



## SISFA (Società Italiana degli Storici della Fisica e dell'Astronomia)

Luigi Briatore[\*], Matteo Leone[\*], Nadia Robotti[\*\*]

### STORIA DELLE RIGHE ENHANCED: DAI "PROTOELEMENTI" DI LOCKYER ALLA TEORIA DELLA IONIZZAZIONE DI SAHA

In questo lavoro viene ricostruito un filone di ricerca sviluppatosi nell'ambito della spettroscopia atomica tra il 1897 e il 1920. Queste date corrispondono rispettivamente alla scoperta di una particolare classe di righe spettroscopiche - le cosiddette *enhanced lines* - e alla formulazione di una teoria fisica atta a spiegarne l'origine, la teoria della ionizzazione di Saha.

In ambito storiografico lo sviluppo della spettroscopia atomica è stato finora studiato soprattutto in riferimento alle sue prime applicazioni come metodo di analisi chimica, oppure per quanto riguarda la formulazione delle leggi spettrali (leggi "empiriche" di Balmer, Kayser, Rydberg, ecc.) o ancora in relazione alla nascita delle prime teorie atomiche quantistiche. Questi aspetti della spettroscopia avevano in comune il medesimo presupposto: quello dell'*immutabilità* dello spettro atomico una volta fissato l'elemento di partenza (se una mutabilità veniva prevista, questa di norma riguardava gli effetti di campi magnetici ed elettrici sugli spettri).

Sulla base dell'esame di materiale originale dell'epoca verrà invece mostrato che, accanto a questo tipo di indagini, veniva portato avanti negli stessi anni un altro filone di ricerca fondato sulla negazione di tale presupposto e il cui obiettivo era proprio lo studio del comportamento degli spettri al variare delle condizioni di lavoro.

Questo filone di ricerca metteva in luce la mutabilità degli spettri al variare della temperatura e portava alla scoperta di nuove righe chiamate "*enhanced*". In riferimento a tali studi, un ruolo centrale fu giocato dall'astrofisico inglese Norman Lockyer, il quale tentando di spiegare l'origine delle righe *enhanced*, congetturava una *dissociazione* degli elementi in "protoelementi" (1897-1900), intesa come macroscopica riduzione del peso atomico. Dall'analisi dei fattori che avevano concorso alla formulazione dell'ipotesi di dissociazione e alla sua reinterpretazione in termini di *ionizzazione* atomica - Bohr-Fowler, 1913/14 - emerge un articolato rapporto tra dati empirici e sfondo teorico, metodologia di ricerca e teorie osservative. La disamina della letteratura scientifica anteriore al 1913, nel campo della spettroscopia di laboratorio, mostra inoltre che indizi in favore dell'esistenza di classi di righe spettrali prodotte da atomi neutri e ionizzati (Walter, Milner, ecc.), precorrevano l'interpretazione data da Bohr-Fowler.

La presente ricerca storica evidenzia infine che importanti risultati scientifici sono stati raggiunti proprio studiando questo particolare capitolo della spettroscopia. Nel campo della meccanica quantistica le ricerche sulle righe *enhanced* fornivano nuovi elementi a conferma della *teoria di Bohr* (1913-14) e consentivano la formulazione della *legge dello spostamento* di Kossel-Sommerfeld (1919). In astrofisica, invece, erano determinanti per la *teoria della ionizzazione* di Saha (1920).

#### La scoperta di Lockyer

Il filone di ricerca analizzato in questa sede nasceva da un problema iniziale: l'apparente variabilità degli spettri. Sebbene nelle pagine che seguiranno discuteremo dello sviluppo di queste ricerche a partire dal 1897, il fatto che - con diversi sali - lo spettro ottenuto utilizzando una fiamma fosse differente da quello ottenuto da una scintilla elettrica, era noto da diverso tempo: la fiamma porta ad uno spettro *a bande*, mentre la scintilla a uno spettro *a righe*. La causa di questo fenomeno era stata spiegata nel 1862 (da Mitscherlich e, indipendentemente, da Clifton e Roscoe) con la dissociazione del sale nei suoi elementi a causa della maggiore temperatura della scintilla. Lo spettro a bande è perciò quello della molecola, mentre quello a righe è lo spettro degli atomi costituenti.

Nel 1897, e negli anni seguenti, l'astrofisico inglese Norman Lockyer scopre però l'importanza di un fenomeno ulteriore (pur non *nuovo* in senso stretto): anche lo spettro a righe degli atomi varia con le condizioni fisiche, per la comparsa *ex novo* o l'intensificazione di alcune righe spettrali di emissione (*enhanced lines*). Dalla constatazione di questo fatto Lockyer ne inferisce un'*ipotesi interpretativa*.

Il mutamento da spettro a bande a spettro a righe, è evidentemente causato dalla dissociazione di molecole in atomi, prodotta dalla maggior temperatura utilizzata. Dato che le righe *enhanced* si manifestano nel passaggio da uno stimolo di minor temperatura (l'arco elettrico) a uno di temperatura maggiore (la scintilla), Lockyer suggerisce che questo risultato sia causato da una *dissociazione dell'atomo* legata alla temperatura, una dissociazione che conduce dagli elementi (spettro dell'arco) a una loro versione dissociata, i "proto-elementi" (spettro della scintilla)[216].

Il nucleo del programma di ricerca di Lockyer può dunque essere sintetizzato nella seguente proposizione: gli atomi sono dissociabili e, tramite le righe *enhanced*, ne abbiamo una conferma spettroscopica.

Il successo del modello esplicativo proposto da Lockyer è spettacolare. La sua ipotesi dissociativa spiega fatti fino ad allora non previsti da nessuna teoria: le differenze tra spettro cromosferico e spettro di Fraunhofer, la termometria stellare basata sull'estensione ultravioletta dello spettro, ecc.

Lockyer, in collaborazione col suo assistente Alfred Fowler, scopre tra il 1896 e il 1897 che queste *enhanced lines di emissione* coincidono *proprio* con diverse righe incognite *di assorbimento* presenti negli spettri di stelle di temperatura medio-alta (secondo la termometria stellare all'epoca comunemente accettata). La scoperta delle *enhanced lines* consente a Lockyer di esaminare le righe incognite degli spettri stellari alla luce di un criterio interpretativo che risulta rafforzato all'allungarsi della casistica di spettri arc ed *enhanced* esaminati in laboratorio, e che costituisce un valido supporto empirico per la costruzione di una classificazione termica delle stelle: stelle meno calde caratterizzate da uno spettro metallico prevalentemente simile a quello osservato nell'arco elettrico; stelle più calde costituite prevalentemente da spettri di *enhanced lines* metalliche. Nella

parte superiore di tale classificazione (quella costituita dalle stelle più calde conosciute al momento) Lockyer riscontra per lo più la presenza di gas: in particolare, elio, "gas X" o "asterio" (non è ancora noto che in realtà vi è un'unica sostanza, l'elio, avente due spettri neutri indipendenti, corrispondenti agli stati di tripletto e singoletto) e idrogeno[217]. L'eclisse totale del 22 gennaio 1898 fornisce ulteriori indizi sulla natura delle enhanced lines. Confrontando lo spettro di Fraunhofer col cosiddetto "flash spectrum" (visibile durante l'eclisse), dalle osservazioni di Lockyer ed Evershed emerge che "le intensità relative delle righe dei due spettri sono assai differenti poiché molte righe del flash particolarmente marcate coincidono con righe solari di assorbimento piuttosto deboli, ed alcune delle più forti righe di assorbimento sono rappresentate nel flash spectrum da righe assai deboli"[218]. Le fotografie spettrali dimostrano che lo spettro cromosferico è differente da quello di Fraunhofer: non si tratta però in senso stretto di un *fatto nuovo* (una mancanza di accordo tra righe cromosferiche e di Fraunhofer era già stata rilevata in occasione di precedenti eclissi), ma di un *risultato osservativo ora confrontabile con una nuova ipotesi interpretativa*, poiché, come scopriva Lockyer, *ad essere più intensificate rispetto allo spettro di Fraunhofer sono proprio le enhanced lines*. Egli tuttavia, in linea con la propria ipotesi di dissociazione, dovrebbe supporre che la temperatura dell'alta cromosfera sia superiore di quella di strati inferiori: un'idea inconciliabile con la convinzione comunemente accettata sull'andamento decrescente con la quota della temperatura solare.

Sebbene non sia mancato a Lockyer il sostegno da parte di fisici (come Thomson) e spettroscopisti (come Kayser) di prestigio, la sua ipotesi ricevette un'accoglienza non così positiva come avrebbe meritato, forse a causa del discredito nel quale erano caduti i suoi precedenti criteri indicanti una dissociazione degli elementi. A differenza di una sua precedente ipotesi, nella quale supponeva che gli elementi si dissociano in alcune sostanze più semplici (identificabili tramite la presenza di righe spettrali, dette *basic lines*, comuni alle diverse sostanze), ora Lockyer ritiene, e le enhanced lines gli forniscono un buon argomento a sostegno, che la dissociazione porti a una *differente forma dello stesso elemento*. Le enhanced lines del ferro sarebbero perciò prodotte da una *versione semplificata* del ferro, e così via.

