

La teoria degli spettri e la struttura dell'atomo

Tre saggi di Niels Bohr

Professore di fisica teorica all'università di Copenhagen

Cambridge at university press 1922

Il testo originale in inglese è tratto dal sito

BEIC biblioteca europea di informazione e cultura

L'opera è distribuita con Licenza Creative Commons 4.0 internazionale.

La traduzione qui proposta è distribuita con la medesima licenza

Prefazione

I tre saggi che qui appaiono in inglese sulla struttura trattano dell'applicazione della teoria quantistica ai problemi della struttura atomica e si riferiscono alle diverse fasi dello sviluppo di questa teoria.

Il primo saggio "Sullo spettro dell'idrogeno" è una traduzione dal danese di quanto presentato prima alla Società di fisica di Copenaghen il 20 dicembre 1913, e stampato in *Fysisk Tidsskrift*, XII. p. 97, 1914. Sebbene questo discorso sia stato pronunciato in un periodo in cui era in fase di sviluppo solo la teoria quantistica, il lettore troverà la tendenza del pensiero generale iniziale simile a quello espresso nei discorsi successivi. Siccome in molti punti enfatizzati la teoria non tenta una "spiegazione" nel senso comune del termine, ma solo cerca di stabilire una connessione tra i fatti che allo stato attuale della scienza sono inspiegabili, cioè che la concezione usuale della fisica non offre basi sufficienti per una descrizione dettagliata.

Il secondo saggio "Sulle serie spettrali degli elementi" è una traduzione dal tedesco indirizzata dapprima alla Physical Society di Berlino il 27 aprile 1920, e stampata in *Zeitschrift für Physik*, VI. p. 423, 1920. Essa si divide in due parti principali. Le considerazioni nella prima parte sono strettamente correlate ai contenuti del primo saggio; in particolare nessun uso è fatto della nuova concezione formale introdotta dagli ultimi sviluppi della teoria quantistica. Si tenta di chiarire il problema mediante un principio generale che posta una corrispondenza formale tra concezioni fondamentalmente diverse dell'elettrodinamica classica e della teoria quantistica. Il primo germe di questo principio di corrispondenza si può trovare nel primo saggio nella deduzione dell'espressione della costante dello spettro dell'idrogeno in termini della costante di Planck e delle quantità che nel modello atomico di Rutherford sono necessarie alla descrizione dell'atomo di idrogeno.

Il terzo saggio "La struttura dell'atomo e le proprietà fisiche e chimiche degli elementi" è basato su uno scritto in danese, presentato al meeting della Physical e Chemical Societies di Copenaghen il 18 ottobre 1921, e stampato in *Fysisk Tidsskrift*, XIX. p. 153, 1921. Se i primi due saggi sono la traduzione dello scritto, questo differisce da quello originale in alcuni punti minori. Oltre all'aggiunta di alcune nuove figure con testo esplicativo, certi passaggi che trattano i problemi discussi nel secondo saggio sono tralasciati e vengono inserite alcune osservazioni sui recenti contributi sull'argomento. Dove siano stati introdotti tali aggiunte risulterà chiaramente dal testo. Questo saggio è diviso in quattro parti. Le prime due contengono una presentazione dei risultati riguardanti i problemi atomici e un breve resoconto delle idee alla base della teoria quantistica. Nelle parti seguenti è mostrato come queste idee portano a una struttura atomica che sembra offrire una spiegazione delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi osservate, e in particolare dei caratteri fondanti della tavola periodica in stretto legame con l'interpretazione degli spettri ottici e di alta frequenza degli elementi.

Per favorire il lettore tutti i tre saggi sono suddivisi in paragrafi più piccoli, ogni con una intestazione. Conformemente al carattere dei saggi, tuttavia, non si tratta di un resoconto completo o anche solo di una trattazione proporzionata dell'argomento esposto in questi titoli, essendo lo scopo principale quello di enfatizzare alcune opinioni generali in una forma più libera di quella usuale nei trattati scientifici o nei libri di testo. Per lo stesso motivo mancherà ogni bibliografia, sebbene si menzioneranno i principali contributi allo sviluppo dell'argomento. Come ulteriore approfondimento nel caso del secondo saggio di rinvia alla *Transaction of the Academy of Copenhagen (D. Kgl. Vidensk. Selsk. Skrifter, 8 Række, IV. 1, I e II, 1918)*, dove si

trovano ampi riferimenti alla letteratura. Gli ampliamenti proposti di questo trattato, ricordati in parecchi punti nel secondo saggio, sono stati per varie ragioni ritardati, ma nel prossimo futura il lavoro sarà completato con la pubblicazione di una terza parte. È mia intenzione trattare più ampiamente i problemi discussi nel terzo saggio con una presentazione più estesa dell'applicazione della teoria quantistica ai problemi dell'atomo, che è in preparazione.

Come ricordato all'inizio e al termine del terzo saggio, le considerazioni contenute sono chiaramente ancora incomplete. Questo non riguarda solo l'elaborazione dei dettagli, ma anche lo sviluppo delle idee teoriche. Potrebbe essere utile sottolineare, che, sebbene il termine "spiegazione" sia stato usato molto liberamente rispetto, ad esempio, al primo saggio, non si tratta di una descrizione dei fenomeni, basata su un quadro fisico ben definito. Si può piuttosto dire che finora ogni progresso nel problema della struttura atomica ha teso a enfatizzare sempre di più i ben noti "misteri" della teoria quantistica. Spero che l'esposizione di questi contributi sia sufficientemente chiara per dare al lettore un'immagine del fascino particolare che lo studio della fisica atomica possiede.

Voglio esprimere i più vivi ringraziamenti al Dr A. D. Uddem, Università delle Pennsylvania, che ha eseguito la traduzione in inglese e al Mr C. D. Ellis, Trinity College, Cambridgem che ha preso visione del manoscritto e ha suggerito molti significativi miglioramenti nell'esposizione dell'argomento.

N. Bohr

Copehagen - Maggio 1922

Saggio I - Sullo spettro dell'idrogeno

Legge spettrale empirica

L'idrogeno non solo ha il più piccolo peso atomico di tutti gli elementi, ma occupa anche una posizione particolare sia rispetto alla sue proprietà fisiche e chimiche. Uno dei punti in cui ciò diventa particolarmente evidente è la riga dello spettro dell'idrogeno.

Lo spettro dell'idrogeno osservato in un tubo Geissler consiste in una serie di righe, la più forte delle quali si trova all'estremità rossa mentre le altre si estendono nello spettro ultravioletto, la distanza tra le varie righe, così come la loro intensità, diminuisce costantemente. Nell'ultravioletto le serie convergono fino ad un limite.

Balmer, come sappiamo, scoprì (1885) che era possibile rappresentare le lunghezze d'onda di queste righe molto accuratamente con la semplice legge

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

dove R è una costante e n un numero intero. Le lunghezze d'onda delle cinque righe più intense dell'idrogeno, corrispondenti a $n = 3, 4, 5, 6, 7$ misurate in aria a pressione e temperatura ordinaria, e i valori di queste lunghezze d'onda moltiplicate per $\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$ sono dati nella seguente tabella:

n	$\lambda \cdot 10^8$	$\lambda \cdot \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \cdot 10^{10}$
3	6563,04	91153,3
4	4861,49	91152,3
5	4340,66	91153,3
6	4101,85	91152,2
7	3970,25	91153,7

La tabella mostra che il prodotto è pressoché costante, mentre gli scostamenti non sono maggiori di quelli attribuibili ad errori sperimentali.

Come già si sa, la scoperta di Balmer della legge relativa allo spettro dell'idrogeno ha portato alla scoperta delle leggi all'applicazione agli spettri di altri elementi. Il lavoro più importante in questo fu quello di Rydberg (1890) e Ritz (1908). Rydberg ha sottolineato che gli spettri di molti elementi contengono serie di righe le cui lunghezze d'onda sono date approssimativamente da

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

dove A e α sono costanti aventi valori diversi per le varie serie, mentre R è una costante universale uguale alla costante nello spettro dell'idrogeno. Se le lunghezze d'onda sono misurate nel vuoto Rydberg ha calcolato il valore di R uguale a 109675. Negli spettri di molti elementi, in contrapposizione al semplice spettro dell'idrogeno, vi sono numerose serie di righe le cui lunghezze d'onda sono approssimativamente date dalla formula di Rydberg se si assegnano diversi valori alle costanti A e α . Rydberg mostrò, tuttavia, in questo precedente lavoro, che certe relazioni esistono tra le costanti nelle diverse serie dello spettro di uno e dello stesso elemento. Queste relazioni furono più tardi generalizzate con successo da Ritz stabilendo il "principio di

combinazione". In accordo con questo principio, la lunghezza d'onda delle diverse righe nello spettro di un elemento può essere espressa dalla formula

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

In questa formula n_1 e n_2 sono numeri interi, e $F_1(n_1)$ e $F_2(n_2), \dots$ è una serie di funzioni di n , che si possono scrivere approssimativamente

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

dove R è la costante universale di Rydberg e α_r è una costante diversa per le differenti funzioni. Una particolare riga spettrale corrisponderà, in accordo a questo principio, a ogni combinazione di n_1 e n_2 così come alle funzioni F_1, F_2, \dots . L'introduzione di questo principio ha portato quindi alla previsione di un gran numero di righe che non sono state incluse nelle formule spettrali precedentemente considerate, e in un gran numero di casi i calcoli si sono rivelati in stretto accordo con le osservazioni sperimentali. Nel caso dell'idrogeno Ritz assunse che la formula (1) fosse un caso speciale della formula

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

e quindi predisse tra l'altro una serie di righe nel infrarosso data dalla formula

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

Nel 1909 Paschen osservò con successo le prime due righe di queste serie corrispondenti a $n = 4$ e $n = 5$.

Il ruolo svolto dall'idrogeno nello sviluppo della nostra conoscenza delle leggi spettrali non è solo dovuto al suo semplice spettro, ma lo si può individuare anche in altri modi. Nel momento in cui la legge di Rydberg era ancora in attesa di ulteriori conferme Pickering (1897) trovò nello spettro di una stella una serie di righe le cui lunghezze d'onda mostravano una semplice relazione con il comune spettro dell'idrogeno, poiché con una buona approssimazione poteva essere espressa dalla formula

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

Rydberg considerò queste righe come rappresentanti di una nuova serie di righe nello spettro dell'idrogeno, e predisse in accordo con la sua teoria l'esistenza di un'altra serie di righe dell'idrogeno le cui lunghezze d'onda erano date dalla

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

Esaminando osservazioni precedenti si è effettivamente scoperto che nello spettro di alcune stelle era stata osservata una riga che coincideva strettamente con la prima riga di questa serie (corrispondente a $n = 2$); dall'analogia con altri spettri c'era anche da aspettarsi che questa doveva essere la riga più intensa. Ciò fu visto come un grande trionfo per la teoria di Rydberg e rimuoveva tutti i dubbi che il nuovo spettro fosse veramente dovuto all'idrogeno. Il punto di vista di Rydberg è pertanto stato generalmente accettato dai fisici fino ad ora. Recentemente,

tuttavia, la questione è stata riaperta e Fowler (1912) ha potuto osservare le righe di Pickering in esperimenti di laboratorio. Ritorneremo su tale questione in seguito.

La scoperta di questa meravigliosa e semplice legge riguardante le righe degli spettri di elementi ha dato naturalmente origine a molti tentativi di spiegazione teorica. Tali tentativi sono molto allettanti a causa della semplicità della legge spettrale e per l'eccezionale accuratezza con la quale l'applicazione appare promettere che la corretta spiegazione sarà molto semplice e fornirà informazioni preziose sulle proprietà della materia. Vorrei considerare un po' più da vicino alcune di queste teorie, alcune delle quali sono estremamente interessanti e sono state sviluppate con la massima acutezza e ingegnosità, ma sfortunatamente lo spazio non me lo permette qui. Dovrò limitarmi a constatare che nessuna delle teorie finora proposte sembra offrire un modo soddisfacente e nemmeno plausibile per spiegare le leggi degli spettri di righe. Considerando la nostra insufficiente conoscenza della legge che determina i processi all'interno degli atomi è appena possibile dare una spiegazione del tipo di tentativi in queste teorie. L'inadeguatezza delle nostre concezioni teoriche è divenuta particolarmente evidente con l'importante risultato che è stato negli anni recenti ottenuto dallo studio teorico e sperimentale delle leggi della radiazione termica. Capirete quindi che non tenterò di proporre una spiegazione delle leggi spettrali; cercherò invece di indicare un modo in cui appaia possibile mettere in stretta connessione le leggi spettrali con altre proprietà degli elementi, che appaiono parimenti inspiegabili sulla base dello stato attuale della scienza. In queste considerazioni impiegherò i risultati ottenuti dallo studio della radiazione termica così come la visione della struttura atomica che è stata raggiunta dallo studio degli elementi radioattivi.

Legge della radiazione termica

Inizierò ricordando le conclusioni che si possono trarre dal lavoro teorico e sperimentale sulla radiazione termica. Consideriamo un involucro circondato da corpi in equilibrio termico. In questo spazio sarà contenuta una certa quantità di energia nei raggi emessi dalle sostanze circostanti e che si incrociano in ogni direzione. Assumendo che la temperatura di equilibrio non sia perturbata dalla radiazione reciproca dei vari corpi, Kirchhoff (1860) mostrò che la quantità di energia per unità di volume così come la sua distribuzione tra le diverse lunghezze d'onda è indipendente dalla forma e dimensione dello spazio della natura dei corpi circostanti e dipende solo dalla temperatura. Il risultato di Kirchhoff è stato confermato sperimentalmente e la quantità di energia e la sua distribuzione tra le diverse lunghezze d'onda e il modo in cui dipende dalla temperatura sono ormai abbastanza conosciuti da una grande quantità di lavori sperimentali; ora, o come si dice solitamente, abbiamo una discreta accurata conoscenza sperimentale della "legge della radiazione termica".

Le considerazioni di Kirchhoff furono solo in grado di prevedere l'esistenza di una legge di radiazione termica, e molti fisici hanno successivamente tentato di trovare una spiegazione più approfondita dei risultati sperimentali. Comprenderete che la teoria elettromagnetica della luce con la teoria dell'elettrone suggerisce un metodo per risolvere questo problema. In accordo alla teoria dell'elettrone un corpo consiste di un sistema di elettroni. Assumendo alcune ipotesi riguardanti la forza che agisce sugli elettroni è possibile calcolare il loro moto e di conseguenza l'energia irradiata dal corpo ogni secondo sotto forma di oscillazioni elettromagnetiche di varie lunghezze d'onda. In un modo simile l'assorbimento dei raggi di una data lunghezza d'onda da parte di una sostanza può essere determinato calcolando l'effetto delle oscillazioni elettromagnetiche sul moto degli elettroni. Avendo analizzato l'emissione e l'assorbimento di un corpo a tutte le temperature, e per raggi di tutte le lunghezze d'onda, è possibile, come ha mostrato Kirchhoff, determinare immediatamente la legge della radiazione termica. Poiché il risultato deve essere indipendente dalla natura del corpo possiamo aspettarci un accordo con l'esperimento, anche se si fanno ipotesi molto particolari sulle forze che agiscono sugli

elettroni della sostanza ipotetica. Ciò naturalmente semplifica notevolmente il problema, ma è ciò nonostante sufficientemente difficile ed è notevole che sia stato possibile fare qualche progresso in questa direzione. Come noto, ciò è stato compiuto da Lorentz (1903). Egli calcolò il potere emissivo e di assorbente di un metallo per grandi lunghezze d'onda, usando la stessa ipotesi sul moto degli elettroni nel metallo che Drude (1900) impiegò nei suoi calcoli del rapporto tra la conducibilità elettrica e termica. Successivamente, calcolando il rapporto tra il potere emissivo e assorbente, Lorentz ottenne un'espressione per la legge della radiazione termica che per grandi lunghezze d'onda è in notevole accordo con i fatti sperimentali. Nonostante questo meraviglioso e promettente risultato, è risultato evidente che la teoria elettromagnetica è incapace di spiegare la legge della radiazione termica. Infatti è possibile dimostrare che, se l'indagine non si limita alle oscillazioni delle grandi lunghezze d'onda, come nel lavoro di Lorentz, ma si estende anche alle oscillazioni corrispondenti alle piccole lunghezze d'onda, si ottengono risultati contrari all'esperimento. Questo è particolarmente evidente dalle ricerche di Jeans (1905) nelle quali ha impiegato un metodo statistico alquanto interessante proposto la prima volta da Lord Rayleigh. Siamo quindi costretti a supporre che l'elettrodinamica classica non corrisponda alla realtà, o per dirla con maggiore attenzione, che non possa essere impiegata nel calcolo dell'assorbimento e dell'emissione della radiazione da parte degli atomi. Fortunatamente, la legge della radiazione termica ha pure mostrato successivamente la direzione nella quale bisogna introdurre cambiamenti nell'elettrodinamica. Anche prima della comparsa degli articoli di Lorentz e Jeans, Planck (1900) ha derivato teoricamente una formula per la radiazione del corpo nero che è in buon accordo con i risultati sperimentali. Planck non si limitò esclusivamente all'elettrodinamica classica, ma introdusse l'ulteriore ipotesi che un sistema di particelle elettriche oscillanti (risonatori elementari) non irradierà né assorbirà energia in modo continuo, come richiesto dall'elettrodinamica ordinaria, ma al contrario irradierà e assorbirà energia in modo discontinuo. L'energia contenuta in un sistema in ogni istante è sempre uguale a un multiplo intero del cosiddetto quanto di energia la cui grandezza è uguale a $h\nu$, dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza di oscillazione del sistema al secondo. Dal punto di vista formale la teoria di Planck lascia molto a desiderare; in alcuni calcoli è usata l'ordinaria elettrodinamica, mentre in altre ipotesi distintamente e distaccandosi da essa sono introdotte senza mostrare la possibilità di dare una significativa spiegazione della procedura utilizzata. La teoria di Planck difficilmente avrebbe acquisito un riconoscimento generale semplicemente sulla base del suo accordo con gli esperimenti sulla radiazione del corpo nero, ma, come sapete, la teoria ha anche contribuito in modo notevole alla delucidazione di molti fenomeni fisici diversi, come i calori specifici, l'effetto fotoelettrico, i raggi X e l'assorbimento dei raggi termici da parte dei gas. Queste spiegazioni non si limitano all'ipotesi qualitativa di una trasformazione discontinua dell'energia, poiché con l'aiuto della costante h di Planck sembra possibile, almeno approssimativamente, spiegare un gran numero di fenomeni sui quali non si poteva dire nulla in precedenza. È quindi troppo presto esprimere un'opinione, qualunque sarà la spiegazione finale, la scoperta dei "quanti di energia" deve essere considerata come uno dei risultati più importanti raggiunti in fisica e devono essere presi in considerazione nelle indagini delle proprietà degli atomi e in particolare in connessione con qualsiasi spiegazione delle leggi spettrali nelle quali tali fenomeni come l'emissione e l'assorbimento della radiazione elettromagnetica sono coinvolti.

Teoria nucleare dell'atomo

Considereremo ora la seconda parte delle basi sulle quali costruiremo, cioè le conclusioni derivanti dagli esperimenti con i raggi emesse dalle sostanze radioattive. Ho in precedenza nella Physical Society avuto l'opportunità di parlare della diffusione dei raggi α passanti attraverso sottili lamine, e di ricordare come Rutherford (1911) ha proposto una teoria della struttura dell'atomo per spiegare i significativi e inattesi risultati di questi esperimenti. Ricorderò, tuttavia, quella

che è la caratteristica principale della teoria di Rutherford cioè l'ipotesi dell'esistenza di un nucleo carico positivamente dentro l'atomo. Un numero di elettroni sono pensati in rotazione su orbite chiuse attorno al nucleo, essendo tale numero sufficiente a neutralizzare la carica positiva del nucleo. Le dimensioni del nucleo sono supposte molto piccole rispetto alle dimensioni delle orbite degli elettroni, e quasi l'intera massa dell'atomo è ritenuta concentrata nel nucleo.

Secondo i calcoli di Rutherford la carica positiva del nucleo corrisponde a un numero di elettroni uguali a circa metà del peso atomico. Questo numero coincide approssimativamente con il numero degli elementi particolari nel sistema periodico ed è pertanto naturale assumere che il numero di elettroni nell'atomo è esattamente uguale a questo numero. Questa ipotesi, che fu la prima volta introdotta da van den Broek (1912), apre la possibilità di ottenere una semplice spiegazione del sistema periodico. Questa ipotesi è strettamente confermata dagli esperimenti con gli elementi di piccolo peso atomico. In primo luogo, è evidente che secondo la teoria di Rutherford la particella α è la stessa di un nucleo dell'atomo di elio. Poiché la particelle α ha una doppia carica positiva segue immediatamente che un atomo di elio neutro contiene due elettroni. Inoltre i risultati concordanti ottenuti dai calcoli basati su esperimenti diversi come la diffusione dei raggi X e la diminuzione di velocità dei raggi α passanti attraverso la materia porta alla conclusione estremamente semplice che un atomo di idrogeno contiene un solo elettrone. Questo accordo assai significativo con il fatto che J. J. Thomson nei suoi famosi esperimenti sui raggi di elettricità positiva non ha mai osservato un atomo di idrogeno con più di un singolo elettrone, mentre tutti gli altri elementi analizzato potevano avere numerose cariche.

Assumiamo ora che un atomo di idrogeno consista semplicemente di un elettrone ruotante attorno al nucleo di carica uguale e opposta, e di una massa che molto grande rispetto a quella dell'elettrone. È evidente che questa ipotesi può spiegare la peculiare posizione già accennata che l'idrogeno occupa tra gli elementi, ma appare del tutto impossibile tentare di spiegare qualcuna di tutte le speciali proprietà dell'idrogeno, ancor meno il suo spettro di righe, sulla base di considerazioni basate su un tale semplice sistema.

Assumiamo per brevità che la massa del nucleo è infinitamente grande in proporzione a quella dell'elettrone, e che la velocità dell'elettrone è molto piccola rispetto a quella della luce. Se ora trascuriamo temporaneamente l'energia di radiazione, che, secondo l'elettrodinamica ordinaria, accompagnerà il moto accelerato dell'elettrone, quest'ultimo secondo la prima legge di Keplero descriverà un'ellisse con il nucleo in uno dei fuochi. Indicando la frequenza di rivoluzione con ω e l'asse maggiore dell'ellisse con $2a$ troviamo che

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

dove e è la carica dell'elettrone e m la sua massa, mentre W è il lavoro che deve essere aggiunto al sistema per allontanare l'elettrone a una distanza infinita dal nucleo.

Queste espressioni sono estremamente semplici e mostrano che il valore della frequenza di rivoluzione così come la lunghezza dell'asse maggiore dipende solo da W , e sono indipendenti dall'eccentricità dell'orbita. Variando W si possono ottenere tutti i possibili valori per ω e $2a$. Questa condizione mostra, tuttavia, che non è possibile impiegare le formule precedenti per il calcolo diretto dell'orbita dell'elettrone in un atomo di idrogeno. Per questo sarà necessario assumere che l'orbita dell'elettrone non può prendere tutti i valori, e in ogni caso, lo spettro di righe indica chiaramente che le oscillazioni dell'elettrone non possono variare con continuità entro ampi limiti. L'impossibilità di fare progressi con un sistema semplice come quello qui considerato avrebbe potuto essere predetta da una considerazione delle dimensioni coinvolte; perché con l'aiuto dei soli e e m è impossibile ottenerne una quantità che può essere interpretata come un diametro di un atomo o come una frequenza.

Se proviamo a spiegare la radiazione di energia nel modo richiesto dall'elettrodinamica classica servirà solo a fare cose peggiori. Come risultato della radiazione di energia W si avrebbe un

continuo aumento, e le espressioni precedenti (4) mostrano che allo stesso tempo la frequenza di rivoluzione del sistema aumenterebbe, e le dimensioni dell'orbita diminuirebbero. Questo processo non si fermerebbe fino a quando le particelle non si avvicinino così strettamente l'una all'altra da non essere più attratte tra loro. La quantità di energia irradiata prima che ciò avvenga sarebbe molto grande. Se trattiamo queste particelle come punti geometrici questa energia dovrà essere infinitamente grande, e con le dimensioni degli elettroni come calcolate da Rutherford (circa 10^{-13} cm), questa energia dovrà essere molte volte maggiore delle variazioni di energia familiari nei processi atomici.

Si può vedere che è impossibile impiegare il modello atomico di Rutherford quando ci si limita alla sola elettrodinamica classica. Ma ciò non è nulla più di quanto ci si può attendere. Come ho ricordato possiamo considerare ben stabilito il fatto che è impossibile ottenere una spiegazione soddisfacente degli esperimenti sulla radiazione termica con la sola elettrodinamica, indipendentemente dal modello impiegato. Il fatto che stiamo considerando le carenze del modello atomico non rappresenta un grave inconveniente; anche se i difetti di altri modelli atomici sono molto meglio nascosti, devono comunque esserci e saranno altrettanto gravi.

Teoria quantistica degli spettri

Cerchiamo ora di superare queste difficoltà applicando al problema la teoria di Planck.

Si vede subito che non si può parlare di un'applicazione diretta della teoria di Planck. Questa teoria riguarda l'emissione e l'assorbimento dell'energia in un sistema di particelle elettriche, che oscillano con una data frequenza al secondo, dipendente solo dalla natura del sistema e indipendente dalla quantità di energia in esso contenuta. In un sistema formato da un elettrone e un nucleo il periodo di oscillazione corrisponde al periodo di rivoluzione dell'elettrone. Ma la formula (4) per ω mostra che la frequenza di rivoluzione dipende da W , cioè dall'energia del sistema. Anche il fatto che non si possa immediatamente applicare la teoria di Planck al nostro problema non è così serio come sembra, perché assumendo la teoria di Planck abbiamo manifestamente accettato l'inadeguatezza della elettrodinamica classica e ci siamo definitivamente separati dal gruppo coerente di idee su cui si basa quest'ultima teoria. In effetti in un simile passo non possiamo aspettarci che tutti i casi di disaccordo tra le concezioni teoriche finora impiegate e l'esperimento vengano rimossi mediante l'uso dell'assunzione di Planck riguardante il quanto di energia momentaneamente presente in un sistema oscillante. Ci troviamo qui quasi interamente su un terreno vergine e, quando introduciamo nuove ipotesi, dobbiamo solo fare attenzione a non entrare in contraddizione con l'esperimento. Il tempo dovrà mostrare fino a che punto ciò possa essere evitato; ma il modo più sicuro è, ovviamente, fare il minor numero di ipotesi possibile.

Con questo approccio esaminiamo prima gli esperimenti sulla radiazione termica. Il soggetto dell'osservazione diretta è la distribuzione dell'energia radiante con oscillazioni delle varie lunghezze d'onda. Anche se possiamo assumere che questa energia proviene da sistemi di particelle oscillanti, sappiamo poco o nulla su questi sistemi. Nessuno ha mai visto un risonatore di Planck, né tanto meno misurato la sua frequenza di oscillazione; possiamo osservare solo il periodo di oscillazione della radiazione emessa. È quindi molto conveniente che si possa dimostrare che per ottenere le leggi della radiazione termica non è necessario fare alcuna ipotesi sui sistemi che emettono la radiazione se non che la quantità di energia emessa ogni volta sarà uguale a $h\nu$, dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione. In effetti, è possibile ricavare la legge della radiazione di Planck solo da questo presupposto, come dimostrato da Debye, che ha impiegato un metodo che combina di quello di Planck e di Jeans. Prima di considerare ulteriormente la natura dei sistemi oscillanti, vediamo se è possibile portare questa ipotesi riguardo all'emissione di radiazioni in accordo con le leggi spettrali.

Se lo spettro di qualche elemento contiene una riga spettrale corrispondente alla frequenza μ si assumerà che uno degli atomi dell'elemento (o qualche altro sistema elementare) possa emettere una quantità di energia $h\nu$. Indicando l'energia dell'atomo prima e dopo l'emissione della radiazione con E_1 e E_2 abbiamo

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

Durante l'emissione della radiazione si può considerare il sistema come passante da uno stato all'altro; per introdurre un nome per questi stati li chiameremo semplicemente stati "stazionari", indicando così che formano una sorta di luoghi di attesa tra i quali avviene l'emissione dell'energia corrispondente alle varie righe spettrali. Come accennato in precedenza lo spettro di un elemento è costituito da una serie di righe le cui lunghezze d'onda possono essere espresse dalla formula (2). Confrontando questa espressione con la relazione data sopra si vede che, poiché $\nu = c/\lambda$ dove c è la velocità della luce, ciascuna delle righe spettrali può essere considerata come emessa dalla transizione di un sistema tra due stati stazionari in cui l'energia a parte una costante arbitraria additiva è data rispettivamente da $-chF_r(n_1)$ e $-chF_s(n_2)$. Utilizzando questa interpretazione il principio di combinazione asserisce che esiste una serie di stati stazionari per il sistema dato, e che esso può passare dall'uno all'altro di questi stati con l'emissione di una radiazione monocromatica. Vediamo quindi che con una semplice estensione della nostra prima ipotesi è possibile dare una spiegazione formale della legge più generale degli spettri a righe.

Spettro dell'idrogeno

Questo risultato ci incoraggia a tentare di ottenere una concezione chiara degli stati stazionari che finora sono stati considerati solo formalmente. Con questo obiettivo, ci rivolgiamo naturalmente allo spettro dell'idrogeno. La formula applicabile a questo spettro è data dall'espressione

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

Secondo la nostra ipotesi questo spettro è prodotto da transizioni tra una serie di stati stazionari di un sistema, riguardo ai quali per ora possiamo solo dire che l'energia del sistema nell' i -esimo stato, a parte una costante additiva, è data da $-\frac{Rhc}{n^2}$. Cerchiamo ora di trovare una connessione tra questo e il modello dell'atomo di idrogeno. Supponiamo che nel calcolo della frequenza di rivoluzione dell'elettrone negli stati stazionari dell'atomo sia possibile utilizzare la formula sopra riportata per ω . È del tutto naturale fare questa ipotesi; poiché, per cercare di formare una concezione ragionevole degli stati stazionari, non c'è, almeno per il momento, nessun altro mezzo disponibile oltre alla meccanica ordinaria.

In corrispondenza all' n -esimo stato stazionario nella formula (4) per ω , poniamo a titolo di esperimento $W = \frac{Rhc}{n^2}$. Questo ci dà

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

La radiazione luminosa corrispondente ad una determinata riga spettrale è, secondo la nostra ipotesi, emessa da una transizione tra due stati stazionari, corrispondente a due diverse frequenze di rivoluzione, e non siamo giustificati ad aspettarci una relazione semplice tra queste frequenze di rivoluzione dell'elettrone e la frequenza della radiazione emessa. Naturalmente capite, che non sto affatto cercando di dare quella che normalmente potrebbe essere descritta come una spiegazione; qui non è stato detto nulla sul come o perché la radiazione viene emessa. Su un punto, però, possiamo aspettarci una connessione con le concezioni ordinarie; vale a dire, che sarà possibile calcolare l'emissione di lenta oscillazioni elettromagnetiche sulla base

dell'elettrodinamica classica. Questa ipotesi è fortemente supportata dal risultato dei calcoli di Lorentz che sono già stati descritti. Dalla formula per ω si vede che la frequenza di rivoluzione diminuisce all'aumentare di n e che l'espressione ω_n/ω_{n+1} si avvicina al valore 1.

Secondo quanto detto sopra, la frequenza della radiazione corrispondente alla transizione tra lo stato stazionario $(n + 1)$ -esimo e l' n -esimo è data da

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

Se n è molto grande l'espressione è circa uguale a

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

Per ottenere un collegamento con l'elettrodinamica ordinaria poniamo ora questa frequenza uguale alla frequenza di rivoluzione, cioè

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

La costante R è nota in modo molto preciso ed è, come ho detto prima, uguale a 109675. Introducendo i valori più recenti di e, m e h l'espressione a destra dell'equazione diventa uguale a $1,09 \cdot 10^5$. L'accordo è buono come ci si poteva aspettare, considerando l'incertezza nella determinazione sperimentale delle costanti e, m e h . L'accordo tra i nostri calcoli e l'elettrodinamica classica è quindi del tutto buono quanto siamo giustificati ad aspettarci.

Non possiamo aspettarci di ottenere una spiegazione corrispondente dei valori di frequenza degli altri stati stazionari. Alcune semplici relazioni formali si applicano, tuttavia, a tutti gli stati stazionari. Introducendo l'espressione trovata per R si ottiene per l' n -esimo stato $W_n = \frac{1}{2}nh\omega_n$. Questa equazione è del tutto analoga all'ipotesi di Planck riguardo all'energia di un risonatore. Si dimostra facilmente che W nel nostro sistema è uguale al valore medio dell'energia cinetica dell'elettrone durante una singola rivoluzione. Come forse ricorderete, Planck ha dimostrato che l'energia di un risonatore è sempre uguale a $nh\nu$. Inoltre il valore medio dell'energia cinetica del risonatore di Planck è pari alla sua energia potenziale, per cui il valore medio dell'energia cinetica del risonatore, secondo Planck, è pari a $\frac{1}{2}nh\omega$. Questa analogia suggerisce un altro modo di presentare la teoria, ed è proprio in questo modo che inizialmente sono stato indotto a queste considerazioni. Quando consideriamo quanto diversamente viene impiegata l'equazione qui e nella teoria di Planck, mi sembra fuorviante basarsi su questa analogia, e nella spiegazione che ne ho fatto ho cercato di liberarmene il più possibile.

Continuiamo con la delucidazione dei calcoli, e nell'espressione per $2a$ introduciamo il valore di W che corrisponde all' n -esimo stato stazionario. Questo ci dà

$$2a = n^2 \cdot \frac{e^2}{chR} = n^2 \cdot \frac{h^2}{2\pi^2 m e^2} = n^2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-8} \quad (8)$$

Si vede che per piccoli valori di n si ottengono valori dell'asse maggiore dell'orbita dell'elettrone che sono dello stesso ordine di grandezza dei valori dei diametri degli atomi calcolati dalla teoria cinetica dei gas. Per grandi valori di n , $2a$ diventa molto grande in proporzione alle dimensioni calcolate degli atomi. Ciò, tuttavia, non è necessariamente in disaccordo con l'esperimento. In circostanze comuni un atomo di idrogeno esisterà probabilmente solo nello stato corrispondente a $n = 1$. Per questo stato W avrà il suo valore massimo e, di conseguenza, l'atomo avrà emesso la maggiore quantità di energia possibile; questo rappresenterà quindi lo stato più stabile dell'atomo dal quale il sistema non potrà essere trasferito se non aggiungendogli energia dall'esterno. I grandi valori di $2a$ corrispondenti al grande n non devono, quindi, essere contrari all'esperimento;

infatti si può cercare in questi grandi valori una spiegazione del fatto che finora in laboratorio non è stato possibile osservare le righe dell'idrogeno corrispondenti a grandi valori di n nella formula di Balmer, mentre sono state osservate negli spettri di alcune stelle. Affinché le grandi orbite degli elettroni non siano disturbate dalle forze elettriche degli atomi vicini, la pressione dovrà essere molto bassa, talmente bassa che è impossibile ottenere una sufficiente luce da un tubo Geissler di dimensioni ordinarie. Nelle stelle, invece, possiamo supporre che si tratti di idrogeno estremamente attenuato e distribuito in una regione dello spazio enormemente vasta.

