IRIS AperTO

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO

AperTO - Archivio Istituzionale Open Access dell'Università di Torino

Spettrometria di massa: rivelatori e "raccoglitori" (1915-1945)

This is the author's manuscript

Original Citation:

Availability:

This version is available http://hdl.handle.net/2318/1670075 since 2018-06-27T17:22:46Z

Publisher:

CUEN

Terms of use:

Open Access

Anyone can freely access the full text of works made available as "Open Access". Works made available under a Creative Commons license can be used according to the terms and conditions of said license. Use of all other works requires consent of the right holder (author or publisher) if not exempted from copyright protection by the applicable law.

(Article begins on next page)

03 May 2024

Spettrometria di massa: rivelatori e "raccoglitori" (1915-1945)

Francesca Turco

Dipartimento di Chimica Generale ed Organica Applicata dell'Università di Torino,
C.so Massimo d'Azeglio 48, 10125, Torino. E-mail: francesca.turco@unito.it

Il lavoro si colloca all'interno di un più ampio programma di ricerca sulla storia della spettrometria di massa, tema scelto perché illustra perfettamente due questioni care al gruppo di storia della chimica di Torino. Queste sono la fertilità conoscitiva di problematiche di confine fra due discipline e il connubio non gerarchizzato fra pratiche sperimentali ed elaborazioni teoriche.

Partendo dalla costruzione dei primi spettrometri abbiamo finora approfondito alcuni brillanti risultati ottenuti dalle differenti comunità nelle quali furono messi a punto due diversi strumenti per effettuare determinazioni fondamentali. Riprendo qui alcuni elementi già esaminati, ma utili per illustrare la tesi che voglio sostenere, rimandando alla lettura dei lavori completi[1] il lettore che desideri approfondire i primi progressi della storia della spettrometria. In questa sede cercherò di mostrare come l'adozione di un modello di rivelatore piuttosto che l'altro portò allo sviluppo dalle due parti dell'Atlantico di linee di ricerca divergenti, riferibili addirittura a due discipline differenti, se pure ricche di punti di contatto, la fisica e la chimica. L'uso delle lastre fotografiche da parte del gruppo del Cavendish Laboratory fu una delle premesse per i noti e brillanti risultati ottenuti in fisica del nucleo, parallelamente i tubi di Faraday adottati in diversi laboratori statunitensi permisero un progressivo slittamento verso la chimica organica. Infine tratterò con maggior dettaglio lo sviluppo, durante gli anni immediatamente precedenti la seconda guerra mondiale, di un sistema non di rivelazione ma di raccolta degli ioni, unico metodo per separare gli isotopi con facilità. Il metodo, sviluppato per applicazioni fisiche, fu poi applicato su scala enormemente maggiore ad un'obiettivo militare: la costruzione della bomba atomica all'uranio.

1. Francis William Aston (1877-1945) e le lastre fotografiche nel Regno Unito

La nascita della tecnica di spettrometria di massa si colloca negli anni immediatamente precedenti il 1920. Nel 1919 F.W. Aston mette a punto quello che lui stesso battezza "spettrografo di massa", con cui dimostra l'esistenza degli isotopi per la gran parte degli elementi. Questa conclusione, assieme alle misure via via più accurate dei pesi atomici, avrà importantissimi sviluppi nella comprensione della composizione dei nuclei atomici. Per la nuova e fertile via aperta alla ricerca Aston avrà il premio Nobel nel 1922. L'episodio cruciale della vita scientifica di Aston è l'invito ricevuto nel 1910, da parte di J. J. Thomson (1856-1940), per lavorare al Cavendish Laboratory del Trinity College di Cambridge. Nel 1912 il direttore e il giovane assistente costruiscono insieme una nuova versione dell'apparecchio a raggi positivi sul quale Thomson lavorava da tempo. L'innovazione più importante, dal nostro punto di vista, è l'utilizzo come rivelatore di una lastra fotografica al posto del tubo di

[1] A: F. Turco, L. Cerruti "*Profound and far-reaching theoretical implications*. La spettrometria di massa di Aston e il suo impatto sulla fisica del nucleo", in E. Schettino (a cura di) *Atti del XX Congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, Napoli: CUEN, 2001, pp. 371-422. B: F. Turco, L. Cerruti "La spettrometria di massa negli Stati Uniti, 1916-1936", in P. Mirone (a cura di) Atti del *IX Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica*, in corso di stampa. Come si vede questi due lavori sono stati scritti a quattro mani, il che spiega l'uso del plurale.

Faraday utilizzato in precedenza. Con questo strumento viene analizzato il neon, che dà origine a due tracce sulla lastra fotografica utilizzata come rivelatore: una corrispondente alla massa 20 e una alla 22. Si tratta dei due isotopi di questo gas nobile, ma questa interpretazione verrà fornita, da Aston, con un ritardo di oltre cinque anni. Non conosciamo i dettagli della collaborazione fra Aston e Thomson ma possiamo immaginare che il giovane chimico sia stato frenato dall'anziano maestro, favorevole all'ipotesi che la massa 22 fosse dovuta ad un composto idrogenato del neon, come si può dedurre dal discorso pronunciato da Thomson nel gennaio 1913 in occasione di una conferenza alla Royal Institution.[2] In ogni caso è nel 1919 che Aston, assolti gli obbighi militari e ripreso il lavoro al Cavendish sotto la nuova direzione di Ruterford, pubblica una serie di articoli culminanti con la presentazione, sul numero di dicembre dei *Philosophical Magazine*,[3] del primo spettrografo di massa. La principale innovazione tecnica è l'uso di un campo elettrico e uno magnetico combinati in maniera da separare le particelle cariche esclusivamente in base al rapporto massa/carica, ottenendo quindi uno spettro di massa.[4] Con questo strumento Aston prova definitivamente che le masse 20 e 22 sono due isotopi del neon.[5]

1.1 Il primo spettrografo di Aston (1919-1925)

L'interpretazione di Aston è supportata dal riconoscimento della complessità di molti altri elementi (alcune lastre sono riportate in Figura 1): il cloro risulta costituito da due isotopi di massa 35 e 37 e, forse, da un terzo di massa 39, l'argo dalle masse 36 e 40, il boro dagli isotopi 10 e 11, il silicio da 28, 29 e forse 30, il bromo, che avendo peso intero (80) ci si attende 'puro'[6] risulta essere una miscela di isotopi 79 e 81 nella stessa quantità, per il kripto vengono riconosciuti non meno di sei isotopi diversi, per lo xeno cinque, il mercurio è sicuramente composito, ma le linee non sono ben risolte. Ossigeno, carbonio, fluoro, fosforo, arsenico, idrogeno, elio e azoto appaiono invece semplici, sullo zolfo persiste l'incertezza.[7] Molti di questi risultati non sono corretti, ma il loro valore globale è comunque notevole, avendo una conseguenza di portata profonda. Aston mostra che il fatto che i pesi atomici di molti elementi siano frazionari risulta semplicemente dal fatto che questi sono costiuiti da una miscela di isotopi, ma che ogni isotopo ha peso intero sulla scala utilizzata (O = 16). Questo rende altamente probabile una prospettiva molto elegante: che tutti gli elementi siano costituiti dalle medesime unità fondamentali. Nel 1921 il chimico inglese concluderà una conferenza con le seguenti parole:

> "I risultati che vi ho proposto questa sera si trovano al confine tra fisica e chimica, e sebbene come chimico io veda con un certo sgomento la possibilità di diciotto differenti cloruri di mercurio, come fisico è un grande sollievo scoprire che la

[2] Le parole di Thomson sono riportate da F. W. Aston in "*Les isotopes"*, Parigi: Librairie scientifique J. Hermann, 1923, alla p. 38.

[3] F. W. Aston, "A positive ray spectrograph", *Phil. Mag.*, **38**, pp. 707-714 (1919).

[4] L'apparecchio a raggi positivi di Thomson effettuava la separazione anche in funzione della velocità della particella.

[5] Occorre precisare che già da qualche anno lo studio dei decadimenti radioattivi aveva portato F. Soddy ad ammettere l'esistenza degli isotopi per gli elementi pesanti, ma gli elementi radioattivi si erano da una ventina d'anni rivelati dotati di propietà così straordinarie da rendere tutt'altro che scontata l'estensione del concetto di isotopia agli elementi leggeri.

[6] Come ricorda Aston le notazioni *pure* e *mixed* sono proposte da F. A. Paneth. Il perché di questa aspettativa sarà chiarito fra breve.

[7] Questi risultati, ripresi in parte nella nota del 1920 sul *Philosophical Magazine*, compaiono in brevi comunicazioni su *Nature*, fra il 1919 e il 1920.

