

Idrogeno ed elio: atomi di storia

Viene ripercorsa, molto brevemente, la strana storia della scoperta di un atomo di idrogeno «esotico» nel periodo pionieristico della spettroscopia ottica. Un periodo pieno di fervore e scoperte, che, al di là di qualche incidente di percorso, fornì dati che contribuirono non poco alla definitiva determinazione della struttura dell'atomo di idrogeno, più in generale della tabella periodica degli elementi, e che spianò la strada alla seconda rivoluzione scientifica: la nascita della meccanica quantistica¹.

MASSIMO FANFONI, ANNA SGARLATA, MASSIMO TOMELLINI

Come noto, si deve a N. Bohr il primo modello atomico in grado di spiegare una serie di risultati sperimentali piuttosto sorprendenti che si andarono accumulando verso la fine del XIX secolo e i primi due decenni del secolo scorso. Tra questi, una vastissima messe di dati spettroscopici che furono sistematizzati grazie al contributo di J.R. Rydberg e W. Ritz. Dall'analisi dei dati sperimentali essi stabilirono alcune formule empiriche con le quali furono in grado di riprodurre la distribuzione energetica delle linee di assorbimento e/o emissione di vari gas. In particolare Rydberg propose la seguente relazione:

$$E_{12} = R \left(\frac{1}{(n_1 - \delta_1)^2} - \frac{1}{(n_2 - \delta_2)^2} \right), \quad (1)$$

dove E_{12} è l'energia a cui compare la riga, ovvero l'energia della transizione tra lo stato finale 1 e l'iniziale 2 (in emissione), n_i sono i numeri quantici principali collegati dalla transizione elettronica (essi, come noto, assumono valori interi positivi), δ_i sono i difetti quantici ed R è la cosiddetta «costante di Rydberg» il cui valore, oggi, è $109737.3534 \text{ cm}^{-1}$. I difetti quantici sono in generale funzione del numero quantico principale (n) e del numero quantico angolare (l), tuttavia la dipendenza da n è piuttosto debole e viene sovente trascurata.

Ritz arrivò a stabilire, in base a considerazioni teoriche, una formula più sofisticata ma che prendeva le mosse da quella di Rydberg:

$$E_{12} = R \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right), \quad (2)$$

con $p = n_1 + \sum_{i=0}^{a_1} \frac{a_i}{n_1^{2i}}$, $q = n_2 + \sum_{i=0}^{b_1} \frac{b_i}{n_2^{2i}}$. Si verifica facilmente che limitandosi ai primi due termini di entrambe le serie si riottiene la (1).

Rydberg riconobbe la costanza del parametro R ; oggi sappiamo che è una costante universale a cui, in suo

onore, è stato appunto dato il nome di *costante di Rydberg*. Nel caso dell'atomo di idrogeno il difetto quantico è nullo per tutti i numeri quantici principali e la formula di Rydberg si riduce a

$$E_{n,m} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (3)$$

con n ed m interi.

A seconda del valore di n si distinguono diverse serie, ormai famose. In ordine: *serie Lyman* $n = 1$ ed $m \geq 1$, *serie Balmer* $n = 2$ ed $m \geq 2$, *serie Paschen* $n = 3$ ed $m \geq 3$, *serie Brackett* $n = 4$ ed $m \geq 4$, *serie Pfund* $n = 5$ ed $m \geq 5$. La prima si trova nella regione ultravioletta dello spettro elettromagnetico, la seconda nel visibile (per questo fu la prima ad essere scoperta), le ultime tre nella regione infrarossa.

Nel 1897 E.C. Pickering scoprì nello spettro della stella ζ -Puppis una serie di linee con lunghezze d'onda strettamente correlate alla serie di Balmer dell'idrogeno. Egli fu in grado di riprodurre la sequenza energetica delle righe facendo uso della relazione di Balmer in cui, tuttavia, era necessario fare uso di numeri semi-interi: ovvero, dall'equazione (3): $n = 2$ ed $m = 2.5, 3, 3.5, 4, \dots$

Questo fatto era inaspettato e, se vogliamo, anomalo, poiché tutti i dati raccolti fino al quel momento erano compatibili con la (3), in cui n ed m erano numeri interi. La spiegazione che sembrò più *naturale* fu quella di congetturare una nuova forma di idrogeno presente solo sulle stelle.