Le righe di Pickering

Probabilmente avrete notato che non abbiamo menzionato affatto lo spettro trovato in certe stelle che, secondo l'opinione corrente era assegnato all'idrogeno, e insieme allo spettro ordinario dell'idrogeno era considerato da Rydberg un sistema connesso di righe del tutto analogo agli spettri di altri elementi. Probabilmente avrete anche percepito che sorgerebbero delle difficoltà nell'interpretare questo spettro per mezzo delle ipotesi che sono state impiegate. Se si facesse un simile tentativo sarebbe necessario dare le semplici considerazioni che portano all'espressione (7) per la costante R . Vedremo però che sembra possibile spiegare la comparsa di questo spettro in un altro modo. Lasciateci supponiamo che non sia dovuto all'idrogeno, ma a qualche altro sistema semplice costituito da un singolo elettrone che ruota attorno a un nucleo dotato di carica elettrica Ne . L'espressione per ω diviene allora

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

Ripetendo gli stessi calcoli di prima solo in ordine inverso troviamo che questo sistema emetterà uno spettro di righe dato dall'espressione

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

Confrontando questa formula con la formula della serie di Pickering e di Rydberg, vediamo che le righe osservate possono essere spiegate sulla base della teoria, se si assume che lo spettro è dovuto ad un elettrone che ruota attorno ad un nucleo con carica $2e$, o secondo la teoria di Rutherford attorno al nucleo di un atomo di elio. Il fatto che lo spettro in questione non si osservi in un normale tubo di elio, ma solo nelle stelle, può essere spiegato dall'alto grado di ionizzazione richiesto per la produzione di questo spettro; un atomo di elio neutro contiene ovviamente due elettroni mentre il sistema in esame ne contiene solo uno.

Queste conclusioni sembrano essere supportate dall'esperimento. Fowler, come ho già detto, è recentemente riuscito ad osservare le righe di Pickering e Rydberg in un esperimento di laboratorio. Facendo passare una corrente molto intensa attraverso una miscela di idrogeno ed elio Fowler osservò non solo queste righe ma anche una nuova serie di righe. Questa nuova serie era dello stesso tipo generale, essendo la lunghezza d'onda data approssimativamente da

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

Fowler interpretò tutte le righe osservate come lo spettro dell'idrogeno ricercato. Con l'osservazione di quest'ultima serie, tuttavia, le basi dell'analogia tra l'ipotetico spettro dell'idrogeno e gli altri spettri scomparvero, e quindi anche il fondamento su cui Rydberg aveva costruito la sua conclusione; al contrario si vede che il verificarsi delle righe era esattamente quello che c'era da aspettarsi dal nostro punto di vista.

Nella tabella seguente la prima colonna contiene le lunghezze d'onda misurate da Fowler, mentre la seconda contiene i valori limite degli errori sperimentali da lui forniti; nella terza colonna troviamo i prodotti delle lunghezze d'onda per la quantità $\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$; i valori impiegati per n_1 e n_2 sono racchiusi tra parentesi nell'ultima colonna.

$\lambda \cdot 10^8$	Limite dell'errore	$\lambda \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \cdot 10^{10}$	
4685,98	0,01	22779,1	(3:4)
3203,30	0,05	22779,01	(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	0,05	22781	(4:11)

I valori dei prodotti sono considerati quasi uguali, mentre le deviazioni sono dello stesso ordine di grandezza di limiti dell'errore sperimentale. Il valore del prodotto

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

dovrebbe per questo spettro, secondo la formula (9), essere esattamente $\frac{1}{4}$ del prodotto corrispondente per lo spettro dell'idrogeno. Dalle tabelle precedenti troviamo per questi prodotti 91153 e 22779, e dividendo il primo per il secondo otteniamo 4,0016. Questo valore è quasi pari a 4; la deviazione è, tuttavia, molto maggiore di quanto si possa spiegare con gli errori degli esperimenti. È stato facile, tuttavia, trovare una spiegazione teorica a questo punto. In tutti i calcoli precedenti abbiamo supposto che la massa del nucleo sia infinitamente grande rispetto a quella dell'elettrone. Così ovviamente non è, anche se ci si attiene a un'approssimazione molto stretta; per un atomo di idrogeno il rapporto tra la massa del nucleo e quella dell'elettrone sarà circa 1850 e per un atomo di elio quattro volte più grande.

Se consideriamo un sistema costituito da un elettrone in rotazione attorno a un nucleo con una carica Ne e massa M , troviamo la seguente espressione per la frequenza di rivoluzione del sistema

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

Da questa formula si ricava, in modo del tutto simile a quello precedentemente impiegato, che il sistema emetterà uno spettro a righe, le cui lunghezze d'onda sono date dalla formula

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

Se mediante questa formula cerchiamo di trovare il rapporto del prodotto per lo spettro dell'idrogeno, rispetto a quello dell'ipotetico spettro dell'elio otteniamo il valore 4,00163 che è in completo accordo con il valore precedente calcolato dalle osservazioni sperimentali.

Devo inoltre menzionare che Evans ha effettuato alcuni esperimenti per determinare se lo spettro in questione è dovuto all'idrogeno o all'elio. Riuscì ad osservare una delle righe nell'elio purissimo; in ogni caso non era presente abbastanza idrogeno per consentire l'osservazione delle linee dell'idrogeno. Poiché in ogni caso Fowler non sembra considerare tali prove come conclusive, è auspicabile che questi esperimenti vengano continuati. Esiste però anche un'altra

possibilità per risolvere la questione. Come risulta evidente dalla formula (10), lo spettro dell'elio in esame dovrebbe contenere, oltre alle righe osservate da Fowler, una serie di righe prossime alle comuni righe dell'idrogeno. Queste righe si possono ottenere ponendo $n_1 = 4$, $n_2 = 6, 8, 10$, ecc. Anche se queste righe fossero presenti, sarebbe estremamente difficile osservarle a causa della loro posizione rispetto alle righe dell'idrogeno, ma se venissero osservate ciò probabilmente risolverebbe anche la questione dell'origine dello spettro, poiché non vi è motivo per supporre che lo spettro sia dovuto all'idrogeno.

Altri spettri

Per gli spettri degli altri elementi il problema diventa più complicato, poiché gli atomi contengono un numero maggiore di elettroni. Sulla base di questa teoria non è ancora stato possibile spiegare altri spettri oltre a quelli che ho già richiamato. D'altro canto va detto che le leggi generali applicabili agli spettri vengono interpretate in modo molto semplice sulla base delle nostre ipotesi. Per quanto riguarda il principio di combinazione, la sua spiegazione è ovvia. Nel metodo impiegato il nostro punto di partenza è stato in gran parte determinato da questo particolare principio. Ma si può dare una spiegazione semplice anche dell'altra legge generale, cioè della presenza della costante di Rydberg in tutte le formule spettrali. Supponiamo che gli spettri in esame, come lo spettro dell'idrogeno, siano emessi da un sistema neutro, e che siano prodotti dal legame di un elettrone precedentemente allontanato dal sistema. Se un tale elettrone ruota attorno al nucleo in un'orbita che è grande rispetto a quella degli altri elettroni, sarà soggetto a forze più o meno le stesse dell'elettrone in un atomo di idrogeno, poiché gli elettroni interni individualmente neutralizzeranno approssimativamente l'effetto di una parte della carica positiva del nucleo. Possiamo quindi supporre che per questo sistema esista una serie di stati stazionari in cui il moto dell'elettrone più esterno è approssimativamente lo stesso degli stati stazionari di un atomo di idrogeno. Non discuterò ulteriormente questi argomenti, ma ricorderò solo che essi portano alla conclusione che la costante di Rydberg non è esattamente la stessa per tutti gli elementi. L'espressione di questa costante conterrà infatti il fattore $M/M+m$, dove M è la massa del nucleo. La correzione è estremamente piccola per elementi di grande peso atomico, ma per l'idrogeno è, dal punto di vista dell'analisi spettrale, molto considerevole. Se la procedura impiegata porta a risultati corretti, non è quindi consentito calcolare la costante di Rydberg direttamente dallo spettro dell'idrogeno; il valore della costante universale dovrebbe secondo la teoria essere 109735 e non 109675.

Non appesantirò con ulteriori dettagli; spero di ritornare su questi argomenti qui nella Physical Society, e a mostrare come, sulla base delle idee di fondo, sia possibile sviluppare una teoria per la struttura degli atomi e delle molecole. Prima di concludere desidero solo dire che spero di essermi espresso con sufficiente chiarezza affinché possiate apprezzare fino a che punto queste considerazioni sono in conflitto con l'ammirevole coerenza del gruppo di concezioni che è stato giustamente chiamato teoria classica dell'elettrodinamica. D'altra parte, sottolineando questo conflitto, ho cercato di trasmettervi l'impressione che forse col tempo sarà anche possibile scoprire una certa coerenza nelle nuove idee.

Saggio II - Sulle serie spettrali degli elementi¹

I - Introduzione

L'argomento sul quale ho l'onore di intervenire qui, su gentile invito del Consiglio della vostra Società, è molto vasto e sarebbe impossibile in un unico intervento fornire una rassegna esaustiva anche dei più importanti risultati ottenuti nella teoria degli spettri. Nel seguito cercherò semplicemente di sottolineare alcuni punti di vista che mi sembrano importanti se si considera lo stato attuale della teoria degli spettri e le possibilità del suo sviluppo nel prossimo futuro. Mi dispiace a questo proposito di non avere il tempo di descrivere la storia dello sviluppo delle teorie spettrali, anche se ciò sarebbe interessante per il nostro scopo. Non ci sarà tuttavia alcuna difficoltà nella comprensione di questa lezione, poiché i punti di vista alla base dei precedenti tentativi di spiegare gli spettri differiscono fundamentalmente da quelli su cui si basano le seguenti considerazioni. Questa differenza esiste sia nello sviluppo delle nostre idee sulla struttura dell'atomo sia nel modo in cui queste idee vengono utilizzate per spiegare gli spettri.

Assumeremo, secondo la teoria di Rutherford, che un atomo sia costituito da un nucleo carico positivamente attorno al quale ruotano un certo numero di elettroni. Anche se si presume che il nucleo sia molto piccolo in proporzione alla dimensione dell'intero atomo, esso conterrà quasi l'intera massa dell'atomo. Non esporrò le ragioni che hanno portato all'introduzione di questa teoria nucleare, né descriverò il fortissimo sostegno che questa teoria ha ricevuto da fonti molto diverse. Menzionerò soltanto quel risultato che conferisce tale fascino e semplicità allo sviluppo moderno della teoria atomica. Mi riferisco all'idea che il numero di elettroni in un atomo neutro è esattamente uguale al numero che dà la posizione dell'elemento nella tavola periodica, il cosiddetto "numero atomico". Questa ipotesi, proposta per la prima volta da van den Broek, suggerisce immediatamente la possibilità di ricavare, in definitiva, la spiegazione delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi dai loro numeri atomici. Se però si tenta una spiegazione di questo genere sulla base delle leggi classiche della meccanica e dell'elettrodinamica, si incontrano difficoltà insormontabili. Queste difficoltà diventano particolarmente evidenti quando consideriamo gli spettri degli elementi. In effetti, le difficoltà sono così evidenti che sarebbe una perdita di tempo discuterle in dettaglio. È evidente che sistemi come l'atomo nucleare, se basati sulle consuete concezioni meccaniche ed elettrodinamiche, non avrebbero nemmeno la stabilità sufficiente per fornire uno spettro costituito da righe nette.

In questa lezione utilizzerò le idee della teoria quantistica. Non sarà necessario, soprattutto qui a Berlino, considerare in dettaglio come il fondamentale lavoro di Planck sulla radiazione termica abbia dato origine a questa teoria, secondo la quale le leggi che governano i processi atomici presentano un definito elemento di discontinuità. Ricorderò solo il principale risultato di Planck sulle proprietà di un tipo estremamente semplice di sistema atomico, l'"oscillatore" di Planck. È costituito da una particella elettricamente carica che può eseguire oscillazioni armoniche attorno alla sua posizione di equilibrio con una frequenza indipendente dall'ampiezza. Studiando l'equilibrio statistico di alcuni di questi sistemi in un campo di radiazione Planck

¹Discorso pronunciato davanti alla Società di Fisica a Berlino, il 27 aprile 1920.

arrivò alla conclusione che l'emissione e l'assorbimento della radiazione avvengono in modo tale che, per quanto riguarda l'equilibrio statistico, solo alcuni stati distintivi dell'oscillatore devono essere presi in considerazione. In questi stati l'energia del sistema è uguale a un multiplo intero di un cosiddetto "quanto di energia", che è risultato essere proporzionale alla frequenza dell'oscillatore. I particolari valori energetici sono quindi dati dalla nota formula

$$E_n = nh\omega \quad (1)$$

dove n è un numero intero, ω la frequenza della vibrazione dell'oscillatore, e h è la costante di Planck.

Se cerchiamo di utilizzare questo risultato per spiegare gli spettri degli elementi, però, incontriamo difficoltà, perché il moto delle particelle nell'atomo, nonostante la sua struttura semplice, è in generale estremamente complicato rispetto al moto di un oscillatore di Planck. Sorge allora la domanda: come generalizzare il risultato di Planck per renderne possibile l'applicazione. Si suggeriscono subito diversi punti di vista. Potremmo quindi considerare questa equazione come una relazione che esprime certe proprietà caratteristiche dei moti distintivi di un sistema atomico e cercare di ottenere la forma generale di queste proprietà. D'altra parte possiamo anche considerare l'equazione (1) come un'affermazione su una proprietà del processo di radiazione e indagare le leggi generali che governano questo processo.

Nella teoria di Planck si dà per scontato che la frequenza della radiazione emessa e assorbita dall'oscillatore sia uguale alla sua stessa frequenza, ipotesi che può essere scritta

$$\nu \equiv \omega \quad (2)$$

se per fare una netta distinzione tra la frequenza della radiazione emessa e la frequenza delle particelle negli atomi, indicheremo qui e nel seguito la prima con ν e la seconda con ω . Vediamo, quindi, che il risultato di Planck può essere interpretato nel senso che l'oscillatore può emettere e assorbire radiazione solo in "quanti di radiazione" di grandezza

$$\Delta E = h\nu \quad (3)$$

È noto che idee di questo tipo portarono Einstein alla teoria dell'effetto fotoelettrico. Ciò è di grande importanza, poiché rappresenta il primo caso in cui la teoria quantistica è stata applicata ad un fenomeno di carattere non statistico. Non intendo qui discutere le familiari difficoltà alle quali porta l'«ipotesi dei quanti di luce» in relazione ai fenomeni di interferenza, per la spiegazione dei quali la teoria classica della radiazione si è rivelata così straordinariamente adatta. Soprattutto non tratterò il problema della natura della radiazione, cercherò soltanto di mostrare come sia stato possibile elaborare in modo puramente formale una teoria spettrale, i cui elementi essenziali possono essere considerati come un simultaneo sviluppo razionale dei due modi di interpretare il risultato di Planck.

II - Principi generali della teoria quantistica degli spettri

Per spiegare la comparsa delle righe spettrali siamo costretti ad assumere che l'emissione della radiazione da un sistema atomico avviene in modo tale che non è possibile seguire l'emissione in dettaglio con le solite concezioni. Questi, infatti, non ci offrono nemmeno i mezzi per calcolare la frequenza della radiazione emessa. Vedremo però che è possibile dare una spiegazione molto semplice delle leggi empiriche generali per le frequenze delle righe spettrali, se per ogni emissione di radiazione da parte dell'atomo si assume che valga la legge fondamentale, che durante l'intero periodo dell'emissione la radiazione possiede la stessa frequenza ν , collegata all'energia totale emessa dalla relazione di frequenza

$$h\nu = E' - E'' \quad (4)$$

Qui E' ed E'' rappresentano l'energia del sistema prima e dopo l'emissione.

Se si assume questa legge, gli spettri non ci danno informazioni sul moto delle particelle nell'atomo, come si suppone nella consueta teoria della radiazione, ma solo una conoscenza delle variazioni di energia nei vari processi che possono verificarsi nell'atomo. Da questo punto di vista gli spettri mostrano l'esistenza di alcuni valori energetici definiti corrispondenti a certi stati distintivi degli atomi. Questi stati saranno chiamati *stati stazionari* degli atomi, poiché supporremo che l'atomo possa rimanere un tempo finito in ciascuno stato, e possa lasciare questo stato solo attraverso un processo di transizione verso un altro stato stazionario. Nonostante il fondamentale allontanamento dalle consuete concezioni meccaniche ed elettrodinamiche, vedremo, tuttavia, che è possibile dare un'interpretazione razionale dell'evidenza fornita dagli spettri sulla base di queste idee.

Sebbene si debba supporre che la meccanica ordinaria non possa essere utilizzata per descrivere le transizioni tra gli stati stazionari, è stato tuttavia possibile sviluppare una coerente teoria sul presupposto che il moto in questi stati possa essere descritto mediante l'uso della meccanica classica. Inoltre, sebbene il processo di radiazione non possa essere descritto sulla base della teoria classica dell'elettrodinamica, secondo la quale la natura della radiazione emessa da un atomo è direttamente correlata alle componenti armoniche che si verificano nel moto del sistema, si è trovato, tuttavia, che esiste un'ampia corrispondenza tra i vari tipi di possibili transizioni tra gli stati stazionari da un lato e le varie componenti armoniche del moto dall'altro. Questa corrispondenza è di natura tale, che l'attuale teoria degli spettri deve, in un certo senso, essere considerata come una generalizzazione razionale della teoria ordinaria della radiazione.

Spettro dell'idrogeno

Affinché i punti principali possano risaltare il più chiaramente possibile, prima di considerare i tipi più complicati delle serie di spettri, considererò innanzitutto lo spettro più semplice, vale a dire le serie dello spettro dell'idrogeno. Questo spettro è costituito da un numero di righe le cui frequenze sono date con grande esattezza dalla formula di Balmer

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} \quad (5)$$

dove K è una costante, e n' e n'' sono numeri interi. Se poniamo $n'' = 2$ e diamo a n' i valori 3, 4, ecc., otteniamo la ben nota serie di Balmer dell'idrogeno. Se poniamo $n'' = 1$ o $n'' = 3$ otteniamo rispettivamente la serie dell'ultravioletto e quella dell'infrarosso. Assumeremo che l'atomo di idrogeno sia costituito semplicemente da un nucleo carico positivamente attorno al quale ruota un solo elettrone. Per semplicità supporremo che la massa del nucleo sia infinita rispetto alla massa dell'elettrone, e inoltre trascureremo le piccole variazioni nel movimento dovute al cambiamento di massa dell'elettrone con la sua velocità. Con queste semplificazioni l'elettrone descriverà un'orbita ellittica chiusa con il nucleo in uno dei fuochi. La frequenza di rivoluzione ω e l'asse maggiore $2a$ dell'orbita saranno collegati all'energia del sistema dalle seguenti equazioni:

$$\omega = \sqrt{\frac{2W^3}{\pi^2 e^4 m}} \quad 2a = \frac{e^2}{W} \quad (6)$$

Qui e è la carica dell'elettrone e m la sua massa, mentre W è il lavoro necessario per allontanare l'elettrone all'infinito. La semplicità di queste formule suggerisce la possibilità di utilizzarle per tentare di spiegare lo spettro dell'idrogeno. Ciò, tuttavia, non è possibile finché utilizziamo la teoria classica della radiazione. Non sarebbe nemmeno possibile comprendere come l'idrogeno possa emettere uno spettro costituito da righe nette; poiché ω varia con W , la frequenza della radiazione emessa varierebbe continuamente durante l'emissione. Possiamo evitare queste difficoltà usando le idee della teoria quantistica. Se per ogni riga formiamo il

prodotto $h\nu$ moltiplicando entrambi i membri della (5) per h , allora il secondo membro della relazione risultante può essere scritto come differenza di due semplici espressioni, siamo guidati dal confronto con la formula (4) all'ipotesi che le righe separate dello spettro saranno emesse da transizioni tra due stati stazionari, formanti membri di una serie infinita di stati, in cui l'energia nell' n -esimo stato, a parte una costante additiva arbitraria, è determinata dall'espressione

$$E_n = -\frac{Kh}{n^2} \quad (7)$$

È stato scelto il segno negativo perché l'energia dell'atomo sarà caratterizzata più semplicemente dal lavoro W richiesto per rimuovere completamente l'elettrone dall'atomo. Se ora sostituiamo $\frac{Kh}{n^2}$ con W nella formula (6), otteniamo la seguente espressione per la frequenza e dell'asse maggiore nell' n -esimo stato stazionario:

$$\omega_n = \frac{1}{n^3} \sqrt{\frac{2h^3 K^3}{\pi^2 e^4 m}} \quad 2a_n = \frac{n^2 e^2}{hK} \quad (8)$$

Si può mostrare che un confronto tra i moti determinati da queste equazioni e gli stati distintivi di un risonatore di Planck offre una determinazione teorica della costante K . Invece di fare ciò mostrerò come il valore di K può essere trovato mediante un semplice confronto dello spettro emesso con il moto negli stati stazionari, confronto che ci condurrà allo stesso tempo al principio di corrispondenza.

Abbiamo assunto che ciascuna riga dell'idrogeno è il risultato di una transizione tra due stati stazionari dell'atomo corrispondente a diversi valori di n . Le equazioni (8) mostrano che la frequenza di rivoluzione e l'asse maggiore dell'orbita possono essere completamente diversi nei due stati, poiché, al diminuire dell'energia, l'asse maggiore dell'orbita diventa più piccolo e la frequenza di rivoluzione aumenta.

In generale sarà quindi impossibile ottenere una relazione tra la frequenza di rivoluzione degli elettroni e la frequenza della radiazione come nella teoria classica della radiazione. Se però consideriamo il rapporto delle frequenze di rivoluzione in due stati stazionari corrispondenti a dati valori di n' e n'' , vediamo che questo rapporto si avvicina all'unità man mano che n' e n'' aumentano gradualmente, se allo stesso tempo la differenza $n' - n''$ rimane invariata. Considerando le transizioni corrispondenti a grandi valori di n' e n'' possiamo quindi sperare di stabilire una certa connessione con la teoria classica. Per la frequenza della radiazione emessa da una transizione si ottiene secondo la (5)

$$\nu = \frac{K}{(n'')^2} - \frac{K}{(n')^2} = (n' - n'') K \frac{n' + n''}{(n')^2 (n'')^2} \quad (9)$$

Se ora i numeri n' e n'' sono grandi in proporzione alla loro differenza, vediamo che dalle equazioni (8) questa espressione può essere scritta approssimativamente,

$$\nu \sim (n' - n'') \omega \sqrt{\frac{2\pi^2 e^4 m}{Kh^3}} \quad (10)$$

dove ω rappresenta la frequenza di rivoluzione nell'uno o nell'altro dei due stati stazionari. Poiché $n' - n''$ è un numero intero, vediamo che la prima parte di questa espressione, cioè $(n' - n'')\omega$, è uguale alla frequenza di una delle componenti armoniche in cui può essere scomposto il moto ellittico. Ciò comporta il noto risultato che per un sistema di particelle avente un moto periodico di frequenza ω , lo spostamento ξ delle particelle in una data direzione nello spazio può essere rappresentato in funzione del tempo da una serie trigonometrica della forma

$$\xi = \sum C_\tau \cos 2\pi (\tau\omega t + c_\tau) \quad (11)$$

dove la sommatoria deve essere estesa a tutti i valori integrali positivi di τ .

Vediamo quindi che la frequenza della radiazione emessa da una transizione tra due stati stazionari, per i quali i numeri n' e n'' sono grandi rispetto alla loro differenza, coinciderà con la frequenza di una delle componenti della radiazione, che secondo le concezioni comuni della radiazione ci si aspetterebbe dal moto dell'atomo in questi stati, purché l'ultimo fattore a destra dell'equazione (10) sia uguale a 1. Questa condizione, che è identica alla condizione

$$K = \frac{2\pi e^4 m}{h^3} \quad (12)$$

è infatti soddisfatta, se diamo a K il suo valore trovato dalle misure sullo spettro dell'idrogeno, e se per e, m, h utilizziamo i valori ottenuti direttamente dall'esperimento. Questo accordo ci offre chiaramente una *connessione tra lo spettro e il modello atomico dell'idrogeno*, che è quanto di più stretto ci si potrebbe ragionevolmente aspettare considerando la differenza fondamentale tra le idee della teoria quantistica e della teoria classica della radiazione.

Il principio di corrispondenza

Consideriamo ora un po' più da vicino questa relazione tra gli spettri che ci si aspetterebbe sulla base della teoria quantistica e della teoria classica della radiazione. Le frequenze delle righe spettrali calcolate secondo entrambi i metodi coincidono perfettamente nella regione in cui gli stati stazionari si discostano solo poco l'uno dall'altro. Non dobbiamo dimenticare, però, che il meccanismo di emissione in entrambi i casi è diverso. Le diverse frequenze corrispondenti alle varie componenti armoniche del moto vengono emesse contemporaneamente secondo la teoria classica della radiazione e con un'intensità relativa che dipende direttamente dal rapporto tra le ampiezze di queste oscillazioni. Ma secondo la teoria quantistica le varie righe spettrali sono emesse da processi del tutto distinti, costituiti da transizioni da uno stato stazionario a vari stati adiacenti, per cui la radiazione corrispondente alla τ -esima "armonica" sarà emessa da una transizione per la quale $n' - n'' = \tau$. L'intensità relativa con cui viene emessa ciascuna riga particolare dipende di conseguenza dalla probabilità relativa del verificarsi delle diverse transizioni.

Questa corrispondenza tra le frequenze determinate dai due metodi deve avere un significato più profondo e siamo portati ad anticipare che varrà anche per le intensità. Ciò equivale ad affermare che, quando i numeri quantici sono grandi, la probabilità relativa di una particolare transizione è collegata in modo semplice con l'ampiezza della corrispondente componente armonica nel moto.

Questa peculiare relazione suggerisce una disposizione generale per il verificarsi delle transizioni tra stati stazionari. Assumeremo quindi che anche quando i numeri quantici sono piccoli la possibilità di transizione tra due stati stazionari è connessa alla presenza di una certa componente armonica nel moto del sistema. Se i numeri n' e n'' non sono grandi rispetto alla loro differenza, il valore numerico delle ampiezze di queste componenti nei due stati stazionari può essere completamente diverso. Dobbiamo essere preparati a constatare, quindi, che l'esatto rapporto tra la probabilità di una transizione e l'ampiezza della corrispondente componente armonica nel moto è in generale complicato come il rapporto tra la frequenza della radiazione e quella della componente. Da questo punto di vista, ad esempio, la riga verde H_β dello spettro dell'idrogeno che corrisponde ad una transizione dal quarto al secondo stato stazionario può essere considerata in un certo senso una "ottava" della linea rossa H_α , corrispondente ad una transizione dal terzo al secondo stato, anche se la frequenza della prima riga non è affatto doppia di quella della seconda. Infatti la transizione che dà origine a H_β può essere considerata dovuta alla presenza nel moto dell'atomo di un'oscillazione armonica, che è un'ottava più alta dell'oscillazione che dà origine all'emissione di H_α .

Prima di considerare altri spettri, dove si troveranno numerose opportunità per utilizzare questo punto di vista, accennerò brevemente ad un'interessante applicazione all'oscillatore di Planck. Se dalla (1) e (4) calcoliamo la frequenza, che corrisponderebbe ad una transizione tra due stati particolari di un tale oscillatore, troviamo

$$\nu = (n' - n'')\omega \quad (13)$$

dove n' e n'' sono i numeri che caratterizzano gli stati. Era un presupposto essenziale nella teoria di Planck che la frequenza della radiazione emessa e assorbita dall'oscillatore fosse sempre uguale a ω . Vediamo che questa ipotesi equivale all'affermazione che le transizioni si verificano solo tra due stati stazionari successivi in netto contrasto con l'atomo di idrogeno. Secondo il nostro punto di vista, tuttavia, questo era esattamente ciò che ci si poteva aspettare, perché dobbiamo supporre che la differenza essenziale tra l'oscillatore e l'atomo di idrogeno è che il moto dell'oscillatore è armonico semplice. Vediamo che è possibile sviluppare una teoria formale della radiazione, nella quale lo spettro dell'idrogeno e lo spettro semplice di un oscillatore di Planck appaiono del tutto analoghi. Questa teoria può essere formulata solo con la stessa condizione per un sistema semplice come l'oscillatore. In generale questa condizione si divide in due parti, una riguardante la fissazione degli stati stazionari, e l'altra relativa alla frequenza della radiazione emessa durante una transizione tra questi stati.

Leggi spettrali generali

Sebbene le serie spettrali degli elementi di numero atomico superiore abbiano una struttura più complicata rispetto allo spettro dell'idrogeno, sono state scoperte leggi semplici che mostrano una notevole analogia con la formula di Balmer. Rydberg e Ritz hanno dimostrato che le frequenze nelle serie spettrali di molti elementi possono essere espresse con una formula del tipo

$$\nu = f_{k''}(n'') - f_{k'}(n') \quad (14)$$

dove n' e n'' sono due numeri interi e $f_{k'}$ e $f_{k''}$ sono due funzioni appartenenti ad una serie di funzioni caratteristiche dell'elemento. Tali funzioni variano in modo semplice con n ed in particolare convergono a zero per valori crescenti di n . Le varie serie di righe si ottengono da questa formula lasciando costante il primo termine $f_{k''}(n'')$, mentre nel secondo termine si sostituisce una serie di numeri interi consecutivi. Secondo il *principio di combinazione* di Ritz l'intero spettro può quindi essere ottenuto formando ogni possibile combinazione di due valori tra tutte le quantità $f_k(n)$.

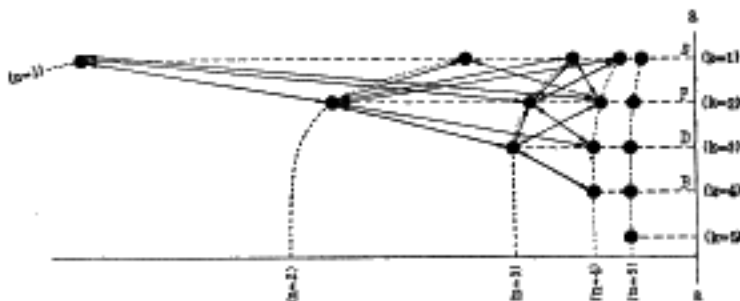
Il fatto che la frequenza di ciascuna riga dello spettro possa essere scritta come la differenza di due semplici espressioni dipendenti da numeri interi suggerisce subito che i termini a destra moltiplicati per h possano essere posti uguali all'energia nei vari stati stazionari dell'atomo. L'esistenza negli spettri degli altri elementi di un certo numero di funzioni separate di n ci obbliga ad assumere la presenza non di uno ma di più serie di stati stazionari, l'energia dell' n -esimo stato della k -esima serie a parte un'arbitraria costante additiva data da

$$E_k(n) = -hf_k(n) \quad (15)$$

Questo carattere complicato dell'insieme degli stati stazionari degli atomi di numero atomico superiore è esattamente ciò che ci si poteva aspettare dalla relazione tra gli spettri calcolata con la teoria quantistica e la scomposizione dei moti degli atomi in oscillazioni armoniche. Da questo punto di vista possiamo considerare il carattere semplice degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno come intimamente connesso con il carattere periodico semplice di questo atomo. Laddove l'atomo neutro contiene più di un elettrone, troviamo moti molto più complicati con componenti armoniche corrispondentemente complicate. Dobbiamo quindi aspettarci un insieme

più complicato di stati stazionari, se vogliamo ancora avere una relazione corrispondente tra i moti dell'atomo e lo spettro. Nel corso della lezione tratteremo in dettaglio questa corrispondenza, e saremo condotti ad una semplice spiegazione dell'apparente capricciosità nella comparsa delle righe previste dal principio di combinazione.

La figura seguente fornisce una panoramica degli stati stazionari dell'atomo di sodio dedotti dai termini della serie.



Schema delle serie spettrali del sodio

Gli stati stazionari sono rappresentati da punti neri la cui distanza dalla linea verticale a—a è proporzionale al valore numerico dell'energia negli stati. Le frecce nella figura indicano le transizioni che danno quelle linee dello spettro del sodio che compaiono nelle consuete condizioni di eccitazione. La disposizione degli stati in righe orizzontali corrisponde alla disposizione ordinaria dei “termini spettrali” nelle tavole spettroscopiche. Pertanto, gli stati nella prima riga (S) corrispondono al termine variabile nella “serie netta”, le cui righe sono emesse dalle transizioni da questi stati al primo stato nella seconda riga. Gli stati nella seconda riga (P) corrispondono al termine variabile nella “serie principale” che viene emessa dalle transizioni da questi stati al primo stato nella riga S. Gli stati D corrispondono al termine variabile nella “serie diffusa”, che come la serie netta viene emessa dalle transizioni al primo stato nella riga P, e infine gli stati B corrispondono al termine variabile nella serie di “Bergmann” (serie fondamentale), in cui avvengono le transizioni al primo stato della riga D. Il modo in cui le varie file sono disposte l'una rispetto all'altra verrà utilizzato per illustrare la teoria più dettagliata che verrà discussa in seguito. L'apparente capricciosità del principio di combinazione, di cui ho parlato, consiste nel fatto che nelle consuete condizioni di eccitazione non compaiono tutte le righe appartenenti a possibili combinazioni dei termini dello spettro del sodio, ma solo quelle indicate in figura dalle frecce.

La questione generale della fissazione degli stati stazionari di un atomo contenente più elettroni presenta difficoltà di carattere profondo, forse ancora lontane dall'essere completamente risolte. È possibile però ottenere una visione immediata degli stati stazionari coinvolti nell'emissione delle serie spettrali considerando le leggi empiriche scoperte sui termini spettrali. Secondo la nota legge scoperta da Rydberg per gli spettri degli elementi emessi nelle usuali condizioni di eccitazione le funzioni $f_k(n)$ che compaiono nella formula (14) possono essere scritte nella forma

$$f_k(n) = \frac{K}{n^2} \phi_k(n) \quad (16)$$

dove $\phi_k(n)$ rappresenta una funzione che converge all'unità per grandi valori di n . K è la stessa costante che appare nella formula (5) per lo spettro dell'idrogeno. Questo risultato deve evidentemente essere spiegato supponendo che l'atomo sia elettricamente neutro in questi stati e che un elettrone si muova attorno al nucleo su un'orbita le cui dimensioni sono molto grandi in proporzione alla distanza degli altri elettroni dal nucleo. Vediamo infatti che in questo caso la forza elettrica che agisce sull'elettrone esterno sarà in prima approssimazione la stessa che

agisce sull'elettrone nell'atomo di idrogeno, e l'approssimazione sarà tanto migliore quanto più grande è l'orbita.

A causa del tempo limitato non discuterò come questa spiegazione della universale presenza della costante di Rydberg negli spettri d'arco sia supportata in modo convincente dall'indagine degli "spettri di scintilla". Questi vengono emessi dagli elementi sotto l'influenza di scariche elettriche molto forti, e provengono da atomi ionizzati non neutri. È importante però che indichi brevemente come le idee fondamentali della teoria e l'ipotesi che negli stati corrispondenti agli spettri un elettrone si muova in un'orbita attorno agli altri, siano entrambe supportate da indagini sull'assorbimento selettivo e sull'eccitazione delle righe spettrali mediante bombardamento di elettroni.

