

IL CENTENARIO DELLA SCOPERTA DEGLI ISOTOPICI

di Emanuele Ortoleva *

Una accurata ricostruzione delle vicende che hanno portato a evidenziare le componenti dell'atomo, ritenuto precedentemente la più piccola unità della materia. L'autore, a partire dalla scoperta dell'elettrone, mostra come la misura del rapporto carica/massa sia stato esteso dagli elettroni agli ioni, portando così alla determinazione della massa dei singoli atomi; premessa alla scoperta degli isotopi, atomi della stessa natura chimica, ma di diverso peso atomico. Si risolveva in questo modo, anche il paradosso del peso atomico frazionario: ogni elemento chimico è in realtà un miscuglio di isotopi.

* Professore associato di Chimica - Fisica presso l'Università degli Studi di Milano

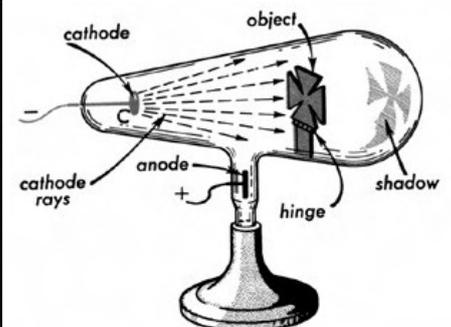
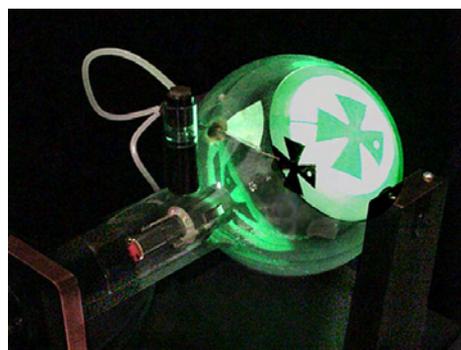
La storia di molta fisica moderna è cominciata da un tubo di vetro con due elettrodi alle estremità, in cui, dopo aver fatto un certo grado di vuoto, viene applicata una differenza di potenziale elettrico. Qui cominciano a verificarsi degli strani effetti: a un certo grado di vuoto e a un certo potenziale la zona attorno all'elettrodo positivo si illumina di una strana fluorescenza. Il primo a costruire un aggeggio del genere era stato un certo Heinrich Geissler (1814 – 1879), un fabbricante di strumenti scientifici in vetro soffiato, ma la cosa era rimasta come curiosità, oggi diremmo un *gadget*, che entrava nel bagaglio di quelle cose che nell'Ottocento erano di moda come ricreazioni scientifiche (si veda per esempio G. Tissandier, *Les récréations scientifiques ou l'enseignement par les jeux*, 1880).

Un tubo storico

Il primo ad analizzare sistematicamente il fenomeno fu, attorno al 1875, William Crookes (1832 – 1919) che riuscì a raggiungere una pressione di un milionesimo di atmosfera e, a una tensione di circa 10000 volt, individuò la presenza di una radiazione proveniente dal polo negativo (catodo) che chiamò *raggi catodici*, in grado di eccitare la fluorescenza nel composto fluorescente (ZnS) cosparsi sulla parete opposta del tubo.

L'immagine di sinistra riporta la fotografia di un tubo di Crookes e quella di destra uno schema del suo funzionamento: i raggi catodici provenienti dal polo negativo (a sinistra) generano la fluorescenza sulla parete a destra; un oggetto blocca i raggi producendo un'ombra. Questa è la dimostrazione che i raggi catodici si propagano in maniera rettilinea.

A spiegare la natura dei raggi catodici fu Joseph John Thomson (1856-1940) nel 1898, mostrando come questi non fossero altro che un flusso di particelle cariche



Tubo di Crookes e relativo schema di funzionamento

negativamente accelerate dal campo elettrico. Dimostrò poi che esse erano tutte uguali, indipendenti dalla sostanza che costituiva il catodo e provenivano dagli atomi di quest'ultimo. Ne dedusse di trovarsi davanti alla particella elementare portatrice di carica elettrica negativa che fu chiamata elettrone. Egli misurò il rapporto tra carica e massa (e/m) facendo passare il fascio attraverso un campo magnetico e un campo elettrico, perpendicolari tra loro. Il campo elettrico provoca una forza direttamente proporzionale alla carica e : $F_E = eE$; mentre il campo magnetico, dato che la carica è in movimento e quindi genera una corrente, provoca una forza, perpendicolare alla direzione del campo, direttamente proporzionale alla corrente ev : $F_M = evB$. Le deviazioni imposte dalle due forze sono in direzioni opposte; misurando il raggio di curvatura della traiettoria, noti il valore dei campi e la velocità, è possibile ricavare il rapporto e/m (il valore aggiornato è $1.7588196 \times 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$).

