

# **TRATTATO DI FISICA**

**La Fisica dal 1914 al 1926 - Prima parte**

O. D. CHWOLSON - Professore ordinario all'Università imperiale di San Pietroburgo

traduttore: A. Corvisy

Parigi - 1927

# 1 Cap. - La carica e la massa dell'elettrone

## 1. Prime esperienze di Millikan

Si sa che nella fisica contemporanea la carica e la massa  $m$  dell'elettrone risultano essere quantità molto importanti. La carica  $e$  è espressa in unità elettrostatiche (el. s.) o in unità elettromagnetiche (el. m.) C.G.S. È legata alla costante di Avogadro  $N$  (numero di molecole nella mol. gr. di una qualsiasi sostanza) dalla formula

$$Ne = 9650 \text{ u.e.m} = 28950 \cdot 10^{10} \text{ u.e.s} \quad (1)$$

che si basa su una delle leggi elettrolitiche di Faraday ed esprime il risultato di ricerche sperimentali. Queste ultime hanno portato ad un accordo internazionale secondo il quale 0,1 unità el. m. di quantità di elettricità (1 coulomb o 1 ampere per 1 secondo) che si separa nell'elettrolisi di un sale d'argento con 1,11800 mg argento metallico. Conoscendo  $N$ , si può determinare la carica  $e$  dello ione univalente. Pertanto tutti i metodi di misura di  $N$  possono essere utilizzati per determinare la quantità  $e$ . Una tabella di questi processi può essere trovata nel libro di Perrin, *Les Atoms*.

La quantità  $e/m$ , dove  $m$  è la massa dell'elettrone, è detta carica specifica dell'elettrone. Nel Vol. V. cap. 4-§ 3, abbiamo visto un processo basato sull'osservazione del movimento degli elettroni liberi nei campi elettrici e magnetici. Troveremo in un articolo di A. Bestelmeyer dalla raccolta di E. Marx, *Handbuch der Radiologie*, t. V, pag. 3-82, 1919, una descrizione dettagliata di un gran numero di lavori sperimentali che riguardano questo argomento.

Spiegheremo il metodo di Millikan per la determinazione diretta della carica. Furono Towsend (1897) e J. J. Thomson (1903) che effettuarono la prima misura della carica  $e$ , ma non ci soffermeremo sul loro metodo che non poteva dare risultati esatti. Si conosce la scoperta di C.-T.-R. Wilson, che ha osservato la formazione di nebbia in aria sovrasatura di vapore acqueo e sottoposta a ionizzazione; su ciascuno ione i vapori si condensano formando piccole goccioline. Nel 1903, H.-A. Wilson, sfruttando questa scoperta, ha fatto la prima misura precisa della carica  $e$  dell'elettrone. È opportuno soffermarsi un po' sul suo metodo. All'interno di un contenitore di vetro contenente aria ionizzata, satura di vapore acqueo, sono disposte orizzontalmente due lamine metalliche parallele che formano un condensatore piano (diametro 3,5 cm, distanza 4 – 10 cm). Stabilendo una differenza di potenziale esattamente misurata tra queste lamine, è stato prodotto un campo elettrostatico di intensità nota  $F$ , diretto verticalmente verso l'alto o verso il basso, a seconda dei potenziali delle due lamine. Conteremo  $F$  come positivo nella direzione dal basso verso l'alto. Con l'improvvisa espansione dell'aria, H. A. Wilson ha ottenuto una nebbia tra le lamine che ha cominciato subito a scendere. L'espansione è stata ottenuta aumentando il volume dell'aria, volume che è stato reso da 1,25 a 1,3 volte maggiore; in queste condizioni il vapore acqueo si condensa solo sugli ioni negativi; la condensazione sugli ioni positivi richiederebbe un'espansione superiore a 1,3 volte il volume iniziale.

H. A. Wilson ha misurato la velocità di caduta del bordo superiore della nebbia, prima in assenza del campo elettrico  $F$ , poi sotto l'azione di questo campo. Indichiamo con  $v_1$  la velocità di caduta nel primo caso, con  $v_2$  nel caso secondo caso. Come si sa, la velocità dello spostamento di un dato corpo in un mezzo resistente è proporzionale alla forza che agisce su di esso. Se ammettiamo che le goccioline che costituiscono la nebbia siano di forma sferica, possiamo usare

la formula Stokes e applicarla al caso della caduta della nebbia in assenza della forza  $F$ ; essa dà

$$v_1 = \frac{2}{9} \frac{ga^2\sigma}{\eta} \quad (2)$$

dove  $g$  è l'accelerazione dei corpi in caduta libera,  $a$  il raggio della gocciolina sferica,  $\sigma$  la sua densità,  $\eta$  il coefficiente di attrito interno dell'aria. Se la gocciolina contiene un elettrone con carica negativa  $e$ , è quindi sottoposta ad una forza  $Fe$  diretta verso il basso. Designando con  $m$  la massa della gocciolina, si ha

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3\sigma \quad (3)$$

In assenza di campo elettrico, la goccia d'acqua è sottoposta soltanto alla forza  $mg$  diretta verso il basso; il campo esercita una forza  $Fe$ , diretta pure verso il basso, poiché la carica  $e$  è negativa. Avremo quindi l'equazione:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{mg + Fe} \quad (4)$$

Portiamo nella (4) il valore (3) di  $m$ , e per mezzo della (2) eliminiamo l'espressione  $a$  del raggio, poi sostituiamo  $\sigma$  e  $\eta$  con i loro valori numerici, otteniamo

$$e = 3,1 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} (v_2 - v_1) \sqrt{v_1} \quad (5)$$

Si ottengono così le cariche delle goccioline che si trovano nella parte superiore della nebbia, cioè quelle che, in presenza del campo  $F$ , cadono più lentamente. Si può ammettere che si tratta proprio di quelle per cui la carica è uguale a quella di un elettrone. Questi esperimenti non hanno potuto dare risultati precisi, infatti i valori trovati oscillavano tra  $e = 2 \cdot 10^{-10}$  e  $e = 4,4 \cdot 10^{-10}$  u. e.s. Millikan, che ha ripetuto gli esperimenti di H.-A. Wilson nel 1906 (opera inedita) poi con Begeman nel 1908, indica le varie cause di errore inerenti a questo metodo. Una di queste cause, ad esempio, è la supposizione che il raggio  $a$  delle gocce sia lo stesso nelle nebbie ottenute successivamente. Inoltre non si conosce la velocità di evaporazione della parte superiore della nebbia.

Nel 1909 Millikan ha iniziato a modificare il metodo di H.-A. Wilson. Per prima cosa ha cambiato il verso del campo elettrico, in modo che la forza  $Fe$  fosse diretta verso l'alto, e sulla carica  $e$  agisse la forza  $mg - Fe$  diretta verso il basso. Inoltre ha aumentato l'intensità del campo in modo da rendere  $Fe$  uguale a  $mg$ , di modo che la superficie superiore della nebbia doveva rimanere immobile. Anche in questo caso l'osservazione della superficie della nebbia non gli ha dato risultati soddisfacenti, ma ha notato che è possibile osservare singole goccioline e seguire il loro movimento. Allora Millikan ha costruito un dispositivo in cui la distanza tra le lamine era di pochi millimetri, in modo che il campo tra di esse potesse essere considerato uniforme. In questo dispositivo si poteva seguire una gocciolina separata, tenerla ferma ( $Fe = mg$ ) e quindi misurare la sua velocità di caduta per  $F = 0$ . In questo caso  $v_2 = 0$  e la (5) dà, poiché  $F$  ora ha il segno opposto, la carica  $e_n$  della gocciolina (Millikan ha leggermente cambiato il valore numerico di  $\eta$ ):

$$e_n = 3,422 \cdot 10^{-9} \frac{g}{F} v_1 \sqrt{v_1} \quad (6)$$

Nel 1910 Millikan ha pubblicato i primi risultati delle misure effettuate con il procedimento descritto; questi risultati erano incomparabilmente più vicini tra loro che negli esperimenti con la nebbia. La quantità  $e_n$  deve essere uguale a  $e$  o a un suo multiplo intero, perché la goccia può contenere solo uno o più elettroni. E, infatti, si è scoperto che i valori ottenuti di  $e_b$  possono essere rappresentati nella forma  $e_n = ne$ , dove per  $n$  si incontrano tutti gli interi da 1 a 6; come valore più probabile di  $e$ , ha ottenuto  $e = 4,65 \cdot 10^{-10}$  u.e.s. Bisogna considerare che  $n$  può essere

anche un intero negativo, il che corrisponde al caso in cui sulla goccia si depositano ioni positivi provenienti da aria ionizzata. In questo caso, il rafforzamento del campo provoca il movimento della goccia in direzione opposta a quella osservata per una goccia con carica negativa. Nelle sue osservazioni Millikan ha notato un fenomeno che lo ha portato ad un cambiamento essenziale nel metodo di misura della carica dell'elettrone. Questo fenomeno consiste nel fatto che la velocità della gocciolina osservata a volte cambia improvvisamente in una direzione o nell'altra, oppure la gocciolina ferma inizia improvvisamente a muoversi. È ovvio che ciò deve avvenire nel caso in cui alla carica della goccia si unisca uno ione positivo o negativo proveniente dall'aria. Ciò ha portato Millikan ad un nuovo metodo classico di misura della carica di un singolo ione, metodo che esamineremo in dettaglio.

## 2. Gli esperimenti definitivi di Millikan

Nei primi esperimenti effettuati seguendo questo metodo Millikan ha sostituito l'acqua con l'olio che veniva soffiato mediante uno spruzzatore in un grande contenitore il cui fondo costituiva l'armatura superiore di un condensatore piano (raggio =  $22\text{ cm}$ ): munito al centro di un canale verticale. Nel contenitore si formava una nebbia di goccioline d'olio molto fini, il cui raggio era dell'ordine di  $0,001\text{ mm}$ . Attraverso il canale le goccioline separate entravano nello spazio tra le armature del condensatore, che si trovavano ad una distanza di  $16\text{ mm}$  l'una dall'altra; la differenza di potenziale tra le armature poteva essere aumentata fino a  $10.000\text{ volt}$ . La gocciolina scelta poteva essere osservata per un tempo molto lungo, misurandone la velocità di caduta con o senza campo elettrico e la velocità di risalita sotto l'influenza di un campo. Invece della (4) ora si ha

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{mg}{Fe_n - mg} \quad (6, a)$$

da cui

$$e_n = \frac{mg(v_1 + v_2)}{Fv_1} \quad (7)$$

Qui  $e_n$  è la carica della goccia; si è trovato che ad ogni variazione della velocità  $v_2$  corrispondeva generalmente una variazione di  $e_n$  della stessa e unica grandezza  $e$ , negativa o positiva. In alcuni casi l'improvviso cambiamento di carica era  $2e$ , il che indicava che la goccia aveva catturato due ioni della stessa specie contemporaneamente. È possibile seguire la stessa caduta per un periodo da 5 a 6 ore, durante il quale possono depositarsi centinaia di ioni forniti dall'aria ionizzata da un preparato radioattivo. Un fatto notevole è che Millikan è riuscito a misurare la quantità della carica iniziale della goccia, acquisita per attrito nello spruzzatore. Supponiamo che  $e_n$  sia la carica iniziale, alla quale corrispondeva per una delle gocce  $v_1 = 0,03842\text{ mm/s}$  e  $v_2 = 0,04196\text{ mm/s}$  di modo che la variazione di velocità prodotta dal campo era  $+v_2 = 0,08038$ . Ma la variazione prodotta da un singolo elettrone è uguale a  $0,00891\text{ mm/s}$ . Ora risulta che  $0,08038 : 9 = 0,00893$ , da cui segue che la carica triboelettrica iniziale, in valore assoluto, era esattamente pari a 9 cariche elementari degli ioni dell'aria. *Fu così dimostrato per la prima volta che l'elettricità da attrito è composta da elettroni.* Si noti che qui si usa il termine "elettrone" nello stesso significato della letteratura scientifica inglese, cioè che si intende non solo la carica negativa ma anche la carica positiva elementare; in quest'ultimo caso la cosa ritorna alla perdita di un elettrone negativo dalla molecola neutra. Le esperienze di Millikan, come ci si poteva aspettare, hanno mostrato che le cariche dell'elettrone negativo e dell'elettrone positivo sono esattamente uguali tra loro. Millikan, sulla base dei suoi esperimenti, ha mostrato che la resistenza che la goccia incontra nel suo movimento nell'aria non dipende dalla sua carica, e anche che la forma della goccia non dipende né dalla sua carica né dalla velocità del suo movimento. movimento, cioè che le sferule d'olio i cui raggi sono dell'ordine di  $0,002\text{ mm}$  si comportano come corpi solidi invariabili.

Passiamo ora agli esperimenti definitivi di Millikan, che furono condotti nel corso di due anni e pubblicati nel 1917. Sforzandosi di raggiungere il massimo grado di precisione, egli sostituì le formule (2) e (3) con formule più esatte

$$v_1 = \frac{2ga^2(\sigma - \rho)}{9\eta} \quad (8)$$

$$m = \frac{4}{3}\pi a^3(\sigma - \rho) \quad (9)$$

dove  $\rho$  è la densità del mezzo. In questo caso, invece della (5) si ottiene, se si sostituisco a  $\sigma, \rho, \eta$  i loro valori numerici

$$e_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(v_1 + v_2) v_1^{\frac{1}{2}}}{F} \quad (10)$$

La variazione di velocità con la presenza del campo, cioè la grandezza  $v_1 + v_2$ , serve da misura della carica  $e_n$  della gocciolina. La carica elementare  $e_1$  si ottiene prendendo al posto di  $v_1 + v_2$  il massimo comun divisore  $(v_1 + v_2)_0$  di tutti i valori di  $v_1 + v_2$  ed anche di tutti i valori di  $v'_2 - v_2$  ottenuti al momento della variazione della carica corporea (tale variazione può essere uguale a una o più volte  $e$ ). In tal modo

$$e_n = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{9\eta}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{g(\sigma - \rho)}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(v_1 + v_2)_0 v_1^{\frac{1}{2}}}{F} \quad (11)$$

Calcolando  $e$  con questa formula, Millikan si è convinto che la quantità  $e$  così ottenuta è indipendente dalla quantità della carica  $e_n$ , ma per le gocce che si muovono con velocità disuguale il valore di  $e$  ottenuto è diverso e tanto maggiore quanto minore è la velocità dello spostamento; ad esempio,  $e = 5,48 \cdot 10^{-10}$  per una goccia ed  $e = 5,144 \cdot 10^{-10}$  per un'altra con velocità 3 volte maggiore. Questa circostanza poteva essere spiegata solo perché la formula (8) di Stokes non è applicabile a goccioline di dimensioni così piccole. Inoltre, Millikan ha suggerito ad alcuni dei suoi collaboratori di effettuare una nuova misura sperimentale del coefficiente di attrito interno  $\eta$  dell'aria. Le misure continuarono per tre anni; sono state realizzate da L. Gilchrist, J. M. Rapp e, con la massima precisione, da E. Harrington (1916). Il risultato finale, nelle condizioni sperimentali ( $23^\circ$ ) è stato

$$\eta = 0,00018226 \quad (12)$$

in unità C.G.S.

Torniamo alla formula di Stokes, che è stata ricavata sulla base di cinque presupposti che non elencheremo, perché tre di essi sono senza dubbio esatti nel dispositivo sperimentale di Millikan. Restavano quindi due ipotesi:

1° l'ambiente poteva considerarsi perfettamente omogeneo;

2° il mezzo non scorre lungo la superficie del corpo in movimento, cioè il coefficiente di scorrimento è uguale a zero.