II. Assorbimento ed eccitazione delle radiazioni

Come abbiamo supposto che ogni emissione di radiazione sia dovuta ad una transizione da uno stato stazionario di energia superiore a uno di energia inferiore, così dobbiamo supporre che l'assorbimento della radiazione da parte dell'atomo sia dovuto ad una transizione nella direzione opposta. Perché un elemento assorba la luce corrispondente ad una data riga della sua serie spettrale, è quindi necessario che l'atomo di tale elemento si trovi in quello dei due stati connessi con la riga avente il valore energetico minore. Se ora consideriamo un elemento i cui atomi allo stato gassoso non si combinano in molecole, bisognerà assumere che in condizioni ordinarie quasi tutti gli atomi esistono in quello stato stazionario in cui il valore dell'energia è minimo. Chiamerò questo stato lo *stato normale*. Dobbiamo quindi aspettarci che lo spettro di assorbimento di un gas monoatomico contenga solo quelle righe della serie spettrale, la cui emissione corrisponde alle transizioni allo stato normale. Questa aspettativa è completamente confermata dagli spettri dei metalli alcalini. Lo spettro di assorbimento del vapore di sodio, ad esempio, presenta righe corrispondenti solo alla serie principale, che come accennato nella descrizione della figura corrisponde alle transizioni allo stato di minima energia. Un'ulteriore conferma di questa visione del processo di assorbimento è data dagli esperimenti sulla *radiazione di risonanza*. Wood dimostrò per primo che il vapore di sodio sottoposto alla luce corrispondente alla prima riga della serie principale - la familiare linea gialla - acquista la capacità di emettere nuovamente una radiazione costituita solo dalla luce di questa riga. Possiamo spiegare questo supponendo che l'atomo di sodio sia stato trasferito dallo stato normale al primo stato della seconda riga. Il fatto che la radiazione di risonanza non presenti lo stesso grado di polarizzazione della luce incidente è in perfetto accordo con la nostra ipotesi che la radiazione del vapore eccitato non sia un fenomeno di risonanza nel senso della teoria ordinaria della radiazione, ma al contrario dipenda da un processo che non è direttamente connesso con la radiazione incidente.

Il fenomeno della radiazione di risonanza della riga gialla del sodio non è però così semplice come ho accennato, poiché, come sapete, questa riga è in realtà un doppietto. Ciò significa che i termini variabili della serie principale non sono semplici ma sono rappresentati da due valori leggermente diversi tra loro. Secondo la nostra immagine dell'origine dello spettro del sodio ciò significa che gli stati P nella seconda riga della figura - in contrapposizione agli stati S nella prima riga - non sono semplici, ma che per ogni posto in questa riga ci sono due stati stazionari. I valori energetici differiscono così poco tra loro che è impossibile rappresentarli nella figura come punti separati. L'emissione (e l'assorbimento) delle due componenti della riga gialla sono, quindi, legate a due processi diversi. Ciò fu magnificamente dimostrato da alcune ricerche successive di Wood e Dunoyer. Hanno scoperto che se il vapore di sodio è sottoposto alla radiazione proveniente da una sola delle due componenti della riga gialla, la radiazione di risonanza, almeno a basse pressioni, è costituita solo da questa componente. Questi esperimenti furono poi continuati da Strutt, ed estesi al caso in cui la riga eccitante corrispondeva alla seconda riga della serie principale. Strutt scoprì che la radiazione di risonanza consisteva apparentemente solo in una

piccola parte di luce della stessa frequenza della luce incidente, mentre la maggior parte era costituita dalla familiare riga gialla. Questo risultato deve apparire molto sorprendente per le idee comuni di risonanza, poiché, come ha sottolineato Strutt, non esiste alcuna connessione razionale tra le frequenze della prima e della seconda riga della serie principale. Tuttavia è facilmente spiegabile dal nostro punto di vista. Dalla figura si vede che quando un atomo è stato trasferito nel secondo stato della seconda riga, oltre al ritorno diretto allo stato normale, esistono ancora altre due transizioni che possono dar luogo a radiazione, vale a dire le transizioni al secondo stato della prima riga e al primo stato della terza riga.

Gli esperimenti sembrano indicare che la seconda di queste tre transizioni è la più probabile, e mostreremo in seguito che vi sono alcune giustificazioni teoriche per questa conclusione. Con questa transizione, che provoca l'emissione di una riga infrarossa che non è stata osservata con la disposizione sperimentale, l'atomo viene portato al secondo stato della prima linea, e da questo stato è possibile solo una transizione, che ancora una volta dà una riga infrarossa. Questa transizione porta l'atomo al primo stato della seconda linea, e la successiva transizione allo stato normale dà origine alla riga gialla. Strutt scoprì un altro risultato altrettanto sorprendente: questa radiazione di risonanza gialla sembrava consistere di entrambe le componenti della prima riga della serie principale, anche quando la luce incidente consisteva di una sola componente della seconda riga della serie principale. Ciò è in perfetto accordo con la nostra immagine del fenomeno. Dobbiamo ricordare che gli stati della prima riga sono semplici, per cui quando l'atomo è arrivato in uno di questi ha perso ogni possibilità di dare successivamente qualche indicazione da quale dei due stati della seconda riga provenisse originariamente.

Il vapore di sodio, oltre all'assorbimento corrispondente alle righe della serie principale, presenta un assorbimento selettivo in una regione spettrale continua che inizia al limite di questa serie e si estende nell'ultravioletto. Ciò conferma in modo sorprendente la nostra ipotesi che l'assorbimento delle righe della serie principale del sodio dà luogo a stati finali dell'atomo in cui uno degli elettroni ruota su orbite sempre più grandi. Dobbiamo infatti supporre che questo assorbimento continuo corrisponda a transizioni dallo stato normale a stati in cui l'elettrone è in grado di allontanarsi infinitamente dal nucleo. Questo fenomeno presenta una completa analogia con l'effetto fotoelettrico di una lastra metallica illuminata nella quale, utilizzando luce di frequenza adeguata, si possono ottenere elettroni di qualsiasi velocità. La frequenza, però, deve sempre trovarsi al di sopra di un certo limite collegato secondo la teoria di Einstein in maniera semplice con l'energia necessaria per estrarre un elettrone dal metallo.

Questa visione dell'origine degli spettri di emissione e di assorbimento è stata confermata in modo molto interessante da esperimenti sull'eccitazione delle righe spettrali e sulla produzione di ionizzazione mediante bombardamento elettronico. Il principale progresso in questo campo si deve ai ben noti esperimenti di Franck e Hertz. Questi ricercatori ottennero i primi importanti risultati dai loro esperimenti sui vapori di mercurio, le cui proprietà facilitano particolarmente tali esperimenti. Data la grande importanza dei risultati, questi esperimenti sono stati estesi alla maggior parte dei gas e dei metalli ottenibili allo stato gassoso. Con l'aiuto della figura illustrerò brevemente i risultati per il caso del vapore di sodio. Si è scoperto che gli elettroni, dopo la collisione con gli atomi, venivano respinti indietro con velocità invariata quando la loro energia era inferiore a quella richiesta per trasferire l'atomo dallo stato normale al successivo stato stazionario di valore energetico più elevato. Nel caso del vapore di sodio ciò significa dal primo stato della prima fila al primo stato della seconda fila. Non appena però l'energia dell'elettrone raggiunge questo valore critico, avviene un nuovo tipo di collisione, in cui l'elettrone perde tutta la sua energia cinetica, mentre contemporaneamente il vapore si eccita ed emette una radiazione corrispondente alla riga gialla. Questo è ciò che ci si aspetterebbe se a causa dell'urto l'atomo venisse trasferito dallo stato normale al primo della seconda fila. Per qualche tempo non si sapeva fino a che punto questa spiegazione fosse corretta, poiché negli esperimenti sui vapori di mercurio si è constatato che, insieme al verificarsi di urti non elastici, nel vapore si formavano

sempre ioni. Dalla nostra figura, tuttavia, ci aspetteremmo che gli ioni vengano prodotti solo quando l'energia cinetica degli elettroni è sufficientemente grande da portare l'atomo dallo stato normale al limite comune degli stati. Esperimenti successivi, soprattutto di Davis e Goucher, hanno chiarito questo punto. È stato dimostrato che gli ioni possono essere prodotti direttamente dagli urti solo quando l'energia cinetica degli elettroni corrisponde al limite della serie, e che la ionizzazione riscontrata dapprima era un effetto indiretto derivante dall'effetto fotoelettrico prodotto sulle pareti metalliche del dispositivo dalla radiazione derivante dal ritorno degli atomi di mercurio allo stato normale. Questi esperimenti forniscono una prova diretta e indipendente della realtà dei distinti stati stazionari, la cui esistenza siamo stati indotti a dedurre dalle spettrali. Allo stesso tempo si ha una sorprendente impressione dell'insufficienza delle concezioni elettrodinamiche e meccaniche classiche per la descrizione dei processi atomici, non solo per quanto riguarda l'emissione di radiazioni ma anche in fenomeni come la collisione di elettroni liberi con gli atomi.

III. Sviluppo della teoria quantistica degli spettri

Vediamo che è possibile, utilizzando alcune semplici idee, ottenere una certa comprensione dell'origine degli spettri in serie. Ma quando cerchiamo di penetrare più in profondità, sorgono difficoltà. Infatti, per sistemi non semplicemente periodici non è possibile ottenere informazioni sufficienti sui moti di tali sistemi negli stati stazionari dai soli valori numerici dell'energia; sono necessari più fattori determinanti per la fissazione del movimento. Incontriamo le stesse difficoltà quando cerchiamo di spiegare in dettaglio l'effetto caratteristico delle forze esterne sullo spettro dell'idrogeno. Negli ultimi anni sono state gettate le basi per ulteriori progressi in questo campo attraverso lo sviluppo della teoria quantistica, che consente di fissare gli stati stazionari non solo nel caso di sistemi periodici semplici, ma anche per alcune classi di sistemi non periodici. Questi sono i sistemi condizionatamente periodici le cui equazioni del moto possono essere risolte mediante una "separazione delle variabili". Se si utilizzano coordinate generalizzate, la descrizione del moto di questi sistemi può essere ridotta alla considerazione di un numero di "componenti del moto" generalizzate. Ciascuna di queste corrisponde al cambiamento di una sola delle coordinate e può quindi in un certo senso considerarsi "indipendente". Il metodo per la fissazione degli stati stazionari consiste nel fissare il moto di ciascuna di queste componenti mediante una condizione, che può essere considerata come una generalizzazione diretta della condizione (1) per un oscillatore di Planck, per cui gli stati stazionari sono in generale caratterizzati da tanti numeri interi quanti sono i gradi di libertà di cui il sistema dispone. A questo sviluppo della teoria quantistica ha preso parte un numero considerevole di fisici, compreso lo stesso Planck. Desidero menzionare anche l'importante contributo dato da Ehrenfest a questo tema sui limiti dell'applicabilità delle leggi della meccanica ai processi atomici. Il progresso decisivo nell'applicazione della teoria quantistica agli spettri si deve però a Sommerfeld e ai suoi seguaci. Tuttavia non discuterò ulteriormente la forma sistematica in cui questi autori hanno presentato i loro risultati. In un articolo apparso qualche tempo fa sulle *Transaction* della Copenhagen Academy, ho mostrato che gli spettri, calcolati con l'aiuto di questo metodo per la fissazione degli stati stazionari, mostra una corrispondenza con gli spettri che dovrebbero corrispondere al moto del sistema simile a quello che abbiamo già considerato nel caso dell'idrogeno. Con l'aiuto di questa corrispondenza generale cercherò nel resto di questa lezione di mostrare come sia possibile presentare la teoria delle serie spettrali e gli effetti prodotti dai campi di forza esterni su questi spettri in una forma che può essere considerata come la naturale generalizzazione delle considerazioni precedenti. Questa forma mi sembra particolarmente adatta per i futuri lavori sulla teoria degli spettri, poiché consente di comprendere immediatamente problemi per i quali i metodi sopra menzionati falliscono a causa della complessità dei moti dell'atomo.

Effetto delle forze esterne sullo spettro dell'idrogeno

Procediamo ora ad investigare l'effetto di piccole forze perturbatrici sullo spettro del semplice sistema costituito da un singolo elettrone che ruota attorno ad un nucleo. Per semplicità tralasciamo per il momento la variazione della massa dell'elettrone con la sua velocità. La considerazione dei piccoli cambiamenti nel moto dovuti a questa variazione è stata di grande importanza nello sviluppo della teoria di Sommerfeld che ha avuto origine nella spiegazione della *struttura fine delle righe dell'idrogeno*. Questa struttura fine è dovuta al fatto che, tenendo conto della variazione della massa con la velocità, l'orbita dell'elettrone devia leggermente da una semplice ellisse e non è più esattamente periodica. Questa deviazione dal moto kepleriano è però molto piccola se paragonata alle perturbazioni dovute alla presenza di forze esterne, come si verificano negli esperimenti sugli effetti Zeeman e Stark. Negli atomi con numero atomico più elevato è ancora trascurabile rispetto all'effetto perturbatore degli elettroni interni sul moto dell'elettrone esterno. Trascurare la variazione di massa non avrà quindi alcuna influenza importante sulla spiegazione degli effetti Zeeman e Stark, o sulla spiegazione della differenza tra lo spettro dell'idrogeno e gli spettri di altri elementi.

Considereremo quindi, come prima, il moto dell'atomo di idrogeno imperturbato come semplicemente periodico e indagheremo in primo luogo sugli stati stazionari corrispondenti a questo moto. L'energia in questi stati sarà quindi determinata dall'espressione (7) derivata dallo spettro dell'idrogeno. Vengono inoltre determinati l'energia del sistema, l'asse maggiore dell'orbita ellittica dell'elettrone e la sua frequenza di rivoluzione. Sostituendo nelle formule (7) e (8) l'espressione per K data nella (12), otteniamo per l'energia, l'asse maggiore e la frequenza di rivoluzione nell' n -esimo stato dell'atomo imperturbato le espressioni

$$E_n = -W_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \quad 2a_n = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m} \quad \omega_n = \frac{1}{n^3} \frac{4\pi^2 e^4 m}{h^3} \quad (17)$$

Dobbiamo inoltre supporre che negli stati stazionari del sistema imperturbato la forma dell'orbita sia così indeterminata che l'eccentricità può variare continuamente. Ciò è immediatamente indicato non solo dal principio di corrispondenza, poiché la frequenza di rivoluzione è determinata solo dall'energia e non dall'eccentricità, ma anche dal fatto che la presenza di eventuali piccole forze esterne in generale, nel corso del tempo, produce un cambiamento finito sia nella posizione che nell'eccentricità dell'orbita periodica, mentre nell'asse maggiore può produrre solo piccoli cambiamenti proporzionali all'intensità delle forze perturbatrici.

Per fissare gli stati stazionari dei sistemi in presenza di un dato campo di forze esterno conservativo, dovremo indagare, sulla base del principio di corrispondenza, come queste forze influiscono sulla scomposizione del moto in oscillazioni armoniche. A causa delle forze esterne la forma e la posizione dell'orbita varieranno continuamente. Nel caso generale questi cambiamenti saranno così complicati che non sarà possibile scomporre il moto perturbato in oscillazioni armoniche discrete. In tal caso dobbiamo aspettarci che il sistema perturbato non abbia alcuno stato stazionario nettamente separato. Sebbene si debba supporre che ogni emissione di radiazione sia monocromatica e proceda secondo la condizione di frequenza generale, ci aspetteremo quindi che l'effetto finale sia un allargamento delle righe spettrali nette del sistema imperturbato. In certi casi, però, le perturbazioni avranno un carattere così regolare che il sistema perturbato può essere scomposto in oscillazioni armoniche, sebbene l'insieme di queste oscillazioni sarà naturalmente di tipo più complesso che nel sistema imperturbato. Ciò accade, ad esempio, quando le variazioni dell'orbita rispetto al tempo sono periodiche. In questo caso nel moto del sistema appariranno oscillazioni armoniche le cui frequenze sono pari a multipli interi del periodo delle perturbazioni orbitali, e nello spettro previsto in base alla teoria ordinaria della radiazione ci aspetteremmo componenti corrispondenti a queste frequenze. Secondo il principio di corrispondenza siamo quindi immediatamente portati alla conclusione che ad ogni stato stazionario del sistema imperturbato corrisponde un numero di stati stazionari del sistema

perturbato in modo tale che per una transizione tra due di questi stati viene emessa una radiazione la cui frequenza sta all'andamento periodico delle variazioni dell'orbita come lo spettro di un sistema periodico semplice sta al suo moto negli stati stazionari.

Effetto Stark

Un esempio istruttivo della comparsa di perturbazioni periodiche si ottiene quando l'idrogeno è sottoposto all'effetto di un campo elettrico omogeneo. L'eccentricità e la posizione dell'orbita variano continuamente sotto l'influenza del campo. Durante questi cambiamenti, però, si constata che il centro dell'orbita rimane su un piano perpendicolare alla direzione della forza elettrica e che il suo moto in questo piano è semplicemente periodico. Quando il centro sarà tornato al punto di partenza, l'orbita riprenderà la sua eccentricità e posizione originaria, e da questo momento si ripeterà l'intero ciclo di orbite. In questo caso la determinazione dell'energia degli stati stazionari del sistema perturbato è estremamente semplice, poiché si riscontra che il periodo della perturbazione non dipende dalla configurazione originaria dell'orbita, né quindi dalla posizione del piano in cui il centro dell'orbita si sposta, ma solo sull'asse maggiore e sulla frequenza di rivoluzione. Da un semplice calcolo si ricava che il periodo σ è dato dalla seguente formula

$$\sigma = \frac{3eF}{8\pi^2 ma\omega} \quad (18)$$

dove F è l'intensità del campo elettrico esterno. Per analogia con la fissazione dei valori energetici distintivi di un oscillatore di Planck dobbiamo quindi aspettarci che la differenza di energia tra due stati diversi, corrispondenti allo stesso stato stazionario del sistema imperturbato, sarà semplicemente pari a un multiplo intero del prodotto di h per il periodo σ delle perturbazioni. Siamo quindi immediatamente portati alla seguente espressione dell'energia degli stati stazionari del sistema perturbato,

$$E = E_n + kh\sigma \quad (19)$$

dove E_n dipende solo dal numero n che caratterizza lo stato stazionario del sistema imperturbato, mentre k è un nuovo numero intero che in questo caso può essere sia positivo che negativo. Come vedremo in seguito, la considerazione del rapporto tra l'energia e il moto del sistema mostra che k deve essere numericamente minore di n , se, come prima, poniamo la quantità E_n uguale all'energia $-W_n$ dell' n -esimo stato stazionario dell'atomo non perturbato. Sostituendo i valori di W_n , ω_n e a_n dati dalla (17) nella formula (19) otteniamo

$$E = -\frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} + nk \frac{3h^2 F}{8\pi^2 em} \quad (20)$$

Per trovare l'effetto di un campo elettrico sulle righe dello spettro dell'idrogeno, utilizziamo la condizione di frequenza (4) e otteniamo per la frequenza ν della radiazione emessa da una transizione tra due stati stazionari definiti dai numeri n' , k' e n'' , k''

$$\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) + \frac{3hF}{8\pi^2 em} (n'k' - n''k'') \quad (21)$$

È noto che questa formula fornisce una spiegazione completa dell'effetto Stark delle righe dell'idrogeno. Corrisponde esattamente a quella ottenuta con un metodo diverso da Epstein e Schwarzschild. Hanno sfruttato il fatto che l'atomo di idrogeno in un campo elettrico omogeneo è un sistema condizionatamente periodico che consente una separazione delle variabili mediante l'uso di coordinate paraboliche. Gli stati stazionari sono stati fissati applicando condizioni quantistiche a ciascuna di queste variabili.

Consideriamo ora più da vicino la corrispondenza tra le variazioni dello spettro dell'idrogeno dovute alla presenza di un campo elettrico e la scomposizione del moto perturbato dell'atomo

nelle sue componenti armoniche. Invece della semplice scomposizione in componenti armoniche corrispondenti ad un semplice moto di Keplero, lo spostamento ξ dell'elettrone in una data direzione nello spazio può essere espresso nel presente caso dalla formula

$$\xi = \sum C_{\tau,\kappa} \cos 2\pi \{t(\tau\omega + \kappa\sigma) + c_{\tau,\kappa}\} \quad (22)$$

dove ω è la frequenza media di rivoluzione nell'orbita perturbata e σ è il periodo della perturbazione orbitale, mentre $C_{\tau,\kappa}$ e $c_{\tau,\kappa}$ sono costanti. La sommatoria è estesa su tutti i valori interi di τ e κ .

Se ora consideriamo una transizione tra due stati stazionari caratterizzati da certi numeri n', k' e n'', k'' , troviamo che nella regione in cui questi numeri sono grandi rispetto alle loro differenze $n' - n''$ e $k' - k''$, la frequenza della riga spettrale emessa sarà data approssimativamente dalla formula

$$\nu \sim (n' - n'')\omega + (k' - k'')\sigma \quad (23)$$

Vediamo quindi che abbiamo ottenuto una relazione tra lo spettro e il moto esattamente dello stesso carattere del caso semplice dell'atomo di idrogeno non perturbato. Abbiamo qui una corrispondenza simile tra la componente armonica del moto, corrispondente a valori definiti per τ e κ nella formula (22), e la transizione tra due stati stazionari per i quali $n' - n'' = \tau$ e $k' - k'' = \kappa$.

Da questa corrispondenza si possono ottenere numerosi risultati interessanti considerando il moto più in dettaglio. Ogni componente armonica nell'espressione (22) per la quale $\tau + \kappa$ è un numero pari corrisponde ad un'oscillazione lineare parallela alla direzione del campo elettrico, mentre ogni componente per la quale $\tau + \kappa$ è dispari corrisponde ad un'oscillazione ellittica perpendicolare a tale direzione. Il principio di corrispondenza suggerisce subito che questi fatti sono collegati alla *polarizzazione caratteristica* osservata nell'effetto Stark. Anticiperemo che una transizione per la quale $(n' - n'') + (k' - k'')$ è pari darebbe luogo ad una componente con un vettore elettrico parallelo al campo, mentre una transizione per la quale $(n' - n'') + (k' - k'')$ è dispari corrisponderebbe ad una componente con un vettore elettrico perpendicolare al campo. Questi risultati sono stati pienamente confermati dall'esperimento e corrispondono alla regola empirica della polarizzazione, proposta da Epstein nel suo primo articolo sull'effetto Stark.

Le applicazioni del principio di corrispondenza fin qui descritte sono state di carattere puramente qualitativo. È possibile tuttavia ottenere una stima quantitativa dell'intensità relativa delle varie componenti dell'effetto Stark dell'idrogeno, correlando i valori numerici dei coefficienti $C_{\tau,\kappa}$ nella formula (22) con la probabilità delle corrispondenti transizioni tra gli stati stazionari. Questo problema è stato trattato in dettaglio da Kramers in una tesi recentemente pubblicata. In questa fornisce una discussione approfondita dell'applicazione del principio di corrispondenza alla questione dell'intensità delle righe spettrali.

L'effetto Zeeman

In modo del tutto analogo si può trattare il problema dell'effetto di un campo magnetico omogeneo sulle righe dell'idrogeno. L'effetto sul moto dell'atomo di idrogeno consiste semplicemente nella sovrapposizione di una rotazione uniforme al moto dell'elettrone nell'atomo imperturbato. L'asse di rotazione è parallelo alla direzione della forza magnetica, mentre la frequenza di rivoluzione è data dalla formula

$$\sigma = \frac{eH}{4\pi mc} \quad (24)$$

dove H è l'intensità del campo e c la velocità della luce.

Ancora una volta abbiamo un caso in cui le perturbazioni sono semplicemente periodiche e in cui il periodo delle perturbazioni è indipendente dalla forma e dalla posizione dell'orbita e, nel caso presente, anche dall'asse maggiore. Valgono quindi considerazioni simili a quelle del caso

dell'effetto Stark, e dobbiamo aspettarci che l'energia negli stati stazionari sarà nuovamente data dalla formula (19), se sostituiamo a σ il valore dato nell'espressione (24). Anche questo risultato è in completo accordo con quello ottenuto da Sommerfeld e Debye. Il metodo da loro utilizzato prevedeva la soluzione delle equazioni del moto mediante il metodo della separazione delle variabili. Le coordinate appropriate sono quelle polari attorno ad un asse parallelo al campo.

Se proviamo però a calcolare direttamente l'effetto del campo mediante la condizione di frequenza (4), ci imbattiamo subito in un apparente disaccordo che per qualche tempo fu considerato una grave difficoltà per la teoria. Come hanno sottolineato sia Sommerfeld che Debye, non si osservano righe corrispondenti a ogni transizione tra gli stati stazionari inclusi nella formula. Superiamo però questa difficoltà non appena applichiamo il principio di corrispondenza. Se consideriamo le componenti armoniche del moto otteniamo una semplice spiegazione sia del mancato verificarsi di certe transizioni sia della polarizzazione osservata. Nel campo magnetico ciascuna componente armonica ellittica avente frequenza $\tau\omega$ divisa in tre componenti armoniche a causa della rotazione uniforme dell'orbita. Di questi uno è rettilineo con frequenza $\tau\omega$ oscillante parallela al campo magnetico, e due sono circolari con frequenze $\tau\omega + \sigma$ e $\tau\omega - \sigma$ oscillanti in direzioni opposte su un piano perpendicolare alla direzione del campo. Di conseguenza il moto rappresentato dalla formula (22) non contiene componenti per le quali κ è numericamente maggiore di 1, a differenza dell'effetto Stark, dove sono presenti componenti corrispondenti a tutti i valori di κ . Ora la formula (23) si applica nuovamente a grandi valori di n e k e mostra l'accordo asintotico tra la frequenza della radiazione e la frequenza di una componente armonica nel moto. Arriviamo, quindi, alla conclusione che non possono verificarsi transizioni per le quali k cambia più dell'unità. Il ragionamento è simile a quello per cui si escludono le transizioni tra due stati distinti di un oscillatore di Planck per i quali i valori di n nella (1) differiscono più dell'unità. Dobbiamo inoltre concludere che le varie transizioni possibili sono di due tipi. Per quella corrispondente alla componente rettilinea k rimane invariato, e nella radiazione emessa che possiede la stessa frequenza ν_0 della riga originaria dell'idrogeno, il vettore elettrico oscillerà parallelamente al campo. Per il secondo tipo, corrispondente alle componenti circolari, k aumenterà o diminuirà unitariamente, e la radiazione vista nella direzione del campo sarà polarizzata circolarmente e avrà frequenze $\nu_0 + \sigma$ e $\nu_0 - \sigma$ rispettivamente. Questi risultati concordano con quelli della familiare teoria di Lorentz. La somiglianza tra le due teorie è notevole, se ricordiamo la differenza fondamentale tra le idee della teoria quantistica e le teorie ordinarie della radiazione.

Perturbazioni centrali

Un'illustrazione basata su considerazioni simili e che potrà illuminare gli spettri di altri elementi consiste nel trovare l'effetto di un piccolo campo di forze perturbante radialmente simmetrico rispetto al nucleo. In questo caso né la forma dell'orbita né la posizione del suo piano cambieranno nel tempo, e l'effetto perturbante del campo consisterà semplicemente in una rotazione uniforme dell'asse maggiore dell'orbita. Le perturbazioni sono periodiche, per cui si può assumere che ad ogni valore energetico di uno stato stazionario del sistema imperturbato appartenga una serie discreta di valori energetici del sistema perturbato, caratterizzati da diversi valori di un numero intero. La frequenza σ delle perturbazioni è uguale alla frequenza di rotazione dell'asse maggiore. Per una data legge di forza del campo perturbante troviamo che σ dipende sia dall'asse maggiore che dall'eccentricità. La variazione dell'energia degli stati stazionari, quindi, non sarà data da un'espressione semplice come il secondo termine della formula (19), ma sarà una funzione di k che è diversa per i diversi campi. È possibile tuttavia caratterizzare con una stessa condizione il moto negli stati stazionari di un atomo di idrogeno perturbato da un qualsiasi campo centrale.

Per dimostrare ciò dobbiamo considerare più da vicino la fissazione del moto di un atomo di idrogeno perturbato.

Negli stati stazionari dell'atomo di idrogeno non perturbato solo l'asse maggiore dell'orbita è da considerarsi fisso, mentre l'eccentricità può assumere qualsiasi valore. Poiché la variazione dell'energia dell'atomo dovuta al campo di forza esterno dipende dalla forma e dalla posizione della sua orbita, la fissazione dell'energia dell'atomo in presenza di tale campo comporta naturalmente una determinazione più ravvicinata dell'orbita dell'atomo del sistema perturbato.

Consideriamo, a titolo illustrativo, la variazione nello spettro dell'idrogeno dovuta alla presenza di campi elettrici e magnetici omogenei descritta dall'equazione (19). Si è scoperto che a questa condizione energetica può essere data una semplice interpretazione geometrica. Nel caso del campo elettrico la distanza dal nucleo al piano in cui si muove il centro dell'orbita determina la variazione dell'energia del sistema dovuta alla presenza del campo. Negli stati stazionari questa distanza è semplicemente uguale a k/n volte metà dell'asse maggiore dell'orbita. Nel caso di un campo magnetico si constata che la grandezza che determina la variazione di energia del sistema è l'area della proiezione dell'orbita su un piano perpendicolare alla forza magnetica. Nei vari stati stazionari tale area è uguale a k/n volte l'area di un cerchio il cui raggio è uguale alla metà dell'asse maggiore dell'orbita. Nel caso di una forza centrale perturbatrice la corrispondenza tra lo spettro e il moto richiesta dalla teoria quantistica porta ora alla semplice condizione che negli stati stazionari del sistema perturbato l'asse minore dell'orbita rotante è semplicemente uguale a k/n volte l'asse maggiore. Questa condizione fu derivata per la prima volta da Sommerfeld dalla sua teoria generale per la determinazione degli stati stazionari di un moto centrale. Si dimostra facilmente che questa fissazione del valore dell'asse minore equivale ad affermare che il parametro $2p$ dell'orbita ellittica è dato da un'espressione esattamente della stessa forma di quella che dà l'asse maggiore $2a$ nell'atomo non perturbato. L'unica differenza dall'espressione per $2a_n$ nella (17) è che n viene sostituito da k , così che il valore del parametro negli stati stazionari dell'atomo perturbato è dato da

$$2p_k = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 e^2 m} \quad (25)$$

La frequenza della radiazione emessa da una transizione tra due stati stazionari così determinati per i quali n' e n'' sono grandi in proporzione alla loro differenza è data da un'espressione uguale a quella dell'equazione (23), se in questo caso ω è la frequenza di rivoluzione dell'elettrone nell'orbita ruotante lentamente e σ rappresenta la frequenza di rotazione dell'asse maggiore.

Prima di procedere oltre, può essere interessante notare che questa fissazione degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno perturbato da forze elettriche e magnetiche esterne non coincide per certi aspetti con le teorie di Sommerfeld, Epstein e Debye. Secondo la teoria dei sistemi condizionatamente periodici gli stati stazionari per un sistema a tre gradi di libertà saranno in generale determinati da tre condizioni, e quindi in queste teorie ogni stato è caratterizzato da tre numeri interi. Ciò significherebbe che gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno perturbato corrispondenti ad un certo stato stazionario dell'atomo di idrogeno non perturbato, fissato da una condizione, dovrebbero essere soggetti a due ulteriori condizioni e dovrebbero quindi essere caratterizzati da due nuovi numeri interi oltre al numero n . Ma le perturbazioni del moto kepleriano sono semplicemente periodiche e l'energia dell'atomo perturbato sarà quindi fissata completamente da una condizione aggiuntiva. L'introduzione di una seconda condizione non aggiungerà altro alla spiegazione del fenomeno, poiché con la presenza di nuove forze perturbanti, anche se queste sono troppo piccole per incidere sensibilmente sugli effetti Zeeman e Stark osservati, le forme di moto caratterizzate da una tale condizione possono essere completamente modificate. Ciò è del tutto analogo al fatto che lo spettro dell'idrogeno come viene solitamente osservato non è influenzato in modo evidente da piccole forze, anche quando sono abbastanza grandi da produrre un grande cambiamento nella forma e nella posizione dell'orbita dell'elettrone.

Effetto della relatività sulle righe dell'idrogeno

Prima di abbandonare lo spettro dell'idrogeno considererò brevemente l'effetto della variazione della massa dell'elettrone con la sua velocità. Nelle sezioni precedenti ho descritto come i campi di forza esterni dividono le righe dell'idrogeno in più componenti, ma va notato che questi risultati sono accurati solo quando le perturbazioni sono grandi rispetto alle piccole deviazioni da un puro movimento kepleriano dovute alla variazione della massa dell'elettrone con la sua velocità. Se si tiene conto della variazione della massa, il moto dell'atomo imperturbato non sarà esattamente periodico. Otteniamo invece un moto esattamente dello stesso tipo di quello che avviene nell'atomo di idrogeno perturbato da un piccolo campo centrale. Secondo il principio di corrispondenza ci si deve aspettare un'intima connessione tra la frequenza di rivoluzione dell'asse maggiore dell'orbita e la differenza delle frequenze dei componenti della struttura fine, e gli stati stazionari saranno quelle orbite i cui parametri sono dati dall'espressione (25). Se consideriamo ora l'effetto delle forze esterne sui componenti della struttura fine delle righe dell'idrogeno è necessario tenere presente che questa fissazione degli stati stazionari si applica solo all'atomo di idrogeno imperturbato, e che, come accennato, le orbite in questi stati sono in generale già fortemente influenzate dalla presenza di forze esterne, che sono piccole rispetto a quelle di cui ci occupiamo negli esperimenti sugli effetti Stark e Zeeman. In generale la presenza di tali forze porterà ad una grande complessità di perturbazioni, e l'atomo non avrà più un insieme di stati stazionari nettamente definiti. I componenti della struttura fine di una data riga dell'idrogeno diventeranno quindi diffusi e si fonderanno insieme. Vi sono tuttavia molti casi importanti in cui ciò non accade a causa del carattere semplice delle perturbazioni. L'esempio più semplice è un atomo di idrogeno perturbato da una forza centrale che agisce dal nucleo. In questo caso è evidente che il moto del sistema manterrà il suo carattere centralmente simmetrico, e che il moto perturbato differirà dal moto non perturbato solo per il fatto che la frequenza di rotazione dell'asse maggiore sarà diversa per diversi valori di tale asse e del parametro. Questo punto è importante nella teoria degli spettri degli elementi di numero atomico superiore, poiché, come vedremo, l'effetto delle forze originate dagli elettroni interni può essere paragonato in prima approssimazione a quello di un campo centrale perturbante. Non possiamo quindi aspettarci che questi spettri presentino un effetto separato dovuto alla variazione della massa dell'elettrone dello stesso tipo di quello riscontrato nel caso delle righe dell'idrogeno. Questa variazione non darà luogo ad una suddivisione in componenti separate ma solo a piccoli spostamenti nella posizione delle varie righe.

Otteniamo ancora un altro semplice esempio in cui l'atomo di idrogeno possiede stati stazionari netti, sebbene si consideri la variazione di massa dell'elettrone, se prendiamo un atomo soggetto a un campo magnetico omogeneo. L'effetto di tale campo consisterà nella sovrapposizione di una rotazione dell'intero sistema attorno ad un asse passante per il nucleo e parallelo alla forza magnetica. Da questo risultato segue immediatamente secondo il principio di corrispondenza che ci si deve aspettare che ogni componente della struttura fine si divida in un normale effetto Zeeman (tripletto di Lorentz). Il problema può essere risolto anche mediante la teoria dei sistemi condizionatamente periodici, poiché le equazioni del moto in presenza di un campo magnetico, anche considerando la variazione della massa, permetteranno di separare le variabili mediante le coordinate polari nello spazio. Ciò è stato sottolineato da Sommerfeld e Debye.