A questo punto si può dire che era nato il primo acceleratore di particelle: è l'inizio della lunga storia dello studio delle particelle elementari che continua ancora oggi con il *Large Hadron Collider* (LHC) del CERN. Il principio è sempre lo stesso: accelerare le particelle e vedere cosa succede quando si scontrano con la materia, cioè con altre particelle; quella che è aumentata nel tempo è la velocità raggiunta e quindi l'energia¹.

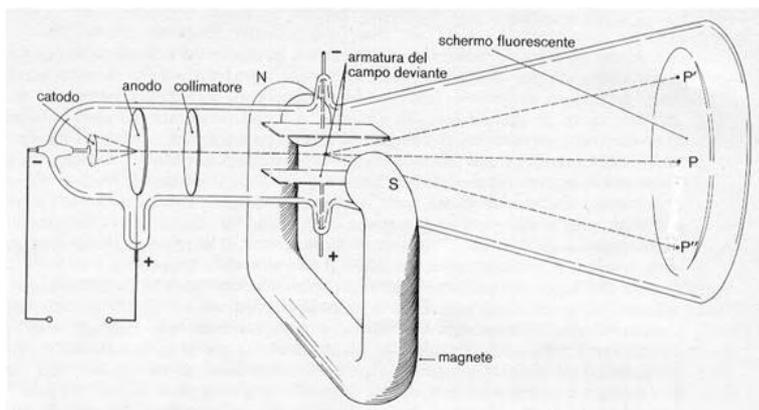
La scoperta dell'elettrone è un punto di svolta epocale nella teoria atomica. Per la prima volta si individua un costituente della materia al di sotto del livello atomico: l'atomo non è più indivisibile, ma è costituito da parti e una di queste è l'elettrone; la parola atomo, che vuol dire proprio indivisibile in greco, non ha più senso! (si veda per esempio la mostra *Atomo: indivisibile? Domande e certezze nella Scienza* presentata al *Meeting per l'amicizia fra i popoli* - Rimini 2011)

Dal tubo di Crookes, una volta capito il funzionamento, sono derivati un gran numero di applicazioni: il generatore di raggi X, la valvola termoionica, che ha determinato lo sviluppo dell'elettronica prima di essere sostituita dal transistor, il microscopio elettronico e il tubo catodico degli oscilloscopi e dei televisori precedenti quelli odierni a schermo piatto.

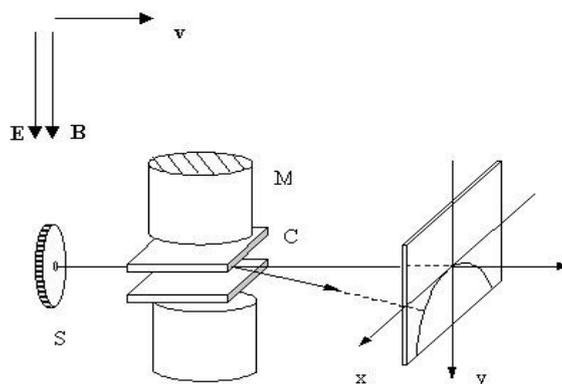
Visto che la materia è elettricamente neutra, gli atomi, se contengono elettroni negativi, devono contenere una carica elettrica positiva pari alla carica corrispondente alla somma delle cariche degli elettroni. Thomson si rende ovviamente conto della cosa e costruisce il primo modello di struttura atomica (1903): gli elettroni sono dispersi in un mezzo carico positivamente il cui volume corrisponde a quello dell'atomo, il famoso modello *plum pudding*.