Da notare che gli esperimenti di Arnold, collaboratore di Millikan, sulla caduta in acqua di piccoli globuli di lega di Rose hanno mostrato che la formula di Stokes è assolutamente esatta quando tutte e cinque le ipotesi sono vere. Ma delle due indicate, la prima non può essere corretta quando la distanza delle particelle dal mezzo risulta essere commensurabile con le dimensioni del corpo in movimento, come nel caso degli esperimenti di Millikan. Ecco perché la formula (8) deve essere corretta. Per sapere per quali velocità  $v_1$  di caduta delle goccioline oppure, per stabilire la formula (8), per quali raggi  $a$  iniziano le deviazioni sensibili dalla legge di Stokes, Millikan determina la carica elementare apparente, che ora chiameremo  $e_1$ , per varie velocità  $v_1$  delle goccioline, da  $v_1 = 0,5 \text{ cm/s}$  fino a  $0,001 \text{ cm/s}$ . Si è riscontrato che per velocità  $v_1$  maggiori

di  $0,1 \text{ cm/s}$ ,  $e_1$  rimane quasi perfettamente costante; ma con una ulteriore diminuzione di  $v_1$  la carica  $e_1$  comincia ad aumentare sensibilmente, e per  $v_1 < 0,05 \text{ cm/s}$  cresce molto velocemente. Per  $v_1 = 0,005 \text{ cm/s}$  si ottiene un valore di  $e_1$  1,5 volte più grande che per grandi valori di  $v_1$ . Questo mostra che per raggi  $a$  piccoli la velocità di caduta delle particelle è troppo grande, il che si spiega perché cadono in qualche modo liberamente tra le particelle di gas relativamente distanti l'una dall'altra. Da ciò Millikan conclude che nell'equazione (8) si dovrà aggiungere un termine funzione di  $l/a$ , dove  $l$  è il percorso medio delle molecole del gas, per cui, al posto della (8), avremo

$$v_1 = \frac{2ga^2}{9\eta} (\sigma - \rho) \left[ 1 + f \left( \frac{l}{a} \right) \right] \quad (12, a)$$

Immaginiamo questa funzione sviluppata secondo le potenze di  $l/a$  e mantenendo solo il primo termine; allora otteniamo

$$v_1 = \frac{2ga^2}{9\eta} (\sigma - \rho) \left[ 1 + A \frac{l}{a} \right] \quad (13)$$

dove  $A$  è un coefficiente costante. Combinando la (13) e (7) dobbiamo ottenere la (11), con la sola differenza che ciascuna delle velocità che entrano nella (11) ha il suo valore moltiplicato per il fattore che distingue la (13) dalla (8). Ne consegue che la carica elementare vera  $e$  si ottiene dalla carica apparente  $e_1$  calcolata sperimentalmente, con la formula (11), attraverso l'uguaglianza

$$e = \frac{e_1}{\left( 1 + A \frac{l}{a} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

Qui  $e_1$  e  $l$  sono noti, per cui restano da determinare  $A$  e  $a$ . Nella sua tabella definitiva, Millikan introduce invece di  $l$  la pressione  $p$  del gas espressa in centimetri della colonna di mercurio, ponendo

$$\frac{b}{pa} = A \frac{l}{a} \quad (15)$$

dove  $b$  è un'altra costante. Per determinare il raggio  $a$  si può procedere come segue. La formula (8) dà un valore approssimato di  $a$ , dopodiché si può trovare un valore approssimato di  $A$  con il metodo che verrà indicato in seguito: Portando  $A$  nella (13) si trova un valore più esatto di  $a$  e si determina  $A$  di nuovo. Vista la piccolezza del termine aggiuntivo nella (13) è inutile ripetere questo metodo di approssimazioni successive più di due volte.

Nota la densità della gocciolina, la determinazione del raggio  $a$  ci porta a determinare il peso della gocciolina. Millikan indica che il metodo delle gocce sospese fornisce un mezzo più preciso per determinare il peso di tali gocce microscopiche se la carica  $e$  è già nota. Infatti, la formula (6,a), che senza dubbio è perfettamente esatta e nella quale  $e_n = ne$  non è determinato con il procedimento descritto, dà

$$mg = Fe_n \frac{v_1}{v + v_2} \quad (16)$$

È ancora più semplice mantenere la goccia immobile ( $v_2 = 0$ ); allora

$$mg = Fe_n \quad (16, a)$$

In questo caso il dispositivo è una sorta di bilancia nella quale il peso  $mg$  della goccia è misurato dalla forza  $Fe$ . La precisione di questa determinazione è tale che sembra possibile determinare un peso dell'ordine di  $10^{-10} mg$ . Come nelle misure di  $a$  nella (13) o (14) dove non è richiesta una grande precisione, Millikan ha determinato con il metodo indicato il peso di tutte le gocce e poi ha calcolato il raggio  $a$ , mentre  $e$  era noto, con una certa precisione, sufficiente

nel caso dato. Inoltre  $a$  si può trovare anche in altro modo: se nella (16) si porta il valore di  $m$  tratto dalla (9) e si risolve l'equazione rispetto ad  $a$ , si ottiene

$$a = \sqrt[3]{\frac{3Fe}{4\pi g(\sigma - \rho)} \frac{v_1}{v_1 + v_2}} \quad (16, b)$$

Con questa formula è determinata la quantità  $a$  che entra nella (13) o (14).

Per passare, mediante la formula (14) o la formula modificata in base alla (15), da  $e_1$  fornito dall'esperienza a  $e$  richiesto, è necessario conoscere il valore numerico delle quantità  $A$  o  $b$ . Le formule (14) e (15) danno

$$e_1^{\frac{2}{3}} = e_1^{\frac{2}{3}} \left(1 + A \frac{l}{a}\right) = e^{\frac{2}{3}} \left(1 + \frac{b}{pa}\right) \quad (17)$$

Se sull'asse delle ascisse si riportano i valori di  $1/a$  e sull'asse delle ordinate le quantità osservate  $e_1^{\frac{2}{3}}$ , si deve, dalla (17), ottenere una linea retta. L'ordinata del suo punto d'incontro con l'asse delle ordinate determina il valore di  $e^{\frac{2}{3}}$ ; e la sua inclinazione sull'asse delle ascisse determina le grandezze  $A$  o  $b$ . Per variare l'ascissa tra limiti ampi si può procedere in due modi: 1° scegliendo gocce aventi all'incirca lo stesso raggio  $a$ , cambiare la pressione  $p$  (la lunghezza del percorso medio  $l$ ), oppure 2°, senza cambiare  $p$ , osservare gocce delle più diverse dimensioni. Nelle misure definitive di 58 gocce il valore  $1/a$  o  $1/pa$  è variato da 1 a 30; la pressione  $p$  da 1 a 17 (da 4,16 cm a 76,27 cm di mercurio); il raggio  $a$  delle gocce, da 1 a 12 (da  $4,69 \cdot 10^{-5}$  a  $58,56 \cdot 10^{-5}$  cm).

Le esperienze hanno portato ai seguenti risultati:

1° A valori uguali di  $e$  e  $1/a$  o  $1/pa$  corrispondeva sempre una stessa ordinata  $e_1^{\frac{2}{3}}$ , qualunque fosse la variazione della pressione e la dimensione delle gocce.

2° Tutti i punti si sono trovati con sorprendente precisione sulla stessa retta. Ciò indica che la correzione introdotta nella formula Stokes esaurisce completamente la questione, cioè che  $A$  e  $b$  sono effettivamente costanti. Ecco perché Millikan non esamina la seconda delle cause di incostanza della grandezza misurata  $e_1$ .

3° La resistenza del mezzo non dipende dalla carica  $e_n$  della goccia. Due gocce per le quali  $n$  variava da 2 a 6 e un'altra da 117 a 136, mentre  $1/a$  restava per esse pressoché costante, hanno dato punti che si disponevano rigorosamente su una sola e stessa retta.

4° La densità delle gocce non dipende dalle loro dimensioni. Ciò si vede dal fatto che le gocce di tutte le dimensioni danno punti che si trovano sulla stessa retta. Come numero finale

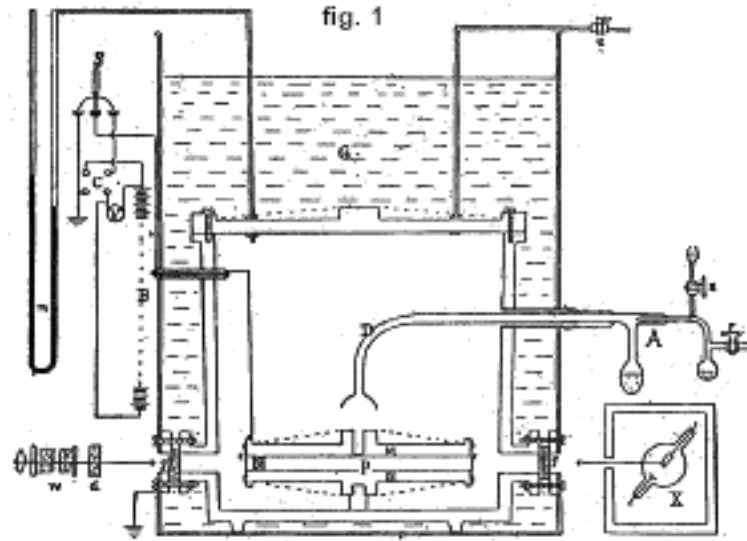
$$e = (4,774 \pm 0,005) 10^{-10} \text{ u.e.s.} = 1,592 \cdot 10^{-20} \text{ u.e.m.} \quad (18)$$

Per cui la (1) dà il numero di Avogadro

$$N = (6,062 \pm 0,006) 10^{23} \quad (18, a)$$

Inoltre, si è trovato  $A = 0,863$  e  $b = 0,000617$ .





Nella fig. 1 è rappresentato nella sua forma definitiva il dispositivo utilizzato da Millikan nelle sue ricerche. M e N sono le due lamine del condensatore (diam. 22 cm.); la distanza tra di esse è 14.9174 mm; la loro superficie era accuratamente lucidata. A è il pulverizzatore che invia il liquido nella camera D, da dove le goccioline isolate cadono attraverso la piccola apertura p nello spazio compreso tra M e N; si osserva in una direzione formante un angolo di 28° con la direzione Xpa. X è una lampada a raggi X i cui raggi attraversavano il vetrino g e ionizzavano l'aria nel condensatore. In a è un arco voltaico i cui raggi percorrono la colonna d'acqua w (lunga 80 cm) poi una soluzione di solfato di rame, per sopprimere il più possibile il riscaldamento dell'aria nel condensatore da parte dei raggi utilizzati per illuminare le goccioline. G è un bagno d'olio utilizzato per mantenere una temperatura costante all'interno del dispositivo, a destra in alto si vede un tubo che porta ad una pompa, m è un manometro al mercurio, B è una batteria da 10000 volt utilizzata per caricare il condensatore MN.

Millikan ha determinato anche la quantità  $A$  per le gocce di olio nell'idrogeno ( $A = 0,811$ ) e per le gocce di mercurio nell'aria ( $A = 0,711$ ). Quando la formula (13) cessa di essere vera, per valori molto piccoli di  $a$ , può essere sostituita con un'altra più complicata. Le formule (2) e (3) danno dividendole tra loro

$$mg = 6\pi\eta av \quad (19)$$

Per valori molto piccoli di  $a$  Millikan dà la formula empirica

$$mg = 6\pi\eta av \left\{ 1 + \left( 0,874 + 0,34e^{-1,54\frac{a}{l}} \right) \frac{l}{a} \right\}^{-1} \quad (19, a)$$

### 3. Determinazione di $e$ con l'osservazione dei moti browniani

Il fenomeno che oggi è conosciuto con il nome di moto browniano fu scoperto nel 1827 dal botanico inglese R. Brown, il quale aveva notato che piccolissime particelle solide o liquide in sospensione in un liquido sono animate da un'agitazione continua come un tremore. Senza soffermarci sulla storia successiva della questione, noteremo soltanto che le osservazioni di molti studiosi hanno mostrato che questo movimento continua senza interruzione, che è perpetuo. I movimenti delle particelle, anche quelle molto vicine tra loro, sono del tutto indipendenti, tanto che non si può parlare di correnti nel liquido stesso, cioè di movimenti di particelle di natura convettiva. Più piccole sono le particelle, più intensi sono questi movimenti. Questo movimento si osserva anche nei gas. Sembra che sia stato lo scienziato belga Carbonelle il primo ad esprimere l'idea che i moti delle particelle sono causati dagli urti delle molecole del mezzo liquido o gassoso, urti che avvengono grazie all'energia cinetica del movimento termico di queste

molecole. L'opera di Carbonelle fu pubblicata nel 1880 dal suo collaboratore Thirion. Questa idea fu gradualmente accettata da tutti gli scienziati, anche se le prove della sua correttezza iniziarono ad apparire solo dopo il 1905, quando Einstein fornì una teoria matematica del moto browniano, tale che fosse possibile verificarla con l'esperienza e con misure precise delle regolarità che la teoria prevede, partendo dall'ipotesi di moti termici e urti molecolari da parte delle molecole nel mezzo ambiente. Gli esperimenti hanno completamente confermato queste previsioni e le ricerche successive non hanno lasciato dubbi sul fatto che il moto browniano fornisce una dimostrazione molto importante della correttezza dell'attuale concezione molecolare e cinetica dell'universo. Ricordiamo che anche il signor Smoluchowski (di Cracovia) ha dato una teoria di questo moto, ma le sue deduzioni sono un po' meno rigorose di quelle di Einstein; inoltre i due scienziati hanno trovato la stessa regola, e differiscono leggermente solo i coefficienti delle loro formule finali.

Particolarmente significative sono le ricerche sperimentali di J. Perrin (1908-1911). Ci limiteremo a riprodurre la figura 2 che riporta le posizioni successive, dopo uguali intervalli di tempo (30 s), di tre diverse particelle. Queste posizioni sono unite da linee rette che insieme formano complicate linee spezzate, che però non rappresentano in alcun modo i percorsi effettivamente seguiti dalle particelle.



fig. 2

In realtà ciascuno dei segmenti che compongono la spezzata stessa risulta da una spezzata dello stesso carattere. Una presentazione completa della storia della questione del moto browniano si troverà nell'opera di G. L. de Haas-Lorentz, *Die Brownische Bewegung und einige verwandte Erscheinungen*, Braunschweig (Die Wissenschaft, Band 52), 1913.

Passiamo ora alla formula di Einstein. Immaginiamo di seguire per un lungo periodo di tempo il movimento di una particella, o meglio ancora di molte particelle, segnandone la posizione dopo eguali intervalli di tempo  $\tau_1$ , e di misurare tutti i tratti percorsi dalle particelle: si vedono esempi di tali percorsi in fig. 2. Siano inoltre  $\Delta x$  le proiezioni di queste linee su una qualsiasi direzione che svolge il ruolo di asse coordinato. Designiamo con  $\overline{\Delta x^2}$  il valore medio dei quadrati di tutte le  $\Delta x$ , il cui numero consideriamo enorme. È chiaro che in questo caso  $\overline{\Delta x^2}$  deve essere una quantità perfettamente determinata, dipendente solo dalle proprietà e dallo stato del mezzo e dalle molecole che vi si muovono. La formula di Einstein ha la seguente forma:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT}{NK} \tau \quad (20)$$

Si noti che la formula data da Smoluchowski differisce da quella di Einstein solo perché, invece del fattore 2, contiene il fattore  $64/27$ . Qui  $R$  è la costante dei gas per la grammo-molecola, vale a dire  $0,08315 \cdot 10^8$ ;  $T$  è la temperatura assoluta;  $N$ , la costante di Avogadro, e  $K$ , una quantità che dipende dal coefficiente di attrito interno  $\eta$  e dalle dimensioni della particella in movimento. Se la particella sotto l'azione di una forza  $F$  si muove con una velocità  $v$ ,  $K$  è il coefficiente nella formula  $F = Kv$ . Se al moto considerato è applicabile la formula di Stokes, allora analogamente alla (19), dove si mette  $F$  al posto della forza  $mg$ , si ha  $F = 6\pi\eta av$  e per questo motivo

$$K = 6\pi\eta a \quad (20, a)$$

dove  $a$  è il raggio della particella. Portiamo questo valore di  $K$  nella (20), otteniamo

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3N\pi\eta a} \tau \quad (20, b)$$

In questa forma la formula fu stabilita per la prima volta da Einstein. Langevin ha dato una deduzione semplificata (1908). Data l'importanza della formula (20,b) per quanto segue, diamo questa deduzione.

