que la teoria dels quanta presenta aquesta com un flux de partícules *discretas* d'energia que hom anomena *quanta lluminós*. La qüestió de temps posada "Què és la llum?" no ha rebut, però fins ara cap resposta clara i definitiva, malgrat la notable síntesi que representa la nova ciència, *micromecànica*, que devem a De BROGLIE, SCHRÖDINGER i MEISENBERG. Una nova clariana en aquestes qüestions són els remarcables treballs de l'eminent professor i físic indià C. V. RAMAN, de Calcuta, fets en col·laboració amb el seu deixeble K. S. KRISHNAN. Les investigacions d'aquest autor, descapdellades a l'entorn del fenomen òptic que es co-

¹ O. D. CHWOLSON, *Scientia*, 1-XII-1929.

neix sota el nom d'*efecte Ramann* han estat interpretades com una confirmació de la teoria dels quanta de llum.

L'efecte Ramann ens dóna un mitjà de penetrar més profundament en els secrets de l'arquitectura dels àtoms i de les molècules. A més, ha provat que un procés determinat a l'interior d'un àtom o d'una molècula, la possibilitat hipotètica del qual havia indicat A. EINSTEIN, *pot verament produir-se*.

Tothom sap que la llum emesa per cossos sòlids o líquids incandescents pot ésser descomposta en un *espectre*, la part *visible* del qual està limitada d'un costat pels raigs vermells, de l'altre pels raigs violeta. A l'esquerra de l'extremitat roja s'estén la part infra-roja invisible de l'espectre sobre una extensió deu vegades més gran que la de la part visible. Aquests raigs infra-rojos podem dividir-los en *apropats* i *allunyats* segons que, en l'espectre, es trobin prop o lluny de l'extremitat roja de la part visible. A la dreta dels raigs violeta, hi ha la part invisible ultra-violeta de l'espectre. La *teoria ondulatoria* de la llum parteix de la concepció que l'essència dels raigs visibles i invisibles és en moviment oscil·latori que es propaga a través de l'espai. En l'espectre, la *freqüència*, és a dir el nombre n de les oscil·lacions executades en un segon, augmenta de l'extrem roig al violeta. *Com més allunyats seran els raigs infra-rojos més feble serà la freqüència n* . Si hom coneix la posició d'un raig en l'espectre, hom pot calcular la seva freqüència amb una gran precisió.

Segons la *teoria dels quanta*, la llum és un flux de partícules discretes de *quanta de llum*, o senzillament de *quanta*, en què cada un es compon, solament, d'una certa quantitat d'energia que nosaltres designarem per e . *La grandària e en la teoria dels quanta és proporcional a la freqüència en la teoria ondulatoria*. Nosaltres tenim, doncs, la relació

$$e = h \cdot n. \quad (1)$$

on h és un factor de proporcionalitat la valor numèrica del qual és coneguda amb precisió. En general, hom mesura l'energia e d'un quantum en ergs. De l'esmentat més amunt sobre la freqüència n , es dedueix que els quanta e també creixen en l'espectre en la mateixa direcció. *Els quanta més grans corresponen als raigs ultra-violeta i els més petits als raigs infra-rojos més allunyats*. Emprant l'expressió (1) es pot calcular per a tot raig, la posició del qual en l'espectre és coneguda, la seva energia e de quantum lluminós expressat en ergs, puix que h és un factor numèric conegut amb precisió.

Els cossos incandescents sòlids i líquids que emeten llum blanca donen un espectre continu. Els gasos i vapors lluminosos donen o un *espectre de ratlles* o un *espectre de bandes*. El primer es compon d'una *serie de ratlles clares sobre un fons fosc*. Ço que ací ens interessa particularment, és l'*espectre de ratlles del vapor de mercuri*. Hom l'obté per mitjà d'una làmpara a vapor de mercuri de quars. Tota ratlla d'un espectre de ratlles qualsevol correspon, en la teoria ondulatoria, a una freqüència determinada n i en la teoria dels quanta a una energia determinada e de quantum. Els espectres de banda es componen de bandes distintes de longituds diferents. Els espectres fins ací esmentats produïts per la llum emesa per cossos lluminosos, són anomenats *espectres d'emissió*. Quan hom fa travessar un cos per la llum blanca, la llum que l'ha travessat dóna un espectre que, sobre un fons clar, manifesta una sèrie de ratlles o de bandes *ombrícoles*. Un tal espectre és anomenat *es-*

pectre d'absorció. Hom constata que *els espectres d'emissió i d'absorció* d'un cos són absolutament semblants, és a dir, que tota línia o banda clara del primer correspon a una línia o banda fosca del segon. Això demostra que *tot cos absorbeix precisament els raigs que ell emet* (Llei de KIRCHHOFF). És, doncs, indiferent d'observar l'un o l'altre dels dos espectres d'un cos.

L'espectre infra-roig té una gran importància per a la teoria de l'estructura dels àtoms i de les molècules. Hom l'estudià gairebé constantment sota forma d'espectre d'absorció. Però aquest estudi està lligat a grans dificultats, de manera que, fins ara, només es coneix un nombre relativament feble de ratlles i de bandes infra-rojes, i això per a un nombre molt limitat de cossos sòlids i líquids.

Com sabem, tot cos es compon de molècules i tota molècula d'àtoms, i, al seu torn, cada àtom es compon d'un nucli, al voltant del qual es mouen les petites partícules d'electricitat negativa, que són *els electrons*. El nucli es compon de petites partícules d'electricitat positiva, els *protons*, i a més, d'electrons.

