

GENNARO MARINO (\*)

## J.J. Thomson: I raggi di «elettricità positiva» e la spettrometria di massa (\*\*)

**Summary** — On the occasion of the «Accademia dei XL» celebration of J.J. Thomson discovery of the electron, it is not out of place to remind the role played by this great Scientist in the birth of mass spectrometry. J.J. Thomson is actually considered to be the Father of mass spectrometry since the «cathode-ray tube», that he used to measure the deflection of the electron beams in a magnetic field, is indeed a mass spectrograph prototype.

Furthermore by investigating on the nature of «rays of positive electricity» (the so called «canal rays», discovered by Goldstein at the same time of the electron discovery) J.J. Thomson set up the foundations of ion optics. This led him to discover the Neon isotopes and built up the first mass spectrograph, that some years later F.W. Aston greatly improved to make his fundamental discoveries.

In 1913 J.J. Thomson collected his papers published on the «positive rays» in a book having particularly in mind their exploitation in chemical analysis to solve many problems in Chemistry with «far greater ease by this than any other method». Nowadays Chemistry, and Biological Chemistry particularly, greatly benefit from intuition of this great British physicist.

Nel celebrare il centenario della scoperta dell'elettrone da parte di J.J. Thomson non è fuori luogo ricordare che il tubo catodico, l'apparecchiatura sperimentale che egli realizzò per misurare il rapporto massa/carica ( $m/e$ ) dell'elettrone, può senz'altro considerarsi il prototipo di uno spettrografo di massa.

Molti storici della Scienza ritengono infatti che J.J. Thomson sia da considerarsi non solo lo scopritore dell'elettrone ma anche il «padre» fondatore della spettrometria di massa per aver realizzato una strumentazione che consentiva la

(\*) Socio dell'Accademia. Dipartimento di Chimica Organica e Biologica, Università di Napoli «Federico II». Via Mezzocannone, 16 - 80134 Napoli. E-mail: gmarino@unina.it

(\*\*) Relazione presentata al Convegno su «J.J. Thomson e la scoperta dell'elettrone», C.N.R. «Sala Marconi», Roma, 4 dicembre 1997.

deflessione per mezzo di un campo magnetico di specie cariche elettricamente e la loro rilevazione. D'altra parte Thomson, successivamente agli studi sull'elettrone, con un approccio logico non dissimile da quello che lo aveva condotto alla sua fondamentale scoperta, nel primo decennio di questo secolo si dedicò agli studi sulla natura dei raggi di elettricità positiva. Questo ciclo di ricerche consentì al Thomson, già onorato con il premio Nobel per la Fisica nel 1906, di scoprire nel 1912 l'esistenza degli isotopi con il basilare esperimento mediante il quale separò i due isotopi del neon.

Il percorso che condusse Thomson a questa scoperta partì dalla rivisitazione degli esperimenti del fisico tedesco Goldstein che nel 1886, utilizzando tubi di scarica con catodi forati, «canalizzati» (Fig. 1), ipotizzò l'esistenza dei raggi carichi positivamente che egli chiamò raggi «canale». Thomson per misurare il rapporto massa/carica di tali raggi utilizzò un dispositivo (Fig. 2) che, considerato nella sua essenzialità, è uno spettrografo di massa a doppio fuoco, dotato cioè di un analizzatore elettrostatico, di un analizzatore magnetico e di un rivelatore. In quegli anni, utilizzando proprio questa apparecchiatura, Thomson descrisse i principi fondamentali dell'ottica degli ioni pervenendo all'equazione di una parabola equilatera (Fig. 2) che relaziona il rapporto carica/massa di uno ione con il rapporto tra le intensità del campo elettrostatico e del quadrato del campo

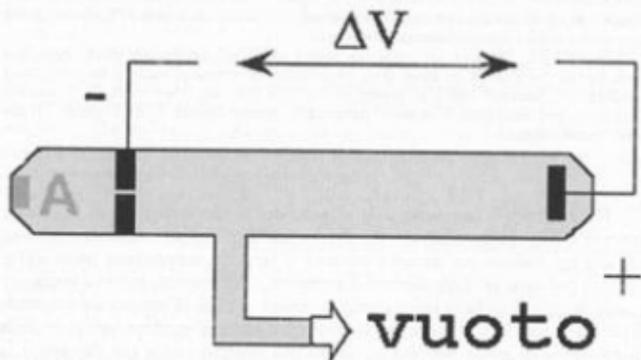


Fig. 1. Schema del dispositivo di Goldstein. Negli stessi anni in cui Thomson portava a compimento i suoi studi sui raggi catodici, Goldstein ipotizzò l'esistenza nei tubi di scarica, accanto ai raggi catodici, di «raggi» carichi positivamente. Egli ne dimostrò l'esistenza forando il catodo di un tubo di Geissler ed evidenziando una luminescenza nel punto A dietro al catodo. Poiché tali raggi attraversavano i fori (canali) del catodo, furono chiamati ed a lungo conosciuti come raggi canale. Thomson successivamente li definì più correttamente raggi positivi.