In base alla teoria cinetica generale della materia, sappiamo che l'energia cinetica media del moto traslatorio di una molecola è pari a  $3RT : 2N$ . Consideriamo il moto solo seguendo una direzione  $x$ , abbiamo

$$\frac{1}{2}m \left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)^2 = \frac{RT}{2N} \quad (21)$$

dove  $\left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)^2$  deve rappresentare il valore medio del quadrato della velocità delle molecole. Ma, come mostra la teoria cinetica, questa grandezza deve essere anche uguale al quadrato medio della velocità della particella che compie il moto browniano, così che  $x$  rappresenterà la coordinata variabile di questa particella. Questo movimento è prodotto dagli urti delle molecole nel mezzo. Sia  $X$  la somma di tutti questi urti, scomposti e tracciati lungo l'asse  $x$ , a cui è sottoposta la molecola in un dato momento. Ammettiamo che la resistenza del mezzo sia proporzionale alla velocità  $v = \frac{dx}{dt}$  e scriveremo quale è  $Kv$ , dove  $K$  è determinato dalla (20,a), al posto della quale potremmo prendere la formula più complicata

$$K = \frac{6\pi\eta a}{1 + A \frac{l}{a}} \quad (21, a)$$

la cui esattezza è dimostrata dalle esperienze del Millikan esaminate in precedenza. L'equazione del moto della particella assume la forma

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -K \frac{dx}{dt} + X \quad (22)$$

Poiché la direzione, cioè il segno del movimento, non ha alcun ruolo nel nostro problema; introdurremo invece di  $x$  una nuova variabile  $x^2$ . Per fare ciò, moltiplichiamo la (22) per  $x$ ; e mettiamo

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

allora otteniamo

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 (x^2)}{dt^2} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{K}{2} \frac{d(x^2)}{dt} + xX \quad (22, a)$$

Immaginiamo questa equazione scritta per un numero enorme di molecole simili tra loro e prendiamo il valore medio; poniamo

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = z \quad (22, b)$$

Mettiamo la (21) al posto del secondo termine e consideriamo che il valore medio di  $xX$  è uguale a zero, poiché la forza  $X$  ha anche spesso una direzione e la sua opposta. Così otteniamo per  $z$  l'equazione:

$$\frac{1}{2}m \frac{dz}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{K}{2}z \quad (22, c)$$

o

$$\frac{dz}{z - \frac{2RT}{NK}} = -\frac{K}{m}dt$$

Integriamo tra i limiti  $t = 0$  e  $t = \tau$ , otteniamo

$$z = \frac{2RT}{NK} + Ce^{-\frac{K}{m}\tau} \quad (22, d)$$

Se prendiamo  $\tau$  sufficientemente grande (dell'ordine di  $10^5 s$ ), il secondo termine, in cui  $C$  è la costante di integrazione, può essere trascurato. Possiamo infatti prendere per  $K$  l'espressione (20,a), in cui il raggio  $a$  non deve, in generale, essere maggiore di  $10^{-4} cm$  purché il moto browniano sia osservabile. Ne consegue che  $\frac{K}{m}$  è una grandezza dell'ordine  $10^5$ . Le formule (22,b) e (22,c) danno quindi

$$\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = \frac{2RT}{NK}$$

Se  $\overline{\Delta x^2}$  è la variazione della grandezza  $\overline{x^2}$  nel tempo  $\tau$ ,

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT}{NK}\tau$$

cioè la formula (20) di Einstein.

Le prime ricerche precise sul moto browniano dei gas furono iniziate nel 1910 nel laboratorio di Millikan da H. Fletcher, e furono poi continuate dallo stesso Millikan. Ciò ha portato ad una nuova determinazione di  $Ne$ , e poiché il risultato così ottenuto era in ottimo accordo con quello precedente, si è così avuta la prima ed esatta verifica della teoria del moto browniano e, quindi, la conferma definitiva della legittimità della teoria cinetica molecolare dell'universo. I due scienziati da noi nominati hanno combinato con molto successo le deduzioni della teoria del moto browniano con i risultati delle ricerche sperimentali descritte nei §§ 1 e 2.

Torniamo alla formula (7); scriviamo  $e$  invece di  $e_n$ . Ricordando quanto detto a proposito di  $K$  (vedi (20,a)), si vede che  $mg = Kv_1$ ; ecco perché la (7) può essere scritta [vedi testo prima della formula (11)]:

$$e = \frac{K}{F}(v_1 + v_2)_0 \quad (23)$$

Se da ciò si ricava  $K$  e se ne porta il valore nella (20), si ottiene

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{FNe} \quad (24)$$

Per evitare di dover calcolare tutti le  $(\Delta x)^2$ , si può introdurre la media  $\overline{\Delta x}$  di tutti i valori assoluti delle quantità  $\Delta x$ . Nella teoria cinetica dei gas si è indicato il rapporto tra la velocità media aritmetica delle molecole del gas e la media dei quadrati delle velocità, quando le

velocità sono distribuite secondo la legge da Maxwell. La stessa legge deve applicarsi anche agli spostamenti  $\Delta x$  delle particelle nel moto browniano. La relazione ricordata è

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{2}{\pi} \overline{\Delta x^2}}$$

Portiamo l'equazione (24) in questa, otteniamo l'espressione di  $\overline{\Delta x}$ , che ci dà

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{\pi F (\overline{\Delta x})^2} \quad (25)$$

Qui si trova al denominatore il quadrato del valore medio di tutte le  $\Delta x$ , mentre nella (24) abbiamo il valore medio dei quadrati di tutte le  $\Delta x$ .

H. Fletcher stava per iniziare le sue osservazioni misurando le  $\Delta x$  di tutte le goccioline sospese; ma presto passò al metodo seguente, nuovo e ingegnoso. Nell'oculare di un cannocchiale utilizzato per le osservazioni ha disposto una serie di fili orizzontali equidistanti. Sia  $\tau$  il tempo durante il quale la particella scende da un filo all'altro quando non esiste il moto browniano, e sia  $d$  la distanza di questi fili. Se si verifica un moto browniano, la particella percorre, oltre alla distanza  $d$ , un certo cammino percorso  $\Delta x$ , che per il momento consideriamo positivo diretto verso l'alto. Ecco perché la particella si abbassa della distanza  $d$  durante il tempo  $\tau + \Delta t$ , dove  $\Delta t$  e  $\Delta x$  hanno lo stesso segno. Quando  $\Delta x$  è piccolo rispetto a  $d$  (ad esempio  $\Delta x = 0,1d$ ) e, di conseguenza,  $\Delta x$  è piccolo rispetto a  $\tau$ , si può scrivere  $\Delta x = v_1 \Delta t$ , dove  $v_1$  è la velocità media sotto l'influenza della sola forza di gravità. Se si osserva un numero molto elevato di tempi  $\tau + \Delta t$  di caduta della particella, il loro valore medio sarà pari a  $\tau$ . Sottraiamo questa media da tutti i tempi di caduta osservati, designiamo con  $\Delta t$  la deviazione (indipendente dal segno) del tempo di caduta e del valore medio; resta allora applicabile l'equazione  $\Delta x = v_1 \Delta t$ , in cui  $\Delta x$ , come nella (25), è indipendente dal segno del moto della particella. È evidente che

$$(\overline{\Delta x})^2 = v_1^2 (\overline{\Delta t})^2 \quad (25, a)$$

Ora la (25) dà

$$Ne = \frac{4RT(v_1 + v_2)_0 \tau}{\pi F v_1^2 (\overline{\Delta t})^2} \quad (26)$$

Fletcher ha osservato 9 gocce e in totale 1735 valori del tempo  $\Delta t$  (1911). Ha trovato

$$Ne = 2,88 \cdot 10^{14} \text{ u.e.s.}$$

mentre l'elettrolisi dà  $2,896 \cdot 10^{14} \text{ u.e.s.}$ ; il risultato è eccellente.

#### 4. La questione dell'esistenza dei subelettroni

Parlando della carica  $e$  dell'elettrone, abbiamo supposto che essa esista realmente come grandezza determinata, cioè che tutti gli elettroni abbiano la stessa carica; ciò significa che la  $e$  è una delle cosiddette costanti universali. Ma questa questione poteva sembrare dubbia quando nel 1909 fu pubblicato a Vienna il primo lavoro su questo argomento di F. Ehrenhaft, il quale concluse che devono esistere anche singole particelle di elettricità negativa la cui carica è molto più debole, un gran numero di volte più debole, della carica  $e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.}$  che, sulla base degli esperimenti di molti scienziati e in particolare di Millikan (vedi (18)), è ammessa come la "carica dell'elettrone", cioè di tutti gli elettroni singoli che esistono nell'universo. In quel periodo, nel 1909, iniziò una lotta feroce, la "lotta per l'elettrone", che durò 16 anni, e ancora oggi non si può dire che sia definitivamente finita a vantaggio dell'una o dell'altra delle opinioni, vale a dire che

tutti gli studiosi si sono allineati allo stessa visione. La situazione è piuttosto strana. In questi 16 anni sono apparse diverse dozzine di ricerche sperimentali e di esami critici di questi e altri lavori. Tutto sommato, si può dire che la maggior parte degli scienziati sostiene fermamente l'idea che, a parte gli elettroni di carica  $e$ , non esistono particelle indipendenti la cui carica è inferiore a  $e$ , cioè, non esistono subelettroni. Tuttavia, un piccolo gruppo di scienziati, composto da Ehrenhaft e dai suoi studenti, difende con sorprendente perseveranza l'idea dell'esistenza di sub-elettroni. Alle memorie che forniscono nuovo materiale di fatti sperimentali che depongono in favore della carica unica  $e$  o indica le fonti di errore nelle loro osservazioni, Ehrenhaft e i suoi studenti rispondono con nuove ricerche, talvolta molto estese, di carattere sperimentale o semplicemente polemico, con le quali si sforzano di dimostrare nuovamente l'esistenza dei subelettroni, confutano le critiche che sono state mosse alla loro opinione e talvolta addirittura, andando all'attacco, mostrano che l'esistenza dei subelettroni può essere dimostrata sulla base delle ricerche sperimentali dei loro avversari. Come abbiamo detto, pochissimi credono oggi alla variabilità della grandezza  $e$ ; ma ogni nuovo articolo degli studiosi viennesi non può non produrre una certa impressione, soprattutto tra i non specialisti; provoca esitazioni, dubbi che non sempre svaniscono quando arriva la confutazione. La lunga durata di questa lotta e l'eccezionale importanza dell'argomento ci obbligano a soffermarci un po' su questa questione di incomparabile celebrità.

Abbiamo visto come Millikan è passato dall'osservazione della superficie della nebbia all'osservazione delle gocce separate. Il grande merito di Ehrenhaft è che, indipendentemente da Millikan e per un percorso completamente diverso, arriva all'osservazione di singole particelle in sospensione. Già nel 1907 pubblicò interessanti osservazioni sul moto browniano delle particelle metalliche nei gas effettuate all'ultramicroscopio. Quando De Broglie, nel 1908, con lo stesso procedimento, studiò il movimento delle particelle di fumo e con l'aiuto di un campo elettrico dimostrò che queste particelle trasportano cariche, Ehrenhaft collocò nella camera dove si trovavano le particelle ultramicroscopiche dei metalli un condensatore piano verticale; per l'osservazione utilizzò lo l'ultramicroscopio. Egli determinò (19'9) per un gran numero di particelle il loro movimento sotto l'azione di un campo elettrico, e poi, sempre per un gran numero di particelle, la caduta per gravità.

Da queste osservazioni calcolò la carica della particella e la trovò, per le particelle di argento e zinco, pari a  $4,5 - 4,7 \cdot 10^{-10} u.e.s.$ , in buon accordo con i valori allora conosciuti e anche con quello attualmente accettato.  $4,774$ . Il difetto del metodo consiste nel fatto che i due tipi di misure sono state effettuate su particelle diverse e che, in definitiva, il numero ottenuto rappresentava il valore medio della carica per un gran numero di particelle, e non il risultato della misura della carica di una determinata particella. Fu solo nel 1910 che Ehrenhaft passò all'osservazione dell'azione del campo del condensatore e della forza gravitazionale su una singola particella.

In questo lavoro menziona la ricerca di Millikan, la cui priorità rimane in questa questione. Ha anche disposto le lamine del condensatore orizzontalmente. Ha sottoposto all'osservazione particelle di Au, Pt e Ag. Il raggio  $a$  delle particelle variava da  $6,35$  a  $2,83 \cdot 10^{-5} cm$ . Su queste particelle ha trovato cariche la cui intensità entro limiti molto ampi. Così sulle particelle d'argento ( $a$  era compreso tra  $2,83$  e  $0,60 \cdot 10^{-5} cm$ ) ha trovato cariche da  $26,6$  a  $0,9 \cdot 10^{-10}$ , e la carica è tanto minore quanto più piccole sono le dimensioni della particella. Per tutti i metalli le cariche diventano inferiori a  $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ , cioè cominciano ad essere subelettroni, quando il raggio  $a$  diventa inferiore, ad esempio, a  $1,0 \cdot 10^{-5} cm$ . Si noti che Ehrenhaft ha calcolato il raggio  $a$  utilizzando la semplice formula Stokes.

Nel 1911 ha pubblicato un secondo lavoro in cui ha dato il valore medio della carica della particella d'argento pari a  $1,7 \cdot 10^{-10}$ , d'oro  $1,0 \cdot 10^{-10}$ , cioè quantità molto più piccole di  $e$ . Da ciò concluse che la carica della particella è tanto più debole quanto minore è la sua capacità, e che non possiamo conoscere la carica più piccola possibile solo studiando le particelle più

piccole visibili con un l'ultramicroscopio. Si noti che nel dispositivo di Millikan, sebbene l'idea dell'ultramicroscopio sia stata realizzata, si osservava utilizzando un cannocchiale il cui basso ingrandimento non ha permesso di seguire particelle così piccole come quelle studiate con il dispositivo Ehrenhaft. Anche le dimensioni dei dispositivi dei due scienziati erano completamente diverse. In quello di Millikan il raggio delle lamine del condensatore era di  $20\text{ cm}$ , la loro distanza di  $1,6\text{ mm}$ , e il percorso delle molecole di  $1\text{ cm}$ ; in quello di Ehrenhaft questi numeri diventano rispettivamente  $14\text{ mm}$ ,  $1,8\text{ mm}$  e qualche decimo di millimetro. Il raggio delle particelle di Millikan non scendeva al di sotto di  $2,5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ . Pertanto, le regioni in cui i due scienziati hanno osservato erano diverse e si toccavano appena. Ehrenhaft non nega la struttura atomica dell'elettricità, perché ha anche osservato che la variazione di carica della molecola avviene per salti della stessa grandezza quando avviene nei gas ionizzati, ma sostiene che la carica dell'atomo di elettricità è dell'ordine di  $0,1 \cdot 10^{-10}\text{ u.e.s.}$

Questi primi lavori di Ehrenhaft hanno provocato la risposta di Millikan, che considera in linea di principio inaccettabile l'uso del metodo con particelle così piccole. Più piccola è la particella, maggiore dovrà essere la correzione apportata alla formula Stokes; quando il raggio  $a$  della particella è molto piccolo, non possiamo più dire nulla sulla forma di questa correzione; vedere la formula (12,a). Inoltre, l'influenza del moto browniano sui risultati dell'osservazione diretta dovrebbe aumentare al diminuire delle dimensioni delle particelle. Ehrenhaft rimprovera invece al Millikan di aver introdotto una correzione, cioè la quantità  $A$  della formula (13), il cui valore numerico viene scelto artificialmente in modo da ottenere per  $e$  il valore voluto. È impossibile ammettere che questa critica sia giustificata. La forma della correzione ha una base teorica. Senza di essa si ottengono per  $e$  i valori  $e_1$ , che aumentano al diminuire della particella. Tutta la questione, questo è ovvio, si riduce a sapere se è possibile trovare un valore numerico della quantità  $A$  tale che, con la sua introduzione nella formula, tutti i valori di  $e_1$  diventino uguali tra loro, cioè che, sono indipendenti dalle dimensioni delle particelle. Risulta che ciò è possibile e che si possono così soddisfare tutti i requisiti di una teoria razionalmente fondata e costruita logicamente, unita ad un'esperienza meditatamente stabilita ed eseguita con cura. Anche negli esperimenti di Millikan si è riscontrato un piccolo numero di goccioline che davano valori troppo grandi o troppo piccoli. Ma Millikan spiega queste rare eccezioni con il fatto che le goccioline non erano formate da olio puro o perché su di esse si era attaccata polvere dell'aria.