Lockyer è inoltre al corrente delle esperienze condotte dagli americani Humphreys e Mohler, a partire dal 1896, sugli effetti della pressione sugli spettri ad arco degli elementi, e in particolare sulla lunghezza d'onda[219]. I due ricercatori, studiando gli spettri di alcuni metalli scoprono una correlazione tra lo shift delle righe e la pressione utilizzata. In particolare, lavorando con il calcio, scoprivano che le righe H e K si spostano solo la metà di quanto non faccia la riga g. Le righe H e K sono di tipo enhanced, mentre la g è di tipo arc. La discriminante tra i due gruppi di righe, riscontrata da Humphreys e Mohler, replica quella ottenuta, per altra via, da Lockyer. L'astrofisico inglese, consapevole della coincidenza, la usa per sostenere la propria ipotesi che vi siano due differenti agenti che producono lo spettro del calcio: la riga arc g è una delle tante prodotte dal calcio; le H e K invece originerebbero da una versione semplificata del calcio.

Naturalmente non mancano le obiezioni all'ipotesi di Lockyer. Arthur Schuster propone ad esempio un esperimento cruciale per determinare se effettivamente alle temperature delle stelle più calde avvenga una dissociazione degli elementi invece presenti nelle stelle meno calde (come sembrerebbe in base all'interpretazione che Lockyer dava della propria classificazione termica delle stelle): "si produca un'intensa scintilla da un polo in mercurio: otteniamo righe di elio, o calcio, o idrogeno? (...) Con ogni probabilità [se vale l'ipotesi dissociativa] dovremmo ottenere righe di alta temperatura."[220]

Un'altra obiezione arriva dallo spettroscopista William Huggins[221]. Il criterio di classificazione termica è fallace, sostiene Huggins, poiché aumentare la temperatura non è l'unico modo per produrre da zero o intensificare righe spettrali. Huggins dimostra, studiando lo spettro a scintilla del calcio, che il medesimo risultato può essere raggiunto mantenendo costante la temperatura costante e diminuendo la pressione.

## I protoelementi

Tra il 1897 e il 1899 Lockyer conduce misure di enhanced lines di numerosi altri elementi oltre ferro, calcio e magnesio, determinando per ciascuno di essi i range di temperature nei quali si registra la loro presenza negli spettri stellari. Esaminando gli alcalino-terrosi rispetto alla classificazione termica, trova che "l'ordine di apparizione dei metalli del gruppo del calcio è conforme all'ordine chimico". Lockyer ordina i dati raccolti in un grafico[222] riprodotto i range di temperatura in corrispondenza dei vari elementi, suddividendo il campione di stelle in due gruppi di temperatura rispettivamente crescente e decrescente (sulla base di considerazioni legate allo spessore delle righe dei gas e all'intensità delle righe metalliche) sino a formare un "arco termico" di evoluzione stellare (Lockyer è, insieme al matematico tedesco Ritter, tra i pochi a sostenere l'esistenza di gruppi di stelle a temperatura crescente rilevabili spettroscopicamente). Possiamo osservare sul grafico che Lockyer utilizza "il prefisso 'proto-' per indicare quei vapori metallici che producono solo enhanced lines". Le enhanced lines del magnesio sarebbero prodotte da una versione del magnesio denominata proto-magnesio, e così via per tutti gli altri metalli. Dal grafico emerge una sorta di sequenzialità in base alla quale, scendendo dalle temperature più alte, i proto-metalli fanno la loro comparsa all'incirca alla temperatura alla quale i gas (elio, gas X, non l'idrogeno) cominciano a scomparire, mentre i metalli compaiono a temperature inferiori rispetto ai proto-metalli. Un'emblematica dimostrazione dell'accuratezza delle sue osservazioni si ha per quanto riguarda il silicio: egli costruisce tra fine '800 e primi anni di questo secolo una classificazione nella quale il silicio è suddiviso in quattro stadi successivi (che chiamerà SiI, SiII, SiIII e SiIV)[223]. Il primo costituito da arc lines, e gli altri tre da gruppi di enhanced lines presenti a temperature sempre più elevate.

Oltre a metalli, proto-metalli e gas, nel grafico compare anche un'altra sostanza, apparentemente legata alle precedenti: il proto-idrogeno. In realtà l'origine di questa è del tutto diversa rispetto a quella dei proto-metalli: mentre questi ultimi devono spiegare la produzione di enhanced lines negli spettri a scintilla in laboratorio, il proto-idrogeno "nasce" per spiegare alcune righe incognite osservate esclusivamente negli spettri stellari. Si tratta di un gruppo di righe scoperto da Pickering nel 1896[224] nello spettro di Zeta Puppis, tra le stelle più calde note in quel periodo. Pickering scopre che la nuova serie si può esprimere con una formula in grado di esprimere contemporaneamente anche la nota serie di Balmer. Questo induce Pickering a pensare che la nuova serie sia prodotta da idrogeno in estreme condizioni di temperatura e pressione[225]. Kayser[226] e Rydberg[227], per analogia con gli altri elementi, identificano le due serie dell'idrogeno come Diffuse (Balmer) e Sharp (Pickering). Lo stesso Rydberg[228] ipotizzava, in base alla propria "formula generale" l'esistenza di una serie Principal dell'idrogeno. Più tardi sarà scoperta una riga di questa ipotetica serie (a  $4686 \text{ \AA}$ ). Lockyer interpreta le nuove serie scoperte come dovute a una forma semplificata dell'idrogeno (esiste infatti un'*analogia* con la *serie* di questo elemento) che, per omogeneità con la propria classificazione, denomina proto-idrogeno.

Lockyer dà un'interpretazione evolutiva del grafico che indica le sostanze chimiche in funzione delle temperature stellari, ed interpreta la sequenza riscontrata come un'evidenza della dissociazione dei proto-metalli in elio e gas X al crescere della temperatura. Vi sono però delle discrepanze: la sequenza di magnesio e calcio è invertita se si considera il loro peso atomico (elemento più leggero come forma più semplice di materia), e inoltre, scendendo da temperature più alte a più basse proto-

magnesio e proto-calcio compaiono prima dell'ossigeno che pure ha un peso atomico minore. Egli congetta allora, un arbitrario processo di polimerizzazione che, in modo *ad hoc*, riesce a spiegare la sequenza[229]. Per Lockyer insomma i proto-elementi sono il risultato di un processo di dissociazione di atomi in componenti di massa uguale o comunque comparabile. Egli era consapevole dell'evidenza prodotta da Thomson in favore dell'esistenza di particelle aventi massa circa 103 volte più piccola di quella dell'idrogeno. Ciononostante nel proprio schema concettuale la piccolezza di un'ipotetica massa elementare non è importante di per sé, trattandosi solo dell'ultimo anello di una catena evolutiva che parte dagli elementi più pesanti (metalli, proto-metalli), attraverso quelli più leggeri (elio, gas X, idrogeno), fino a giungere alla particella di Thomson (Lockyer trovava che una particella di massa analoga è responsabile secondo il processo di depolimerizzazione di cui sopra della serie Principal dell'idrogeno). D'altronde nell'ipotesi molecolare degli spettri sostenuta da Lockyer, essendo la massa l'unico parametro importante - e *discriminante* - questa ipotesi è sensata: solo radicali cambiamenti massivi possono essere all'origine delle enhanced lines; non c'è spazio per un ruolo centrale dell'elettrone.

## Lo spettro della scintilla

Tra il 1900 e il 1912, proseguono da parte di Lockyer, Fowler, King ed altri gli studi comparati di spettri di laboratorio e stellari. Studi che incrementano il patrimonio di dati relativo alle enhanced lines, senza però modificare sensibilmente lo schema emerso nel 1897.