En tota molècula, feta àbstracció dels esdeveniments químics, cal considerar:

1.º El moviment dels electrons exteriors al voltant del nucli seguint trajectòries ben definides, circulars aproximadament o el·líptiques. Pot succeir que un d'aquests electrons passi de la seva trajectòria a un altra que, per exemple, és més allunyada del nucli.

2.º Tota molècula giravolta amb una gran velocitat, que pot modificar-se, sobre ella mateixa.

3.º En tot grup de dos àtoms que es troben en la molècula, cada un executa petites, però molt ràpides oscil·lacions, en la direcció de la recta que uneix els nuclis d'aquest àtom. L'amplitud d'aquestes oscil·lacions, de vegades també llur freqüència, pot variar.

Cada una d'aquestes tres modificacions d'estat de la molècula és lligada a una modificació de la quantitat ϵ d'energia interna de la molècula, la qual ve determinada per la velocitat dels electrons i dels àtoms, la velocitat de rotació de la molècula i la posició recíproca de totes les parts d'aquesta. *L'energia ϵ no pot pas prendre qualsevulla valor*, sinó solament valors determinades que nosaltres designarem per $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \dots$, essent dos valors qualsevols ϵ_p i ϵ_q . Nosaltres admitem que en la sèrie $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \dots$, cada valor és superior a la que la precedeix. Per a tota molècula existeix un estat normal que correspon a l'energia més petita, que en el cas present és ϵ_1 . L'energia de la molècula pot modificar-se bruscament, per salt, i això partint de qualsevol valor per prendre'n qualsevol altra, en general de ϵ_p a ϵ_q . En el transcurs d'aquestes modificacions l'energia de la molècula augmenta. Quan el passatge s'efectua en sentit invers, de ϵ_q a ϵ_p , l'energia de la molècula disminueix.

Recordem desseguida que tota molècula, *en el seu conjunt*, és arrossegada en un ràpid moviment endavant. L'energia d'aquest moviment, que no es redueix pas a l'energia interna que acabem de considerar, forma una fracció important de l'energia calorífica del cos en qüestió. Com més enlairada és la temperatura del cos, més les seves molècules es mouen ràpidament i més gran és l'energia calorífica. En el xoc de dues molècules, una part de l'energia calorífica pot passar a l'energia interna d'una d'elles, originant la seva excitació o augment d'energia. Com més enlairada és la temperatura del cos, més ràpid és el moviment calorífic, els xocs són més violents i major és el nombre de les molècules excitades. Cal, també, remarcar que *una molècula pot igualment ésser excitada per l'energia radiant*. Quan un quantum de llum

toca una molècula, pot succeir que *tota* la seva energia e sigui emprada per portar l'energia de la molècula d'una valor ε_p a una valor superior ε_q . En aquest cas nosaltres tenim la igualtat

$$\varepsilon_q - \varepsilon_p = e = h \cdot n \quad (2)$$

tenint en compte (1).

En aquest cas nosaltres diem que el quantum de llum e és absorbit per la molècula. L'expressió (2) demostra que *no és pas qualsevol quantum el que pot ésser absorbit per una molècula donada, sinó solament un quantum tal que la seva energia e sigui igual a la diferència de dues qualsevols de les valors d'energia possibles de la molècula*. Amb això obtenim una explicació de l'espectre d'absorció; són absorbits els raigs la freqüència n dels quals satisfà l'expressió (2) en la qual ε_q i ε_p representen dues valors possibles de l'energia de la molècula, ε_q essent superior a ε_p .

El pas d'una molècula d'una valor d'energia superior a una valor inferior, per exemple de ε_q a ε_p , es fa espontàniament, és a dir, sense influència exterior. L'energia produïda pot ésser emesa sota forma d'un quantum lluminós. També ací l'expressió (2) ens dona les freqüències de tots els raigs que la molècula pot emetre, amb la qual cosa s'explica el fet que els espectres d'emissió i d'absorció siguin absolutament idèntics. La importància de l'estudi de l'espectre resideix en què les seves ratlles ens donen les freqüències possibles i recolzant-nos en l'expressió (2) totes les diferències possibles entre les valors de l'energia que pot prendre la molècula. D'ací un mitjà extremament preciós per aprofundir l'arquitectura íntima de la molècula i dels àtoms.

L'espectre infra-roig, l'estudi del qual és extraordinàriament difícil, és particularment important sota aquest aspecte; però fins ara no en tenim més que febles coneixements i els resultats trobats per diferents investigadors concorden solament d'una manera insignificant. Hom veu, doncs, l'enorme significació d'un nou mètode que ens dona la possibilitat de determinar amb una precisió extrema les freqüències n de les línies de l'espectre infra-roig de les diverses substàncies. Nosaltres veurem que la descoberta de RAMAN (MÁNDELSTAMM i LANDSBERG) resol brillantment aquest important problema.