Abbiamo ricordato che Ehrenhaft ha effettuato osservazioni anche in aria ionizzata, dove ciascuna particella riceveva o perdeva elettricità in quantità uguali tra loro, che però apparivano tanto più piccole quanto minori erano le dimensioni della particella. Millikan indica l'impossibilità di ammettere che nell'aria ionizzata ci sono contemporaneamente cariche di tutte le grandezze possibili, tra le quali ciascuna particella sceglierebbe proprio quella che si adatta alle sue dimensioni.

Ora che abbiamo considerato i primi lavori di Ehrenhaft, diamo uno sguardo alle ricerche di altri studiosi.

In America J. Lee ha effettuato esperimenti nel laboratorio di Millikan con globuli solidi di gommalacca; ottenne  $e = 4,764 \cdot 10^{-10}\text{ u.e.s.}$  A Vienna D. Kostantinowsky osservò goccioline ancora più piccole di quelle di Ehrenhaft (fino a  $a = 0,2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ ) e per le quali trovò cariche 200 volte inferiori a  $e$ , il che lo costrinse a dubitare della struttura atomica dell'elettricità in generale. Più interessanti sono le ricerche di altre persone, estranee a questi dibattiti e imparziali. Regener, a Berlino, ha effettuato una ricerca utilizzando il metodo di Ehrenhaft, cioè con l'ultramicroscopio, ma con gocce di olio e soluzione di potassa caustica. Trovò solo cariche uguali a  $e = 4,86 \cdot 10^{-10}$  o suoi multipli (fino a 4); ma con le particelle d'argento, ottenute col metodo di Ehrenhaft, aspirando l'aria da un arco voltaico che si estende tra elettrodi metallici, non riuscì a trovare alcuna semplice regolarità. Pzibram ha studiato le particelle di una nebbia di fosforo e le particelle d'argento di E. Weiss; entrambi hanno confermato i risultati di Millikan. La stessa cosa si può dire delle esperienze di A.-F. Joffé che ha osservato l'effetto fotoelettrico

sulle particelle sottili sospese; esamineremo questo lavoro più avanti.

In questi lavori e in quelli di altri studiosi si trovano altre obiezioni al metodo di Ehrenhaft. A ciò si collega l'indicazione che le particelle da lui osservate non avevano una forma sferica. Le difficoltà scompaiono se si assegna loro una densità bassa, supponendo che siano formate da ossido e abbiano una forma accartocciata irregolare e una struttura porosa o spugnosa. Successivamente Ehrenhaft fece sprigionare l'arco voltaico nell'azoto puro tra gli elettrodi di un metallo nobile. Inoltre effettuò ricerche approfondite sul mercurio polverizzato, sul quale si poté immediatamente osservare il carattere metallico e la forma sferica delle gocce relativamente grandi. Non c'è motivo per cui questi caratteri non dovrebbero più esistere nelle goccioline più piccole; ma anche in questo caso ottenne gli stessi risultati dei suoi esperimenti precedenti. Per confutare l'obiezione relativa all'influenza del moto browniano, Ehrenhaft e Kostantinowsky hanno effettuato delle osservazioni tenendo conto di questo moto. Tuttavia, per gocce molto piccole, si sono ottenuti valori di carica fino a  $0,1e$ . È interessante notare che Ehrenhaft ha provato ancora un altro modo per confermare la legittimità del suo metodo determinando le dimensioni delle particelle. Illuminò delle polveri e dal colore dei raggi diffusi determinò le dimensioni delle particelle, utilizzando la formula data da G. Mie. Si ottennero così le stesse dimensioni che con la formula Stokes dove si introduce un apposito termine correttivo, mentre le formule del moto browniano danno valori troppo grandi per le dimensioni delle molecole.

Non ci soffermeremo sul lavoro che Schidlof e dei suoi studenti, Targenski e altri, hanno svolto a Ginevra e che hanno confermato i risultati di Millikan. J. Parankiewicz, uno studente di Ehrenhaft, trovò su alcune particelle cariche di  $3,11 \cdot 10^{-13}$  u.e.s., formanti  $e/2000$ . O.-W. Silvey (1916), J.-B. Derieux (1918), K. Wolter (1921), E. Radel (1920) e E. Schmid (1920) hanno ottenuto risultati coerenti con le deduzioni di Millikan. Da notare che E. Radel e E. Schmid hanno osservato con il metodo Ehrenhaft, cioè hanno utilizzato l'ultramicroscopio. E. Norst ha presentato una critica al metodo di osservazione dei colori dei raggi diffusi. La questione della densità delle particelle ha sollevato molte discussioni. Alcuni scienziati hanno trovato densità sorprendentemente basse per le particelle metalliche e, talvolta, anche densità maggiori, ad esempio: da 0,2 a 8,5 per il platino (invece di 21,4), da 0,5 a 4,0 per il selenio (4,45), 4,8 per l'oro, ecc.

Non possiamo ovviamente riportare tutti i dettagli di questa interminabile discussione. Limitiamoci a indicare che R. Bar (1922) ha pubblicato uno degli ultimi lavori relativi a questa questione. La sua attenta ricerca lo ha portato al risultato, che non esistono cariche inferiori a  $e$ , e che la bassa densità delle molecole e i bassi valori della carica ottenuti dal calcolo si spiegano con la struttura spugnosa e le particelle molto irregolari. Ma Th. Sexl (1924) e F. Wasser (1924) confutano queste deduzioni e sostengono quelle di Ehrenhaft. Alcuni autori indicano che lo strato di gas condensato che ricopre la superficie della particella può produrre un'apparente diminuzione di densità. Possiamo solo ripetere che il gruppo di scienziati viennesi non si arrende. Ehrenhaft ha pubblicato nel 1918 una considerevole raccolta dei suoi lavori con tutti i chiarimenti sulle questioni ad essi connesse.

## 5. La carica specifica dell'elettrone

Prima di concludere il capitolo sull'elettrone torniamo alla questione della carica specifica  $e/m$ , dove  $m$  è la massa dell'elettrone. All'inizio del § 1 abbiamo già reso noto il procedimento più importante per la determinazione di  $e/m$ , e segnalato l'estesa monografia di A. Bestelmeyer in cui vengono considerate le 45 misure effettuate in generale prima del 1913 (l'articolo è apparso solo in 1919). Come valore più probabile Bestelmeyer fornisce

$$\frac{e}{m_0} = 1,76 \cdot 10^7 \text{ u.e.m.}$$



con un errore possibile di  $\pm 1\%$ . Qui  $m_0$  è la massa dell'elettrone a riposo. Come ammesso, si omette il segno  $(-)$ , anche se in realtà  $e/m_0$  è una quantità negativa. La massa  $m$  dell'elettrone dipende dalla sua velocità  $v$ . Abbiamo visto ( T. V) che per questa dipendenza sono state proposte due funzioni: la prima dovuta a H.-A. Lorentz e la secondo a M. Abraham. A chiusura della discussione che ne è derivata furono effettuate una serie di indagini sperimentali dalle quali si dedusse il valore di  $\frac{e}{m}$  per  $v = 0$ , cioè il valore di  $\frac{e}{m_0}$ . Nel 1914 apparve un nuovo lavoro dovuto a G. Neumann ed eseguito con grande cura e nel 1916 un'aggiunta dovuta a Cl. Schaffer. Uno dei loro risultati dava

$$\frac{e}{m_0} = 1,765 \cdot 10^7 \text{ u.e.m.} \quad (27)$$

In seguito, F. Paschen (1916) trovò, sulla base di misure spettrometriche, di cui vedremo la teoria in seguito

$$\frac{e}{m_0} = 1,7649 \cdot 10^7 \text{ u.e.m.} \quad (27, a)$$

Ma L. Flamm (1917) fece un esame critico dei calcoli di Paschen, introdusse alcune correzioni e trovò

$$\frac{e}{m_0} = (1,7686 \pm 0,0029) 10^7 \text{ u.e.m.} \quad (27, b)$$

Dopo di loro si può accettare il valore generalmente adottato

$$\frac{e}{m_0} = 1,769 \cdot 10^7 \text{ u.e.m.} = 5,037 \cdot 10^{17} \text{ u.e.s.} \quad (28)$$

Nel 1923 apparve un lavoro di H. D. Babcook, che effettuò una nuova misura di  $e/m_0$  mediante una ricerca sul fenomeno di Zeeman. La teoria di questo fenomeno porta alla formula

$$\frac{e}{m_0} = \frac{4\pi c' \Delta\lambda}{H\lambda^2} \quad (29)$$

dove  $H$  è l'intensità del campo magnetico,  $\lambda$  la lunghezza d'onda della riga spettrale considerata;  $\Delta\lambda$  corrisponde allo spostamento laterale della riga normale del tripletto a partire dalla posizione media, e  $c'$  è la velocità della luce nel mezzo dove si misurano le grandezze  $\lambda$  e  $\Delta\lambda$ . Prima del 1913 furono effettuate da vari scienziati nove misure di  $e/m_0$  sulla base della formula (29). H.-D. Babcook ha studiato principalmente le righe del cromo. Ha trovato

$$\frac{e}{m_0} = 1,761 \cdot 10^7 \text{ u.e.m.}$$

Prendendo per  $e$  il valore di Millikan  $4,774 \cdot 10^{-10}$  u.e.s., troviamo sulla base della (28), per la massa dell'elettrone a riposo

$$m_0 = 0,8996 \cdot 10^{-27} g \quad (30)$$

e

$$\frac{m(H)}{m_0} = 1840 \quad (31)$$

dove  $m(H)$  rappresenta la massa di un atomo di idrogeno.



## 2 Teoria quantistica

### 1. Origine della teoria quantistica

Nello studio termodinamico del calore radiante la quantità

$$\varepsilon = h\nu \text{ erg} \quad (1)$$

gioca un ruolo importante e ha ricevuto il nome di *quanto*, o, più precisamente, *quanto di energia radiante*. Qui  $\varepsilon$ , cioè il quanto, rappresenta una quantità elementare, qualcosa come un atomo di energia radiante monocromatica;  $\nu$  è la frequenza di vibrazione caratteristica di questa energia. Quella detta *costante di Planck*  $h$  è una grandezza della stessa dimensione di quella chiamata in meccanica l'*azione*, proprio della dimensione dell'energia moltiplicata per il tempo, perché  $\nu$  è della dimensione  $(\text{tempo})^{-1}$ . Quindi la dimensione di  $h$  è

$$[h] = \frac{ML^2}{T} \quad (2)$$

Nel sistema C.G.S.  $\varepsilon$  si esprime in erg;  $\nu$  è il numero di vibrazioni al secondo, e  $h$  si esprime in erg-secondo. Abbiamo visto che finora il valore più probabile di  $h$  è

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot s \quad (3)$$

$h$  può essere considerata la *quantità elementare d'azione*; a volte è chiamata il *quanto d'azione*. Indichiamo una quantità che abbia la stessa dimensione di  $h$ . Supponiamo che un punto materiale di massa  $m$  si muova con velocità  $v$ ; siano:  $O$  un dato punto fisso qualunque e  $a$  la lunghezza della perpendicolare abbassata da  $O$  in un dato istante nella direzione della velocità  $v$ . Sappiamo che  $mv$  è chiamato la quantità di moto; il prodotto  $mva$  è detto il momento della quantità di moto rispetto al punto  $O$ . Poiché la dimensione di  $v$  è  $LT^{-1}$ , è chiaro che la dimensione di  $mva$  è

$$[mva] = \frac{ML^2}{T} = [h] \quad (4)$$

cioè è uguale a quella di  $h$ . Successivamente vedremo una generalizzazione della formula (4).

Sarà utile ricordare, sia pure in modo conciso ed elementare, per quale percorso Planck è arrivato alla scoperta della quantità  $h$ , che ha prodotto trasformazioni così profonde in quasi tutti i campi della fisica e che oggi tende a *distruggere l'intera teoria dell'energia radiante come moto vibratorio che si propaga nello spazio*.

Le ricerche teoriche di Planck sulla radiazione del corpo assolutamente nero sono iniziate nel 1896 e hanno portato nel 1900 alla scoperta della grandezza  $h$ . Lo scopo di questa ricerca era determinare la funzione  $E(\lambda, T)$  della lunghezza d'onda  $\lambda$  e della temperatura assoluta  $T$  che definisce la distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero. Planck presuppone che la radiazione provenga da punti specifici del corpo in cui avvengono determinati moti che provocano una perturbazione elettromagnetica nello spazio circostante questi punti. Ammetteva che in questi punti si verificano moti vibratorii degli elettroni. È importante notare che, come fu riconosciuto successivamente, il carattere del movimento che avviene nei centri di emissione della radiazione non ha alcuna importanza per le successive deduzioni teoriche. Tale centro è chiamato oscillatore, vibratore o radiatore; ammettiamo che in questo punto si verificano  $\nu$

vibrazioni, a seguito delle quali fuoriescono raggi della stessa frequenza e lunghezza d'onda  $\lambda$ . L'oscillatore emette energia radiante a scapito dell'energia dei suoi moti vibratorii, e se non riceve un afflusso di nuova energia, la sua energia si esaurirà e il movimento dell'oscillatore dovrà cessare. In questo caso tutta la sua energia verrà trasformata in energia di radiazione elettromagnetica. Ma il flusso di energia verso un oscillatore esiste sempre se, come supponiamo, all'interno del corpo si trova un numero molto elevato di oscillatori simili (della stessa frequenza  $\nu$ ). Allora l'intero spazio interatomico è pieno di energia radiante di frequenza  $\nu$  che affluisce da tutti i lati verso l'oscillatore e viene da esso assorbita. Qui abbiamo una risonanza semplice in cui ciascuno degli oscillatori svolge contemporaneamente il ruolo di risonatore messo in moto dalle oscillazioni elettromagnetiche che riceve. È chiaro che per tutti gli oscillatori e risonatori si deve stabilire uno stato di equilibrio in cui tutta la loro quantità di energia non varia nel tempo, a condizione che lo stato fisico del corpo non cambi. Tutti questi oscillatori, durante qualsiasi intervallo di tempo, emettono tanta energia radiante quanta ne assorbono. Ammettiamo inoltre che nel corpo considerato esistano oscillatori di tutte le possibili frequenze  $\nu$ , che per ciascun gruppo di oscillatori le cui frequenze sono comprese tra  $\nu$  e  $\nu + \Delta\nu$  il numero di queste frequenze sia molto grande. Risulta che nello stato di equilibrio stabile (massima entropia) tutti i gruppi di oscillatori sono alla stessa temperatura, e l'energia radiante emessa corrisponde proprio alla radiazione nera  $E(\lambda, T)$  per cui  $E(\lambda, T)\Delta\lambda$  è l'energia emessa nell'unità di tempo dal gruppo la cui frequenza di vibrazione è compresa tra  $\lambda$  e  $\lambda + \Delta\lambda$ ; qui  $\lambda$  e  $\nu$  sono uniti dalla relazione  $\lambda\nu = c$ , dove  $c$  è la velocità della luce nel mezzo in cui si misura la lunghezza d'onda  $\lambda$ .

