L'ATOMO NELLA FISICA CLASSICA

Le equazioni di Maxwell in presenza della materia vanno modificate per tener conto dei fenomeni di polarizzazione e di magnetizzazione legati alla risposta di un sistema complesso alla sollecitazione di un campo esterno. La materia risulta allora caratterizzata da tutta una serie di "costanti" *macroscopiche* quali conducibilitá elettrica, costante dielettrica, permeabilitá magnetica, i cui valori, in realtá, dipendono dalle intensitá dei campi e dalla loro frequenza. Per questa ragione si deve assolutamente passare ad una descrizione microscopica che soddisfi lo scopo irrinunciabile della fisica teorica: cercare di raccontare il mondo attraverso una rappresentazione *semplice e basata su un piccolo numero di teoremi fondamentali.*

La scoperta della carica elementare

Legge di Faraday:

facendo passare in elettroliti diversi la stessa quantitá di elettricitá, la quantitá di sostanza liberata nelle soluzioni sará proporzionale al peso atomico degli ioni,

ovvero

un grammo atomo di ioni monovalenti qualsiasi trasporta sempre la stessa quantitá di elettricitá, $F = 96491C$.

Legge di Avogadro:

un grammo atomo di sostanza contiene sempre lo stesso numero $N = 6 \times 10^{27}$ di particelle.

$\Rightarrow$ La carica trasportata da ciascuno ione monovalente corrisponde a

$$e = \frac{F}{N}$$

e, in generale, uno ione di valenza k trasporta una carica ke.

"...Se ammettiamo l'esistenza degli atomi degli elementi, non possiamo ignorare la conseguenza che l'elettricitá, tanto positiva che negativa, si suddivide in quantitá elementari che si comportano come atomi di elettricitá" (Helmholtz)

Un ruolo importante nella comprensione della natura atomica dell'elettricitá fu svolto dallo studio delle scariche nei gas e dei raggi catodici: gli atomi di elettricitá negativa possono infatti essere facilmente ottenuti allo stato libero, non piú legati agli atomi di una sostanza.

La determinazione della carica elementare (Millikan, 1911)

Consiste in misure dirette della carica di goccioline d'olio poste in un condensatore a facce piane parallele orizzontali.

In assenza di campo elettrico la goccia cade di moto uniforme determinato da forza peso, spinta di Archimede e attrito del gas di riempimento della camera:

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\sigma - \rho)g = 6\pi a\eta v_g \tag{1}$$

dove v_g e' la velocitá di caduta, a il raggio della goccia, η il coefficiente di attrito dell'aria, σ, ρ le densitá di olio e aria rispettivamente.

Misurando v_g, dalla (1) si deduce il raggio

$$a = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta v_g}{(\sigma - \rho) g}}. \tag{2}$$

Da una finestra ortogonale al condensatore si illumina con una lampada ad arco la goccia: le osservazioni vengono fatte nell'altra direzione perpendicolare ai piatti con un microscopio, da cui la goccia viene vista come una stella brillante su sfondo nero. La misura della velocitá di caduta si effettua a partire dalla determinazione degli intervalli di tempo necessari al passaggio tra due fili disposti nel piano focale del microscopio.

Supponiamo ora che sia applicata alle armature una ddp per cui la goccia salga verso l'alto:

$$qE - mg \cong 6\pi a \eta v_E \tag{3}$$

da cui si puó ottenere

$$q = \frac{6\pi a \eta}{E}(v_g + v_E) = 9\sqrt{2}\pi \frac{\sqrt{v_g}\eta^{3/2}}{E\sqrt{(\sigma - \rho) g}}(v_g + v_E) \tag{4}$$

Ionizzando l'aria tra le armature, si possono modificare le cariche sulla goccia, e, a paritá di condizioni, effettuare sulla stessa goccia molte misure. Dalla differenza tra una coppia qualsiasi di queste, si ha una variazione di carica

$$\Delta q = q - q' \propto v_E - v'_E \tag{5}$$

e, se questa differenza si presenta sempre come un multiplo intero di una stessa quantitá e, si puó affermare che le variazioni non sono continue.

