

VI.3 I primi passi della radioattività e della spettroscopia

- ⌘ Da Becquerel ai Curie
- ⌘ Alfa, beta, gamma
- ⌘ L'indagine spettroscopica

3.1 Da Becquerel ai Curie

3.1.1 LE PROPRIETÀ DEI SALI DI URANIO

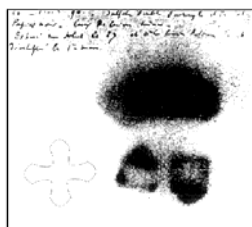
La scoperta della radioattività avvenne immediatamente dopo la scoperta dei raggi X, ma non si tratta di una coincidenza casuale.

Henri Poincaré avuta notizia della scoperta dei raggi X da parte di Röntgen ne diede comunicazione alla accademia francese delle scienze nel gennaio del 1896 e terminò la sua comunicazione ipotizzando che i raggi X potessero avere origine nei fenomeni di fluorescenza:



*Quindi è il vetro che emette i raggi Röntgen, e li emette diventando fluorescente. Non possiamo allora chiederci se tutti i corpi la cui fluorescenza è sufficientemente intensa emettano, oltre ai raggi luminosi, dei raggi X di Röntgen, qualunque sia la causa della loro fluorescenza? Così i fenomeni non sarebbero più legati a una causa elettrica. Ciò non è molto probabile, ma possibile, e senza dubbio facile da verificare.*¹

A questa comunicazione era presente Henry Becquerel (1852 - 1908) che da tempo si interessava alla problematiche della *fluorescenza*² ed egli decise di verificare se i raggi X di Röntgen fossero o meno originati dalla fluorescenza (visto che si originavano in corrispondenza della macchia verdastra che i raggi catodici generavano sul tubo di vetro).



Le prime immagini fotografiche lasciate dai sali di uranio; Becquerel pensa inizialmente che siano il segno della fluorescenza

Dagli studi condotti con il padre gli era noto che i sali di uranio esposti alla radiazione ultravioletta diventavano debolmente fluorescenti; pertanto condusse i primi esperimenti esponendoli al sole e deponendoli poi sopra una pellicola fotografica accuratamente schermata con carta nera (dice Becquerel, *in modo che non si impressionasse nemmeno dopo una giornata di esposizione al sole*).

Se la pellicola veniva posta sotto i sali di uranio precedentemente esposti al sole, la pellicola si impressionava rivelando la sagoma dei sali. Lo stesso accadeva anche dopo la interposizione di una lastra di vetro che veniva inserita per garantire che non ci fossero di mezzo reazioni chimiche indotte dai sali di uranio.

Becquerel diede notizia di ciò nel febbraio del 1896 ma verso la fine del mese alcune giornate di cattivo tempo lo indussero a sospendere gli esperimenti. I sali di uranio non fluorescenti e le pellicole rimasero in un cassetto e quando il primo marzo il tempo si rimise al bello sviluppai le lastre attendendomi di osservare delle immagini molto deboli e invece osservai che le tracce risultavano di grande intensità. Pensai immediatamente che il fenomeno era continuato anche al buio e preparai il seguente esperimento.



¹ H. Poincaré, *Les rayons cathodiques et les rayons Röntgen*, citato in Giuseppe Bruzzaniti, La radioattività; ed. Loescher

² La fluorescenza è la proprietà di alcune sostanze di emettere luce dopo essere state sottoposte alle radiazioni ultraviolette (ed ai raggi X). Questa proprietà è oggi sfruttata per la produzione di luce nei tubi fluorescenti impropriamente detti tubi al neon.