Rydberg, d'altra parte, si pose la seguente domanda: se m può assumere valori semi-interi, perché non può farlo n ? In fondo essi si presentano nell'equazione (3) in modo perfettamente simmetrico; pertanto propose di cercare, con l'esperimento, la seguente serie:

$$E_m = R \left(\frac{1}{1.5^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (4)$$

con $m = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, \dots$

In effetti, per $m = 2$ si ha $E_2 = 4686 \text{ \AA}$, e questa linea fu effettivamente trovata nello spettro della ζ -Puppis. Questo solo fatto fu considerato, *erroneamente*, un motivo sufficiente per avvalorare in maniera definitiva la proposta di una nuova forma di idrogeno.

Nel 1912, A. Fowler eseguì un importante esperimento: misurò lo spettro di emissione di una miscela di gas idrogeno-elio. Egli fu in grado di ottenere lo stesso spettro registrato da Pickering ed in particolare la linea a 4686 \AA , anzi, misurò più linee: 3203.30 \AA , 2511.31 \AA , 2306.20 \AA , correlate alla linea 4686 \AA . Fowler raggruppò queste linee in quella che battezzò *seconda serie principale*. Sebbene possa sembrare strano ai nostri occhi, il fatto che si fosse riprodotto sulla Terra lo spettro misurato da una sorgente stellare, non indusse i ricercatori a trovare una spiegazione meno esotica di una «strana» forma di atomo di idrogeno. L'idea di una diversa forma di idrogeno era, probabilmente, troppo allettante per essere abbandonata alla prima difficoltà, ovvero di fronte al fatto che non fossero necessarie condizioni estreme, tipiche dell'ambiente stellare, per giustificare un certo tipo di spettro.

È il caso di aggiungere, ad ulteriore giustificazione di questa cecità scientifica, che verso la fine dell'Ottocento P. Janssen e J.N. Lockyer avevano scoperto, indipendentemente l'uno dall'altro, osservando l'eclissi del 1869, righe spettrali che non si accordavano con nessun elemento conosciuto sulla Terra. Con grande fiuto ed ammirevole coraggio, sostennero di aver scoperto un nuovo elemento che battezzarono *elio*, da *helios*, la personificazione del sole nella mitologia greca. Nel 1871, data della pubblicazione della seconda tabella periodica degli elementi da parte di Mendeleev, l'elio non è ancora presente. In effetti, bisognerà attendere il 1895, anno in cui Sir W. Ramsey isolò l'elio da un minerale di ossido di uranio, la cleveite, per stabilire definitivamente che l'elemento di Janssen e Lockyer è presente anche sulla Terra. Altri ricercatori, inoltre, sempre dallo studio degli spettri solari, credettero di aver scoperto nuovi elementi non presenti sulla Terra, nella fattispecie il *coronio* ed il *nebulio*, che solo molto più tardi si scoprirà essere perfettamente noti (ferro ed ossigeno, rispettivamente), ma in una condizione di forte ionizzazione.

Per dirla con Thomas Kuhn, gli scienziati di fine Ottocento e primi del Novecento consideravano le righe spettrali come un rompicapo che prima o poi sarebbe rientrato nella cornice del vecchio paradigma classico e non come un'anomalia pre-rivoluzionaria che stava seriamente minando le basi dell'edificio classico costruito intorno a Galileo, Newton, Maxwell e Boltzmann. Di lì a qualche anno questo grande edificio verterà raso al suolo dai colpi inesorabili della relatività spe-

ciale e generale ma, soprattutto, dall'avvento della meccanica quantistica.

Sebbene nel 1900 Max Planck avesse ricavato e pubblicato la ormai famosa formula che rende conto della radianza specifica di un corpo nero e l'avesse fatto grazie all'introduzione del quanto di energia, il contributo teorico al quale soprattutto si deve la diffusione del concetto di quantizzazione fu il modello dell'atomo di idrogeno di Niels Bohr.