Un caso più complicato si presenta quando l'atomo è esposto ad un campo elettrico omogeneo non così forte da poter trascurare l'effetto dovuto alla variazione di massa. In questo caso non esiste un sistema di coordinate con il quale le equazioni del moto possano essere risolte mediante separazione delle variabili, e il problema, quindi, non può essere trattato dalla teoria degli stati stazionari dei sistemi condizionatamente periodici. Un esame più attento delle perturbazioni, tuttavia, mostra che sono di natura tale che il moto degli elettroni può essere scomposto in un numero di componenti armoniche separate. Queste si dividono in due gruppi per i quali la direzione di oscillazione è parallela o perpendicolare al campo. Secondo il principio

di corrispondenza, quindi, dobbiamo aspettarci che anche in questo caso in presenza del campo ciascuna riga dell'idrogeno sia costituita da un numero di componenti nette e polarizzate. Infatti mediante i principi che ho descritto è possibile dare una fissazione unica degli stati stazionari. Il problema dell'effetto di un campo elettrico omogeneo sui componenti della struttura fine delle righe dell'idrogeno è stato trattato in dettaglio da questo punto di vista da Kramers in un articolo di prossima pubblicazione. In questo articolo verrà mostrato come sia possibile prevedere in dettaglio il modo in cui la struttura fine delle righe dell'idrogeno si trasforma gradualmente nell'ordinario effetto Stark all'aumentare dell'intensità elettrica.

Teoria delle serie spettrali

Rivolgiamo ora ancora una volta la nostra attenzione al problema delle serie spettrali di elementi di numero atomico superiore. L'aspetto generale della costante di Rydberg in questi spettri si spiega presupponendo che l'atomo sia neutro e che un elettrone ruoti su un'orbita le cui dimensioni sono grandi rispetto alla distanza degli elettroni interni dal nucleo. In un certo senso, quindi, il moto dell'elettrone esterno può essere paragonato al moto dell'elettrone dell'atomo di idrogeno perturbato da forze esterne, e da qui la comparsa delle varie serie negli spettri degli altri elementi deve essere considerata analoga alla suddivisione delle righe dell'idrogeno in componenti a causa di tali forze.

Nella sua teoria della struttura delle serie spettrali del tipo dei metalli alcalini, Sommerfeld ha supposto che l'orbita dell'elettrone esterno abbia in prima approssimazione lo stesso carattere di quella prodotta da un semplice campo perturbante centrale la cui intensità diminuisce rapidamente con l'aumentare della distanza dal nucleo. Egli fissò il moto dell'elettrone esterno mediante la sua teoria generale per la fissazione degli stati stazionari del moto centrale. L'applicazione di questo metodo dipende dalla possibilità di separare le variabili nelle equazioni del moto. In questo modo Sommerfeld ha potuto calcolare una serie di valori energetici che possono essere disposti in righe proprio come i termini spettrali empirici mostrati nel diagramma dello spettro del sodio. Gli stati raggruppati da Sommerfeld in righe separate sono proprio quelli che nella nostra indagine sull'atomo di idrogeno perturbato da una forza centrale sono stati caratterizzati dallo stesso valore di k . Gli stati della prima riga della figura (riga S) corrispondono al valore $k = 1$, quelli della seconda riga (P) corrispondono $k = 2$, ecc. Gli stati corrispondenti ad uno stesso valore di n sono collegati da linee punteggiate che continuano in modo che i loro asintoti verticali corrispondano al valore energetico degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno. Il fatto che per n costante e valori crescenti di k i valori dell'energia si avvicinano ai corrispondenti valori dell'atomo di idrogeno imperturbato è immediatamente evidente dalla teoria poiché l'elettrone esterno, per grandi valori del parametro della sua orbita, rimane a grande distanza dal sistema interno durante tutta la rivoluzione. L'orbita diventerà quasi ellittica e il periodo di rotazione dell'asse maggiore sarà molto ampio. Si vede quindi che l'effetto del sistema interno sull'energia necessaria per allontanare questo elettrone dall'atomo deve diminuire al crescere dei valori di k .

Questi bellissimi risultati suggeriscono la possibilità di trovare leggi di forza per il campo perturbante centrale che spiegherebbero gli spettri osservati. Sebbene Sommerfeld sia riuscito in questo modo a ricavare formule per i termini spettrali che variano con n per una costante k in accordo con le formule di Rydberg, non è stato possibile spiegare la variazione simultanea sia di k che di n in qualsiasi reale situazione. Ciò non sorprende, poiché è prevedibile che l'effetto degli elettroni interni sullo spettro non possa essere spiegato in modo così semplice. Un'ulteriore considerazione mostra che è necessario considerare non solo le forze che hanno origine dagli elettroni interni ma anche considerare l'effetto della presenza dell'elettrone esterno sul movimento degli elettroni interni.

Prima di considerare le serie spettrali di elementi di basso numero atomico, farò notare come il verificarsi o il mancato verificarsi di certe transizioni possa essere dimostrato dal principio di corrispondenza per fornire prove convincenti a favore dell'ipotesi di Sommerfeld sull'orbita dell'elettrone esterno. A questo scopo dobbiamo descrivere il moto dell'elettrone esterno in termini delle sue componenti armoniche. Ciò è facilmente realizzabile se assumiamo che la presenza degli elettroni interni produca semplicemente una rotazione uniforme dell'orbita dell'elettrone esterno nel suo piano. A causa di questa rotazione, la cui frequenza indicheremo con σ , due rotazioni circolari con i periodi $\tau\omega + \sigma$ e $\tau\omega - \sigma$ appariranno nel moto dell'elettrone perturbato, invece di ciascuna delle componenti ellittiche armoniche con un periodo $\tau\omega$ nel moto imperturbato. La scomposizione del moto perturbato in componenti armoniche sarà quindi nuovamente rappresentata da una formula del tipo (22), nella quale compaiono solo i termini per i quali κ è uguale a $+1$ oppure -1 . Poiché la frequenza della radiazione emessa nelle regioni dove n e k sono grandi è data ancora dalla formula asintotica (23), si deduce subito dal principio di corrispondenza che le uniche transizioni che possono avvenire sono quelle per le quali i valori di k differiscono dell'unità. Uno sguardo alla figura dello spettro del sodio mostra che questo concorda esattamente con i risultati sperimentali. Questo fatto è tanto più notevole in quanto nella teoria di Sommerfeld la disposizione in file dei valori energetici degli stati stazionari non ha alcuna relazione speciale con la possibilità di transizione tra questi stati.

Principio di corrispondenza e conservazione del momento angolare

Oltre a questi risultati il principio di corrispondenza suggerisce che la radiazione emessa dall'atomo perturbato deve presentare una polarizzazione circolare. A causa dell'indeterminatezza del piano dell'orbita, però, questa polarizzazione non può essere osservata direttamente. L'ipotesi di una tale polarizzazione è una questione di particolare interesse per la teoria dell'emissione di radiazioni. A causa della corrispondenza generale tra lo spettro di un atomo e la scomposizione del suo moto in componenti armoniche, siamo portati a paragonare la radiazione emessa durante la transizione tra due stati stazionari con la radiazione che verrebbe emessa da un elettrone oscillante armonicamente sulla base dell'elettrodinamica classica. In particolare la radiazione emessa secondo la teoria classica da un elettrone in orbita circolare possiede un momento angolare e l'energia ΔE e il momento angolare ΔP della radiazione emessa durante un certo tempo sono legate dalla relazione

$$\Delta E = 2\pi\omega\Delta P \quad (26)$$

Qui ω rappresenta la frequenza di rivoluzione dell'elettrone, e secondo la teoria classica questa è uguale alla frequenza ν della radiazione. Se ora assumiamo che l'energia totale emessa sia pari a $h\nu$ otteniamo per il momento angolare totale della radiazione

$$\Delta P = \frac{h}{2\pi} \quad (27)$$

È estremamente interessante notare che questa espressione equivale alla variazione del momento angolare che subisce l'atomo in una transizione in cui k varia di una unità. Infatti nella teoria di Sommerfeld la condizione generale per la fissazione degli stati stazionari di un sistema centrale, che nel caso particolare di un moto approssimativamente kepleriano equivale alla relazione (25), asserisce che il momento angolare del sistema deve essere uguale a un multiplo intero di $h/2\pi$, condizione che può essere scritta nella nostra notazione

$$P = k \frac{h}{2\pi} \quad (28)$$

Vediamo quindi che questa condizione ha ottenuto un sostegno diretto da una semplice considerazione della conservazione del momento angolare durante l'emissione della radiazione.

Desidero sottolineare che questa equazione deve essere considerata come una generalizzazione razionale dell'affermazione originale di Planck sugli stati distintivi di un oscillatore armonico. Può essere interessante ricordare che il possibile significato del momento angolare nelle applicazioni della teoria quantistica ai processi atomici fu sottolineato per la prima volta da Nicholson sulla base del fatto che per un moto circolare il momento angolare è semplicemente proporzionale al rapporto tra l'energia cinetica e la frequenza di rivoluzione.

In un precedente articolo che ho presentato all'Accademia di Copenhagen ho sottolineato che questi risultati confermano le conclusioni ottenute dall'applicazione del principio di corrispondenza a sistemi atomici dotati di simmetria radiale o assiale. Rubinowicz ha indicato indipendentemente le conclusioni che si possono ottenere direttamente considerando la conservazione del momento angolare durante il processo di irraggiamento. In questo modo ha ottenuto diversi nostri risultati riguardanti i vari tipi di transizioni possibili e la polarizzazione della radiazione emessa. Ma anche per i sistemi a simmetria radiale o assiale le conclusioni che possiamo trarre mediante il principio di corrispondenza sono di carattere più dettagliato di quello che si può ottenere unicamente considerando la conservazione del momento angolare. Ad esempio, nel caso dell'atomo di idrogeno perturbato da una forza centrale possiamo solo concludere che k non può variare più di una unità, mentre il principio di corrispondenza richiede che k vari di un'unità per ogni possibile transizione e che il suo valore non possa rimanere invariato. Inoltre, questo principio ci permette non solo di escludere alcune transizioni come impossibili – e può essere considerato da questo punto di vista un “principio di selezione” – ma ci permette anche di trarre conclusioni sulle probabilità relative dei vari possibili tipi di transizioni dai valori delle ampiezze delle componenti armoniche. Nel caso presente, ad esempio, il fatto che le ampiezze delle componenti circolari che ruotano nello stesso verso dell'elettrone siano in generale maggiori delle ampiezze di quelle che ruotano in verso opposto ci porta ad aspettare che le righe corrispondenti alle transizioni per le quali k diminuisce di un'unità avranno in generale un'intensità maggiore delle righe durante l'emissione delle quali k aumenta di un'unità. Semplici considerazioni come queste valgono però solo per le righe spettrali corrispondenti a transizioni da uno stesso stato stazionario. Negli altri casi in cui si vogliono stimare le intensità relative di due righe spettrali è chiaramente necessario prendere in considerazione il numero relativo di atomi presenti in ciascuno dei due stati stazionari da cui hanno inizio le transizioni. Mentre l'intensità naturalmente non può dipendere dal numero di atomi nello stato finale, è da notare però che nello stimare la probabilità di una transizione tra due stati stazionari è necessario considerare il carattere del moto nello stato finale così come nello stato iniziale, poiché i valori delle ampiezze delle componenti di oscillazione di entrambi gli stati sono da considerarsi decisivi per la probabilità.

Per mostrare come si può applicare questo metodo, tornerò per un momento al problema che ho menzionato in relazione all'esperimento di Strutt sulla radiazione di risonanza del vapore di sodio. Si è trattato di discutere la probabilità relativa delle diverse possibili transizioni che possono partire da quello stato corrispondente al secondo termine della seconda riga della figura. Queste erano le transizioni al primo e al secondo stato nella prima riga e al primo stato nella terza riga, e i risultati dell'esperimento indicano, come abbiamo visto, che la probabilità è maggiore per le seconde transizioni. Queste transizioni corrispondono a quelle componenti armoniche aventi frequenze $2\omega + \sigma$, $\omega + \sigma$ e σ , e si vede che solo per la seconda transizione le ampiezze della componente armonica corrispondente differiscono da zero sia nello stato iniziale che in quello finale. [Nel prossimo saggio il lettore troverà che i valori del numero quantico n assegnati in fig. 1 ai vari stati stazionari deve essere modificato. Anche se questa correzione non influenza in alcun modo le altre conclusioni di questo saggio, ciò implica che il ragionamento contenuto in questo passaggio non può essere mantenuto.]

Ho mostrato come la corrispondenza tra lo spettro di un elemento e il moto dell'atomo permetta di comprendere i limiti nell'applicazione diretta del principio di combinazione nella

previsione delle righe spettrali. Le stesse idee danno una spiegazione immediata dell'interessante scoperta fatta negli ultimi anni da Stark e dai suoi collaboratori, secondo cui certe nuove serie di combinazione di righe appaiono con notevole intensità quando gli atomi radianti sono soggetti ad un forte campo elettrico esterno. Questo fenomeno è del tutto analogo alla comparsa dei cosiddetti toni combinati in acustica. Ciò è dovuto al fatto che la perturbazione del moto non consisterà soltanto in un effetto sulle componenti originariamente presenti, ma darà inoltre origine a nuove componenti. Le frequenze di queste nuove componenti possono essere $\tau\omega + \kappa\sigma$, dove κ è diverso da ± 1 . Secondo il principio di corrispondenza dobbiamo quindi aspettarci che il campo elettrico non solo influenzi le righe che compaiono in circostanze ordinarie, ma renda anche possibili nuovi tipi di transizioni che danno origine alle "nuove" righe di combinazione osservate. Dalla stima delle ampiezze delle singole componenti negli stati iniziale e finale si è potuto rendere conto anche della diversa facilità con cui le nuove righe vengono portate su dal campo esterno.

Il problema generale dell'effetto di un campo elettrico sugli spettri degli elementi di numero atomico superiore differisce essenzialmente dal semplice effetto Stark delle righe dell'idrogeno, poiché qui non si tratta della perturbazione di un sistema puramente periodico, ma dell'effetto del campo su un moto periodico già soggetto a perturbazione. Il problema assomiglia in una certa misura all'effetto di una debole forza elettrica sui componenti della struttura fine dell'atomo di idrogeno. Allo stesso modo l'effetto di un campo elettrico sulle serie spettrali degli elementi può essere trattato direttamente investigando le perturbazioni dell'elettrone esterno. Presto apparirà la continuazione del mio articolo nelle *Transaction* dell'Accademia di Copenaghen in cui mostrerò come questo metodo ci consente di comprendere le interessanti osservazioni che Stark e altri hanno fatto in questo campo.

Gli spettri dell'elio e del litio

Vediamo che è stato possibile ottenere una certa conoscenza generale dell'origine delle serie spettrali del tipo del sodio. Le difficoltà che si incontrano nel tentativo di dare una spiegazione dettagliata dello spettro di un particolare elemento diventano però molto serie, anche se si considera lo spettro dell'elio il cui atomo neutro contiene solo due elettroni. Lo spettro di questo elemento ha una struttura semplice in quanto costituito da righe singole o comunque doppie le cui componenti sono molto vicine tra loro. Troviamo però che le righe ricadono in due gruppi ciascuno dei quali può essere descritto da una formula del tipo (14). Questi sono solitamente chiamati spettri (orto) elio e parelio. Mentre quest'ultimo è costituito da righe semplici, il primo possiede doppietti ravvicinati. La scoperta che l'elio, a differenza dei metalli alcalini, possiede due spettri completi del tipo Rydberg che non presentano alcuna combinazione reciproca è stata così sorprendente che a volte si tende a credere che l'elio sia composto da due elementi. Questa via d'uscita dalla difficoltà non è più aperta, poiché in questa regione del sistema periodico non c'è spazio per un altro elemento o, più correttamente, per un elemento che abbia un nuovo spettro. L'esistenza dei due spettri è però riconducibile al fatto che negli stati stazionari corrispondenti alle serie spettrali si tratta di un sistema che possiede un solo elettrone interno e di conseguenza il moto del sistema interno, in assenza dell'elettrone esterno, sarà semplicemente periodico e quindi facilmente perturbato da forze esterne.

Per illustrare questo punto dovremo considerare più attentamente gli stati stazionari legati all'origine di una serie spettrale. Dobbiamo supporre che in questi stati un elettrone ruoti in un'orbita esterna al nucleo e agli altri elettroni. Potremmo ora supporre che in generale possano esistere diversi gruppi di tali stati, ciascuno di essi corrispondente a un diverso stato stazionario del sistema interno considerato di per sé. Ulteriori considerazioni mostrano però che nelle consuete condizioni di eccitazione quei gruppi hanno di gran lunga la maggiore probabilità per cui il moto degli elettroni interni corrisponde allo stato "normale" del sistema interno, cioè

a quello stato stazionario avente la minore energia. Inoltre l'energia necessaria per trasferire il sistema interno dal suo stato normale ad un altro stato stazionario è in generale molto grande rispetto all'energia necessaria per trasferire un elettrone dallo stato normale dell'atomo neutro ad un'orbita stazionaria di maggiori dimensioni. Infine il sistema interno è in generale capace di un'esistenza permanente solo nel suo stato normale. Ora, la configurazione di un sistema atomico nei suoi stati stazionari e anche nello stato normale sarà, in generale, completamente determinata. Possiamo quindi aspettarci che il sistema interno, sotto l'influenza delle forze derivanti dalla presenza dell'elettrone esterno, possa subire nel corso del tempo solo piccoli cambiamenti. Per questa ragione dobbiamo supporre che l'influenza del sistema interno sul moto dell'elettrone esterno sarà, in generale, dello stesso carattere delle perturbazioni prodotte da un campo esterno costante sul moto dell'elettrone nell'atomo di idrogeno. Dobbiamo quindi aspettarci uno spettro costituito da un insieme di termini spettrali, che in generale formano un gruppo connesso, anche se in assenza di forze perturbatrici esterne non tutte le combinazioni si verificano effettivamente. Ben diverso è invece il caso dello spettro dell'elio poiché qui il sistema interno contiene un solo elettrone il cui moto in assenza dell'elettrone esterno è periodico semplice purché si verifichino piccole variazioni dovute alla variazione della massa dell'elettrone di cui si trascura la velocità. Per questo motivo non sarà determinata la forma dell'orbita negli stati stazionari del sistema interno considerato di per sé. In altre parole, la stabilità dell'orbita è così piccola, anche tenendo conto della variazione della massa, che piccole forze esterne sono in grado di modificare l'eccentricità nel corso del tempo in misura finita. In questo caso, quindi, è possibile avere più gruppi di stati stazionari, per i quali l'energia del sistema interno è all'incirca la stessa mentre la forma dell'orbita dell'elettrone interno e la sua posizione rispetto al moto degli altri elettroni sono così essenzialmente diversi che non può verificarsi alcuna transizione tra gli stati di gruppi diversi anche in presenza di forze esterne. Si può vedere che queste conclusioni riassumono le osservazioni sperimentali sugli spettri dell'elio.

Queste considerazioni suggeriscono un'indagine sulla natura delle perturbazioni nell'orbita dell'elettrone interno dell'atomo di elio, a causa della presenza dell'elettrone esterno. Una discussione dello spettro dell'elio da questo punto di vista è stata recentemente fornita da Landé. I risultati di questo lavoro sono di grande interesse soprattutto per la dimostrazione del grande retro effetto sull'elettrone esterno dovuto alle perturbazioni dell'orbita interna che a loro volta derivano dalla presenza dell'elettrone esterno. Tuttavia difficilmente può essere considerata una spiegazione soddisfacente dello spettro dell'elio. A parte le serie obiezioni che possono essere sollevate contro questo calcolo delle perturbazioni, sorgono difficoltà se proviamo ad applicare il principio di corrispondenza ai risultati di Landé per tenere conto della presenza di due spettri distinti che non mostrano combinazioni reciproche. Per spiegare questo fatto sembra necessario basare la discussione su un'indagine più approfondita delle mutue perturbazioni delle orbite esterna ed interna. Come risultato di queste perturbazioni entrambi gli elettroni si muovono in modo così estremamente complicato che gli stati stazionari non possono essere fissati con i metodi sviluppati per i sistemi condizionatamente periodici. Il dottor Kramers ed io siamo stati impegnati negli ultimi anni in tale indagine, e in un discorso sui problemi atomici alla riunione del Congresso olandese di scienze naturali e mediche tenutosi a Leida, nell'aprile 1919, ho dato una breve comunicazione dei nostri risultati. Per varie ragioni finora ci è stato impedito di pubblicarli, ma speriamo di dare un resoconto in un futuro molto prossimo di questi risultati e della luce che sembrano gettare sullo spettro dell'elio.

Il problema presentato dagli spettri degli elementi di numero atomico superiore è più semplice, poiché il sistema interno è meglio definito nel suo stato normale. D'altra parte la difficoltà del problema meccanico aumenta ovviamente con il numero delle particelle nell'atomo. Ne otteniamo un esempio nel caso del litio con tre elettroni. Le differenze tra i termini spettrali dello spettro del litio ed i corrispondenti termini spettrali dell'idrogeno sono molto piccole per il termine variabile della serie principale ($k = 2$) e per la serie diffusa ($k = 3$), per contro è molto considerevole per

il termine variabile della serie netta ($k = 1$). Ciò è molto diverso da quello che ci si aspetterebbe se fosse possibile descrivere l'effetto dell'elettrone interno mediante una forza centrale che varia in modo semplice con la distanza. Ciò deve essere dovuto al fatto che il parametro dell'orbita dell'elettrone esterno negli stati stazionari corrispondenti ai termini della serie netta non è molto maggiore delle dimensioni lineari delle orbite degli elettroni interni. Secondo il principio di corrispondenza la frequenza di rotazione dell'asse maggiore dell'orbita dell'elettrone esterno è da considerarsi come una misura della deviazione dei termini spettrali dai corrispondenti termini dell'idrogeno. Per calcolare questa frequenza sembra necessario considerare in dettaglio l'effetto reciproco di tutti e tre gli elettroni, almeno per quella parte dell'orbita dove l'elettrone esterno è molto vicino agli altri due elettroni. Anche supponendo di conoscere perfettamente lo stato normale del sistema interno in assenza dell'elettrone esterno – che si prevede simile allo stato normale dell'atomo di elio – il calcolo esatto di questo problema meccanico evidentemente sarebbe un compito estremamente difficile.

Struttura complessa della serie di righe

Per gli spettri di elementi di numero atomico ancora più elevato il problema meccanico da risolvere per descrivere il moto negli stati stazionari diventa ancora più difficile. Ciò è indicato dalla struttura straordinariamente complicata di molti degli spettri osservati. Il fatto che le serie spettrali dei metalli alcalini, che possiedono la struttura più semplice, siano costituiti da righe doppie la cui distanza aumenta con il numero atomico, indica che si tratta di sistemi in cui il moto dell'elettrone esterno possiede in generale un carattere un po' più complicato di quello di un semplice moto centrale. Ciò dà origine a un insieme più complicato di stati stazionari. Sembrerebbe però che nell'atomo di sodio l'asse maggiore ed il parametro degli stati stazionari corrispondenti a ciascuna coppia di termini spettrali siano dati approssimativamente dalle formule (17) e (25). Ciò è dimostrato non solo dal ruolo simile svolto dai due stati negli esperimenti sulla radiazione di risonanza del vapore di sodio, ma è anche dimostrato in modo molto istruttivo dall'effetto peculiare dei campi magnetici sui doppietti. Per campi piccoli ogni componente si divide in un gran numero di righe nette invece che nel normale tripletto di Lorentz. Con l'aumento dell'intensità del campo, Paschen e Back scoprirono che questo effetto Zeeman anomalo si trasformava nel normale tripletto di Lorentz di una singola riga mediante una fusione graduale dei componenti.

Questo effetto di un campo magnetico sui doppietti dello spettro alcalino è interessante per mostrare l'intima relazione dei componenti e conferma la realtà della semplice spiegazione della struttura generale degli spettri dei metalli alcalini. Se ci basiamo anche qui sul principio di corrispondenza abbiamo la prova inequivocabile che l'effetto di un campo magnetico sul moto degli elettroni consiste semplicemente nella sovrapposizione di una rotazione uniforme con una frequenza data dall'equazione (24) come nel caso di l'atomo di idrogeno. Infatti, se così fosse, il principio di corrispondenza indicherebbe in tutte le condizioni un normale effetto Zeeman per ciascun componente dei doppietti. Voglio sottolineare che la differenza tra il semplice effetto di un campo magnetico, che la teoria prevede per la struttura fine dei componenti delle righe dell'idrogeno, e l'effetto osservato sui doppietti alcalini non è in alcun modo da considerare come una contraddizione. Le componenti della struttura fine non sono analoghe alle singole componenti del doppietto, ma ogni singola componente della struttura fine corrisponde all'insieme delle componenti (doppietto, tripletto) che costituisce una delle righe della serie nello schema di Rydberg. Il verificarsi in campi forti dell'effetto osservato da Paschen e Back deve quindi essere considerato come un forte supporto per la previsione teorica dell'effetto di un campo magnetico sui componenti della struttura fine delle linee dell'idrogeno.

Non sembra necessario ritenere che l'effetto "anomalo" dei piccoli campi sulle componenti del doppietto sia dovuto al venir meno delle leggi elettrodinamiche ordinarie per la descrizione

del moto dell'elettrone esterno, ma piuttosto sia collegato ad un effetto del campo magnetico su quell'intima interazione tra il moto degli elettroni interni ed esterni che è responsabile della formazione dei doppietti. Tale visione probabilmente non è molto diversa dalla "teoria dell'accoppiamento" con la quale Voigt riuscì a spiegare formalmente i dettagli dell'anomalo effetto Zeeman. Potremmo anche aspettarci che sia possibile costruire una teoria di questi effetti che presenti un'analogia formale con la teoria di Voigt simile a quella tra la teoria quantistica dell'effetto Zeeman normale e la teoria originariamente sviluppata da Lorentz. Purtroppo il tempo non mi permette di approfondire questo interessante problema, per cui devo rimandarvi al seguito del mio articolo nelle Transaction dell'Accademia di Copenaghen, che conterrà una discussione generale sull'origine delle serie spettrali e sugli effetti delle serie spettrali dei campi elettrici e magnetici.

IV. Conclusione

In questa conferenza non ho considerato di proposito la questione della struttura degli atomi e delle molecole, sebbene questa sia ovviamente più intimamente connessa al tipo di teoria spettrale che ho sviluppato. Siamo incoraggiati a utilizzare i risultati ottenuti dagli spettri, poiché anche la semplice teoria dello spettro dell'idrogeno fornisce un valore per l'asse maggiore dell'orbita dell'elettrone nello stato normale ($n = 1$) dello stesso ordine di grandezza di quello derivato dalla teoria cinetica dei gas. Nel mio primo articolo sull'argomento ho tentato di abbozzare una teoria della struttura degli atomi e delle molecole dei composti chimici. Questa teoria era basata su una semplice generalizzazione dei risultati per gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno. Sotto molti aspetti la teoria era supportata dall'esperienza, soprattutto nel modo generale in cui le proprietà degli elementi cambiano con l'aumentare del numero atomico, dimostrato più chiaramente dai risultati di Moseley. Vorrei tuttavia sfruttare questa occasione per affermare che, in vista del recente sviluppo della teoria quantistica, molte delle ipotesi particolari dovranno certamente essere modificate in dettaglio. Ciò è diventato chiaro da più parti per la mancanza di accordo tra la teoria e l'esperienza. Non sembra più possibile giustificare l'ipotesi che negli stati normali gli elettroni si muovano in orbite di particolare semplicità geometrica, come "anelli elettronici". Considerazioni relative alla stabilità degli atomi e delle molecole contro gli influssi esterni e riguardanti la possibilità della formazione di un atomo per addizione successiva dei singoli elettroni ci costringono ad affermare, in primo luogo, che le configurazioni degli elettroni non solo sono in equilibrio meccanico ma possiedono anche una certa stabilità nel senso richiesto dalla meccanica ordinaria, e in secondo luogo che le configurazioni impiegate devono essere di natura tale che siano possibili transizioni a queste da altri stati stazionari dell'atomo. Questi requisiti non sono generalmente soddisfatti da configurazioni così semplici come gli anelli elettronici e ci costringono a cercare possibilità di moti più complessi. Non sarà possibile qui approfondire queste questioni ancora aperte e devo accontentarmi di fare riferimento alla discussione nel mio prossimo articolo. In chiusura, però, vorrei sottolineare ancora una volta che in questa conferenza ho inteso soltanto evidenziare alcuni punti di vista generali che stanno alla base della teoria spettrale. In particolare era mia intenzione mostrare che, nonostante le fondamentali differenze tra questi punti di vista e le concezioni ordinarie dei fenomeni di radiazione, appare ancora possibile, sulla base della corrispondenza generale tra lo spettro e il moto nell'atomo impiegare queste idee in un certo senso come guida nell'indagine degli spettri.

Saggio III - LA STRUTTURA DELL'ATOMO E LE PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE DEGLI ELEMENTI²

I. PRELIMINARE

In un discorso che vi ho pronunciato circa un anno fa ho descritto le caratteristiche principali di una teoria della struttura atomica che cercherò di sviluppare questa sera. Nel frattempo questa teoria ha assunto una forma più definita, e in due recenti lettere a Nature ho fornito un quadro un po' più approfondito dello sviluppo³. I risultati che sto per presentarvi non hanno carattere definitivo; ma spero di essere in grado di mostrarvi come questa visione rende una correlazione delle varie proprietà degli elementi in modo tale da evitare le difficoltà che prima sembravano ostacolare una spiegazione semplice e coerente. Prima di procedere però devo chiedervi la pazienza se inizialmente tratterò argomenti a voi già noti, ma per introdurvi all'argomento sarà necessario prima fare una breve descrizione dei risultati più importanti che sono stati ottenuti negli ultimi anni in connessione con il lavoro sulla struttura atomica.

L'atomo nucleare

La concezione della struttura atomica che sarà alla base di tutte le considerazioni che seguono è quella del cosiddetto atomo nucleare, secondo il quale si suppone che un atomo sia costituito da un nucleo circondato da un numero di elettroni le cui distanze tra loro e dal nucleo sono molto grandi rispetto alle dimensioni delle particelle stesse. Il nucleo possiede quasi tutta la massa dell'atomo e ha una carica positiva di tale grandezza che il numero di elettroni in un atomo neutro è uguale al numero dell'elemento nel sistema periodico, il cosiddetto *numero atomico*. Questa idea di atomo, dovuta principalmente alle ricerche fondamentali di Rutherford sulle sostanze radioattive, presenta caratteristiche estremamente semplici, ma proprio questa semplicità sembra a prima vista presentare difficoltà nello spiegare le proprietà degli elementi. Quando trattiamo questa questione sulla base delle comuni teorie meccaniche ed elettrodinamiche è impossibile trovare un punto di partenza per una spiegazione delle spiccate proprietà esibite dai vari elementi, anzi nemmeno della loro permanenza. Da un lato le particelle dell'atomo apparentemente non potrebbero essere a riposo in uno stato di equilibrio stabile, e dall'altro bisognerebbe aspettarsi che ogni moto eventualmente presente dia luogo all'emissione di radiazione elettromagnetica che non cesserà finché tutta l'energia del sistema non sarà stata emessa e tutti gli elettroni non saranno caduti nel nucleo. Un metodo per uscire da queste difficoltà è stato ora trovato nell'applicazione di idee appartenenti alla teoria quantistica, le cui basi furono gettate da Planck nella sua celebre opera sulla legge della temperatura e della radiazione. Ciò rappresentò un

²Discorso pronunciato prima di una riunione congiunta dell'Autorità Fisica e Chimica Società a Copenaghen, 18 ottobre 1921.

³Nature, 24 marzo e 13 ottobre 1921.

radicale allontanamento dalle concezioni precedenti poiché fu il primo caso in cui l'ipotesi di una discontinuità fu impiegata nella formulazione delle leggi generali della natura.

I postulati della teoria quantistica

La teoria quantistica nella forma in cui è stata applicata ai problemi della struttura atomica si basa su due postulati che hanno un rapporto diretto con le difficoltà sopra menzionate. Secondo il primo postulato vi sono determinati stati in cui l'atomo può esistere senza emettere radiazioni, sebbene si supponga che le particelle abbiano un moto accelerato l'una rispetto all'altra. Si suppone inoltre che questi stati stazionari abbiano un tipo particolare di stabilità, per cui è impossibile né aggiungere né togliere energia all'atomo se non mediante un processo che comporta una transizione dell'atomo in un altro di questi stati. Per il secondo postulato ogni emissione di radiazione da parte dell'atomo risultante da tale transizione è sempre costituita da un treno di onde puramente armoniche. La frequenza di queste onde non dipende direttamente dal moto dell'atomo, ma è determinata da una *relazione di frequenza*, secondo la quale la frequenza moltiplicata per la costante universale introdotta da Planck è uguale all'energia totale emessa durante il processo. Per una transizione tra due stati stazionari per i quali i valori dell'energia dell'atomo prima e dopo l'emissione della radiazione sono rispettivamente E' ed E'' , abbiamo quindi

$$h\nu = E' - E'' \quad (1)$$

dove h è la costante di Planck e ν è la frequenza della radiazione emessa. Il tempo non mi permette di dare una panoramica sistematica della teoria quantistica, il cui recente sviluppo è andato di pari passo con le sue applicazioni alla struttura atomica. Procederò quindi immediatamente all'esame di quelle applicazioni della teoria che sono di diretta importanza in connessione con il nostro argomento.

Atomo di idrogeno

Inizieremo considerando l'atomo più semplice concepibile, vale a dire un atomo costituito da un nucleo e un elettrone. Se la carica del nucleo corrisponde a quella di un singolo elettrone e il sistema di conseguenza è neutro abbiamo un atomo di idrogeno. Gli sviluppi della teoria quantistica che ne hanno reso possibile l'applicazione alla struttura atomica sono iniziati con l'interpretazione del noto spettro semplice emesso dall'idrogeno. Questo spettro è costituito da una serie di righe, le cui frequenze sono date dalla semplicissima formula di Balmer

$$\nu = K \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) \quad (2)$$

dove n'' e n' sono numeri interi. Secondo la teoria quantistica supponiamo ora che l'atomo possieda una serie di stati stazionari caratterizzati da una serie di numeri interi, e si vede come le frequenze date dalla formula (2) possono essere derivate dalla relazione di frequenza se si assume che una riga dell'idrogeno è collegata con una radiazione emessa durante una transizione tra due di questi stati corrispondenti ai numeri n' e n'' , e se si suppone che l'energia nell' n -esimo stato, a parte una costante additiva arbitraria, sia data dalla formula

$$E_n = -\frac{Kh}{n^2} \quad (3)$$

Il segno negativo viene utilizzato perché l'energia dell'atomo viene misurata più semplicemente dal lavoro richiesto per allontanare l'elettrone a una distanza infinita dal nucleo, e assumeremo che il valore numerico dell'espressione a destra della formula (3) è proprio uguale a questo lavoro.

Per quanto riguarda la descrizione più approfondita degli stati stazionari troviamo che l'elettrone descriverà quasi un'ellisse con il nucleo nel fuoco. L'asse maggiore di questa ellisse è collegato con l'energia dell'atomo in modo semplice, e in corrispondenza dei valori energetici degli stati stazionari dati dalla formula (3) si hanno una serie di valori per l'asse maggiore dell'orbita dell'atomo elettrone dato dalla formula

$$2a_n = \frac{n^2 e^2}{hK} \quad (4)$$

dove e è il valore numerico della carica dell'elettrone e del nucleo.

Nel complesso possiamo dire che lo spettro dell'idrogeno ci mostra la formazione dell'atomo di idrogeno, poiché gli stati stazionari possono essere considerati come diversi stadi di un processo mediante il quale l'elettrone sotto l'emissione di radiazione è legato in orbite di dimensioni sempre più piccole corrispondenti a stati con valori decrescenti di n . Si vedrà che questa visione ha alcuni tratti caratteristici in comune con il processo di legame di un elettrone al nucleo se questo dovesse avvenire secondo l'elettrodinamica classica, ma che la nostra visione differisce da essa proprio in modo tale che è possibile spiegare le proprietà osservate dell'idrogeno. In particolare si vede che il risultato finale del processo di legame porta ad uno stato stazionario dell'atomo ben definito, cioè quello stato per cui $n = 1$. Questo stato che corrisponde all'energia minima dell'atomo sarà chiamato stato normale dell'atomo. Si può qui affermare che i valori dell'energia dell'atomo e dell'asse maggiore dell'orbita dell'elettrone che si trovano ponendo $n = 1$ nelle formule (3) e (4) sono dello stesso ordine di grandezza dei valori del legame degli elettroni e delle dimensioni degli atomi ottenuti da esperimenti sulle proprietà elettriche e meccaniche dei gas. Da un simile confronto non è però possibile ottenere una verifica più accurata delle formule (3) e (4), perché in tali esperimenti l'idrogeno non è presente sotto forma di semplici atomi ma come molecole.