Natura impiega in ultima approssimazione mattoni uniformi nelle sue operazioni di costruzione degli elementi."[8]

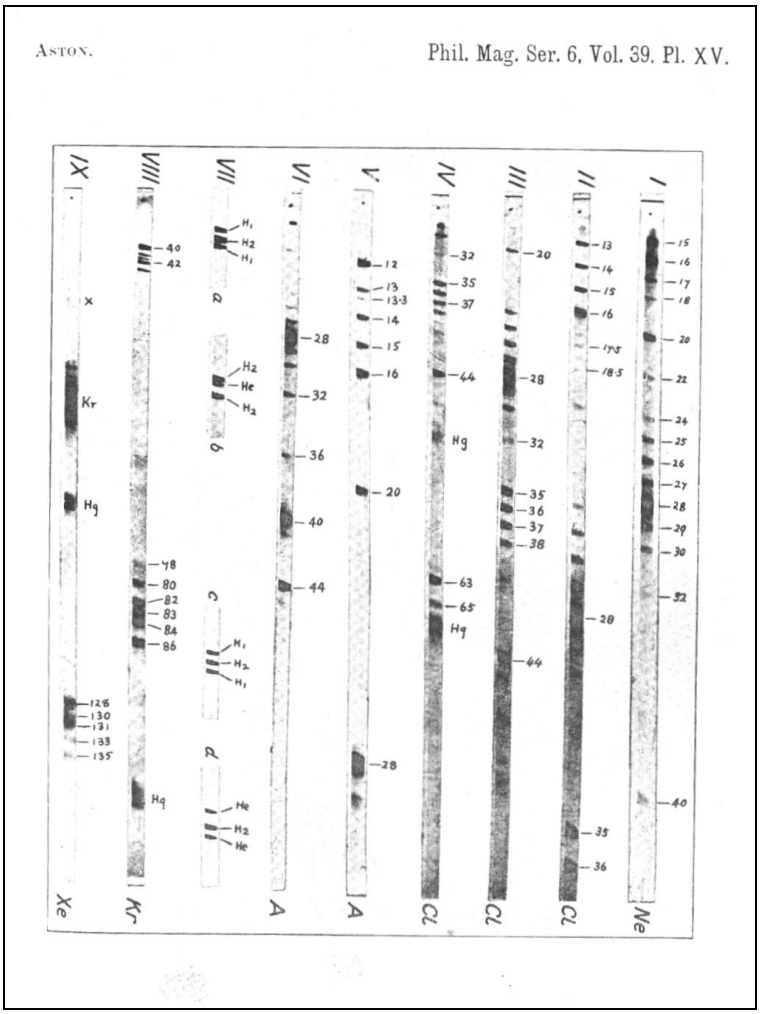

Figura 1: Alcune lastre di Aston[9]

1.2 Il secondo spettrografo di Aston (1925-1932)

Benché verso la metà del citato articolo del 1920 Aston affermi che "l'attesa regola del numero intero e la legge di additività sono valide al limite dell'accuratezza"[10] poche pagine dopo riporta come peso atomico dell'idrogeno 1,008 ("determinato con accuratezza con metodi chimici"), che pure è risultato essere un elemento 'puro'. La massa dell'idrogeno molecolare risulta esattamente doppia di quella dell'atomo, mentre l'elio risulta più leggero di due molecole di H_2. Ne deriva quindi per l'idrogeno uno scarto di circa l'1% da un numero intero, il che potrebbe essere spiegato con la perdita di massa, per i nuclei più complessi, dovuta alla vicinanza di particelle cariche all'interno di questi, in sostanza essere dovuta alla formazione di legami subnucleari. Aston afferma decisamente che:

[8] F. W. Aston, "Mass-spectra and atomic weight", *J. Chem. Soc.*, **119**, pp. 677-687 (1921). Cit. a p. 687.
[9] F. W. Aston, "The mass-spectra of chemical elements", *Phil. Mag.*, **39**, pp. 611-625 (1920), pl. XV.
[10] Ib., p. 619.

> "La teoria elettromagnetica asserisce che le masse non sono generalmente additive, ma solo quando le cariche sono relativamente distanti una dall'altra. Questo è sicuramente il caso quando le molecole H_2 e H_3 sono formate da H_1. [...] Nel caso dell'elio, dello standard ossigeno e di tutti gli altri elementi, questo non è più valido, essendo i loro nuclei composti da particelle ed elettroni impacchettati insieme ed estremamente vicini. Le masse di queste strutture non saranno esattamente la somma delle masse dei loro costituenti ma probabilmente meno, così che l'unità di massa sulla scala scelta sarà inferiore a quella di un singolo atomo di idrogeno".[11]

La misura delle piccole deviazioni che il peso dei diversi isotopi presenta rispetto al numero intero, deviazione dovuta all'energia necessaria per tenere insieme i nuclei atomici, permette di indagare la costituzione dei nuclei stessi. Un nuovo miglioramento di prestazioni è richiesto per questa questione cruciale e per poter separare le linee spettrali di elementi più pesanti, Aston avvia quindi la costruzione di un secondo strumento. Il principio di funzionamento dello spettrografo resta immutato, ma alcuni accorgimenti strutturali derivati dall'esperienza accumulata sul primo strumento permettono di aumentarne notevolmente la risoluzione e la precisione. Raddoppiando gli angoli di deviazione dovuti ai campi elettrico e magnetico, costruendo delle fenditure ancora più sottili, migliorando il livello di vuoto raggiunto e perfezionando la misura delle distanze fra le linee spettrali sulle lastre si giunge ad un grado di precisione di 1 su 10000 e si incrementa il potere risolutore di cinque volte, raggiungendo il livello di 1 su 600. Con le possibilità aperte dai nuovi parametri Aston prova definitivamente le deviazioni dalla *whole number rule* e le misura. Il lavoro, presentato durante una *Bakerian Lecture,*[12] riporta la scoperta di nuovi isotopi dello zolfo e dello stagno, conferma l'esistenza di due isotopi dello xeno, e presenta la composizione isotopica del mercurio, risultato importante perché le molteplici linee dovute a questo elemento forniscono un punto di riferimento anche nella zona delle masse alte.

Oltre alle fondamentali variazioni, ricordate sopra, introdotte in questo secondo strumento, molte altre modifiche di varia entità contribuiscono ad un miglioramento delle prestazioni e alla semplicità di manutenzione. È da segnalare come durante la laboriosa messa a punto dello strumento Aston fu tentato di sostituire il metodo fotografico, che valutava su lastre la posizione e l'intensità dei raggi positivi, con il rilevamento delle cariche totali portate dagli ioni mediante un cilindro di Faraday, secondo la disposizione sperimentale già adottata da Thomson. Prevalse l'opzione più 'conservatrice' di migliorare il metodo fotografico piuttosto che alterare notevolmente l'apparato, anche per motivi di 'disponibilità' dello strumento, come chiarì lo stesso Aston:

> "Sembrò anche imprudente (*unwise*) intraprendere cambiamenti strutturali che avrebbero reso lo strumento inutilizzabile nel suo normale funzionamento fotografico, che poteva essere richiesto con urgenza in ogni momento. Quest'ultima considerazione risultò ampiamente giustificata all'inizio di quest'anno [1929] quando fui in grado di lasciare il lavoro fotometrico sul kripton per applicare lo strumento all'analisi del piombo da uranio con risultati di grande rilievo a proposito del peso atomico del protoattinio e di altri problemi legati alla radioattività".[13]

---

[11] Ib., p. 625.

[12] F. W. Aston, "A New Mass-Spectrograph and the Whole Number Rule", *Proc. R. Soc*, **115 A**, pp. 487-514 (1927).

[13] F. W. Aston, "The Photometry of Mass-Spectra and the Atomic Weights of Krypton, Xenon and Mercury", *Proc. R. Soc.*, **126 A**, pp. 511-525 (1929-30); alla p. 513.

Il paragrafo dedicato alla scelta del rivelatore si conclude con un'affermazione sui "rapidi progressi della fotometria ottica per calcolare le abbondanze relative degli isotopi dall'osservazione dell'intensità ottica delle linee che questi producono sulla lastra fotografica".[14] I successivi paragrafi, interamente dedicati alla descrizione del metodo di rivelazione, si intitolano "*Photography*" e "*Photometry*" ed occupano ben cinque delle quindici pagine della comunicazione. Con la consueta cura Aston fornisce una dettagliatissima descrizione delle procedure sperimentali adottate. L'uso di lastre commerciali (*Paget Half-Tone*) viene abbandonato in favore di lamine di vetro coperte di emulsione che il chimico costruttore inizia a produrre da sé, con l'assistenza di esperti della *Amalgamated Photographic Manufacturers*. Seguono il resoconto del metodo di sviluppo e dell'uso del fotometro per la misura dell'intensità dei segnali. Aston segnala come l'accuratezza della lettura debba tenere conto della mancanza di uniformità dell'emulsione e come "l'effetto fotografico" dipenda dalla massa esaminata, a causa delle differenza di penetrazione nell'emulsione, a parità di energia. Inoltre la risposta non è lineare. L'eccellenza di Aston come sperimentatore è provata ancora una volta dall'accuratezza dei risultati ottenuti nonostante tutte queste difficoltà.

1.3 Alcuni risultati

Con i risultati riportati nella parte finale dell'articolo Aston conferma definitivamente le deviazioni dalla legge del numero intero. Questa deviazione viene quantificata tramite la *packing fraction*, un'espressione della differenza della massa dell'isotopo rispetto al numero intero, divisa per la massa stessa, cioè il guadagno o la perdita di massa (rispetto all'ossigeno!) *per protone*. Questo valore è contemporaneamente una misura dell'energia necessaria alla separazione delle particelle subnucleari e quindi della stabilità dei nuclei. Un abbondante - come sempre - materiale sperimentale (grafici, tabelle) ne mostra gli andamenti in funzione della massa.