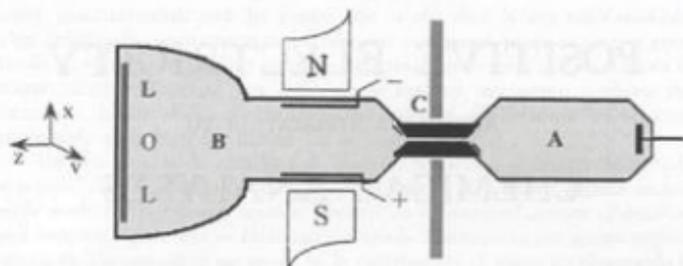


Fig. 2. Schema del dispositivo di Thomson per misurare il rapporto massa/carica ( $m/z$ ) dei raggi positivi. Il flusso di ioni positivi attraverso il catodo forato C e forma un sottile fascio ionico che cade sulla lastra fotografica LL nel punto O. Azionando contemporaneamente un campo magnetico aventi direzioni parallele il fascio ionico viene deviato sul piano xy e sulla lastra si forma l'immagine di una parabola di equazione:

$$y^2 = \frac{B^2}{E} \frac{mg}{m} x$$

magnetico. Con questa trattazione Thomson definì le basi teoriche agli esperimenti che gli avevano consentito di osservare dei tracciati parabolici, con diversa curvatura, nell'analisi di miscele di gas ionizzati.

Gli studi sugli isotopi furono proseguiti nello stesso Cavendish Laboratory dell'Università di Cambridge da F.W. Aston, allievo diretto di Thomson. Ad Aston fu conferito nel 1922 il premio Nobel per la Chimica in riconoscimento del suo eccezionale contributo nella scoperta della maggior parte degli isotopi naturali.

È da sottolineare che, comunque, Thomson con il suo «primitivo» spettrometro di massa per primo definì i principi dell'ottica ionica e studiò le reazioni ioni-molecole, intuendone l'enorme importanza per la chimica teorica e per le applicazioni analitiche.

Thomson riportò in forma riassuntiva i lavori sui «raggi positivi», pubblicati nel corso di quegli anni sui *Proceedings of the Royal Society* e su *Philosophical Magazine*, in un libro pubblicato da Longmans, Green & Co nel 1913 (Fig. 3) dal titolo estremamente significativo «Rays of Positive Electricity and their application to Chemical Analyses». Thomson aveva intuito infatti l'estrema rilevanza che le sue scoperte potevano avere in campo chimico, infatti nella prefazione egli afferma: «I have described at some length the application of Positive Rays to chemical analysis; one of the main reasons for writing this book was the hope that it may induce others, and especially chemists, to try this method of analysis». Ed aggiungeva: «I feel sure that there are many problems in Chemistry

RAYS OF  
POSITIVE ELECTRICITY  
AND THEIR APPLICATION TO  
CHEMICAL ANALYSES

BY

SIR J. J. THOMSON, O.M., F.R.S.

CAVENDISH PROFESSOR OF EXPERIMENTAL PHYSICS, CAMBRIDGE  
PROFESSOR OF NATURAL PHILOSOPHY AT THE ROYAL INSTITUTION, LONDON

*WITH ILLUSTRATIONS*

LONGMANS, GREEN AND CO.

39 PATERNOSTER ROW, LONDON  
NEW YORK, BOMBAY AND CALCUTTA

1913

Fig. 3. Frontespizio del volume, licenziato alle stampe da Thomson il 4 ottobre 1913, nel quale sono raccolti in forma riassuntiva i suoi lavori sulla fisica degli ioni positivi. Il sottotitolo esprime chiaramente l'intento dell'autore di divulgare queste scoperte al di là degli ambienti della Fisica e sottolinea l'importanza delle metodologie sviluppate da Thomson con il suo spettrografo di massa, in particolare, nel campo delle analisi chimiche.

*which could be solved with far greater ease by this than by any other method.* Oggi infatti non esiste specie molecolare che non possa essere analizzata generando i corrispondenti «raggi positivi» dalle molecole neutre: la spettrometria di massa infatti è diventata una metodologia analitica largamente applicata nei campi più disparati dall'analisi in tracce dei meteoriti, alla caratterizzazione strutturale delle macromolecole biologiche, incluso il DNA.

Un'altra formidabile intuizione di Thomson riguarda la sensibilità del metodo e la possibilità di analizzare i componenti di miscele. Egli infatti afferma ancora: *«The method is surprisingly sensitive, requires an infinitesimal amount of material, and does not require this to be specially purified».* Esattamente per queste ragioni, intuite da Thomson circa un secolo fa, la spettrometria di massa sta diventando la metodologia principe nell'era, ormai prossima, del post-genoma, consentendo infatti l'identificazione a livello di attomoli dei prodotti dell'espressione genica, presenti in miscele estremamente complesse di proteine («proteomi»).

Dobbiamo perciò a questo grande «eroe» della Scienza, come il collega Gian Lorenzo Marino lo definirebbe, non solo molti degli straordinari successi della Fisica e della Chimica di questo secolo ma anche gli sviluppi, nel prossimo secolo, di nuovi capitoli che, grazie all'integrazione della Chimica nel mondo della Biologia, porteranno l'Uomo ad impegnarsi in nuove e sempre più entusiasmanti sfide scientifiche.