Nel medesimo lasso di tempo si sviluppa un altro braccio del filone di ricerca nato con l'ipotesi di dissociazione. Diversi studiosi cominciano ad occuparsi di esaminare *in dettaglio* le proprietà della scintilla e del suo spettro. Questo nuovo versante di ricerca nasce tra il 1899 e il 1900 ad opera di Schuster e Gustav Hemsalech[230]. Le loro ricerche nascono dalla considerazione che i "vapori metallici [prodotti con la scintilla] devono essere in grado di diffondere per distanze misurabili". Il loro obiettivo è quello di misurare questa velocità di diffusione del metallo di cui sono via via composti gli elettrodi, confrontando tra loro differenti metalli e differenti righe degli stessi metalli. A questo scopo utilizzano una versione modificata di un metodo inventato da Feddersen nel 1862, il quale aveva studiato diverse fasi della scintilla (ma non il suo spettro) usando uno specchio rotante. Schuster e Hemsalech applicano invece delle lamine fotografiche su un disco rotante a velocità costante, e si dedicano ad esaminare anche lo spettro della scintilla nelle sue diverse fasi. Di particolare interesse sono le loro ricerche con elettrodi in zinco e bismuto rivolte a determinare "lo spostamento orizzontale (considerando l'immagine della fenditura come 'verticale') di ciascuna riga spettrale a differenti distanze dai bordi dello spettro." Essi scoprono che la velocità delle particelle producenti le righe è, nelle vicinanze del polo, notevolmente incerta, che questa velocità diminuisce gradualmente con lo spostamento, e che *sembra esservi una significativa differenza di velocità tra le particelle producenti righe arc e quelle producenti righe enhanced*. Essi rilevano quindi la necessità di "scoprire, se possibile, se tali differenze di velocità indichino la presenza di differenti tipi di molecole", e congetturano un meccanismo diffusivo simile a quello di un "gas sotto pressione fluente nel vuoto". Le differenze di velocità tra righe arc ed enhanced sono particolarmente marcate nel caso del bismuto "non sono di facile spiegazione, eccetto che assumendo la presenza di differenti tipi di molecole aventi masse differenti, le più leggere delle quali diffondono più rapidamente". E che quindi "abbiamo ricavato un metodo che è probabile possa dimostrarsi di grande valore nella separazione degli effetti di differenti molecole". Come visto, Schuster, proponendo tale spiegazione non si discosta molto da Lockyer nell'attribuire alla massa un ruolo determinante nella discriminazione di atomi (molecole) producenti arc lines contrapposti a quelli producenti enhanced lines.

Le ricerche di Schuster e Hemsalech vengono portate avanti nel 1901 dall'americano Charles Schenck[231], il quale si concentra su due problemi: lo studio dello spettro a scintilla utilizzando elettrodi in cadmio e quello più generale delle proprietà della scintilla e del suo spettro. Schenck scopre che lo spettro del cadmio è suddivisibile in tre gruppi distinti. Questa suddivisione deriva da uno studio dettagliato dei cambiamenti prodotti nello spettro a causa della variazione del periodo della scarica, determinata dall'incremento dell'autoinduzione (già Kirchhoff nel 1861 e Thalen nel 1866 avevano mostrato che uno spettro a scintilla può essere trasformato in uno spettro assai somigliante a quello a fiamma, accrescendo l'autoinduzione). Si ha un "gruppo A" costituito da quelle che sono le arc lines, un "gruppo B" formato da enhanced lines, e un "gruppo C", in precedenza ignoto e non formato dalle ordinarie righe arc ed enhanced (cfr. più avanti). Scegliendo un opportuno periodo di scarica, Schenck nota che le righe arc si estendono lungo tutto il gap della scintilla, mentre quelle enhanced si accorciano nelle vicinanze dei poli: "Non ci sono dubbi che queste righe [le arc lines del gruppo A] siano dovute ai vapori metallici luminosi che riempiono l'intero intervallo della scintilla, mentre le righe del gruppo B [enhanced lines] siano dovute a un differente fenomeno (...)".

A proposito delle proprietà della scintilla, Schenck utilizza uno specchio rotante a velocità tale da permettergli di separare le oscillazioni prodotte dal meccanismo di scarica. Scopre così che "le righe spark [enhanced] sono dovute interamente alle oscillazioni, essendo la restante parte dovuta a qualcos'altro che conserva la propria luminosità anche dopo che le oscillazioni sono cessate." Un altro risultato riguarda il fatto che le righe del gruppo A (arc) sono almeno due volte più persistenti di quelle del gruppo B (spark). Egli nota inoltre che esiste una connessione tra righe incurvate dello spettro (a causa della rotazione dello specchio) prodotte dalle righe enhanced (es. la 4481 del magnesio) e i "flussi di luce incurvati che si osservano nella scintilla stessa quando osservata attraverso uno specchio rotante". Schenck chiama questi flussi luminosi *streamers*. Anche un'intensa arc line del cadmio, come quella a 5086 Å, appare come una serie di streamers incurvati, questi però non sono chiaramente *separati* da spazi bui (come nel caso delle righe enhanced), e il centro del gap della scintilla rimane illuminato anche dopo che gli streamers sono cessati. Studiando lo spettro del magnesio scopre che la riga enhanced a 4481 Å appare nella scintilla come una serie di streamers incurvati chiaramente definiti, mentre il tripletto arc a 5184, 5173 e 5168 Å si presenta sotto forma di streamers incurvati, in aggiunta ai quali però vi è una luminosità che persiste a lungo dopo che gli streamers sono cessati, cosicché la durata totale di queste righe è circa quattro volte quella della 4481.

Schenck conclude che: a) le righe enhanced (così come risulta dagli spettri di cadmio e magnesio) sono dovute interamente agli streamers incurvati della scintilla, le arc lines invece sono solo parzialmente dovute agli streamers dato che "gran parte della loro luminosità è dovuta a qualcos'altro che appare nel centro dell'intervallo della scintilla un attimo dopo la prima scarica, per poi diffondere in tutto il gap e mantenere la propria luminosità anche dopo che gli streamers sono cessati. Quest'ultima luminosità è senz'altro dovuta ai vapori metallici"; b) gli streamers sono emessi dal catodo (verificato utilizzando un elettroscopio a foglia d'oro) e non trasportano corrente (l'intera scarica è già passata quando questi devono ancora giungere a metà del gap); c) questi risultati valgono solo per elettrodi relativamente freddi.

Gli esperimenti sullo spettro della scintilla proseguono nei primi anni del '900. Una delle obiezioni sollevate all'idea che quelle osservate da Schuster, Hemsalech e altri siano righe prodotte da particelle metalliche provenienti dagli elettrodi, verte

sull'apparente inosservabilità dell'effetto Doppler denunciata nel 1906 da G.F. Hull[232] sulla base di esperimenti da lui condotti. Schuster[233] replica a questa obiezione facendo osservare che a) le condizioni di lavoro nei due casi sono diverse; b) se fosse valida la conclusione di Hull che le particelle (osservate da Schuster viaggiare a circa 500 m/s) viaggiano a velocità inferiore ai 100 m/s allora si dovrebbe concludere che vi è stata solo propagazione di luminosità, che ha lasciato indietro le particelle di metallo; e c) non si spiegherebbe la *diminuzione* di velocità osservata nell'allontanamento dagli elettrodi, a meno che la luminosità non sia connessa al trasporto di particelle materiali.

Un'altra obiezione destinata invece a rimanere priva di risposta per alcuni anni, riguarda il problema, lasciato aperto da Schuster e Schenck, relativo al differente comportamento di righe appartenenti al medesimo elemento. La sola ipotesi formulata, attribuisce questa differenza alla presenza di "molecole" di massa diversa e, quindi, diffondenti a velocità diversa. Intorno al 1906 le cose cominciano però a cambiare.

In quell'anno si registra il contributo dato al dibattito dal fisico tedesco B. Walter[234]. Egli elenca quali sono i principali risultati sperimentali disponibili: esistenza di due principali gruppo di righe, arc lines e enhanced lines; comparsa di queste ultime essenzialmente nelle vicinanze del polo, e loro legame con gli streamers; comparsa delle arc lines in tutto il gap sotto forma di luminosità diffusa solo in parte dovuta agli streamers; ruolo dell'autoinduzione. Walter dà poi grande importanza a un dato fatto emergere da Schenck, ma fino a questo momento non considerato con la dovuta attenzione: "nel caso in cui si faccia attraversare alla scintilla un campo magnetico perpendicolarmente alla linee di forza, le righe della scintilla, su sollecitazione del magnete, si limitano ai dintorni degli elettrodi, mentre le arc lines non ne vengono assolutamente influenzate." Tutte queste circostanze si possono spiegare, è questo l'avviso di Walter, "secondo la supposizione abbastanza ovvia che le particelle metalliche, nella suddetta nebulizzazione catodica, portano con loro una carica negativa più o meno rilevante, e che la conservano nei pressi degli elettrodi da cui vengono generate, anche divenendo incandescenti, perdendola gradualmente nella parte centrale del percorso. è dunque senza dubbio chiaro che *la luce delle enhanced lines viene inviata dalle particelle metalliche incandescenti con carica elettrica*, mentre la luce delle arc lines proviene dalle particelle che hanno già perso la loro carica elettrica." Con Walter, non è più la massa, bensì la carica elettrica a costituire la discriminante tra particelle che danno origine a arc lines ed enhanced lines.

