

Nell'800 si consolida e si conclude la fisica classica che comprende meccanica, elettromagnetismo, termodinamica e ottica. Alla fine di quel secolo la comunità scientifica e la società avevano un'enorme fiducia nel potere della scienza e molti investimenti furono fatti sulla ricerca.

Una fenomenologia molto studiata alla fine dell'800 inizio '900 era la scarica dei gas. Da queste ricerche vennero delle scoperte che misero in crisi tutta la fisica classica ed aprirono la strada alla meccanica quantistica:

1. i raggi X (1896) che contrariamente al resto della radiazione conosciuta non avevano diffrazione ed interferenza;
2. la scoperta dell'elettrone (1897–99) che mostrava l'esistenza di una struttura atomica fino ad allora ignorata;
3. la scoperta della radioattività (1896) come sintomo dell'esistenza di una struttura nucleare, assolutamente non prevista.

Una seconda rivoluzione verrà fatta da Einstein (che comunque a buon ragione può essere ritenuto uno dei padri della meccanica quantistica) proprio nei primi anni del '900: la relatività speciale (1905) e quella generale (1915).

Il trattato di Maxwell dell'elettricità del 1871 era in grado di modellizzare in maniera efficiente gli effetti macroscopici senza la necessità di una qualche ipotesi sulla struttura atomica. La questione della natura dell'elettricità era aperta e l'indagine sull'argomento fu affrontata studiando le scariche in gas rarefatti.

Al tempo i gas erano l'unico stato della materia di cui si disponesse di un modello sufficientemente completo: la meccanica statistica e la teoria cinetica dei gas.

La scarica nei gas, lungi dall'essere un fenomeno semplice, mostra effetti affascinanti e dipendenti da molteplici fattori quali la forma del tubo, la disposizione e la forma degli elettrodi; inoltre era assai influenzata da oggetti elettricamente carichi in prossimità del tubo.

L'unico particolare che si presentava comune a tutte le scariche nei gas, già segnalato da Faraday nel 1838, era la zona buia davanti al catodo. Questa zona compresa fra catodo e scarica luminosa, oltre ad essere una caratteristica comune, dipendeva solo dalla pressione: la sua lunghezza aumentava al diminuire della pressione.

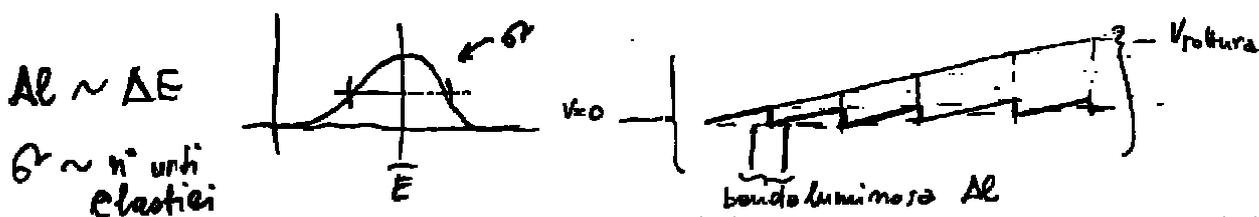
Un elettrone viene accelerato dal campo elettrico e, finché la sua energia cinetica non raggiunge una determinata soglia che gli permette di interagire con gli elettroni più esterni della shell, può avere solo urti elastici.

Esiste quindi una zona di accelerazione che è necessariamente buia perché la luminosità è dovuta all'urto anelastico di un elettrone con un atomo: l'elettrone perde la sua energia cinetica in una quantità discreta tale da eccitare un elettrone della shell, che a sua volta decade emettendo un fotone.

L'allungamento della zona buia al decrescere della pressione può risultare incomprensibile se non si tiene conto che all'epoca la scarica era generata da macchine elettrostatiche che non erano in grado di fare scariche ad una tensione determinata, ma semplicemente generavano una (lenta) rampa di tensione e la scarica avveniva quando la tensione superava la resistenza del gas interno al tubo.

Al diminuire della pressione nel tubo la tensione di rottura diminuisce e il campo elettrico [V/m] interno, anch'esso diminuito, ha bisogno di una maggiore lunghezza per portare gli elettroni di scarica all'urto anelastico.

Inoltre l'ulteriore diminuzione della pressione diminuisce la randomizzazione della velocità dell'elettrone di scarica (minore numero di urti elastici: il fascio rimane più compatto e la distribuzione del valore quadratico medio della velocità degli elettroni che lo compongono risulta avere una varianza minore), il che rende possibile le separazioni delle bande luminose all'interno del tubo di scarica.



La zona buia arrivava ad estendersi per tutta la lunghezza del tubo qualora la pressione fosse stata sufficientemente abbassata: la luminosità scomparsa nel gas lasciava posto ad una fosforescenza sull'anodo.

E' chiaro che raggiungere un vuoto tale, per cui il libero cammino medio di un elettrone di scarica fosse superiore o uguale alla distanza media fra molecole di gas, è stato possibile solo grazie

all'evoluzione della tecnica del pompaggio a vuoto.

Nel 1860 si cominciò a postulare sulle proprietà della scarica nei gas:

- la zona buia è una zona di transito di qualcosa di invisibile che proviene dal catodo e arriva sull'anodo;
- i raggi catodici viaggiano in linea retta;
- provocano fosforescenza (questa proprietà sarà utilizzata per determinarne la traiettoria);
- esercitano effetti meccanici (piccoli mulini vengono messi in moto dal fascio di elettroni);
- sono sensibili al campo magnetico (deviazione della traiettoria in prossimità di magneti);
- provocano ombra (tubo con la croce).

Questi erano i capisaldi della comune esperienza di laboratorio fatta da molti ricercatori per la spiegazione della quale due diverse ipotesi di lavoro furono prese in considerazione: quella **ondulatoria** sostenuta dalla scuola tedesca e quella **corpuscolare** sostenuta dalla scuola anglo/francese.

In questo particolare periodo ogni esperimento viene realizzato con la presunzione di essere discriminatore per la verifica di una o dell'altra ipotesi.

Bisogna notare l'errore metodologico principale, oggi attribuito a questa impostazione degli esperimenti, che è quello di voler verificare piuttosto che confutare una teoria.

Ovviamente esperimenti tesi alla confutazione dell'ipotesi avversa vi furono ed anch'essi furono indicati come cruciali; crucialità che in seguito fu smentita, a dimostrazione di quanto difficile sia dare una corretta interpretazione ed un giusto peso ad un esperimento di laboratorio.

Un errore metodologico, più subdolo di quello sopra indicato, che può affliggere gli esperimenti di confutazione, è la fiducia a priori su una teoria. L'esperimentatore sostenitore della teoria A si basa su questa per ideare un esperimento che confuti la teoria B.

Questa impostazione, tutto sommato accettabile, ha però due svantaggi che sono tanto più perniciosi quanto più forte è la fiducia dello sperimentatore nella teoria A:

1. la teoria A può essere non corretta o incompleta, questo induce a costruire in modo inadeguato l'apparato di misura: manca cioè l'apparato che si occupa di fare un controllo incrociato, tutt'altro che banale, indispensabile per esprimere un indice di affidabilità sulle misure ottenute. (Ad esempio monitorando grandezze fisiche che la teoria A non ritiene essenziali ma che sono comunque coinvolte nell'esperimento).
2. La produzione di ipotesi "ad hoc" per spiegare fenomeni che la teoria A non prevede direttamente. Il coinvolgimento di queste ipotesi arbitrarie nella realizzazione dell'esperimento aumentano il problema al punto 1.

Oggi non si pretende che un singolo esperimento sia in grado di confutare una teoria ed inoltre per discriminare fra diverse teorie si focalizzano le misure sperimentali su fenomeni previsti da entrambe e poi si confrontano le misure con le previsioni teoriche mediante metodi statistici.

Sicuramente questa impostazione moderna, che sfrutta l'enormemente accresciuta capacità di elaborazione delle informazioni numeriche, è assai ben collaudata in presenza di teorie ben assestate ed è utile per discriminare fra modelli più o meno funzionali.

Personalmente dubito che tale impostazione sia altrettanto fruttuosa in ambiti di ricerca totalmente nuovi come si trovarono gli sperimentatori di fine '800. E sono assai dubbioso sulla possibilità di trovare un metodo generale e nel contempo attuabile di sperimentazione scientifica.