Misi una lastra fotografica sul fondo di una scatola opaca di cartone; quindi misi un conglomerato di sali di uranio a contatto con la parte sensibile; il conglomerato di forma convessa toccava l'emulsione solo in pochi punti; a fianco ad esso misi dell'altro sale di uranio separandolo dalla emulsione con una sottile lastra di vetro; l'intera operazione venne condotta in una stanza buia e dopo la chiusura della scatola essa venne posta in un'altra scatola e infine il tutto fu posto in un cassetto. Feci la stessa cosa anche con un contenitore chiuso da una lastrina di alluminio sopra cui depositai dei sali di uranio mentre all'interno misi una lastra fotografica; il tutto fu posto in una scatola e in un cassetto. Dopo 5 ore di esposizione sviluppai le lastre e osservai la forma del conglomerato cristallino esattamente come era avvenuto nel caso di preventiva esposizione alla luce solare dei sali di uranio. Per quanto riguarda la crosta a contatto con la lastra, si notava a fatica una differenza tra i punti di contatto e quelli che distavano dalla lastra di circa 1 millimetro; tale differenza si può far risalire alla diversa distanza della sorgente di raggi attivi. La crosta, con la interposizione del vetro, dava un effetto leggermente attenuato ma comunque risultava ben evidenziata la forma della crosta stessa. Infine, nel caso della lastrina di alluminio si aveva una più netta attenuazione ma rimaneva chiarissimo l'effetto. E' importante osservare che l'effetto non può essere attribuito alla radiazione legata alla fosforescenza perché essa dopo solo 1 centesimo di secondo risulta del tutto impercettibile.³

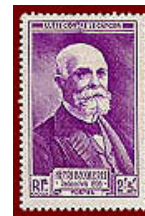
Becquerel conclude che la nuova radiazione ha proprietà simili ai raggi studiati da Lenard e Röntgen, che appare legata alla fosforescenza ma che, poiché persiste ben al di là della stessa, deve esistere qualcosa di nuovo. Egli riceverà il premio Nobel insieme ai coniugi Curie nel 1903 ma dopo i primi esperimenti che danno evidenza un fenomeno nuovo e che consentono di associare i nuovi raggi all'uranio e non alla fosforescenza non riuscirà a comprenderne le caratteristiche; gli mancheranno la capacità di progettare esperimenti e condurre determinazioni quantitative come nel caso di Pierre Curie (1859 – 1906) e di Maria Sklodowska (1867 – 1934) da poco divenuta sua moglie.⁴

3.1.2 I CONIUGI CURIE E LA SCOPERTA DEL RADIO

Quando Pierre Curie inizia ad occuparsi di *radioattività*⁵ è un fisico abbastanza famoso e fuori dall'establishment accademico a causa delle idee politiche e culturali progressiste. Gli studi sui cristalli lo portano a scoprire la piezoelettricità⁶ e quelli sul magnetismo ad approfondire l'influenza della temperatura sulle proprietà d'ordine che caratterizzano il magnetismo nei materiali. La moglie Maria Sklodowska è una giovane laureata in fisica che paga e pagherà la chiusura del mondo accademico verso le donne.

I coniugi Curie si mettono alla ricerca di materiali radioattivi diversi dall'uranio e fanno una prima grande scoperta: l'uranio contenuto nelle rocce disponibili nei musei risulta a parità di peso più radioattivo di quel-

Becquerel si rende conto che la capacità di impressionare le lastre fotografiche non ha a che fare con la fluorescenza



I coniugi Curie sin dall'inizio adottano una impostazione maggiormente attenta a problematiche di natura quantitativa con risultati più fecondi

³ *Comptes Rendus* della accademia francese delle scienze, letto il 2 marzo 1896, traduzione di C.C.

⁴ Per una biografia umana e scientifica sui coniugi Curie si veda nella collana *I grandi della Scienza* il numero 25 del febbraio 2002 *I Curie, la premiata famiglia Nobel, di Pierre Radvanyi*, Le Scienze, Milano

⁵ Il nome al nuovo fenomeno viene dato dai coniugi Curie, mentre Becquerel parlava di raggi U con riferimento all'uranio.