Aston è consapevole di come questi dati e l'insieme di tutte queste osservazioni, per il momento non ancora organiche, saranno fondamentali per la determinazione della struttura dei nuclei e avanza esso stesso una proposta, "puramente illustrativa", di possibile struttura per i nuclei di massa dispari degli elementi leggeri:

> "le masse dei nuclei di questi particolari atomi possono essere considerati costituiti di due parti distinte, una che cambia di una unità per ogni aumento nel numero di massa, ed un'altra, una piccola eccedenza (*excess*) che rimane costante. [....] possiamo immaginare che i nuclei di questi atomi consistano di un nocciolo centrale di massima solidità (*tightness*) di impacchettamento […] circondato da, *let us say*, tre protoni o neutroni attaccati con una fermezza (*tightness*) [minore]"[15]

Come si vede nel 1927 a Cambridge si parlava già disinvoltamente di neutroni, d'altra parte questo riferimento all'ambiente di ricerca del Cavendish Laboratory è necessario perché il richiamo di Aston e di Rutherford ai reciproci contributi è frequente. Nel febbraio del 1927 Rutherford aveva tenuto una Guthrie Lecture, in cui si era riferito più volte ai dati sperimentali e ai concetti teorici di Aston,[16] e qui, nella Bakerian Lecture del giugno successivo, il nostro chimico-fisico fa proprio il modello 'semi-cristallino' proposto dal Direttore del Cavendish nella sua conferenza, trovando nell'andamento della curva della

---

[14] Ib., p. 513.
[15] Ib., p. 512.
[16] A: E. Rutherford, "Atomic Nuclei and Their Transformations", *Proc. Phys. Soc*., **39**, pp. 359-372 (1927), cit. da: B: J. Chadwick (a cura di), *The Collected Papers of Lord Rutherford of Nelson*, vol. III, *Cambridge*, London: Allen, 1965, pp. 164-180, alla p. 178. La conferenza fu tenuta il 25 febbraio 1927.

packing fraction la conferma sperimentale delle congetture di Rutherford: "il nucleo consiste di una parte interna di struttura «cristallina», uniforme, strettamente (*tightly*) legata, al di fuori della quale vi è un sistema più lasco (*looser*) di neutroni, protoni ed elettroni, che è tanto più complesso quanto più è pesante l'elemento". La Bakerian Lecture di Aston si conclude con le parole:

> "I risultati qui riportati mostrano che lo spettrografo di massa ha delle possibilità come strumento di precisione. […] possiamo aspettarci un aumento nell'accuratezza così come nel numero delle misure. Si spera che queste diano dei dati utili per il teorico nell'attacco ora imminente, sul problema meno compreso e più interessante della fisica moderna, la struttura elettromagnetica del nucleo".[17]

Non riporto qui l'*attack* dei teorici alla struttura del nucleo, limitandomi a ricordare come i dati di Aston si rivelarono fondamentali per la formulazione del modello di nucleo a goccia di G. Gamow, così come per l'interpretazione di almeno tre degli esperimenti che resero il 1932 un anno indimenticabile per la fisica: la premessa alla scoperta del deuterio da parte di H. C. Urey, la conferma dell'esistenza del neutrone da parte di J. Chadwick e l'interpretazione della prima reazione nucleare ad opera di J. D. Cockcroft e E. T. S. Walton, tutte ricerche coronate dall'assegnazione del premio Nobel.

2. Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950) e la misura della corrente ionica negli Stati Uniti

La fretta di Aston nel presentare il nuovo strumento, che lo porta alla pubblicazione, nel 1919, di un lavoro ancora parziale, può essere spiegata dalla consapevolezza dell'incalzare di altri ricercatori che si stanno applicando al nuovo campo di ricerche aperto da Soddy e interrotto dagli eventi della Prima Guerra Mondiale. Qualche anno prima di Aston un altro ricercatore, A. J. Dempster (1886-1950), elabora e costruisce uno strumento analogo, ma basato su un diverso sistema di focalizzazione degli ioni. La differenza fondamentale, dal punto di vista applicativo, è nel sistema di rivelazione: anziché essere raccolte sulla lastra fotografica alla maniera di Aston le particelle cariche vengono quantificate misurandone l'intensità di corrente. Il modello di Dempster, pur presentando caratteristiche decisamente peggiori nella misura del valore esatto delle masse, permette in modo immediato di quantificare le abbondanze relative delle diverse sostanze, molto più agevolmente di quanto consenta la misura dell'intensità dell'annerimento della lastra fotografica.

2.1 Il contributo di Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950)

Arthur Jeffrey Dempster (1886-1950), canadese, svolse la sua intera attività professionale presso il Ryerson Physical Laboratory di Chicago, dove ottenne il dottorato in fisica nel 1916. Dempster costruì il suo primo strumento nel 1915, sul modello di quello utilizzato da J.J. Thomson per l'analisi dei raggi positivi. Con questo apparecchio sviluppò la sua tesi di dottorato, i cui esiti furono inviati per la pubblicazione sul *Philosophical Magazine* da Millikan, direttore del laboratorio.[18]

I dati sperimentali sono esposti da Dempster in tre grandi figure, che enfatizzano la perfetta risoluzione delle bande da riferire alle specie H, H_2 e H_3 (Figura 2). Nelle conclusioni il fisico canadese si riferisce sia al suo maestro Millikan, sia a Thomson. Per Millikan si tratta della

[17] Rif. 12, p. 513.

[18] A.J. Dempster, "The Ionization and Dissociation of hydrogen Molecules and the Formation of H_3", *Phil. Mag.*, **31**, pp. 438-443 (1916).

conferma di quanto da lui affermato in seguito agli "esperimenti con le gocce d'olio", che "la ionizzazione dei gas prodotta con raggi beta o con raggi X consiste nel distacco da una molecola neutra di una singola particella elementare".[19] In riferimento alle ricerche di Thomson, Dempster afferma che "I risultati mostrano anche che H_3 non può essere considerato un gas stabile, ma che è un complesso temporaneo formato solo quando l'idrogeno è in uno stato dissociato".[20]

L'esordio di Dempster fu quindi di un certo rilevo, in particolare per aver bene indentificato la natura molecolare di H_3, una specie che interessa tuttora i chimici dal punto di vista della sua notevolissima struttura elettronica, ma certamente fu il suo successivo contributo ad aprire un nuovo 'stile strumentale' nell'ambito della spettrometria di massa. Come recita il titolo dell'articolo si tratta di "Un nuovo metodo di analisi dei raggi positivi", inviato alla *Physical Review* nell'ottobre 1917, quando Dempster si apprestava a raggiungere le retrovie del fronte francese. Il principio secondo cui nello spettrometro di Dempster sono focalizzati gli ioni viene fatto risalire da Mladjenovic alle ricerche di J.Danysz, che fra l'agosto e il novembre 1911 ottenne, nel laboratorio parigino di Curie, i primi spettri di raggi β da diverse sorgenti radioattive.[21] In realtà Dempster si richiama al metodo utilizzato nel 1907 dal fisico tedesco A. Classen nel determinare il rapporto *e*/*m* per gli elettroni: "Il metodo è essenzialmente identico a quello usato da Classen [...] Le particelle cariche [provenienti] da qualche sorgente passano attraverso una differenza di potenziale definita. Uno stretto fascio (*bundle*) è separato da una fenditura e piegato in un semicerchio da un forte campo magnetico; i raggi poi passano attraverso una seconda fenditura e cadono su una piastra connessa ad un elettrometro".[22]

L'articolo di Dempster appena citato fu pubblicato nell'aprile 1918, il successivo, più importante da nostro punto di vista, apparve nel dicembre 1921, dopo più di tre anni e mezzo. Questo articolo considera la composizione isotopica di litio e magnesio; per quest'ultimo elemento la scoperta della presenza di isotopi era stata annunciata dal fisico americano fin dal dicembre 1920, con una nota su *Science*.[23] Lo strumento è stato notevolmente modificato. La sorgente è divenuta assai più complessa e controllabile, perché un aspetto critico del metodo è che gli ioni devono essere generati con una velocità trascurabile rispetto a quella impressa dal potenziale accelerante.[24] Anche la misura della carica generata dagli ioni è stata migliorata, passando dall'uso di un elettrometro a quadranti ad un elettroscopio di Wilson; sia la nuova sorgente, sia il funzionamento dell'elettroscopio sono descritti minutamente.[25]

Il terzo articolo di Dempster che qui ci interessa fu pubblicato un anno dopo il precedente, nel dicembre 1922. Esso riguarda la determinazione della composizione isotopica di potassio, calcio e zinco, e riporta la disposizione definitiva dello strumento. Le difficoltà tecniche non sono superate, e sono presentate non senza contraddizioni. La sezione dell'articolo a proposito degli esperimenti sul calcio inizia con queste parole: "Si è trovato che il calcio metallico è particolarmente adatto a questo tipo di analisi", e si conclude con un lungo periodo in cui sono elencate quattro "difficoltà" che ostacolano "misure accurate di intensità [...] indicative delle