Piuttosto conviene riflettere sugli errori dei passati sperimentatori (intendo quelli che hanno dimostrato la loro notevole elevatura indipendentemente dal successo contingente che hanno ottenuto nella loro epoca), per implementare controlli incrociati che impediscano allo sperimentatore moderno di ricadere in errori già compiuti e documentati.

CRONOLOGIA della SCOPERTA dell'ELETTRONE

1834 Faraday

– **Legge dell'elettrolisi:** in ambito chimico–fisico si scoprono delle relazioni di valenza fra gli elementi che riguardavano la loro capacità di formare legami fra atomi.

Le leggi dell'elettrolisi di Faraday misero in relazione il flusso di carica (nella cella elettrolitica) con questi legami di valenza (che venivano rotti nel processo elettrolitico).

1874 G. Stoney

– **Tabella di valenza:** compila una tabella di valenza e compie una prima misura della carica dell'elettrone $q(e^-) \sim 10^{-21}$ u.e.m.

– **Il termine elettrone:** conia il termine elettrone come la quantità definita di elettricità tramite la quale gli atomi si combinano fra loro. Questo termine sarà riciclato intorno al 1897 per dare il nome alla particella componente i raggi catodici per poi prendere l'attuale significato.

1887 Hertz

– **Carica dei raggi catodici:** misura dell'esistenza di una carica elettrica trasportata dai raggi catodici. Voleva confutare la teoria materialistica che ne prevede l'esistenza. La misura fatta non rileva alcuna carica. Ma questo risultato è errato, in base alle conoscenze odierne, e le motivazioni sono: la poca sensibilità nell'elettroscopio e il metodo di misura basato sull'induzione (insufficiente) della carica accumulata sul vetro.

– **Deflessione dei raggi catodi:** l'esperimento produsse risultato negativo per tensioni minori di 1000 V. Ma era sbagliato e la ragione era nell'ancora troppo alta pressione del gas che condusse a due fenomeni: la dispersione del pennello e la ionizzazione del gas che provocava la schermatura (per redistribuzione delle cariche ioniche libere) del campo esterno e quindi l'annullamento degli effetti.

1892 Lenard

– **Potere penetrante dei raggi catodici:** non si tratta di un esperimento ma della scoperta che i raggi catodici sono in grado di oltrepassare una sottile lamina di metallo. Questo fenomeno permetterà di spostare le osservazioni al di fuori del tubo catodico separando, in maniera netta, tecniche di produzione e di osservazione.

1894–96 Lenard

– **Costruzione del tubo di Lenard:** la costruzione di questo tubo ad opera di Lenard permette di eliminare dalle misure il disturbo della scarica con cui si producevano i raggi catodici. Inoltre il fenomeno su cui il tubo si basava condusse a diverse implicazioni e sviluppi:

- Il fatto appurato che i raggi catodici uscissero dal tubo di scarica attraversando uno spessore di metallo, che invece era sufficiente a contenere gli atomi di un gas, deponeva contro la teoria materialistica perché essa prevedeva che i raggi catodici fossero un flusso di ioni atomici.
- Questa innovazione tecnologica aprirà la strada alla scoperta dei raggi X di cui, sebbene vi fosse traccia di fenomeni ad essi imputabili nella letteratura scientifica antecedente, ancora nessuno ne sospettava l'esistenza.
- Alla scoperta dell'elettrone come sottoprodotto della scissione dell'atomo.

– **Scoperta della legge di Lenard:** gli studi condotti sui raggi catodici portarono Lenard a scoprire che l'assorbimento di questi raggi, a parità dello spessore della lamina, è una funzione della sola densità di massa [gr/cm^3], e nemmeno importa il tipo di sostanza.

1895 Perrin

– **Carica dei raggi catodici:** ripete l'esperimento di Hertz ma raccoglie gli elettroni direttamente su di una placca dell'elettroscopio e così ottenne risultato positivo. L'esperimento non chiude la questione definitivamente perché le cariche elettriche emesse e i raggi catodici potevano non essere la stessa cosa ma solo seguire il medesimo percorso.

1897 J. J. Thomson

– **Carica dei raggi catodici:** ripete l'esperimento di Perrin ma il pennello di elettroni era mobile dentro e fuori dall'elettroscopio, che era raggiungibile a partire dal catodo soltanto seguendo un percorso curvo, e il fascio era controllato mediante l'uso di una calamita: l'elettroscopio segnalava presenza di carica solo quando il pennello di raggi catodici era convogliato su una delle sue placche.

Questo esperimento rappresentò un risultato definitivo riguardo al trasporto di carica.

1887 Henry Hertz

– **Deflessione dei raggi catodi:** a seguito degli esperimenti sulla deflessione magnetica dei raggi catodici, si individua due tipologie di fasci: uno soggetto alla deflessione (e^-) ed uno imperturbabile (X).

– **Lenard:** ripeté gli esperimenti con il suo tubo e confermò l'esistenza del fenomeno detto spettro magnetico ma, pur avendoli separati, non riuscì ad individuare i raggi X per quel che erano veramente.

1893 Helmotz

A distanza di circa 30 anni dal trattato di Maxwell sull'elettromagnetismo, Helmotz scrive un lavoro interamente basato su quelle equazioni in cui sviluppa una teoria della dispersione valida per emissioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda o molto piccola o molto grande.

Per via delle approssimazioni peculiari sui processi dissipativi non riuscì ad ottenere un'esauriente descrizione della dispersione sulle lunghezze d'onda intermedie che quindi rimase ancora spiegata solo sulla base di una formula semi-empirica di Cauchy.

Questo scritto si dimostrerà una definitiva risoluzione sulla questione della natura ondulatoria dei raggi X una volta che questi saranno scoperti e studiati.

1895 Roentgen

– **Scoperta dei raggi X:** durante un esperimento con il tubo di Lenard si accorse che uno schermo fosforescente (platocianuro di bario), oggetti ormai di uso comune nei laboratori di fisica dell'epoca, si illuminava a ben 2 m dall'apparecchiatura di scarica.

Roetgen comprese che i raggi, che inducevano la fosforescenza sullo schermo, non potevano essere raggi ultravioletti perché il tubo di Lenard era schermato e nemmeno potevano essere raggi catodici, perché essi sono totalmente assorbiti in pochi centimetri di aria (legge di Lenard).

Roetgen li chiamò raggi X per via delle loro incomprensibili proprietà: alto potere di penetrazione, non diffrangono, non si rifrangono e non si polarizzano.

Le ricadute tecniche e la popolarità dei raggi X furono enormi: infatti, per la prima volta nella storia, l'uomo era in grado di fotografare l'interno degli oggetti e dei corpi viventi.

– **Helmotz:** avanzò l'ipotesi che i raggi X fossero onde elettromagnetiche con lunghezza d'onda molto piccola ($\lambda \rightarrow 0$).

1897 J. J. Thomson

– **Assorbimento dei raggi X:** verificò che i raggi X ionizzavano un gas attraversandolo e li pose in l'analogia ai raggi catodici.

– **Deflessione dei raggi catodici:** ipotizzò un legame fra conducibilità e pressione quindi ripeté l'esperimento di Hertz ma ad una pressione molto più bassa e rivelò l'esistenza della deflessione dei

raggi catodici indotta da campi elettrici di potenziali anche di soli 2 V.

--- . ---

Dopo gli esperimenti di Thomson, la bilancia pendeva ormai dalla parte della teoria materialistica, sebbene rimanevano ancora alcuni punti da chiarire. Ad esempio: il meccanismo per il quale i raggi catodici, pensati come ioni, fossero in grado di attraversare sottili lamine di metallo, che invece riuscivano ad imprigionare gli atomi di un gas. La teoria materialistica sarà definitivamente abbandonata alla scoperta dell'elettrone, cioè quando saranno misurate separatamente la carica e la massa di questo presunto ione.

--- . ---

1897 J. J. Thomson

– **Misura di m/q dell'elettrone:** Thomson usa un campo magnetico combinato con uno elettrico per stabilire il rapporto massa/carica (trovato intorno a 10^{-7} gr/u.e.m.)