L'idea che ci fosse una particella che potesse essere considerata come l'«atomo» di elettricità era già stata proposta e diversi avevano compiuto esperimenti che facevano propendere per una natura corpuscolare dei raggi catodici: il merito di Thomson è stato quello di essere riuscito a progettare l'esperimento conclusivo. Nel 1907 si mise a studiare i raggi che vanno verso il catodo; in questo caso si doveva trattare di particelle cariche positivamente. Il problema era verificare se, come per gli elettroni, si trattasse di particelle tutte uguali o se ci fossero più tipi di particelle positive; Wilhelm Wien (1864-1928) aveva già dimostrato che si trattava di particelle di massa molto più grande dell'elettrone. A questo scopo il campo magnetico e il campo elettrico furono disposti paralleli tra loro: in questo modo le particelle con uguale rapporto carica/massa (q/m), ma velocità diversa colpiscono lo schermo in punti diversi disposti in una parabola e particelle con diverso q/m descrivono una parabola diversa.

Thomson ottenne parabole diverse per sostanze diverse, dato che, assodata l'esistenza degli elettroni negli atomi, le diverse particelle cariche positivamente non potevano essere altro che atomi che avevano perso degli elettroni (ionizzati) e quindi la loro carica non



L'apparato di Thomson: in assenza dei campi elettrico e magnetico il fascio colpisce in P, in presenza del campo elettrico è deviato in P', in presenza del campo magnetico è deviato in P''.



La disposizione di Thomson per l'analisi dei raggi positivi. E e B indicano direzione e verso dei campi elettrico e magnetico, v direzione e verso della velocità delle particelle. Il campo elettrico deflette il fascio in direzione X, il campo magnetico lo deflette in direzione Y.

poteva essere che un multiplo della carica dell'elettrone. A parità di massa il rapporto q/m si dimezza se la carica raddoppia e così via; viceversa le differenti parabole a parità di carica sono da attribuire a atomi di massa diversa. La curvatura delle parabole è data dal rapporto q/m quindi le parabole di atomi con carica doppia (doppiamente ionizzati) sono facilmente identificate perché hanno curvatura doppia del corrispondente atomo singolarmente ionizzato.

Il metodo delle parabole di Thomson è ancora usato; l'immagine che segue si riferisce a esperimenti recenti (CERN - *Laser Ion Source*) di fisica dei plasmi. Le parabole rosa sono date da ioni di tallio (Ta), di numero atomico 73, di carica +1, +2, fino a +30.

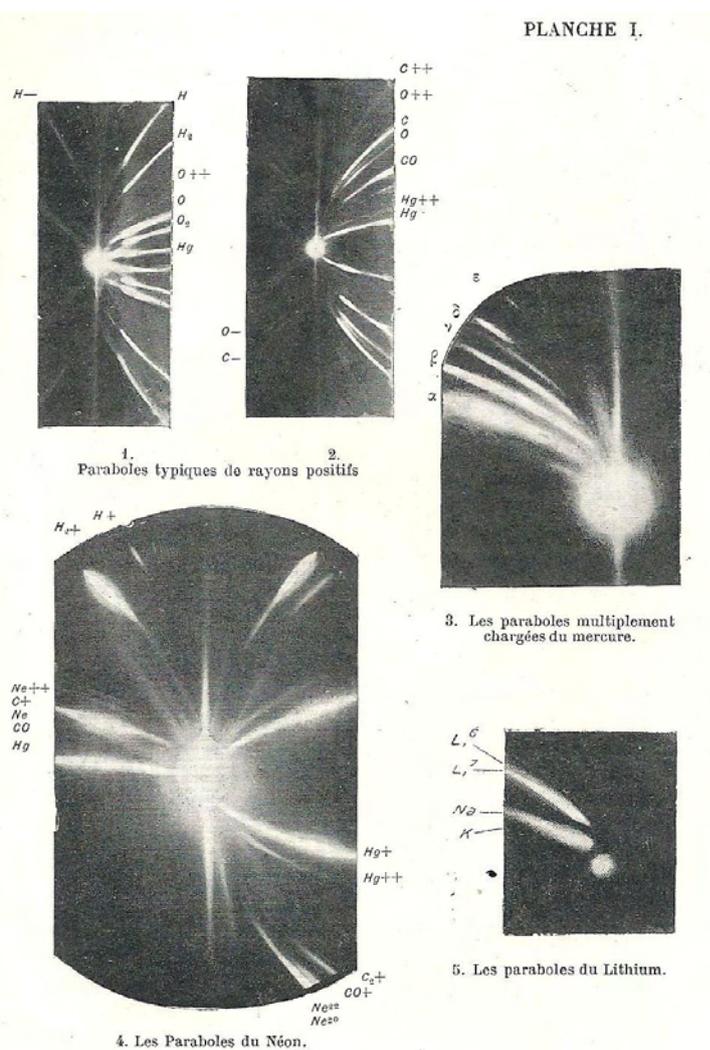
Fin qui tutto bene. Per la prima volta era possibile «pesare» i singoli atomi, o meglio, quando nel 1910 Robert Millikan (1868 - 1953) pubblicò i risultati del famoso esperimento della goccia d'olio fu nota la carica dell'elettrone ($1.6021773 \times 10^{-19}$ C) e quindi, dal valore di e/m , se ne ottenne la massa (9.10953×10^{-31} kg); di conseguenza si poté misurare il peso del singolo atomo deducendolo dalle parabole di Thomson (la massa dell'atomo di idrogeno è 1868 volte la massa dell'elettrone).