Nosaltres hem vist que el passatge d'una molècula a un estat d'excitació inferior pot fer-se espontàniament i que l'energia perduda, per exemple $\varepsilon_q - \varepsilon_p$ pot ésser radiada sota forma d'un quantum lluminós; l'energia e del quantum i la freqüència n segons la teoria ondulatoria són determinades per la relació (2). És indubtable que el xoc d'una molècula en estat d'excitació amb un electró o amb una altra molècula afavorirà en un alt grau el passatge immediat de la primera a un estat de menor excitació i fins també a l'estat normal. Pot, aleshores, succeir que l'energia perduda per la molècula no sigui radiada sota forma de quantum lluminós, sinó que sigui emprada a augmentar l'energia cinètica, és a dir, que l'energia perduda sigui transformada en calor. En 1916, A. EINSTEIN emeté la següent idea: nosaltres hem vist que un quantum lluminós que toca una molècula *ja excitada* pot ésser absorbit, ço que té per efecte *augmentar* l'excitació de la molècula, d'acord amb la fórmula (2) A. EINSTEIN emeté la idea que hi havia, també, un altre cas possible, aquell en el qual, *l'excitació de la molècula no és pas augmentada pel xoc, sinó disminuïda*, com en el cas del xoc per una altra molècula. En aquest cas, la molècula excitada perd energia que és radiada sota forma d'un nou quantum lluminós. Hom pot designar

aquest fenomen pel terme d'absorció negativa, car en aquest cas, en ocasió de l'acció d'un flux lluminós, no hi ha pas absorció d'aquest, sinó, al contrari, radiació d'una energia nova. Fins a 1928, hom no coneixia cap fenomen que justificés l'existència del suposat per A. EINSTEIN i que pogués, a l'ensem, respondre a la qüestió de saber què passa als dos quanta, l'incident i el nou emès.

Aquesta hipòtesi einsteniana ha trobat la seva confirmació en el fenomen conegut sota el nom d'efecte RAMAN.

El nou fenomen al qual són consagrades aquestes línies ha estat observat, fins ara, en nombrosos líquids i, també, en diferents cossos sòlids. En tots els casos es tractava de les substàncies que nosaltres designem com transparents, és a dir, que deixen passar tots els raigs visibles quasi sense absorció. Hom enviava a través de la substància a estudiar els raigs d'una font lluminosa—una làmpara de vapor de mercuri—que donaven un espectre de ratlles. A l'interior del cos, aquests raigs són difosos en totes les direccions i l'espectre de la llum difosa és fotografiat en una direcció perpendicular a la dels raigs: evidentment, hom obté, així, l'espectre ordinari de la làmpara de vapor incandescent de mercuri, que en la part visible es compon d'un cert nombre de ratlles brillants. Els autors al·ludits han descobert que si hom deixa actuar durant força temps, molts dies per exemple, la llum difosa d'una manera ininterrompuda sobre la placa fotogràfica hi apareixen ratlles espectrals absolutament noves corresponents a raigs molt febles barrejats als raigs difosos, relativament molt intensos; aquests raigs molt febles, però, no eren pas presents entre els de la làmpara de vapor de mercuri, les ratlles de la qual qualificarem de ratlles fonamentals. La formació d'aquests nous raigs en la difusió de la llum forma precisament l'essencial de l'efecte Raman. Sigui ara N la freqüència d'una de les ratlles fonamentals. Les noves ratlles de Raman tenen les propietats següents:

1.—Per a cada una de les ratlles fonamentals apareix un grup propi de ratlles noves, que visiblement són causades per la llum d'aquesta ratlla fonamental.

2.—A cada costat d'una ratlla fonamental apareix un grup de noves ratlles, algunes de les quals poden ésser molt allunyades de la ratlla fonamental. Així, la ratlla fonamental pot ésser blava, per exemple, mentre que una de les ratlles noves és verda.

3.—Els dos nous grups de ratlles són completament simètrics a cada banda de la ratlla fonamental. Heus ací el que això significa. Si nosaltres designem per $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$, $N-n_4$, etc., les freqüències de les noves línies que apareixen a l'esquerra de la ratlla fonamental, les freqüències de les noves ratlles que es troben a la seva dreta són iguals a $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, $N+n_4$, etc.

Els números n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , etc., determinen, evidentment, la posició de les noves línies i la línia fonamental.

4.—Els números n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , etc. són completament independents de l'escolliment de la ratlla fonamental, és a dir, de la freqüència N .

5.—Els números n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , etc. solament depenen de la naturalesa del cos sòlid o líquid en experiència.

6.—Les ratlles que es troben a dreta de la ratlla principal (freqüències $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, $N+n_4$, etc.) són molt més febles i molt menys nombroses que les que es troben a esquerra (freqüències $N-n_1$, $N-n_2$, $N-n_3$, $N-n_4$, etc.). L'últim caràcter s'explica per llur feblesa.

7.—Quan la temperatura augmenta, les ratlles que es troben a la dreta augmenten

d'intensitat, mentre que llur nombre creix; per aquelles que es troben a esquerra, no hi ha gairebé res canviat.

La figura 1 reproduïx un dibuix purament esquemàtic del professor P. PRINGSHEIM. Hom hi troba la repartició de noves ratlles per a nou líquids orgànics transparents; a esquerra, hom té les fórmules químiques d'aquests cossos. La línia tirada vers l'extremitat dreta de dalt a baix del quadro sobre tot el dibuix representa la ratlla fonamental (freqüència N) que és en l'espècie, la ratlla blava de l'espectre de la làmpara a vapor de mercuri incandescent.

Les noves ratlles són donades per petits traços, la llargària dels quals correspon a la intensitat de les ratlles. A esquerra de la ratlla fonamental, hom troba les noves ratlles $N-n_1$, $N-n_2$, etc.; llur nombre augmenta fins a 11. Les ratlles exteriors sobre