Con questo metodo si constata che, al diminuire dei raggi delle goccioline, all'inizio si ottengono valori identici di e, ma poi e cresce rapidamente. Tale risultato va spiegato con la limitata applicabilitá della legge di Stokes, che presuppone forma sferica e mezzo di spostamento continuo. Soprattutto quest'ultima supposizione non vale quando le dimensioni a delle gocce divengono confrontabili con il cammino libero medio l delle molecole gassose. Per tener conto delle deviazioni, si introduce un termine correttivo nella forza di Stokes:

$$F = \frac{6\pi a \eta v_g}{1 + A\frac{l}{a}} \tag{6}$$

da cui si deriva

$$q_0 = 9\sqrt{2}\pi \frac{\sqrt{v_g}\eta^{3/2}(v_g + v_E)}{E\sqrt{(\sigma - \rho) g}\left(1 + A\frac{l}{a}\right)^3} \tag{7}$$

dove apparentemente si dovrebbe conoscere la costante A; Millikan ha mostrato come farne a meno. Intanto

$$\frac{q_0}{q} = \left(1 + A\frac{l}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \tag{8}$$

vale a dire

$$q^{\frac{2}{3}} = \left(1 + \frac{A'}{pa}\right) q_0^{\frac{2}{3}} \propto \frac{1}{p} \tag{9}$$

con p pressione dell'aria. Se si modifica la pressione e ogni volta si misura il valore "apparente" q, si ricava la costante nuova A', ma soprattutto estrapolando la retta $q^{\frac{2}{3}}\left(\frac{1}{p}\right)$ per $\frac{1}{p}=0$ si deduce q_0. Costruendo varie rette con particelle di diversa natura, si trova che esse tagliano l'asse delle ordinate nello stesso punto visto che la carica dell'elettrone non dipende da questo o dal gas che circonda le goccioline.

In questo esperimento la precisione della determinazione di e dipende dalla precisione con cui viene dato η.

Determinazione della carica specifica dell'elettrone

La costante fondamentale che caratterizza l'elettrone assieme alla carica e' la sua massa; questa deve essere molto piccola, come si deduce dalle osservazioni di Millikan. Infatti la perdita o l'acquisto di qualche elettrone nel corso della ricarica non hanno ifluenza sensibile sulla velocitá di caduta della particella anche se dalla (1) $v_g \propto m$. La massa inerziale si manifesta quando si comunica all'elettrone un'accelerazione per mezzo di campi elettrici e/o magnetici.

Scriviamo la forza di Lorentz su un elettrone nell'equazione del moto newtoniana

$$\vec{F}=m\frac{d\vec{v}}{dt}=e\vec{E}+e\vec{v}\times\vec{B} \tag{10}$$

e separiamo l'azione dei campi

- $\vec{E}=\vec{0}$

$$\frac{d\vec{v}}{dt}=\frac{e}{m}\vec{v}\times\vec{B} \tag{11}$$

equivalente a

$$\frac{dv_x}{dt}=\frac{e}{m}\left(v_yB_z-v_zB_y\right),\frac{dv_y}{dt}=\frac{e}{m}\left(v_zB_x-v_xB_z\right),\frac{dv_z}{dt}=\frac{e}{m}\left(v_xB_y-v_yB_x\right) \tag{12}$$

che in generale sono difficili da integrare. Supponiamo di avere un fascio parallelo di particelle cariche, in cui a $t=0$ sia $v_x=v, v_y=v_z=0$, mentre $B_x=B_z=0, B_y=B(x)$ sia costante nel tempo ed agisca su un tratto lungo L, con in a uno schermo fluorescente. Allora $F_y=0$, per cui $v_y(t)=0$ e il moto avviene nel piano xz. Ci interessa la deviazione, non la traiettoria.