Passando in rassegna vari elementi si verificò una cosa strana: per il neon, peso atomico 20.2, si trovarono due parabole, una a massa 20 e l'altra a massa 22, suggerendo l'esistenza di due atomi diversi in rapporto di 1 più pesante ogni 10 più leggero. Attorno al 1913, Thomson e il suo assistente Francis Aston (1877 - 1945) furono alla fine abbastanza convinti di trovarsi in presenza di due atomi chimicamente identici, ma di massa diversa, cioè di una coppia di quelli che in seguito verranno chiamati isotopi. Un problema era che la massa 22 poteva anche essere attribuita all'ossido di carbonio doppiamente ionizzato e quindi una particolare attenzione fu data all'eliminazione di ogni traccia di carbonio.

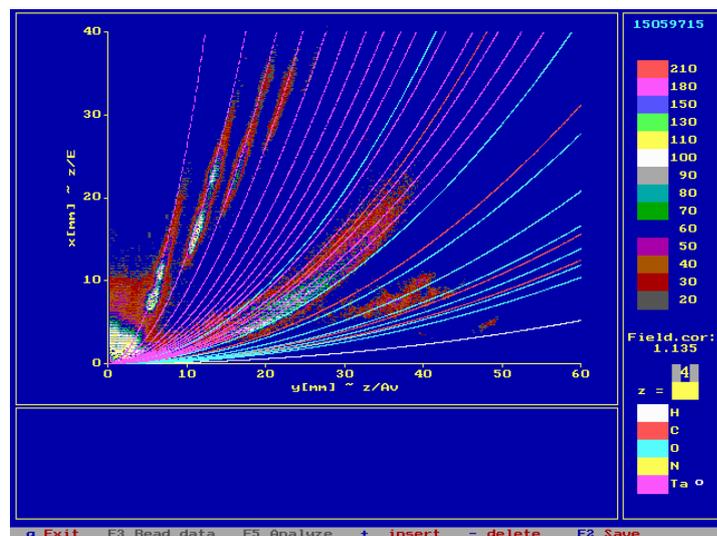
La cosa non veniva però accettata da molti, perché l'individuazione delle specie atomiche era considerato un problema soprattutto chimico e la prova regina era considerata l'ottenimento di specie pure. Aston, che aveva anche una preparazione chimica, nel 1919 riuscì a separare² dal neon naturale i due isotopi sfruttando la differenza, dovuta alla massa differente, del coefficiente di diffusione tra due recipienti in comunicazione tra loro e mantenuti a temperatura fortemente differente (-193 C° e 527 C°). È curioso notare che nel suo libro *Gli Isotopi*, pubblicato nel 1922, egli cita, tra i vari metodi di separazione, l'uso di centrifughe ad altissima velocità e nota che tutti i tentativi risultarono infruttuosi; questo è il metodo usato oggi giorno per l'arricchimento dell'uranio.

Gli strani atomi

Parallelamente a questa linea di studi si era sviluppato un altro filone che portò alla scoperta degli isotopi: nel 1896 Antoine Bequerel (1852 - 1908) studiando la fosforescenza di un minerale di uranio notò casualmente che tale minerale emetteva una radiazione in grado di impressionare un'emulsione fotografica³ anche se protetta dalla luce. La proprietà risultò comune a tutti i composti di uranio e quindi intrinseca all'elemento e fu chiamata radioattività⁴. Bequerel dimostrò che differiva dai raggi X, scoperti l'anno prima, perché, a differenza di questi, tale radiazione veniva deviat



Parabole di vari ioni. Dalla traduzione francese di F.W. Aston, *Isotopes*, 1922.



Esperimenti recenti (CERN - *Laser Ion Source*) di fisica dei plasmi

di ionizzare i materiali esposti ad essa.