L'esperimento fatto da Thomson si componeva di due fasi:

- 1) I campi elettrico E e magnetico B sono tali per cui i reciproci effetti si annullavano (deflessione nulla) e poiché la forza di Lorentz dipende dalla velocità, essendo E e B dati, si risaliva alla velocità media del fascio.
- 2) Si annullava il campo elettrico $E = 0$ e si misurava il raggio di curvatura del fascio: questo, insieme alla misura di velocità fatta al passo precedente, permetteva di calcolare quel rapporto.

Thomson ripeté il suo esperimento e poté notare che il rapporto m/q rimaneva costante indipendentemente dal materiale con cui era fatto il catodo e dal gas che era presente nel tubo.

Non poté non notare che quello $m/q \sim 10^{-7}$ gr/u.e.m. dello ione catodico paragonato a quello $m/q \sim 10^{-4}$ gr/u.e.m. dello ione idrogeno era molto più piccolo. Purtroppo all'epoca rimase una misura poco esplicitiva non permettendo di conoscere separatamente q e m cioè non permettendo di sapere se fosse stata piccola la massa oppure la carica, di certo comunque escludeva lo ione idrogeno come candidato ad essere la particella catodica.

--- . ---

Lenard aveva compilato una tabella su cui metteva in relazione il tipo di sostanza e il cammino medio in quella sostanza dopo cui l'assorbimento dimezzava l'intensità del fascio di raggi catodici. Questa tabella gli era servita per enunciare la legge sull'assorbimento e permise dopo gli esperimenti di Thomson di ottenere una stima sulle dimensioni dello ione componente i raggi catodici.

Nella tabella di Lenard la distanza in aria, a pressione atmosferica, dopo cui l'intensità della fosforescenza generata dai raggi catodici si dimezza era di $\frac{1}{2}$ cm. Si sapeva anche che gli atomi dell'aria hanno un libero cammino medio di 10^{-5} cm, il che fece pensare ad una dimensione assai più piccola per le particelle dei raggi catodici rispetto agli atomi dell'aria.

In questo contesto cominciò ad emergere l'ipotesi dell'esistenza di una nuova particella: l'elettrone, riciclando il termine di Stoney, una porzione dell'atomo in comune a tutti gli elementi poiché $\frac{m}{q}$ era indipendente sia dal gas, sia dal materiale con cui era fatto il catodo.

Ancora nel 1897 non vi erano ragioni specifiche per identificare il corpuscolo dei raggi catodici con l'elettrone di Stoney. Servivano altre misure, in particolare occorreva ancora misurare separatamente la massa e la carica.

La stima della carica dell'elettrone di Stoney fu fatta nel 1863 da Laschmidt e nel 1868 Stoney la confermò con una misura ottenuta mediante l'uso delle leggi di elettrolisi di Faraday e l'uso del numero di Avogadro (che però al tempo era ancora un quantità numericamente male accertata).

Intanto nel 1896–98, al Cavendish Laboratory, Thomson e Rutherford studiavano la ionizzazione nei gas da parte dei raggi X (di Roentgen) ed appurarono che gli ioni positivi si differenziano da quelli negativi anche per la diversa mobilità.

Questi studi posero le basi per la realizzazione della misura della carica del corpuscolo–elettrone.

--- . ---

1898 J. J. Thomson

– **Misura della carica dell'elettrone:** l'esperimento sfruttava la proprietà degli ioni di essere nuclei di condensazione: un gas in una camera viene ionizzato dai raggi X e la camera è sottoposta ad una differenza di potenziale V che fa circolare una corrente misurabile. Questa corrente è proporzionale al numero di cariche presenti nel volume (prodotte dai raggi X) e alla mobilità complessiva di entrambi ioni:

$$\mathbf{I} = n q(e^-) (\mu_{[+]} + \mu_{[-]}) = n q(e^-) \mu_{\text{tot}}$$

La misura di n si otteneva per condensazione del gas misurando la quantità di liquido, assumendo che la dimensione della goccia è proporzionale alla velocità di caduta di questa e alla viscosità del gas (aria + vapore H_2O).

Purtroppo questo esperimento pur producendo risultati credibili non poteva essere convincente perché alcune ipotesi, necessarie al suo corretto funzionamento, non erano affatto scontate (anzi erano in maggior parte false).

Lo stesso esperimento verrà perfezionato quando si scoprirà che l'emissione fotoelettrica è una

sorgente di elettroni: sarà sostituita la camera di ionizzazione con una cella fotoelettrica.

La scoperta dell'effetto fotoelettrico avvenne già nel 1888 e documentata come quel fenomeno per cui una lastra di alluminio, irradiata di luce ultravioletta, si carica positivamente. Saranno però gli esperimenti fatti nel 1898, cioè ben 10 anni dopo, al Cavendish Laboratory a mettere in relazione questo effetto con l'emissione di corpuscoli-elettroni.

--- . ---

Prima del 1898 si sospettava che l'accumulo di carica positiva nell'effetto fotoelettrico fosse dovuta all'emissione proprio di questi corpuscoli ma non vi erano esperienze che potessero confermarlo.

Un buon parametro per la verifica di questa ipotesi era il rapporto massa/carica dei corpuscoli da confrontare con quello delle particelle emesse dalla piastra per verificarne la compatibilità.

L'emissione di carica negativa diminuisce nel caso sia presente un campo magnetico B , perché la traiettoria tende ad incurvarsi indietro e a chiudersi nuovamente sulla lastra (cicloide) quindi in proporzione più B è intenso meno particelle cariche riusciranno a raggiungere l'anodo (le altre saranno attratte dal catodo positivo e vi ritorneranno).

Se si varia la distanza fra lastra emittente (catodo irraggiato UV) e ricevente (anodo) e per ogni distanza si misura il valore minimo del campo B necessario per estinguere la corrente di particelle si ottiene una tabella dalla quale è possibile estrarre il valore di curvatura (della ipotetica traiettoria che parte perpendicolare alla lastra per sfiorare l'anodo con velocità parallela a questo) e da questo il rapporto cercato (la velocità, non relativistica, di queste particelle è $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \pi - V \cdot q(e^-)$ dove ν è la frequenza UV irraggiata sul catodo, π è il lavoro di estrazione e V il potenziale del catodo).

--- . ---

1899 J. J. Thomson

– **Misura della carica dell'elettrone:** sostituendo la cella di ionizzazione per assorbimento di raggi X con una cella funzionante sul principio fotoelettrico Thomson riesce finalmente a produrre delle misure credibili della carica dell'elettrone.

Appurata finalmente la carica del corpuscolo, si ricaverà la massa che risulterà essere molto più piccola ($1/2000$) di quella dell'atomo di idrogeno: $3 \cdot 10^{-26}$ gr. Non solo ma a questo punto tutte le misure di unità elementari di carica, coinvolte in diversi fenomeni chimico-fisici, risultarono corrispondere alla carica del corpuscolo.

L'universale presenza di questo corpuscolo e la sua piccola massa furono due evidenze sperimentali che resero credibile la messa in dubbio dell'indistruttibilità dell'atomo ed aprirono la strada alla moderna fisica.

CRONOLOGIA del MODELLO ATOMICO di BOHR

Nel 1845 Faraday si pose una domanda: "La luce di una fiamma viene modificata da un campo elettromagnetico?".

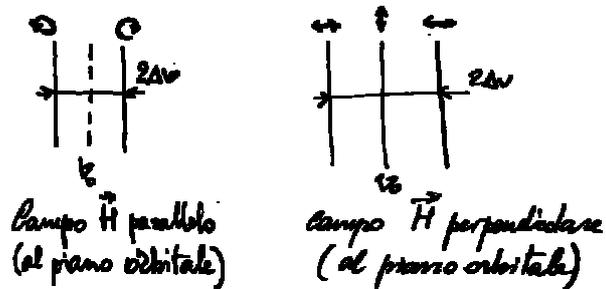
Fino ad 1896 non furono mai trovate evidenze sperimentali che facessero pensare ad una risposta affermativa ma in quell'anno Zeeman, sfruttando il reticolo di Rowland e un potente magnete, osservò lo sdoppiamento delle righe.

Per spiegare l'effetto di Zeeman si utilizzò la teoria di Lorentz (del 1892) chiamata teoria degli elettroni. Questa sosteneva che l'emissione di onde luminose fosse dovuta all'oscillazione di piccoli ioni (elettroni).