Sia  $N$  il numero degli oscillatori del gruppo considerato e ammettiamo che tutta la loro energia sia uguale a  $J$ ; quando viene raggiunto l'equilibrio questa quantità non varia. L'energia  $U$  di un qualsiasi oscillatore è una grandezza che varia continuamente, a seconda dell'intensità fortuita del flusso di energia radiante che lo incontra; questa energia talvolta aumenta, talvolta diminuisce, a seconda che in un dato momento il caso faccia sì che l'emissione sia maggiore o minore dell'assorbimento. Ma l'energia media  $U$  di un oscillatore per un intervallo di tempo sufficientemente grande è una quantità completamente determinata, ovviamente uguale a  $J : N$ . Questa stessa quantità è uguale all'energia media di tutti gli oscillatori di un dato gruppo in un dato momento preso arbitrariamente. Essa rappresenta una funzione di  $\lambda$  e  $T$ ; ciò significa che è diversa per i vari gruppi di oscillatori e che dipende dalla temperatura. Planck per primo dedusse l'importante formula

$$E(\lambda, T) = 2\pi \frac{\nu^2}{c^2} U \quad (5)$$

dove  $c$  è la velocità della luce. Resta da trovare  $U$ . Per questo Planck suppose innanzitutto che l'energia di ciascuno degli oscillatori possa, nel tempo, assumere tutti i valori possibili, a seconda delle condizioni accidentali, come abbiamo detto sopra. Ma partendo da questa ipotesi così naturale e, sembra, indubbiamente vera, Planck ha ottenuto per  $E(\lambda, T)$  una formula tale da non essere verificata dall'esperienza, cioè dire che non corrisponde alla distribuzione nello spettro dell'irraggiamento nero dato dall'esperienza.

Allora un'idea di incredibile forza venne alla mente di Planck e “in quel momento afferrò con mano potente il timone di questa nave che è la fisica, e questa nave partì in una nuova direzione attraverso una strana regione a volte illuminata da una luce forte, talvolta coperta da una fitta nebbia, e fino ad allora sconosciuta; e finora è impossibile sapere dove andrà e quando la nebbia si dissiperà” (Caratteristiche dello sviluppo della fisica negli ultimi cinquant'anni (in russo), di Chwolson; 1924, p. 160). Questa idea consiste in questo: *egli suppose che un oscillatore non possa assumere un'energia arbitraria  $U$ , ma che  $U$  debba essere sempre uguale a un multiplo di una certa quantità elementare e ben determinata di energia, cioè di un atomo di energia, il cui valore dipende però dal gruppo di oscillatori, cioè dalla frequenza  $\nu$* . Designiamo questa

quantità con  $\varepsilon$ ; allora  $U$  può avere solo i valori

$$U = 0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, n\varepsilon \quad (6)$$

dove  $n$  è un numero intero. La grandezza  $\varepsilon$  è chiamata, come abbiamo detto sopra, un quanto di energia radiante. L'oscillatore può assumere solo un numero intero di quanti di energia. Ne consegue che un oscillatore non può emettere né assorbire un flusso continuo di energia radiante, ma che *l'emissione e l'assorbimento dell'energia avvengono per quanti indivisibili*; l'energia  $U$  dell'oscillatore varia per salti. Successivamente Planck modificò la sua idea, ammettendo che l'oscillatore emette energia radiante per quanti, ma che la assorbe in maniera continua. Molto è stato detto e scritto pro e contro questa opinione; la discussione continua ancora, in particolare per quanto riguarda il rapporto con l'energia allo zero assoluto. La preferenza sembra andare verso l'ipotesi iniziale, alla quale ci atterremo; ritorneremo su questa questione nel § 2.

L'intera quantità  $J$  di energia di un dato gruppo di oscillatori (di dato  $\nu$  o  $\lambda$ ) si compone di  $J/\varepsilon$  quanti, in ogni istante, è ripartita tra  $N$  oscillatori; questa distribuzione cambia continuamente. Utilizzando la teoria delle probabilità, le formule termodinamiche e la legge dello spostamento di Wien, Planck ha potuto dimostrare che per i vari gruppi di oscillatori *i quanti sono proporzionali alla frequenza  $\nu$* . Ha rappresentato con la lettera  $h$  il fattore di proporzionalità; è la famosa *costante di Planck*, che domina tutta la fisica contemporanea; il suo valore numerico è stato nella formula (3). Così il quanto  $\varepsilon$  è uguale a  $h\nu$ ; vedi formula (1). Ecco la tabella dei valori dei quanti (in erg) per raggi di varie lunghezze d'onda  $\lambda$ .

$\lambda$	$h\nu$ erg	$\lambda$	$h\nu$ erg
$3\text{ km}$	$6,5 \cdot 10^{-22}$	$5000 \text{ \AA}$	$3,92 \cdot 10^{-12}$
$3\text{ mm}$	$6,5 \cdot 10^{-16}$	$1000 \text{ \AA}$	$1,96 \cdot 10^{-11}$
$300 \mu$	$6,5 \cdot 10^{-15}$	$10 \text{ \AA}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$
$30 \mu$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$1 \text{ \AA}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
$1 \mu$	$1,96 \cdot 10^{-12}$	$0,072 \text{ \AA}$	$2,72 \cdot 10^{-7}$

Il quanto di luce avente la lunghezza d'onda più corta è  $43 \cdot 10^6$  volte maggiore di quello di uno dei raggi infrarossi estremi per il quale  $m\lambda = 300\mu$ . È curioso confrontare il quanto con l'energia  $i_0$  di una molecola a  $0^\circ$ . Secondo Millikan,  $i_0 = 5,62 \cdot 10^{-14}$ ; da cui segue che il maggiore dei quanti da noi indicati è uguale all'energia di 5.000.000 di molecole a  $0^\circ$ , e che il quanto della luce infrarossa  $\lambda = 26\mu$  è uguale all'energia di una molecola a  $0^\circ$ .

È facile assicurarsi che a ogni temperatura  $T$  l'energia  $i$  di una molecola e il quanto  $\varepsilon_m = (h\nu)_m$  del raggio avente nello spettro della radiazione nera, alla temperatura  $T$ , l'energia maggiore, sono legati dalla relazione

$$\varepsilon_m = (h\nu)_m = 3,4i \quad (7)$$

Non dobbiamo continuare nel percorso di deduzioni e calcoli che ha portato Planck alla formula definitiva per  $E(\lambda, T)$ ; diamo solo l'espressione di questa formula:

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{c^2 h}{e^{\frac{ch}{kT\lambda}} - 1} \quad (8)$$

o più brevemente

$$E(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad (8, a)$$

dove

$$c_1 = c^2 h \quad e \quad c_2 = \frac{ch}{k} \quad (8, b)$$

dove  $c$  è la velocità della luce,  $k$  è la costante di Boltzmann uguale  $R/N$ , dove  $R$  è la costante dei gas e  $N$  il numero di Avogadro. Abbiamo indicato queste formule per sommare i risultati di alcuni lavori recenti.

Nel 1919 W. Nernst e Th. Wulf hanno pubblicato un ampio studio critico di tutto il lavoro sperimentale svolto per verificare la formula (8,a), che questi scienziati scrivono nella forma

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} \quad (8, c)$$

dove  $C = c_1$ ,  $x = \frac{c_2}{\lambda T}$ . Essi prendono  $c_2 = 14300$  e trovano che la (8,c) deve essere completata da una correzione empirica e divenire

$$E(\lambda, T) = \frac{1}{\lambda^5} \frac{C}{e^x - 1} (1 + \alpha) \quad (9)$$

dove  $\alpha$  dipende da  $x$ , cioè, per una data  $T$ , da  $\lambda$ . Per  $x = 0$ , si ha  $\alpha = 0$ ; poi  $\alpha$  aumenta e raggiunge il suo valore massimo,  $\alpha = 0,072$ , per  $x = 2,5$ . Successivamente diminuisce lentamente; per  $x = 10$  abbiamo  $\alpha = 0,022$ , ed è solo per  $x = 20$  che  $\alpha$  diventa nuovamente zero. Si vede che la correzione introdotta da Nernst e Wulf è assai considerevole e può raggiungere il 7% del valore di  $E(\lambda, T)$ . Questo lavoro ha incoraggiato H. Rubens ad effettuare con l'aiuto di G. Michel una nuova verifica della formula di Planck, in particolare nel dominio delle grandi lunghezze d'onda, dove Nernst aveva riscontrato le maggiori deviazioni. La ricerca è stata fatta per otto radiazioni di lunghezza d'onda  $\lambda = 4,002 - 4,990 - 6,992 - 8,944 - 12,04 - 16,05 - 22,3$  e  $51,8 \mu$  e anche entro ampi limiti di temperatura; per esempio  $\lambda = 4,002 \mu$ , da  $T = 634^\circ$  a  $1628^\circ$ ; per i valori più grandi di  $\lambda$ , da  $T = 289^\circ$  a  $1831^\circ$ .

Di conseguenza si è trovato un ottimo accordo tra i valori forniti dall'osservazione e quelli calcolati con la formula (8,a) di Planck. Gli scostamenti non superano l'1%, cioè restano nei limiti degli errori di osservazione; sono distribuiti senza alcun ordine e talvolta da un lato, talvolta dall'altro.

È stato trovato il valore più probabile per  $c_2$

$$c_2 = 14260 \quad (10)$$

## 2. Quanti di energia e quanti d'azione. Energia allo zero assoluto

Abbiamo visto che la nozione di quanti è apparsa nella elaborazione della teoria di un fenomeno determinato e del tutto speciale, nell'emissione di energia radiante da parte di oscillatori che esistono nei corpi. Come abbiamo indicato, la struttura dell'oscillatore e l'origine del movimento che vi si verifica non giocano un ruolo essenziale, sebbene lo stesso Planck abbia ipotizzato che l'oscillatore sia un elettrone vibrante. Possiamo anzitutto generalizzare un po' l'idea fondamentale separandola completamente dalla questione dell'emissione e dell'assorbimento dell'energia radiante. Ammettiamo che esistano sistemi in cui tutta l'energia  $E$  (cinetica e potenziale) non possa avere valori formanti una serie continua, ma che  $E$  debba avere uno dei valori  $E_1, E_2, \dots, E_k, \dots$  che disponiamo in una serie crescente

$$E = E_1, E_2, \dots, E_k, \dots \quad (11)$$

I valori intermedi sono impossibili; il numero di possibili valori energetici rimane indeterminato, ma teoricamente può essere infinitamente grande. Ad ogni  $E_k$  corrisponde un determinato stato del sistema dipendente dalla disposizione relativa delle sue parti, se vi sono parti, o movimenti che vi si verificano. A seconda dei valori di energia si parlerà di 1°, 2°, ... k° stato del sistema. La transizione del sistema da un qualsiasi stato a un altro, ad esempio da k° a i°, può essere

effettuata solo per salto improvviso, e anche in questo passaggio l'energia varia solo per salti. Designiamo con  $\Delta E$  la variazione dell'energia in tale passaggio. Allora

$$\Delta E = E_i - E_k \quad (12)$$

Se  $i > k$ , allora  $\Delta E > 0$ , e il passaggio del sistema da uno stato ad un altro deve essere accompagnato, o meglio deve essere provocato, da un afflusso di energia proveniente dall'esterno; se  $i < k$ , si ha  $\Delta E < 0$ , e il cambiamento di stato del sistema è accompagnato da una perdita di energia, legata alla penetrazione nell'ambiente esterno al sistema di una quantità equivalente di energia della stessa specie o di qualsiasi altre specie.

Abbiamo un caso particolare quando le quantità  $E_k$  costituiscono una progressione aritmetica e possiamo porre  $E_k = k\varepsilon$ . In questo caso

$$\Delta E = (i - k) \varepsilon \quad (12, a)$$

Un tale caso si riscontra quando il sistema considerato si riduce a un punto materiale che esegue moti vibratorii armonici; sia  $m$  la sua massa. Se questo punto è un elettrone abbiamo l'oscillatore di Planck. Scriveremo l'equazione del moto nella forma

$$x = a \sin 2\pi\nu t \quad (13)$$

dove  $a$  indica l'ampiezza;  $\nu$  la frequenza dell'oscillazione uguale a  $\frac{1}{T}$ , con  $T$  il periodo. La velocità  $v$  del punto è

$$v = 2\pi\nu a \cos 2\pi\nu t$$

e la velocità  $v_0$  nel passaggio al punto 0, cioè per  $t = 0$ , è

$$v_0 = 2\pi\nu a \quad (13, a)$$

Per l'energia  $E$  abbiamo l'espressione generale

$$E = \frac{1}{2}mv_0^2 = 2m\pi^2\nu^2 a^2 \quad (13, b)$$

Supponiamo che  $\nu$  sia una quantità data, caratteristica del sistema considerato; è uguale a

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{c} \quad (13, c)$$

dove  $c$  è un coefficiente che entra nell'espressione della forza  $f = -cmx$ , che agisce sulla massa  $m$ . I vari stati possibili del sistema possono essere distinti solo dalle ampiezze; sia  $a_k$  l'ampiezza nello stato possibile  $k^e$ , per il quale l'energia è  $E_k$ . Allora la (13,b) e la condizione  $E_k = k\varepsilon$  introdotta da Planck per l'oscillatore danno

$$E_k = 2m\pi^2\nu^2 a_k^2 = k\varepsilon \quad (14)$$

Con questa equazione è determinata dalla  $k^e$  ampiezza possibile. Ammettiamo ora che  $\varepsilon = h\nu$ , dove  $h$  è la costante di Planck; allora la (14) dà

$$2m\pi^2\nu a_k^2 = kh \quad (15)$$

da cui

$$a_k^2 = \frac{h}{2m\pi^2\nu} k \quad (15, a)$$

$$E_k = kh\nu \quad (15, b)$$

Passiamo ora ai quanti d'azione, idea espressa da Planck poco dopo essere arrivato alla nozione di quanto di energia. Spiegheremo il pensiero di Planck utilizzando l'esempio appena esaminato di una massa oscillante  $m$ , cioè di un oscillatore. Alla coordinata  $x$  corrisponde una quantità di moto  $p$ , come ora chiamiamo questa quantità, un impulso  $p$  uguale a

$$p = m \frac{dx}{dt} = mv = 2\pi\nu ma \cos 2\pi\nu t = b \cos 2\pi\nu t \quad (16)$$

dove  $b = 2\pi\nu ma$ , l'impulso per  $t = 0$ . Dalla (13) e (16) otteniamo

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{p^2}{b^2} = 1 \quad (17)$$

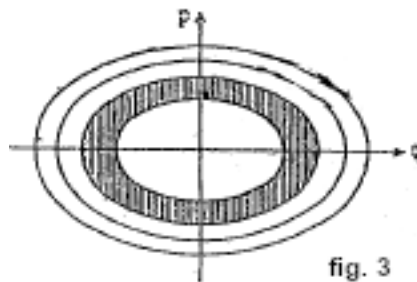
Lo stato di moto della massa oscillante  $m$  è determinato in ogni istante  $t$  da  $x$  e  $p$ . Tracciamo le coordinate cartesiane su un piano e tracciamo  $x$  e  $p$  su queste rette. Allora allo stato del nostro sistema al momento  $t$  corrisponderà un determinato punto del piano che cambia posizione contemporaneamente al cambiamento dello stato di moto o della "fase" del sistema. Chiameremo questo punto il *punto figurativo* (*fasico*). Quando il punto  $m$  compie un'oscillazione completa,  $x$  e  $p$  riprendono i loro valori iniziali e il punto figurativo ritorna al suo punto di partenza. Da ciò segue che in un caso dato il punto figurativo descrive sul piano una curva figurativa chiusa. La formula (17) mostra che questa curva è un'ellisse. La superficie  $S$  di questa ellisse è uguale a  $\pi ab$ , oppure (vedi eq. (16) e (13, b))

$$S = \pi ab = 2\pi^2\nu ma^2 = \frac{E}{\nu} \quad (18)$$

Così la superficie  $S$  è la misura dell'energia  $E$  della massa oscillante  $m$ . Tutti i possibili valori di energia (per  $\nu$  invariabile) corrispondono ad un numero infinito di ellissi, simili tra loro (non cofocali), perché il rapporto degli assi [vedi (16)]:

$$\frac{b}{a} = 2\pi\nu m \quad (18, a)$$

è una grandezza uguale per tutte le ellissi. La figura 3 rappresenta una serie di queste ellissi; ciascuno di essi corrisponde ad un determinato "stato" del semplice sistema considerato.