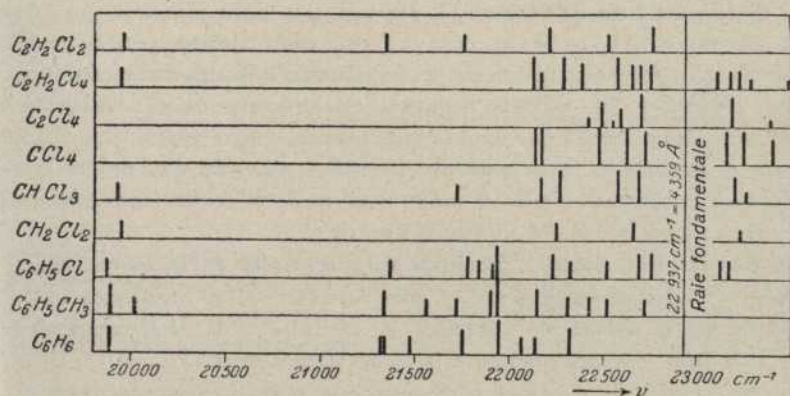


Fig. 1

el caire esquerre es troben ja en el verd de l'espectre. A dreta de la ratlla fonamental hom troba les noves ratlles $N+n_1$, $N+n_2$, $N+n_3$, etc. Llur nombre és feble, no passa de 4 i són més febles que les ratlles de l'esquerra; en tres substàncies, hom no les ha absolutament trobades. Hom veu netament que les ratlles d'esquerra i de dreta són repartides simètricament en relació a la ratlla fonamental.

Aquestes noves ratlles no poden pas ésser obtingudes per difusió, car l'espectre de la llum difosa és idèntic a l'espectre de la llum incident vinguda de fora, en el nostre cas, de la làmpara a vapor de mercuri.

Nosaltres arribem ara a l'explicació de la formació de noves ratlles. Remarquem, d'antuvi, que els números n_1 , n_2 , n_3 , etc., són petits en relació a N ; si, doncs, aquests números eren les freqüències de raigs qualsevols, aquests no podrien ésser altres que raigs infra-roigs i tant més "allunyats" a mesura que els números n_1 , n_2 , etc. són més petits. Apliquem, ara, l'expressió (2) a la molècula de la substància estudiada i siguin n_1 , n_2 , n_3 , etc. les freqüències d'aquests raigs infra-roigs, un quantum de cada un dels quals és absorbit quan la molècula és excitada, i, per tant, quan l'energia de la molècula augmenta. Inversament, un quantum infra-roig idèntic serà radiat quan l'ex-

citació desapareixerà i l'energia de la molècula esdevindrà més petita. Designem per n un qualsevol dels números $n_1, n_2, n_3, \text{etc.}$; com més gran és n , major serà l'excitació que apareix o desapareix en la molècula. Sigui ara e_0 l'energia d'un quantum de la radiació incident procedent de l'exterior, és a dir, de la ratlla fonamental (ratlla blava del vapor de mercuri, freqüència N); l'expressió (1) demostra que $e_0 = h \cdot N$. Admetem, ara, que el quantum e_0 no sigui pas completament absorbit per la molècula de la substància en experiència, sinó que ho sigui només una fracció e_1 suficient per portar la molècula en un dels estats d'excitació possible; hom té, aleshores, $e_1 = h \cdot n$, on n és un dels números $n_1, n_2, n_3, \text{etc.}$ La resta del quantum e_0 , és a dir, un quantum d'energia $e_0 - e_1 = h \cdot N - h \cdot n = h (N - n)$ és radiat. Així s'explica l'aparició de noves ratlles a esquerra de la ratlla fonamental, ratlla les freqüències de la qual, són $N - n$ o bé $N - n_1, N - n_2, N - n_3, \text{etc.}$

Nosaltres hem vist que, per seqüència de l'agitació tèrmica, hi han sempre molècules que es troben en estat d'excitació, i, per tant, que estan sempre a punt d'emetre un dels quanta $e_1 = h \cdot n_1, e_2 = h \cdot n_2, e_3 = h \cdot n_3, \text{etc.}$, d'una manera general $e = h \cdot n$, ço que es produeix, també, espontàniament. Si un quantum e_0 (ratlla fonamental) toca una d'aquestes molècules ja excitades, segons A. EINSTEIN haurà d'ésser possible que l'excitació desaparegui i que un dels quanta $e = h \cdot n$ sigui radiat. Aquest quantum es reuneix al quantum e_0 en un quantum $e_0 + e = h \cdot N + h \cdot n = h (N + n)$ que és radiat. Així s'explica la formació de noves ratlles a dreta de la ratlla fonamental, les freqüències de les quals són $N + n_1, N + n_2, N + n_3, \text{etc.}$

Hem enunciat més amunt 7 propietats característiques de les noves ratlles. Les cinc primeres es troben explicades. Les dues darreres, 6 i 7, s'expliquen molt fàcilment pel fet que el nombre de molècules ja excitades a la temperatura de l'ambient és molt feble i és més gran quan la temperatura s'eleva.

L'enorme importància d'aquesta nova descoberta recolza en ço que segueix:

1.—Ella confirma que un quantum lluminós pot, no solament ésser utilitzat en el seu conjunt (efecte fotoelèctric), sinó, també, per parts, apareixent el reste sota forma de quantum que correspon a una freqüència disminuïda $N - n$. Això no és pas nou, car un fenomen semblant (efecte COMPTON) és ja conegut; però la confirmació és molt preciosa.

2.—Ella ha ensenyat, per primera vegada, un procés la possibilitat del qual havia estat prevista per A. EINSTEIN.

3.—Ella ha ensenyat per primera vegada que dos quanta lluminosos podien reunir-se en un quantum lluminós.

4.—Ella ens dona un mitjà remarcablement senzill per obtenir les freqüències de l'espectre infra-roig. Aquestes freqüències són simplement iguals a les diferències entre la freqüència N de la ratlla absolutament arbitrària fonamental i les freqüències $N - n_1, N - n_2, \text{etc.}$ a $N + n_1, N + n_2, \text{etc.}$ de les noves ratlles. Hem vist les grans dificultats de l'estudi experimental de l'espectre infra-roig i la gran importància d'aquest espectre per a la coneixença de l'estructura interna de les molècules i dels àtoms.