Zeeman e Lorentz fecero un conto classico per stabilire di quanto sarebbe stata la separazione delle righe in base a questo modello:

$$\Delta \nu = \frac{q_e}{m} \frac{|\vec{H}|}{4 \pi c^2}$$

$$\lambda = \lambda_0 \pm \Delta \nu \cdot c$$



I risultati trovati mediante il calcolo classico erano compatibili con le osservazioni sperimentali. Inoltre, misurando lo stato di polarizzazione delle righe separate, si poté stabilire il segno della carica e , misurandone la separazione $\Delta \nu$, risalire al rapporto q/m .

Risultò che tutte le particelle orbitanti portavano la stessa carica negativa e il rapporto q/m fu fissato in 10^{-7} u.e.s./gr.

La teoria di Lorentz sull'emissione elettromagnetica prevedeva l'esistenza di doppiette, triplette e quartetti di righe dovute alle perturbazioni esterne H sul moto orbitale di questi elettroni, anticipando di circa sei anni le osservazioni che fece Zeeman.

Presto fu scoperto e documentato anche l'effetto Zeeman anomalo che, pur non mettendo in crisi la teoria degli ioni orbitanti, non era spiegabile mediante calcoli classici perturbativi.

Dal 1897 al 1899 gli esperimenti sulla scarica nei gas permisero a J. J. Thomson di isolare l'elettrone come il primo componente atomico.

Si sapeva che l'elettrone era carico negativamente mentre l'atomo nella sua interezza era neutro, quindi una delle questioni ancora insolute riguardava la distribuzione della carica positiva e della

massa, la quasi totalità della massa, visto che quella dell'elettrone è praticamente trascurabile $m(e^-) \approx 1/2000 m(H^+)$. La massa restante venne associata per intero alla carica positiva (supposero che la distribuzione di massa coincidesse con quella di carica positiva perché al tempo si ignorava l'esistenza dei neutroni).

Dal 1897 al 1911 due scienziati inglesi posero le basi per la costruzione della fisica atomica. Due erano i filoni di ricerca che vennero sviluppati parallelamente ad opera di J. J. Thomson e di E. Rutherford.

Nel 1901 Perrin ipotizza che la struttura atomica sia un modello in scala di un sistema planetario sottoposto alle leggi di Maxwell.

Mentre nel 1902 Rutherford afferma che non vi sono dati sperimentali che facciano sorgere la necessità di stabilire quale fosse la distribuzione della carica positiva. Questa posizione mostra come fosse di frontiera la ricerca impegnata nello studio di questi fenomeni da apparire quasi ingiustificata agli occhi di altri scienziati.

Era il 1904 quando J. J. Thomson cominciò l'elaborazione di un modello atomico proponendosi l'obiettivo di spiegare la regolarità della tavola periodica in base alle configurazioni elettroniche degli atomi.

Prioritariamente pretendeva che il suo modello fosse stabile compatibilmente con le equazioni di Maxwell. La fiducia nell'elettromagnetismo classico anche alle scale atomiche fece scartare a Thomson i modelli di tipo planetario: li riteneva improponibili perché analogamente a quanto accade per i pianeti che ruotano intorno al sole gli elettroni sarebbero stati costantemente accelerate (di accelerazione centripeta) e secondo le equazioni di Maxwell avrebbero dovuto emettere radiazione elettromagnetica. Questa emissione avrebbe sottratto progressivamente energia al loro moto portando la struttura atomica al collasso quasi immediatamente.

Giunse quindi alla conclusione che l'unica distribuzione di carica positiva sensata doveva essere quella uniforme all'interno del volume atomico. Sebbene questa gli apparisse una condizione necessaria con cui iniziare ad elaborare il suo modello nel farlo si rese conto che non era una condizione sufficiente a garantire la stabilità. Occorreva ipotizzare l'esistenza di elettroni centrali che rendessero stabili le orbite di quelli più esterni.

Non escludeva che gli elettroni fossero disposti in shell concentriche, ma per difficoltà analitiche si impegnò solo nel calcolo del modello ad orbite piane.

Thomson non trascurò di evidenziare che rispetto alla tavola periodica questo modello mostrava buone proprietà:

1. gli atomi raggruppati secondo la loro struttura elettronica presentano comportamento chimico simile (valenza);
2. il numero interno degli elettroni (da cui sarebbe dipesa la stabilità) era correlato al comportamento elettropositivo o elettronegativo degli elementi: tanto più un atomo ha struttura stabile tanto più difficile sarebbe risultarlo ionizzarlo.

E nemmeno dimenticò la radioattività che egli spiegò come la perdita di stabilità dell'atomo: nel suo modello erano previste delle frequenze orbitali critiche sotto le quali la struttura atomica diventava instabile.

— — — . — — —

Il programma di lavoro di Rutherford era incentrato sullo studio della natura delle radiazioni emesse da corpi radioattivi e dalla correlazione che queste avevano con la struttura atomica.

Nel 1899 Becquerel–Rutherford individuano una nuova componente emissiva.

Rutherford studiò l'assorbimento delle emissioni radioattive dell'uranio rispetto a sottili fogli di alluminio: infatti per piccoli spessori la radiazione mostrava di essere omogenea seguendo la normale legge di assorbimento ma se si continuava ad aumentare lo spessore rimaneva una radiazione di fondo, più penetrante, che non veniva attenuata: fu chiamata radiazione α .

Inizialmente supposero che la radiazione α fosse una radiazione secondaria dei β (analogamente ai raggi X che erano la radiazione secondaria generata dalla collisione di un fascio di elettroni con una lastra di metallo).

L'analogia era corroborata dal fatto che non si riusciva a misurare alcuna deflessione in campo magnetico e/o elettrico (per via della grande massa: $m_\alpha \sim 8000 \mu_e$). Ma di fronte all'evidenza, che nonostante la rimozione della radiazione β quella α persisteva, Rutherford si convinse ad abbandonare questa ipotesi di lavoro.

Nel 1903 mediante speciali accorgimenti (lastre parallele con fenditure di uscita parzialmente chiuse) Rutherford riuscì a dimostrare che la radiazione α era interamente costituita da particelle di carica positiva (da questo esperimento già si poteva notare un fondo di raggi γ che però venne trascurato).

Dopo questo esperimento si resero conto del primato della radiazione $\alpha \equiv \text{He}^{++}$ sia per il suo interesse teorico e sia per il fatto che rappresentava la radiazione a maggiore contenuto energetico allora disponibile: un'ottima sonda per scandagliare la struttura atomica ! Quindi si posero questa particella al centro di intensi studi ipotizzando inoltre che potesse essere quel mattone primitivo del quale tutti gli elementi sembravano essere fatti.

Nel 1906 cominciarono i primi esperimenti di scattering delle α : inizialmente lo scattering fu studiato in aria ma subito l'interesse si spostò verso lo scattering nei materiali nella speranza di chiarire il mistero della struttura atomica.

Gli angoli di scattering misurati, ad esempio in sottilissimi strati di mica ($3 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \rightarrow \vartheta = 2^\circ$), pur essendo piccoli, non escludevano l'esistenza di grandi angoli di scattering.

Già queste misure di angoli piccoli in spessori così sottili per particelle di cui erano note la velocità v e il rapporto q/m , permetteranno di capire che le forze in gioco erano molto grandi (dell'ordine di 10^{+10} V/m) e non facilmente spiegabili con un modello di atomo a panettone come quello proposto da Thomson.

Nello stesso anno, 1906, Rutherford mette a punto il metodo della scintillazione su schermi di solfuro di zinco e poté individuare l'esistenza di angoli di scattering più ampi, aprendo la strada all'esperimento di Geiger–Marsden del 1909, che si occupò di misurare la probabilità di scattering ad angoli superiori a 90° .

L'esperimento di Geiger–Marsden fu rifatto nel 1910 da Rutherford ed entrambe le esperienze appurarono che una lamina di platino di spessore equivalente a 5 mm di aria forniva una probabilità di scattering ad angoli $\geq 90^\circ$ di $1/8000$, ma cosa assai più interessante, verificarono che lo scattering a grandi angoli era una proprietà di volume e non di superficie (in effetti l'assorbimento del materiale impedisce di vedere lo scattering profondo ma questo fenomeno deve essere considerato come una perturbazione a quello di volume).