⁶ La proprietà dei cristalli di produrre deboli segnali elettrici quando vengono sottoposti a sollecitazioni meccaniche e viceversa. La piezoelettricità, su cui si fondava il funzionamento delle puntine per i primi giradischi, viene oggi utilizzata in senso inverso per il funzionamento degli orologi al quarzo nei quali un campo elettrico di frequenza nota induce oscillazioni forzate in un cristallo di quarzo.

lo separato chimicamente: è come se le rocce contenessero qualche altra sostanza sconosciuta più radioattiva dell'uranio. I due utilizzano un elettrometro molto sensibile per misurare la intensità dei nuovi raggi che Pierre aveva messo a punto per i precedenti studi sulla piezoelettricità.



La scelta di analizzare la radioattività utilizzando un metodo di natura quantitativa (che consiste nel misurare la ionizzazione indotta dal nuovo fenomeno) è ciò che farà la differenza tra Becquerel ed i Curie. La stessa impostazione sarà seguita poi da Rutherford che inventerà un esperimento specifico per ogni ipotesi che la sua sensibilità di fisico sperimentale gli suggerisce.

I Curie sono convinti che la fluorescenza sia del tutto inessenziale nel fenomeno radioattivo e iniziano ad analizzare i metalli simili all'Uranio. Scoprono così che un secondo elemento già noto (il torio) presenta proprietà simili a quelle dell'uranio.

Maria Curie osserva che la pechblenda (ossido di uranio) e la calcolite (fosfato di uranio) sono più attive dell'uranio puro ed ipotizza che esse contengano un nuovo elemento molto più attivo dell'uranio. Si procede per via chimica a raffinare i composti di uranio concentrando l'attenzione sui composti di reazione che presentino una maggiore attività.



In questo modo nell'estate del 1898 si arriva ad isolare un composto che risulta 400 volte più attivo dell'uranio. Esso contiene un nuovo elemento che presenta proprietà fisico chimiche simili a quelle del bismuto e che viene battezzato *Polonio* con riferimento alla patria di Marie.

I lavori procedono alternando metodi di separazione chimica con indagini di tipo spettroscopico ⁷ finché nel dicembre 1898 i Curie annunciano la scoperta del Radio. Ne studieremo le proprietà più avanti nei capitoli dedicati alla radioattività ma fin d'ora si può osservare che, poiché si tratta di un prodotto generato dal decadimento dell'uranio, e poiché la concentrazione dei prodotti di decadimento è proporzionale al tempo di dimezzamento ⁸ si ha che

$$\frac{m_{Ra}}{m_U} \approx \frac{T_{Ra}}{T_U} = \frac{1600}{4.5 \cdot 10^9} = 3.6 \cdot 10^{-7}$$

Ciò significa che per ottenere 1 g di radio bisogna partire da $1/(3.6 \cdot 10^{-7}) = 2.8 \cdot 10^6$ g = 2.8 tonnellate di uranio. La importanza e la difficoltà della scoperta stanno in questo dato.

I Curie lavorano tonnellate di materiale uranifero proveniente dalla Boemia e poi dal Congo (i sali di uranio venivano utilizzati per la colorazione del vetro) ed isolano in maniera sempre più pura il nuovo elemento. Esso risulta circa 3 milioni di volte più attivo dell'uranio ed emette spontaneamente luce e calore come si vede nel francobollo commemorativo qui a lato.

Nulla si sa ancora di cosa sia la radioattività ma ora si dispone di sorgenti efficienti che ne consentiranno lo studio.

⁷ La luce emessa da un gas presenta le impronte digitali di tutti i suoi componenti

⁸ si tratta del tempo che un dato materiale radioattivo impiega per ridursi a metà

Il radio un nuovo elemento fortemente radioattivo fosforescente naturalmente che consentirà nel giro di pochi anni di svelare i misteri della radioattività. La difficoltà nella scoperta sta nel rapporto estremamente basso con cui questo nuovo elemento si presenta nelle rocce uranifere



Marie Curie alla guida di una unità mobile di radiologia nel corso della I guerra mondiale. Per la scoperta del radio Maria Curie riceverà nel 1911 il premio Nobel per la Chimica dopo quello per la fisica ricevuto nel 1903.