---

[19] Rif. 18, p. 441.
[20] Rif. 18, p. 442.
[21] M. Mladjenovic, *The History of Early Nuclear Physics (1896-1931)*, Singapore: World Scientific, 1992, p. 177 e 99-100.
[22] A. J. Dempster, "A New Method of Positive Ray Analysis ", *Phys. Rev*., **11**, pp. 316-325 (1918), cit. alla p. 316.
[23] F.W. Aston, *Mass-Spectra and Isotopes*, London: Arnold, 1933, p. 114.
[24] Ib., p. 29.
[25] A. J. Dempster, "Positive Ray Analysis of Lithium and Magnesium", *Phys. Rev*., **18**, pp. 415-422 (1921), alle pp. 416-417.

proporzioni relative degli isotopi dell'elemento"; almeno una di queste difficoltà sembra intrinseca al metodo e ineliminabile: "si deve considerare la possibilità che, come sembra sia nel caso del litio, le diverse componenti possano avere diverse velocità di evaporazione a differenti temperature e in condizioni diverse della superficie".[26] La questione è delicata, e viene ripresa nella discussione del potere risolutivo dello strumento: "Questa ampiezza ulteriore [della banda] è probabilmente dovuta nella sua interezza ad una mancanza di omogeneità nella velocità dei raggi".[27] Dopo questo contributo alla spettrometria di massa Dempster si dedicò per più di un decennio ad altri campi della fisica. Tuttavia lo straordinario impatto dei risultati di Aston sulla fisica del nucleo rianimò la curiosità dello scienziato canadese che nel 1935 descrisse sui *Proceedings* dell'American Philosophical Society un nuovo strumento, che - secondo le parole di un osservatore inglese - era dedicato in particolare ad "ottenere ioni da elementi recalcitranti" mediante una scintilla ad alta frequenza fra elettrodi di metallo compatto in alto vuoto.[28] Seguendo l'esempio di Aston il fisico di Chicago utilizzò *Nature* per la pubblicazione dei risultati più rilevanti, così che la prestigiosa rivista inglese ricevette fra il 1935 e il 1936 non meno di sette note, il cui contenuto può essere agevolmente seguito con una lettura degli *Annual Reports on the Progress of Chemistry*.[29] Gli elementi 'recalcitranti' investigati da Dempster sono molti e includono platino, oro, tungsteno e stagno, ma il risultato di maggiore rilievo, per l'immediata connessione con le serie radioattive, è la scoperta dell'isotopo 235 dell'uranio. Il primo annuncio fu dato nel 1935, ed indicava che il nuovo isotopo dava un segnale che era meno dell'1% di quello dovuto all'isotopo 238.[30] Fu questa stessa scoperta che spinse Dempster a perfezionare ulteriormente il suo strumento, e a realizzare un ulteriore 'intersezione' fra la spettrometria di massa e le tecniche della fisica del nucleo. In questo contesto, ancora una volta rinnovato dagli sviluppi sperimentali, Dempster poteva annunciare che le differenze di massa degli elementi pesanti potevano ora essere misurate in modo sufficientemente accurato da rivelare l'equivalente di massa dell'energia emessa nelle loro trasformazioni radioattive.[31] Per questo lavoro, che richiede misure di massa molto accurate e precise, Dempster utilizza per la rivelazione una lastra fotografica alla maniera di Aston. Come visto sopra, nei suoi precedenti lavori impiegò invece diverse tecniche basate sulla misura della corrente trasportata dalle particelle cariche. Questa disposizione è meno precisa per quanto concerne la misura esatta delle masse atomiche ma è decisamente più immediata quando l'obiettivo sia la valutazione delle abbondanze relative delle diverse specie presenti; fu dunque il 'modello' di Dempster a dare il via al fertile sodalizio fra la spettrometria di massa e un campo di ricerca strettamente chimico: l'analisi di specie molecolari.

---

[26] A. J. Dempster, "Positive-Ray Analysis of Potassium, Calcium and Zinc", *Phys. Rev*., **20**, pp. 631-638 (1922), p. 634.
[27] Ib., p. 638.
[28] *Ann. Rep. 1935*, p. 15.
[29] Questo tipo di lettura degli *Annual Reports* ha un significato che va oltre l'ovvia 'comodità' degli storici, che trovano in sintesi quanto dovrebbero raccogliere con ben altra fatica sulle fonti originali. Infatti, non solo gli *Annual Reports* riportavano quanto si riteneva che interessasse la comunità chimica, ma nel caso dei risultati della spettrometria di massa questi venivano analizzati da due punti di vista. Essi infatti erano pertinenti sia al campo denominato "radioattività e fenomeni sub-atomici", sia a quello dei pesi atomici, e quindi erano trattati da due diversi specialisti.
[30] *Ann. Rep. 1935*, p. 16;
[31] *Ann. Rep. 1936*, p. 17; A. J. Dempster, "Mass Equivalent of the Energy in Radioactive Transformations", *Nature*, **138**, p. 201 (1936).

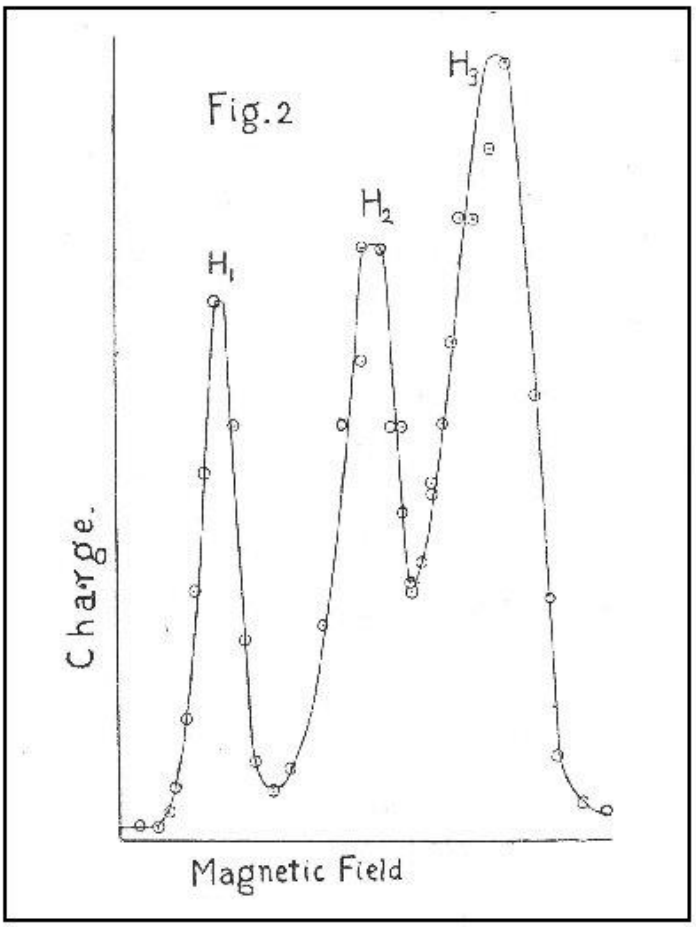

Figura 2: L'abbondanza relativa delle specie H, H2 e H3, Rif. 18, p. 440.

2.2 La spettrometria di massa e le molecole organiche

Inizierò con il commentare due lavori riferibili ancora interamente all'area inorganica, poiché costituiscono il ponte concettuale fra quanto visto nei precedenti paragrafi e le applicazioni della spettrometria alle molecole organiche.

Nel 1925 compaiono a breve distanza sul *Physical Review* due articoli, inviati rispettivamente da H. D. Smyth[32], da Princeton, e da T. R. Hogness e E. G. Lunn[33], da Berkeley, che riprendono il lavoro di Dempster, pubblicato nel 1916, sulla ionizzazione e reattività dell'idrogeno. Smyth non cita Dempster, pur descrivendo un'apparecchiatura per l'analisi degli ioni sostanzialmente identica a quella del collega. L'intento è qui quello di stabilire il meccanismo della reazione, piuttosto che effettuare determinazioni fondamentali sulla particella di massa tre. Hogness e Lunn ammettono il carattere non sufficientemente conclusivo dei dati raccolti, ma dichiarano che questi sembrano indicare l'instabilità della specie H_2^+, in accordo con quanto dedotto da Sommerfeld su basi teoriche. Come si vede il problema generale della reattività stava subendo attacchi dalle parti più disparate, con tecniche che spaziavano dalla chimica alla fisica e con approcci teorici. Come Hogness e

[32] H. D. Smyth, "Primary and secondary products of ionization in hydrogen", *Phys. Rev.*, vol. 25, pp. 452-468 (1925).
[33] T. R. Hogness, E. G. Lunn, "The ionization of hydrogen by electron impact as interpreted by positive ray analysis", *Phys. Rev.*, vol. 26, pp. 44-55 (1925).

Lunn gran parte dei ricercatori cui farò riferimento tra breve lavoravano nel laboratorio chimico di Berkeley. Se ne può quindi dedurre, benché il nome di G. N. Lewis, direttore del laboratorio, non compaia in alcuno degli articoli esaminati, come il filone di ricerche intrapreso in California con lo spettrometro di massa si inserisse in un programma operativamente e concettualmente più vasto, quello della determinazione della struttura, e quindi della costituzione elettronica, delle molecole.