El dibuix precedent conté ja un fet nou; els cossos que contenen simultàniament un àtom de carboni i un àtom d'hidrogen, manifesten la ratlla verda que es troba en el caire esquerre; dos cossos $C \text{ Cl}_4$ i $C_2 \text{ Cl}_4$, que no contenen cap hidrogen no donen aquesta línia.

A propòsit del Cinquè Consell de Física Solvay ¹

Per iniciativa del Sr. Ernest SOLVAY, es reunia, del 29 d'octubre al 3 de novembre de 1911, a Brusselles, un *Consell de Física*, el qual marcà una fita memorable en els annals d'aquesta ciència. La publicació dels treballs, confiada als Srs. P. LANGEVIN i M. DE BROGLIE formà un volum titulat *La Teoria de la Radiació i els Quanta* (*La Theorie du Rayonnement et les Quanta*) París, Gauthier-Villars, 1912. Era la primera vegada que la teoria dels Quanta, creada en 1909 pels treballs de PLANCK sobre la radiació tèrmica, assolí un lloc preponderant en les discussions dels físics.

Encoratjat per aquest èxit, el Sr. SOLVAY, fundava el primer de maig de 1912, per una duració de 30 anys—allargada posteriorment fins a 1949—un *Institut International de Physique*, i el dotava amb un milió de francs. Més endavant, l'Institut ha estat annexam a la Universitat lliure de Brusselles i el capital ampliat de forma que en 1949 es trobi reconstituït el milió inicial.

L'objecte de l'Institut era l'estudi dels progressos de la Física, als quals havia de contribuir mitjançant subsidis destinats a facilitar els treballs i recerques, de borses d'estudi per a joves científics belgues i, finalment, per l'organització periòdica de *Conseils de Physique*, una mena de Congressos internacionals, comprenent solament una trentena d'invitats, especialistes reconeguts, que es reunirien a Brusselles, d'estructura semblant al que abans havia convocat el Sr. SOLVAY.

L'Institut és regit per una Comissió administrativa de cinc membres i un Comitè científic internacional de nou o deu membres. Aquest segon Comitè fou presidit per H. A. LORENTZ (fins a la seva mort en febrer de 1928). El Sr. P. LANGEVIN, professor al Col·legi de França, fou designat per succeir-lo.

* * *

El segon Consell de Física fou tingut a Brusselles, del 27 al 31 d'octubre de 1913. Els seus *compte-rendus* no es publicaren fins a l'any 1921 sota el títol *La Structure de la Matière*. Era en el moment en què els físics s'interessaven especialment per la gran descoberta de la difracció dels raigs X pels cristalls i per les perspectives que això obria sobre l'estructura de la matèria. En aquest Consell es tractà extensament de teories ondulatories; poc temps després, però, els primers treballs de BOHR venien a projectar una nova aurora sobre tota la física de l'àtom. A aquest segon Congrés hi assistiren els físics més eminents de l'època. Sir J. J. THOMSON hi presentà un report sobre la seva teoria electrostàtica, ja tambalejanta, de l'estructura de l'àtom; fou discutint aquest report que RUTHERFORD exposà i va sostenir la idea de l'àtom nuclear (nucli positiu molt petit voltat d'electrons) i la Sra. CURIE i el Sr. LANGEVIN precisaven el rol del nucli en els fenòmens radioactius i feien una ben definida distinció entre els electrons perifèrics—els quals intervenen en els fenòmens químics i físics (dispersió, ionització, etc.)—i els electrons nuclears expulsats del nucli en els processos radioactius (raigs β primaris). A propòsit dels electrons (perifèrics), RUTHERFORD deia encara: "És difícil, amb els mètodes actuals, fixar amb precisió, el nombre real d'electrons, en un àtom pesat. Pot molt ben ésser, tal com VAN DEN BROCK i BOHR n'han expressat

¹ Ch. MANNEBACK, *Revue des Questions Scientifiques*, 20 juliol 1929.

la idea, que aquest nombre sigui gairebé igual ² al nombre d'ordre de l'àtom quan els àtoms es troben arreglats en sèrie seguint llurs pesos atòmics."

Aquesta simple al·lusió posa més de relleu el rol que han tingut els Consells de Física en el desenvolupament de la ciència: hom concep, en efecte, la importància que podia tenir en aquell precís moment una discussió entre els principals recercadors interessats.

La guerra paralitzà el normal funcionament de l'Institut i fins a l'any 1921 no es celebrà el tercer Consell de Física. Hom li assenyalà el tema *Àtoms i electrons*. Aquesta reunió constitueix una de les més positives aportacions al coneixement de l'àtom i vingué a ésser una fixació del criteri a què conduïen les investigacions fins aquell moment. Hom se'n farà càrrec si compara el report de Sir THOMSON de l'any 1913 abans esmentat i el del Sr. RUTHERFORD presentat en 1921.

Una de les qüestions estudiades intensament en 1921 fou la relació experimental i fonamental de la teoria dels quanta

$$W = hv$$

que relaciona la variació d'energia total W de l'àtom amb la freqüència v de la llum (visible, o ultra-violeta, o X, àdhuc gamma) que intervé en el procés considerat. La lletra h designa la cèlebre *constant de Planck* introduïda per aquest investigador en 1909 en la seva teoria de la radiació tèrmica, la qual havia estat l'objecte de les discussions del primer Consell en 1911. La constant h té les dimensions d'una energia multiplicada per un temps o, encara, d'una acció i, expressada en ergs-segon, té la valor 6.55×10^{-27} . En aquesta reunió el report de M. de BROGLIE i R. MILLIKAN constituï un magistral document gràcies al qual es pot jutjar de la solidesa dels nostres coneixements experimentals a propòsit d'aquest punt capital de la nova física.