Alla luce di queste misure non vi fu più ombra di dubbio che le forze che generavano simili scattering non erano compatibili, nell'ipotesi di scattering singolo, con il modello atomico di Thomson.

Thomson, allora, propose e calcolò lo scattering multiplo per spiegare l'alta probabilità di trovare delle particelle α a grandi angoli. Però gli esperimenti di scattering all'indietro produssero misure che non concordavano per ordini di grandezza con questi calcoli.

Rutherford invece propose un modello atomico a nucleo senza interessarsi al problema della stabilità, confidando che si sarebbe potuto risolvere la questione in un secondo tempo, e comunque preferendo un modello che permetteva previsioni concordi con le sue esperienze di laboratorio.

Nel 1912 C. T. R. Wilson mise a punto la camera a nebbia che rese possibile visualizzare le traiettorie delle particelle cariche. Mediante l'uso di questo strumento si confermò lo scattering singolo per le particelle α , mentre si osservarono traiettorie morbide per le deviazioni degli elettroni (questo secondo fenomeno è dovuto alla ionizzazione del mezzo e alla perdita di energia per irraggiamento, fenomeni invece trascurabili nel caso di particelle α assai più massive).

Nel 1913 al congresso di Solvay, Thomson propose l'ipotesi dell'esistenza di forze particolari che intervengano quando le α penetrano l'atomo.

Ancora non si poteva considerare il problema della struttura atomica una questione risolta.

Prima del 1900 si conoscevano alcuni fatti:

- a) un corpo riscaldato emetteva energia in quantità proporzionale soltanto alla temperatura T (espressa in gradi Kelvin);
- b) i solidi e i liquidi producevano un'emissione con spettro continuo, invece un gas (e la fiamma di un gas) avevano lo spettro discreto.

Nel 1860 G. R. Kirchoff cominciò lo studio dell'assorbimento e dell'emissione termica da parte di corpi solidi e trovò tre leggi:

- 1) i corpi che emettono una certa lunghezza d'onda λ sono in grado anche di assorbire quella λ .
- 2) Esiste una funzione universale:

$$\varepsilon_{\lambda}(T) = \frac{e_{\lambda}(T)}{a_{\lambda}(T)}$$

che è il rapporto fra la capacità di emettere una data lunghezza d'onda λ e di assorbire quella stessa frequenza, indipendente dalla natura e dalla forma del corpo.

- 3) Un corpo perfettamente nero, cioè in grado di assorbire completamente qualsiasi lunghezza d'onda λ a qualsiasi temperatura T , avendo $a_{\lambda}(T) = 1 \Rightarrow \varepsilon_{\lambda}(T) = e_{\lambda}(T)$ è un caso speciale meritevole di studio.

Kirchoff insisté sul fatto che $\epsilon_\lambda(T)$ la capacità emissiva di un corpo nero, data la sua universalità, non poteva avere forma complicata, ed era una sensazione diffusa fra i fisici dell'epoca quella di pensare che le leggi fondali della natura non potevano avere espressione matematica complesse.

NOTA: la 1) è un principio sperimentale, 2) è una deduzione teorica dovuta alla termodinamica mentre la 3) è la definizione di corpo nero.

Inoltre Kirchoff, mediante semplici considerazioni termodinamiche, dimostra il teorema della cavità per il quale la radiazione, in equilibrio termico all'interno di una cavità, è indistinguibile da quella di un corpo nero tenuto alla stessa temperatura dei bordi della cavità.

Questo teorema avrebbe potuto aprire la strada a misure sperimentali dirette ma che non seguirono per insufficienza tecnologica.

Nota personale: spiegazione euristica del teorema della cavità di Kirchoff

Si immagini di avere un corpo nero a temperatura rigorosamente uguale a quella dei bordi della cavità. Il corpo nero si trova immerso nella radiazione di questa cavità che esso assorbe completamente.

Se la radiazione che emettesse non fosse in tutto e per tutto identica alla radiazione della cavità comincerebbe a scaldarsi oppure a raffreddarsi rispetto alle pareti con cui inizialmente era in equilibrio termodinamico e questo violerebbe il secondo principio della termodinamica.

Poiché non è necessario ipotizzare che le pareti della cavità abbiano lo stesso potere assorbente di un corpo nero allora lo spettro di emissione del corpo nero deve essere ad ogni λ identico a quello della radiazione della cavità affinché possa essere completamente assorbito dalle pareti.

Quindi la radiazione termica di una cavità è necessariamente uguale a quella di un corpo nero.

Nel 1865 Y. Tyndal fece una misura di potere emissivo totale per unità di tempo e di superficie utilizzando un filo di platino annerito di nerofumo, trovando il rapporto $E_{1200^\circ\text{C}} / E_{525^\circ\text{C}} = 11.7$.

Da questa unica misura, nel 1879, Stefan Boltzmann trasse, anch'egli convinto che una simile funzione non potesse avere espressione complessa, la legge empirica di Boltzmann $E = \sigma T^4$ che soddisfaceva al rapporto trovato $(1200+273)^4 / (525+273)^4 = 11.6$

Nel 1884 Boltzmann la riprese e ne diede una deduzione teorica e nel 1897 Lumner–Pringshein la verificarono sperimentalmente.

Questa legge aveva però carattere integrale, cioè metteva in relazione la potenza totale di emissione con la temperatura, ma non chiariva come questa potenza si distribuisca nello spettro che quindi rimaneva una questione da sistemare.

Dello spettro del corpo nero si sapeva che la lunghezza d'onda a cui l'emissione era massima, si spostava verso gli ultravioletti per temperature crescenti, mentre l'intensità del massimo cresceva alla quarta potenza di T secondo la legge di Boltzmann. Nel 1893 Wien diede una spiegazione teorica partendo dalla contrazione adiabatica di una sfera perfettamente riflettente.

Leggi dello spostamento di Wien: $\lambda = \frac{C_\lambda}{T}$, $e_\lambda = B_\lambda T^5$ dove C_λ e B_λ sono costanti in T

Con queste leggi, data una distribuzione spettrale sperimentale, si poteva ricavare la distribuzione per qualsiasi altra temperatura.

Queste leggi dello spostamento, a detta dello stesso Wien, erano l'ultimo passo in avanti che si sarebbe potuto fare senza aggiungere delle ipotesi sul funzionamento dei processi di emissione ed assorbimento della radiazione elettromagnetica.

Nel 1896 Wien introdusse l'ipotesi che la radiazione del corpo nero fosse prodotta da oscillatori atomici, per i quali le frequenze delle onde ammesse sono proporzionali alle loro energie cinetiche $E \propto \nu$, mentre l'intensità era proporzionale al numero di oscillatori a quella data frequenza $A(\lambda) = \frac{dN}{d\lambda}$.

L'intenzione era quella di applicare la statistica di Maxwell-Boltzmann formulata per i gas, per determinare la distribuzione delle velocità. Così ottenne la legge di distribuzione del corpo nero formula che conteneva due costanti non specificate:

$$e_\lambda d\lambda = \frac{C \lambda^{-5}}{e^{\tau/\lambda T}} d\lambda$$

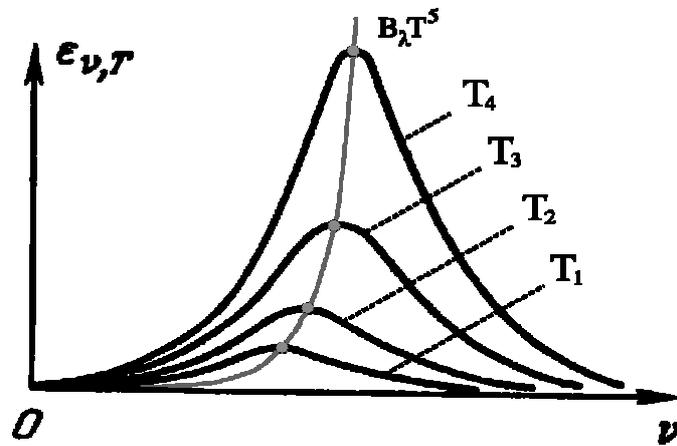
Nota personale: spiegazione euristica dei processi fisici che intervengono nelle leggi di spostamento di Wien

Le pareti interne della sfera sono perfettamente riflettenti per non introdurre dissipazione di energia ma questo non significa necessariamente che ogni fotone incidente viene riflesso, e se riflesso rimanga invariato, ma solo che l'energia incidente e quella riflessa sono uguali in media su un tempo lungo rispetto al processo di assorbimento e riemissione di un fotone ed eventualmente infinitesimo rispetto al processo di contrazione.