$$\frac{dv_z}{dt}=\frac{d^2z}{dt^2}=\frac{d}{dx}\left(\frac{dz}{dx}\frac{dx}{dt}\right)\frac{dx}{dt}=\frac{e}{m}\frac{dx}{dt}B(x) \tag{13}$$

per cui

$$\frac{d}{dx}\frac{dz}{dx}=\frac{e}{mv}B(x) \tag{14}$$

Per doppia integrazione, prima si ha

$$\frac{dz}{dx}=\frac{e}{mv}\int B(x)dx \tag{15}$$

infine si ricava

$$z(x=a) = \frac{e}{mv}\int_0^a dx \int_0^x B(x)dx = C\frac{e}{mv} \tag{16}$$

dove C e' un dato dell'apparato di misura in quanto dipende solo da B, da a e da L. In particolare, se $B = B_0$ e' costante,

$C = L\left(a - \frac{L}{2}\right)B_0$

e se, infine, lo schermo si trova in corrispondenza dei poli del magnete che genera B_0, $a = L$, $C = \frac{a^2}{2}B_0$. In un campo uniforme, dal momento che $\vec{F}$ e' perpendicolare a $\vec{v}$, la forza di Lorentz non compie lavoro e la traiettoria e' una circonferenza di raggio $\rho = \frac{mv}{eB_0}$

- $\vec{B} = \vec{0}$, campo elettrico trasversale (rispetto alla direzione del moto degli elettroni)

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m}\vec{E}(x) = \frac{e}{m}(0,0,E(x)) \tag{17}$$

ovvero

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0, \frac{d^2y}{dt^2} = 0, \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{e}{m}E(x) \tag{18}$$

Per deviazioni piccole il modulo della velocitá viene determinato dalla componente x, $v = \frac{dx}{dt}$. Poiche'

$$\frac{d^2z}{dt^2} = \frac{d}{dt}\frac{dz}{dt} = \frac{d}{dx}\frac{dz}{dx}\frac{dx}{dt}\frac{dx}{dt} = v^2\frac{d^2z}{dx^2} \tag{19}$$

si deduce

$$\frac{d}{dx}\frac{dz}{dx} = \frac{e}{mv^2}E(x) \tag{20}$$

Per doppia integrazione

$$z(x=a) = \frac{e}{mv^2}\int_0^a dx \int_0^x B(x)dx = D\frac{e}{mv^2} \tag{21}$$

dove D e' un dato dell'apparato di misura in quanto dipende solo da E, da a e da L. In particolare, se $E = E_0$ e' costante,

$D = L\left(a - \frac{L}{2}\right)B_0$

- $\vec{B} = \vec{0}$, campo elettrico longitudinale (rispetto alla direzione del moto degli elettroni)

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m}\vec{E}(x) = \frac{e}{m}(E(x),0,0) \tag{22}$$

$$mv\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = eEv = -e\frac{dV}{dx}\frac{dx}{dt} = -e\frac{dV}{dt} \tag{23}$$

cioe'

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}mv^2 + eV\right) = 0, \frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2 = e(V_1 - V_2) = eV \tag{24}$$

Per $v_1 = 0$, $v = \sqrt{\frac{2e}{m}V} = 6 \times 10^5\sqrt{V(Volt)}(m/s)$

Poiche' le deviazioni degli elettroni soggetti a soli campi trasversi dipende anche da v, si deve in generale ricorrere a una coppia di campi per determinare e/m. I primi esperimenti venivano effettuati su raggi catodici ottenuti nei tubi a gas rarefatti ($p \simeq 0.01mm_{Hg}$), dove un catodo viene scaldato e diventa una sorgente di elettroni accelerati da un anodo forato, attraverso cui il fascio raggiunge la zona di interazione e poi lo schermo fluorescente.