Un altro contributo importante viene dato nel 1908, separatamente, da due ricercatori inglesi, S.R. Milner e T. Royds. Milner[235] prosegue gli studi iniziati da Schenck e si concentra sulla questione degli streamers. I suoi esperimenti dimostrano la correttezza di quelli del suo collega americano: gli streamers sono prevalentemente associati alla luminosità delle enhanced lines, mentre per le arc lines hanno solo un ruolo marginale; è comunque possibile modificare questo stato di cose variando il valore dell'autoinduzione. Milner nota che "i vapori luminosi tornano verso il polo quando il campo elettrico della scintilla inverte la propria direzione" e che questo suggerisca "un'ipotesi diversa da quella della diffusione ed incandescenza puramente termica dei vapori dell'elettrodo metallico". Secondo un'altra ipotesi si potrebbe supporre che gli streamers "siano prodotti dalla luminescenza di atomi carichi elettricamente". Predisponendo un campo magnetico ortogonale rispetto alla lunghezza della scintilla Milner scopre che gli streamers vengono deflessi "in direzione opposta a quella che sarebbe prodotta dall'azione di un campo magnetico su atomi carichi negativamente".

Royds[236] si preoccupa soprattutto di esaminare la questione della velocità degli streamers, e scopre che le righe spettrali si possono suddividere in due categorie aventi velocità diverse (da lui chiamate long lines e short lines); per uno dei due gruppi è sufficiente ricorrere a un meccanismo diffusivo, per l'altro invece la velocità è troppo elevata e "incompatibile con un meccanismo di tipo diffusivo (...), un'altra spiegazione potrebbe essere che le short lines sono prodotte da molecole cariche proiettate ad alta velocità dal campo elettrico, mentre le long lines sono dovute a vapore non ionizzato". Royds trova inoltre, a supporto di questa ipotesi, che "l'involuppo indicante la velocità del vapore è occasionalmente sinuoso, segno che in questi casi le particelle sono cariche". Altre ricerche condotte nel 1910 e 1912 da parte di Hemsalech[237] confermano l'esistenza di due gruppi di righe sulla base di misure di velocità e permanenza delle righe stesse.

E' noto che durante i primi dieci anni del secolo ci si interessi più di come le righe enhanced vengono prodotte e di quali sono le loro caratteristiche, che non della questione della loro origine, tanto è vero che le congetture di Lockyer sui protoelementi non avranno mai un ampio risalto. Abbiamo però visto che questo stato di cose non è generale, e che viene raccolta tutta una serie di dati e viene formulata tutta una serie di speculazioni mirate a trovare una spiegazione dell'esistenza dei due gruppi distinti di righe, enhanced e arc. Mentre inizialmente la differenza viene attribuita alla diversa *massa* delle particelle originanti tali righe - sulla scia dell'interpretazione data da Lockyer - in un secondo tempo ci si accorge del ruolo determinante della *carica* elettrica. In questi anni vengono realizzate anche altre ricerche, svincolate dal problema dello spettro della scintilla, riguardanti i diversi meccanismi di produzione delle righe enhanced lines. Si osserva come queste possano essere prodotte anche senza l'uso della scintilla, ma tramite arco a pressione ridotta (Fowler, Barnes, Gale e Adams), arco in atmosfera di idrogeno (Crew, Porter) o in acqua (Hartmann e Eberhard), arco a corrente ridotta (Hartmann), nelle vicinanze dei poli di un arco a corrente continua (Fowler, Hartmann, Hale, Duffield, Barnes, Rossi), ecc. Da segnalare poi il meticoloso lavoro di A.S. King, volto a completare e migliorare le misure di Lockyer e colleghi, sulla classificazione termica delle righe spettrali.

## Il modello dell'elio ionizzato

A partire dal 1913 il ruolo della carica nel meccanismo di produzione delle righe enhanced riceve un'ulteriore e decisiva conferma dall'interpretazione di un nuovo modello formulato da Niels Bohr. Il 6 marzo di quell'anno Bohr, che solo un mese prima aveva scritto a Rutherford di "non essere interessato alla questione del calcolo delle frequenze corrispondenti alle righe dello spettro visibile", invia allo stesso Rutherford il primo articolo della sua famosa trilogia (pubblicata sul *Philosophical Magazine*) [238], contenente proprio la soluzione di tale problema. Bohr, introducendo la costante  $h$  di Planck nell'interpretazione delle proprietà atomiche, ottiene l'espressione per lo spettro emesso durante il legame di un elettrone a un nucleo positivo:

$$n = \frac{2\pi^2 m E^2 e^2}{c h^3} (1/m_1^2 - 1/m_2^2)$$

dove  $m$  e  $e$  rappresentano massa e carica dell'elettrone,  $E$  la carica del nucleo,  $m_1$  e  $m_2$  due numeri interi, e  $c$  la velocità della luce. Se  $e = E$  l'espressione è formalmente identica alla formula di Balmer (nell'espressione datane da Ritz nel 1908),

$$n = N_0 (1/m_1^2 - 1/m_2^2)$$

ove No è in accordo col valore dato dall'equazione di Bohr alla costante di Rydberg ( $2\pi^2 m_e^4 / ch^3$ ): l'espressione di Bohr sembra quindi confermare l'*universalità del formalismo di Rydberg*. Sussistono però delle difficoltà. Tale equazione è in grado di prevedere diverse serie dell'idrogeno - Balmer (1885), Paschen (1908) - tuttavia non spiega la presenza di alcune righe tradizionalmente attribuite a quest'elemento: la già citata serie Sharp di Pickering, scoperta su Zeta Puppis ma osservata anche sul sole (da Lockyer) e su altre stelle, e la serie Principal (riga a 4686 Å), congetturata da Rydberg per analogia con altri spettri, e rintracciata in diversi spettri stellari[239]. Entrambe le serie vengono per la prima volta osservate in laboratorio, congiuntamente ad una seconda Serie Principal (così definita per avere lo stesso limite della Principal tradizionale), da Fowler[240] nel 1912 in un tubo contenente elio ed impurità di idrogeno. La diffusa convinzione che le righe appartengano all'idrogeno si scontra con diverse difficoltà, considerato che il sole e Zeta Puppis contengono molti gas, che il tubo di Fowler conteneva anche elio e che non si riesce a produrre la riga 4686 in tubi contenenti idrogeno puro. Tuttavia l'analogia tra la serie osservata e la Principal di Rydberg, il fatto che la serie di Pickering osservata abbia lo stesso numero di convergenza della serie di Balmer, e il parallelo con due serie di enhanced lines del magnesio formalizzabili come Principal, inducono Fowler ad attribuire tali righe all'idrogeno.

Bohr, sempre nel primo articolo della trilogia, propone dapprima il modello dell'elio ionizzato, ascrivendo a quest'ultimo l'origine delle due serie Principal e della Sharp. Ponendo nella sua equazione  $E = 2e$ , si ottiene un'espressione che differisce da quella che descrive lo spettro dell'idrogeno di un fattore 4:

$$n = \frac{8\pi^2 m_e^4 e^2}{ch^3} (1/m_1^2 - 1/m_2^2)$$

la quale per  $m_1 = 3$ , se  $m_2$  è pari rappresenta la serie Principal dell'idrogeno, mentre se è dispari rappresenta la seconda serie Principal; per  $m_1 = 4$  invece, se  $m_2$  è pari abbiamo la serie Pickering, mentre se è dispari la serie coincide con quella di Balmer. Abbiamo perciò una *teoria rivale*: le serie Principal e la Sharp sono prodotte dall'elio, anche se di solito non le osserviamo negli ordinari tubi di elio poiché "in essi la ionizzazione non è così completa come nelle stelle considerate o come negli esperimenti di Fowler".

L'accettazione della teoria di Bohr non costituisce tuttavia qualcosa di semplice e scontato poiché, a differenza dell'espressione sullo spettro dell'atomo di idrogeno, richiede l'adozione di un *nuovo formalismo* basato sulla costante 4N e quindi, implicitamente, l'abbandono dell'universalità della costante di Rydberg.

Bohr propone a Rutherford un *esperimento cruciale* per dirimere la controversia[241]: le righe apparirebbero comunque, magari anche intensificate, in un tubo riempito con una miscela di elio e cloro. A questo punto si innesca sulle pagine di *Nature* un dibattito sugli spettri di idrogeno ed elio[242]. Evans ottiene la riga Principal 4686 in un tubo di elio giudicato privo di idrogeno dato che è assente la serie di Balmer. La stessa riga non viene ottenuta utilizzando miscele di idrogeno e argon o idrogeno e neon. Fowler contesta che questo necessariamente implichi che l'origine sia l'elio, poiché se effettivamente è presente dell'idrogeno quella osservata è proprio una delle righe che ci aspetteremmo di vedere in un tubo, come quello di Evans, percorso da una scarica intensa. Le ricerche di Lockyer sulle enhanced lines come evidenza di forme semplificate di materia, presenti a discapito delle altre righe solo in ambienti a temperature o condizioni elettriche estreme (come nelle stelle più calde, tipo Zeta Puppis, o come nel tubo di Evans), nonché il parallelo tra enhanced lines e serie Principal emerso ad esempio nel caso del magnesio, sembrano autorizzare questa congettura. Inoltre i valori previsti dal modello a elio ionizzato differiscono in modo significativo dalle lunghezze d'onda misurate da Fowler.

In sostanza, nel 1913 il grado di affidabilità *generale* della teoria di Bohr è ancora molto incerto.