Ernest Rutherford (1871 – 1937) lavorava con Thomson nel *Cavendish Laboratory* di Cambridge e gli succederà nella direzione del laboratorio nel 1919; si mise a studiare la natura delle radioattività (1899) mostrando che era composta di tre parti, che chiamò α , β e γ ; dimostrò poi che i raggi α e β erano deflessi in direzioni opposte da un campo magnetico, mentre i γ non erano deflessi né da campi elettrici né da campi magnetici: di conseguenza i primi due erano particelle cariche di segno opposto e i raggi γ erano una radiazione elettromagnetica; oggi sappiamo che le particelle α sono nuclei di elio e le β elettroni.

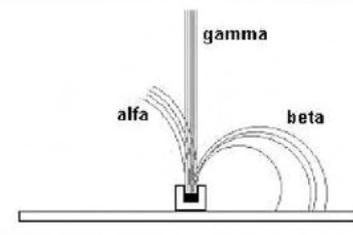
A partire dal 1900, durante un periodo in Canada, Rutherford insieme a Frederick Soddy (1877 - 1956), continuò lo studio della radioattività concludendo che si trattava di un fenomeno dovuto alla disintegrazione degli atomi con formazione di nuovi atomi. Inoltre arrivò a individuare il tempo di dimezzamento, cioè il tempo necessario perché la quantità di un elemento radioattivo si riduca alla metà, come caratteristica dell'elemento stesso: più è piccolo il tempo di dimezzamento più è veloce il decadimento, più l'elemento è radioattivo. Nel 1909, studiando la deflessione di particelle α da parte di un sottile foglia d'oro, dimostrò che nell'atomo la carica positiva e la maggior parte della massa era concentrata in un volume molto piccolo che è stato chiamato nucleo.

In seguito, 1902/1904, Soddy lavorò con William Ramsay (1852-1916)⁶ al *University College* di Londra; continuando a studiare la radioattività conclusero che si trattava della disintegrazione degli atomi e Soddy giunse a stabilire che l'emissione di particelle α da parte di un atomo radioattivo porta alla formazione dell'atomo dell'elemento che nella tavola periodica si trova due posti prima di quello di partenza. Inoltre i due dimostrarono che le particelle α erano atomi di elio elettricamente carichi: avevano perso elettroni. La dimostrazione, anche se sperimentalmente non facile, fu molto semplice dal punto di vista concettuale e quindi difficilmente confutabile; le particelle α furono raccolte in un contenitore e quindi sottoposte ad analisi spettroscopica ottenendo lo spettro dell'elio, un'operazione prettamente chimica: isolare una sostanza pura e analizzarla.

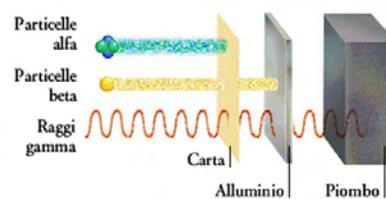
In seguito Soddy giunse a tirare le conclusioni dei suoi studi arrivando a elaborare il concetto di isotopo (dal greco ἴσος e τόπος che significa *stesso posto*, cioè stesso posto nella tavola periodica) nel senso che gli atomi di un elemento possono avere pesi atomici diversi pur essendo chimicamente indistinguibili e occupando lo stesso posto nella tavola periodica. La relazione tra isotopia e posizione nella tavola periodica la sottolineò particolarmente in un articolo del 1913⁷. «Tentare di separare gli isotopi con mezzi chimici è stato inutile perché impossibile, tuttavia è stato fruttuoso perché ha portato alla comprensione del concetto di isotopo», così viene detto in un articolo di radiochimica dell'epoca [McCoy e Ross 1907]. Il riconoscimento della possibilità di più di un peso atomico per uno stesso elemento porta a una riconsiderazione del concetto di sostanza pura; bisogna separare il concetto di «chimicamente puro» dal nuovo concetto di «isotopicamente puro». Proprio l'osservazione citata mette in evidenza come una miscela di isotopi dello stesso elemento sia una sostanza chimicamente pura: viene messo in discussione l'affermazione di John Dalton (1766 - 1844) posta alla base della teoria atomica: ogni elemento consiste di atomi il cui peso è invariabile ed è caratteristico dell'elemento, per cui esiste un numero limitato di tipi di atomi, uno per ogni elemento.