Utilizzando lo stesso "apparecchio a raggi positivi" descritto da Hogness e Lunn, A. R. Olson e C. H. Meyers studiano la reattività di una miscela di idrogeno ed etilene, i risultati di questo lavoro sono inviati al *Journal of the American Chemical Society* nell'agosto 1927 e pubblicati sul numero del 10 dicembre.[34] L'intento è quello, squisitamente chimico, di determinare i prodotti di reazione *more definitely* di quanto fosse stato possibile fare seguendo semplicemente l'andamento della pressione durante la reazione.[35] Oltre a questo viene anche valutata l'energia del legame carbonio-idrogeno. Questo risulta quindi essere il primo lavoro nel quale molecole organiche sono state esaminate con lo spettrometro di massa. Un'altra pietra miliare è il lavoro di Hogness e H. M. Kvalnes (1928) nel cui titolo sono finalmente accostate, in modo esplicito, la spettrometria di massa e le molecole organiche: "Il processo di ionizzazione nel metano, interpretato con lo spettrografo di massa".[36]

Sempre da Berkeley proviene un contributo di H. R. Stewart e Olson: "Decomposizione di idrocarburi nel tubo a raggi positivi".[37] Oltre all'inerzia nel definire la tecnica con il vecchio nome è da segnalare l'intento di rispondere a due domande suscitate dall'osservazione della frammentazione del benzene:

> "how complex can a molecula be and not be decomposed in the positive ray analysis, and what is the cause of the disruption?"[38]

Le *two questions* vagamente amletiche suscitavano interesse anche al di fuori dell'ambiente accademico di Berkeley, negli stessi anni la Detroit Edison Company stava finanziando alla Cornell University uno studio sui fondamenti della disintegrazione nei dielettrici organici, concretizzati a partire dal 1930 da una serie di pubblicazioni di Ernest G. Linder, comparse sul *Physical Review* prima[39] e sul *Journal of Physical Chemistry* poi,[40] sulla reattività, causata da scariche elettriche, di idrocarburi in fase gassosa. I prodotti delle reazioni venivano analizzati in maniera piuttosto laboriosa, con metodi chimici 'tradizionali': i gas raffreddati dal passaggio in un tubo immerso in etere e ghiaccio secco, quindi disciolti in opportune soluzioni e variamente titolati, i solidi raccolti dal catodo e pesati, i liquidi venivano semplicemente trascurati. Nel 1932 viene tentato un nuovo approccio, tramite la spettrometria di massa. Ciascuno dei metodi utilizzati presenta ovviamente vantaggi e svantaggi, la spettrometria è indubbiamente più immediata (per quanto un'analisi durasse *due*

---

[34] A. R. Olson, C. H. Meyers, "The hydrogen-ethylene reaction in the presence of excited mercury atoms", *JACS*, vol. 49, pp. 3131-3134 (1927).

[35] A. R. Olson, C. H. Meyers, "The polimerization and hydrogenation of ethylene by means of excited mercury atoms", *JACS*, vol. 48, pp. 389-396 (1926).

[36] T. R. Hogness, H. M. Kvalnes, "The ionization processes in methane interpreted by the mass spectrograph", *Phys. Rev.*, vol. 32, pp. 942-945 (1928). Come si vede gli autori parlano di spettro*grafo*, ma in realtà stanno utilizzando uno spettro*metro*. L'imprecisione perdurerà anche nei lavori di altri ricercatori, per es. *vide infra*, la nota 41.

[37] H. R. Stewart, A. R. Olson, "The decomposition of hydrocarbons in the positive ray tube", *JACS*, vol. 53, pp. 1236-1244 (1931).

[38] Ib., cit. alla p. 1237. Ho lasciato la frase in inglese per mantenere la tonalità emotiva del testo originale.

[39] V. riferimenti bibliografici 1 e 2 del Rif. 40.

[40] E. G. Linder, A. P. Davis, "Reactions of Hydrocarbons in the Glow Discharge", *J. Phys. Chem.*, vol. 35, pp. 3649-3672 (1931).

ore), ma non permette di sapere nulla sui prodotti elettricamente neutri. La molecola analizzata da Linder con lo spettrometro (stesso 'modello' di Stewart e Olson, che si rifacevano a Hogness e Lunn che a loro volta rimandano a Dempster) è il benzene.[41] L'intento, non raggiunto, è quello di determinare, in base alle abbondanze relative dei frammenti, il perchè della eccezionale stabilità della struttura, peraltro già perfettamente nota da *chemical evidence*.

Un evento significativo per la determinazione delle strutture tramite spettrometria di massa fu il *Symposium on Molecular Structure* che si tenne, nei giorni intorno al Capodanno 1937, a Princeton, sotto gli auspici della Divisione di Fisica e di Chimica Inorganica. Fra i contributi presentati spicca quello di una terna di ricercatori, della stessa Università di Princeton, almeno due dei quali sono nomi di eccellenza: W. Bleakney, E. U. Condon e L. G. Smith. Il titolo della comunicazione è "Ionizzazione e dissociazione di molecole per impatto elettronico".[42] È da segnalare l'importanza di un riconoscimento, da indiscusse autorità in campo fisico, di un'area di ricerca che ai nostri occhi appare da riferirsi alla chimica, il che ancora una volta conferma quanto fossero sfumati i confini disciplinari. Dopo aver constatato che "l'importanza della spettrografia di massa per studi sulla struttura molecolare è stata riconosciuta indipendentemente da H. D. Smyth a Princeton e da Hogness e Lunn a Berkeley"[43] gli autori propongono ancora una volta riflessioni sulla molecola di idrogeno. Un grafico riporta curve di energia potenziale di stati elettronici della molecola, neutra e ionizzata, ricavate con un complesso apparato sperimentale e teorico. Questo introduce il punto fondamentale ai fini del nostro racconto: l'iniziativa di applicare "un'idea che ha cominciato ad essere conosciuta come principio Frank-Condon"[44] all'analisi del processo di ionizzazione delle molecole. L' "idea" che il momento dei nuclei di una molecola e le loro reciproche posizioni non varino in seguito all'interazione con particelle come gli elettroni o quanti di luce, portatori di un momento di gran lunga inferiore, sarà fondamentale per le applicazioni della spettrometria di cui sto qui tracciando le origini. Infatti l'applicazione del principio al processo di ionizzazione elettronica, letto come transizione verticale (senza cioè variazione delle distanze internucleari) permette di interpretare l'eventuale frammentazione. Vedremo un ulteriore passo verso l'uso analitico della tecnica nel prossimo paragrafo, chiudendo questo con le prime parole del breve passo conclusivo dell'articolo che stiamo commentando:

> "Le osservazioni precedenti hanno mostrato che con lo spettrografo di massa possono essere ottenute informazioni di valore per problemi di struttura molecolare. È evidente l'importanza di una gran quantità di ulteriore lavoro."[45]

2.3 L'industria petrolifera statunitense e la spettrometria di massa

Abbiamo visto come negli anni Trenta negli Stati Uniti l'utilizzo della spettrometria da parte di alcuni gruppi di ricerca si sia spostata dal piano della determinazione dei pesi atomici (da un certo livello di precisione in poi di pertinenza più della fisica che della chimica) al piano di maggiore complessità della determinazione delle strutture molecolari. A questo livello di conoscenza la strada è spianata per un ulteriore passo in avanti che costituisce un'inversione epistemologica: non più la determinazione dello spettro di massa di sostanze note, ma la

---

[41] E. G. Linder, "Mass-Spectrograph Study of the Ionization and the Dissociation by Electron Impact of Benzene and Carbon Bisulfide", *Phys. Rev.*, vol. 41, pp. 149-153 (1932) .

[42] W. Bleakney, E. U. Condon, L. G. Smith, "Ionization and Dissociation of molecules by electron impact", *J. Phys. Chem*, vol. 41, pp. 197-208 (1937).

[43] Ib., p. 197. Per l'uso del termine spettro*grafia* vedere la nota 36.

[44] Ib., p. 198.