Seguint el pensament dels organitzadors, la sessió de 1921 comprengué una discussió dels problemes teòrics posats pels treballs prosseguits de 1914 a 1920 en diferents països per BOHR, SCHWARSCHILD, SOMMERFELD, etc.

El quart Consell celebrat del 24 al 29 d'abril de 1924, escollí un assumpte ingrat i força obscur: la Conductibilitat elèctrica dels Metalls. Actualment, la nova mecànica ha donat apreciacions inesperades sobre aquesta qüestió. En 1924 hom no podia fer gairebé altra cosa que posar molt de relleu les insuficiències de l'antiga teoria electrònica de DRUDE-LORENTZ i així aportar un argument indirecte a favor de la nova física. Amb el treball de conjunt de RIECKE, les ressenyes d'aquest Consell restaran una de les millors fonts d'informació referent a les antigues concepcions sobre la conductibilitat metàl·lica.

Finalment, el cinquè Consell es reuní del 24 al 29 d'octubre de 1927. És aquest junt amb el primer, un dels més importants que han estat celebrats. Agrupà, molt oportunament, per a un gran debat, els principals teòrics dels quanta i alguns dels experimentadors més eminents de tots els països.

Hom sap que el desenvolupament lògic dels principis posats en obra per BOHR ha-

² Hom sap que aquest número és exactament igual al "número atòmic" Z de l'element classificat en la taula periòdica de MENDELJEFF, la qual comporta una inversió per relació a l'ordre dels pesos atòmics creixents en els tres casos següents:
Argon: $Z=18$ P.A.= 39.88 i Potassi $Z=19$ P.A.= 39.10
Cobalt $Z=27$ P.A.= 58.07 i Niquel $Z=28$ P.A.= 58.68
Telluri $Z=52$ P.A.=127.5 i Iode $Z=53$ P.A.=126.92

via portat a dificultats tan pregones que la necessitat de retocar els mateixos fonaments de la teoria no oferia ja cap dubte. En tots els casos en què solament es tractava del moviment d'un sol electró en presència d'un nucli, la teoria de BOHR s'havia endut esclatants èxits; en canvi, havia fracassat en els problemes on intervenia la interacció d'electrons, entre ells o amb la radiació (dispersió, p. ex.). El fracàs era especialment colpidor per al cas de l'Heli, el més senzill dels problemes en què intervé la interacció dels electrons.

El caràcter necessàriament provisional de la seva teoria no havia pas escapat a BOHR; ben sovint, ell mateix el posà de relleu. En una mateixa teoria, es trobaven associades concepcions incompatibles. D'una banda, la mecànica clàssica que havia de servir per determinar els moviments dels electrons en l'àtom; les forces que actuaven sobre l'electró eren les forces elèctriques i magnètiques ordinàries. Per altra banda, BOHR exclouïa la reacció de radiació, proporcional a la derivada segona de la velocitat en relació al temps, la qual dóna compte de la pèrdua d'energia per radiació electromagnètica, quan una partícula carregada sofreix una acceleració. Aquesta conseqüència necessària de les teories electromagnètiques clàssiques de MAXWELL-LORENTZ, estesa als sistemes atòmics, hauria, en efecte, convertit en impossible la construcció d'un àtom dinàmicament estable, puix que a causa de la pèrdua contínua d'energia per radiació, els electrons acabarien sempre per caure sobre el nucli.

Entre la infinitat contínua de moviments mecànicament possibles, BOHR n'escollí una infinitat innombrable, posant determinades condicions de quantificació ("integrals de fase" iguals a un nombre enter de vegades la constant h de PLANCK), enterament estranyes al problema purament mecànic, i suggerides per una generalització dels resultats de PLANCK en la teoria de la radiació negra. Hom introduí, així, els *estats estacionaris* o *nivells d'energia* de l'àtom, tota vegada que les dades experimentals de l'espectroscòpia havien conduït a admetre'n l'existència. Això era el *primer postulat de BOHR* en virtut del qual, un sistema atòmic (o molecular) únicament pot tenir una existència prolongada^a en el cas de trobar-se en un estat estacionari. La teoria de BOHR no tenia en compte moltes "transicions" o passatges d'un estat a un altre i substituï l'ur descripció mecànica inconeguda, pel *segon postulat de Bohr* que relaciona la freqüència lluminosa ν emesa o absorbida durant una "transició" amb la diferència W de les energies del sistema en l'estat estacionari inicial i final:

$$W = h\nu \quad (h = \text{const. de PLANCK})$$

Aquesta relació imposada per l'experiència, necessàriament introduïa en una teoria mecànica un element "irracional" estrany a aquesta.