L'idea di Planck assume ora la seguente forma: *non tutte le ellissi corrispondono a possibili stati del sistema*. Esiste una sola serie possibile di ellissi determinate, che consideriamo rappresentate in figura 3; essi sono definiti in quanto le superfici delle figure anulari limitate da due ellissi vicine devono essere uguali tra loro e pari alla grandezza  $h$ . Siano  $S_1, S_2, S_3 \dots S_k \dots$  le superfici limitate dalla prima, seconda, ecc., ellissi; allora l'idea di Planck, avente il carattere di un assioma, può essere espressa nella forma

$$S_k - S_{k-1} = h \quad (18, b)$$



Nel caso semplice che consideriamo qui  $S$ , della prima ellisse è uguale a  $h$ , e abbiamo

$$S_k = kh \quad (18, c)$$

Ma  $S_k = \pi a_k b_k$ ; inoltre per la (16),  $b_k = 2\pi\nu m a_k$ , e quindi  $S = 2\pi^3\nu m a_k^2$ . Allora l'equazione (18,c) dà

$$2\pi^2\nu m a_k^2 = kh \quad (18, d)$$

Si ottengono pertanto tutte le ampiezze possibili (15,a), che abbiamo ottenuto partendo dall'ipotesi che l'energia  $E_k = k\varepsilon = kh\nu$ . Inutile dire che ora la formula generale (13,b) per l'energia cinetica della massa oscillante  $m$ , se si pone  $a = a_k$  secondo la (18,d) e si mette  $E_k$  al posto di  $E$ , dà la formula (15), cioè  $E_k = kh\nu$ .

La condizione (18,b) si può scrivere come

$$\iint dpdx = h \quad (19)$$

dove l'integrazione è estesa alla superficie anulare menzionata.

Se per  $x$  costante si integra rispetto a  $p$  e si indicano i valori estremi di  $p$  con  $p_k$  e  $p_{k-1}$ , la (19) diviene

$$\int (p_k - p_{k-1}) dx = h \quad (19, a)$$

La condizione (18,c) dà

$$\int p_k dx = kh \quad (19, b)$$

Planck postula che la formula scritta (18,b) o (19,b) deve essere vera per qualsiasi sistema meccanico periodico che abbia un solo grado di libertà. In questo caso il movimento che avviene nel sistema è determinato da un'unica grandezza variabile, che appare come una funzione del tempo  $t$ ; designiamola con  $q$ . Nel caso particolare considerato della massa oscillante  $m$ , si ha (vedi (13)),  $q = x = a \sin 2\pi\nu t$  (in fig. 3 l'ascissa è già indicata con  $q$ ). Sia  $E$  l'energia cinetica del moto; si sa dalla meccanica che l'impulso  $p$  corrispondente alla coordinata  $q$  dove è determinato dalla formula

$$p = \frac{dE}{dq} \quad (20)$$

dove  $q' = \frac{dq}{dt}$ . Supponiamo che il moto sia periodico. Prendendo  $q$  e  $p$  come coordinate cartesiane del punto nel piano, otteniamo la linea figurativa corrispondente ad un determinato stato del sistema di data energia  $E$ . Secondo il postulato di Planck sono possibili solo quegli stati del sistema per i quali, secondo la (19,b)

$$\int p_k dq = kh \quad (21)$$

Si prende l'integrale per tutti i valori di  $q$  che corrispondono a un periodo intero. Per il caso di un oscillatore abbiamo  $q = x$ ,  $q' = v$ ,  $E = \frac{1}{2}mv^2$  e pertanto

$$p = \frac{\partial E}{\partial q'} = \frac{dE}{dv} = mv \quad (21, a)$$

conformemente alla (16).

Consideriamo ancora un esempio, quello di una particella materiale di massa  $m$  che si muove uniformemente, con velocità  $v$ , su una circonferenza di raggio  $a$ . Come coordinata si sceglierà

l'angolo  $\varphi$  che il raggio  $a$  forma con una delle sue posizioni prese come origine, in modo che  $q = \varphi$ . Allora la velocità sarà

$$v = a \frac{d\varphi}{dt} = a\varphi' \quad (22)$$

Per l'energia cinetica abbiamo

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}ma^2\varphi'^2 \quad (22.a)$$

La formula (20) nella quale  $q' = \varphi'$  dà l'impulso

$$p = ma^2\varphi' \quad (22, b)$$

la (22) e la (22,b) danno

$$p = mva \quad (22, c)$$

Confrontando la (22,c) e la (4), vediamo che  $p$  è il momento della quantità di moto della massa  $m$  rispetto al centro della circonferenza su cui si muove. Per l'energia  $E$  abbiamo l'espressione

$$E = \frac{1}{2}p\varphi' \quad (22, d)$$

Indichiamo con  $nu$  il numero di giri nell'unità di tempo; allora  $\varphi' = 2\pi\nu$  e

$$E = \pi p\nu \quad (22, e)$$

Il raggio  $a$  dell'orbita è rimasto finora perfettamente indeterminato; i vari valori di  $a$  determinano i diversi stati del sistema. Supponiamo ora che non tutti gli stati del sistema siano possibili, ma solo quelli che soddisfano le condizioni quantistiche (21). Ciò significa che il moto può avvenire solo su determinate circonferenze, i cui raggi indicheremo con  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_k, \dots$ ; le velocità corrispondenti saranno designate dalla velocità  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_k, \dots$ . Allora la (22,c) dà

$$p_k = mv_k a_k \quad (22, f)$$

Portiamo la (22,f) e  $q = \varphi$  nella (21), dovremo prendere l'integrale tra i limiti  $\varphi = 0$  e  $\varphi = 2\pi$ . Allora otteniamo

$$\int_0^{2\pi} mv_k a_k d\varphi = kh$$

o

$$2\pi mv_k a_k = kh$$

da cui si ottiene

$$mv_k a_k = p_k = k \frac{h}{2\pi} \quad (23)$$

Il momento della quantità di moto deve essere un multiplo intero di  $\frac{h}{2\pi}$ . Per i raggi  $a_k$  delle possibili orbite non possiamo ottenere formule, perché il rapporto tra la velocità  $v$  e il raggio  $a$  con cui sono determinate le condizioni meccaniche del sistema è a noi sconosciuto. Per l'energia  $E_k$  sull'orbita possibile  $k^e$  si ha (vedi (22,e)),  $E_k = \pi p_k \nu_k$ ; estraendo  $p_k$  dalla (23) otteniamo

$$E_k = \frac{1}{2}kh\nu_k \quad (23, a)$$

Se  $h\nu_k$  è detto un quanto, l'energia è pari ad un numero intero di semiquanto. Ma tale designazione non ha qui alcun significato, perché non esiste alcuna analogia con il quanto  $h\nu$  di un oscillatore, per il quale  $\nu$  è un dato caratteristico della sua grandezza: vedi (13,c). Ma per

la particella rotante sulla circonferenza,  $\nu_k$  sebbene analogo a  $\nu$ , ha il suo valore speciale per ciascuna orbita.

Se nella (22,a) si sostituisce  $\varphi'$  con il suo valore tratto dalla (22,b), si ottiene:

$$E = \frac{p^2}{2mq^2} \quad (23, b)$$

Ma la (23) dà

$$p = \frac{kh}{2\pi}$$

per questo

$$E = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m a^2} \quad (23, c)$$

L'energia aumenta proporzionalmente al quadrato del numero quantico.

Come si è detto, la formula scritta (18,b) o (19,b) deve essere applicata a qualunque sistema che abbia un grado di libertà e sia animato da un moto periodico. Per un tale sistema esiste solo una coppia di quantità variabili  $q$  e  $p$ . Si ammette che il sistema possa esistere solo in uno dei determinati stati della serie a cui corrispondono i valori  $E_k$  dell'energia. Questi stati sono determinati dalla formula fondamentale

$$\int p dq = kh \quad (24)$$

Qui l'integrazione si estende a un periodo completo del moto. La determinazione dei possibili stati del sistema mediante la condizione (24) è chiamata quantizzazione del sistema.

Successivamente vedremo come sia opportuno effettuare la quantizzazione quando il sistema gode di più gradi di libertà e anche quando il suo moto non è periodico. Esamineremo questa questione nel prossimo paragrafo.

In conclusione di questo paragrafo diremo qualche parola sulla questione dell'energia allo zero assoluto, strettamente legata alla teoria quantistica. Questa questione, che si esamina sui calori specifici, è stata sollevata in relazione alla seconda ipotesi di Planck, che ammette che l'oscillatore emette energia radiante per quanti interi, ma la assorbe con flusso continuo. Risulta che in questo caso l'oscillatore ha alla temperatura dello zero assoluto un'energia residua pari a  $\frac{h\nu}{2}$ . La discussione sull'esistenza di tale energia allo zero assoluto non può ancora considerarsi chiusa. Un tenace difensore di questa idea è Nernst (1916), che in una serie di lavori ha sviluppato l'idea che l'etere luminoso contiene in sé colossali riserve di energia, che conservano negli elementi oscillanti della materia una certa energia quando la temperatura scende allo zero assoluto. Sulla base di varie considerazioni Nernst ritiene che  $1 \text{ cm}^3$  di etere contiene una quantità di energia dell'ordine di  $10^{16}$  piccole calorie.

A favore dell'energia allo zero assoluto testimoniano fenomeni di varia natura, in particolare fenomeni magnetici. La teoria di Langevin e altri presuppone, in modo analogo alla vecchia teoria di Ampère, che il ferromagnetismo, il paramagnetismo e il diamagnetismo siano prodotti dal movimento degli elettroni in orbite circolari; è supportato dagli esperimenti di Einstein e W.-J. De Haas. Il magnetismo non scompare nemmeno alle temperature più basse raggiungibili, da ciò consegue che il movimento non cessa di esistere, e non vi è alcuna indicazione che obblighi a credere che scompaia allo zero assoluto. Tra i lavori più recenti si segnala quello di K. Bennewitz e F. Simon (1923), che per due vie diverse giungono alla conclusione che allo zero assoluto esiste energia. Basandosi dapprima sulle idee di F.-A. Lindemann sulla fusione dei corpi (1910), idee che portano alla formula per il numero  $\nu$  delle vibrazioni "proprie" di un corpo solido, essi trovano che per l'idrogeno l'esistenza di energia, allo zero assoluto, ha un grado di probabilità abbastanza alto. In secondo luogo, esaminano le deviazioni di sette sostanze gassose dalla regola di Trouton, e trovano che queste deviazioni scompaiono, vale a dire che la

costante di Trouton si avvicina al valore normale 20 – 22 se si considera l'energia dello zero assoluto. Risulta che quest'ultimo, rispetto al calore di fusione (22 secondo Nernst), è molto grande nell'elio. È possibile che questa sia la ragione per cui l'elio non solidifica nemmeno a 0,9° della temperatura assoluta<sup>1</sup>. L'indipendenza dei fenomeni radioattivi rispetto alla temperatura testimonia anche a favore dell'energia allo zero assoluto, come indica Planck.

### 3. Quantizzazione. Adiabatiche

Nel paragrafo precedente abbiamo introdotto la nozione di quantizzazione di un sistema ad un solo grado di libertà. Ciò significa che l'energia  $E$  di un sistema può essere rappresentata come una funzione di una coordinata variabile  $q$ , che, a sua volta, è una funzione del tempo. A questa grandezza  $q$  corrisponde l'impulso  $p$  determinato dalla formula (20), cioè

$$p = \frac{\partial E}{\partial q'} \quad (25)$$

Per un oscillatore  $q = x$ ,  $p = mv$ , e la formula (24), cioè

$$\int p dq = kh \quad (26)$$

in cui l'integrale si estende ad un'oscillazione completa, dà la condizione (15) o (18,d) per le possibili ampiezze. Per il rotatore  $q = \varphi$ , l'impulso (più esattamente la coordinata dell'impulso, ovvero il momento dell'impulso)  $p = mva$  (vedi (22,0)) e l'integrale (26) esteso a tutto il contorno danno la condizione (23) per i raggi delle possibili orbite.

La questione si complica quando si ha a che fare con un sistema a due o più gradi di libertà. Dobbiamo qui limitarci a poche indicazioni, perché per una spiegazione più completa dovremmo utilizzare formule meccaniche che non si trovano nel nostro "Trattato di Fisica" e, in generale, uscendo dal quadro che abbiamo mantenuto fino ad ora.

Siamo costretti a distinguere diversi casi, partendo dal più semplice per arrivare al più complicato. La questione, come nel caso di un sistema a un solo grado di libertà, si riduce a determinare i possibili stati del sistema e i corrispondenti valori della sua energia  $E_1, E_2, E_3$ , ecc. Abbiamo chiamato una tale determinazione la quantizzazione del sistema. Per il sistema a un solo grado di libertà, in cui avviene un moto strettamente periodico, il problema è risolto dalla formula (26), nella quale  $k$  è chiamato numero quantico. Per i casi più complicati la questione si riduce alla ricerca delle regole secondo le quali la quantizzazione deve essere effettuata in ciascun caso particolare.

Abbiamo un primo caso di complicazione quando si deve sottoporre a quantizzazione un sistema a due gradi di libertà, in cui però il moto che vi si compie è, come nel caso semplice precedente, rigorosamente periodico. Per un tale sistema Sommerfeld ha fornito una semplice regola di quantizzazione che consiste in ciò che segue. Lo stato del sistema è determinato da due coordinate variabili  $q_1$  e  $q_2$ , a cui corrispondono due coordinate di impulso, o semplicemente gli impulsi  $p_1$  e  $p_2$ , che sono determinati secondo lo schema (25), in cui si assume che ciascuno degli impulsi è funzione solo della coordinata a cui corrisponde. In questo caso conviene scrivere due condizioni quantistiche della forma (26)

$$\int p_1 dq_1 = k_1 h \quad \int p_2 dq_2 = k_2 h \quad (27)$$

dove i limiti degli integrali devono essere scelti in modo che ciascuna delle coordinate  $q_1$  e  $q_2$  percorra l'intero ciclo di valori che determinano in modo univoco tutte le fasi dello stato del

<sup>1</sup>L'elio è appena stato solidificato da W. H. Keesom (C. R., 183, n° 1, 5 luglio 1926) a 4,2 K a 150 atm e a 1,1° K a 26 atm.

sistema. Sommerfeld ha applicato questa regola anche al caso in cui l'orbita circolare del nostro rotatore è sostituita da un'orbita ellittica. Introduciamo le solite coordinate polari  $r$  (raggio vettore) e l'angolo azimutale  $\varphi$ , ponendo l'origine delle coordinate in uno dei fuochi dell'ellisse. Se designiamo gli impulsi corrispondenti con  $p_r$  e  $p_\varphi$ , allora le condizioni quantistiche assumono la forma

$$\int p_\varphi d\varphi = k_\varphi h \quad \int p_r dr = k_r h \quad (27, a)$$

dove  $k_\varphi$  e  $k_r$  sono due numeri interi. I limiti del primo integrale sono ovviamente 0 e  $2\pi$ . È opportuno prendere il secondo integrale dal valore più piccolo  $r_{min}$  (perielio) fino al valore più grande  $r_{max}$  (afelio) e ritornare a  $r_{min}$ . Il numero  $k_\varphi$  è detto numero quantico azimutale e  $k_r$  numero quantico radiale. Ritroveremo la quantizzazione del moto ellittico in uno dei capitoli successivi, dove verrà spiegata più in dettaglio. Vedremo successivamente come N. Bohr abbia modificato la regola di Sommerfeld, cioè le condizioni (27,a).