[45] Ib., p. 208.

determinazione e la quantificazione delle specie presenti in una miscela a partire dallo spettro. Questa inversione è strettamente legata alle prime applicazioni industriali della tecnica, di cui riproporrò alcuni momenti. Lo spettro riprodotto in Figura 3 appare su un numero speciale del *Journal of Applied Physics* interamente dedicato alla spettrometria di massa.[46]

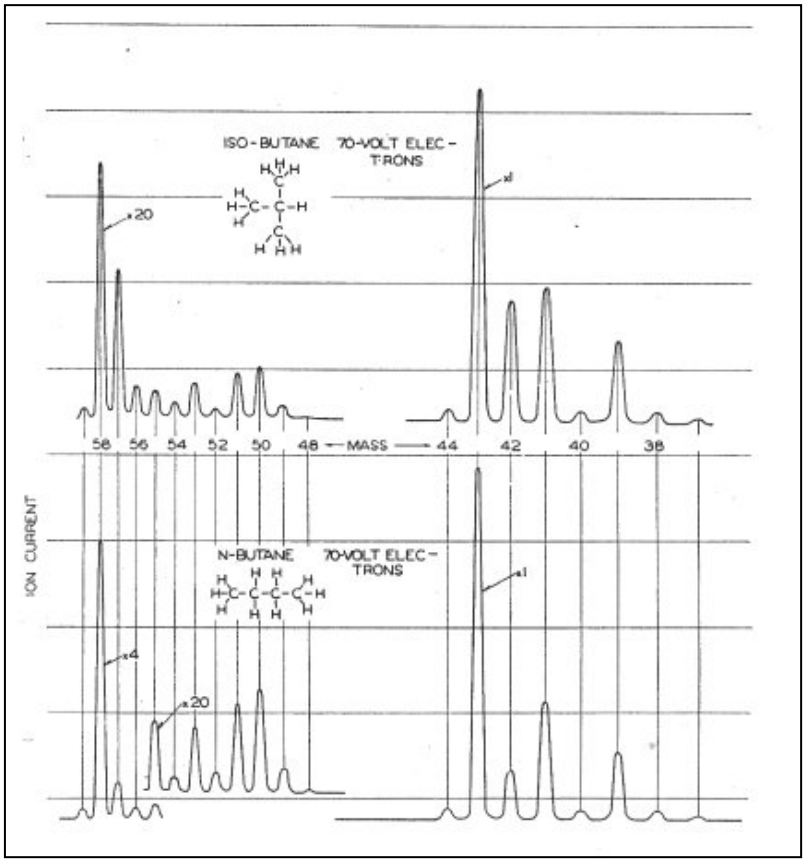

Figura 3: Spettri di isobutano e n-butano, rif. 46, p. 555.

La nascita dell'interesse dell'industria (statunitense) per la spettrometria è documentato da una serie di articoli, comparsi su riviste proprie del settore, che spiegano la tecnica in maniera elementare (e quindi evidentemente ad un pubblico che, nonostante gli oltre venti anni trascorsi dalla sua nascita, non la conosce affatto).[47] Diversi di questi articoli ripropongono la Figura 3 per mostrare come la spettrometria permetta di distinguere anche gli isomeri. Per poter effettuare questa distinzione è fondamentale la determinazione delle abbondanze relative dei frammenti; il presupposto per la nascita dell'interesse industriale è dunque lo sviluppo (negli stessi Stati Uniti) delle determinazioni chimiche viste nel precedente paragrafo. Quest'unità di luogo non fu certamente l'unico elemento determinante, ma altrettanto sicuramente non fu una coincidenza. L'industria più interessata è quella petrolifera, in un primo tempo la tecnica viene applicata all'analisi del gas naturale, in seguito al controllo della produzione di raffineria. Quella petrolifera, o, ampliando, petrolchimica è chiaramente un'industria importante e imponente in generale e in particolar modo in questo momento,

[46] *J. Appl. Phys*., **13** (1942) (Special Issue on Mass Spectrometry).
[47] A: "H. W. Washburn, H. F. Wiley, S. M. Rock "The Mass Spectrometer as an Analytical Tool", *Ind. and Eng. Chem., Anal, Ed.*, **15**, pp. 541-547 (1943); B: J. G. Schaafsma, "Use of Mass Spectrometry in Routine Analysis of Refinery Gas Samples", *The Oil and Gas Journal*, **42**, pp. 57-63 (1944).

siamo infatti arrivati agli anni della guerra e una grossa spinta allo sviluppo della spettrometria per l'analisi di miscele di idrocarburi viene proprio dall'esigenza della produzione di grandi quantità di benzina per l'aviazione e dal programma di produzione della gomma sintetica. Come accennato questi articoli spiegano il principio della separazione, la frammentazione, i vantaggi in termini di risparmio di tempo e vantano i parametri analitici della "nuova" tecnica. L'accuratezza risulta confrontabile con quella delle tecniche alternative usate fino a quel momento e, cosa più importante per un monitoraggio, la riproducibilità appare molto buona. Stesso contenuto ha un lavoro comparso nel 1945 sul *Journal of Research of the National Bureau of Standards*.[48] L'articolo è un *Research Paper* senza alcun carattere prescrittivo, ma è evidente come l'uso della spettrometria per il monitoraggio nel petrolchimico si vada istituzionalizzando. È da menzionare che il direttore del Bureau fosse, nel 1945, Condon.

3. La raccolta degli ioni nel vecchio e nel nuovo continente

Oltre alle lastre fotografiche e alla misura delle correnti, una terza disposizione strumentale porterà alla più singolare delle sterminate (e variegate) applicazioni della tecnica chimico-fisica: la separazione e l'isolamento di isotopi dello stesso elemento, impossibile con metodi chimici e laboriosissima con metodi fisici. Gli isotopi separati tramite spettrometria (nome a questo punto improprio: non si misura né registra alcuno spettro, si *raccolgono* gli ioni separati) trovarono diverse applicazioni, una delle prime fu quella di bersagli isotopicamente puri per lo studio di reazioni nucleari.

3.1 Microgrammi

All'inizio del 1934 furono pubblicati i lavori di due gruppi di ricerca sull'uso della spettrometria di massa per la raccolta degli isotopi separati, il primo dal taglio molto applicativo, l'altro attento agli aspetti strumentali. Uno dei due gruppi, ancora una volta del Cavendish, il cuore della ricerca sul nucleare, pubblicò sui prestigiosi *Proceedings of the Royal Society* una comunicazione presentata da Lord Rutherford.[49] L'altro gruppo era del Californian Institute of Technology ed il lavoro comparve sulla *Physical Review*.[50] Nella prima delle due comunicazioni citate sono presentati gli schemi strumentali di due spettrometri, riportati nella Figura 4. Come si vede i due disegni sono al limite dell'essenziale, nella prima è abbozzato il cammino percorso dagli ioni e il tubo di vetro raffreddato con azoto liquido intorno al quale è fissata la lastrina metallica che raccoglie gli ioni separati. Nella figura quest'elemento dell'apparato, in effetti semplicissimo, non merita neanche una lettera di riferimento né è specificato quale sia il metallo di cui è costituita. La seconda figura è leggermente più dettagliata e sono mostrate i due bersagli (C) sui quali possono venire raccolte due specie ioniche contemporaneamente. Per quel che riguarda il selettore di masse la retorica della comunicazione appare un po' confusa, in ogni modo viene preferita la configurazione di Aston, con l'uso combinato di un campo elettrico e uno magnetico.

---

[48] A. K. Brewer, V. H. Dibeler "Mass spectrometric analyses of hydrocarbon and gas mixtures", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **35**, pp. 125-139 (1945).

[49] M.L. Oliphant, E.S. Shire, B.M. Crowther, "Separation of isotopes of Lithium and some Nuclear Transformations observed with them", *Proc. Roy. Soc*., **A146**, pp. 922-929 (1934). La comunicazione pervenne in redazione l'11 giugno.

[50] W.R. Smythe, L.H Rumbaugh, S.S. West, "A High-Intensity Mass-Spectrometer", *Pyhs. Rev*., **45**, pp. 724-727 (1934).

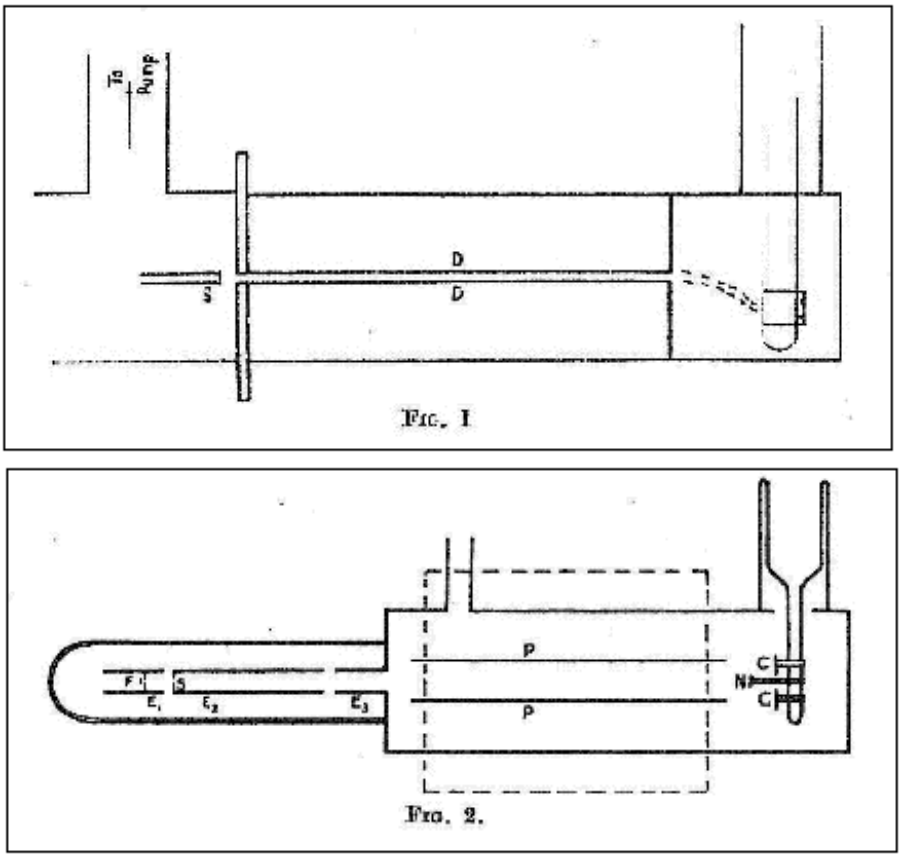

Figura 4: I due modelli di spettrometri per la raccolta degli ioni del Cavendish Laboratory. Rif. 49, pp. 923 e 925.