Nell'ottobre di quello stesso anno Bohr propone una versione modificata del proprio modello che, tenendo conto della massa finita del nucleo (tramite l'introduzione della massa ridotta), risulta in migliore accordo coi dati sperimentali:

$$n = \frac{2\pi^2 E^2 e^2 Mm}{ch^3 (M+m)} (1/m_1^2 - 1/m_2^2)$$

D'altra parte, come osserva Fowler, questo *migliore accordo* non è del tutto soddisfacente dal momento che permangono differenze significative tra supporto empirico e formulazione teorica, e che "la teoria del Dr. Bohr non è stata ancora in grado di spiegare la serie ordinaria delle righe dell'elio non ionizzato." A questo si aggiunga il fatto che il termine 4N appare introdotto ad hoc esclusivamente per giustificare il presunto spettro dell'elio ionizzato.

Vediamo dunque come l'appartenenza della 4686 all'idrogeno oppure all'elio non costituisca una semplice scelta tra due elementi, ma implichi uno *stravolgimento dello schema base della teoria spettrale* comunemente accettata.

La soluzione della controversia viene trovata, di lì a poche settimane, nell'ambito di un formalismo che tiene conto delle righe enhanced.

## Verso la conferma della teoria di Bohr

A differenza di Bohr, Fowler ha in ambito spettroscopico un ampio bagaglio di esperienza e di conoscenze, soprattutto grazie alla sua precedente collaborazione con Lockyer, che gli consentono di utilizzare al meglio a fini di analisi spettrale il nuovo strumento interpretativo messo a disposizione dal fisico danese. Fowler, come riferisce in suo celebre articolo apparso nel 1914 sul *Philosophical Transactions*[243], è ben consapevole che uno dei principali problemi irrisolti nello studio degli spettri spark riguarda l'espressione delle righe enhanced in termini di serie spettrali. Fino al modello di Bohr l'evidenza in favore dell'appartenenza delle righe rinforzate a serie spettrali è piuttosto scarsa. Prima delle ricerche di Fowler sul magnesio, di rilievo sono solo i risultati ottenuti da Runge e Paschen[244].

Essi studiano nel 1902 l'influenza di un campo magnetico sugli spettri di alcuni metalli alcalino-terrosi: magnesio, calcio, stronzio e bario. Pur non riuscendo a ricavare delle formule per le serie, esaminando la risoluzione magnetica scoprono che ciascuno di questi elementi, possiede un doppietto appartenente alla serie Principal, uno alla serie Sharp, e l'ultimo alla serie Diffuse. Fowler osserva che i doppietti studiati da Runge e Paschen sono costituiti da enhanced lines simili alle H e K del calcio (ovvero nitidamente visibili già nell'arco ordinario).

Fowler nota che vi è un'analogia tra il meccanismo di produzione delle righe rinforzate metalliche e della riga 4686 (in entrambi i casi si deve usare la scintilla), e che quindi è necessario continuare una generale investigazione delle righe enhanced alla luce del nuovo modello disponibile. Egli si concentra sugli spettri spark degli alcalino-terrosi ed, in particolar modo, sul magnesio.

Scopre così che nello spettro spark le enhanced lines di magnesio, calcio, stronzio e bario formano serie di doppietti simili a quelli osservati nello spettro ad arco (Fowler le chiama enhanced lines di classe I), con la differenza che le formule rappresentative tali serie contengono la costante  $4N$ , ove  $N$  è la costante di Rydberg, laddove nel caso delle righe arc andava utilizzato il valore  $N$ . Fowler si chiede se  $4N$  non possa essere la costante universale per le enhanced lines, così come  $N$  lo è per le arc lines. Egli nota quindi delle analogie tra la serie 4686 dell'elio e la serie enhanced (riga 4481) del magnesio: entrambe compaiono usando scintille intense, ed entrambe posseggono la costante  $4N$  in luogo di  $N$ . Fowler riconduce quest'ultimo fatto al modello di Bohr per l'elio ionizzato, supponendo che "le serie di tipo arc sono prodotte quando solo un elettrone viene rimosso da ciascuno degli atomi coinvolti, mentre nel caso delle enhanced lines sono rimossi due elettroni": egli, contrariamente a Bohr, suppone che tutti gli elementi possano emettere serie  $4N$ , e non solo atomi con un anello esterno costituito da due elettroni, ma che se fossero rimossi tre elettroni si osserverebbero serie enhanced con costante  $9N$ . Quest'ultima previsione sarà confermata nove anni dopo dallo stesso Fowler unitamente a Paschen.

In sostanza Fowler dimostra che:

- il termine  $4N$  non è un'anomalia, ma la costante di serie delle righe enhanced;
- le serie Sharp e Principal (tra le quali la 4686) sono serie enhanced.

Dunque la costante  $4N$  non è più un'escamotage introdotto *ad hoc* per giustificare un determinato spettro, bensì la regola valida per gli spettri degli atomi ionizzati. *Le righe enhanced forniscono quindi la conferma decisiva della validità generale della teoria di Bohr.*

Il nuovo modello di Bohr permette a Fowler di migliorare e reinterpretare la classificazione ideata da Lockyer per spiegare l'origine delle righe rinforzate. Il miglioramento deriva dal lavoro condotto sulla serie enhanced 4686: essendo ormai assodato che viene prodotta dall'elio, Fowler suggerisce, in accordo con la nomenclatura di Lockyer, il termine "proto-elio". Questo nuovo proto-elemento va a sostituire nello schema di Lockyer il "proto-idrogeno", che era stato introdotto proprio per spiegare le nuove serie di quella che si riteneva essere una forma semplificata dell'idrogeno. La reinterpretazione va intesa nel senso che i protoelementi di Fowler non sono i protoelementi a cui pensava Lockyer. Ora il parametro discriminante tra elementi e protoelementi è la carica e non più la massa, essendo le righe enhanced prodotte nel legame di un elettrone da ciascun atomo dal quale ne sono stati rimossi due.

Al fine di rafforzare queste conclusioni Fowler si avvale però anche di tutta quell'"abbondante evidenza sperimentale", discussa in precedenza, che tendeva ad indicare l'esistenza di "differenti centri di emissione" (che, come visto, forniva anche indizi sulla natura di tale differenza). Egli cita le esperienze di Hemsalech (il quale a sua volta, nei propri rapporti sui *Comptes Rendus* dell'Accademia delle Scienze di Parigi, riferiva dei lavori di Schenck, Milner, Royds, ecc.), le cui ricerche sui fenomeni della scarica a scintilla "avevano rivelato notevoli differenze nel comportamento delle due classi di righe [arc e spark]". Fowler riferisce, a titolo di esempio, delle misure di durata delle righe enhanced, e di velocità delle particelle dalle quali originano, contrapponendole ai risultati ottenuti per le righe arc.

Fowler usa la teoria di Bohr come un'ulteriore conferma di tutto un *background* di dati e congetture relative all'evidenza spettrale al quale non è estraneo, e come uno strumento per meglio interpretare tale evidenza. È proprio grazie ad essa che, superata la controversia della 4686, la proposta di Bohr può essere accettata come esplicativa della *mutabilità degli spettri*.

### La legge dello spostamento (Kossel-Sommerfeld)

La decisiva importanza delle righe enhanced è particolarmente evidente anche osservando l'utilizzo che esse hanno avuto, negli anni successivi al 1913/14, nell'ambito della meccanica quantistica.

Fowler, confrontando gli spettri dei metalli alcalino-terrosi, conclude che "è importante osservare che non sussiste alcuna relazione numerica tra le righe delle serie arc ed enhanced"[245] presenti negli spettri di ciascuno degli elementi analizzati. Quindi, non paiono esistere relazioni tra serie arc ed enhanced, appartenenti allo stesso elemento. Ma cosa avviene se confrontiamo spettri arc ed enhanced di *differenti* elementi? Come osserva Fowler, e come prima di lui aveva osservato lo stesso Bohr[246], il modello del proto-elio (o elio ionizzato) prevede la presenza di una serie quasi coincidente con la serie di Balmer dell'idrogeno, anche se leggermente sfasata (basta porre nella formula di Bohr  $m_1 = 4$  e  $m_2$  pari). La ragione di tale differenza risiede nel valore non esattamente uguale della "costante" di Rydberg nei due casi (nell'ottobre del 1913 Fowler calcola per l'idrogeno il valore 109675, e per l'elio quello di 109720 - valore che nel modello di Bohr va a sua volta moltiplicato per 4), determinato dalla non trascurabilità della massa dell'elettrone rispetto alla massa del nucleo. Esiste quindi un'innegabile relazione tra spettri arc ed enhanced di idrogeno ed elio. Fowler però non va oltre, estendendo l'indagine su eventuali similitudini presenti negli spettri di altri elementi. E nemmeno potrebbe.