L'anno 1913 può essere quindi considerato come l'anno degli isotopi perché coincide con la scoperta dell'isotopo del neon da parte di Rutherford e Aston e con una fondamentale pubblicazione di Soddy⁸ in cui fa il punto sulla situazione dal punto di vista radiochimico. L'immagine a fianco rappresenta lo schema di trasmutazione dei radioelementi, tratto dalla review dello stesso Soddy⁹ del 1913. Le frecce a sinistra indicano l'emissione di una particella α con diminuzione del numero atomico (asse orizzontale) di 2 unità e diminuzione della massa (asse verticale) di 4. Le frecce a destra indicano l'emissione di una particella β con aumento del numero atomico di 1 unità e nessuna variazione di massa.

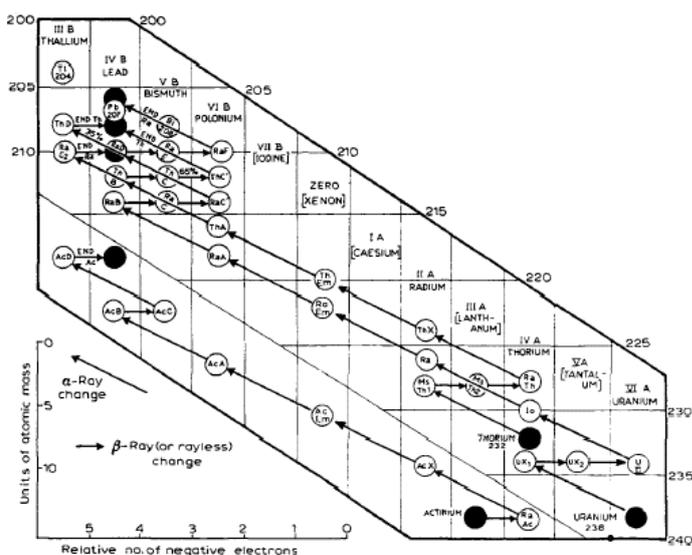
Per i suoi studi delle sostanze radioattive e dell'origine degli isotopi, Soddy fu premiato con il Nobel in chimica nel 1921.



Comportamento dei raggi alfa, beta e gamma in un campo magnetico. I raggi alfa e beta, di carica opposta vengono deflessi in direzioni opposte, i gamma non sono deflessi.



Diversa penetrazione delle particelle alfa e beta e dei raggi gamma. Le particelle alfa essendo più massicce delle beta sono bloccate più facilmente.



Schema di trasmutazione dei radioelementi. (Dalla review di Soddy⁹ del 1913).

Dopo la Grande Guerra si tirano le fila

Dopo i cinque anni di stasi, dovuti alla prima guerra mondiale, la situazione era questa: era abbastanza assodato che l'atomo fosse costituito da un nucleo piuttosto piccolo e massiccio, di carica positiva pari al numero di elettroni. Henry Moseley (1887 -1915) studiando lo spettro X degli elementi era giunto a trovare un relazione lineare tra le misure spettroscopiche di un elemento e il quadrato del numero che dà la sua posizione nella tavola periodica: in questo modo la posizione diventava una proprietà fisica, quello che adesso è chiamato *numero atomico*; risultava quindi chiaro che non erano possibili elementi di massa intermedia tra due posizioni contigue della tavola periodica. Il peso atomico invece, essendo ormai abbastanza ben delineata la possibilità di più isotopi, non era più una proprietà immutabile dell'elemento: le proprietà chimiche sono determinate dal numero atomico (si veda E. Ortoleva, *La tavola periodica degli elementi*, Emmecci-quadro n. 8, aprile 2000).