Quanto appena detto sui sistemi a due gradi di libertà può essere esteso a un sistema avente un numero arbitrario  $n$  di gradi di libertà, se abbiamo  $n$  coordinate  $q_1, q_2, \dots, q_n$  e  $n$  impulsi  $p_1, p_2, \dots, p_n$ , e per il quale abbiamo  $p_1 = f(q_1)$ , cioè che ogni impulso è funzione solo della singola coordinata che gli corrisponde. Abbiamo in questo caso, seguendo Sommerfeld,  $n$  equazioni quantistiche della forma

$$\int p_i dq_i = h_i k_i \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (27, b)$$

In questo caso diciamo che le variabili  $q$  si separano, e il sistema è chiamato (vedi Sommerfeld, "Atombau und Spektrallinien", 4a ed., p. 104, 1924), condizionatamente periodico. La questione di come procedere quando la condizione  $p_i = f(q_i)$  non è soddisfatta, cioè quando le variabili non sono separate, non è ancora risolta.

Condizionalmente periodico appare anche il caso in cui, ad esempio, in un sistema a due gradi di libertà, le coordinate  $q_1$  e  $q_2$ , pur oscillando periodicamente tra due limiti costanti, hanno durate disuguali per i loro periodi. Incontriamo un caso del genere quando la particella si muove su un'ellisse dotata di moto di precessione, cioè ruotante attorno a uno dei suoi fuochi, in conseguenza della quale il perielio si sposta su una circonferenza il cui centro è questo fuoco. È facile vedere che allora l'orbita della particella non è chiusa. Ma in questo caso si può ancora, come dice Sommerfeld, effettuare la quantizzazione se si prendono coordinate che variano periodicamente, come fanno le coordinate polari  $r$  e  $\varphi$ . Ma i periodi non sono uguali. Se il perielio si muove nella direzione del moto della particella, il periodo del raggio  $r$  è maggiore di quello dell'azimut  $\varphi$ ; se il moto del perielio è in direzione opposta, il periodo del raggio è minore di quello dell'angolo  $\varphi$ .

Quando si affronta il problema di quantizzare un qualsiasi sistema si pone una questione molto importante e molto difficile, quella della scelta delle coordinate  $q$  quando il numero di gradi di libertà è superiore a uno. La cosa consiste in questo: la quantità  $pdq$  è invariante per sistemi a un grado di libertà, cioè non dipende dalla scelta delle coordinate; ma per un numero maggiore di gradi di libertà le singole quantità  $p_i dq_i$  non sono invarianti, ed è per questo che le equazioni (27,b) danno risultati diversi a seconda della scelta delle coordinate, mentre il problema della quantizzazione di un sistema, cioè della determinazione dei suoi possibili stati, non può ovviamente avere che una sola soluzione. Allora ci si chiederà: quali coordinate bisogna scegliere per ottenere una soluzione esatta? A questa domanda hanno risposto K. Schwarzschild (1916), P. S. Epstein (1916) e A. Einstein (1917). Una presentazione del loro lavoro andrebbe oltre lo scopo di questo libro. Notiamo solo che A. Einstein parte dal fatto che, sebbene  $p_i dq_i$  non sia invariante, la somma

$$\sum_1^n p_i dq_i = cost \quad (28)$$

è invariante e non dipende dalla scelta delle coordinate.

Resta da parlare di uno dei capitoli più importanti della teoria dei quanti e della quantizzazione. La sua importanza aumenta continuamente; un gran numero di studiosi, stranieri e russi (I. A. Khoutof e altri) stanno lavorando nel dettaglio al suo sviluppo; il ciclo dei problemi per la soluzione dei quali indica le possibili vie non fa che estendersi. Ma il contenuto di questo capitolo è troppo strettamente legato a una serie di questioni che non abbiamo ritenuto possibile affrontare qui, perché esulano dai limiti del quadro imposto dal carattere di questo libro. Abbiamo in mente il capitolo degli invarianti adiabatici o ipotesi adiabatica, come la chiama il suo autore P. Ehrenfest (1914); N. Bohr dà a questa teoria il nome di *principio della possibilità di trasformazione meccanica*. Per le ragioni esposte dobbiamo limitarci a dire qualche parola al riguardo.

Lo stato di un sistema è determinato in ogni dato istante dalle coordinate  $q$  (funzioni del tempo) e, inoltre, da alcuni parametri che sono costanti, cioè non dipendono dal tempo. Questi ultimi sono determinati dalla struttura interna del sistema, ad esempio dalle connessioni che esistono al suo interno, oppure da influenze esterne: a queste ultime possono essere ridotte le intensità dei campi gravitazionali, elettrici o magnetici. Supponiamo che il sistema si trovi in uno degli stati "possibili", determinati dalle condizioni quantistiche, e che cominciamo a modificare uno dei parametri molto lentamente, in modo più rigoroso, con una lentezza infinita, in modo tale che durante il tempo della piccolissima variazione  $\Delta s$  del parametro  $s$  nel sistema si verifichi un gran numero di moti periodici ad esso specifici. La variazione del parametro  $s$  rappresenta un processo di natura puramente meccanica. P. Ehrenfest indica tale processo come *adiabatico reversibile*, per analogia con i fenomeni adiabatici reversibili della termodinamica. In questi ultimi fenomeni le grandezze che determinano il moto termico non sono soggette ad un'azione immediata, ma solo indirettamente, ad esempio in una variazione di volume; quindi nei fenomeni che Ehrenfest prevede, nessuna influenza diretta sul moto del sistema in entrambi i casi abbiamo processi reversibili, infinitamente lenti, ciascuno dei cui elementi corrisponde ad uno stato di equilibrio. Le quantità che rimangono invariabili in tale processo sono chiamate invarianti adiabatici. La loro ricerca per un dato sistema costituisce uno dei problemi più importanti della fisica attuale. In una notevole dissertazione I. A. Kroutkof (1921) ha esaminato un gran numero di esempi di ricerche di invarianti adiabatici. Ci limiteremo ad un esempio famoso, quello del pendolo.

Supponiamo che il pendolo sia costituito da un filo senza peso di lunghezza  $l$ , alla cui parte inferiore è sospesa una massa  $m$ . L'estremità superiore è serrata solo leggermente tra morsetti, in modo che si può tirare il filo verso l'alto e successivamente diminuire la lunghezza  $l$  in modo continuo. Qui abbiamo un'azione esterna sulla lunghezza, che svolge il ruolo di parametro costante durante la durata dei movimenti periodici del pendolo che avvengono in assenza di azione esterna. Ammettiamo che, nel tempo in cui si verifica una piccola variazione  $dl$  della lunghezza del filo ( $dl < 0$ ), il pendolo possa compiere un gran numero di oscillazioni la cui frequenza  $\nu$  è uguale a

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (29)$$

Sia  $\varphi$  lo scarto variabile del pendolo che svolge qui il ruolo di coordinata  $q$ . La tensione  $F$  del filo in un momento dato è uguale a

$$F = mg \cos \varphi + ml \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \quad (29, a)$$

(la forza peso e la forza centrifuga). Si assume che l'ampiezza angolare  $\varphi_0$  sia molto piccola, in modo che il pendolo esegua vibrazioni armoniche che possono essere rappresentate da

$$\varphi = \varphi_0 \sin 2\pi\nu t \quad (29, b)$$

Per accorciare il filo di una lunghezza  $dl$  bisogna compiere un lavoro  $dR = \overline{F}dl$ , dove  $\overline{F}$  è il valore medio della tensione del filo durante l'intero periodo di oscillazione. Quindi si ha (vedi (29, a)),

$$dR = -\overline{F}dl = -mg\overline{\cos\varphi}dl - ml\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 dl \quad (29, c)$$

Qui e in seguito i tratti sui simboli indicano valori medi. Ammettendo che  $\varphi$  è molto piccolo perché si possa prendere  $\cos\varphi = 1 - \frac{1}{2}\varphi^2$ , è facile trovare che

$$\overline{\cos\varphi} = 1 - \frac{\varphi_0^2}{4} \quad \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \frac{g}{l} \frac{\varphi_0^2}{2}$$

Da ciò

$$dR = -mgdl - mg\frac{\varphi_0^2}{4}dl \quad (30)$$

Il primo termine esprime il lavoro di sollevamento del peso  $mg$  di un'altezza  $dl$ ; il secondo termine, cioè il lavoro

$$dR' = -\frac{1}{4}mg\varphi_0^2dl \quad (30, a)$$

è uguale all'aumento dell'energia  $E$  del pendolo. Nel movimento vibratorio armonico, l'energia è  $E = \frac{1}{2}mv_0^2$ , dove  $v_0$  è la velocità della massa  $m$  quando  $\varphi = 0$ , di modo che  $v_0 = 2\pi\nu l\varphi_0$ ; ciò dà, sostituendo  $\nu$  con il suo valore ricavato dalla (29):

$$E = \frac{1}{2}mgl\varphi_0^2 \quad (30, b)$$

Da ciò

$$dE = \frac{1}{2}mg\varphi_0^2dl + mgl\varphi_0d\varphi_0 \quad (30, c)$$

Dall'uguaglianza  $dE = dR'$  otteniamo dopo la soppressione del fattore comune  $mg\varphi_0$

$$-\frac{3}{4}\varphi_0dl = ld\varphi_0 \quad (31)$$

L'integrazione dà, indicando con  $C$  una costante

$$l^{\frac{3}{4}}\varphi_0 = C \quad (32)$$

Da ciò si vede che la diminuzione adiabatica della lunghezza del filo produce un aumento dell'ampiezza delle oscillazioni; l'ampiezza lineare  $l\varphi_0$ , invece, diminuisce. Se nella (30,b) si introduce il valore di  $\varphi_0$  tratto dalla (32), si ottiene

$$E = \frac{Cmg}{2\sqrt{l}} \quad (32, a)$$

L'energia aumenta quando  $l$  diminuisce; essa è inversamente proporzionale a  $\sqrt{l}$ . Se nella (32,a) introduciamo il valore di  $l$  ricavato dalla (29), otteniamo

$$E : \nu = C\pi m\sqrt{g}$$

cioè una grandezza costante.

L'energia cinetica media  $\overline{E}_k$  per il tempo  $T = \frac{1}{\nu}$  di una oscillazione completa è  $\frac{1}{2}E(T.I.)$ . Inoltre

$$\overline{E}_k = \frac{1}{T} \int_0^T E_k dl \quad (32, b)$$

Così possiamo scrivere

$$2 \int_0^T E_k dl = 2T \overline{E_k} = 2 \frac{\overline{E_k}}{\nu} = \frac{E}{\nu} = \text{cost} \quad (33)$$

Questa formula mostra soprattutto che nel cambiamento adiabatico dello stato del pendolo l'energia e la frequenza delle oscillazioni aumentano proporzionalmente tra loro. Ma il risultato più importante è che la grandezza  $E_{cin}$  rappresenta l'“azione” elementare. E vediamo che *l'integrale della minima azione esteso ad un intero periodo è un invariante adiabatico*. Un altro esempio è fornito da un corpo di cui uno dei punti è tenuto immobile e il cui cambiamento di stato adiabatico consiste in una variazione infinitamente lenta dei suoi tre momenti di inerzia principali. Non daremo altri esempi di tali invarianti, che si troveranno, come abbiamo detto, nella memoria di I. A. Kroutkof.

L'esempio appena esaminato facilita la comprensione di ciò che costituisce l'essenza della teoria di P. Ehrenfest sul ruolo che svolgono gli invarianti adiabatici nella quantizzazione dei sistemi. Ehrenfest stesso formula il suo principio in questi termini: “*Se si sottopone un sistema ad un processo adiabatico reversibile portando uno dei suoi stati possibili, cioè che soddisfano le condizioni quantistiche, questo sistema passa ad un nuovo stato che è anch'esso possibile*”. Viceversa: immaginiamo un sistema in un certo stato di moto; se è possibile, mediante processi adiabatici reversibili, portarlo ad uno stato la cui possibilità è già dimostrata mediante quantizzazione, siamo autorizzati a concludere che anche lo stato iniziale era uno stato possibile, cioè soddisfaceva le condizioni quantistiche. Questo metodo ha ricevuto ampia applicazione per lo studio dell'influenza dei campi elettrici e magnetici su vari tipi di sistemi. K. Förster-Ling (1924) ha esteso la teoria degli invarianti adiabatici.

## 4. Nozioni preliminari sui quanti di luce

Finora non abbiamo espresso il termine *quanto di luce*. Intendiamo dedicare un capitolo speciale a questa questione nella seconda parte e mostrare che il dibattito sui quanti di luce si presenta come una questione scottante, importante e interessante nella fisica contemporanea, ricca di grandi possibilità, e ci costringe a pensare che la fisica sia vicina ad una nuova grandiosa rivoluzione nel campo delle sue rappresentazioni più importanti e fondamentali. Per il momento ci limiteremo ad indicare brevemente le idee fondamentali di Einstein, e aggiungeremo solo alcune considerazioni di carattere generale.

A. Einstein parte dall'ipotesi originaria di Planck secondo la quale i centri di emissione della radiazione emettono e assorbono energia radiante per quanti interi di energia, ciascuno dei quali contiene un numero  $h\nu$  di erg. Così di un corpo A fuoriescono quanti (non aggiungiamo di “energia”, perché in questo paragrafo parleremo solo di quanti di energia e non di quanti di azione); un altro corpo B, che si trova a una distanza arbitraria da A, assorbe dei quanti. Ci chiederemo: cosa c'è nello spazio intermedio tra A e B? Einstein esprime questo pensiero estremamente audace, che il flusso di energia radiante è costituito da quanti distinti, in nessun modo uniti tra loro e che viaggiano con la velocità  $c$  della luce. Questi quanti rappresentano qualcosa come atomi di energia radiante e sono chiamati quanti di luce, anche se il pensiero di Einstein si riferisce a tutti i casi di energia radiante e non solo a quella luce visibile. Qui abbiamo un evidente ritorno alla teoria newtoniana dell'emissione della luce, con però questa differenza essenziale, che le particelle di luce, o più precisamente di energia radiante, possono contenere quantità di energia che differiscono senza limiti, dipendenti dalla grandezza  $\nu$  caratteristica per ciascuna specie di particelle.

Ma sappiamo che un'enorme quantità di fenomeni luminosi diversi si spiegano facilmente in tutte le loro particolarità con l'ipotesi che la luce, o meglio l'energia radiante, sia un moto



vibatorio che si diffonde nello spazio, e nel quale  $\nu$  e  $\lambda = \frac{c}{\nu}$ , che ad essa è legato, hanno il significato semplice, comprensibile e reale di un numero di vibrazioni al secondo e di una lunghezza d'onda. È indifferente se accettare l'antica teoria delle vibrazioni elastiche delle particelle eteriche o la teoria elettromagnetica della luce.