La scoperta di analogie tra spettri arc e spark di elementi adiacenti sulla tavola periodica richiede, come condizione *necessaria*, l'acquisizione del concetto di *numero atomico*  $Z$  con criterio di ordinamento degli elementi. Tuttavia l'introduzione del numero atomico nella costruzione della tavola periodica avviene solo nel 1914 con gli esperimenti di Moseley sui raggi X, esperimenti che costituiscono una conferma qualitativa e quantitativa del modello di Bohr. Moseley, studiando le serie spettrali K e L,

definisce la quantità  $Q^2 = \frac{1}{4} \nu^2$ , ove  $[\nu]$  è la frequenza misurata e  $[\nu]_0 = N c$  ( $N$  è la costante di Rydberg). Scopre così che  $Q$  cresce costantemente al passare da un elemento al successivo. L'arbitrarietà della variazione del *peso atomico*, con la crescita uniforme di  $Q$ , suggerisce a Moseley l'esistenza nell'atomo di una quantità fondamentale crescente ad intervalli regolari nel passaggio da un elemento al successivo. Le ricerche di Rutherford sulla carica del nucleo e l'ipotesi di Barkla sul numero di elettroni esterni, unite al dato sperimentale sulla variazione del peso atomico, inducono Moseley a concludere che la carica nucleare coincide col numero d'ordine dell'elemento stesso nella tavola periodica.

Questa è però materia di ricerca degli studiosi di meccanica quantistica. Fowler non padroneggia tale disciplina (l'introduzione del numero atomico nell'ordinamento della tavola periodica è troppo recente e non è ancora entrata nel patrimonio di conoscenze degli spettroscopisti), e allo stesso tempo Bohr non padroneggia la spettroscopia.

Questo spiega perché si debba attendere il 1919 per l'enunciazione della cosiddetta *legge dello spostamento* (così definita per analogia con una legge di decadimento radioattivo)[247]: "noi congetturiamo che lo spettro spark di ciascun elemento abbia lo stesso carattere dello spettro arc dell'elemento che lo precede nella tabella periodica; cioè che consista di doppietti, tripletti o cosiddette righe irregolari, a seconda se lo spettro arc dell'elemento precedente è costituito di doppietti (come negli alcalini), di tripletti (come negli alcalino-terrosi), o di righe senza legge di serie ('*serienlose*' come nei gas nobili)".[248]

Kossel[249] aveva scoperto nel 1916 che un elemento elettropositivo è situato comunemente subito dopo un gas inerte, mentre uno elettronegativo è situato subito prima; inoltre, la valenza risulta uguale al numero di posti di cui l'elemento dista dal gas: un alcalino terroso è elettropositivo e divalente, mentre un alogeno è elettronegativo e monovalente. Kossel spiega

tutti questi fatti supponendo che la configurazione di un gas inerte sia particolarmente stabile, e che gli elementi vicini cerchino di raggiungerla acquistando o cedendo elettroni. Considerando come gas inerte il caso del neon, questo spiega la presenza degli ioni stabili  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{++}$ : lo ione di un elemento si comporta in modo chimicamente simile all'elemento precedente nella tabella periodica.

L'identificazione di una relazione tra spettri è invece principalmente opera di Sommerfeld, ed è in particolare la similitudine esistente tra spettri di metalli alcalini e alcalino-terrosi a svolgere un ruolo fondamentale nella costruzione della legge dello spostamento. Da un lato si ha il fatto risaputo che lo spettro degli alcalini è costituito da doppietti. Dall'altro abbiamo invece che per i metalli alcalino-terrosi si conoscono tre sistemi di serie: singoletti, doppietti, tripletti. Runge e Paschen avevano, in particolare, scoperto nel 1902 che i doppietti degli alcalino-terrosi appartengono a serie[250]. In seguito Paschen comunica a Kossel e Sommerfeld che "il sistema di doppietti degli alcalino-terrosi è relativamente più intenso nello spettro della scintilla che in quello dell'arco."[251]

Questa scoperta ha come diretta conseguenza quella di confermare la cosiddetta *legge dello scambio*. Era un fatto abbastanza noto che nella tabella periodica si manifesta una "permutazione regolare" tra serie di doppietti e triplette. Rydberg[252] aveva formulato la regola che gli elementi a valenza dispari producessero sistemi di doppietti, mentre quelli di valenza pari serie di triplette. Questa sembrava però confutata dalla scoperta che gli alcalino terrosi posseggono anche serie di doppietti. Una volta riconosciuto che questi sistemi appartengono a spettri a scintilla, la contraddizione è eliminata ed è possibile formulare una relazione tra serie e numero di elettroni esterni: "a un numero pari di elettroni corrispondono dei triplette, mentre a un numero dispari di elettroni corrispondono dei doppietti"[253]

La scoperta di serie di doppietti negli alcalino terrosi suggerisce ai due studiosi di confrontare questi doppietti con quelli degli alcalini. La casistica di spettri arc ed enhanced prodotta da Fowler, il modello di Bohr, e l'ordinamento degli elementi nella tabella periodica, concorrono a permettere la scoperta della legge di spostamento. La legge trova poi un sostegno dal confronto di spettri di metalli alcalini e gas nobili, nonché di alcalino-terrosi e terre rare. Inoltre è confermata dallo studio degli spettri a scintilla del second'ordine (o spettri super-enhanced), nei quali si ha una doppia ionizzazione. In questa circostanza si deve confrontare lo spettro super-enhanced con lo spettro arc di un elemento situato *due caselle* a sinistra, e la costante di Rydberg  $N$  non è più rimpiazzata dal valore  $4N$ , bensì dal valore  $9N$ . Ora risulta chiaro che il cosiddetto "gruppo C" osservato da Schenck nello spettro del cadmio, altro non era che formato da righe di cadmio *doppiamente* ionizzato, in contrapposizione con il "gruppo B" (righe enhanced, ionizzazione singola) e il "gruppo A" (righe arc, atomi neutri).

Lo stesso Fowler[254] trova nel 1923 una conferma della legge di Kossel-Sommerfeld da un'analisi dettagliata dei quattro gruppi in cui è suddivisibile lo spettro del silicio (la classificazione in quattro gruppi delle righe del silicio, sulla base di un confronto tra spettri stellari e di laboratorio, risale a ricerche di Lockyer iniziate più di venti anni prima). Tali gruppi sono caratterizzati da un'alternanza di sistemi di doppietti e triplette, in preciso accordo con la legge di spostamento.

La grande importanza della legge di Kossel-Sommerfeld poggia principalmente su due ragioni. Innanzitutto essa è di notevole aiuto allo spettroscopista poiché gli consente di trovare sistemi di serie in spettri di righe enhanced, i quali, causa la presenza delle costanti  $4N$ ,  $9N$ ,  $16N$  nelle formule di serie, saranno in generale spostati verso l'ultravioletto. Inoltre la legge trovata costituisce un controllo alla stessa meccanica quantistica, essendo una verifica della teoria di Bohr-Sommerfeld sulla produzione degli spettri.

## Teoria della Ionizzazione (Saha)

Il modello di Bohr riusciva a spiegare in modo abbastanza soddisfacente la *posizione* delle enhanced lines metalliche e quelle dell'elio ionizzato. Poco aveva invece da dire sulla loro *intensità* e, soprattutto, sul loro rapporto coi parametri *macroscopici* che ne determinano l'apparizione. Sotto questo punto di vista non si registra in campo astrofisico o di fisica di laboratorio alcun progresso concreto fino al 1920, anno nel quale viene formulata la nota "legge di Saha". Saha, fisico indiano e stretto collaboratore di Bose, pochi mesi prima si era recato in Europa in visita al laboratorio di Fowler all'Imperial College, ed aveva appreso dell'esistenza delle righe enhanced. Aveva così scoperto che uno dei principali problemi rimasti aperti riguardava la quota alla quale tali righe risultavano presenti nella cromosfera solare: alle quote maggiori sembravano presenti principalmente quelle righe che si intensificavano passando dallo spettro arc a quello spark. Il fenomeno era stato scoperto, come discusso in precedenza, da Lockyer, secondo il quale il passaggio da spettro arc a spettro spark era dovuto essenzialmente ad un aumento di temperatura. Questa teoria portava tuttavia ad interpretare i dati cromosferici in termini di un aumento di temperatura con la quota: un'ipotesi, riferisce Saha, "poco attendibile e in flagrante contraddizione con tutte le accettate teorie fisiche"[255].

Nel corso degli anni si fa intanto strada un'ipotesi alternativa: quella che le enhanced lines siano prodotte non già da un aumento di temperatura, bensì per un calo di pressione. L'ipotesi si fonda su risultati di laboratorio inizialmente ottenuti da Fowler nel 1903[256], e sulla congettura di Mitchell che le enhanced lines scoperte nel *flash spectrum*, durante l'eclisse del 1905, fossero dovute alla minore pressione presente nell'alta cromosfera rispetto a quote minori[257].