Si dice che una trasformazione è adiabatica quando avviene senza alcun scambio di calore; il calore, fissata la capacità termica, è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura. Ma durante la contrazione la temperatura media del corpo nero aumenta a spese del lavoro fatto contro la pressione di radiazione.

La contrazione delle pareti sposta, per effetto doppler, a lunghezze d'onda minori alcuni fotoni: la parete che avanza verso il centro della cavità vede il fotone incidente di λ minore rispetto ad un osservatore solidale al centro della sfera; inoltre essendo riemesso nella stessa direzione di avanzamento della superficie subisce un'ulteriore diminuzione della λ .

La densità di popolazione, dei fotoni, a piccole λ aumenta a scapito di quella a grandi e questo effetto si presenta complessivamente come uno spostamento dello spettro.



Lo spettro del corpo nero a diverse temperature

L'area sottesa alle due curve è proporzionale all'energia totale $E_{tot} = \int \epsilon_T(\lambda) d\lambda$ del sistema ed aumenta di una quantità $\Delta E_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ al contrarsi della sfera dal volume V_1 al volume V_2 dove P è la pressione di radiazione all'interno della cavità.

Nulla ci assicura che il numero di fotoni all'interno della cavità resti costante una volta che opera una contrazione della sfera. Se faccio il calcolo di questo numero e considero dn_λ la densità di fotoni di lunghezza d'onda λ (di energia h^c/λ) mentre $\epsilon_\lambda(T) = dE/d\lambda$ sia la densità di energia allora

scrivo $dn_\lambda = \frac{dE}{h\nu} = \frac{\lambda}{hc} \frac{dE}{d\lambda} d\lambda = \frac{\lambda}{hc} \epsilon_\lambda d\lambda$ da cui integrando su tutto lo spettro in λ si ottiene

$n = \frac{1}{hc} \int_0^\infty \lambda \epsilon_\lambda d\lambda$ a cui infine applico le leggi dello spostamento di Wien per λ e $\epsilon_\lambda(T)$ per

ottenere, non proprio il risultato cercato, ma la legge di spostamento:

$$n(T) = \frac{1}{hc} \int_0^{\infty} \frac{C_{\lambda}}{T} B_{\lambda} T^5 d\lambda = \frac{T^4}{hc} \int_0^{\infty} C_{\lambda} B_{\lambda} d\lambda = \gamma T^4 = \frac{\gamma}{\sigma} E$$

Significa che il rapporto n/E del numero complessivo di fotoni rispetto all'energia totale è costante ma se considero che $E = n h \langle \nu \rangle$ questo significa che esiste una quantità delle dimensioni di $\langle \nu \rangle$ oppure di $\langle \lambda \rangle$ che non subisce spostamento.

Se esprimo $E = \int_0^{\infty} \frac{dE}{d\lambda} d\lambda$ allora $\langle \lambda \rangle = \frac{\frac{1}{hc} \int_0^{\infty} \lambda \frac{dE}{d\lambda} d\lambda}{\frac{E}{hc}}$ è la λ media pesata sulla densità di

energia ma per come si calcola $n = \frac{E}{hc} \langle \lambda \rangle$ che riscritta in funzione della frequenza appare come è

naturale aspettarsela $n = \frac{E}{h \langle \nu \rangle}$.

Si faccia però attenzione a non confondere i valori medi con quelli massimi, perché i valori λ_{\max} e ν_{\max} che sono i massimi di $\mathcal{E}_{\lambda}(T)$ e di $\mathcal{E}_{\nu}(T)$ non sono legati dalla relazione $\lambda = c/\nu$ poiché sono

situati in punti diversi dello spettro: $\mathcal{E}_{\lambda}(T) = \frac{c}{\lambda^2} \mathcal{E}_{\nu}(T)$ in quanto $d\nu = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$

Per il corpo nero utilizzo la distribuzione di Wien (vedere pagg. successive) per calcolare:

$$\langle \lambda \rangle = \int_0^{\infty} \lambda \frac{C \lambda^{-5}}{e^{\tau/\lambda T}} d\lambda = \int_0^{\infty} C \lambda^{-4} e^{-\lambda \frac{\tau}{T}} d\lambda$$

da cui si ricava che il numero dei fotoni in funzione della temperatura ottengo:

$$n(T) = \frac{E}{hc} \langle \lambda \rangle = \frac{\sigma T^4}{hc} \int_0^{\infty} C \lambda^{-4} e^{-\lambda \frac{\tau}{T}} d\lambda$$

dove infatti compare il fattore di crescita T^4 previsto sopra.

L'ultima considerazione da fare è che per ottenere un esatto conteggio di $n(T)$ occorre usare la distribuzione di Plank invece di quella di Wien.

Nel 1899 M. Plank cercava di trovare una spiegazione teorica alla legge di Wien. Pensava che una buona strada fosse quella di legare l'energia all'entropia del risonatore e, per quanto riguarda l'energia, voleva che la radiazione fosse in equilibrio con gli oscillatori della cavità.

Scrisse un'espressione dell'entropia opportuna per ottenere la legge di Wien, tenendo però conto che in essa avrebbero dovuto comparire due costanti universali come fu suggerito da Kirchoff e come accadeva nella legge di Wien:

$$S = -\frac{U}{av} \log\left(\frac{U}{ebv}\right) \quad \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

All'epoca c'era molto fermento soprattutto nel cercare di individuare e dare un senso fisico alle costanti universali, che sempre in più ambiti e fonemi fisici cominciavano a comparire, per costruire un nuovo sistema di misura naturale.

Nel 1900 grazie alle misure di Kurlbaum (1898) e di Pashen si identificò b come la costante h di Plank.

Nel 1900 Rayleigh tenta un'altra strada per dare un fondamento teorico alla legge di Wien: calcola il numero di onde stazionarie in una data cavità di frequenza compresa fra ν e $\nu+d\nu$ ed a ciascun modo di vibrazione, usando il teorema di equipartizione dell'energia, associa un'energia media proporzionale a T ottenendo il seguente risultato: $\mu_\nu d\nu \propto T \nu^2 d\nu$.

La legge di Rayleigh viene confermata per grandi lunghezze d'onda, proprio dove la legge di Wien cadeva in difetto.

Plank tiene conto dei risultati ottenuti da Rayleigh e si occupa di trovare una definizione di entropia che rispetti entrambi i limiti

$$\text{l'entropia } \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\alpha}{U(\beta+U)} \quad \text{soddisfa ad entrambi i limiti} \quad \begin{array}{l} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \propto U^2 \quad \text{per } \lambda \text{ grandi} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \propto U \quad \text{per } \lambda \text{ piccole} \end{array}$$

La nuova formula proposta da Plank come un miglioramento empirico della legge di Wien

$$e_\lambda d\lambda = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{C_2/\lambda T}} d\lambda$$

venne sottoposta a verifica sperimentale e risultò essere in perfetto accordo con le misure.

Da questo momento in poi Plank si organizzerà per dare a questa formula empirica una giustificazione teorica.

La spiegazione venne data nel 1905 da Einstein, sebbene egli nel suo articolo trascurò completamente Plank e la costante universale h , preferendo la più nota (e semplice) legge di Wien accettandone i limiti.

Nel suo articolo "Un punto di vista euristico relativo alla generazione e alla trasformazione della luce", Einstein citò gli esperimenti di Lenard e fece notare al lettore come queste misure sperimentali non contraddicessero i risultati dell'ipotesi da lui proposta.

Lenard in un suo esperimento misurò la massima energia cinetica degli elettroni strappati dal metallo per effetto fotoelettrico: polarizzava abbastanza positivamente il catodo in modo da rendere la corrente fra l'anodo e questo non percettibile e poi diminuiva lentamente il potenziale fintanto che non raggiungeva V_v positivo per il quale cominciava la conduzione.

Il potenziale ovviamente dipendeva dalla frequenza degli ultravioletti con cui si illuminava il catodo ma Lenard non fece alcun riferimento a questo parametro.