Per a sortir de les dificultats creixents amb què topava la teoria, HEISENBERG introduí, en 1925, una modificació radical dels seus punts de vista. Recolzant-se sobre el fet que les grandàries físiques lligades a l'àtom (per ex. l'energia) són, abans que tot, observables durant les transicions d'un estat estacionari a un altre, HEISENBERG considerà, de cop i volta, una magnitud matemàtica anomenada *matriu*, els elements de la qual associa a cada una de les transicions possibles. Per a cada grandària física, hi ha,

^a La "durada de vida", en un estat estacionari, és de l'ordre de 10^{-8} seg., exceptuant, evidentment, l'estat embrionari "normal" corresponent al mínim d'energia possible, en què aquesta duració es prolonga tan temps com sigui, mentre una causa exterior no vingui a modificar l'estat del sistema.

doncs, una doble infinitat d'elements amb dos índexs, corresponent a totes les combinacions possibles entre dos estats estacionaris donats. L'essència física del primer postulat de BOHR, es troba així inclosa en els principis de la nova teoria, sense fer intervenir nocions de mecànica clàssica. El càlcul simbòlic de les matrius infinites obeeix les regles de l'àlgebra ordinària amb la sola excepció de la commutativitat de la multiplicació. Pot, doncs, ésser fixada, per a dues matrius p i q donades, la valor de la expressió $pq - qp$. És ací i solament ací on intervé una relació de "quantificació". Per a grandàries físiques, dites *conjugades*, les quals no fan altra cosa que generalitzar les variables conjugades de la mecànica clàssica, hom ha de posar

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

($h = \text{const de PLANCK}$; $i = \sqrt{-1}$). El símbol i representa la matriu unitat, és a dir, aquella els elements diagonals de la qual són la unitat i els altres nuls. Sota el punt de vista matemàtic, la condició de quantificació no és altra cosa que una generalització dels parèntesis de POISSON, tal com DIRAC ha demostrat; del punt de vista físic és una generalització immediata de les relacions donades per la teoria de la dispersió de la llum, tal com aquesta acabava d'ésser desenvolupada pels deixebles de BOHR (KUHN especialment). El segon postulat de BOHR no és altra cosa que una conseqüència dels nous principis.

A partir d'aquestes bases, HEISENBERG i els seus col·laboradors desenrotllaren ràpidament tot un esquema teòric nou, generalment anomenat *mecànica dels quanta*, matemàticament equivalent a una àlgebra no commutativa amb un nombre infinit de variables. En particular, el problema de la recerca dels nivells d'energia de l'àtom no és altre que el de la determinació dels eixos principals d'una quàdriga en l'espai amb un nombre infinit de dimensions (espai funcional). Els principis de l'antiga mecànica han desaparegut enterament de l'enunciat de les lleis de la nova mecànica. Hom pot, no obstant, establir un paral·lel entre l'antic i el nou punt de mira: per a valors cada vegada més petites de la constant de PLANCK h , la nova mecànica dels quanta tendeix a confondre's amb la teoria de BOHR, la qual torna a fer cap, per a h negligible, a la mecànica i a l'electrodinàmica clàssiques (Principi de correspondència).

La fecunditat del punt d'esguard d'HEISENBERG és palesada pels progressos aconseguits menys de quatre anys després. És dubtós, no obstant, que la física teòrica hagués franquejat tals etapes, si un punt de mira diferent no hagués vingut, del principi de 1926, a influenciar fortament el d'HEISENBERG i proporcionar a aquest el que més falta li feia: un complement de mètodes de càlcul còmodes.

En 1925, el Sr. LOUIS DE BROGLIE publicà en la seva tesi de doctorat el fruit de llargues i penetrants reflexions sobre el dualisme de naturalesa indultòria i corpuscular de la llum. Hom sap que els fenòmens lluminosos (interferència, difracció) tan aviat són explicats per la teoria ondulatòria, com, al contrari, per la concepció corpuscular (ionització, efecte foto-elèctric). Hom ha estat així conduït a considerar l'existència de partícules o àtoms de llum anomenats *fotons* que gaudeixen d'una individualitat com els àtoms i són dotats d'energia $h\nu$ i de quantitat de moviment $h\nu/c$ (ν freqüència de la llum considerada; c velocitat de la llum en el buit; h constant de PLANCK). L'argument més sorprenent en favor d'aquesta concepció és la famosa experiència de A. H. COMPTON, on hom se les heu amb un fotó (de llum X) rebotent positivament sobre un electró immòbil, canviant amb aquest energia i quantitat de

moviment. (Si l'electró es troba en repòs, resulta que el foto "difós" té una freqüència menor que el fotó incident). La concepció del fotó ha conduït a vesllumar les ondes lluminoses clàssiques com un camp "pilot" per als fotons; el quadrat de l'amplitud de les ondes ha de mesurar la *probabilitat* de trobar un fotó en un indret i en un instant donats.

L'electró, per altra banda, apareix en les nostres experiències habituals, com un corpuscle carregat elèctricament. No podria aquest, no obstant, a l'igual que el foto, estar dotat de propietats ondulatòries, impercebudes fins avui dia? Tal és la qüestió que es posava L. DE BROGLIE i a la qual responia afirmativament. Tal com es sap, les experiències de *difracció* d'electrons per cristalls (de níquel) empreses fa dos anys per DAVIDSON i GERMER i repetides des d'aleshores, han vingut a confirmar aquesta remarcable intuïció. Un dels grans èxits de DE BROGLIE fou de demostrar que les misterioses condicions de quanta de BOHR-SOMMERFELD podien interpretar-se com ressonància sobre ella mateixa de l'"onda de fase associada" al moviment de l'electró en l'àtom.