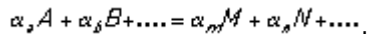
Con la scoperta da parte di Fowler del legame tra enhanced lines e ionizzazione degli atomi, diventa più plausibile considerare l'alta cromosfera come sede di intensa ionizzazione. Le osservazioni di spettroscopia solare rivelavano quindi che i metalli alcalino-terrosi sono in certa misura ionizzati in tutta l'atmosfera solare, ma che tale ionizzazione è completa nella cromosfera, la quale sembra non contenere atomi neutri. Viceversa idrogeno ed elio sono probabilmente non ionizzati neppure nella cromosfera, anche se forse l'elio, negli strati inferiori, ha un leggero grado di ionizzazione. È di fronte a problemi di questo tipo (oltre a molti altri) che si trova Saha nel 1919.

Durante il suo viaggio in Europa Saha, oltre che al laboratorio di Fowler, si reca a Berlino in visita al chimico fisico tedesco H.W. Nernst (il quale riceverà il premio Nobel per la chimica nel 1920). Nernst stava lavorando alla teoria termodinamica per predire lo stato di equilibrio di reazioni chimiche, ed aveva mostrato che la dissociazione di molecole complesse in molecole più semplici per effetto del calore può essere valutata in funzione della temperatura e della pressione, a patto che siano noti, su un ampio range di temperature, il calore di reazione, il calore specifico e la pressione di vapore della sostanza. Nel dicembre del 1919 J. Eggert[258], un assistente di Nernst, pubblica un articolo nel quale applica la formula di Nernst di "Reazione-isobara" al problema dell'equilibrio gassoso all'interno delle stelle[259]. La formula di Nernst è:

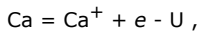
$$\log K = -U/4.571T + \left( \sum_{\nu} C_{\nu} / R \right) \log T + \sum_{\nu} C_{\nu}$$

$$K = \left( p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2} \right) / \left( p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}} p_{\text{O}} \dots \right)$$

dove K contiene i termini di pressioni parziali delle sostanze reagenti, U è il calore di dissociazione, Cp è il calore specifico a pressione costante e C è la costante chimica di Nernst. La reazione procede secondo lo schema



Eggert cerca di calcolare la temperatura richiesta per rimuovere gli otto elettroni esterni da un atomo di ferro, secondo un processo ipotetico "nel quale l'energia coinvolta viene ottenuta in un modo piuttosto artificioso", commenta Saha. Il fisico indiano considera una reazione chimica alla Nernst, "nella quale però sostituiamo la ionizzazione alla decomposizione chimica", e affronta il caso del calcio, dove si può rappresentare la ionizzazione secondo lo schema:



dove U rappresenta la quantità di energia liberata nel processo, considerando un grammo-atomo di materia. L'energia per ionizzare un grammo-atomo si può calcolare dal potenziale di ionizzazione V (in volt), dalla formula

$$U = eV N/300 \text{ J} = 2.302 \times 10^4 \text{ calorie},$$

dove N è il numero di Avogadro e J è l'equivalente meccanico del calore. V si può ricavare dalla frequenza di convergenza della serie principal in base alla relazione quantistica:

$$eV/300 = h [\text{nu}].$$

Il parametro  $\sum_r C_r$  si ricava dall'espressione

$$\sum_r C_r = (C_r)_{Ca} + (C_r)_e - (C_r)_{Ca}$$

nella quale sostituiamo

$$(C_r)_{Ca} = (C_r)_{Ca} + e(C_r)_e = 5R/2$$

$$\sum_r C_r = 5R/2.$$

Eggert ottiene  $\sum_r C_r$  dalla costante chimica di Sackur:

$$C = -1.6 + 3(\log M)/2,$$

con M pari al peso molecolare e la pressione espressa in atmosfere. C ha lo stesso valore sia per Ca che per Ca<sup>+</sup>. Per l'elettrone M = 5.5 x 10<sup>-4</sup> (ovvero 1/1849 più piccolo di quello dell'atomo di idrogeno), e C = -6.5, perciò

$$\sum_r C_r = -6.5.$$

Nel caso della reazione del calcio il termine log K sarà:

$$\log [(p_{Ca^+} p_e)/p_{Ca}].$$

Supponendo di avere n grammo-atomi di Ca per unità di volume, se una frazione x è ionizzata:

$$p_i = p_e = nxkT, p_a = n(1 - x)kT, \text{ cioè}$$

$$p = \text{pressione totale} = p_i + p_e + p_a = n(1 + x)kT, \text{ da cui}$$

$$p_i = p_e = px/(1 + x), p_a = p(1 - x)/(1 + x), \text{ e infine}$$

$$\log \frac{x^2}{1-x^2} p = -\frac{U}{4.571T} + 2.5 \log T - 6.5.$$

Con questa equazione Saha mette in relazione il grado di ionizzazione di ciascun elemento ai valori di temperatura e pressione. Emerge il risultato fondamentale che la percentuale di elementi ionizzati aumenta all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione. Egli procede quindi a calcolare, partendo da stime di temperatura e pressione la ionizzazione prevista per alcuni alcalino-terrosi e per l'elio (in seguito passerà ad esaminare altri elementi): i risultati dimostrano di essere in soddisfacente accordo qualitativo con le misure di intensità di enhanced lines. L'equazione rimarrà in seguito, nelle sue linee generali, immutata. Lo stesso Saha apporterà delle correzioni per tener conto di fattori correttivi nell'espressione della costante chimica e dell'eventualità di ionizzazione multipla. Nel 1922 Russell otterrà una formula per sistemi bi-componenti (in cui l'elettrone non necessariamente proviene dalla decomposizione, ad esempio, del calcio). Mentre nel 1925 Ralph Fowler e Milne proporranno poi una versione nella quale si tiene conto anche degli stati eccitati[260].

La formula di Saha troverà negli anni numerose applicazioni, soprattutto in campo astrofisico. Saha la applica, oltre che allo studio della cromosfera solare, a quello degli spettri stellari, ottenendo risultati che in linea di massima coincidono con quelli di Lockyer[261], con la differenza che ora la trattazione è quantitativa e che in luogo dei protoelementi si deve parlare di atomi ionizzati. Ora, tenuto conto del potenziale di ionizzazione, diventa chiaro perché l'elio e il "gas X" si trovavano in cima alla



classificazione termica delle stelle ideata da Lockyer. La formula trova una sua applicazione anche nella fisica di laboratorio[262]: misure di temperatura e pressione permettono di ricavare, in modo più preciso di quanto consenta un semplice esame delle enhanced lines, la percentuale di ionizzazione degli elementi. Interessanti risultati derivano poi dalla valutazione della ionizzazione nel caso di miscele di gas diversi. Lo schema di Saha è rivoluzionario anche secondo un altro punto di vista. La sua teoria della ionizzazione mostra che gran parte delle variazioni osservate negli spettri stellari possono essere spiegate postulando che le stelle hanno essenzialmente la stessa composizione chimica ma differenti temperature e densità. Inoltre: "Non siamo più giustificati (...) come in genere si ritiene (...) a parlare di stelle di idrogeno, di elio o di carbonio, suggerendo cioè che questi elementi costituiscono gli ingredienti principali nella composizione chimica delle stelle. La conclusione adeguata sarebbe quella che sotto lo stimolo prevalente nella stella, il particolare elemento o elementi emettono radiazione secondo le loro righe caratteristiche, mentre altri elementi possono essere ionizzati, oppure lo stimolo è troppo debole per eccitare le righe tramite le quali rileviamo la presenza degli elementi."[263] In altre parole, *Saha non contesta la fondatezza delle osservazioni di coloro i quali misurano la presenza e l'intensità di arc lines ed enhanced lines negli spettri stellari, bensì mette in dubbio la loro teoria osservativa e propone un'alternativa*: "lo stimolo esistente nel sole è lo stesso per tutti gli elementi (...) ma a causa delle loro differenti strutture interne, gli elementi rispondono in misura variabile a questo stimolo."[264]

La sua teoria, infine, mette in luce il ruolo decisivo della pressione (mentre la temperatura influisce sulla violenza degli incontri tra ioni ed elettroni, la pressione varia la velocità con cui gli elettroni possono essere ricatturati dagli ioni: nello spazio interstellare l'intensità di radiazione è bassa e gli elettroni si staccano dagli atomi solo occasionalmente, la densità elettronica è però così piccola che la velocità di ricombinazione è bassa). Permette ad esempio di spiegare tutta quell'evidenza sperimentale prodotta da Fowler e da altri dalla quale risultava che l'enhanced lines si producevano *anche* usando un arco elettrico nel vuoto. Come permette di spiegare la comparsa di enhanced lines negli strati superiori della cromosfera solare, dove è logicamente ipotizzabile che la pressione sia inferiore rispetto a quella degli strati inferiori.

[\*] Università di Torino

[\*\*] Università di Genova

[216] Norman Lockyer, "On the Iron Lines present in the hottest stars. Preliminary Note", Proceedings of Royal Society (PRS) 60 (1897), p. 475-476; "On the Chemistry of the hottest stars", PRS 61 (1897), p. 148-209.