Proprio questo potenziale è la misura della massima energia cinetica: $V_v = h\nu - \Pi$ dove Π è l'energia di ionizzazione (che tiene conto del potenziale positivo della lastra).

Il fatto che questo fenomeno non dipenda dall'intensità della luce ma dalla frequenza ν , (al limite se si aumenta molto l'intensità la probabilità di avere fotoni con energia $h(\nu+d\nu)$ sufficiente aumenta fino a diventare visibile anche una dipendenza dall'intensità) verrà riconosciuto come prova inconfutabile dell'esistenza dei fotoni e l'articolo scritto da Einstein gli varrà il primo premio Nobel.

La NASCITA della MECCANICA QUANTISTICA

Nel 1905 durante la stesura del suo articolo sull'effetto fotoelettrico Einstein trascura i lavori di Plank perché li percepiva in contraddizione con la sua teoria dei fotoni ma nel 1906 riconobbe a Plank di aver introdotto a livello intrinseco la discretizzazione dell'energia al fine di ottenere la formula della distribuzione di Plank dello spettro di corpo nero.

Einstein ricalcola la formula di Plank, attraverso una nuova strada, dimostrando che essa è compatibile solo con il modello dell'oscillatore ad energia $U = n h\nu$ discreta.

Plank e gli altri fisici erano assai restii ad accettare l'esistenza dei quanti di luce come reale entità fisica mentre invece erano propensi a pensarli come un artificio per spiegare le misure sperimentali ottenute da esperimenti simili a quelli di Lenard.

Per confermare le previsioni di Einstein occorsero 10 anni di sperimentazione, finché i risultati non furono ufficialmente accettati nel 1916, ma tentativi di costruire teorie senza fotoni perdurarono per quasi altri 10 anni.

Nel 1921 fu dato il premio Nobel ad Einstein per la spiegazione dell'effetto fotoelettrico.

Al consolidamento della teoria dei fotoni e quindi alla nascita della meccanica quantistica contribuirono molti altri filoni di ricerca oltre a quello incentrato sull'effetto fotoelettrico: alcuni di questi era stati aperti molto tempo prima, persino all'inizio del secolo precedente, ma dopo il terzo congresso di Solvay furono rivisitati in chiave quantistica.

La meccanica che si sviluppò fu chiamata quantistica ed era così controversa che sebbene Einstein fosse stato il primo ad abbracciarla fu anche il primo a rinnegarla (almeno nelle sue più profonde implicazioni filosofiche) con la celebre frase: "Dio non gioca a dadi".

I calori atomici

Già nel lontano 1819 Dulong e Petit enunciarono la loro legge sui calori atomici: "il prodotto del peso atomico e del calore specifico è lo stesso per tutte le sostanze solide elementari".

Questa legge fu globalmente confermata, ma si trovarono anche delle eccezioni in particolare per gli elementi di basso peso atomico e per il diamante.

Alla fine dell'ottocento si misero a punto le tecnologie per misure di calore specifico anche a basse temperature. Così agli inizi del 900 era chiaro che la legge di Dulong–Petit non era generalmente valida, ma solo al limite per le alte temperature.

Il calore specifico a volume costante tendeva a zero con l'abbassarsi della temperatura.

Questa dipendenza del calore specifico dalla temperatura, rappresentava un problema teorico, in

quanto appariva non esservi alcuna spiegazione sebbene la scoperta dello zero assoluto auspicasse un simile risultato: se a $T = 0 \text{ }^\circ\text{K}$ vi fosse una sostanza con $C_V \neq 0$ allora sarebbe sufficiente sottrargli un piccolissima quantità di calore per indurla a superare il limite della scala Kelvin.

Nel 1912 Albert Einstein affrontò il problema mettendo in discussione il principio di equipartizione dell'energia: asserì che non tutte le aree uguali dello spazio delle fasi, portassero uguale contributo alla formazione dei valori medi del sistema, ma i contributi non nulli erano dovuti solo a quelle aree che contenevano punti in cui l'energia del sistema era un multiplo intero di quantità discreta fissata ϵ .

Einstein adoperò nella sua trattazione un modello di oscillatore a stati energetici discreti e stabilì la distribuzione dell'energia utilizzando la formula di Plank.

In realtà Einstein non usò mai in questi scritti la costante h ma utilizzò una composizione equivalente di altre costanti.

$$U = \frac{h\nu}{e^{h\nu/KT} - 1}$$

La scelta di Einstein, di utilizzare questo modello di oscillatore, era dettata dalla fiducia nella natura quantistica dei fenomeni elementari: se la quantizzazione dell'energia, che permetteva di spiegare la radiazione termica di corpo nero, non fosse soltanto un artificio calcolistico ma qualcosa di più profondo allora questo qualcosa avrebbe dovuto manifestarsi anche in altri fenomeni apparentemente molto diversi.

Il terzo congresso di Solvay

Nel 1911 si svolge il congresso di Solvay. L'apertura del dibattito la presenta Lorentz che sottolinea la necessità di prendere in considerazione i fenomeni quantistici e cercare di sviluppare una teoria per questi fenomeni.

All'epoca non era ancora chiaro se la meccanica quantistica fosse inquadrabile all'interno delle teorie classiche, o se si trattava di una meccanica ancora più generale oppure semplicemente diversa e disgiunta.

Il terzo congresso di Solvay fu un ritrovo di scienziati e una buona occasione per aprire nuovi filoni di ricerca nell'ambito della teoria quantistica.

Lo spettro discreto dei gas

Nel 1850 circa era già noto agli scienziati che un gas opportunamente eccitato emetteva

determinate frequenze, cioè che il suo spettro si presentava a righe separate per un gas atomico, oppure a bande discrete nel caso di un gas molecolare.

La legge di Kirchoff stabiliva che se un gas era in grado di emettere alcune frequenze allora era in grado anche di assorbirle.

Si cercò di rintracciare, per un dato elemento, se vi fosse una regolarità nella struttura delle righe.

Nel 1885 Balmer scrisse una serie che dava una struttura alle prime 9 righe dello spettro dell'idrogeno:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad \text{con } m = 1, 2, 3, \dots$$

Nel 1890 Rydberg scrisse una serie più generale che conteneva anche la serie di Balmer:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(m' + k)^2} - \frac{R}{(m + \mu)^2} \quad \text{dove } \begin{array}{l} k = \text{cost}_{\text{elemento}} \\ \mu = \text{cost}_{\text{serie}} \end{array}$$

Naturalmente dare una spiegazione teorica a questo fenomeno appariva un'impresa ardua nell'ipotesi di adottare il modello atomico di J. J. Thomson.

Rayleigh nel 1906 fece un tentativo di dare una spiegazione teorica ma l'unica considerazione che trasse era che le righe piuttosto di essere generate da oscillazioni degli elettroni sembravano rappresentare una mappa delle orbite elettroniche.

Nel 1912, dopo il congresso di Solvay, Rutherford fece un tentativo di spiegare la trasformazione dei β in γ e viceversa in termini di quanti di energia. A differenza dell'emissione α per cui ogni elemento chimico emetteva α ad un'energia ben precisa, l'emissione dei β appariva un fenomeno complesso in cui si notavano varie bande energetiche di emissione.

Si ipotizzò che diversi β erano generati da diversi tipi di disintegrazione ma questa dovette essere scartata, perché il prodotto della disintegrazione era unico. Si lavorò quindi sull'ipotesi che il β si trasformi nel passaggio all'interno dell'atomo e quindi generi l'emissione γ in maniera differente a seconda della zona atomica con cui aveva interagito.

Widdington aveva stabilito che i raggi catodici incidenti sulla materia dovevano avere un'energia minima $v_{\min} = A \cdot 10^8 \text{ cm/sec}$ dove A è il peso atomico della sostanza per dare inizio alla produzione di raggi γ .

Rutherford, considerato il lavoro di Widdington, calcolò in $1,5 \cdot 10^{13} \text{ e-erg}\cdot\text{s}$ l'energia necessaria per la produzione di γ .

Mentre Danysz–Hahn, studiando le emissioni del RaC (radio carbonio), osservarono 21 gruppi di

β e ne calcolarono l'energia con la teoria della relatività di Einstein trovando 21 bande di energia.