3.2 Alfa, beta, gamma

3.2.1 LE DIFFICOLTÀ NELLO STUDIARE CIÒ CHE NON SI VEDE

In molti testi di fisica e di chimica quando si arriva a parlare della radioattività saltano immediatamente fuori i raggi α (nuclei di elio), i raggi β (elettroni di alta energia) e i raggi γ (fotoni di altissima energia). Il tutto viene corredato da una famosissima immagine solitamente riferita a Rutherford ma che in realtà compare per la prima volta in un articolo di rassegna di M. Curie (vedi immagine qui a lato).

Ci si dimentica solitamente di sottolineare le grandi difficoltà che si devono superare per arrivare a quel risultato e si rischia di pensare a quelle traiettorie come a qualcosa di visibile.

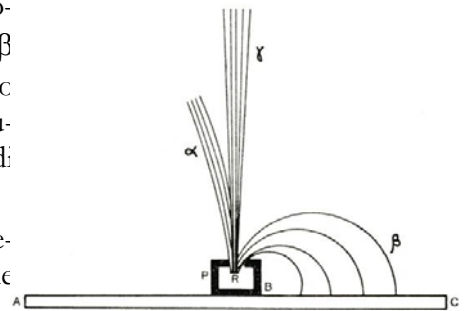
Le traiettorie delle particelle α diventeranno visibili di lì a qualche anno grazie all'invenzione della camera a nebbia. In questo rivelatore si vedono le traiettorie generate dalla interazione delle particelle α con gli atomi di un gas. Le traiettorie sono rese visibili dalla condensazione sugli ioni prodotti di un vapore soprassaturo. E' anche possibile osservare le interazioni con i nuclei nel corso dei quali si possono verificare bruschi cambiamenti di traiettoria.

Per arrivare ai risultati oggi descritte nei testi di fisica occorrono apparecchiature progettate ad hoc in cui utilizzando in maniera combinata la fotografia, i processi di ionizzazione, la spettroscopia, la indagine chimica. Si riesce così ad effettuare la osservazione macroscopica di fenomeni che, avendo natura microscopica, sono del tutto invisibili. La scuola sperimentale britannica, che opera in un ambiente influenzato dall'empirismo, è la più pronta ad utilizzare il messaggio galileiano delle *sensate esperienze*.

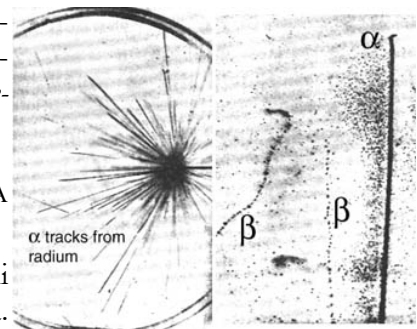
3.2.2 UNA CRONOLOGIA CHE AIUTA A RIFLETTERE SULLA DINAMICA DELLA SCOPERTA SCIENTIFICA

La vicenda della radioattività si presta bene a cogliere la complessità di conoscenze che spesso è contenuta in una legge o in una teoria fisica. Conoscenze che oggi presentiamo in una forma sintetica e ben organizzata sono invece figlie di passi in avanti seguiti da pause, piste false, arretramenti o errate interpretazioni.

anno	eventi
1895	A novembre Wilhelm Konrad Röntgen scopre i raggi X
1896	A marzo Antoine-Henri Becquerel scopre i raggi uranici
1898	Pierre e Marie Curie scoprono che anche il torio è radioattivo; luglio scoperta del Polonio, dicembre scoperta del radio; la radioattività è dovuta agli atomi e non al legame chimico
1899	Rutherford scopre che il Torio emette un gas altamente radioattivo Lo si chiama emanazione del Torio: si tratta del Radon che verrà identificato chimicamente nel 1902
1899	Rutherford scopre che l'uranio emette due tipi di radiazione con diverso potere di penetrazione e le chiama α e β
1900	Becquerel e Marie Curie dimostrano che i raggi β sono raggi catodici (elettroni) di alta energia attraverso la misura di q/m .