Nel 1919 Aston riprese gli studi sugli isotopi arrivando alla definitiva separazione degli isotopi del neon e contemporaneamente si dedicò al perfezionamento dell'apparecchiatura usata per la misura del rapporto carica/massa (q/m). Il problema principale del dispositivo di Thomson era che gli ioni con lo stesso rapporto q/m si disperdevano su tutta la parabola in funzione della velocità rendendo difficile il rilevamento quando la loro quantità era piccola. Aston si mise a lavorare per costruire uno strumento in cui tutti gli ioni con lo stesso valore di q/m convergessero nello stesso punto. È così nato lo spettrometro di massa: nello spettro ogni isotopo lascia una traccia la cui posizione indica la sua massa (si veda la seconda delle due immagini che seguono). Le masse risultano tutte di valori molto vicini a numeri interi: in accordo con il modello di Rutherford (1911) i nuclei sono formati da particelle tutte uguali corrispondenti al nucleo di idrogeno, cioè il protone (in realtà ora sappiamo che sono formati da protoni carichi positivamente e neutroni¹⁰ elettricamente neutri, nel modello di Rutherford venivano introdotti elettroni nucleari per bilanciare la carica). Il sensibile scostamento tra la massa del protone e quella delle frazioni intere delle masse degli altri atomi vengono subito interpretate in termini relativistici come perdita di massa per trasformazione della massa in energia¹¹. Nell'immagine a fianco è riportato lo schema dello spettrometro di massa, tratto dal libro di Aston citato. Il fascio di ioni proviene da sinistra; S_1 e S_2 sono due fessure per collimare il fascio; P_1+ e P_2- sono due piastre cariche elettricamente che generano un campo elettrico (parallelo al piano dell'immagine) che disperde il fascio; D è una fessura che seleziona una porzione del fascio. Il cerchio centrato in O rappresenta il traferro di un elettromagnete che genera un campo magnetico, perpendicolare al piano dell'immagine, che deflette in F tutti gli ioni con lo stesso q/m . Il tratto marcato $G-F$ è la lastra fotografica che registra le posizioni in cui convergono i fasci di ciascun isotopo.

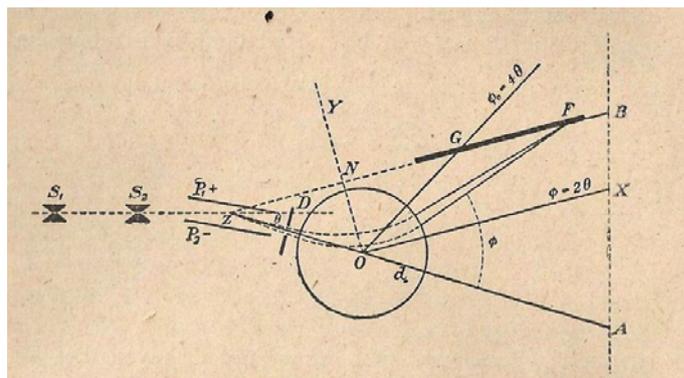
La presenza di più isotopi naturali spiega così la presenza di pesi atomici fortemente lontani da un numero intero; per esempio il cloro (peso atomico 35,453) presenta principalmente due isotopi: ³⁵Cl, abbondanza 75,77%, di massa 35 e ³⁷Cl, abbondanza 24,23%, di massa 37.

Agli albori della teoria atomica William Prout (1785 – 1850) aveva affermato che tutti i pesi atomici sono multipli interi di quello dell'idrogeno, ma in realtà fu costretto a forzare parecchio i valori e per questo la sua teoria fu rifiutata: bisognò aspettare un secolo perché si tornasse con prove sperimentalmente sicure allo stesso concetto. L'ipotesi di Prout era dettata dal desiderio, che risale all'antichità, di ridurre la molteplicità della materia a una sostanza unica o comunque a un unico principio.

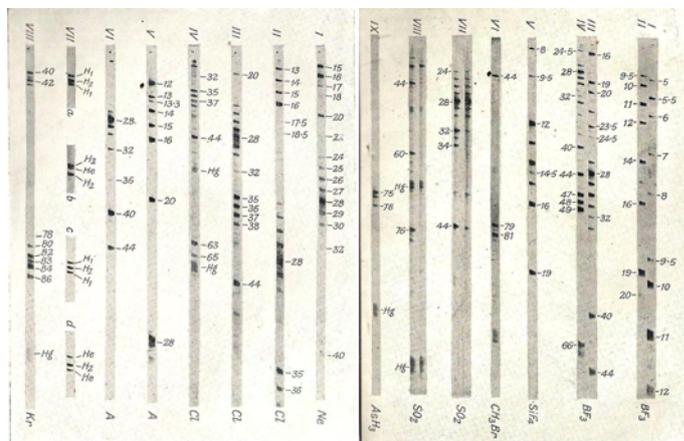
La conclusione della storia raccontata più sopra sembra far concludere che la materia possa essere ricondotta, se non a una, a due sostanze, protoni e elettroni. Ma la storia successiva, con la fisica delle particelle elementari, ci riporterà di nuovo a una situazione di molteplicità.

Emanuele Ortoleva

(Professore Associato di Chimica - Fisica presso l'Università degli Studi di Milano)



Schema dello spettrometro di massa, tratto dal libro di Aston citato.