- $\vec{E} = \vec{0}$, campo magnetico longitudinale ($\vec{B} = (B_0, 0, 0)$)

  Consideriamo ora un fascio di elettroni (poco) divergenti emessi da un punto e sottoposti a un campo longitudinale. Se un singolo elettrone si muove ad angolo α rispetto alla direzione del campo, indichiamo le componenti della sua velocita' con $v_{long} = vcos\alpha$ e $v_\rho = vsin\alpha$. Il campo magnetico non influenza la prima, mentre costringe l'elettrone a percorrere una circonferenza di raggio ρ nel piano perpendicolare in un tempo

  $$T = \frac{2\pi\rho}{v_\rho} = \frac{2\pi}{\frac{e}{m}B_0} = \frac{1}{\nu_{ciclotrone}}$$

  che non dipende dal raggio. Nel piano perpendicolare tutti gli elettroni tornano nello stesso punto dopo un tempo T e per multipli interi di esso. Nel frattempo gli elettroni percorrono longitudinalmente una distanza

  $$s = v_{long}T = \frac{2\pi vcos\alpha}{\frac{e}{m}B_0} \cong \frac{2\pi v}{\frac{e}{m}B_0}$$

  che e' con buona approssimazione la stessa per tutti, a parita' del modulo della velocita'. Percio' il fascio di elettroni dotati della stessa energia viene *focalizzato* alla distanza s. Scegliendo opportunamente il valore di B_0 si puo' focalizzare il fascio all'uscita della zona di interazione, nella posizione dello schermo. Conoscendo il campo magnetico, si ottiene e/m.

A questo punto possiamo confrontare la massa dell'elettrone con quella dell'atomo di idrogeno m_H, ricavando e/m_H:

$$F = Ne, \quad pesoatomicoidrogeno = Nm_H \Rightarrow \frac{F}{pesoatomicoH} = \frac{e}{m_H}$$

Infine dal rapporto tra le cariche specifiche

$$m_H = 1838m$$

Quindi se l'elettrone é, come sembra, uno dei componenti atomici, la sua massa risulta trascurabile rispetto a quella del resto dell'atomo. Se si considera l'atomo di idrogeno, per ottenere un sistema elettricamente neutro si deve per forza supporre l'esistenza di una particella (elementare? strutturata? puntiforme?) avente carica positiva di modulo pari a e, ma assai piú pesante dell'elettrone.

Dipendenza della massa dell'elettrone dalla sua velocitá

- $\vec{E} = (0, E_0, 0), \quad \vec{B} = (0, B_0, 0)$

  Tutti gli elettroni di pari velocitá colpiscono un punto dello schermo di coordinate

  $$(y, z) = (D\frac{e}{mv^2}, C\frac{e}{mv}).$$

Per un fascio contenente velocitá diverse le tracce degli elettroni sulla lastra si disporranno su una curva la cui forma puo' essere dedotta eliminando la velocita'.

$$\frac{z^2}{x} = \frac{C^2}{D}\frac{e}{m} = K \tag{25}$$

La curva deve essere un segmento di parabola. Invertendo il campo elettrico, si dovrebbero ottenere due segmenti di parabola disposti in modo tale che nell'origine l'asse z sia loro tangente comune. Nelle esperienze di Kaufman (1901) il segno provocato dai "raggi β" non deviati marca l'origine delle coordinate mentre i segmenti ottenuti dopo l'applicazione dei campi non toccano l'origine, nonostante nel fascio vi siano elettroni con velocitá prossime a quelle della luce! Inoltre le tangenti ai prolungamenti dei due segmenti non si confondono con z, ma formano con esso un angolo finito. Le foto ricavabili dalle lastre impressionate dagli elettroni consentono di trovare e/m per diverse velocitá, ma per una determinazione quantitativa delle masse dalle velocitá la precisione ottenuta con questo metodo é insufficiente, per cui non fu possibile, se non in seguito con un diverso tipo di esperimento, scegliere tra la formula di Abraham

$$m = m_0 \frac{3}{4\beta}\left[\frac{1+\beta^2}{2\beta} log_e \left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) - 1\right]$$

e quella di Lorentz

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

Ricordiamo che tutte le deviazioni dalla formula di Lorentz, per quanto piccole, condurrebbero ad una assoluta impossibilitá di lavorare negli acceleratori di particelle moderni.