Fig. 1 Niels H.D. Bohr (Copenaghen, 1885-1962), primo Nobel per la fisica nel 1922.

In breve: Bohr introdusse il concetto di *orbita stazionaria*, un'orbita lungo la quale l'elettrone non perde energia, ovvero il dipolo rotante non irradia. Le orbite possono essere calcolate imponendo la quantizzazione del momento angolare $mvr = n\hbar$ e sfruttando l'equazione classica che fornisce la forza centripeta dovuta all'interazione elettrostatica elettrone-nucleo, $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$ (questa relazione si ottiene anche con l'applicazione del *teorema del Viriale*). Combinando le due precedenti relazioni si ha $mv^2 = \frac{n\hbar^2}{mr^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ quindi, es-

sendo l'energia totale data da $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}$ si ricava
 va $E = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Poiché $r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2} n^2$ si ha, in definitiva,

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (5)$$

Naturalmente per l'atomo di idrogeno è $Z = 1$ e per $Z > 1$ si intende il cosiddetto atomo *idrogenoide*.

La (5) permette di ricavare subito la relazione di Balmer e di esprimere R per mezzo di costanti fondamentali. Per una transizione $n > m$ sarà:

$$E_m - E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (6)$$

$$\text{dove } R = \frac{1}{2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e}{\hbar^2}.$$

Non solo il modello di Bohr spiegava in modo semplice le formule empiriche dei primi spettroscopisti, ma dipanava, *ipso facto*, il mistero dello spettro dell'idrogeno esotico.

Si consideri, infatti, la formula di Balmer-Rydberg dell'idrogeno nel caso di numeri semi-interi $p = n/2$:

$$E_{pk} = R \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{k^2} \right) = 4R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(4k)^2} \right), \quad (7)$$

e la si confronti con la stessa applicata all'idrogenoide con $Z = 2$, ossia con lo ione elio:

$$E_{pk} = 4R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (8)$$

Si vede che la (7) e la (8) coincidono ogniqualevolta $2k = m$. Poniamo allora $n = 3$, ovvero $p = 1.5$ e $k = 2$. Dalla (7) si ricava

$$E_{\frac{1}{2},2} = 4R \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{16} \right) = 21337.8 \text{ cm}^{-1} = 4686 \text{ \AA}$$

che, come si vede, altri non è che la transizione $E_{3,4}$ dell'atomo di elio ionizzato. Inoltre, per $m = 5, 7, 9$ si ottengono, rispettivamente, le seguenti righe 3203 Å, 2511 Å, 2306 Å, ovvero la seconda serie principale.

Il successo della teoria di Bohr decretò la fine dell'empirismo nello studio degli spettri atomici e, soprattutto, fu il punto di partenza da cui presero l'avvio Schrodinger, Born, Heisenberg, Jordan e Dirac verso la formulazione e sistematizzazione della nuova meccanica quan-

tistica, che limitatamente alle interazioni elettromagnetiche, ha avuto il suo coronamento con l'elettrodinamica quantistica ad opera di Richard Feynman, Freeman Dyson, Julian Schwinger e Sin-Itiro Tomonaga.

Appendice

In tabella sono riportate le energie delle prime 16 transizioni dagli stati np allo stato $3s$ dell'atomo di sodio.

Energie delle transizioni $np > 3s$ per l'atomo di Na neutro

n	Energia (cm ⁻¹)
3	16956.0
4	30267.3
5	35043.5
6	37296.7
7	38540.1
8	39300.5
9	39794.7
10	40138.1
11	40382.8
12	40564.7
13	40705.0
14	40814.7
15	40901.5
16	40971.9
17	41027.3
18	41076.2
19	41116.7

In fig. 2 i dati sono riportati in funzione del numero quantico principale relativo al livello p . La riga continua si ottiene interpolando i punti con la formula di Rydberg

riscritta come $A = \frac{R}{(n-\delta_p)^2}$; A , R e δ_p sono lasciati co-

me parametri di interpolazione, che restituisce $A = 41445.417 \text{ cm}^{-1}$, $R = 106779.989$, $\delta_p = 0.911$. Il valore di δ_p che si trova sui manuali è 0.85; il nostro è quindi sovrastimato del 7%. Il valore di R differisce da quello esatto di soli 2957 cm^{-1} che corrispondono a circa 0.4 eV. Il parametro A è l'energia di ionizzazione del Na, ed in effetti corrisponde a 5.14 eV, ossia al valore che si trova sui manuali di fisica atomica. Inoltre, essendo

$A = \frac{R}{(3-\delta_s)^2}$, si può ricavare il difetto quantico dello sta-

to s ; si ottiene $\delta_s = 1.39$, rispetto al valore tabulato 1.35. In altre parole, possiamo ritenere la nostra interpolazione soddisfacente.