La base formale della teoria quantistica consiste non solo nella relazione di frequenza, ma anche nelle condizioni che permettono la determinazione degli stati stazionari dei sistemi atomici. Queste ultime condizioni, come quella assunta per la frequenza, possono essere considerate come naturali generalizzazioni di dell'ipotesi riguardante l'interazione tra semplici sistemi elettrodinamici ed un campo circostante di radiazione elettromagnetica che costituisce la base della teoria di Planck sulla radiazione di temperatura. Non entrerò qui oltre nella natura di queste condizioni, ma menzionerò soltanto che per mezzo di esse gli stati stazionari sono caratterizzati da numeri interi, i cosiddetti numeri quantici. Per un moto puramente periodico come quello assunto nel caso dell'atomo di idrogeno è necessario un solo numero quantico per la determinazione degli stati stazionari. Questo numero determina l'energia dell'atomo e anche l'asse maggiore dell'orbita dell'elettrone, ma non la sua eccentricità. L'energia nei vari stati stazionari, se si trascura la piccola influenza del moto del nucleo, è data dalla seguente formula:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{n^2 h^2} \quad (5)$$

dove e ed m sono rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone, e dove per applicazioni successive la carica del nucleo è stata designata con Ne .

Per l'atomo di idrogeno $N = 1$, e un confronto con l'equazione (3) porta alla seguente espressione teorica per K nella formula (2), cioè

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3} \quad (6)$$

Ciò concorda con il valore empirico della costante per lo spettro dell'idrogeno entro il limite di accuratezza con cui si possono determinare le varie quantità.

Spettro dell'idrogeno e spettri dei raggi X

Se nella formula precedente poniamo $N = 2$ che corrisponde a un atomo costituito da un elettrone ruotante attorno a un nucleo con doppia carica, otteniamo valori delle energie negli stati stazionari quattro volte maggiori delle energie nei corrispondenti stati dell'atomo di idrogeno, e otteniamo la seguente formula per lo spettro che verrebbe emesso da un tale atomo:

$$\nu = 4K \left(\frac{1}{(n'')^2} - \frac{1}{(n')^2} \right) \quad (7)$$

Questa formula rappresenta alcune righe note da tempo e che erano state attribuite all'idrogeno per la grande somiglianza tra le formule (2) e (7) poiché non si era mai previsto che due sostanze diverse potessero presentare proprietà così somiglianti tra loro. Secondo la teoria possiamo però aspettarci che l'emissione dello spettro dato dalla (7) corrisponda al primo stadio della formazione dell'atomo di elio, cioè al legame di un primo elettrone da parte del nucleo doppiamente carico di questo atomo. Si è riscontrato che questa interpretazione concorda con informazioni più recenti. Ad esempio è stato possibile ottenere questo spettro dall'elio puro. Mi sono soffermato su questo punto per mostrare come questa intima connessione tra le proprietà di due elementi, che a prima vista potrebbe apparire del tutto sorprendente, sia da considerarsi come un'espressione immediata della caratteristica struttura semplice dell'atomo nucleare. Poco tempo dopo il chiarimento di questa questione, si ottenne una nuova prova di straordinario interesse di una simile somiglianza tra le proprietà degli elementi. Mi riferisco alle ricerche fondamentali di Moseley sugli spettri dei raggi X degli elementi. Moseley scoprì che questi spettri variavano in modo estremamente semplice da un elemento all'altro del sistema periodico. È noto che le righe degli spettri dei raggi X possono essere suddivise in gruppi corrispondenti alle diverse regioni caratteristiche di assorbimento dei raggi X scoperte da Barkla. Per quanto riguarda il gruppo K che contiene i raggi X più penetranti, Moseley trovò che la riga più forte per tutti gli elementi indagati potrebbe essere rappresentata da una formula che con una piccola semplificazione può essere scritta

$$\nu = N^2 K \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (8)$$

K è la stessa costante dello spettro dell'idrogeno e N il numero atomico. Il grande significato di questa scoperta sta nel fatto che sembrerebbe stabilire fermamente l'idea che questo numero atomico è uguale al numero di elettroni nell'atomo. Questa ipotesi era già stata utilizzata come base per il lavoro sulla struttura atomica e fu affermata per la prima volta da van den Broek. Se da un lato il significato di questo aspetto della scoperta di Moseley fu subito chiaro a tutti, dall'altro lato è stato più difficile comprendere la grandissima somiglianza tra lo spettro dell'idrogeno e gli spettri dei raggi X. Questa somiglianza è evidenziata non solo dalle righe del gruppo K, ma anche dai gruppi di raggi X meno penetranti. Così Moseley trovò per tutti gli elementi da lui indagati che le frequenze della riga più intensa nel gruppo L possono essere rappresentate da una formula che con una semplificazione simile a quella impiegata nella formula (8) può essere scritta

$$\nu = N^2 K \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (9)$$

Anche in questo caso otteniamo un'espressione per la frequenza che corrisponde ad una riga dello spettro che verrebbe emessa dal legame di un elettrone ad un nucleo, la cui carica è Ne .

La struttura fine delle righe dell'idrogeno

Questa somiglianza tra la struttura degli spettri dei raggi X e lo spettro dell'idrogeno è stata ulteriormente ampliata in modo molto interessante dall'importante teoria di Sommerfeld sulla struttura fine delle righe dell'idrogeno. Il calcolo sopra riportato dell'energia negli stati stazionari

del sistema dell'idrogeno, dove ogni stato è caratterizzato da un unico numero quantico, si basa sul presupposto che l'orbita dell'elettrone nell'atomo sia semplicemente periodica. Ciò, tuttavia, è vero solo approssimativamente. Si trova che se si considera la variazione della massa dell'elettrone dovuta alla sua velocità, l'orbita dell'elettrone non rimane più una semplice ellisse, ma il suo moto può essere descritto come un moto centrale ottenuto sovrapponendo un movimento lento ed uniforme di rotazione su un movimento periodico semplice in un'orbita quasi ellittica. Per un moto centrale di questo tipo gli stati stazionari sono caratterizzati da due numeri quantici. Nel caso in esame uno di questi può essere scelto in modo che, con un'approssimazione molto stretta, determini l'energia dell'atomo nello stesso modo in cui il numero quantico precedentemente utilizzato determinava l'energia nel caso di un'orbita ellittica semplice. Questo numero quantico che sarà sempre indicato con n sarà quindi chiamato "numero quantico principale". Oltre a questa condizione, che determina con estrema approssimazione l'asse maggiore nell'orbita rotante e quasi ellittica, una seconda condizione verrà imposta agli stati stazionari di un'orbita centrale, e cioè che il momento angolare dell'elettrone attorno al centro sia uguale a un multiplo intero della costante di Planck diviso per 2π . Il numero intero, che ricorre come fattore in questa espressione, può essere considerato come il secondo numero quantico e verrà indicato con k . Quest'ultima condizione fissa l'eccentricità dell'orbita rotante che nel caso di un'orbita periodica semplice era indeterminata. Va ricordato che la possibile importanza del momento angolare nella teoria quantistica fu sottolineata da Nicholson prima dell'applicazione di questa teoria allo spettro dell'idrogeno, e che una determinazione degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno simile a quella impiegata da Sommerfeld venne proposta quasi contemporaneamente da Wilson, anche se quest'ultimo non riuscì a dare un'applicazione fisica ai suoi risultati.

La descrizione più semplice della forma dell'orbita elettronica rotante quasi ellittica nell'atomo di idrogeno si ottiene considerando la corda passante per il fuoco e perpendicolare all'asse maggiore, il cosiddetto "parametro". La lunghezza $2p$ di questo parametro è data con un'approssimazione molto stretta da un'espressione esattamente della stessa forma dell'espressione per l'asse maggiore, tranne che k prende il posto di n . Usando la stessa notazione di prima abbiamo quindi

$$2a = n^2 \frac{h^2}{2\pi^2 N e^2 m} \quad 2p = k^2 \frac{h^2}{2\pi^2 N e^2 m} \quad (10)$$

Per ciascuno degli stati stazionari che erano stati precedentemente indicati con un dato valore di n , otteniamo quindi un insieme di stati stazionari corrispondenti a valori di k da 1 a n . Invece della semplice formula (5) Sommerfeld trovò un'espressione più complicata per l'energia negli stati stazionari che dipende sia da k che da n . Tenendo conto della variazione della massa dell'elettrone con la velocità e trascurando termini di ordine di grandezza superiore egli ottenne

$$E_{n,k} = -\frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{n^2 h^2} \left[1 + \frac{4\pi^2 N^2 e^4}{h^2 c^2} \left(-\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{nk} \right) \right] \quad (11)$$

dove c è la velocità della luce.

In corrispondenza di ciascuno dei valori di energia per gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno dati dalla semplice formula (5) si ottengono n valori che differiscono poco tra loro, poiché il secondo termine all'interno della parentesi è molto piccolo. Con l'aiuto della relazione generale di frequenza (1) otteniamo quindi un numero di componenti con frequenze quasi coincidenti al posto di ciascuna riga dell'idrogeno data dalla semplice formula (2). Sommerfeld ha ora mostrato che questo calcolo concorda effettivamente con le misure della struttura fine. Questo accordo vale non solo per la struttura fine delle righe dell'idrogeno, che è molto difficile da misurare a causa dell'estrema vicinanza dei componenti, ma è anche possibile tenere conto in dettaglio della struttura fine delle righe dell'elio data dalla formula (7) che è stata studiata molto attentamente da Paschen. Sommerfeld in relazione a questa teoria fece anche notare che la formula (11) potrebbe essere applicata agli spettri dei raggi X. Mostrò così che nei gruppi

K e L apparivano coppie di righe le cui differenze di frequenza potevano essere determinate dall'espressione (11) dell'energia negli stati stazionari che corrisponde al legame di un singolo elettrone con un nucleo di carica Ne .

Tavola periodica

Nonostante la grande somiglianza formale tra gli spettri dei raggi X e lo spettro dell'idrogeno indicata da questi risultati si deve presumere che esista una differenza di vasta portata tra i processi che danno origine alla comparsa di questi due tipi di spettri. Mentre si può presumere che l'emissione dello spettro dell'idrogeno, come l'emissione degli spettri ottici ordinari di altri elementi, sia collegata al legame di un elettrone con un atomo, le osservazioni sull'aspetto e l'assorbimento degli spettri di raggi X indicano chiaramente che questi spettri sono collegati ad un processo che può essere descritto come una riorganizzazione dell'assetto elettronico dopo una perturbazione all'interno dell'atomo per effetto di agenti esterni. Dovremmo quindi aspettarci che l'aspetto degli spettri dei raggi X dipenda non solo dall'interazione diretta tra un singolo elettrone e il nucleo, ma anche dal modo in cui gli elettroni sono disposti nell'atomo completamente formato.

Il modo peculiare in cui le proprietà degli elementi variano con il numero atomico, come espresso nel sistema periodico, fornisce una guida di grande valore nella considerazione di quest'ultimo problema. Una semplice panoramica di questo sistema è riportata in fig. 1. Il numero che precede ogni elemento indica il numero atomico, e gli elementi all'interno delle varie colonne verticali formano i diversi "periodi" del sistema. Le linee, che collegano coppie di elementi in colonne successive, indicano proprietà omologhe di tali elementi. Rispetto alle consuete rappresentazioni del sistema periodico, questo metodo, proposto più di vent'anni fa da Julius Thomsen, di indicare le variazioni periodiche nelle proprietà degli elementi si presta più al confronto con le teorie della struttura atomica. Il significato delle cornici attorno a certe sequenze di elementi all'interno dei periodi successivi della tavola verrà spiegato più avanti. Si riferiscono ad alcuni tratti caratteristici della teoria della struttura atomica.

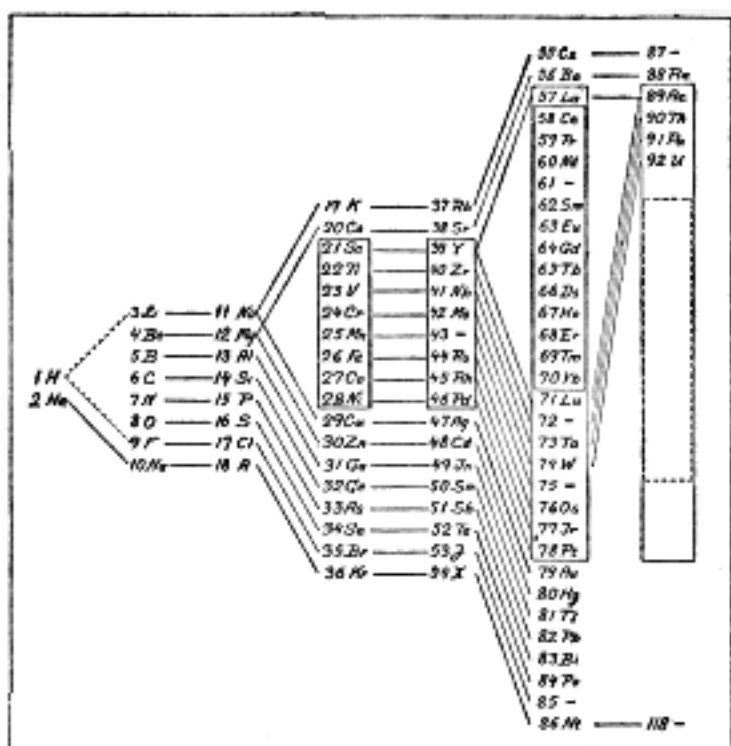


Fig. 1.

In una spiegazione del sistema periodico è naturale assumere una divisione degli elettroni nell'atomo in gruppi distinti in modo tale che il raggruppamento degli elementi nel sistema sia attribuito alla formazione graduale dei gruppi di elettroni negli atomi all'aumentare del numero atomico. Un tale raggruppamento di elettroni nell'atomo ha costituito una parte importante di tutte le visioni più dettagliate della struttura atomica sin dal famoso tentativo di J. J. Thomson di spiegare il sistema periodico sulla base di un'indagine sulla stabilità di varie configurazioni elettroniche. Sebbene l'ipotesi di Thomson riguardo alla distribuzione dell'elettricità positiva nell'atomo non sia coerente con le prove sperimentali più recenti, tuttavia il suo lavoro ha esercitato una grande influenza sul successivo sviluppo della teoria atomica a causa delle molte idee originali che conteneva.

Con l'aiuto delle informazioni relative al legame degli elettroni da parte del nucleo ottenute dalla teoria dello spettro dell'idrogeno, nello stesso articolo in cui questa teoria era esposta, ho tentato di delineare a grandi linee un quadro della struttura dell'atomo del nucleo. In questo si presupponeva che ciascun elettrone nel suo stato normale si muovesse in modo analogo al movimento nelle ultime fasi del legame di un singolo elettrone con un nucleo. Come nella teoria di Thomson, si assumeva che gli elettroni si muovessero lungo orbite circolari e che gli elettroni in ciascun gruppo separato durante questo movimento occupassero posizioni con riferimento reciproco corrispondenti ai vertici dei poligoni regolari piani. Una tale disposizione è spesso descritta come una distribuzione degli elettroni in "anelli". Mediante queste ipotesi è stato possibile rendere conto degli ordini di grandezza delle dimensioni degli atomi nonché della fermezza con cui gli elettroni erano legati all'atomo, una misura della quale può essere ottenuta mediante esperimenti sull'eccitazione dei vari tipi di spettri. Non è stato tuttavia possibile arrivare in questo modo ad una spiegazione dettagliata delle proprietà caratteristiche degli elementi, anche dopo che dai risultati di Moseley e dal lavoro di Sommerfeld ed altri era risultato evidente che questo semplice quadro avrebbe dovuto essere esteso includere orbite nell'atomo completamente formato caratterizzate da numeri quantici più elevati corrispondenti alle fasi precedenti della formazione dell'atomo di idrogeno. Questo punto è stato particolarmente sottolineato da Vegard.

La difficoltà di giungere ad un quadro soddisfacente dell'atomo è intimamente connessa con la difficoltà di tenere conto della pronunciata "stabilità" richiesta dalle proprietà degli elementi. Come ho sottolineato parlando della formazione dell'atomo di idrogeno, i postulati della teoria quantistica mirano direttamente a questo punto, ma i risultati così ottenuti per un atomo contenente un solo elettrone non consentono una delucidazione diretta di problemi della distribuzione in gruppi degli elettroni in un atomo contenente più elettroni. Se immaginiamo che gli elettroni nei gruppi dell'atomo siano orientati l'uno rispetto all'altro in ogni istante, come i vertici dei poligoni regolari, e ruotino in circoli o in ellissi, i postulati non danno informazioni sufficienti per determinare la differenza nella stabilità delle configurazioni elettroniche con diverso numero di elettroni nei gruppi.

Il peculiare carattere di stabilità della struttura atomica, richiesto dalle proprietà degli elementi, viene messo in luce in modo interessante da Kossel in due importanti articoli. Nel primo articolo mostra che una spiegazione più dettagliata dell'origine degli spettri ad alta frequenza può essere ottenuta sulla base della struttura di gruppo dell'atomo. Egli presuppone che una riga nello spettro dei raggi X sia dovuta a un processo che può essere descritto come segue: un elettrone viene rimosso dall'atomo da qualche azione esterna dopo la quale prende il suo posto un elettrone in uno degli altri gruppi; questo scambio di posto può avvenire in tanti modi quanti sono i gruppi di elettroni legati più debolmente. Questa visione dell'origine dei raggi X caratteristici forniva una semplice spiegazione dei peculiari fenomeni di assorbimento osservati. Ha inoltre portato alla previsione di alcune semplici relazioni tra le frequenze delle righe dei raggi X provenienti da uno stesso elemento e si è rivelata una base adeguata per la classificazione dello spettro completo. Tuttavia non è stato possibile sviluppare una teoria che

conciliasse in modo soddisfacente il lavoro di Sommerfeld sulla struttura fine delle righe dei raggi X con lo schema generale di Kossel. Come vedremo in seguito l'adozione di un nuovo punto di vista quando si considera la stabilità dell'atomo rende possibile mettere in relazione tra loro in modo naturale i diversi risultati.

Nel suo secondo articolo Kossel indaga le possibilità di spiegazione del sistema periodico sulla base della teoria atomica. Senza entrare ulteriormente nel problema delle cause della divisione degli elettroni in gruppi, né delle ragioni della diversa stabilità delle varie configurazioni elettroniche, egli sottolinea, in connessione con idee che avevano già avuto parte nella teoria di Thomson, come il sistema periodico fornisce la prova della comparsa periodica di configurazioni di elettroni particolarmente stabili. Queste configurazioni appaiono negli atomi neutri degli elementi che occupano la posizione finale in ciascun periodo in fig. 1, e si assume la stabilità in questione per spiegare non solo le proprietà chimiche inattive di questi elementi ma anche le proprietà attive caratteristiche degli elementi immediatamente precedenti o successivi. Se consideriamo ad esempio un gas inattivo come l'argon, il cui numero atomico è 18, dobbiamo supporre che i 18 elettroni dell'atomo siano disposti in una configurazione estremamente regolare e dotata di una stabilità molto marcata. Il pronunciato carattere elettronegativo dell'elemento precedente, il cloro, può quindi essere spiegato supponendo che l'atomo neutro che contiene solo 17 elettroni possieda la tendenza a catturare un elettrone aggiuntivo. Ciò dà origine ad uno ione negativo di cloro con una configurazione di 18 elettroni simile a quella che si verifica nell'atomo neutro di argon. D'altra parte il marcato carattere elettropositivo del potassio si può spiegare supponendo che uno dei 19 elettroni dell'atomo neutro sia come superfluo, e che quindi questo elettrone si perda facilmente; il resto dell'atomo formando uno ione positivo di potassio avente una costituzione simile a quella dell'atomo di argon. In modo corrispondente è possibile spiegare il carattere elettronegativo ed elettropositivo di elementi come lo zolfo e il calcio, i cui numeri atomici sono 16 e 20. A differenza del cloro e del potassio questi elementi sono bivalenti e si forma la configurazione stabile di 18 elettroni dall'aggiunta di due elettroni all'atomo di zolfo e dalla perdita di due elettroni dall'atomo di calcio. Sviluppando queste idee Kossel è riuscito non solo a dare interessanti spiegazioni di un gran numero di fatti chimici, ma è stato anche portato ad alcune conclusioni generali sul raggruppamento degli elettroni in elementi appartenenti ai primi periodi del sistema periodico, che in certi aspetti sono conformi ai risultati che verranno discussi nei paragrafi successivi. Il lavoro di Kossel fu poi proseguito in modo interessante da Ladenburg con particolare riferimento al raggruppamento degli elettroni negli atomi di elementi appartenenti ai periodi successivi della tavola periodica. Si vedrà che le conclusioni di Ladenburg mostrano anche punti di somiglianza con i risultati di cui parleremo più avanti.

Recenti modelli atomici

Finora non è stato possibile ottenere una spiegazione soddisfacente, basata sull'applicazione coerente della teoria quantistica all'atomo nucleare della pronunciata stabilità di certe disposizioni di elettroni. Tuttavia da tempo era evidente che la soluzione doveva essere ricercata esaminando le possibilità di una distribuzione spaziale degli elettroni nell'atomo, invece di limitare l'indagine a configurazioni in cui tutti gli elettroni appartenenti ad un determinato gruppo si muovono nello stesso piano come avevo assunto per semplicità nei miei primi articoli sulla struttura dell'atomo. La necessità di assumere una distribuzione spaziale delle configurazioni degli elettroni è stata richiamata l'attenzione da vari autori. Born e Landé, in relazione alle loro indagini sulla struttura e sulle proprietà dei cristalli, hanno sottolineato che l'assunzione di configurazioni spaziali appare necessaria per una spiegazione di queste proprietà. Landé ha approfondito ulteriormente questa questione e, come verrà menzionato in seguito, ha proposto una serie di diversi "modelli atomici spaziali" in cui gli elettroni in ciascun gruppo separato dell'atomo in ogni momento formano configurazioni che possiedono una simmetria poliedrica regolare. Questi modelli costituiscono

sotto certi aspetti un netto progresso, anche se non hanno portato a risultati decisivi sulle questioni della stabilità della struttura atomica.

L'importanza delle configurazioni elettroniche spaziali è, inoltre, stato sottolineato da Lewis e Langmuir in relazione ai loro modelli atomici. Così Lewis, che per molti aspetti e indipendentemente è giunto alle stesse conclusioni di Kossel, suggerendo che il numero 8 che caratterizza i primi gruppi del sistema periodico potrebbe indicare una struttura dei gruppi atomici esterni in cui gli elettroni all'interno di ciascun gruppo formano una configurazione come gli angoli di un cubo. Egli ha sottolineato come una configurazione di questo tipo conduca a modelli istruttivi della struttura molecolare delle combinazioni chimiche. È da notare, tuttavia, che un tale modello "statico" di configurazione elettronica non sarà possibile se si assume che le forze all'interno dell'atomo siano dovute esclusivamente alle cariche elettriche delle particelle. Langmuir, che ha tentato di sviluppare ulteriormente le concezioni di Lewis e di spiegare non solo la presenza delle prime ottave, ma anche i periodi più lunghi del sistema periodico, suppone quindi che la struttura degli atomi sia governata da forze la cui natura ci è sconosciuta.

Egli concepisce l'atomo come dotato di una "struttura cellulare", in modo che a ciascun elettrone venga assegnato in anticipo un posto in una cellula e queste cellule siano disposte in gusci in modo tale che i vari gusci dal nucleo dell'atomo verso l'esterno contengano esattamente lo stesso numero di posti dei periodi del sistema periodico procedendo nella direzione del numero atomico crescente. Il lavoro di Langmuir ha attirato molta attenzione tra i chimici, poiché ha in una certa misura gettato luce sulle concezioni di cui si occupa la scienza chimica empirica. Secondo la sua teoria la spiegazione delle proprietà dei vari elementi si basa su una serie di postulati sulla struttura degli atomi formulati a tale scopo. Una tale teoria descrittiva è nettamente differenziata da quella in cui si tenta di spiegare le proprietà specifiche degli elementi con l'aiuto di leggi generali applicabili all'interazione tra le particelle in ciascun atomo.

Il compito principale di questa conferenza consisterà nel tentativo di mostrare che un progresso in questa direzione non appare affatto disperato, ma al contrario che con l'aiuto di un'applicazione coerente dei postulati della teoria quantistica sembra effettivamente possibile ottenere una visione della struttura e della stabilità dell'atomo.

II. SERIE SPETTRALI E CATTURA DEGLI ELETTRONI DA PARTE DEGLI ATOMI

Attacchiamo il problema della costituzione atomica ponendo la domanda: "Come può formarsi un atomo per la successiva cattura e legame degli elettroni uno ad uno nel campo di forza che circonda il nucleo?"

Prima di tentare di rispondere a questa domanda sarà necessario considerare più in dettaglio ciò che la teoria quantistica ci insegna sul carattere generale del processo di legame. Abbiamo già visto come lo spettro dell'idrogeno ci dia informazioni precise sullo svolgimento di questo processo di legame dell'elettrone al nucleo. Considerando la formazione degli atomi di altri elementi abbiamo anche nei loro spettri sorgenti per la delucidazione dei processi di formazione, ma l'informazione diretta ottenuta in questo modo non è così completa come nel caso dell'atomo di idrogeno.

Per un elemento di numero atomico N il processo di formazione può essere considerato come avvenuto negli stadi N , corrispondenti al successivo legame di N elettroni nel campo del nucleo. Si deve presumere che a ciascuno di questi processi leganti corrisponda uno spettro; ma solo per i primi due elementi, idrogeno ed elio, possediamo una conoscenza dettagliata di questi spettri. Per gli altri elementi di numero atomico superiore, dove più spettri saranno collegati con la formazione dell'atomo, conosciamo attualmente solo due tipi, chiamati rispettivamente spettri "arco" e "scintilla", a seconda delle condizioni sperimentali di eccitazione. Sebbene questi spettri

presentino una struttura molto più complicata dello spettro dell'idrogeno, dato dalla formula (2) e dello spettro dell'elio, dato dalla formula (7), tuttavia in molti casi è stato possibile trovare leggi semplici per le frequenze che presentano una stretta analogia con le leggi espresse da queste formule.

Spettri d'arco e di scintilla

Se per semplicità trascuriamo la struttura complessa mostrata dalle righe della maggior parte degli spettri (presenza di doppietti, tripletti ecc.), la frequenza delle righe di molti spettri d'arco può essere rappresentata con buona approssimazione dalla formula di Rydberg

$$\nu = \frac{K}{(n'' + \alpha_{k''})} - \frac{K}{(n' + \alpha_{k'})} \quad (12)$$

dove n' e n'' sono numeri interi, K è la stessa costante dello spettro dell'idrogeno, mentre $\alpha_{k''}$ e $\alpha_{k'}$ sono due costanti appartenenti ad un insieme caratteristico dell'elemento. Uno spettro con una struttura di questo tipo viene chiamato, come lo spettro dell'idrogeno, serie spettrale, poiché le righe possono essere disposte in serie in cui le frequenze convergono a determinati valori limite. Queste serie sono ad esempio rappresentate dalla formula (12) se, utilizzando due costanti definite per $\alpha_{k''}$ e $\alpha_{k'}$, n'' rimane invariato, mentre n' assume una serie di valori integrali successivi, via via crescenti.

La formula (12) si applica solo approssimativamente, ma si trova sempre che le frequenze delle righe spettrali possono essere scritte, come nelle formule (2) e (12), come differenza di due funzioni di numeri interi. Pertanto quest'ultima formula si applica con precisione, se le quantità α_k non sono considerate come costanti, ma come rappresentanti di un insieme di serie di numeri $\alpha_k(n)$ caratteristici dell'elemento, i cui valori per n crescente all'interno di ciascuna serie si avvicinano rapidamente a un valore costante limite. Il fatto che le frequenze degli spettri appaiono sempre come differenza di due termini, i cosiddetti "termini spettrali", dalle combinazioni dei quali si forma lo spettro completo, è stato sottolineato da Ritz, il quale con l'introduzione del principio di combinazione ha fatto grandi progressi nello studio degli spettri. La teoria quantistica offre un'interpretazione immediata di questo principio, poiché, in base alla relazione di frequenza siamo portati a considerare le righe come dovute a transizioni tra stati stazionari dell'atomo, così come nello spettro dell'idrogeno, solo negli spettri degli altri elementi che non abbiamo a che fare con una singola serie di stati stazionari, ma con un insieme di tali serie. Dalla formula (12) otteniamo quindi per uno spettro d'arco - tralasciando temporaneamente la struttura delle singole righe - informazioni su un insieme di stati stazionari, per i quali l'energia dell'atomo nell' n -esimo stato della k -esima serie è data da

$$E_k(n) = -\frac{Kh}{(n + \alpha_k)^2} \quad (13)$$

molto simile alla semplice formula (3) per l'energia negli stati stazionari dell'atomo di idrogeno.

Per quanto riguarda gli spettri di scintilla, la cui struttura è stata chiarita soprattutto dalle ricerche di Fowler, per molti elementi è stato possibile esprimere approssimativamente le frequenze mediante una formula esattamente dello stesso tipo della (12), solo con la differenza che K , proprio come nello spettro dell'elio dato dalla formula (7), è sostituito da una costante quattro volte più grande. Per gli spettri di scintilla, quindi, i valori energetici nei corrispondenti stati stazionari dell'atomo saranno dati da un'espressione dello stesso tipo della (13), con la sola differenza che K è sostituito da $4K$.

Questa notevole somiglianza tra la struttura di questi tipi di spettri e gli spettri semplici dati dalla (2) e (7) si spiega semplicemente supponendo che gli spettri d'arco siano collegati

con l'ultimo stadio della formazione dell'atomo neutro consistente nella cattura e il legame dell'ultimo elettrone. D'altra parte gli spettri di scintilla sono collegati con l'ultima fase della formazione dell'atomo, cioè il legame del $(N - 1)$ -esimo elettrone. In questi casi il campo di forza in cui si muove l'elettrone sarà più o meno lo stesso che circonda rispettivamente il nucleo di un atomo di idrogeno o di elio, almeno nelle prime fasi del processo di legame, dove durante la maggior parte della sua rivoluzione esso si muove ad una distanza dal nucleo che è grande in proporzione alle dimensioni delle orbite degli elettroni precedentemente legati. Per analogia con la formula (3) che fornisce gli stati stazionari dell'atomo di idrogeno, assumeremo quindi che il valore numerico dell'espressione a destra della (13) sarà uguale al lavoro necessario per rimuovere l'ultimo elettrone catturato dall'atomo, il cui legame dà origine allo spettro dell'arco dell'elemento.

Diagramma della serie

Mentre l'origine degli spettri d'arco e di scintilla è stata quindi immediatamente interpretata sulla base della semplice teoria originaria dello spettro dell'idrogeno, è stata la teoria di Sommerfeld sulla struttura fine delle righe dell'idrogeno che per prima ci ha dato una visione chiara delle caratteristiche differenze tra lo spettro dell'idrogeno e lo spettro di scintilla dell'elio da un lato, e gli spettri d'arco e di scintilla di altri elementi dall'altro. Quando consideriamo il legame non del primo ma dei successivi elettroni nell'atomo, l'orbita dell'elettrone in considerazione - almeno negli ultimi stadi del processo di legame in cui l'ultimo elettrone legato entra in intima interazione con quelli precedentemente legati - non sarà più, in prima approssimazione, un'ellisse chiusa, ma al contrario, in prima approssimazione, un'orbita centrale dello stesso tipo di quella dell'atomo di idrogeno, se si tiene conto della variazione con la velocità della massa dell'elettrone. Questo moto, come abbiamo visto, può risolversi in un moto periodico piano al quale si sovrappone una rotazione uniforme nel piano dell'orbita; soltanto la rotazione sovrapposta sarà in questo caso comparativamente molto più rapida e la deviazione dell'orbita periodica dall'ellisse molto maggiore che nel caso dell'atomo di idrogeno. Per un'orbita di questo tipo gli stati stazionari, proprio come nella teoria della struttura fine, saranno determinati da due numeri quantici che indicheremo con n e k , collegati in maniera molto semplice con le proprietà cinematiche dell'orbita. Per brevità mi limiterò a ricordare che mentre il numero quantico k è collegato al valore del momento angolare costante dell'elettrone attorno al centro nel modo semplice precedentemente indicato, la determinazione del numero quantico principale n richiede uno studio di tutto il percorso dell'orbita e per un'orbita centrale arbitraria non sarà correlata in modo semplice alle dimensioni dell'orbita periodica rotante se questa si discosta essenzialmente da un'ellisse kepleriana.

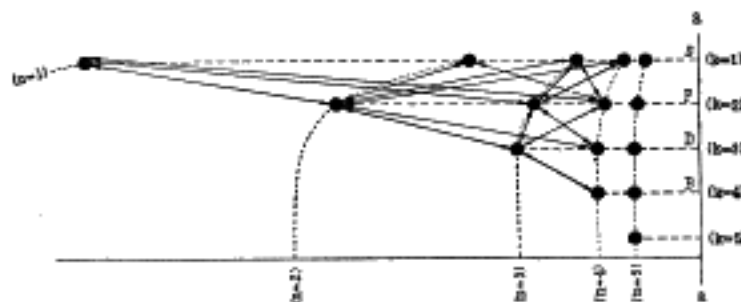


Fig. 2

Questi risultati sono rappresentati in fig. 2 che è una riproduzione di un'illustrazione che ho usato in una precedente occasione (vedi Saggio II, p. 30), e che fornisce una panoramica

dell'origine dello spettro del sodio. I punti neri rappresentano gli stati stazionari corrispondenti alle varie serie di termini spettrali, indicati a destra dalle lettere S, P, D e B. Queste lettere corrispondono alle consuete notazioni impiegate nella letteratura spettroscopica e indicano la natura delle serie (serie acuta, serie principale, serie diffusa, ecc.) ottenute mediante combinazioni dei corrispondenti termini spettrali. Le distanze dei punti separati dalla linea verticale a destra della figura sono proporzionali al valore numerico dell'energia dell'atomo dato dall'equazione (13). Le frecce nere oblique indicano infine le transizioni tra gli stati stazionari che danno origine alla comparsa delle righe nello spettro del sodio comunemente osservato. I valori di n e k associati ai vari stati indicano i numeri quantici che, secondo la teoria di Sommerfeld, da una considerazione preliminare potrebbero essere considerati caratterizzanti l'orbita dell'elettrone esterno. Per comodità gli stati considerati corrispondenti allo stesso valore di n sono collegati mediante linee tratteggiate, e queste sono disegnate in modo che i loro asintoti verticali corrispondano ai termini dello spettro dell'idrogeno che appartengono allo stesso valore di n , il numero quantico principale. L'andamento delle curve illustra, come ci si può aspettare, che la deviazione dai termini dell'idrogeno diminuisca al crescere dei valori di k , corrispondenti a stati in cui la distanza minima tra l'elettrone nella sua rivoluzione e il nucleo aumenta costantemente. Va notato che, anche se la teoria rappresenta le principali caratteristiche della struttura delle serie spettrali, non è stato ancora possibile dare un resoconto dettagliato dello spettro di alcun elemento mediante un'indagine più approfondita delle orbite elettroniche che possono verificarsi in un campo di forza semplice dotato di simmetria centrale. Come ho già detto, le righe della maggior parte degli spettri mostrano una struttura complessa. Nello spettro del sodio, ad esempio, le linee della serie principale sono doppietti che indicano che a ciascun termine P non corrisponde uno stato stazionario, ma due di tali stati con valori leggermente diversi dell'energia. Questa differenza è così piccola che non sarebbe riconoscibile in un diagramma della stessa scala della fig. 2. Nello spettro del sodio, ad esempio, le righe della serie principale sono doppietti che indicano che a ciascun termine P non uno stato stazionario, ma due di tali stati corrispondono a valori leggermente diversi dell'energia. Questa differenza è così piccola che non sarebbe riconoscibile in un diagramma della stessa scala della fig. 2.