Spettri di massa (dal libro di Aston citato). A sinistra gli spettri di diversi elementi, a destra gli spettri di alcune molecole semplici: le molecole possono frammentarsi e quindi per una data sostanza si hanno frammenti di massa diversa.

Note

¹ Il tubo catodico costituisce un esempio di acceleratore lineare: le particelle partono da un punto e arrivano a un altro con una traiettoria rettilinea: più lunga è la traiettoria maggiore è la velocità finale. L'acceleratore LHC è invece un acceleratore circolare discendente dal ciclotrone: le particelle vengono vieppiù accelerate a ogni giro permettendo grandissime energie (nel caso di LHC, 900 GeV).

Gli acceleratori lineari non sono per niente obsoleti, basta citare lo *Stanford Linear Collider* (SLAC), il più potente acceleratore lineare finora costruito (lungo 3 Km, accelera elettroni fino a 50 GeV).

Negli esperimenti di Crookes l'energia era dell'ordine di 10 keV; a energie di quest'ordine quando gli elettroni colpiscono un metallo provocano l'emissione di raggi X, che infatti furono scoperti da Wilhelm Röntgen (1845 -1923) nel 1895 proprio utilizzando un tubo catodico.

² Il lungo lasso di tempo è dovuto al fatto che dal 1914 alla fine del 1918 si svolse la prima guerra mondiale e Aston, come altri personaggi di questa storia, dovette interrompere gli studi per parteciparvi in vario modo: Aston lavorò per l'aeronautica britannica studiando il comportamento dei materiali utilizzati per ricoprire le ali degli aerei, Rutherford lavorò ai metodi di individuazione dei sottomarini, Moseley morì nel 1915 durante la battaglia dei Dardanelli.

³ È opportuno sottolineare l'importanza della fotografia in tutti gli esperimenti citati. L'emulsione fotografica è stata essenziale nella scoperta dei raggi X e della radioattività oltre ad essere stato il sensore indispensabile negli esperimenti di Thomson e di molti altri sulle particelle elementari; inoltre è stata fondamentale per la cristallografia diffrattometrica. Ha costituito un sensore, quasi unico in fisica atomica e subatomica fino a non molti decenni fa, quando è stata sostituita dai sensori a stato solido. In Italia ricordiamo Giuseppe Occhialini (1907-1993), famoso per i suoi studi di fisica cosmica e delle particelle elementari, che, proprio per le necessità di quegli studi, diede contributi importanti anche alle tecniche fotografiche.

⁴ Il nome di Becquerel è stato assegnato all'unità di misura della radioattività [Bq] nel Sistema Internazionale: 1 Bq equivale a un decadimento radioattivo al secondo.

⁵ L'isotopo più stabile dell'Uranio (²³⁸U) ha tempo di dimezzamento ($t_{1/2}$) di 4.47 miliardi di anni per cui la sua radioattività è difficilmente rilevabile: per essere usato come combustibile nucleare l'uranio deve essere arricchito nel suo isotopo ²³⁵U con $t_{1/2} = 703.8$ milioni di anni. Il ²²⁶Ra ha $t_{1/2} = 1601$ anni. Il Bismuto con un $t_{1/2}$ stimato di 1.9×10^{19} anni può essere considerato in pratica stabile.

⁶ A Ramsay, tra il 1885 e il 1900, aveva scoperto i gas nobili: argon, elio, neon, krypton e xeno.

⁷ *Chemical News* 107, 97-9 (1913)

⁸ Che sia stato Soddy a introdurre il termine isotopo è testimoniato da Aston in *Nature* 105, 617 (1920).

⁹ *Chemical Society Annual Reports* 10, 262-288 (1913). L'articolo è quello che si chiama una *review*: uno scritto di una certa mole che fa il punto su un argomento riportando non tanto un particolare studio ma riassumendo tutti gli studi più importanti, a giudizio dell'autore, anche se non suoi.

¹⁰ Il neutrone fu individuato da James Chadwick (1891-1958) nel 1932. Anche Chadwick lavorò con Rutherford nel *Cavendish Laboratory*.

¹¹ Vedere per esempio: Mme. Pierre Curie, *L'isotopie et les éléments isotopes*, ed.: *Journal de Physique*, Paris 1924. Notare come l'autrice, Marie Skłodowska Curie, si firmi con il nome del marito.