La procedura descritta è, di fatto, uguale a quella segui-

ta da Balmer, Rydberg e colleghi e si può certamente proporre nella scuola secondaria superiore.

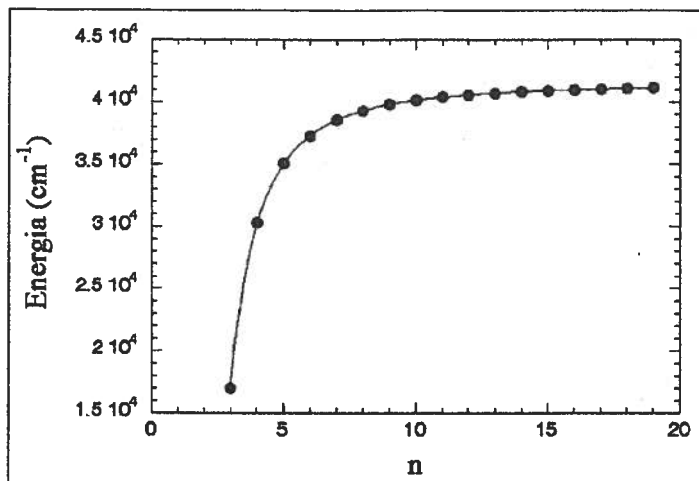


Fig. 2

Massimo Fanfoni, Anna Sgarlata
 Dipartimento di Fisica,
 Università «Tor Vergata» - Roma

Massimo Tomellini
 Dipartimento di Scienze e Tecnologie
 Chimiche, Università «Tor Vergata» - Roma



1. Questo elaborato è parte di una serie di lezioni inerenti «La luce», svolte presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Roma «Tor Vergata» nell'ambito del progetto Lauree Scientifiche 2008.



Pierluigi Pizzamiglio

ASTROLABI

per misurare cielo e terra

Scritti della Biblioteca «Carlo Viganò»

Strumenti della Collezione «Alberto Viganò»

2143 - pp. 80 - € 20,00

Molti sono gli astrolabi che dall'antichità sono giunti sino a noi o che ai nostri giorni possono essere realizzati da chiunque intenda servirsene, soprattutto a scopo didattico: ampie indicazioni vengono pertanto in quest'opera fornite a tutti coloro, soprattutto docenti o studenti, che intendono trarre vantaggio formativo dal ricorso operativo a questa strumentazione, certamente antica, ma pur sempre intellettualmente stimolante e culturalmente significativa.

Pierluigi Pizzamiglio

OROLOGI SOLARI

da usare e da leggere

Rassegna degli scritti e degli strumenti di gnomonica conservati nella Biblioteca «Carlo Viganò» e nella Collezione «Alberto Viganò».

1738 - pp. 128 - € 40,00

Per rendere visibile lo scorrere del tempo e calcolarne la misura, fin dall'antichità si pensò di fare ricorso alla sua entità gemellata, quella cioè dello spazio. Infatti, le variazioni di lunghezza e di direzione dell'ombra proiettata dai raggi solari su una superficie potevano servire egregiamente a misurare il corso del tempo. Le *meridiane* e più in generale gli *orologi solari* fondano il principio del loro funzionamento e la ragione sociale della loro esistenza e diffusione proprio su queste idee e concezioni. Partendo da queste valutazioni storiche e scientifiche, il volume presenta una serie di scritti scientifici di studiosi di gnomonica, originale e commento, e una galleria fotografica di 26 strumenti, datati tra il XVII e il XIX secolo.

EDITRICE
LA SCUOLA