L'elemento risolutore per aumentare in modo soddisfacente la corrente ionica è però l'apparato di emissione, con un filamento rivestito con una miscela di Li_2CO_3, Al_2O_3 e SiO_2 in proporzione 3:1:3[51] si riescono a raccogliere, rispettivamente in 5 e 50 minuti, alcune decine di ng di Li^7 e Li^6 con il primo dei due strumenti, mentre con il secondo si supera il decimo di μg, ma non è chiarito di quanto. Gli ioni sono poi "fissati" spruzzando acido cloridrico, raccolti come cloruri e utilizzati come bersagli per il bombardamento con protoni e "*diplons*" ($_1H^2$). Riporto l'ultima delle reazioni pubblicate, quella che provoca l'emissione di un neutrone:

$$_3Li^7 + {}_1H^2 \longrightarrow {}_4Be^9 \longrightarrow {}_2He^4 + {}_2He^4 + n_0{}^1$$

L'altro lavoro citato è preceduto da una rapida comunicazione, ricevuta in redazione il 6 di gennaio e pubblicata come *Letter to the Editor*.[52] Gli autori descrivono un sistema di focalizzazione del fascio ionico con il quale è stato possibile produrre campioni di un μg dei due isotopi del Li, ma nulla è detto del sistema di raccolta. Una interessante coincidenza è che la *Letter* immediatamente precedente è un articolo sulle emissioni di neutroni e protoni, in seguito a bombardamento di vari bersagli, firmato da Lawrence insieme ed un collega del

[51] Gli autori riferiscono che il filamento è stato descritto da Jones su *Phys. Rev.*, **44**, p.707 (1933).
[52] W.R. Smythe, L.H Rumbaugh, S.S. West, "A High-Intensity Mass-Spectrometer", *Pyhs. Rev*., **45**, pp. 220-221 (1934).

Dipartimento di Fisica dell'Università di California.[53] Nonostante i due gruppi siano "vicini di casa", Lawrence prosegue la sua ricerca sui proiettili ad alta energia ma non utilizza bersagli isotopicamente puri. Il lavoro completo, ricevuto in redazione in febbraio,[54] è costituito da quattro pagine di fitta descrizione dello strumento, concentrata sul nuovo selettore con il quale è stato possibile, oltre al già citato litio, separare un mg di K^{39} nell'arco di sette ore.

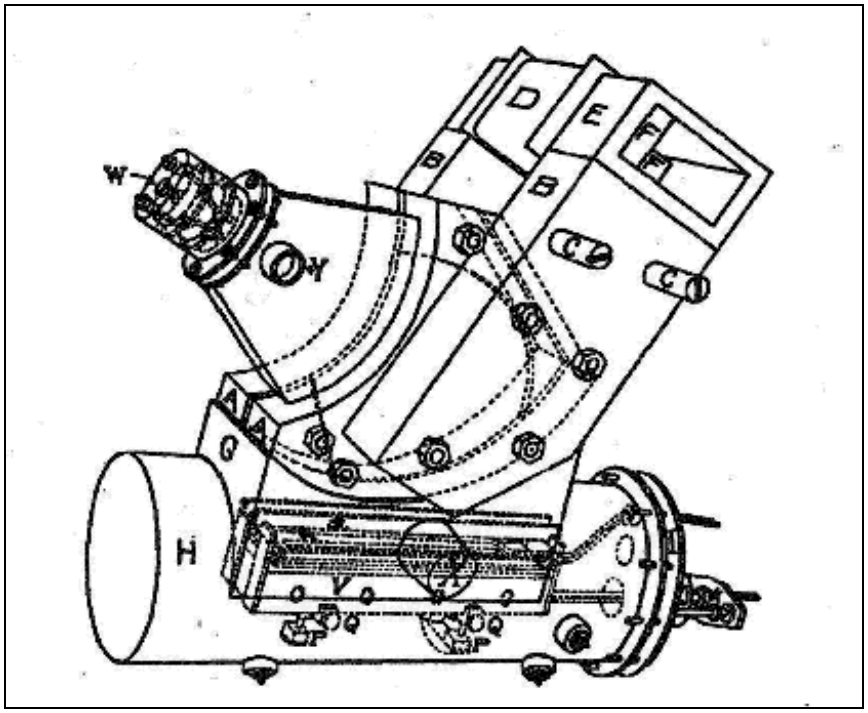

Figura 5: Rappresentazione dello spettrometro di Smythe, Rumbaugh e West. Da Rif. 50, p.725.

Il sistema di raccolta (individuato con W nella Figura 5) è leggermente più elaborato di quello dei colleghi britannici. Una serie di viti e slitte assicurano una regolazione fine del fuoco del fascio sul bersaglio, costituito da una semplice lamina di platino dal quale gli ioni vengono raccolti per esposizione a vapori di acido fluoridrico. A questo punto l'interesse degli autori si esaurisce e gli isotopi separati sono forniti a "several workers on nuclear disintegration".[55]

Negli anni successivi compaiono altri lavori su questo argomento, ancora sui *Proceedings of the Royal Society*,[56] sulla *Physical Review*[57] e sulla *Zeitschrift für Physik*.[58] Pare per lo meno singolare che Stati Uniti, Gran Bretagna e Germania abbiano con totale disinvoltura permesso che fossero rese pubbliche ricerche intimamente legate alla ricerca sul nucleare. Evidentemente, nel miscuglio di frenesia e reticenze che la contraddistinsero durante gli anni

[53] E.O. Lawrence, M.S. Livingston, "The Emission of Protons and Neutrons from Various Targets Bombarded by Three Million Volt Deutons", *Pyhs. Rev*., **45**, pp. 220 (1934).
[54] Rif. 50.
[55] Ib., p. 727.
[56] E. L. Yates "The separation of isotopes for the investigation of nuclear transmutations", *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, pp. 148-158 (1938).
[57] *Vide infra*, Rif. 60.
[58] W. Walcher "Uber die Verwendungsmöglichkeiten von Glühanoden zur massenspektroskopischen Isotopentrennung", *Z. Physik*, **121**, pp. 604-613 (1943). L'articolo riguarda l'emissione degli ioni e non la separazione vera e propria.

della guerra, questo particolare aspetto è passato inosservato alla censura di tutte e tre le potenze. Uno di questi articoli è particolarmente critico, si riferisce infatti alla separazione e allo studio dell'uranio. La pubblicazione all'inizio del 1939 dei due celebri articoli di Hahn e Strassmann e di Meitner e Frisch sulla fissione nucleare non scatena fra i veterani della spettrometria una caccia particolarmente affannosa all'isotopo responsabile. È in seguito alla richiesta di Enrico Fermi e John Dunning che Alfred O. Nier, del Dipartimento di Fisica dell'Università del Minnesota, separa gli isotopi dell'uranio (i piatti di raccolta sono di *Nichrome*, un acciaio al 35-38% in cromo) e li invia alla Columbia University.[59] Qui Dunning li bombarda con neutroni provenienti dal ciclotrone dell'Università e solo nel marzo 1940 compare sulla *Physical Review* un articolo comune[60] che individua come isotopo fissile il 235, come previsto teoricamente da Bhor e Wheeler. Nier era un veterano della spettrometria di massa e, fra le altre cose, aveva misurato l'abbondanza relativa proprio degli isotopi dell'uranio. Questi vengono infatti separati con uno spettrometro "simile ad alcuni utilizzati da uno di noi per la misura dell'abbondanza relativa degli isotopi".[61] L'articolo si conclude con le parole:

> "Questo esperimento enfatizza l'importanza della separazione su larga scala degli isotopi dell'uranio, per l'esame della possibilità di reazioni a catena nell'uranio."

3.2 Chilogrammi

Come noto il primo ciclotrone era stato messo a punto nel 1932 da Lawrence. L'annuncio giunse alla *Physical Review* il 20 febbraio, due giorni dopo l'arrivo della comunicazione della scoperta del deuterio da parte di Urey e tre giorni dopo quello della scoperta del neutrone da parte di Chadwick. Fu ancora Lawrence a mettere in atto la "proposta" di Nier quando, in seguito al bombardamento di Pearl Harbor, "si svegliò di colpo all'importanza di possibili armi nucleari e decise di dedicarsi alla separazione degli isotopi dell'U".[62] Utilizzando per i prototipi i magneti dei ciclotroni Lawrence rese possibile la costruzione del Calutron, utilizzato in quello che fu probabilmente il più colossale progetto dei tormentati anni della guerra, e la più "esplosiva" fra le applicazioni degli isotopi separati: la costruzione della bomba a fissione all'uranio. La parte di storia di questo progetto relativa alla spettrometria di massa, per alcuni versi ancora tutelata da segreto militare, è ben documentata in un lavoroapparso pochi anni fa sul *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*.[63] Sarebbe inutile riprenderlo nel dettaglio ma è interessante riportare alcuni dei dati più clamorosi e qualche rapido cenno agli elementi strumentali che ci interessano.