una sorgente di radio da cui emergono le tre radiazioni tipiche dei fenomeni radioattivi; le particelle α hanno grande massa ed energia e per questa ragione vengono debolmente curvate dai campi magnetici



le tipiche traiettorie diritte e corte delle particelle alfa riprese in camera a nebbia; le traiettorie si interrompono bruscamente quando la particella, persa la sua energia cinetica, perde anche la capacità di ionizzare la materia

anno	eventi
	Paul Villard scopre la presenza nei fenomeni radioattivi di una radiazione molto penetrante (debolmente ionizzante) che Rutherford chiamerà γ
1901	Rutherford e Soddy scoprono che il torio, nel tempo, si trasforma in un altro elemento (transmutazioni radioattive)
1903	Rutherford e Soddy pubblicano <i>L'origine e la natura della radioattività</i> ; vengono date le leggi della attività radioattiva come disintegrazione atomica e si ammette la <i>transmutazione</i> degli elementi, viene introdotto il <i>tempo di dimezzamento</i> , si osserva che nel decadimento del radio si produce elio, si dimostra che un forte campo magnetico riesce a curvare le particelle α (si tratta di particelle cariche positivamente) e che il rapporto q/m è circa pari a quello dello ione idrogeno
1906	Rutherford migliora gli esperimenti sulle particelle α e osserva che m/q è doppio di quello dell'idrogeno; poiché non si conoscono atomi con massa 2 ipotizza che si possa trattare di atomi di elio doppiamente ionizzati ($q = 2$ e $m = 4$)
1907-1908	Rutherford e Royds progettano un esperimento che consente di raccogliere una quantità sufficiente di particelle α in modo di condurre una analisi spettroscopica con cui si dimostra che si tratta proprio di nuclei di elio
1911	Soddy osserva che quando un elemento emette una particella α si trasforma in un elemento che si trova 2 posti indietro nella tabella di Mendeleev; è la conferma che i processi radioattivi cambiano le caratteristiche del nucleo
1913	Soddy, Fajans e Russell osservano che quando un elemento emette radiazione β si trasforma nell'elemento successivo della tabella degli elementi; Soddy introduce il termine isotopo; Richards trova che il piombo ottenuto da minerali diversi presenta masse atomiche diverse
1914	Rutherford e da Costa Andrade riescono a misurare la lunghezza d'onda dei raggi γ dimostrando che si tratta di raggi X di altissima frequenza
1917	Rutherford scopre le reazioni nucleari artificiali dimostrando in maniera conclusiva che il protone esiste (se ne parlava da 3 anni) e che fa parte integrante del nucleo atomico; l'idrogeno è costituito da un solo protone
1918	Francis W. Aston costruisce lo spettrografo di massa che consentirà la misura precisa delle masse atomiche e la separazione isotopica
1919	Rutherford scrive la prima reazione di fissione: le particelle α urtando azoto producono ossigeno e protoni
1920	Aston scopre che tutte le masse atomiche (tenendo conto della isotopia) sono all'incirca multiple di $1/12$ della massa del C_{12}

Da qui in avanti inizia a farsi strada l'idea che possa esistere una ulteriore particella neutra con massa pari a quella del protone in grado di spiegare la diversità tra numero atomico e numero di massa; ma la evidenza sperimentale della esistenza del neutrone verrà solo nel 1932 *un anno mirabile* nella storia della fisica.

3.3 L'indagine spettroscopica

3.3.1 SPETTRI DI EMISSIONE ED ASSORBIMENTO

Come è noto la scoperta che la luce bianca possa essere scomposta e ricomposta a partire da colori diversi (che vengono rifratti diversamente) risale a Newton.

A fine 700 si scopre che la luce ha la capacità di annerire alcuni ossidi metallici e che il processo avviene a velocità diverse per i diversi colori.

Nel 1800 l'astronomo William Herschel, facendo cadere le diverse porzioni dello spettro su un termometro, scopre che il *colore* presenta proprietà termiche: il rosso scalda di più e al di là del rosso c'è una zona oscura dotata di spiccate capacità di riscaldamento; è stato scoperto l'infrarosso. Nell'anno successivo J. W. Ritter approfondisce le ricerche di Herschel e, grazie alla capacità di annerire il cloruro di Argento, scopre la regione dell'ultravioletto nella luce solare.