Atomi ed isotopi: dalla chimica alla fisica

Discutiamo ora una caratteristica saliente dei sistemi atomici, ovvero la loro massa. In chimica la scala delle masse viene stabilita in modo relativo e per unitá si prende 1/12 della massa del carbonio. La determinazione dei pesi atomici si effettua con quantitá macroscopiche di sostanza per mezzo di analisi chimiche. Comunque, se si suppone che tutti gli atomi di uno stesso elemento abbiano la stessa massa, dalla legge di Avogadro si puó con i pesi atomici calcolare la massa assoluta dell'atomo. In realtá le cose non sono cosí semplici, anche se la conoscenza dei pesi atomici permise di scoprire le leggi che legano atomi di elementi diversi, riassunte nel sistema periodico di D.Mendeleev.

La prima versione della tabella fu pubblicata nel 1869, quando si conoscevano 63 elementi. Raggruppandoli in un sistema, solo 35 di questi potevano essere disposti con sicurezza in base al loro peso atomico. Per gli elementi restanti, Mendeleev fu obbligato a modificare sia il peso atomico che l'ordine di successione. Inoltre fu costretto a lasciare vuote alcune caselle che suppose corrispondessero a elementi sconosciuti, di cui in alcuni casi predisse l'esistenza descrivendone con straordinaria precisione le proprietá.

La base di partenza di Mendeleev era il ripetersi periodico delle proprietá atomiche, analizzate fondamentalmente da un punto di vista chimico, in una disposizione crescente con il peso atomico. Il sistema naturale cosí costruito é corretto anche se i pesi atomici non definiscono in modo univoco le proprietá atomiche, per l'esistenza degli *isotopi* e degli *isobari.*

Poiché il peso atomico non é un carattere specifico degli atomi, la caratteristica essenziale deriva dalla posizione dell'elemento nella tavola, definita dal *numero atomico*, numero della casella occupata, ma anche *costante fisica fondamentale*.

Esiste una semplice dipendenza monotona tra peso atomico e numero atomico: quando questa corrispondenza viene violata (tra potassio e argon, tra tellurio e indio, tra cobalto e nichel), Mendeleev dispose comunque in modo corretto gli elementi.

Se si graficano rispetto al numero atomico proprietá fisiche facilmente misurabili dal punto di vista macroscopico quali

- volume atomico
- inverso della temperatura di fusione
- coefficiente di dilatazione lineare
- coefficiente di compressibilitá

si nota una variazione periodica i cui massimi e minimi corrispondono sempre agli stessi valori del numero atomico.

La tavola si compone delle seguenti serie:

sulla prima riga si trovano l'idrogeno, atomo monovalente, e l'elio, gas nobile;

sulla seconda riga il litio, metallo con proprietá alcaline marcate che si attenuano negli elementi successivi per arrivare a proprietá acide forti con il fluoro; segue un altro gas nobile, il neon;

la terza riga parte con un nuovo alcalino, il sodio, seguito da 7 elementi, simili uno per uno a quelli della seconda riga, con un elemento "anfotero" (il silicio) alla casella 14 e l'argon a chiudere;

nel quarto periodo l'alcalino é il potassio, e vi sono stavolta 17 elementi prima di trovare il gas nobile che conclude la riga (il kripton);

il quinto periodo é iniziato dal rubidio, seguito ancora da 17 elementi;

il sesto é introdotto dal cesio + 32 elementi, tra cui, nei posti compresi tra le caselle 58 e 71 i cosiddetti "lantanidi", di proprietá chimiche molto simili;

la settima riga si compone di elementi radioattivi, dal francio all'uranio + 12 elementi "sintetizzati" artificialmente. Dalla casella 90 si apre la serie degli attinidi, anch'essi poco distinguibili tra loro dal punto di vista chimico.