[217] Norman Lockyer, "On the Chemistry of the Hottest Stars", PRS 61 (1897), p. 148-209.

[218] Norman Lockyer, Chisholm-Batten, A. Pedler, "Total Eclipse of the Sun, January 22, 1898. - Observations at Viziadrug.", Philosophical Transactions (PT) 197 (1901), p. 151-208.

[219] William Humphreys e John Mohler, "Effect of Pressure in the Wavelength of Lines in the Arc Spectra of Certain Elements", Astrophysical Journal (APJ) 3 (1896), p. 114-137.

[220] Arthur Schuster, "Note by Professor Schuster, 'On the Chemical Constitution of the Stars'", PRS 61 (1897), p. 209-213.

[221] William Huggins e Lady Huggins, "On the relative Behavior of the H and K Lines of the Spectrum of Calcium", APJ 5 (1897), p. 77-86.

[222] Norman Lockyer, "On the Order of Appearance of Chemical Substance at Different Stellar Temperatures", PRS 64 (1899), p. 396-401.

[223] Norman Lockyer, "Note on the Spectrum of Silicon", PRS 65 (1899), p. 449-452.

[224] Edward Pickering, "Stars having Peculiar Spectra. New Variable Stars in Crux and Cygnus", APJ 4 (1896), p. 369-370

[225] Edward Pickering, "The Spectrum of Zeta Puppis", APJ 5 (1897), p. 92-94.

[226] H. Kayser, "On the Spectrum of Zeta Puppis", APJ 5 (1897), p. 95-96; "On the Spectrum of Hydrogen", APJ 5 (1897), p. 243-246.

[227] J.R. Rydberg, "The New Series in the Spectrum of Hydrogen", APJ 6 (1897), p. 233-238.

[228] J.R. Rydberg, "The new Series in the Spectrum of Hydrogen", APJ 6 (1897), p. 233-238.

[229] Norman Lockyer, Inorganic Evolution, MacMillan, London 1900.

[230] Arthur Schuster e Gustav Hemsalech, "On the constitution of the electric spark", PT 193 (1901), p. 189-213.

[231] Charles Schenck, "Some properties of the electric spark and its spectrum", APJ 14 (1902), p. 116-131.

[232] G.F. Hull, "An investigation of the influence of electrical fields upon spectral lines", APJ 25 (1907), p. 1-22.

[233] Arthur Schuster, "On the velocity of metallic particles in the spark discharge", APJ 25 (1907), p. 277-279.

[234] Bernhard Walter, "ber die bildungsweise und das spektrum des metaldampfes im elektrischen funken", Annalen der Physik 21 (1906), p. 223-238.

[235] S. Roslington Milner, "On the nature of the streamers in the electric spark", PT 209 (1908), p. 71-87.

- [236] T. Royds, "The constitution of the electric spark", PT 208 (1908), p. 333-347.
- [237] Gustav Hemsalech, "Sur les durees relatives des raies du calcium dans l'etincelle de self-induction", Comptes Rendus (CR) 151 (seance du 18 juillet 1910), p. 220-223; "Sur les durees relatives des raies spectrales emises par la vapeur du magnesium dans l'etincelle electrique", CR 151 (seance du 17 octobre 1910), p. 668-671; "Sur les vitesses relatives des vapeurs lumineuses de divers elements dans l'etincelle electrique", CR 154 (seance du 1er avril 1912), p. 872-874.
- [238] Niels Bohr, "On the constitution of atoms and molecules", Philosophical Magazine (PM) 26 (1913), p. 1-25, 476-502, 857-875.
- [239] Norman Lockyer e F.E. Baxandall, "On the Stellar line near 4686  $\sim$ ", PRS 74 (1905), p. 546-547.
- [240] Alfred Fowler, "Observations of the Principal and other series of lines in the spectrum of hydrogen", Monthly Notices of Royal Astronomical Society (MNRAS) 73 (1912), p. 62-71.
- [241] Lettera di Niels Bohr a Ernest Rutherford, Copenaghen 6 marzo 1913; pubblicata su Niels Bohr, On the constitution of atoms and molecules, Benjamin, New York 1963, p. XXXVIII-XXXIX.
- [242] Cfr. i diversi articoli a firma di Fowler, Bohr e Evans apparsi su Nature 92, p. 5, 95-96, 231-233. Sulla controversa interpretazione della riga 4686, informazioni di fondamentale importanza sono contenute negli scambi epistolari tra Bohr, Fowler, Evans, Rutherford, ecc.: cfr. Archive for History of Quantum Physics, presso l'Accademia dei Quaranta a Roma.
- [243] Alfred Fowler, "Bakerian Lecture - Series lines in spark spectra", PT 214 (1914), p. 225-266.
- [244] Carl Runge e Friedrich Paschen, "On the separation of corresponding series lines in the magnetic field", APJ 15 (1902), p. 333-339; *ibid*, 2[infinity] paper, APJ 16 (1902), p. 123-134.
- [245] Alfred Fowler, "Bakerian Lecture - Series lines in spark spectra", PT 214 (1914), p. 254.
- [246] Niels Bohr, "The spectra of helium and hydrogen", Nature 92 (23 ottobre 1913), p. 232. Al termine della propria lettera alla redazione di Nature l'A. scrive: "si noti che secondo la teoria ci si deve aspettare che l'elio emetta una serie di righe strettamente, ma non esattamente, coincidenti con le righe dell'ordinario spettro dell'idrogeno. Queste righe non ancora osservate (...) è previsto che appaiano insieme alle righe della serie Sharp osservata da Fowler e che abbiano intensità dello stesso ordine di queste ultime".
- [247] L'argomento viene esaminato, nel contesto del progresso dei modelli atomici tra il 1913 e il 1921, su J. Mehra e H. Rechenberg, The historical development of quantum theory, Springer-Verlag, 1982.
- [248] W. Kossel e A. Sommerfeld, "Auswahlprinzip und Verschiebungssatz bei den Serienspektren", Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (già Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft), Vol.21 (1919), p. 240.
- [249] W. Kossel, "<ber die Molek[cedilla]lbildung als Frage des Atombaus", Annalen der Physik 49 (1916), p. 229.
- [250] C. Runge e F. Paschen, "On the separation of corresponding series lines in the magnetic field", APJ 16 (1902), p. 123-134.
- [251] Estratto da una lettera di Paschen citata su A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1919.
- [252] Cfr. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, vol.II, p. 590.
- [253] A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, cap. VIII.
- [254] Alfred Fowler, "The Series Spectrum of Trebly-Ionized Silicon (Si IV)", PRS 103 (1923), p. 413-429.
- [255] Megh Nad Saha, "Ionization in the Solar Chromosphere", PM 40 (1920), p. 472-488.
- [256] Alfred Fowler e Howard Payn, "The spectra of metallic arcs in the exhausted globe", PRS 72 (1903-1904), p. 253-257.
- [257] S.A. Mitchell, "Wavelengths of the chromosphere", APJ 38 (1913), p. 424-495.
- [258] John Eggert, "<ber den Dissoziationszustand der Fixsterngase", Physikalische Zeitschrift 20 (dicembre 1919), p. 570-574.
- [259] In precedenza la termodinamica si era occupata perlopiù del trattamento di processi fisici, come la liquefazione e la vaporizzazione, o chimici, come la decomposizione o dissociazione di molecole in atomi. "Ma cosa accade se si continua a riscaldare una massa gassosa consistente solo di atomi? Fino ad ora le idee su questo punto non sono state molto chiare" commenta Saha (si veda il suo "On a Physical Theory of Stellar Spectra", PRS 99 (1921), p.138). Tra il 1916 e il 1917 il celebre astrofisico Sir Arthur S. Eddington aveva suggerito che all'interno delle stelle gli atomi possano essere, in gran parte, scissi in nuclei positivi ed elettroni liberi. Su questo punto cfr. A. Eddington, "On the radiative equilibrium of the stars", MNRAS 77 (novembre 1916 e giugno 1917), pp. 16 e 596.
- [260] Cfr. R.H. Fowler e E.A. Milne, "The intensity of absorption lines in stellar spectra, and the temperatures and pressures in the reversing layer of the stars", MNRAS 83 (1923), p. 401; "The maxima of absorption lines in stellar spectra", MNRAS 84 (1924), p. 499.

[261] Megh Nad Saha, "On a physical theory of stellar spectra", PRS 99 (1921), p. 135-153.

[262] Megh Nad Saha e N.K. Saha, A treatise on modern physics, The Indian Press Ltd, Allahabad & Calcutta 1934, p. 633-635.

[263] Megh Nad Saha, "On a physical theory of stellar spectra", op. cit., p. 150.

[264] Megh Nad Saha, "Elements in the sun", PM 40 (dicembre 1920), p. 811.

---

Istituto di Fisica Generale Applicata  
Università degli Studi di Milano  
via Brera 28 - 20121 Milano, tel. +39 02 50314680 fax +39 02 50314686