Nel 1802 Wollaston utilizza nella produzione degli spettri l'immagine di fenditure sottili; così facendo osserva che nella luce spettrale del Sole sono presenti alcune righe nere.

Nel periodo tra il 1814 e il 1823 Joseph von Fraunhofer mentre lavoro alla produzione di lenti più efficienti per la produzione dei telescopi, osserva le righe nere nella luce solare. L'indagine si fa sistematica, vengono osservate 547 righe nere e, per alcune di esse, si osserva che si trovano nella stessa posizione delle righe brillanti presenti nello spettro che si produce quando una fiamma viene usata per riscaldare alcuni sali.

Fraunhofer estende la sua analisi alla luce della Luna, di Venere, Marte e delle stelle scoprendo sia elementi di regolarità sia la presenza di nuove righe. Per la analisi utilizza reticoli di diffrazione al posto dei prismi e ciò gli consente di risolvere la riga gialla del sodio in un doppietto (due righe molto vicine).

Nel 1826 John Herschel figlio di William scopre che tutte le sostanze riscaldate sulla fiamma emettono righe caratteristiche che consentono una analisi chimica accurata.

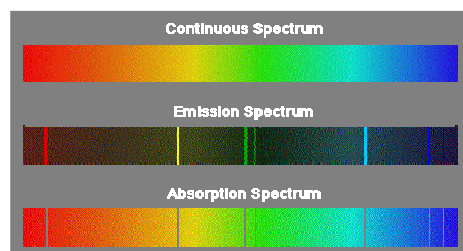
Nel 1832 Brewster ipotizza che le righe nere nello spettro solare possano essere dovute all'assorbimento selettivo da parte dei costituenti l'atmosfera solare; inizia la caccia a tali elementi. Nel 1833 si scopre che quando la luce solare viene fatta passare attraverso un gas in laboratorio le righe nere aumentano; è la prova della correttezza della ipotesi precedente.

Tra il 1840 e il 1842 si scopre che lo *spettro di assorbimento* della luce solare si estende nell'infrarosso e nell'ultravioletto.

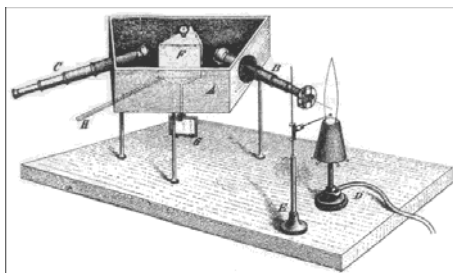
Si fa pian piano strada l'idea che le diverse sostanze allo stato gassoso emettano radiazioni di lunghezza d'onda definita (spettro di emissione di righe) e che le stesse sostanze siano in grado quando vengono attraversate dalla luce solare (e dalla luce dell'arco voltaico) di assorbire radiazioni della stessa lunghezza d'onda che emettono (spettro di assorbimento). La chimica dispone ora attraverso gli spettroscopi basati sui reticoli di diffrazione di potenti strumenti per la analisi chimica qualitativa e quantitativa.



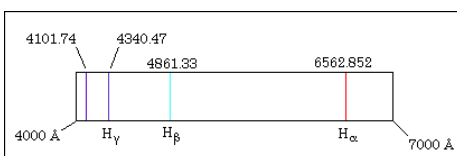
il disegno di Fraunhofer con la evidenziazione dello spettro di righe e la indicazione (in alto) sia della distribuzione di intensità sia della coincidenza con le righe della luce emessa dai sali che Fraunhofer indica con lettere dalla A alla G



spettro continuo spettro di emissione e spettro di assorbimento di uno stesso elemento



Lo spettroscopio utilizzato da Bunsen e Kirchhoff per le loro ricerche quantitative sugli spettri; si noti a destra il bruciatore a gas inventato da Bunsen e divenuto poi di uso comune nei laboratori di chimica; disegno originale dell'articolo per gli *Annalen der Physik und der Chemie* (1860) dedicato allo studio dei metalli alcalini