Si hom examina de més prop l'onda de DE BROGLIE, hom constata que aquesta es comporta, en relació a la trajectòria del corpuscle al qual és associada, igual que la superfície d'onda es comporta en relació al raig en òptica *geomètrica*. Hom sap, per altra banda, que la noció de raig desapareix en òptica *ondulatòria*, és a dir, si hom considera fenòmens (interferència, difracció) en els quals la longitud d'onda de la llum ja no és negligible en relació a les dimensions geomètriques del sistema considerat. No hi hauria, per tant, alguna cosa d'anàleg per a les ondes de fase associades al corpuscle material (electró)?; en altres termes, no es podria passar, per generalització, de la mecànica "geomètrica" de DE BROGLIE a una nova mecànica "ondulatòria"? Fou SCHRÖDINGER qui, a principis de 1926, resolgué la qüestió retrobant, des d'aquest nou punt de mira i en una sèrie de Memòries que restaran com un monument clàssic, els antics resultats de BOHR per a l'àtom d'hidrogen, i demostrant després que el seu mètode havia de conduir, malgrat les aparences, als mateixos resultats que el d'HEISENBERG.

Subsistien, no obstant, divergències entre les dues escoles a propòsit de la naturalesa o de la interpretació física de les ondes associades a la matèria (electró, protó). La qüestió sembla trobar-se ara ben palesa: a l'igual que per a l'onda lluminosa, l'onda de DE BROGLIE, dóna pel quadrat de la seva amplitud, una mesura de la seva *probabilitat* de trobar un corpuscle en un indret i en un instant donats.

Un element d'indeterminació o *estatístic* s'introdueix, així, en la nova mecànica dels quanta: en aprofundir aquesta idea, HEISENBERG i BOHR han arribat a concepcions l'abast de les quals sobrepassa el quadre de la física pura. Ells han demostrat que la dualitat corpuscular i ondulatòria del fotó i de l'electró no té res de contradictòria en si mateixa. Es tracta, senzillament, com veurem, d'*aspectes* diferents sota dels quals es manifesta un mateix fenomen físic, aspectes que provoquem nosaltres mateixos, en escollir el mètode d'observació. HEISENBERG ha demostrat, en efecte, que qualsevol que sigui la perfecció de les experiències que hom pot imaginar, les lleis físiques imposen un límit a la precisió amb la qual és possible de mesurar en l'interior de l'àtom, per una mateixa experiència, dues grandàries *conjugades* relatives a una mateixa partícula (electró o fotó). Si la localització de la partícula en l'espai-temps es fa amb una indeterminació per a cada una de les coordenades ($i=1, 2, 3, 4$) la mesura de la impulsió d'univers p_i (grandària conjugada al quadrivector de posició q_i), és

a dir, la mesura de la quantitat de moviment i de l'energia de la partícula, és subjectada a una indeterminació correlativa Δp_i , tal que els productes d'indeterminacions siguin de l'ordre de grandària de la constant de PLANCK:

$$\Delta p_i \Delta p_i = L$$

Aquesta propietat, traduïda en llenguatge ondulatori per al fotó, no fa altra cosa que expressar en altres termes les relacions ben conegudes que fixen el poder separador dels instruments d'òptica.

D'ací en resulta que en la nova mecànica dels quanta, la noció de trajectòria i el determinisme clàssic del moviment perden tota significació. És lògicament impossible de predeterminar el moviment intra-atòmic, puix que és físicament impossible de fixar les condicions inicials amb una precisió suficient. Així, per exemple, tot ço que hom guanya en precisió en la determinació de la posició, es tradueix, a l'escala atòmica, per una pèrdua en la mesura de quantitat de moviment.

Del moment que hom decideix d'experimentar sobre l'energia i la quantitat de moviment de la llum (efecte fotoelèctric o COMPTON) o, al contrari, sobre la seva localització en el temps i en l'espai (interferències, difraccions) ja escull implícitament aquella de les magnituds conjugades (moment o coordenada) que es vol i es pot determinar en principi amb una precisió perfecta (els errors experimentals negligits). Però si hom preté arribar a una precisió perfecta per a una de les grandàries, hom ja ha, pel fet mateix, en la mateixa experiència, renunciat a tota precisió, és a dir, a una coneixença qualsevulla de l'altra grandària. Així, doncs, la forma d'experiència escollida en el cas de la llum, la mesura de l'energia (és a dir, de la freqüència difosa en l'efecte COMPTON, per ex.), exclou per endavant la determinació, per la mateixa experiència, de l'altra grandària, de l'instant en què s'ha produït el fenomen. Es tracta, en principi, d'una indeterminació total en el temps si hom admet una precisió infinita en la mesura de l'energia: si hom s'accontenta d'una mesura de l'energia *molt* precisa amb relació a les energies que intervenen en els fenòmens atòmics, hom no podrà escapar a una imprecisió, en la mesura del temps, *molt* gran en relació a les duracions que intervenen en els fenòmens atòmics.

Anàlogues consideracions s'apliquen a la determinació de la quantitat de moviment en un indret de coordenades donades (grandàries conjugades i es repeteixen tant per als electrons com per als fotons.

* * *

És a la discussió de les qüestions esboçades més amunt que han estat consagrades les reunions del cinquè Consell de Física Solvay. Les ressenyes han aparegut sota el títol "Electrons et Photons". Dos reports, el de W. L. BRAGG (La intensitat de reflexió dels raigs X) i el d'A. H. COMPTON (Discordàncies entre l'experiència i la teoria electro-magnètica de la radiació ⁴, són consagrats, respectivament, als aspectes ondulatori i corpuscular de la difusió dels raigs X. Després, L. DE BROGLIE (La nova dinàmica dels quanta), MAX BORN i W. HEISENBERG (La mecànica dels quanta) i E. SCHRÖDINGER (La mecànica de les ondes) exposen en tres reports els diferents desenvolupaments de la teoria; un report substancial de BOHR (El postulat dels quanta i el nou desenvolupament de l'atomística) és una magistral discussió dels principis.

⁴ Donat l'interès d'aquest report del Sr. COMPTON, en donem un extracte dels paràgrafs principals, en aquest mateix número.