La comparsa di questi doppietti è senza dubbio dovuta alle piccole deviazioni dalla simmetria centrale del campo di forza originato dal sistema interno in conseguenza delle quali il tipo generale di movimento dell'elettrone esterno avrà un carattere più complicato di quello di un semplice moto centrale. Di conseguenza, gli stati stazionari devono essere caratterizzati da più di due numeri quantici, allo stesso modo che il verificarsi di deviazioni dell'orbita dell'elettrone nell'atomo di idrogeno da un'orbita periodica semplice richiede che gli stati stazionari di questo atomo siano caratterizzato da più di un numero quantico. Ora le regole della teoria quantistica portano all'introduzione di un terzo numero quantico a condizione che il momento angolare risultante dell'atomo, moltiplicato per 2π , sia uguale a un multiplo intero della costante di Planck. Ciò determina l'orientamento dell'orbita dell'elettrone esterno rispetto all'asse del sistema interno.

In questo modo Sommerfeld, Landé e altri hanno mostrato che è possibile non solo rendere conto in modo formale della complessa struttura delle righe delle serie spettrali, ma anche ottenere una promettente interpretazione del complicato effetto dei campi magnetici esterni sulle questa struttura. Non entreremo qui in questi problemi ma ci limiteremo al problema della fissazione dei due numeri quantici n e k , che in prima approssimazione descrivono l'orbita dell'elettrone esterno negli stati stazionari, e la cui determinazione è questione di primaria importanza nella seguente discussione sulla formazione dell'atomo. Nella determinazione di questi numeri incontriamo subito difficoltà di natura profonda, che, come vedremo, sono intimamente connesse con la questione della notevole stabilità della struttura atomica. Mi limiterò qui a osservare che i valori del numero quantico n , riportati nella figura, non possono certamente essere mantenuti, né per la serie S né per quella P. D'altra parte, per quanto riguarda i valori

impiegati per il numero quantico k , si può affermare con certezza che l'interpretazione delle proprietà delle orbite, da esso indicate, è corretta. Un punto di partenza per l'indagine di questa questione è stato ottenuto da considerazioni di tipo del tutto diverso da quelle precedentemente esposte, le quali hanno permesso di stabilire una stretta connessione tra il moto dell'atomo e la comparsa di righe spettrali.

Principio di corrispondenza

Per quanto riguarda i principi della teoria quantistica, il punto che è stato sottolineato finora è il radicale allontanamento di questi principi dalle nostre consuete concezioni dei fenomeni meccanici ed elettrodinamici. Come ho tentato di mostrare negli ultimi anni, sembra possibile, tuttavia, adottare un punto di vista che suggerisca che la teoria quantistica possa, tuttavia, essere considerata come una generalizzazione razionale delle nostre concezioni ordinarie. Come si vede dai postulati della teoria quantistica, e in particolare dalla relazione di frequenza, è escluso un collegamento diretto tra gli spettri e il moto del tipo richiesto dalla dinamica classica, ma allo stesso tempo la forma di questi postulati ci porta ad un'altra relazione di natura notevole. Consideriamo un sistema elettrodinamico e indaghiamo la natura della radiazione che risulterebbe dal moto del sistema sulla base delle concezioni ordinarie. Immaginiamo che il moto sia scomposto in oscillazioni puramente armoniche e supponiamo che la radiazione consista nell'emissione simultanea di serie di onde elettromagnetiche che possiedono la stessa frequenza di queste componenti armoniche e intensità che dipendono dalle ampiezze delle componenti.

Uno studio delle basi formali della teoria quantistica ci mostra ora che è possibile far risalire la questione dell'origine dei processi di radiazione che accompagnano le diverse transizioni allo studio delle diverse componenti armoniche che compaiono nel moto dell'atomo. La possibilità che si verifichi una determinata transizione può essere considerata dovuta alla presenza di una componente "corrispondente" definitivamente assegnabile nel moto. Questo principio di corrispondenza mette allo stesso tempo in luce una questione più volte menzionata in precedenza, e cioè la relazione tra quanti numeri quantici devono essere utilizzati per descrivere gli stati stazionari di un atomo, e i tipi a cui appartengono le orbite degli elettroni dell'atomo. La classificazione di queste tipologie può basarsi molto semplicemente su una scomposizione del moto nelle sue componenti armoniche. Il tempo non mi permette di considerare ulteriormente questa questione, e mi limiterò ad esporre alcune semplici conclusioni, che il principio di corrispondenza ci permette di tracciare il verificarsi di transizioni tra diverse coppie di stati stazionari. Queste conclusioni sono di importanza decisiva per l'argomentazione successiva.

L'esempio più semplice di tale conclusione si ottiene considerando un sistema atomico, contenente una particella che descrive un'orbita puramente periodica, e dove gli stati stazionari sono caratterizzati da un unico numero quantico n . In questo caso il moto può essere scomposto secondo il teorema di Fourier in una semplice serie di oscillazioni armoniche la cui frequenza può essere scritta dove τ è un numero intero e ω è la frequenza di rivoluzione nell'orbita. Si può ora dimostrare che una transizione tra due stati stazionari, per i quali i valori del numero quantico sono rispettivamente uguali a n' e n'' , corrisponderà ad una componente armonica, per la quale $\tau = n' - n''$. Ciò significa la notevole differenza che esiste tra le possibilità di transizione tra gli stati stazionari di un atomo di idrogeno da un lato e di un sistema semplice costituito da una particella elettrica capace di eseguire semplici oscillazioni armoniche attorno ad una posizione di equilibrio dall'altro. Per quest'ultimo sistema, che viene spesso chiamato oscillatore di Planck, l'energia negli stati stazionari è determinata dalla formula familiare $E = nh\omega$, e con l'aiuto della relazione di frequenza otteniamo quindi per la radiazione che verrà emessa durante una transizione tra due stati stazionari $\nu = (n' - n'')\omega$. Ora, un presupposto importante, essenziale solo nella teoria di Planck sulla radiazione termica, ma che appare anche necessario per tenere conto dell'assorbimento molecolare della radiazione nella regione infrarossa, afferma

che un oscillatore armonico emetterà e assorbirà solo radiazione, per cui la frequenza ν è uguale alla frequenza di oscillazione ω dell'oscillatore. Siamo quindi costretti a supporre che nel caso dell'oscillatore le transizioni possano avvenire solo tra stati stazionari caratterizzati da numeri quantici differenti di una sola unità, mentre nello spettro dell'idrogeno rappresentato dalla formula (2) tutte le possibili transizioni potrebbero avvenire tra gli stati stazionari dati dalla formula (5). Dal punto di vista del principio di corrispondenza si vede però che questa apparente difficoltà si spiega con la presenza nel moto dell'atomo di idrogeno, in contrapposizione al moto dell'oscillatore, di componenti armoniche corrispondenti a valori di τ , che sono diversi da 1; o usando una terminologia ben nota all'acustica, compaiono delle sovra toni nel moto dell'atomo di idrogeno.

Un altro semplice esempio di applicazione del principio di corrispondenza è offerto da un moto centrale, alla cui indagine si può ridurre la spiegazione delle serie spettrali in prima approssimazione. Riferendoci ancora una volta alla figura dello spettro del sodio, vediamo che le frecce nere, che corrispondono alle righe spettrali che compaiono nelle consuete condizioni di eccitazione, collegano solo coppie di punti in file consecutive. Ora si trova che questa notevole limitazione del verificarsi di combinazioni tra termini spettrali può essere spiegata in modo del tutto naturale con un'indagine delle componenti armoniche in cui può essere risolto un moto centrale. Si può facilmente dimostrare che tale moto può essere scomposto in due serie di componenti armoniche, le cui frequenze possono essere espresse rispettivamente con $\tau\omega + \sigma$ e $\tau\omega - \sigma$, dove τ è un numero intero, ω la frequenza di rivoluzione nell'orbita periodica rotante e σ la frequenza della rotazione sovrapposta. Queste componenti corrispondono a transizioni in cui il numero principale n diminuisce di τ unità, mentre il numero quantico k diminuisce o aumenta rispettivamente di una unità, corrispondendo esattamente alle transizioni indicate dalle frecce nere in figura. Questo può essere considerato un risultato molto importante, perché possiamo dire che la teoria quantistica, che per la prima volta ha offerto un'interpretazione semplice del principio fondamentale della combinazione delle righe spettrali, ha allo stesso tempo rimosso il mistero che ha finora aderito all'applicazione di questo principio a causa dell'apparente capricciosità della comparsa delle righe di combinazione previste. In particolare si può attirare l'attenzione sulla semplice interpretazione che la teoria quantistica offre della comparsa osservata da Stark e dai suoi collaboratori di certe nuove serie di righe, che non appaiono in circostanze ordinarie, ma che vengono eccitate quando gli atomi emittenti sono soggetti a intensi campi elettrici esterni. In effetti, per il principio di corrispondenza ciò si spiega immediatamente esaminando le perturbazioni nel moto dell'elettrone esterno che fanno apparire in questo moto – oltre alle componenti armoniche già presenti in un'orbita centrale semplice – una serie di vibrazioni armoniche costitutive di nuovo tipo e di ampiezze proporzionali all'intensità delle forze esterne.

Può essere interessante notare che uno studio sulla limitazione delle possibili di transizioni tra stati stazionari, basato su una semplice considerazione della conservazione del momento angolare durante il processo di radiazione, non, contrariamente a quanto precedentemente supposto (cfr. Saggio II, p. 62), è sufficiente a far luce sulla struttura straordinariamente semplice degli spettri in serie illustrata dalla figura. Come accennato in precedenza dobbiamo assumere che la "complessità" dei termini spettrali, corrispondenti a dati valori di n e k , che vediamo nella struttura fine delle righe spettrali, possa essere ascritta a stati, corrispondenti a diversi valori di questo momento angolare, in cui il piano dell'orbita elettronica è orientato in modo diverso, rispetto alla configurazione degli elettroni precedentemente legati nell'atomo. Considerazioni sulla conservazione del momento angolare possono quindi, in connessione con le serie spettrali, contribuire solo a comprendere la limitazione delle possibilità di combinazioni osservate nelle leggi particolari applicando al numero dei componenti nella complessa struttura delle righe. Per quanto riguarda l'ultima questione, tali considerazioni offrono un sostegno diretto alle conseguenze del principio di corrispondenza.

III- FORMAZIONE DEGLI ATOMI E TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

È stato mostrato che esiste una corrispondenza tra il moto dell'elettrone catturato per ultimo e il verificarsi di transizioni tra gli stati stazionari corrispondenti alle varie fasi del processo di legame. Questo fatto fornisce uno spunto per una scelta tra le numerose possibilità che si presentano quando si considera la formazione degli atomi per successiva cattura e legame degli elettroni. Tra i processi che sono concepibili e che secondo la teoria quantistica potrebbero verificarsi nell'atomo, scarteremo quelli il cui verificarsi non può essere considerato compatibile con una corrispondenza della natura richiesta.

Primo periodo. Idrogeno-Elio

Non sarà necessario occuparci a lungo della questione della costituzione dell'atomo di idrogeno. Da quanto detto in precedenza possiamo supporre che il risultato finale del processo di legame del primo elettrone in qualsiasi atomo sarà uno stato stazionario, dove l'energia dell'atomo è data dalla (5), se poniamo $n = 1$, o più precisamente se poniamo $n = 1$ e $k = 1$. L'orbita dell'elettrone sarà un cerchio il cui raggio sarà dato dalle formule (10), se n e k sono posti entrambi uguali a 1. Tale orbita sarà chiamata orbita 1-quantica, e in generale un'orbita per la quale il numero quantico principale ha un dato valore n sarà chiamata orbita n -quantica. Laddove sia necessario distinguere tra orbite corrispondenti a diversi valori del numero quantico k , un'orbita centrale, caratterizzata da dati valori dei numeri quantici n e k , verrà chiamata orbita n_k .

Nella questione della costituzione dell'atomo di elio incontriamo il problema molto più complicato del legame del secondo elettrone. Informazioni su questo processo di legame possono tuttavia essere ottenute dallo spettro d'arco dell'elio. Questo spettro, a differenza della maggior parte degli altri spettri semplici, è costituito da due sistemi completi di righe con frequenze date da formule del tipo (12). Per questo motivo inizialmente si supposeva che l'elio fosse una miscela di due gas diversi, "ortoelio" e "parelio", ma ora sappiamo che i due spettri significano semplicemente che il legame del secondo elettrone può avvenire in due modi diversi. Una spiegazione teorica delle principali caratteristiche dello spettro dell'elio è stata recentemente tentata in un interessante articolo di Landé. Suppone che l'emissione dello spettro dell'ortoelio sia dovuta a transizioni tra stati stazionari in cui entrambi gli elettroni si muovono sullo stesso piano e ruotano nello stesso senso. Lo spettro del parelio, invece, è da lui attribuito a stati stazionari in cui i piani delle orbite formano un angolo tra loro. Il dottor Kramers ed io abbiamo studiato più da vicino l'interazione tra le due orbite nei diversi stati stazionari. I risultati della nostra indagine, iniziata diversi anni prima della comparsa dell'opera di Landé, non sono ancora stati pubblicati. Senza entrare nei dettagli posso dire che, anche se i nostri risultati sotto molti aspetti differiscono materialmente da quelli di Landé (confronta Saggio II6), siamo d'accordo con le sue conclusioni generali riguardo all'origine degli spettri dell'ortoelio e del parelio.

Il risultato finale del legame del secondo elettrone è intimamente correlato all'origine dei due spettri dell'elio. Importanti informazioni su questo punto sono state ottenute di recente da Franck e dai suoi collaboratori. Come è noto egli ha fatto luce su molti aspetti della struttura dell'atomo e sull'origine degli spettri osservando l'effetto del bombardamento degli atomi da parte di elettroni a diverse velocità. Poco tempo fa questi esperimenti hanno mostrato che l'impatto degli elettroni potrebbe portare l'elio in uno stato "metastabile" dal quale l'atomo non può ritornare allo stato normale mediante una semplice transizione accompagnata dall'emissione di radiazione, ma solo mediante un processo analogo a una reazione chimica che comporta l'interazione con atomi di altri elementi. Questo risultato è strettamente connesso al fatto che il legame del secondo elettrone può avvenire in due modi diversi, come dimostra la presenza

di due spettri distinti. Pertanto è evidente dagli esperimenti di Franck che lo stato normale dell'atomo è l'ultimo stadio del processo di legame che comporta l'emissione dello spettro del parelio attraverso il quale l'elettrone catturato per ultimo e quello catturato per primo saranno legati in un'orbita 1_1 . Lo stato metastabile, al contrario, è lo stadio finale del processo che dà lo spettro dell'ortoelio. In questo caso il secondo elettrone, al contrario del primo, si muoverà su un'orbita 2_1 . Ciò corrisponde ad una fermezza di legame che è circa sei volte inferiore a quella dell'elettrone nello stato normale dell'atomo.

Se ora consideriamo un po' più da vicino questo risultato apparentemente sorprendente, troviamo che esso può essere compreso chiaramente dal punto di vista della corrispondenza. Si può mostrare che la classe coerente di moti a cui appartengono le orbite dell'ortoelio non contiene un'orbita 1_1 . Se complessivamente si pretendesse l'esistenza di uno stato in cui i due elettroni si muovono su orbite 1_1 complanari, e se inoltre si pretendesse che il moto possieda le proprietà periodiche necessarie per la definizione di stati stazionari, allora sembra che l'unica possibilità sia che i due elettroni si muovano attorno al nucleo su una stessa orbita, in modo tale che in ogni momento si trovino alle estremità di un diametro. Questa configurazione ad anello estremamente semplice potrebbe corrispondere al legame più saldo possibile degli elettroni nell'atomo, e per questo motivo fu proposta come modello per l'atomo di elio nel mio primo articolo sulla struttura atomica. Se però indaghiamo sulla possibilità di una transizione da uno degli stati dell'ortoelio ad una configurazione di questo tipo incontriamo condizioni molto diverse da quelle che si applicano alle transizioni tra due orbite dell'ortoelio. Infatti, il verificarsi di ciascuna di queste transizioni è dovuto all'esistenza di corrispondenti vibrazioni armoniche costitutive ben definite nelle orbite centrali che l'elettrone esterno descrive nella classe di moti a cui appartengono gli stati stazionari. La transizione di cui dobbiamo parlare, invece, è quella in cui l'ultimo elettrone catturato viene trasferito da uno stato in cui si muove "fuori" dall'altro ad uno stato in cui si muove attorno al nucleo in condizioni di parità con l'altro elettrone. Ora è impossibile trovare una serie di forme intermedie semplici per il moto di questi due elettroni in cui l'orbita dell'ultimo elettrone catturato presenti una somiglianza sufficiente con un moto centrale affinché per questa transizione possa esserci una corrispondenza del tipo necessario. È quindi evidente che quando i due elettroni si muovono sullo stesso piano, l'elettrone catturato per ultimo non può essere legato più saldamente che in un'orbita 2_1 . Se invece consideriamo il processo di legame che accompagna l'emissione dello spettro del parelio e dove gli elettroni negli stati stazionari si muovono su orbite i cui piani formano tra loro angoli, incontriamo condizioni essenzialmente diverse. In questo caso non è necessario un corrispondente intimo cambiamento nell'interazione tra l'elettrone catturato per ultimo e quello precedentemente legato affinché i due elettroni nell'atomo diventino equivalenti. Possiamo quindi immaginare che l'ultima fase del processo di legame avvenga in modo simile a quelle fasi corrispondenti alle transizioni tra orbite caratterizzate da maggiori valori di n e k .

Nello stato normale dell'atomo di elio si deve supporre che i due elettroni si muovano su orbite 1_1 equivalenti. In prima approssimazione queste possono essere descritte come due orbite circolari, i cui piani formano tra loro un angolo di 120° , in accordo con le condizioni che deve soddisfare il momento angolare di un atomo secondo la teoria quantistica. A causa dell'interazione tra i due elettroni questi piani ruotano contemporaneamente lentamente attorno all'asse fisso dell'impulso dell'atomo. Partendo da un punto di vista nettamente diverso Kemble ha recentemente suggerito un modello simile per l'atomo di elio. Egli ha allo stesso tempo rivolto l'attenzione ad un possibile tipo di moto di simmetria molto marcata in cui gli elettroni durante tutta la loro rivoluzione assumono posizioni simmetriche rispetto ad un asse fisso. Kemble, tuttavia, non ha indagato ulteriormente questo moto. Prima della pubblicazione di questo articolo Kramers aveva iniziato un'indagine più approfondita proprio su questo tipo di moto, per scoprire fino a che punto fosse possibile da un simile calcolo spiegare la fermezza con cui gli elettroni sono legati nell'atomo di elio, cioè per tenere conto del potenziale di ionizzazione. Le prime misure di

questo potenziale avevano dato valori corrispondenti approssimativamente a quanto risulterebbe dalla configurazione ad anello già menzionata. Ciò richiede i $17/8$ del lavoro necessario per rimuovere un singolo elettrone di quanto è necessario per rimuovere un elettrone dall'atomo di idrogeno nel suo stato normale. Poiché il valore teorico per quest'ultima quantità di lavoro, che per semplicità sarà rappresentato da $-W$, corrisponde a un potenziale di ionizzazione di $13 \cdot 53$ volt, il potenziale di ionizzazione dell'elio dovrebbe essere di $28 \cdot 8$ volt. Recenti e più accurate misure hanno però dato un valore del potenziale di ionizzazione dell'elio notevolmente più basso e prossimo ai 25 volt. Ciò ha quindi dimostrato l'insostenibilità della configurazione ad anello in modo del tutto indipendente da qualsiasi altra considerazione. Un'attenta indagine della configurazione atomica spaziale richiede calcoli elaborati e Kramers non ha ancora ottenuto risultati finali. Con l'approssimazione alla quale sono stati finora completati i calcoli indicano la possibilità di un accordo con i risultati sperimentali. Il risultato finale può essere atteso con grande interesse, poiché offre, nel caso più semplice immaginabile, una verifica dei principi con cui cerchiamo di determinare gli stati stazionari degli atomi contenenti più di un elettrone.

L'idrogeno e l'elio, come si vede nello schema del sistema periodico riportato in fig. 1, insieme formano il primo periodo nel sistema degli elementi, poiché l'elio è il primo dei gas inattivi. La grande differenza nelle proprietà chimiche dell'idrogeno e dell'elio è strettamente correlata alla grande differenza nella natura del legame dell'elettrone. Ciò è direttamente indicato dagli spettri e dai potenziali di ionizzazione. Sebbene l'elio abbia il più alto potenziale di ionizzazione conosciuto tra tutti gli elementi, il legame dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è sufficientemente basso da spiegare la tendenza dell'idrogeno a formare ioni positivi nelle soluzioni acquose e nelle combinazioni chimiche. Un'ulteriore considerazione di questa particolare questione richiede, tuttavia, un confronto tra la natura e la stabilità delle configurazioni elettroniche di altri atomi, e quindi non può essere discussa per il momento.

Secondo periodo. Litio-Neon

Considerando la struttura atomica degli elementi che contengono più di due elettroni nell'atomo neutro, assumeremo innanzitutto che quanto detto in precedenza circa la formazione dell'atomo di elio valga nelle caratteristiche principali anche per la cattura e il legame del primo dei due elettroni. Questi elettroni possono quindi essere considerati nello stato normale dell'atomo come se si muovessero su orbite equivalenti caratterizzate dal simbolo quantistico 1_1 . Otteniamo informazioni dirette sul legame del terzo elettrone dallo spettro del litio. Questo spettro mostra l'esistenza di una serie di stati stazionari, dove la solidità con cui è legato l'ultimo elettrone catturato è quasi la stessa degli stati stazionari dell'atomo di idrogeno. Questi stati corrispondono a orbite dove k è maggiore o uguale a 2 e in cui l'ultimo elettrone catturato si sposta completamente all'esterno della regione in cui si muovono i primi due elettroni. Ma questo spettro ci dà inoltre informazioni su una serie di stati corrispondenti a $k = 1$ in cui l'energia differisce essenzialmente dai corrispondenti stati stazionari dell'atomo di idrogeno. In questi stati l'ultimo elettrone catturato, anche se rimane ad una distanza considerevole dal nucleo durante la maggior parte della sua rivoluzione, si avvicinerà in certi momenti della rivoluzione ad una distanza dal nucleo che è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni delle orbite degli elettroni precedentemente legati. Per questo motivo gli elettroni saranno legati con una solidità notevolmente maggiore di quella con cui sono legati negli stati stazionari dell'atomo di idrogeno corrispondenti allo stesso valore di n . Ora, per quanto riguarda lo spettro del litio così come gli altri spettri degli alcali, siamo così fortunati da possedere prove definitive sullo stato normale dell'atomo da esperimenti sull'assorbimento selettivo. Infatti questi esperimenti ci dicono che il primo membro della sequenza di S-termini corrisponde a questo stato. Questo termine corrisponde ad una forza di legame che è solo poco più di un terzo di quella dell'atomo di idrogeno. Dobbiamo quindi concludere che l'elettrone esterno nello stato normale dell'atomo di litio si muove su

un'orbita 2_1 , proprio come l'elettrone esterno nello stato metastabile dell'atomo di elio. Il motivo per cui il legame dell'elettrone esterno non può procedere lungo un'orbita caratterizzata da un valore minore del numero quantico totale si può considerare analogo nei due casi. Infatti, una transizione attraverso la quale il terzo elettrone nell'atomo di litio fosse legato in un'orbita 1_1 , porterebbe a uno stato nell'atomo in cui l'elettrone giocherebbe un ruolo equivalente ai due elettroni precedentemente legati. Un tale processo sarebbe di tipo del tutto diverso dalle transizioni tra gli stati stazionari legati all'emissione dello spettro del litio, e contrariamente a queste non presenterebbe corrispondenza con una componente armonica nel moto dell'atomo.

Otteniamo, quindi, un quadro della formazione e della struttura dell'atomo di litio che offre una spiegazione naturale della grande differenza delle proprietà chimiche del litio da quelle dell'elio e dell'idrogeno. Questa differenza si spiega subito con il fatto che il legame dell'ultimo elettrone catturato nella sua orbita 2_1 nell'atomo di litio è solo circa un terzo di quello con cui è trattenuto l'elettrone nell'atomo di idrogeno, e quasi cinque volte minore del legame degli elettroni nell'atomo di elio.

Ciò che è stato detto qui non vale solo per la formazione dell'atomo di litio, ma si può supporre che valga anche per il legame del terzo elettrone in ogni atomo, per cui, a differenza dei primi due elettroni che si muovono su orbite 1_1 , si può assumere che si muova su un'orbita 2_1 . Per quanto riguarda il legame del quarto, quinto e sesto elettrone nell'atomo, non possediamo una guida simile poiché non sono note serie spettrali semplici del berillio, del boro e del carbonio. Sebbene non sia possibile giungere a conclusioni con lo stesso grado di certezza, sembra tuttavia possibile arrivare a risultati coerenti con l'evidenza fisica e chimica generale procedendo per mezzo di considerazioni dello stesso tipo di quelle applicate al legame dei primi tre elettroni. Assumeremo infatti che il quarto, il quinto e il sesto elettrone siano legati in orbite 2_1 . Il motivo per cui il legame di un primo elettrone in un'orbita di questo tipo non impedisce la cattura degli altri in due orbite quantiche può essere ascritto al fatto che le orbite 2_1 non sono circolari ma molto eccentriche. Ad esempio, il terzo elettrone non può tenere gli elettroni rimanenti lontani dal sistema interno nello stesso modo in cui i primi due elettroni legati nell'atomo di litio impediscono al terzo di essere legato in una 1 -quanto orbita. Quindi ci aspetteremo che il 4°, 5° e 6° elettrone, analogamente al 3°, in certi momenti della loro rivoluzione entrino nella regione dove si muovono i primi due elettroni legati. Non dobbiamo però immaginare che queste visite nel sistema interno avvengano contemporaneamente, ma che i quattro elettroni visitino il nucleo separatamente ad intervalli di tempo uguali. Nei primi lavori sulla struttura atomica si supponeva che gli elettroni nei vari gruppi dell'atomo si muovessero in regioni separate all'interno dell'atomo e che in ogni momento gli elettroni all'interno di ciascun gruppo separato fossero disposti in configurazioni dotate di simmetria come quella di un poligono regolare o poliedro. Ciò implicava, tra l'altro, che gli elettroni di ciascun gruppo dovessero trovarsi contemporaneamente nel punto dell'orbita più vicino al nucleo. Una struttura di questo tipo può essere descritta come quella in cui i moti degli elettroni all'interno dei gruppi sono accoppiati tra loro in un modo largamente indipendente dall'interazione tra i vari gruppi. Al contrario, il tratto caratteristico di una struttura come quella da me suggerita è l'intimo accoppiamento tra i moti degli elettroni nei vari gruppi caratterizzati da diversi numeri quantici, nonché la maggiore indipendenza nel legame all'interno di uno stesso gruppo di elettroni le cui orbite sono caratterizzate dallo stesso numero quantico. Nel sottolineare quest'ultima caratteristica ho in mente due punti. Innanzitutto l'effetto minore della presenza di elettroni precedentemente legati sul legame degli elettroni successivi nello stesso gruppo. In secondo luogo, il modo in cui i moti degli elettroni all'interno del gruppo riflettono l'indipendenza sia dei processi attraverso i quali il gruppo può formarsi, sia attraverso i quali può essere riorganizzato mediante cambiamento di posizione dei diversi elettroni nell'atomo dopo una perturbazione da parte di forze esterne. Quest'ultimo punto verrà considerato più da vicino quando tratteremo dell'origine e della natura degli spettri dei raggi X; per ora continueremo la considerazione della struttura dell'atomo alla quale siamo

portati dall'analisi dei processi connessi con la cattura successiva degli elettroni.

Le considerazioni precedenti ci permettono di comprendere il fatto che i due elementi berillio e boro immediatamente successivi al litio possono presentarsi elettropositivamente con 2 e 3 valenze rispettivamente in combinazione con altre sostanze. Infatti, come il terzo elettrone nell'atomo di litio, gli ultimi elettroni catturati in questi elementi saranno legati molto più debolmente dei primi due elettroni. Allo stesso tempo capiamo perché il carattere elettropositivo di questi elementi è meno marcato che nel caso del litio, poiché gli elettroni nelle orbite 2-quantiche saranno legati molto più saldamente a causa del campo più intenso in cui si muovono. Ma per l'elemento successivo, il carbonio, si creano nuove condizioni, poiché questo elemento nelle sue tipiche combinazioni chimiche non può presentarsi come uno ione, ma piuttosto come un atomo neutro. Si deve supporre che ciò sia dovuto non solo al forte legame degli elettroni, ma anche ad una conseguenza essenziale della configurazione simmetrica degli elettroni.

Con il legame del 4°, 5° e 6° elettrone in orbite 2_1 , la simmetria spaziale della configurazione regolare delle orbite deve essere considerata in costante aumento, finché con il legame del 6° elettrone le orbite degli ultimi quattro elettroni legati possono essere attese formare una configurazione eccezionalmente simmetrica in cui le normali ai piani delle orbite occupano posizioni relative l'una all'altra quasi identiche alle linee dal centro ai vertici di un tetraedro regolare. Una tale configurazione di gruppi di orbite 2-quantiche nell'atomo di carbonio sembra in grado di fornire un fondamento adeguato per spiegare la struttura dei composti organici. Non discuterò ulteriormente questa questione, perché richiederebbe uno studio approfondito dell'interazione tra i moti degli elettroni negli atomi che formano la molecola. Potrei menzionare, tuttavia, che i tipi di modelli molecolari a cui siamo condotti sono molto diversi da quelli suggeriti nei miei primi articoli. In questi i "legami di valenza" chimici erano rappresentati da "anelli elettronici" dello stesso tipo di quelli che si supponeva componessero i gruppi di elettroni all'interno dei singoli atomi. È tuttavia possibile dare una spiegazione generale delle proprietà chimiche degli elementi senza toccare affatto questi argomenti. Ciò è in gran parte dovuto al fatto che le strutture delle combinazioni di atomi dello stesso elemento e di molti composti organici non hanno per i nostri scopi lo stesso significato di quelle strutture molecolari in cui i singoli atomi si presentano come ioni elettricamente carichi. Quest'ultimo tipo di composti, a cui appartiene la maggior parte dei composti inorganici semplici, è spesso chiamato "eteropolare" e possiede un carattere molto più tipico dei primi composti, che vengono chiamati "omoeopolari", e le cui proprietà mostrano in misura completamente diversa le peculiarità individuali degli elementi. Il mio scopo principale sarà quindi quello di considerare l'adeguatezza che offrono le configurazioni degli elettroni nei vari atomi per la formazione degli ioni.

Prima di lasciare l'atomo di carbonio devo ricordare che un modello di questo atomo in cui le orbite dei quattro elettroni legati più debolmente possiedono una pronunciata simmetria tetraedrica era già stato suggerito da Landé. Per concordare con le misure della dimensione degli atomi ipotizzò anche che questi elettroni si muovessero su orbite 2_1 . C'è, tuttavia, questa differenza tra la visione di Landé e quella data qui, che mentre Landé ha dedotto le proprietà caratteristiche dell'atomo di carbonio esclusivamente dall'indagine della forma più semplice di moto che quattro elettroni possono eseguire utilizzando la simmetria spaziale, la nostra visione ha origine da una considerazione della stabilità dell'intero atomo. Infatti le nostre ipotesi sulle orbite degli elettroni si basano direttamente sullo studio dell'interazione tra questi elettroni e i primi due elettroni legati. Il risultato è che il nostro modello dell'atomo di carbonio ha proprietà dinamiche che sono essenzialmente diverse dalle proprietà del modello di Landé.

Per tenere conto delle proprietà degli elementi della seconda metà del secondo periodo bisognerà innanzitutto mostrare perché la configurazione di dieci elettroni presente nell'atomo neutro del neon possiede un grado così elevato di stabilità. In precedenza si era ipotizzato che le proprietà di questa configurazione fossero dovute all'interazione tra otto elettroni che si muovevano su orbite equivalenti all'esterno del nucleo e un gruppo interno di due elettroni come quello dell'atomo di

elio. Si vedrà, però, che la soluzione va ricercata in una direzione completamente diversa. Non ci si può aspettare che il settimo elettrone sia legato in un'orbita 2_1 equivalente alle orbite dei quattro elettroni precedenti. Il verificarsi di cinque di tali orbite distruggerebbe così definitivamente la simmetria nell'interazione di questi elettroni ed è inconcepibile che un processo che porti all'adesione di un quinto elettrone a questo gruppo possa essere in accordo con il principio di corrispondenza. Bisognerà invece supporre che i quattro elettroni nella loro configurazione orbitale eccezionalmente simmetrica manterranno fuori gli elettroni successivamente catturati, con il risultato che questi elettroni saranno legati in orbite di altro tipo.

Le orbite che verranno prese in considerazione per il 7° elettrone nell'atomo di azoto e per il 7°, 8°, 9° e 10° elettrone negli atomi degli elementi immediatamente successivi saranno orbite circolari del tipo 2_2 . I diametri di queste orbite sono considerevolmente maggiori di quelle delle orbite 1_1 dei primi due elettroni; d'altronde la parte più esterna delle 2_1 orbite eccentriche si estenderà per una certa distanza oltre queste orbite circolari 2_2 . Non discuterò qui della cattura e del legame di questi elettroni. Ciò richiede un'ulteriore indagine sull'interazione tra i moti degli elettroni nei due tipi di orbite 2-quantiche. Dirò semplicemente che nell'atomo di neon, nel quale supponiamo che ci siano quattro elettroni in orbite 2_2 , i piani di queste orbite devono essere considerati non solo occupanti una posizione relativa l'uno rispetto all'altro caratterizzata da un alto grado di simmetria spaziale, ma anche possedere una configurazione in armonia con le quattro orbite ellittiche 2_1 . Un'interazione di questo tipo, nella quale i piani orbitali non coincidono, può essere ottenuta solo se le configurazioni in entrambi i sottogruppi mostrano una deviazione sistematica dalla simmetria tetraedrica. Ciò avrà come risultato che i gruppi elettronici con orbite 2-quantiche nell'atomo di neon avranno un solo asse di simmetria che si dovrà supporre coincidere con l'asse di simmetria del gruppo più interno di due elettroni.

Prima di abbandonare la descrizione degli elementi compresi nel secondo periodo si può precisare che le considerazioni sopra esposte offrono una base per interpretare la tendenza degli atomi neutri dell'ossigeno e del fluoro a catturare ulteriori elettroni che è responsabile del marcato carattere elettronegativo di questi elementi. In realtà, questa tendenza può essere ascritta al fatto che le orbite degli ultimi elettroni catturati si troveranno a collocarsi all'interno della regione, nella quale gli elettroni precedentemente catturati si muovono su orbite 2_1 . Ciò suggerisce una spiegazione della grande differenza tra le proprietà degli elementi nella seconda metà del secondo periodo del sistema periodico e quelle degli elementi nella prima metà, nei cui atomi esiste un solo tipo di orbite 2-quantiche.