Le prime 4 righe dello spettro dell'idrogeno con i valori resi disponibili dalle misure di Ångström che fanno da premessa alla scoperta della serie di Balmer. Nella immagine sottostante la successione di frazioni che porta Balmer a scrivere una legge generale basata sui quadrati di numeri interi



$$\frac{9}{5}h, \frac{4}{3}h, \frac{25}{21}h, \frac{9}{8}h$$

equivalent to

$$\frac{9}{5}h, \frac{16}{12}h, \frac{25}{21}h, \frac{36}{32}h$$

J. Balmer (1825 – 1898) le lunghezze d'onda dello spettro dell'idrogeno stanno tra loro come frazioni semplici con il numeratore dato dal quadrato dei numeri naturali; il denominatore corrisponde ad una differenza di quadrati

3.3.2 LA SPETTROGROFIA AL SERVIZIO DELLA CHIMICA GENERALE: LA SCOPERTA DI NUOVI ELEMENTI

Kirchhoff e Bunsen negli anni 60 dell'800 compiono indagini sistematiche sugli spettri da cui si evidenzia che la posizione delle righe spettrali non dipende dal legame chimico e dalla temperatura; sono state trovate (negli spettri di emissione e di assorbimento) le *impronte digitali degli elementi*.

Con questo sistema vengono scoperti il rubidio che emette una riga nel profondo rosso (in latino *rubidus*) e il cesio che presenta una riga nel blu.

A partire dal 1862 iniziano i lavori di Anders Jonas Ångström. Essi si caratterizzano per la misura accurata delle lunghezze d'onda delle righe dello spettro di assorbimento della luce solare (ne vengono classificate un migliaio). Tali lunghezze d'onda sono espresse come multipli di 10^{-10} e ciò porterà a chiamare Ångström (Å) questa unità di lunghezza ancora utilizzata in fisica atomica.

Ångström fornisce tra il 1862 e il 1870 la prima misura accurata dello spettro di emissione dell'idrogeno (una riga nel rosso, una nel blu verde e un doppietto nel viola).

3.3.3 LE SERIE DI RIGHE SPETTRALI: IMPRONTE DIGITALI DEGLI ATOMI

Tra il 1880 e i primi anni del 900 gli spettroscopisti accumulano una grande quantità di dati che si riveleranno preziosi per la nascita della fisica atomica. Dall'esame degli spettri emergono alcune regolarità nelle lunghezze d'onda delle diverse righe spettrali.

Nel 1884 Johann Jacob Balmer, insegnante di scuola media superiore con un rapporto di collaborazione universitaria, che da tempo si diletta di numerologia ed era costantemente alla ricerca di rapporti semplici in natura e nei prodotti della civiltà umana, in una lezione all'università di Basilea comunicò di aver trovato la seguente regolarità nello spettro dell'idrogeno: le 4 righe presentano delle lunghezze d'onda che risultano multiple secondo frazioni semplici di una certa costante (indicata con h nella immagine qui a lato).⁹

Se le frazioni vengono scritte come nella seconda riga i numeratori risultano essere i quadrati di numeri interi consecutivi $3^2, 4^2, 5^2, 6^2$ mentre i denominatori risultano differenze di quadrati: $3^2 - 2^2, 4^2 - 2^2, 5^2 - 2^2, 6^2 - 2^2$.

Il tutto può essere espresso dalla seguente formula:

$$\lambda = \text{cost} \frac{m^2}{m^2 - n^2} \quad (\text{VI.3.1})$$

con $m = 3, 4, 5, 6$ ed $n = 2$

Balmer predisse che si dovesse avere un'altra linea per $m = 7$ e che si dovesse avere un addensamento di linee verso una posizione limite per

⁹ Si tratta di un esempio di come la metafisica in certi contesti possa influenzare positivamente la scoperta scientifica; il precedente più illustre riguarda la III legge di Kepler ed i solidi platonici. Ma mentre nel primo caso i numeri interi c'entrano davvero come si vedrà quando la meccanica quantistica darà una spiegazione del risultato, nel secondo caso si trattò di una coincidenza fortuita.