---

[59] L'episodio è riferito nel Rif. 63.

[60] A.O. Nier, E.T. Booth, J.R. Dunning, A.V. Grosse "Nuclear Fission of Separated Uranium Isotopes", *Pyhs. Rev*., **57**, p. 546 (1940).

[61] Ib., l' "uno di noi" è, naturalmente, Nier.

[62] E. Segrè *Autobiografia di un fisico*, Bologna;: Società editrice il Mulino, 1995. Cit. alla p. 223.

[63] A.L Yergey, A.K. Yergey, "Preparative Scale Mass Spectrometry: A Brief History of the Calutron", *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **8**, pp. 943-953 (1997).

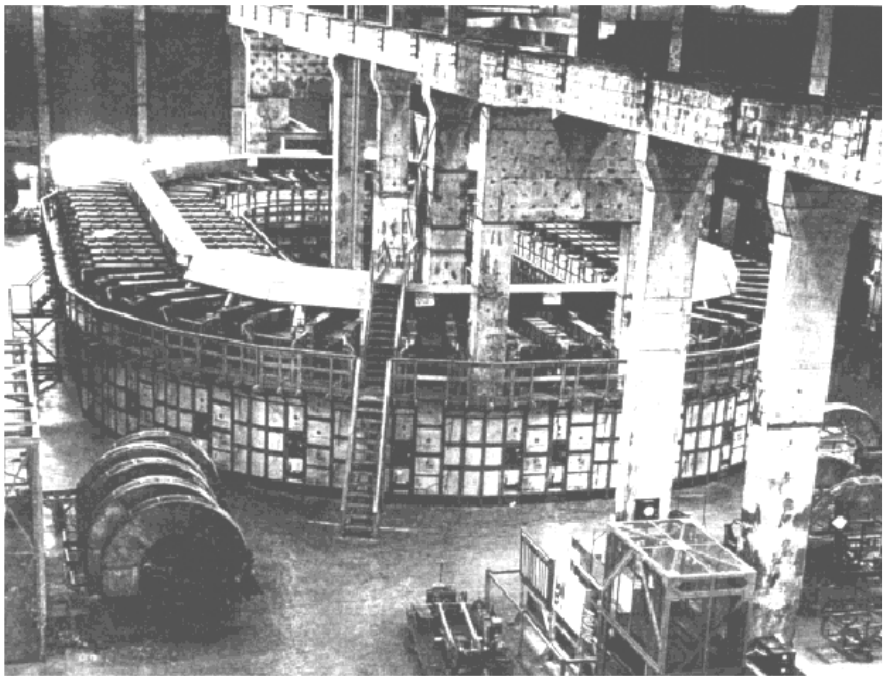

Figura 6 : Un Calutron, Rif. 59, p. 947.

I giganteschi semicerchi visibili in Figura 6, detti *α-tanks*, effettuavano il primo stadio della separazione isotopica. Si trattava di semplici settori magnetici di 180°, proprio come nel modello di Dempster di quasi trent'anni prima. 96 settori affiancati (separati da avvolgimenti e magneti), costituivano un *α-track*, in totale ne furono costruiti ben nove, corrispondenti a 864 *tanks*. Con i selettori α si riusciva ad ottenere un primo arricchimento isotopico, di circa 20 volte. Il materiale semipurificato subiva un ulteriore processo di separazione attraverso i *β-tanks*, basati sullo stesso principio degli α. Furono messi a punto otto *β-tracks*, ciascuno costituito da 34 elementi, per un totale di 288 *tanks*. Le lastre di raccolta, costituite di grafite, venivano bruciate dopo la raccolta e l'uranio metallico era recuperato dalla cenere. In totale, nell'arco di diciotto mesi furono preparati oltre *quaranta chilogrammi* di isotopo 235 puro all'85%, percentuale illustrata con la "suggestiva" definizione *weapon grade*. Partendo da un'abbondanza naturale dello 0,78% fu necessario far passare per i due stadi della separazione oltre *cinque tonnellate* di metallo. Come ricorda Segrè il *Manhattan Project* fu - comprensibilmente - condotto con un tale livello di segretezza che gli scienziati che lavoravano ad una parte del progetto non erano a conoscenza del lavoro svolto dai colleghi. La parte di lavoro che stiamo qui descrivendo era addirittura condotta in una località differente (Oak Ridge) rispetto a quella dove avvenivano i più noti studi fisici sulla fissione (Los Alamos). Fu quindi solo in seguito all'interessamento di Oppenheimer che un piccolo drappello di scienziati di Los Alamos, fra i quali lo stesso Segrè, fu mandato a ispezionare gli impianti di separazione per controllare che non venisse involontariamente superata la massa critica dell'uranio, con le evidenti catastrofiche conseguenze.[64] Un altro dato numerico totalmente spropositato, che contribuisce a rendere l'idea delle dimensioni del progetto, è quello relativo all'argento utilizzato per costruire gli avvolgimenti magnetici. Essendo il rame scarso per altre priorità belliche gli scienziati di Oak Ridge individuarono l'argento come valido sostituto e ne richiesero *quindicimila tonnellate* ad un perplesso ufficiale del Tesoro. Al termine della guerra gli strumenti furono lentamente smantellati (l'argento fu rapidamente

[64] Rif. 62, alle pp. 257-258.

restituito), ma uno di essi rimase in funzione fino agli anni Sessanta per un utilizzo decisamente più pacifico, la separazione di isotopi per applicazioni biomediche.

Conclusioni

Contrariamente a quanto avviene per la fisica la storia della chimica del secolo scorso è quasi inesistente. Questo lavoro, oltre a fornire un contributo in questa direzione, illustra quanto sia stato sottile il confine fra la chimica e la fisica a partire da quando, alla fine dell'800, la fisica cominciò ad interessarsi allo studio delle particelle. La spettrometria di massa gettò senz'altro un ponte robusto fra le due discipline: ho accennato a come i risultati di Aston, un chimico, siano stati fondamentali per la proposta di alcuni modelli di struttura nucleare e per la comprensione degli esperimenti che nel 1932 portarono alla conferma dell'esistenza del deuterio e del neutrone e all'interpretazione della prima reazione nucleare. Da un problema squisitamente chimico, la presenza di un "qualcosa" inizialmente interpretato come idruro durante un'analisi del neon, emerse dunque la messa a punto di una tecnica di confine fra chimica e fisica, che ebbe fra le prime e più vistose conseguenze la definizione di concetti, ed enti, fondamentali per entrambe le discipline.

Nel frattempo, sul piano strettamente chimico della strutturistica molecolare, e sullo sfondo dell'indagine sulla costituzione elettronica delle molecole, si stavano invece nuovamente creando sinergie molto fertili fra la tecnica chimico-fisica e tecniche puramente chimiche. Questa divergenza conoscitiva fornisce un'altra linea di lettura possibile alla storia qui raccontata, quella della sinergia fra interpretazioni teoriche e pratiche sperimentali. Partendo dalla costruzione dei primi spettrometri, sono stati ripensati alcuni brillanti risultati ottenuti dalle differenti comunità nelle quali furono messi a punto due diversi strumenti per effettuare determinazioni fondamentali ponendo l'attenzione sul rivelatore utilizzato. Una considerazione linguistica può introdurre l'importanza di questo aspetto: le due configurazioni ricevettero addirittura nomi differenti, spettro*grafi* gli strumenti nei quali venivano utilizzate le lastre e spettro*metri* quelli in cui invece si utilizzavano i vari dispositivi di misura della corrente ionica. Il sostenere l'importanza degli aspetti strumentali non si basa, ovviamente, sulla sola analisi filologica, nel corso del racconto è stato mostrato come la scelta del modello di rivelatore fu una delle premesse per la definizione dei programmi di ricerca dei diversi laboratori. Naturalmente questa divergenza fu dovuta anche ai differenti ambienti conoscitivi in cui si collocarono i protagonisti. I risultati straordinari si ebbero quando gli opportuni modelli interpretativi vennero a coincidere con una tradizione di laboratorio all'uso delle tecniche più adatte, comprendendo nel termine tradizione tanto l'ovvia disponibilità di uno strumento quanto la consuetudine (intellettuale e operativa) al suo utilizzo. Ad esempio già nel 1913 J.J. Thomson aveva scritto:

> "Nonostante la lastra fotografica fornisca un eccellente sistema di rivelazione dell'esistenza di particelle di differenti specie cariche positivamente non è utilizzabile per confrontare il numero di queste particelle presenti in un fascio di raggi positivi."[65]

Abbiamo visto come durante la messa a punto del secondo strumento Aston fu tentato di modificare l'apparato di rivelazione e la frase citata mostra come gli scienziati del Cavendish Laboratory fossero perfettamente consapevoli delle applicazioni "naturali" delle due configurazioni. Quanto la scelta di mantenere l'uso delle lastre fotografiche sia stata dovuta ad

---

[65] J. J. Thomson *Rays of positive electricity and their application to chemical analyses*, London: Longmans, Green and co., 1913. Cit alla p. 56.

un preciso intento e quanto all'abitudine, è un meccanismo non chiaribile fino in fondo. Quel che è certo è che questa decisione influenzò le ricerche successive.