Terzo periodo. Sodio-Argon

Consideriamo ora la struttura degli atomi degli elementi nel terzo periodo del sistema periodico. Ciò ci porta immediatamente alla questione del legame dell'undicesimo elettrone nell'atomo. Qui incontriamo condizioni che sotto certi aspetti sono analoghe a quelle connesse al legame del settimo elettrone. Lo stesso tipo di ragionamento applicato all'atomo di carbonio mostra che la simmetria della configurazione nell'atomo di neon verrebbe essenzialmente, se non del tutto, distrutta dall'aggiunta di un altro elettrone in un'orbita dello stesso tipo di quella in cui l'ultimo gli elettroni catturati erano legati. Proprio come nel caso del 3° e 7° elettrone possiamo quindi aspettarci di incontrare un nuovo tipo di orbita per l'11° elettrone nell'atomo, e le orbite che si presentano questa volta sono le orbite 3_1 . Un elettrone in tale orbita rimarrà per la maggior parte del tempo fuori dalle orbite dei primi dieci elettroni. Ma in certi momenti della rivoluzione penetrerà non solo nella regione delle orbite 2-quantiche, ma come le orbite 2_1 penetrerà a distanze dal nucleo che sono inferiori ai raggi delle orbite 1-quantiche dei due elettroni legati per primi. Questo fatto, che ha un'influenza importantissima sulla stabilità dell'atomo, porta ad un risultato singolare per quanto riguarda il legame dell'undicesimo elettrone. Nell'atomo di sodio questo elettrone si muoverà in un campo che, per quanto riguarda la parte esterna dell'orbita, si

discosta solo molto poco da quello che circonda il nucleo nell'atomo di idrogeno, ma le dimensioni di questa parte dell'orbita saranno comunque essenzialmente diverse dalle dimensioni della parte corrispondente di un'orbita 3_1 nell'atomo di idrogeno. Ciò deriva dal fatto che, sebbene l'elettrone durante la sua rivoluzione entri nella configurazione interna dei primi dieci elettroni solo per brevi intervalli, questa parte dell'orbita eserciterà tuttavia un'influenza essenziale sulla determinazione del numero quantico principale. Ciò è direttamente correlato al fatto che il moto dell'elettrone nella prima parte dell'orbita si discosta solo leggermente da quello che ciascuno degli elettroni precedentemente legati in orbite 2_1 esegue durante una rivoluzione completa. A ciò è connessa l'incertezza che è prevalsa nella determinazione dei numeri quantici per gli stati stazionari corrispondenti ad uno spettro come quello del sodio. Questa questione è stata discussa da diversi fisici. Dal confronto dei termini spettrali dei vari metalli alcalini, Boschdestwensky ha tratto la conclusione che lo stato normale non corrisponde, come potremmo aspettarci a priori, ad un'orbita 1_1 come mostrato in fig. 2, ma che questo stato corrisponde ad un'orbita 2_1 . Schrödinger è giunto a un risultato simile nel tentativo di spiegare la grande differenza tra i termini S e i termini delle serie P e D degli spettri degli alcali. Egli presuppone che l'elettrone "esterno" negli stati corrispondenti ai termini S – a differenza di quelli corrispondenti ai termini P e D – penetri parzialmente nella regione delle orbite degli elettroni interni durante il corso della sua rivoluzione. Queste indagini contengono senza dubbio indicazioni importanti, ma in realtà le condizioni devono essere molto diverse per i diversi spettri alcalini. Invece di un'orbita 2_1 come nel litio dobbiamo quindi supporre per lo spettro del sodio non solo che il primo termine spettrale della serie S corrisponda ad un'orbita 3_1 , ma anche, come mostra una considerazione più dettagliata, che il primo termine della serie nella serie P non corrisponde ad un'orbita 2_2 come indicato in fig. 2, ma ad un'orbita 3_2 . Se i numeri in questa figura fossero corretti, richiederebbero tra l'altro che i termini P dovrebbero essere più piccoli dei termini dell'idrogeno corrispondenti allo stesso numero quantico principale. Ciò significherebbe che l'effetto medio degli elettroni interni potrebbe essere descritto come una repulsione maggiore di quella che si avrebbe se la loro carica elettrica totale fosse unita nel nucleo. Questo, tuttavia, non può essere previsto dalla nostra visione della struttura atomica. Il fatto che l'ultimo elettrone catturato, almeno per bassi valori di k , ruota in parte dentro le orbite degli elettroni precedentemente legati comporterà invece che la presenza di questi elettroni dia luogo ad una virtuale repulsione notevolmente inferiore a quella delle loro cariche combinate. Invece delle curve tracciate tra i punti in fig 2 che rappresentano stati stazionari corrispondenti allo stesso valore del numero quantico principale che va da destra a sinistra, otteniamo curve che vanno da sinistra a destra, come è indicato in fig. 3.

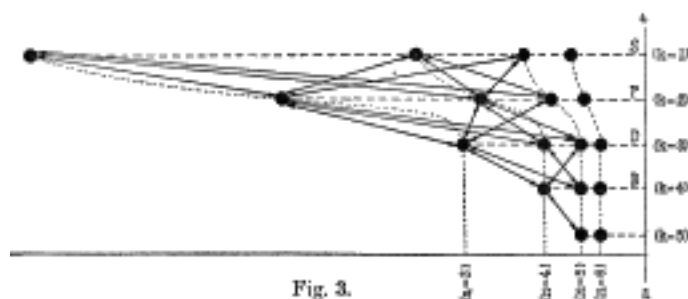


Fig. 3.

Gli stati stazionari sono etichettati con numeri quantici corrispondenti alla struttura che ho descritto. Secondo la visione sottostante la fig. 2 lo spettro del sodio potrebbe essere descritto semplicemente come uno spettro distorto dell'idrogeno, mentre secondo la fig. 3 non c'è solo distorsione ma anche completa scomparsa di certi termini di numeri quantici bassi. Si può affermare che questa visione non solo sembra offrire una spiegazione della grandezza dei termini, ma che la complessità dei termini nelle serie P e D trova una spiegazione naturale nella deviazione

della configurazione dei dieci elettroni prima vincolato da una simmetria puramente centrale. Questa asimmetria ha origine nella configurazione dei due elettroni più interni e si “trasmette” alle parti esterne della struttura atomica, poiché le orbite 2_1 penetrano in parte nella regione di questi elettroni.

Questa visione dello spettro del sodio fornisce allo stesso tempo una spiegazione immediata delle marcate proprietà elettropositive del sodio, poiché l'ultimo elettrone legato nell'atomo di sodio è ancora più debolmente legato dell'ultimo elettrone catturato nell'atomo di litio. A questo proposito si può menzionare che l'aumento del volume atomico con l'aumento del numero atomico nella famiglia dei metalli alcalini trova una semplice spiegazione nel legame sempre più debole degli elettroni di valenza. Nel suo lavoro sugli spettri dei raggi X, Sommerfeld in un periodo precedente considerò questo aumento dei volumi atomici come un supporto all'ipotesi che il numero quantico principale dell'orbita degli elettroni di valenza aumenta di una unità quando passiamo da un metallo all'altro nella famiglia. Le sue successive indagini sulle serie spettrali lo hanno portato, però, ad abbandonare definitivamente questa ipotesi. A prima vista potrebbe anche sembrare che si tratti di un aumento del volume atomico molto maggiore di quello effettivamente osservato. Una spiegazione semplice di questo fatto si può tuttavia fornire considerando che l'orbita dell'elettrone si troverà in parte dentro la regione dell'orbita interna e che quindi il numero quantico “effettivo” che corrisponde al percorso quasi ellittico esterno sarà molto più piccolo del numero quantico principale, con il quale viene descritta l'intera orbita centrale. Va ricordato che Vegard nelle sue indagini sugli spettri dei raggi X ha anche proposto l'ipotesi di numeri quantici successivamente crescenti per le orbite elettroniche nei vari gruppi dell'atomo, calcolati dal nucleo verso l'esterno. Ha introdotto ipotesi sulle relazioni tra il numero di elettroni nei vari gruppi dell'atomo e la durata dei periodi nel sistema periodico che presentano alcune somiglianze formali con i risultati qui presentati. Ma le considerazioni di Vegard non offrono punti di partenza per un'ulteriore considerazione dell'evoluzione e della stabilità dei gruppi, e di conseguenza nessuna base per un'interpretazione dettagliata delle proprietà degli elementi.

Se consideriamo gli elementi successivi al sodio nel terzo periodo del sistema periodico, nel legame degli elettroni 12, 13 e 14 incontriamo condizioni analoghe a quelle che abbiamo incontrato nel legame degli elettroni 4, 5 e 6. Negli elementi del terzo periodo abbiamo invece una conoscenza molto più dettagliata delle serie spettrali. Si sa troppo poco dello spettro del berillio per trarre conclusioni sul legame del quarto elettrone, ma possiamo dedurre direttamente dal noto spettro dell'arco del magnesio che il 12° elettrone nell'atomo di questo elemento è legato in un'orbita 3_1 . Per quanto riguarda il legame del 13° elettrone incontriamo nell'alluminio uno spettro di assorbimento diverso nella struttura da quello dei metalli alcalini. Infatti qui non le righe della serie principale ma quelle della serie netta e diffusa sono linee di assorbimento. Di conseguenza è il primo membro dei termini P e non dei termini S che corrisponde allo stato normale dell'atomo di alluminio, e dobbiamo supporre che il 13° elettrone sia legato in un'orbita 3_2 . Questa, tuttavia, non sembrerebbe affatto una proprietà generale del legame del 13° elettrone negli atomi, ma piuttosto dovrebbe derivare dalle condizioni speciali per il legame dell'ultimo elettrone in un atomo, dove già ci sono altri due elettroni legati come all'incirca l'elettrone di valenza dell'alluminio. Allo stato attuale della teoria sembra meglio supporre che nell'atomo di silicio gli ultimi quattro elettroni catturati si sposteranno in orbite 3_1 formando una configurazione con proprietà simmetriche simili alla configurazione esterna dei quattro elettroni nelle orbite 2_1 nel carbonio. Analogamente a quanto ipotizzato per quest'ultima configurazione, ci aspetteremo che la configurazione delle orbite 3_1 che si verifica per la prima volta nel silicio abbia un completamento tale che l'aggiunta di un ulteriore elettrone in un'orbita 3_1 all'atomo dei seguenti elementi sia impossibile, e che il quindicesimo elettrone negli elementi di numero atomico più elevato sarà legato in un nuovo tipo di orbita. In questo caso, però, le orbite che incontreremo non saranno circolari, come nella cattura del 7° elettrone, ma saranno orbite

eccentriche del tipo 3_2 . Ciò è strettamente correlato al fatto, menzionato sopra, che le orbite non circolari corrisponderanno ad un legame più saldo delle orbite circolari aventi lo stesso valore del numero quantico principale, poiché gli elettroni in certi momenti penetreranno molto più all'interno dell'atomo. Anche se un'orbita 3_2 non penetra nella configurazione più interna delle orbite 1_1 , penetrerà a distanze dal nucleo considerevolmente inferiori ai raggi delle orbite circolari 2_2 . Nel caso degli elettroni 16, 17 e 18 le condizioni sono simili a quelle del 15. Quindi per l'argon possiamo aspettarci una configurazione in cui i dieci elettroni più interni si muovono su orbite dello stesso tipo dell'atomo di neon mentre gli ultimi otto elettroni formeranno una configurazione di quattro orbite 3_1 e quattro orbite 3_2 , le cui proprietà simmetriche devono essere considerate come strettamente corrispondente alla configurazione delle orbite 2quantiche nell'atomo di neon. Allo stesso tempo, poiché questa immagine suggerisce una spiegazione qualitativa della somiglianza delle proprietà chimiche degli elementi nell'ultima parte del secondo e terzo periodo, apre anche la possibilità di una spiegazione naturale della cospicua differenza da un punto di vista quantitativo.

Quarto periodo. Potassio-Krypton

Nel quarto periodo incontriamo dapprima elementi che assomigliano chimicamente a quelli dell'inizio dei due periodi precedenti. Questo è anche ciò che dovremmo aspettarci. Dobbiamo quindi supporre che l'elettrone sia legato in un nuovo tipo di orbita, e una considerazione più attenta mostra che questa sarà un'orbita 4_1 . I punti che sono stati sottolineati in relazione al legame dell'ultimo elettrone nell'atomo di sodio, saranno qui ancora più evidenziati a causa del numero quantico più grande, che caratterizza le orbite degli elettroni interni. Infatti, nell'atomo di potassio l'orbita 4_2 del 19° elettrone coinciderà, per quanto riguarda le rivoluzioni interne, strettamente con la forma di un'orbita 3_1 . Per questo motivo, quindi, le dimensioni della parte esterna dell'orbita non solo si discosteranno molto dalle dimensioni di un'orbita 4_1 nell'atomo di idrogeno, ma coincideranno strettamente con un'orbita di idrogeno del tipo 2_1 , le cui dimensioni sono circa quattro volte più piccola dell'orbita dell'idrogeno 4_2 . Questo risultato permette una spiegazione immediata delle principali caratteristiche delle proprietà chimiche e dello spettro del potassio. Risultati corrispondenti si applicano al calcio, nel cui atomo neutro ci saranno due elettroni di valenza in orbite 4_1 equivalenti.

Dopo il calcio, però, le proprietà degli elementi del quarto periodo del sistema periodico si discostano sempre più da quelle dei corrispondenti elementi dei periodi precedenti, finché nella famiglia dei metalli ferrosi incontriamo elementi le cui proprietà sono essenzialmente diverse. Procedendo verso numeri atomici ancora più alti incontriamo nuovamente condizioni diverse. Troviamo così nell'ultima parte del quarto periodo una serie di elementi le cui proprietà chimiche si avvicinano sempre più alle proprietà degli elementi della fine dei periodi precedenti, finché finalmente con il numero atomico 36 incontriamo nuovamente uno dei gas inattivi, cioè il krypton. Questo è esattamente ciò che dovremmo aspettarci. La formazione e la stabilità degli atomi degli elementi nei primi tre periodi richiedono che ciascuno dei primi 18 elettroni nell'atomo sia legato in ciascun elemento successivo in un'orbita dello stesso numero quantico principale di quello posseduto dal particolare elettrone, quando è apparso per la prima volta. Si vede subito che questo non è più il caso del 19° elettrone. Con l'aumento della carica nucleare e la conseguente diminuzione della differenza tra i campi di forza all'interno e all'esterno della regione delle orbite dei primi 18 elettroni legati, le dimensioni di quelle parti di un'orbita 4_1 che cadono all'esterno si avvicineranno sempre più a quelle dimensioni di un'orbita quadridimensionale calcolate presupponendo che l'interazione tra gli elettroni nell'atomo possa essere trascurata. *Con l'aumento del numero atomico si raggiungerà quindi un punto in cui un'orbita 3_3 corrisponderà ad un legame più solido del 19° elettrone rispetto ad un'orbita 4_1* , e ciò avviene già all'inizio del quarto periodo. Ciò non solo può essere anticipato da un semplice calcolo ma è confermato in

modo lampante dall'esame delle serie spettrali. Mentre lo spettro del potassio indica che l'orbita 4_1 corrisponde ad un legame con una intensità più del doppio di un'orbita 3_3 corrispondente al primo termine spettrale della serie D, le condizioni sono completamente diverse non appena si raggiunge il calcio. Non considereremo lo spettro d'arco che viene emesso durante la cattura del 20° elettrone ma lo spettro di scintilla che corrisponde alla cattura e al legame del 19° elettrone. Mentre lo spettro di scintilla del magnesio presenta grande somiglianza con lo spettro del sodio per quanto riguarda i valori dei termini spettrali nelle varie serie – a parte il fatto che la costante che compare nella formula (12) è quattro volte più grande della costante di Rydberg – noi incontriamo nello spettro di scintilla del calcio la condizione notevole che il primo termine della serie D è più grande della serie P ed è solo leggermente più piccolo del primo termine della serie S, che può essere considerato corrispondente al legame di il 1° elettrone nello stato normale dell'atomo di calcio. Questi fatti sono mostrati nella figura 4 che fornisce una panoramica degli stati stazionari corrispondenti agli spettri d'arco di sodio e potassio. Come nelle figure 2 e 3 dello spettro del sodio, abbiamo trascurato la complessità dei termini spettrali, e i numeri che caratterizzano gli stati stazionari sono semplicemente i numeri quantici n e k . A titolo di confronto, per gli spettri di scintilla viene scelta la scala in cui è indicata l'energia dei diversi stati quattro volte più piccola rispetto a quella degli spettri dell'arco.

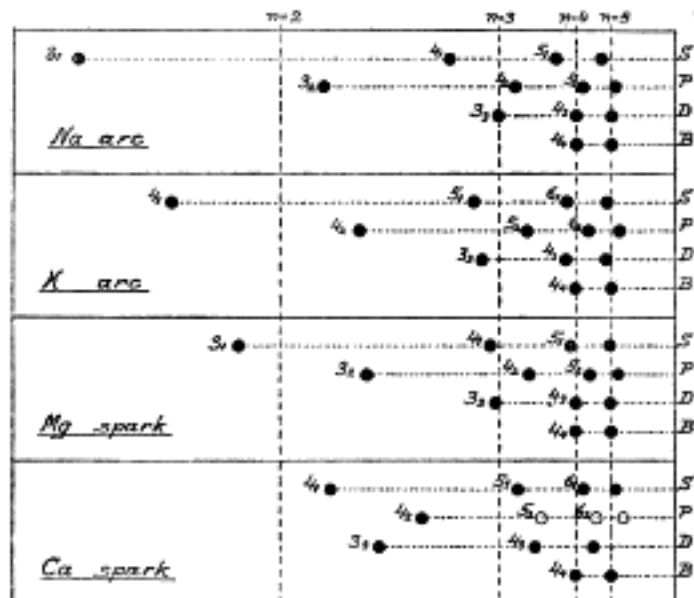


Fig. 4.

Di conseguenza le linee verticali indicate con vari valori di n corrispondono per gli spettri d'arco ai termini spettrali dell'idrogeno, per gli spettri di scintilla ai termini dello spettro dell'elio dati dalla formula (7). Confrontando il cambiamento nella relativa solidità del legame del 19° elettrone in un'orbita 4_1 e 3_3 per potassio e calcio vediamo che dobbiamo essere già preparati per l'elemento successivo, lo scandio, per scoprire che l'orbita 3_3 corrisponderà a un elemento più fortemente legato di questo elettrone rispetto a un orbita 4_1 . D'altra parte, dalle osservazioni precedenti risulta che il legame sarà molto minore che per i primi 18 elettroni, il che concorda col fatto che nelle combinazioni chimiche lo scandio appare elettropositivamente con tre valenze.

Se procediamo con gli elementi seguenti, nello stato normale di questi atomi si verificherà un numero ancora maggiore di orbite 3_3 , poiché il numero di tali orbite elettroniche dipenderà dalla solidità del loro legame rispetto a quello di un elettrone in un'orbita 4_1 , nel quale tipo di orbita si può presumere che si muova almeno l'ultimo elettrone catturato nell'atomo. Ci troviamo quindi di fronte a condizioni essenzialmente diverse da quelle che abbiamo considerato in relazione ai periodi precedenti, sicché qui si tratta dello sviluppo successivo di un gruppo di elettroni

nell'atomo, in questo caso di gruppi di elettroni in orbita triquantiche. Solo quando lo sviluppo di questo gruppo sarà completato potremo aspettarci di ritrovare un corrispondente cambiamento nelle proprietà degli elementi con numero atomico crescente, come abbiamo riscontrato nei periodi precedenti. Le proprietà degli elementi nell'ultima parte del quarto periodo mostrano immediatamente che il gruppo, una volta completato, avrà 18 elettroni. Così nel krypton, ad esempio, possiamo aspettarci oltre ai gruppi di orbite di 1, 2 e triquantiche una configurazione marcatamente simmetrica di 8 elettroni in orbite di 4-quantistiche costituite da quattro orbite 4_1 e quattro orbite 4_2 .

Sorge ora la domanda: in che modo avverrà la formazione graduale del gruppo di elettroni aventi orbite 3-quantistiche? Per analogia con la costituzione dei gruppi di elettroni con orbite biquantiche potremmo essere a prima vista propensi a supporre che il gruppo completo delle orbite 3-quantistiche sarebbe costituito da tre sottogruppi di quattro elettroni ciascuno in orbite dei tipi 3_1 , 3_2 e 3_3 rispettivamente, così che il numero totale di elettroni sarebbe 12 invece di 18. Ulteriori considerazioni mostrano, tuttavia, che tale aspettativa non sarebbe giustificata. La stabilità della configurazione di otto elettroni con orbite biquantiche che si riscontra nel neon è da ascrivere non solo alla configurazione simmetrica delle orbite elettroniche nei due sottogruppi rispettivamente di orbite 2_1 e 2_2 , ma anche alla possibilità di portare le orbite all'interno di questi sottogruppi in relazione armonica tra loro. Diversa è invece la situazione per i gruppi di elettroni con orbite a triquantiche. In questo caso non ci si può aspettare che tre sottogruppi di quattro orbite ciascuno entrino in interazione tra loro in modo altrettanto semplice. Al contrario dobbiamo supporre che la presenza di elettroni in orbite 3_3 diminuirà l'armonia delle orbite all'interno dei primi due sottogruppi triquantiche, almeno quando si raggiungerà un punto in cui il 19° elettrone non c'è più, come è avvenuto con lo scandio, legato in modo considerevolmente più leggero degli elettroni precedentemente legati in orbite a triquantiche, ma è stato trascinato così lontano nell'atomo che ruota essenzialmente nella stessa regione dove si muovono questi elettroni.

Supponiamo ora che questa diminuzione dell'armonia per così dire "apra" la configurazione precedentemente "chiusa" degli elettroni in orbite di questo tipo. Per quanto riguarda il risultato finale, il numero 18 indica che dopo la formazione definitiva del gruppo si avranno tre sottogruppi contenenti sei elettroni ciascuno. Anche se per ora non è stato possibile seguire in dettaglio le varie fasi della formazione del gruppo questo risultato è tuttavia confermato in modo interessante dal fatto che è possibile disporre in modo semplice tre configurazioni da sei elettroni ciascuna una rispetto all'altra. La configurazione dei sottogruppi non presenta una simmetria tetraedrica come i gruppi di orbite biquantiche nel carbonio, ma una simmetria che, per quanto riguarda l'orientamento relativo delle normali ai piani delle orbite, può essere descritta come trigonale.

Nonostante la grande differenza nelle proprietà degli elementi di questo periodo, rispetto a quelli del periodo precedente, si può dire, in una certa misura, che il completamento del gruppo di 18 elettroni in orbite triquantiche nel quarto periodo ha avuto luogo in una certa misura la stessa caratteristica risulta dal completamento del gruppo di orbite a biquantiche nel secondo periodo. Come abbiamo visto, ciò determina non solo le proprietà del neon come gas inattivo, ma anche le proprietà elettronegative degli elementi precedenti e le proprietà elettropositive degli elementi successivi. Il fatto che non vi sia gas inattivo che possieda un gruppo esterno di 18 elettroni è facilmente spiegato dalle dimensioni molto maggiori che un'orbita 3_3 ha rispetto a un'orbita 2_2 che ruota nello stesso campo di forza. Per questo motivo un gruppo completo di triquantiche non può presentarsi come gruppo più esterno in un atomo neutro, ma solo in ioni carichi positivamente. La caratteristica diminuzione di valenza che incontriamo nel rame, mostrata dalla comparsa degli ioni rameosi caricati singolarmente, indica la stessa tendenza verso il completamento di una configurazione simmetrica di elettroni che abbiamo riscontrato nel marcato carattere elettronegativo di un elemento come il fluoro. La prova diretta che nello ione rameoso è presente un gruppo completo di orbite triquantiche è data dallo spettro del rame

che, in contrasto con gli spettri estremamente complicati degli elementi precedenti risultanti dal carattere asimmetrico del sistema interno, possiede un semplice struttura molto simile a quella dello spettro del sodio.

Ciò è senza dubbio ascrivibile ad una semplice struttura simmetrica presente nello ione rameoso simile a quella dello ione sodio, anche se la grande differenza nella costituzione del gruppo elettronico esterno in questi ioni è dimostrata sia dalla notevole differenza nei valori dei termini spettrali e nella separazione dei doppietti nei termini P dei due spettri. La presenza dei composti rameosi mostra, tuttavia, che il legame nel gruppo delle orbite triquantiche nell'atomo di rame non è così grande come quello con cui gli elettroni sono legati nel gruppo delle orbite biquantiche nell'atomo di rame. Lo zinco, che è sempre bivalente, è il primo elemento in cui i gruppi degli elettroni sono così saldamente legati da non poter essere rimossi dai normali processi chimici.

Il quadro che ho fornito della formazione e della struttura degli atomi degli elementi nel quarto periodo fornisce una spiegazione delle proprietà chimiche e spettrali. Inoltre essa è supportata da prove di natura diversa da quella fin qui utilizzata. È un fatto noto che gli elementi del quarto periodo differiscono notevolmente dagli elementi dei periodi precedenti in parte nelle loro *proprietà magnetiche* e in parte nei *colori caratteristici* dei loro composti. Paramagnetismo e colori si riscontrano negli elementi appartenenti ai periodi precedenti, ma non nei composti semplici dove gli atomi considerati entrano come ioni. Molti elementi del quarto periodo, invece, mostrano proprietà paramagnetiche e colori caratteristici anche in soluzioni acquose dissociate. L'importanza di ciò è stata sottolineata da Ladenburg nel suo tentativo di spiegare le proprietà degli elementi in lunghi periodi del sistema periodico. Langmuir, per spiegare la differenza tra il quarto periodo e i periodi precedenti, suppone semplicemente che l'atomo, oltre agli strati di celle contenenti 8 elettroni ciascuno, abbia uno strato esterno di celle con spazio per 18 elettroni che è completamente riempito per la prima volta nel caso di krypton. Ladenburg, invece, suppone che per una ragione o per l'altra si sia sviluppato uno strato intermedio tra la configurazione elettronica interna dell'atomo, che appare già nell'argon, e il gruppo esterno degli elettroni di valenza. Questo strato inizia con lo scandio e si completa esattamente alla fine della famiglia dei metalli ferrosi. A sostegno di questa ipotesi Ladenburg non menziona solo le proprietà chimiche degli elementi del quarto periodo, ma si riferisce anche al paramagnetismo e ai colori che si presentano proprio negli elementi, dove dovrebbe trovarsi questo strato intermedio in sviluppo. Si è visto che le idee di Ladenburg presentano alcune somiglianze formali con l'interpretazione che ho dato sopra della comparsa del quarto periodo, ed è interessante notare che la nostra opinione, basata su un'indagine diretta delle condizioni per la formazione degli atomi, ci permette di comprendere la relazione sottolineata da Ladenburg.

Le nostre concezioni elettrodinamiche ordinarie sono probabilmente insufficienti per formare una base per una spiegazione del magnetismo atomico. Ciò non sorprende se ricordiamo che esse non si sono dimostrate adeguate per spiegare i fenomeni di radiazione connessi con l'intima interazione tra le forze elettriche e magnetiche derivanti dal moto degli elettroni. In qualunque modo queste difficoltà possano essere risolte, sembra più semplice supporre che il verificarsi del magnetismo, come quello che incontriamo negli elementi del quarto periodo, derivi da una mancanza di simmetria nella struttura interna dell'atomo, impedendo così di svilupparsi alle forze magnetiche derivanti dal movimento degli elettroni che formano un sistema di linee di forza chiuse che corrono interamente all'interno dell'atomo.

Mentre si è supposto che gli ioni degli elementi dei periodi precedenti, sia caricati positivamente che negativamente, contengano configurazioni di marcato carattere simmetrico, dobbiamo, tuttavia, essere preparati a incontrare una definita mancanza di simmetria nelle configurazioni elettroniche negli ioni di quegli elementi entro il quarto periodo che contengono un gruppo di elettroni in orbite triquantiche nella fase di transizione tra configurazioni simmetriche di 8 e 18 elettroni rispettivamente. Come sottolineato da Kossel, i risultati sperimentali mostrano

un'estrema semplicità, il momento magnetico degli ioni dipende solo dal numero di elettroni nello ione. Gli ioni ferrici, ad esempio, mostrano lo stesso magnetismo atomico degli ioni manganosi, mentre gli ioni manganici mostrano lo stesso magnetismo atomico degli ioni cromatici. È in bellissimo accordo con quanto abbiamo ipotizzato circa la struttura degli atomi di rame e zinco, che il magnetismo scompare con quegli ioni contenenti 28 elettroni che, come ho affermato, si deve supporre contengano un gruppo completo di orbite triquantiche. Nel complesso, l'esame delle proprietà magnetiche degli elementi nel quarto periodo ci dà una vivida impressione di come una deviazione dalla struttura interna altrimenti simmetrica venga prima sviluppata e poi sanata mentre passiamo da un elemento all'altro. C'è da sperare che un ulteriore studio delle proprietà magnetiche ci dia un indizio sul modo in cui si sviluppa passo dopo passo il gruppo di elettroni nelle orbite triquantiche.

Anche i colori degli ioni supportano direttamente la nostra visione della struttura atomica. Secondo i postulati della teoria quantistica, l'assorbimento così come l'emissione di radiazioni avvengono durante le transizioni tra stati stazionari. La comparsa dei colori, cioè l'assorbimento della luce nella regione visibile dello spettro, è la prova di transizioni che implicano cambiamenti di energia dello stesso ordine di grandezza di quelli che danno gli spettri ottici usuali degli elementi. A differenza degli ioni degli elementi dei periodi precedenti, dove si presume che tutti gli elettroni siano legati molto saldamente, il verificarsi di tali processi nel quarto periodo è esattamente ciò che dovremmo aspettarci. Per lo sviluppo e il completamento dei gruppi elettronici con orbite triquantiche si procederà, per così dire, in competizione con il legame degli elettroni in orbite a quanti superiori, poiché il legame degli elettroni in orbite triquantiche avviene quando gli elettroni in queste orbite sono legati più saldamente degli elettroni nelle orbite 4_1 . Lo sviluppo del gruppo procederà quindi fino al punto in cui si può dire che vi sia equilibrio tra i due tipi di orbite. Si può supporre che questa condizione sia intimamente connessa non solo col colore degli ioni, ma anche con la tendenza degli elementi a formare ioni con valenze diverse. Ciò è in contrasto con gli elementi dei primi periodi dove la carica degli ioni nelle soluzioni acquose è sempre la stessa per lo stesso elemento.

Quinto periodo. Rubidio-Xenon

La struttura degli atomi nei restanti periodi può essere seguita in completa analogia con quanto già detto. Quindi supporremo che il 37° e il 38° elettrone degli elementi del quinto periodo siano legati in orbite 5_1 . Ciò è supportato dalle misure dello spettro d'arco del rubidio e dello spettro di scintilla dello stronzio. Quest'ultimo spettro indica contemporaneamente che appariranno orbite 4_3 , e che, come il 4° contiene 18 elementi, dobbiamo supporre che stiamo assistendo ad uno stadio ulteriore nello sviluppo del gruppo elettronico di orbite tetraquantiche. Si può dire che il primo stadio nella formazione di questo gruppo sia stato raggiunto col kripton con la comparsa di una configurazione simmetrica di otto elettroni composta da due sottogruppi ciascuno di quattro elettroni in orbite 4_1 e 4_2 . Un secondo completamento preliminare deve ritenersi raggiunto con la comparsa di una configurazione simmetrica di 18 elettroni nel caso dell'argento, costituita da tre sottogruppi con sei elettroni ciascuno in orbite dei tipi 4_1 , 4_2 e 4_3 . Tutto quanto è stato detto sulla successiva formazione del gruppo di elettroni con orbite triquantiche vale invariato anche per questa fase della trasformazione del gruppo con orbite tetraquantiche. Infatti non ci siamo serviti in nessun caso dei valori assoluti dei numeri quantici né di ipotesi sulla forma delle orbite, ma solo del numero dei possibili tipi di orbite che possono essere presi in considerazione. Allo stesso tempo può essere interessante ricordare che le proprietà di questi elementi rispetto a quelle del periodo precedente mostrano tuttavia una differenza che corrisponde esattamente a ciò che ci si aspetterebbe dalla differenza dei tipi di orbite. Ad esempio, le divergenze dalle caratteristiche condizioni di valenza degli elementi del secondo e terzo periodo compaiono più tardi nel quinto periodo rispetto agli elementi del quarto periodo.

Mentre un elemento come il titanio già nel quarto periodo mostra una marcata tendenza a presentarsi con valenze diverse, d'altra parte un elemento come lo zirconio è ancora quadrivalente come il carbonio nel secondo periodo e il silicio nel terzo. Una semplice indagine delle proprietà cinematiche delle orbite degli elettroni mostra infatti che un elettrone in un'orbita eccentrica 4_3 di un elemento nel quinto periodo sarà considerevolmente meno legato di un elettrone in un'orbita circolare 3_3 del corrispondente elemento nel quarto periodo, mentre agli elettroni che sono legati in orbite eccentriche rispettivamente del tipo 5_1 e 4_1 corrisponderà un legame all'incirca della stessa intensità.

Alla fine del quinto periodo possiamo supporre che lo xeno, il cui numero atomico è 54, ha una struttura che oltre alle due orbite monoquantiche, otto biquantiche, diciotto triquantiche e diciotto tetraquantiche già menzionato contiene una configurazione simmetrica di otto elettroni in orbite a pentaquantiche costituita da due sottogruppi con quattro elettroni ciascuno rispettivamente in orbite 5_1 e 5_2 .

Sesto periodo. Cesio-Radon

Se ora consideriamo gli atomi di elementi con numero atomico ancora più elevato, dobbiamo prima di tutto supporre che gli elettroni 55° e 56° negli atomi di cesio e bario siano legati in orbite 6_1 . Ciò è confermato dagli spettri di questi elementi. È chiaro, tuttavia, che dobbiamo essere pronti in breve tempo a far fronte a condizioni completamente nuove. Con l'aumento della carica nucleare dovremo aspettarci non solo che un elettrone in un'orbita 5_3 sia legato più fortemente che in un'orbita 6_1 , ma dobbiamo anche aspettarci che arrivi un momento in cui durante la formazione dell'atomo un'orbita 4_4 rappresenterà un legame più solido dell'elettrone rispetto ad un'orbita di penta o esaquantica, più o meno allo stesso modo come negli elementi del quarto periodo una nuova fase nello sviluppo del gruppo triquantico ha inizio quando si raggiunge un punto in cui per la prima volta il 19° elettrone è legato in un'orbita 3_3 invece che 4_1 . Ci aspetteremo quindi nel sesto periodo di incontrare una nuova fase nello sviluppo del gruppo con orbite a tetraquantiche. Giunti a questo punto dobbiamo essere pronti a trovare con il numero atomico crescente una serie di elementi che si susseguono, i quali come nella famiglia dei metalli del ferro hanno pressoché le stesse proprietà. La somiglianza sarà però ancora più marcata, poiché in questo caso si tratta della trasformazione successiva di una configurazione di elettroni che si trova più in profondità all'interno dell'atomo. Avrete già intuito che ciò che ho in mente è una semplice spiegazione della comparsa della famiglia delle terre rare all'inizio del sesto periodo. Come nel caso della trasformazione e completamento del gruppo di orbite di triquantiche nel quarto periodo e del completamento parziale di gruppi di orbite tetraquantiche nel quinto periodo, possiamo immediatamente dedurre dalla lunghezza del sesto periodo il numero di elettroni, vale a dire 32, che sono infine contenuti nel gruppo delle orbite tetraquantiche. Analogamente a quanto vale per il gruppo delle orbite triquantiche è probabile che, quando il gruppo sarà completo, conterrà otto elettroni in ciascuno dei quattro sottogruppi. Anche se non è stato ancora possibile seguire passo per passo lo sviluppo del gruppo, possiamo anche qui fornire alcune prove teoriche a favore della presenza di una configurazione simmetrica esattamente di questo numero di elettroni. Dirò semplicemente che non è possibile senza la coincidenza dei piani delle orbite arrivare ad un'interazione tra quattro sottogruppi di sei elettroni ciascuno in una configurazione di simmetria trigonale semplice, che è altrettanto semplice come quella mostrata da tre sottogruppi. Le difficoltà che incontriamo rendono probabile che un'interazione armonica possa essere ottenuta proprio da quattro gruppi contenenti ciascuno otto elettroni, le cui configurazioni orbitali presentano simmetria assiale.