$m \rightarrow \infty$ con $\lambda_\infty = \text{cost} = 3'645.6 \text{ \AA}$. Tale linea era già stata osservata nella zona dell'ultravioletto.

Il valore della costante λ_∞ veniva ad assumere un significato speciale come se si trattasse della carta di identità dell'idrogeno e Balmer era convinto che dovesse accadere qualcosa di analogo per gli altri elementi.

Balmer si mise alla ricerca di un significato per tutte le 12 righe spettrali note dell'idrogeno (quelle precedenti la riga H_α si trovano nell'infrarosso) e si rese conto che esse si ottengono incrementando n di una unità e facendo assumere ad m gli interi successivi.

Nel 1885 scrive: *mi sembra che l'idrogeno, più di qualsiasi altra sostanza, sia destinato ad aprirci nuove strade nella conoscenza della struttura della materia e nelle sue proprietà. In questo ambito bisognerà prestare attenzione alla relazione quantitativa tra le lunghezze d'onda delle sue prime quattro righe spettrali.*

Nel 1890 J. R. Rydberg (1854 – 1919), rifacendosi alle ricerche di altri spettroscopisti, propone una generalizzazione alla formula di Balmer in grado di rappresentare gli spettri dei metalli alcalini e introduce in tale formula la costante di proporzionalità (che da allora verrà indicata con il suo nome) e ne fornisce un valore sperimentale molto accurato:

$$R = 109'721.6 \text{ cm}^{-1} \tag{VI.3.2}$$

Il valore oggi utilizzato è

$$R = 109'737.318 \text{ cm}^{-1} \tag{VI.3.3}$$

La relazione introdotta da Rydberg si scrive:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \tag{VI.3.4}$$



con $n = 1, 2, 3, \dots$ e $m = n+1, n+2, \dots$. La serie di Balmer corrisponde al caso con $n = 2$.

Si osservi che, a meno di un fattore moltiplicativo, la quantità $\frac{1}{\lambda}$ (detta *numero d'onda spettroscopico* perché ci dice quante onde sono contenute in 1 cm) rappresenta una frequenza.

Nel 1916 Lyman scopre nella zona dell'ultravioletto la serie corrispondente a $n = 1$.

Se si osserva la VI.3.4 si vede che essa potrebbe essere pensata come differenza di quantità (dette *termini spettrali*). Quando si fissa il primo termine i successivi sono infiniti e sempre più ravvicinati. La frequenza minima si ottiene quando λ è massimo e ciò corrisponde a $m \rightarrow \infty$.

Inoltre se ogni numero d'onda è dato dalla differenza di due termini spettrali, facendo la differenza di due numeri d'onda di una stessa serie, si ottiene ancora un numero d'onda, ma appartenente ad una serie diversa.

Su questa base, nel 1908, venne avanzata la proposta che potesse esistere la serie:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ con } m = 4, 5, \dots$$

Tale serie che si sarebbe dovuta trovare nell'infrarosso e venne scoperta nello stesso anno da Paschen.

Nel 1922 e nel 1924, quando ormai, si era compreso il legame tra serie spettrali e livelli energetici furono scoperte nell'infrarosso lontano altre due serie corrispondenti a $n = 4$ (serie di Brackett) e $n = 5$ (serie di Pfund).

L'idea che le frequenze prodotte dalle differenze dei termini spettrali abbiano a che fare con le frequenze di oscillazione di qualcosa che sta negli atomi è abbastanza naturale: Ma la comprensione di questo qualcosa richiede preventivamente la individuazione dei componenti che costituiscono l'atomo.

Dopo la accettazione della ipotesi dei fotoni diverrà anche naturale pensare ai termini spettrali come ad indicatori della energia degli stati atomici ed alle righe spettrali come a qualcosa di imparentato con questi livelli.