Prese le osservazioni di Danysz–Hahn e considerando, invece delle bande energetiche in valore assoluto, le differenze fra queste si scoprì che tali differenze erano esprimibili in funzioni di due energie:

E_1 = la differenza più piccola fra due bande (individuata in $0,456 \cdot 10^{13}$ e-erg·s)

$E_2 \cong$ energia minima calcolata da Rutherford per la produzione di γ (individuata fra le differenze compatibili in $1,56 \cdot 10^{13}$ e-erg·s)

$$E_\beta = E_0 + p \cdot E_1 + q \cdot E_2 \quad \text{dove } p, q \text{ sono i numeri dei } \gamma \text{ generati}$$

Barkla individua in E_1 un nuovo tipo di emissione γ caratteristica del RaC di cui fino ad allora se ne ignorava l'esistenza.

La ricerca degli "atomi primordiali"

Negli anni 1911–1913 Nicholson cercava di spiegare l'esistenza di righe spettrali sconosciute presenti nelle emissioni della corona solare e delle nebulose. L'ipotesi era quella di trovarsi di fronte a due elementi chimici non presenti sulla terra e vi era speranza che fossero proprio i mattoni atomici che si stavano cercando (con i quali costruire tutti gli altri elementi). Questi due "atomi primordiali" furono chiamati Nebulium e Protofluorine.

Nicholson fece dei calcoli sul modello atomico di Rutherford e identificò 10 righe spettrali appartenenti al Nebulium e ne predisse una che fu trovata l'anno successivo 1912. Inoltre risolse il problema della stabilità dimostrando, mediante l'uso del teorema di Larmor, che se la somma sugli elettroni delle loro accelerazioni fosse risultata nulla, allora sarebbe stata nulla anche la loro emissione elettromagnetica (ad es.: tutti i vettori accelerazione rivolti verso il centro). Questa spiegazione implicava, necessariamente, un minimo di 2 elettroni per atomo.

Dopo il congresso di Solvay, Nicholson rifletté sull'analogia fra il modello atomico e l'oscillatore di Plank: se si fosse trovato che anche l'energia dei livelli atomici era linearmente proporzionale alla frequenza associata, l'analogia sarebbe stata completa.

Nicholson calcolò per l'atomo di Protofluorine il rapporto fra l'energia e frequenza: $E = m n a^2 \omega^2$ dove $\omega = 2\pi\nu$ trovando che E/ν era sempre un multiplo intero della costante di Planck h .

Inoltre stabilì che anche il momento angolare totale, essendo $M = m n a^2 \omega = E/2\pi\nu$, era multiplo intero di h , a meno di un fattore 2π .

In questo schema la frequenza $\nu = f(E)$ era una funzione dell'energia e questo creava un problema: era difficile capire l'omogeneità della radiazione $\nu = \text{cost}$ (riga stretta) con il fatto che l'inizio

dell'emissione coincideva proprio con l'inizio della variazione di energia.

Di questo problema se ne rende perfettamente conto Bohr che nel 1913 ripete i calcoli di Nicholson partendo non dall'analogia fra atomo ed oscillatore di Plank, ma usando la legge di Plank come postulato e applicandolo all'atomo (modello atomico di Bohr).

Dai i suoi scritti si evince che Bohr non credeva nell'applicabilità delle teorie dell'elettromagnetismo e della meccanica classiche alla struttura dell'atomo e in generale al singolo elettrone. Alla luce di queste considerazioni, convinto dell'esistenza di stati stazionari dell'atomo, riteneva plausibile il modello di Rutherford.

Il modello atomico di Bohr è fondato su 3 postulati:

- 1) all'interno dell'atomo l'elettrone ha a disposizione un certo numero di stati stazionari in cui non irraggia (stati ad energia ω_τ);
- 2) la meccanica classica è valida solo per determinare l'equilibrio dinamico di sistemi negli stati stazionari;
- 3) la radiazione viene emessa soltanto nelle transizioni fra stati stazionari e la frequenza di radiazione è proporzionale alla differenza di energia fra i due stati $h\nu = \omega_2 - \omega_1$.

Il calcolo della condizione di equilibrio, dinamica degli stati stazionari, lo fece (per una generica orbita elettronica di raggio a) imponendo l'annullamento della forza di attrazione fra elettrone/nucleo e quella centrifuga del moto.

$$F_{\text{elettrica}} = F_{\text{centrale}} \quad \frac{Ee}{a^2} = \frac{mv^2}{a} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{Ee}{am}} \Rightarrow T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ee}{2a}$$

L'energia potenziale del campo elettrico nello stato stazionario era $U = -Ee/a$, considerandola nulla all'infinito (poiché è definita a meno di una costante).

La somma delle energie $W_\tau = Ee/2a - Ee/a = -Ee/2a$ era negativa perché il sistema era evidentemente legato (nell'idrogeno corrisponde all'energia di ionizzazione).

Naturalmente non esistono valori di a che possano essere presi in considerazione piuttosto che altri. Per individuare i raggi a_n delle orbite elettroniche Bohr utilizzò il postulato di Plank sulla radiazione: $W = n \cdot h\nu$ energia emessa come numero intero di quanti di energia $h\nu$.

Da una generica orbita stazionaria di raggio a all'infinito l'elettrone nella transizione emetteva

radiazione di frequenza $\nu = \frac{1}{2}\omega$ dove $\omega = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \frac{W^{3/2}}{eE\sqrt{m}}$ è la frequenza sull'orbita di raggio a .

Inserendo in questa formula il fatto che l'energia $W = \frac{1}{2} n h\omega$ era quantizzata si ricava una serie

di pulsazioni ω_n :

$$\omega^2 = \frac{2}{\pi^2} \frac{W^3}{e^2 E^2 m} \Rightarrow 1 = \frac{2}{\pi^2} \frac{(nh)^3 \omega / 8}{e^2 E^2 m} \Rightarrow \omega_n = \frac{(2\pi e E)^2 m}{(nh)^3}$$

Oppure nella forma $\omega = 2W/nh$ si ottiene la serie delle energie W_n :

$$\left(\frac{2W}{nh}\right)^2 = \frac{2}{\pi^2} \frac{W^3}{e^2 E^2 m} \Rightarrow \left(\frac{2}{nh}\right)^2 = \frac{2}{\pi^2} \frac{W}{e^2 E^2 m} \Rightarrow W_n = 2m \left(\frac{\pi e E}{nh}\right)^2$$

Infine si può trovare anche la serie dei raggi a_n :

$$W = -\frac{Ee}{2a} \Rightarrow 2a = \frac{Ee}{2m \left(\frac{\pi e E}{nh}\right)^2} \Rightarrow a_n = \frac{1}{m e E} \left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2$$

L'energia massima corrisponde ad $n = 1$ e la si equipara all'energia di ionizzazione.

Il postulato che l'energia emessa sia la differenza fra i due livelli di transizione, senza alcuna altra ipotesi se non quella della conservazione dell'energia, aveva come immediata ricaduta nella spettroscopia quella di presentare la formula generalizzata di Balmer come differenza fra due termini. Bohr fece il calcolo per dare un fondamento teorico a queste formule empiriche:

$$\nu^2 = \frac{W_n}{nh} - \frac{W_{n'}}{n'h} \Rightarrow \nu^2 = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \left(\frac{1}{\tau'^2} - \frac{1}{\tau^2}\right)$$

La seconda, per confronto diretto con la formula di Balmer, mostrava che $R \simeq \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3}$ con buona concordanza numerica entro gli errori sperimentali. Era evidente che la comparsa di una costante fondamentale come R non poteva essere casuale.

Bohr dovette confrontarsi con l'obiezione che la relazione $\nu = f(E)$ conduceva ad un'emissione non omogenea in frequenza durante la transizione fra due stati stazionari: sostituì il postulato di Plank con il seguente $W = f(n) \cdot h\nu$ e quindi ripeté i calcoli trovare la formula di Balmer.

Ebbene dimostrò che solo $f(n) = \text{cost}$ poteva condurre ad una formula degli spettri sostanzialmente concorde a quella di Balmer ed inoltre trovò che numericamente la $\text{cost} = \frac{1}{2}$ e perciò ritrovando proprio il postulato utilizzato nella sua teoria $W = \frac{1}{2} n h\nu$.