Proprio come nel caso della famiglia dei metalli ferrosi nel quarto periodo, la spiegazione proposta della presenza della famiglia delle terre rare nel sesto periodo è supportata in modo interessante dallo studio delle proprietà magnetiche di questi elementi. Nonostante la grande

somiglianza chimica, i membri di questa famiglia mostrano proprietà magnetiche molto diverse, così che mentre alcuni di loro mostrano pochissimo magnetismo, altri mostrano un momento magnetico per atomo maggiore di qualsiasi altro elemento che sia stato studiato. È anche possibile dare un'interpretazione semplice dei colori peculiari esibiti dai composti di questi elementi più o meno allo stesso modo del caso della famiglia dei metalli ferrosi del quarto periodo. L'idea che la comparsa del gruppo delle terre rare sia collegata allo sviluppo dei gruppi interni nell'atomo non è di per sé nuova ed è stata presa in considerazione, ad esempio, da Vegard in relazione al suo lavoro sugli spettri dei raggi X. La novità delle presenti considerazioni risiede, però, nell'enfasi posta sul modo peculiare in cui la forza relativa del legame per due orbite dello stesso numero quantico principale ma di forme diverse varia con la carica nucleare e con il numero di elettroni precedentemente legati. Per questo motivo la presenza di un gruppo come quello delle terre rare nel sesto periodo può essere considerata una conseguenza diretta della teoria e potrebbe effettivamente essere stata prevista da una teoria quantistica, adattata alla spiegazione delle proprietà degli elementi entro i periodi precedenti nel modo che ho mostrato.

Oltre allo sviluppo finale del gruppo delle orbite tetraquantiche, nel sesto periodo della famiglia dei metalli del platino si osserva il secondo stadio nello sviluppo del gruppo delle orbite pentaquantiche. Anche nel gas radon radioattivo e chimicamente inattivo, che completa questo periodo, osserviamo il primo passo preliminare nello sviluppo di un gruppo di elettroni con orbite esaquantiche. Nell'atomo di questo elemento, oltre ai gruppi di elettroni rispettivamente di due orbite monoquantiche, otto orbite biquantiche, diciotto orbite triquantiche, trentadue orbite tetraquantiche e diciotto orbite pentaquantiche, c'è anche un'altra configurazione simmetrica esterna di otto elettroni in orbite esaquantiche, che supponiamo consistere di due sottogruppi con quattro elettroni ciascuno in orbite 6_1 e 6_2 rispettivamente.

Settimo periodo

Nel settimo ed ultimo periodo del sistema periodico possiamo aspettarci la comparsa di orbite a eptaquantiche nello stato normale dell'atomo. Così nell'atomo neutro del radio oltre alla struttura elettronica del radon ci saranno due elettroni su orbite 7_1 che penetreranno durante la loro rivoluzione non solo nella regione delle orbite degli elettroni che possiedono valori inferiori per il numero quantico principale, ma anche a distanze dal nucleo che sono inferiori ai raggi delle orbite delle orbite monoquantiche più interne. Le proprietà degli elementi del settimo periodo sono molto simili alle proprietà degli elementi del quinto periodo. Quindi, contrariamente alle condizioni del sesto periodo, non ci sono elementi le cui proprietà si somigliano tra loro come quelle delle terre rare. In esatta analogia con quanto già detto circa i rapporti tra le proprietà degli elementi nel quarto e quinto periodo ciò si può spiegare molto semplicemente con il fatto che ad un'orbita eccentrica corrisponderà un legame notevolmente minore di un elettrone nell'atomo di un elemento del settimo periodo rispetto al legame di un elettrone in un'orbita circolare nel corrispondente elemento del sesto periodo, mentre ci sarà una differenza molto minore nel legame di questi elettroni in orbite del tipo 7_1 e 6_1 rispettivamente.

È noto che il settimo periodo non è completo, poiché non è stato trovato nessun atomo con numero atomico maggiore di 92. Ciò è probabilmente collegato al fatto che gli ultimi elementi del sistema sono radioattivi e che i nuclei di atomi con una carica totale maggiore di 92 non sarà sufficientemente stabile per esistere in condizioni in cui gli elementi possono essere osservati. Si è tentati di tracciare un quadro degli atomi formati dalla cattura e dal legame degli elettroni attorno a nuclei con cariche più elevate, e di ottenere così un'idea delle proprietà che ci si potrebbe aspettare per i corrispondenti ipotetici elementi. Non svilupperò ulteriormente questo argomento, tuttavia, poiché i risultati generali che dovremmo ottenere saranno evidenti dalle opinioni che ho sviluppato per spiegare le proprietà degli elementi effettivamente osservati. Una panoramica di questi risultati è fornita nella tabella seguente, che offre una rappresentazione

simbolica della struttura atomica dei gas inattivi che completano i primi sei periodi nel sistema periodico. Per sottolineare il cambiamento progressivo la tabella include la probabile disposizione degli elettroni nell'atomo successivo che avrebbe proprietà come i gas inattivi.

La visione della costituzione atomica alla base di questa tabella, che implica configurazioni di elettroni che si muovono con grandi velocità tra loro, in modo che gli elettroni dei gruppi "esterni" penetrino nella regione delle orbite degli elettroni dei gruppi "interni", è ovviamente completamente diverso dai modelli statici dell'atomo proposti da Langmuir. Ma prescindendo da ciò si vedrà che la disposizione dei gruppi elettronici nell'atomo, alla quale siamo stati portati tracciando il modo in cui ogni singolo elettrone si è legato, è essenzialmente diversa dalla disposizione dei gruppi nella teoria di Langmuir. Per spiegare le proprietà degli elementi del sesto periodo Langmuir assume ad esempio che, oltre agli strati interni delle cellule contenenti rispettivamente 2, 8, 8, 18 e 18 elettroni, necessari per spiegare le proprietà degli elementi del sesto periodo oltre agli elementi dei periodi precedenti, l'atomo possiede anche uno strato di celle con spazio per 32 elettroni, che nel caso del radon è completato.

Element	Atomic number	Number of Electrons in n_k -orbits																								
		1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	5 ₄	5 ₅	6 ₁	6 ₂	6 ₃	6 ₄	6 ₅	6 ₆	7 ₁	7 ₂	7 ₃	
Helium	2	2																								
Neon	10	2	4	4																						
Argon	18	2	4	4	4	4	-																			
Krypton	36	2	4	4	6	6	6	4	4	-	-															
Xenon	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	-	4	4	-	-	-										
Radon	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	-	-	4	4	-	-	-	-				
?	118	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	8	8	8	8	-	6	6	6	-	-	-	-	4	4	-

A questo proposito può essere interessante citare un recente articolo di Bury, sul quale la mia attenzione è stata attirata per la prima volta dopo questo discorso, e che contiene un'interessante rassegna delle proprietà chimiche degli elementi basata su concezioni simili della struttura atomica, come quelle applicati da Lewis e Langmuir. Da considerazioni puramente chimiche Bury giunge a conclusioni che, per quanto riguarda la disposizione e il completamento dei gruppi, coincidono principalmente con quelle della presente teoria, le cui linee generali sono state fornite nelle mie lettere a Nature menzionate nell'introduzione.

Analisi della tavola periodica

I risultati riportati in questa relazione sono illustrati anche mediante la rappresentazione del sistema periodico riportata in fig. 1. In questa figura i riquadri vogliono indicare quegli elementi in cui uno dei gruppi "interni" è in fase di sviluppo. Pertanto nel quarto e nel quinto periodo si troverà un unico quadro che indica rispettivamente il completamento finale del gruppo elettronico con orbite triquantiche, e il penultimo stadio nello sviluppo del gruppo con orbite a tetraquantiche. Nel sesto periodo è stato necessario introdurre due cornici, di cui quella interna indica l'ultimo stadio dell'evoluzione del gruppo con orbite tetraquantiche, dando origine alle terre rare. Ciò avviene in un punto del sistema periodico dove è già iniziato il terzo stadio nello sviluppo di un gruppo elettronico con orbite a pentaquantiche, indicato dal riquadro

esterno. A questo proposito si vedrà che la cornice interna racchiude un numero di elementi inferiore a quello che solitamente viene attribuito alla famiglia delle terre rare. Alla fine di questo gruppo esiste un'incertezza, dovuta al fatto che nessun elemento di numero atomico 72 è noto con certezza. Tuttavia, come indicato in fig. 1, dobbiamo concludere dalla teoria che il gruppo con orbite tetraquantiche è finalmente completato nel lutezio (71). Questo elemento dovrebbe quindi essere l'ultimo nella sequenza di elementi consecutivi con proprietà simili nella prima metà del sesto periodo, e al posto del 72 bisogna aspettarsi un elemento che nelle sue proprietà chimico-fisiche sia omologo allo zirconio e al torio. Ciò, già segnalato sulla vecchia tavola di Julius Thomsen, è stato sottolineato anche da Bury. [Recentemente Dauvillier, in un'indagine sullo spettro dei raggi X eccitati in preparati contenenti terre rare, ha osservato alcune deboli righe che attribuisce ad un elemento di numero atomico 72. Questo elemento è da lui identificato come l'elemento celtio, appartenente al famiglia delle terre rare, la cui esistenza era stata precedentemente sospettata da Urbain. A parte le difficoltà che questo risultato, se corretto, comporterebbe per le teorie atomiche, esso implicherebbe, poiché le terre rare secondo la visione chimica possiedono tre valenze, un aumento di valenza positiva di due unità nel passaggio dall'elemento 72 al successivo elemento 73, tantalio. Ciò significherebbe un'eccezione alla regola generale, secondo cui la valenza non aumenta mai di più di un'unità quando si passa da un elemento al successivo nella tavola periodica]. Nel caso del settimo periodo incompleto il quadro completo indica il terzo stadio nello sviluppo del gruppo elettronico con orbite a esaquantiche, che deve iniziare nell'attinio. La cornice tratteggiata indica il penultimo stadio nello sviluppo del gruppo delle orbite pentaquantiche, che finora non è stato osservato, ma che dovrebbe iniziare poco dopo l'uranio, se non è già iniziato in questo elemento.

Con riferimento all'omologia degli elementi la posizione eccezionale degli elementi racchiusi da cornici in fig. 1 viene ulteriormente enfatizzato facendo attenzione che, nonostante la grande somiglianza che molti elementi presentano, non vengono tracciate linee di collegamento tra due elementi che occupano posizioni diverse nel sistema rispetto allo schema. In effetti, la grande somiglianza chimica tra, ad esempio, l'alluminio e lo scandio, entrambi elementi trivalenti e fortemente elettropositivi, è direttamente o indirettamente enfatizzata nelle attuali rappresentazioni della tavola periodica. Mentre questo procedimento è giustificato dalla struttura analoga degli ioni trivalenti di questi elementi, le nostre idee più dettagliate sulla struttura atomica suggeriscono, tuttavia, marcate differenze nelle proprietà fisiche dell'alluminio e dello scandio, originate dal carattere essenzialmente diverso del legame degli ultimi tre elettroni dell'atomo neutro. Questo fatto dà probabilmente una spiegazione diretta della marcata differenza esistente tra gli spettri dell'alluminio e dello scandio. Anche se lo spettro dello scandio non è ancora sufficientemente chiaro, questa differenza sembra avere un carattere molto più fondamentale rispetto ad esempio alla differenza tra gli spettri dell'arco del sodio e del rame, che oltre alla grande differenza nei valori assoluti dei termini spettrali possiedono una struttura del tutto analoga, come accennato in precedenza in questo saggio. Nel complesso dobbiamo aspettarci che gli spettri degli elementi dei periodi successivi che si trovano all'interno di una cornice mostrino nuove caratteristiche rispetto agli spettri degli elementi dei primi tre periodi. Questa aspettativa sembra supportata dal recente lavoro sullo spettro del manganese di Catalan, apparso poco prima della stampa di questo saggio.

Prima di abbandonare l'interpretazione delle proprietà chimiche mediante questo modello atomico vorrei ricordarvi ancora una volta i principi fondamentali che abbiamo utilizzato. L'intera teoria si è evoluta da uno studio sul modo in cui gli elettroni possono essere catturati da un atomo. Si riteneva che la formazione di un atomo consistesse nel legame successivo di elettroni, legame che, secondo la teoria quantistica, dava luogo a radiazione. Secondo i postulati fondamentali della teoria questo legame avviene gradualmente attraverso transizioni tra stati stazionari accompagnati da emissione di radiazioni. Sulla stabilità dell'atomo il problema essenziale è in quale stadio tale processo giunge a termine. Su questo punto i postulati non danno alcuna

informazione diretta, ma qui entra in gioco il principio di corrispondenza. Anche se in molti punti è stato possibile spingersi molto più in là di quanto il tempo mi ha permesso di indicarvi, non è stato ancora possibile seguire dettagliatamente tutte le fasi della formazione degli atomi. Non possiamo dire, ad esempio, che la tabella sopra riportata della costituzione atomica dei gas inerti possa essere considerata in ogni dettaglio come il risultato inequivocabile dell'applicazione del principio di corrispondenza. D'altra parte sembra che le nostre considerazioni pongano già i dati empirici in una luce che difficilmente permette un'interpretazione essenzialmente diversa delle proprietà degli elementi basata sui postulati della teoria quantistica. Ciò vale non solo per gli spettri in serie e la loro stretta relazione con le proprietà chimiche degli elementi, ma anche per gli spettri dei raggi X, la cui considerazione ci porta all'indagine di processi interatomici di carattere completamente diverso. Come abbiamo già accennato, è necessario supporre che l'emissione di questi ultimi spettri sia collegata a processi che possono essere descritti come una riorganizzazione dell'atomo completamente formato dopo una perturbazione prodotta all'interno dell'atomo dall'azione di forze esterne.

IV. RIORGANIZZAZIONE DEGLI ATOMI E SPETTRI RAGGI X

Come nel caso delle serie spettrali, è stato anche possibile rappresentare la frequenza di ciascuna riga nello spettro dei raggi X di un elemento come la differenza tra due di un insieme di termini spettrali. Assumeremo quindi che ciascuna riga di raggi X sia dovuta ad una transizione tra due stati stazionari dell'atomo. I valori dell'energia atomica corrispondenti a questi stati vengono spesso definiti "livelli energetici" degli spettri dei raggi X. La grande differenza tra l'origine dei raggi X e le serie spettrali si vede chiaramente, tuttavia, nella differenza delle leggi che si applicano all'assorbimento della radiazione nei raggi X e nelle regioni ottiche degli spettri. L'assorbimento da parte degli atomi non eccitati in quest'ultimo caso è connesso con quelle righe delle serie spettrali che corrispondono alle combinazioni dei vari termini spettrali con il più grande di questi termini. Come è stato dimostrato soprattutto dalle ricerche di Wagner e de Broglie, l'assorbimento nella regione dei raggi X è invece collegato non con le righe dei raggi X ma con determinate regioni spettrali che iniziano nei cosiddetti "spigoli di assorbimento." Le frequenze di questi spigoli concordano molto da vicino con i termini spettrali usati per rappresentare le righe dei raggi X. Vedremo ora come la concezione della struttura atomica sviluppata nelle pagine precedenti offra una semplice interpretazione di questi fatti. Consideriamo la seguente domanda: quali cambiamenti nello stato dell'atomo possono essere prodotti dall'assorbimento della radiazione, e quali processi di emissione possono essere avviati da tali cambiamenti?

Assorbimento ed emissione di raggi X e principio di corrispondenza

La possibilità di produrre una qualsiasi variazione nel moto di un elettrone all'interno di un atomo mediante radiazione deve essere considerata in primo luogo come intimamente connessa con il carattere dell'interazione tra gli elettroni all'interno dei gruppi separati. In contrasto con le forme di moto in cui in ogni momento la posizione degli elettroni presenta una simmetria poligonale o poliedrica, la concezione di questa interazione evoluta dalla considerazione della possibile formazione di atomi mediante successivi legami di elettroni ha un carattere tale che le componenti armoniche nel moto dell'elettrone sono in generale rappresentate nel momento elettrico risultante dell'atomo. In seguito a ciò sarà possibile liberare un singolo elettrone dall'interazione con gli altri elettroni dello stesso gruppo mediante un processo che possiede la necessaria analogia con un processo di assorbimento secondo la visione elettrodinamica classica rivendicata dal principio di corrispondenza. I punti di vista su cui abbiamo basato l'interpretazione dello sviluppo e del

completamento dei gruppi durante la formazione di un atomo implicano, d'altra parte, che così come nessun elettrone aggiuntivo può essere assorbito in un gruppo precedentemente completato nell'atomo mediante un cambiamento che comporti l'emissione di radiazione, analogamente non sarà possibile aggiungere un nuovo elettrone a tale gruppo, quando lo stato dell'atomo viene modificato dall'assorbimento di radiazione. Ciò significa che un elettrone che appartiene ad uno dei gruppi interni dell'atomo, in conseguenza di un processo di assorbimento – salvo il caso in cui abbandona completamente l'atomo – può passare solo o ad un gruppo incompleto, oppure ad un'orbita dove l'elettrone durante la maggior parte della sua rivoluzione si muove ad una distanza dal nucleo grande rispetto alla distanza degli altri elettroni. A causa delle particolari condizioni di stabilità che controllano la comparsa di gruppi incompleti all'interno dell'atomo, l'energia necessaria per realizzare una transizione verso un tale gruppo differirà in generale molto poco da quella richiesta per rimuovere completamente dall'atomo il particolare elettrone. Dobbiamo quindi supporre che i livelli energetici corrispondenti agli spigoli di assorbimento indichino in prima approssimazione la quantità di lavoro necessaria per rimuovere completamente un elettrone in uno dei gruppi interni dall'atomo. Il principio di corrispondenza fornisce anche una base per comprendere le evidenze sperimentali circa l'aspetto delle righe di emissione degli spettri di raggi X dovute a transizioni tra stati stazionari corrispondenti a questi livelli energetici. Quindi la natura dell'interazione tra gli elettroni nei gruppi dell'atomo implica che ciascun elettrone è per così dire preparato, indipendentemente dagli altri elettroni dello stesso gruppo, a cogliere ogni opportunità che si offre per legarsi più saldamente, venendo assorbito in un gruppo di elettroni con orbite corrispondenti a valori più piccoli del numero quantico principale. È evidente, tuttavia, che sulla base delle nostre concezioni della struttura atomica, tale opportunità è sempre a portata di mano non appena un elettrone viene rimosso da uno di questi gruppi.

Nello stesso tempo in cui la nostra visione dell'atomo porta ad una concezione naturale dei fenomeni di emissione e assorbimento dei raggi X, in stretto accordo con quella con cui Kossel ha tentato di dare una spiegazione formale delle osservazioni sperimentali, suggerisce anche una semplice spiegazione di quelle relazioni quantitative valide per le frequenze delle righe che sono state scoperte da Moseley e Sommerfeld. Queste ricerche hanno portato alla luce una notevole e vasta somiglianza tra lo spettro Röntgen di un dato elemento e lo spettro che ci si aspetterebbe in seguito al legame di un singolo elettrone con il nucleo. Questa somiglianza la comprendiamo immediatamente se ricordiamo che nello stato normale dell'atomo ci sono elettroni che si muovono lungo orbite che, con certe limitazioni, corrispondono a tutte le fasi di tale processo di legame e che, quando un elettrone viene allontanato dal suo posto originario, all'interno dell'atomo possono iniziare processi che corrisponderanno a tutte le transizioni tra questi stadi consentite dal principio di corrispondenza. Ciò ci porta subito fuori da quelle difficoltà che apparentemente sorgono, quando si tenta di spiegare l'origine degli spettri dei raggi X mediante una struttura atomica, atta a spiegare il sistema periodico. Questa difficoltà è stata avvertita a tal punto che ha portato, ad esempio, Sommerfeld nel suo recente lavoro a supporre che le configurazioni degli elettroni nei vari atomi di uno stesso elemento possano essere diverse anche in condizioni usuali. Poiché, contrariamente alle nostre idee, egli ha supposto che tutti gli elettroni nei gruppi principali dell'atomo si muovessero su orbite equivalenti, è stato costretto a supporre che questi gruppi sono diversi nei diversi atomi, corrispondenti a diversi possibili tipi di forme orbitali. Tale presupposto, tuttavia, sembra incoerente con un'interpretazione del carattere definito delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi, ed è in netta contraddizione con i punti di vista sulla stabilità degli atomi che costituiscono la base della struttura atomica qui proposta.

Spettri dei raggi X e struttura atomica

A questo proposito è interessante sottolineare che la distribuzione in gruppo degli elettroni nell'atomo, su cui ci siamo basati sia per la spiegazione del sistema periodico sia per la classificazione delle righe negli spettri dei raggi X, si presenta in modo del tutto diverso in questi due fenomeni. Mentre il cambiamento caratteristico delle proprietà chimiche con il numero atomico è dovuto al graduale sviluppo e completamento dei gruppi degli elettroni meno legati, la caratteristica assenza di quasi ogni traccia di cambiamento periodico negli spettri dei raggi X è dovuta a due cause. In primo luogo la configurazione elettronica dei gruppi completati si ripete invariata al crescere del numero atomico, e in secondo luogo il modo graduale con cui i gruppi incompleti si sviluppano implica che un tipo di orbita, dal momento in cui appare per la prima volta nello stato normale dell'atomo neutro si verificherà sempre in questo stato e corrisponderà ad un legame in costante aumento. Lo sviluppo dei gruppi nell'atomo a numero atomico crescente, che governa le proprietà chimiche degli elementi, si manifesta negli spettri dei raggi X principalmente con la comparsa di nuove righe. Swinne ha già fatto riferimento ad un legame di questo tipo tra il sistema periodico e gli spettri dei raggi X in connessione con la teoria di Kossel. Possiamo solo aspettarci una relazione più stretta tra i fenomeni dei raggi X e le proprietà chimiche degli elementi, per quanto riguarda le condizioni sulla superficie dell'atomo. In accordo con quanto osservato nelle indagini sull'assorbimento dei raggi X in elementi di numero atomico inferiore, come quelle effettuate negli ultimi anni nel laboratorio di fisica di Lund, si comprende subito che la posizione e l'eventuale struttura degli spigoli di assorbimento dipenderà in una certa misura dalle condizioni fisiche e chimiche dell'elemento studiato, mentre tale dipendenza non appare nelle caratteristiche righe di emissione.

Se cerchiamo di ottenere una spiegazione più dettagliata delle osservazioni sperimentali, incontriamo la questione del ruolo degli altri elettroni nell'atomo sul legame di un elettrone in una data orbita. Questa influenza sarà, come subito vediamo, minima per le parti interne dell'atomo, dove per ciascun elettrone l'attrazione del nucleo è grande in proporzione alla repulsione degli altri elettroni. Va anche ricordato che mentre l'influenza relativa degli altri elettroni sul legame diminuirà con l'aumentare della carica del nucleo, l'effetto della variazione della massa dell'elettrone con la velocità sulla forza di legame aumenterà fortemente. Ciò può essere visto dalla formula di Sommerfeld (11). Mentre otteniamo un accordo abbastanza buono per i livelli corrispondenti alla rimozione di uno degli elettroni più interni nell'atomo utilizzando la semplice formula (11), è però già necessario prendere in considerazione l'influenza degli altri elettroni facendo un calcolo approssimativo dei livelli corrispondenti alla rimozione di un elettrone da uno dei gruppi esterni dell'atomo. Proprio questa circostanza ci offre però la possibilità di ottenere dagli spettri dei raggi X informazioni sulla configurazione degli elettroni all'interno degli atomi. Numerose indagini sono state condotte su questa questione sia da Sommerfeld e dai suoi allievi che da Debye, Vegard e altri. Si può anche osservare che de Broglie e Dauvillier in un recente articolo hanno ritenuto possibile trovare supporto nel materiale sperimentale ad alcune ipotesi sul numero di elettroni nei gruppi dell'atomo a cui Dauvillier era stato condotto da considerazioni sul sistema periodico simili a quelle proposte da Langmuir e Ladenburg. Nei calcoli effettuati in relazione a queste ricerche si assume che gli elettroni nei vari gruppi si muovano in regioni concentriche separate dell'atomo, così che l'effetto della presenza degli elettroni nei gruppi interni sul moto degli elettroni nei gruppi esterni ci si può aspettare che in prima approssimazione consista in una semplice selezione del nucleo. Per questo motivo, di cui abbiamo visto molti esempi nelle serie spettrali, non possiamo aspettarci di rendere conto del legame degli elettroni separati, semplicemente mediante una "correzione di selezione" consistente nella sottrazione di una quantità costante dal valore di N in formule come la (5) e la (11). Inoltre nel calcolo del lavoro corrispondente ai livelli energetici dobbiamo tenere conto non solo dell'interazione tra gli elettroni nello stato normale dell'atomo, ma anche dei cambiamenti nella configurazione e nell'interazione degli elettroni rimanenti, che si stabiliscono automaticamente

senza emissione di radiazioni durante la rimozione dell'elettrone. Anche se tali calcoli non sono ancora stati effettuati con grande precisione, un'indagine preliminare ha già dimostrato che è possibile rendere conto approssimativamente dei risultati sperimentali.

Classificazione degli spettri di raggi X

Indipendentemente da una visione definita della struttura atomica, è stato possibile, mediante un'applicazione formale delle teorie di Kossel e di Sommerfeld, districare la grande quantità di materiale sperimentale sugli spettri di raggi X. Questo materiale è tratto principalmente dalle misure accurate di Siegbahn e dei suoi collaboratori. Da questo dispacciamento delle osservazioni sperimentali, alle quali hanno preso parte oltre a Sommerfeld ed i suoi studenti soprattutto Smekal e Coster, abbiamo ottenuto una classificazione quasi completa dei livelli energetici corrispondenti agli spettri dei raggi X. Tali livelli sono formalmente riferiti a tipi di orbite caratterizzate da due numeri quantici n e k , e sono state trovate anche alcune regole precise per le possibilità di combinazione tra i vari livelli. In questo modo si sono ottenuti numerosi risultati di grande interesse per l'ulteriore delucidazione dell'origine degli spettri X. Innanzitutto non solo è stato possibile trovare livelli che entro certi limiti corrispondono a tutte le possibili coppie di numeri per n e k , ma si è scoperto che in generale a ciascuna di tali coppie deve essere assegnato più di un livello. Di questo risultato, che a prima vista può apparire molto sorprendente, dopo un'ulteriore considerazione può essere data una semplice interpretazione. Dobbiamo ricordare che i livelli dipendono non solo dalla costituzione dell'atomo nello stato normale, ma anche dalle configurazioni che compaiono dopo la rimozione di uno degli elettroni interni e che contrariamente allo stato normale non possiedono un carattere completato in modo univoco. Se consideriamo quindi un processo in cui uno degli elettroni in un gruppo (sottogruppo) viene rimosso, dobbiamo essere preparati a scoprire che dopo il processo le orbite degli elettroni rimanenti in questo gruppo possono essere orientate in più di un modo tra loro, e soddisfano ancora le condizioni richieste agli stati stazionari dalla teoria quantistica. Una tale visione della "complessità" dei livelli, come mostra un'ulteriore considerazione, spiega semplicemente il modo in cui la differenza energetica dei due livelli varia con il numero atomico. Senza tentare di sviluppare un quadro più dettagliato della struttura atomica, Smekal ha già discusso la possibilità di tenere conto della molteplicità dei livelli. Oltre a riferirsi alla possibilità che gli elettroni separati nei gruppi principali non si muovano su orbite equivalenti, Smekal suggerisce l'introduzione di tre numeri quantici per la descrizione dei vari gruppi, ma non indica inoltre in che misura questi numeri quantici debbano essere considerati come caratterizzanti una complessità nella struttura dei gruppi nello stato normale stesso o al contrario caratterizzanti i gruppi incompleti che compaiono quando viene allontanato un elettrone.

Si vedrà che la complessità dei livelli di raggi X presenta una stretta analogia con la spiegazione della complessità dei termini delle serie spettrali. Esiste però questa differenza tra la struttura complessa degli spettri X e la struttura complessa delle righe nelle serie spettrali, che negli spettri X non si verificano solo combinazioni tra termini spettrali, per cui k varia di unità, ma anche tra termini corrispondenti allo stesso valore di k . Si può supporre che ciò sia dovuto al fatto che negli spettri dei raggi X, a differenza delle serie spettrali, abbiamo a che fare con transizioni tra stati stazionari dove, sia prima che dopo la transizione, l'elettrone interessato prende parte ad una intima interazione con altri elettroni in orbite con lo stesso numero quantico principale. Anche se si può supporre che questa interazione sia di natura tale che le componenti armoniche che apparirebbero nel moto di un elettrone in assenza degli altri appariranno in generale anche nel momento risultante dell'atomo, dobbiamo aspettarci che l'interazione tra gli elettroni darà luogo alla comparsa di nuovi tipi di componenti armoniche.

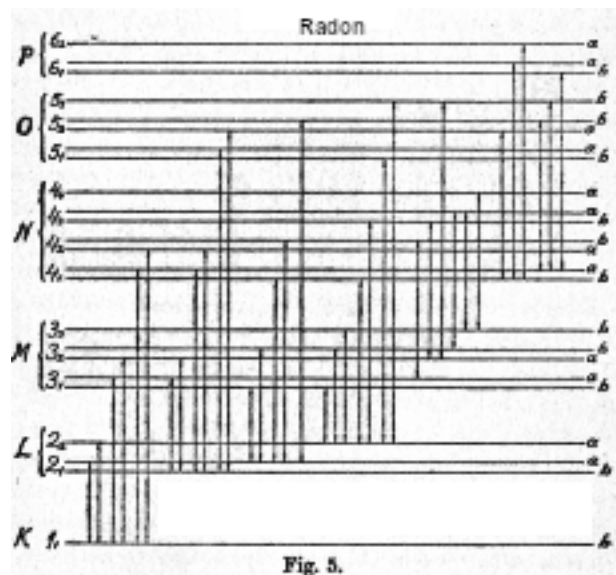


Fig. 5.

Potrebbe essere interessante inserire qui qualche cenno su un nuovo articolo di Coster apparso dopo questo discorso, nel quale egli è riuscito a ottenere un legame esteso e dettagliato tra gli spettri dei raggi X e le idee sulla struttura atomica, espressa in questo saggio. La classificazione sopra menzionata era basata sulle misure degli spettri degli elementi più pesanti, e i risultati nella loro forma completa, dovuti principalmente al lavoro indipendente di Coster e Wentzel, possono essere rappresentati dal diagramma in fig. 5, che si riferisce al radon. Le frecce verticali rappresentano le linee osservate derivanti dalle combinazioni tra i diversi livelli energetici che sono rappresentati da linee orizzontali. In ciascun gruppo i livelli sono disposti nella stessa successione dei loro valori energetici, ma le loro distanze non danno un quadro quantitativo delle effettive differenze energetiche, poiché ciò richiederebbe una figura molto più grande. I numeri n_{lk} associati ai diversi livelli indicano il tipo di orbita corrispondente. Le lettere a e b si riferiscono alle regole di abbinamento di cui ho parlato. Secondo queste regole la possibilità di combinazione è limitata (1) dall'esclusione delle combinazioni, per le quali k varia di più di una unità, (2) dalla condizione che possono avvenire solo combinazioni tra un livello a e un livello b . Quest'ultima regola è stata data in questa forma da Coster; Wentzel la formulò in un modo alquanto diverso con l'introduzione formale di un terzo numero quantico. Nel suo nuovo articolo Coster ha stabilito una classificazione simile per gli elementi più leggeri. Per gli elementi nell'intorno dello xeno e del kripton ha ottenuto risultati illustrati dai diagrammi riportati in fig. 6.

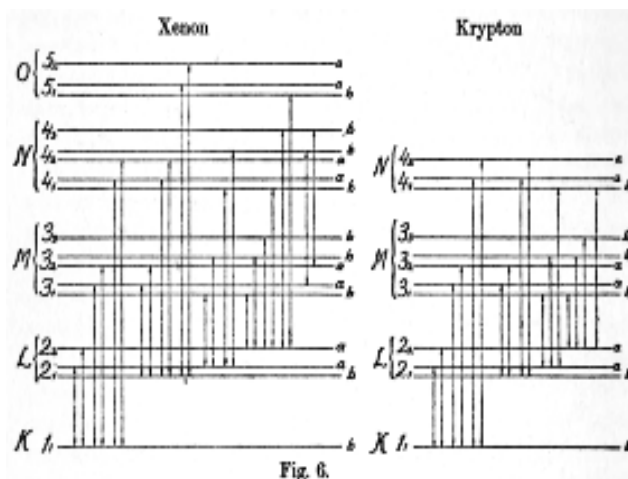


Fig. 6.

Proprio come in fig. 5 i livelli corrispondono esattamente a quei tipi di orbite che, come visto dalla tabella presentata, secondo la teoria saranno presenti negli atomi di questi elementi. Nello

xeno molti dei livelli presenti nel radon sono scomparsi, e nel kripton ancora più livelli sono scomparsi. Coster ha anche indagato in quali elementi questi particolari livelli compaiono per l'ultima volta, nel passaggio dal numero atomico superiore a quello inferiore. I suoi risultati su questo punto confermano in dettaglio le previsioni della teoria. Inoltre dimostrano che il cambiamento nel legame degli elettroni nei gruppi esterni negli elementi della famiglia delle terre rare mostra una dipendenza dal numero atomico che supporta fortemente l'ipotesi che in questi elementi vi sia un completamento di un gruppo interno di orbite tetraquantiche. Per i dettagli si rimanda il lettore all'articolo di Coster nel *Philosophical Magazine*. Un altro importante contributo alla nostra conoscenza sistematica degli spettri dei raggi X è contenuto in un recente articolo di Wentzel. Egli mostra che varie righe, che non trovano posto nella classificazione fin qui considerata, possono essere ascritte in modo naturale a processi di riorganizzazione, iniziati dalla rimozione di più di un elettrone dall'atomo; queste righe sono quindi in un certo senso analoghe alle righe intensificate negli spettri ottici.

CONCLUSIONE

Prima di concludere questo discorso desidero sottolineare ancora una volta la completa analogia nell'applicazione della teoria quantistica alla stabilità dell'atomo, utilizzata per spiegare due fenomeni così diversi come il sistema periodico e gli spettri dei raggi X. Questo punto è della massima importanza per giudicare la validità della teoria, poiché la giustificazione per impiegare considerazioni relative alla formazione degli atomi per successiva cattura di elettroni come principio guida per l'indagine della struttura atomica potrebbe apparire dubbia se tali considerazioni non fossero in naturale accordo con le opinioni sulla riorganizzazione dell'atomo dopo una perturbazione della normale disposizione elettronica. Anche se si riconoscerà una certa coerenza interna in questa visione della struttura atomica, non è tuttavia necessario che io sottolinei il carattere incompleto della teoria, non solo per quanto riguarda l'elaborazione dei dettagli, ma anche per quanto riguarda il fondamento dei punti di vista generali. Sembra, tuttavia, che non vi sia altra via di progresso nei problemi atomici se non quella seguita finora, cioè lasciare che il lavoro in queste due direzioni proceda di pari passo.