Determinazione delle masse degli atomi

METODO DELLE PARABOLE

Le determinazioni piú precise delle masse, basate sulle *differenze di massa* degli atomi isolati, si ottengono dalle deviazioni delle traiettorie ioniche da parte di campi elettrici e magnetici (metodo di Thomson).

Se nel catodo di un tubo a bassa pressione ($p \simeq 0.01 mm_{Hg}$) si pratica un'apertura, gli ioni prodotti da una scarica che si dirigono verso il catodo passano per il foro. Si forma allora un fascio di *raggi canale* (positivi) se gli ioni sono costretti attraverso un canale di lunghezza $\simeq 2cm$ e raggio $\simeq 0.1mm$. Per via della lunghezza del canale il fascio ottenuto é circa parallelo e contiene particelle di energia diversa il cui valore massimo viene regolato dalla tensione del tubo a scarica. Il fascio viene poi sottoposto all'azione di campi trasversi elettrico e magnetico diretti parallelamente o anti parallelamente. Come discusso in precedenza, le particelle sono deviate nelle direzioni perpendicolari a quella originaria e colpiscono lo schermo di rivelazione lasciandovi una traccia in forma di segmento di parabola. Si ha per esempio che

$$z^2\frac{m}{e} = C'x.$$

Se tutti gli ioni portano una sola carica elementare, per valori costanti di x le masse sono inversamente proporzionali al quadrato delle ordinate. L'origineviene segnata dalle particelle neutre non deflesse. Per poter determinare le ordinate bisogna invertire l'orientazione del campo magnetico per ottenere segmenti di parabola simmetrici. Se nel fascio ci sono anche ioni di carica doppia, questi danno parabole corrispondenti a masse metá di quelle reali, ma esistono per fortuna indicatori esterni che permettono di distinguere le particelle a carica multipla. Il potere risolutivo limite per questo strumento é

$$RP = \frac{1}{600},$$

vale a dire che due traiettorie ancora distinguibili corrispondono a masse i cui valori differisco di una parte su seicento. Un difetto dell'apparato consiste nella sua piccola *apertura relativa*: per ottenere segmenti molto netti bisogna usare fenditure strette, mentre anche i campi contribuiscono a indebolire l'intensitá della traccia. Queste condizioni ricordano quel che avviene in una macchina fotografica, dove, diminuendo il diametro del diaframma, si ha un'immagine netta a piacere, ma dovendo aumentare i tempi di esposizione fino a valori inaccettabili. Per ovviare a questi problemi, si cominció presto ad impiegare i metodi che permettono di focalizzare le particelle cariche: prima gli spettrografi di massa semplici o a doppia focalizzazione (precisi fino a 5 decimali) in cui la rivelazione é fotometrica, poi gli spettrometri di massa (piú rapidi ed accurati), in cui la classificazione degli ioni avviene per misura della intensitá di corrente ad essi legata.

MASSE E PERCENTUALI ISOTOPICHE: cronologia e risultati

- 1906-10 studio delle proprietá degli elementi radioattivi e riconoscimento delle differenze di peso atomico a paritá di risposta chimica;
- 1913 Thomson dimostra con il metodo delle parabole che il neon non radioattivo é una miscela di due tipi di atomo chimicamente non separabili. Aston scopre con lo spettrografo di massa che gli elementi aventi isotopi sono la maggioranza, con poche eccezioni (sodio, fluoro,...), mentre la radiaottivitá artificiale aveva mostrato che esistono sempre isotopi radioattivi.

Le prime determinazioni della massa atomica con incertezza $\delta M = .001$ dicono che essa viene sempre espressa da numeri "quasi" interi rispetto alla massa dell'ossigeno, definita come $M_{O_2} = 16.000$, con l'eccezione dell'idrogeno ($M_H = 1.008$).