La teoria ondulatoria spiega la riflessione e la rifrazione, l'interferenza e la diffrazione, la polarizzazione di ogni genere, la doppia rifrazione, ecc. ecc. dei raggi luminosi. Non si vede che la teoria dei quanti di luce possa dare una spiegazione così semplice e di facile comprensione per nessuno dei fenomeni elencati, ad eccezione di quello della riflessione. Per il più tipico, l'interferenza dei raggi, è molto difficile da concepire come possa essere prodotto diversamente dalla combinazione di più moti vibratori. Ma c'è di più: il quanto che viaggia nello spazio si caratterizza per la quantità  $h\nu$  di energia che contiene. Ma la  $\nu$  è presa dalla teoria del moto vibatorio, dove ha un significato semplice e comprensibile. Ma che significato ha la  $\nu$  nella teoria dei quanti di luce? Un fiotto di energia luminosa contenente una quantità  $h\nu$  di energia che scorre. Allora  $\nu$  appare come un semplice coefficiente numerico diverso per i diversi tipi di quanti esistenti, e in cui manca del tutto la rappresentazione del numero che indica quante volte si verifica un certo evento nell'unità di tempo e, a maggior ragione, un evento la cui fase varia periodicamente e continuamente. Tuttavia sono stati evidenziati una serie di fenomeni di questo tipo, che parlano in modo altamente persuasivo a favore della teoria dei quanti di luce e che dal punto di vista delle ondulazioni sono altrettanto incomprensibili quanto l'interferenza dal punto di vista dei quanti di luce. Il grande sviluppo successivo di tutte le questioni che riguardano questo argomento ed anche le numerose ricerche teoriche, nonché le recenti e curiose scoperte sperimentali, verranno esaminate in un capitolo apposito. Qui ci limiteremo ad alcune considerazioni di carattere generale. Torneremo, del resto, ancora sull'argomento alla fine del successivo § 5. Tali considerazioni erano già state espresse da N. A. Lorentz nel 1910. Esse sono riassunti come segue. Sappiamo che due raggi possono interferire solo se sono coerenti, cioè provenienti da uno stesso centro di emissione. In questo caso, un raggio può spostarsi considerevolmente rispetto all'altro, vale a dire che la loro differenza di percorso può raggiungere da uno a due milioni di lunghezze d'onda, il che corrisponde a uno spostamento dell'ordine di grandezza di un metro. È difficile immaginare come i quanti che escono successivamente e indipendentemente l'uno dall'altro da un dato centro di emissione possano possedere, in qualsiasi forma, questa proprietà che svolgerebbe il ruolo di coerenza dei raggi nella teoria ondulatoria. Ciò porta all'idea, per la verità non molto chiaramente fondata, che le dimensioni longitudinali dei quanti, misurate nella direzione del loro moto, debbano essere molto grandi, cioè dell'ordine del metro. Ma niente di simile riguarda le dimensioni trasversali dei quanti, il loro spessore misurato perpendicolarmente al movimento. La cosa porterebbe al fatto che se coprissimo una delle metà di un buon obiettivo di telescopio, l'immagine di una stella avrebbe dimensioni leggermente maggiori che nel caso in cui si scoprissero le due metà dell'obiettivo. Questo perché alcune parti dell'immagine della stella scompaiono a causa dell'interferenza dei raggi corrispondenti alle due metà uguali della lente. Ancora una volta dobbiamo quindi supporre che l'interferenza, qualunque ne sia la causa, è possibile, con la struttura quantistica dell'energia radiante, solo nel caso in cui ciò che interferisce appartiene ad uno stesso quanto. Ne consegue che le dimensioni trasversali dei quanti non devono essere piccole. Ma in tal caso non comprendiamo l'azione di questi enormi quanti sul nostro occhio quando vediamo la stella, e i quanti devono passare attraverso l'apertura della pupilla, che è relativamente stretta. È quindi necessario introdurre nuove ipotesi, più o meno arbitrarie, circa la facoltà dei quanti di dividersi in parti che poi si uniscono di nuovo nell'occhio per riformare interi quanti che agiscono sulla retina, essendo quest'ultima capace di distinguere quanti diversi tra loro, grazie al numero  $\nu$  caratteristico di ciascuna specie.

Si è cercato in vari modi di evitare queste difficoltà segnalate da Lorentz. Così, ad esempio, M. Wolfke (1913) ha ipotizzato che il flusso di energia radiante, cioè il moto vibatorio che si

propaga, si scompone in quanti quando la densità di questa energia diventa sufficientemente bassa. In questo caso si può immaginare che un certo numero di quanti disposti in fila o uno dopo l'altro mantengano un certo legame nascosto, una certa coerenza e per questo siano capaci di interferire.

Nella sua memoria H.-A. Lorentz indica le difficoltà a cui porta l'idea dell'assorbimento dell'energia radiante mediante quanti. Può allora succedere che l'energia radiante che, da un determinato istante, ad esempio quando un quanto è già stato assorbito, fluisce verso un centro assorbente, si ferma prima che al centro arrivi un nuovo quanto intero. Quindi questo centro non deve iniziare l'assorbimento, "Ma - chiede Lorentz - da dove può sapere questo centro per quanto tempo continuerà l'afflusso di energia radiante? Bisogna ammettere che la particella trattiene temporaneamente l'energia che fluisce finché non si è accumulato un intero quanto ed emette questa energia quando tale accumulo ha avuto luogo, è questa difficoltà che ha obbligato Planck a passare all'ipotesi dell'assorbimento di energia radiante per afflusso continuo. Intendiamo esaminare in un capitolo particolare l'ulteriore sviluppo della questione dei quanti di luce, e in particolare lo sviluppo fino a tempi recenti.

## 5. Deduzione di Einstein della formula di Planck per la radiazione di corpo nero

La teoria di Planck della radiazione del corpo nero porta a un'importante formula, che possiamo scrivere nella forma

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (34)$$

Qui  $u_\nu$  indica la quantità di energia radiante contenuta nell'unità di volume e la cui frequenza è compresa tra  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ , per cui l'energia totale  $J$  contenuta nell'unità di volume è

$$J = \int_0^\infty u_\nu d\nu$$

È questa quantità che, secondo la legge di Stefan, è proporzionale a  $T^4$ , dove  $T$  è la temperatura assoluta. Si ammette che lo spazio sia pieno di irraggiamento nero. Inoltre nella formula (34),  $\alpha$  e  $h$  sono costanti e  $k$  è la costante di Boltzmann, uguale a  $R/N$ , con  $R$  la costante dei gas e  $N$  il numero di Avogadro.

A. Einstein ha fornito un metodo sorprendentemente semplice per dedurre la formula (34) nel 1916, in un articolo che contiene ancora altre importanti nuove idee. Per questa deduzione Einstein parte dalla legge dello spostamento di Wien, anch'essa correlata alla radiazione nera. Questa legge esprime che la dipendenza di  $u_\nu$ , in tutti i casi, deve essere della forma

$$u_\nu = \nu^3 \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right) \quad (35)$$

dove  $\varphi$  è il segno di una relazione funzionale che rimane indeterminata. Supponiamo che un certo spazio sia pieno di radiazione di corpo nero e che vi sia un'enorme quantità di particelle capaci di emettere e assorbire energia radiante di frequenza  $\nu$ , potendo assumere tutti i valori da zero all'infinito, se consideriamo l'insieme di tutte le particelle.

Per ogni particella esiste una serie di determinati stati possibili, che designeremo simbolicamente con  $S_1, S_2, S_3$ , ecc., ai quali corrispondono determinate quantità di energia interna  $E_1, E_2, E_3$ , ecc. Una molecola può passare da uno stato all'altro con perdita o assorbimento di energia, a seconda del verso della transizione. Supponiamo che  $S_n$  e  $S_m$  siano due possibili stati a cui corrispondono le energie  $E_n$  e  $E_m$  e sia

$$E_n < E_m \quad (36)$$

per cui la transizione  $S_n \rightarrow S_m$  è accompagnata da un assorbimento e  $S_m \rightarrow S_n$ , da un'emissione di energia. Quando l'intero sistema considerato di particelle e della radiazione è in uno stato stazionario, l'intera quantità di energia  $E$  è una costante. In ogni momento questa energia è distribuita tra tutte le molecole; il numero  $N_m$  di particelle che possiedono in questo momento un'energia  $E_m$  è facilmente determinato con il metodo della meccanica statistica, che dà

$$N_m = p_m e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (37)$$

Qui  $T$  è la temperatura assoluta,  $k$  la costante di Boltzmann, e  $p_m$  è un coefficiente dipendente dalla natura delle particelle e dal loro stato, ma indipendente da  $T$ . Una formula analoga dà il numero  $N_n$  di particelle che contemporaneamente si trovano nello stato  $S_n$ ; invece di  $p_m$  ed  $E_m$  si avrà nella formula  $p_n$  ed  $E_n$ . Consideriamo le transizioni tra gli stati  $S_m$  e  $S_n$ . Prima di tutto è ovvio che solo il passaggio può essere spontaneo, cioè avvenire senza alcuna azione dall'esterno

$$S_m \rightarrow S_n \quad (37, a)$$

nel quale la particella perde l'energia  $E_m - E_n$ ; ammettiamo che questa energia passi allo stato di energia radiante, cioè che in questo passaggio la molecola irraggi. Indichiamo con  $dw_m$  la probabilità che un tale passaggio avvenga effettivamente in un tempo  $dt$ ; è chiaro che  $dw_m$  è proporzionale a  $dt$ , quindi si può scrivere

$$dw_m = A_m^n dt \quad (38)$$

dove  $A_m^n$  è una costante il cui valore numerico deve dipendere da due stati scelti  $S_m$  e  $S_n$ . Le formule (37) e (38) danno il numero di particelle nelle quali durante il tempo  $dt$  avviene realmente il passaggio  $S_m \rightarrow S_n$ ; è uguale a

$$N_m dw_m = p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \quad (39)$$

Sotto l'influenza esterna dell'energia radiante che circonda la particella, le transizioni possono avvenire in entrambe le direzioni; in un caso, con emissione dell'energia  $E_m \rightarrow E_n$  nell'altro caso, con assorbimento della stessa quantità di energia.

La probabilità di ciascuno di questi passaggi deve essere proporzionale a  $dt$ . Einstein introduce l'ipotesi molto semplice che essa sia proporzionale al valore della densità  $u_\nu$  dell'energia radiante. Per i passaggi  $S_m \rightarrow S_n$  e  $S_n \rightarrow S_m$ , abbiamo quindi le probabilità

$$B_m^n u_\nu dt \quad B_n^m u_\nu dt \quad (40)$$

dove  $B_m^n$  e  $B_n^m$  sono coefficienti analoghi a  $A_m^n$  nella (38).

Il numero di particelle sottoposte nell'intervallo  $dt$  a queste due trasformazioni è uguale, in analogia con la (39) a

$$u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} dt \quad u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} dt \quad (40, a)$$

Ammettiamo che lo stato stazionario abbia inizio, cioè che  $N_m$  non cambi, vi dovrà essere uguaglianza tra il numero di particelle che effettuano nell'intervallo  $dt$  i passaggi  $S_m \rightarrow S_n$  e  $S_n \rightarrow S_m$ , cioè

$$u_\nu p_n B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} = u_\nu p_m B_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} + p_m A_m^n e^{-\frac{E_m}{kT}} \quad (41)$$

Al crescere senza limite della temperatura  $T$ , le tre funzioni esponenziali diventano uguali all'unità, di modo che la (41) si avvicina alla forma

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \quad (42)$$

Ma non vi è dubbio che  $u_\nu$  divenga infinita contemporaneamente a  $T$ . Da ciò segue che la quantità tra parentesi deve essere uguale a zero, cioè che

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \quad (43)$$

Portando questo valore al primo membro della (41) e dividendo per  $p_m$ , si ha

$$u_n = \frac{(A_m^n : B_m^n)}{e^{\frac{E_m - E_n}{kT}} - 1} \quad (44)$$

Confrontiamo la (44) con la formula di Wien (35), che è stata stabilita sulle solide basi della meccanica e della termodinamica; essa non contiene nulla di ipotetico e quindi deve corrispondere alla realtà. Vediamo innanzitutto che il numeratore della (44) deve essere proporzionale a  $\nu^3$ ; designiamo il coefficiente di proporzionalità con  $\alpha$ , cioè poniamo

$$A_m^n : B_m^n = \alpha \nu^3 \quad (45)$$

In secondo luogo il numeratore della (44) deve essere una funzione di  $\frac{T}{\nu}$ , da cui segue che  $E_m - E_n$  è proporzionale a  $\nu$ ; chiamiamo  $h$  il coefficiente di proporzionalità di modo che

$$E_m - E_n = h\nu \quad (46)$$

Portiamo la (45) e la (46) nella (44), otteniamo

$$u_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (47)$$

questa è proprio la formula di Planck (34). Questa deduzione ci ha dato, per così dire di sfuggita, una delle formule più importanti della fisica attuale, il cui significato fondamentale apparirà nel capitolo seguente; questa è la formula (46). Ci dice che *quando un sistema passa da un possibile stato a un altro, viene emesso o assorbito esattamente un quanto di energia*. Si comprende che ciò si riferisce al caso esaminato dello stato stazionario tra sistemi e dell'energia radiante che li circonda.

Come abbiamo detto, gli articoli di Einstein contengono ancora materiali scientifici non meno importanti. Einstein mostra che nell'azione reciproca che abbiamo descritto tra materia ed energia radiante c'è ancora uno *scambio di impulsi*. Questo scambio non deve modificare la distribuzione delle velocità dei sistemi che si stabilisce da sola a causa delle collisioni tra i sistemi. Einstein dimostra che ciò è possibile solo nel caso in cui l'emissione dell'energia  $E_m - E_n$  durante la transizione dallo stato  $S_m$  allo stato  $S_n$  non avviene mediante onde sferiche, cioè in modo uniforme in tutte le direzioni, ma seguendo soltanto un'unica direzione determinata, statisticamente determinata dalle leggi degli eventi fortuiti. Tale emissione in un'unica direzione esclusiva è chiamata in Germania emissione puntiforme o emissione ad ago. Questa indicazione di Einstein è particolarmente importante perché una tale visione dell'emissione e dell'assorbimento dell'energia radiante porta alla teoria della struttura atomica di tale energia, cioè alla teoria dei quanti di luce, di cui abbiamo dato alcune nozioni preliminari nel precedente § 4.

# 3 La struttura dell'atomo

## 1. Il numero d'ordine dell'elemento

Questo capitolo è dedicato a una delle questioni più importanti della fisica contemporanea, una questione nata e sviluppatasi in modo significativo durante gli ultimi anni del XX secolo. Fu soprattutto grazie alle brillanti ricerche dello studioso danese Niels Bohr (1913) che la nuova dottrina ricevette l'impulso che le diede notevoli progressi. Tendendo alla conoscenza degli aspetti misteriosi dei fenomeni fisici, la scienza, fin dall'antichità, si era posta il problema della costituzione della materia. Spiega che la materia, in generale, è costituita da molecole e le molecole sono costituite da atomi. Per un secolo si studiarono i dettagli di questa struttura della materia, e si può dire che tutto questo lavoro sia stato compiuto dalla chimica. Solo nel secolo attuale la scienza ha deciso di fare un passo in avanti, più ardito, ponendosi la questione della struttura dell'atomo; ma qui, il che è molto significativo, tutto il lavoro è dovuto alla fisica. Attraverso di essa furono scoperti e studiati questi diversi fenomeni, che portarono, prima di tutto, a porsi la questione della struttura dell'atomo e poi a risolverla; attraverso di essa si rivelarono le conseguenze a cui portava la nuova teoria dell'atomo, e così si trovarono le spiegazioni di numerosi fenomeni, che fino ad allora erano rimasti enigmatici e avevano resistito ai tentativi fatti per farli rientrare in una teoria logicamente stabilita.

Non è il caso di soffermarsi su questi fatti e fenomeni studiati in parte da molto tempo, i quali, come abbiamo detto, hanno obbligato a un pensiero scientifico creativo per affrontare la questione della struttura atomica degli elementi chimici.

Tutti questi fenomeni hanno unanimemente mostrato che *gli atomi possiedono cariche elettriche*. Si tratta soprattutto dell'elettrolisi, della ionizzazione dei gas e delle trasformazioni radioattive. Questi fenomeni sono stati studiati nei vari volumi del "Trattato di Fisica" ", e dovremo esaminarne alcuni in questo libro.

Riteniamo essenziale soprattutto richiamare l'attenzione dei lettori sullo straordinario libro del professore di Monaco A. Sommerfeld "Atombau und Spektrallinien", la cui quarta edizione apparve nel 1924; la prima edizione è del 1920. Citeremo questo libro in maniera abbreviata: "Sommerfeld, A. u. S." Troviamo lì esposte in tutti i dettagli tutte le questioni legate alla teoria della struttura dell'atomo, e faremo spesso riferimento a quest'opera.

Ricordiamo alcune questioni alle quali dovremo dedicare ancora molto spazio, ma che sono già state affrontate, sia pure in parte molto brevemente, nei volumi precedenti. Tra queste c'è il numero d'ordine degli elementi, che è stato chiamato anche numero atomico e designato dalla lettera  $N$ ; ora lo esprimiamo con la lettera  $Z$ . Questi numeri furono determinati quasi per tutti gli elementi alla fine del 1913 dal giovane scienziato inglese Moseley (morto in guerra). Vedremo nel cap. VI il processo attraverso il quale è stata realizzata questa determinazione; per ora ricorderemo solo di cosa si tratta.

Quando D. I. Mendéléieff, intorno al 1870, introdusse la sua tavola periodica degli elementi chimici, con grande gloria sua e della scienza russa, poté assegnare un numero d'ordine a tutti gli elementi, dall'idrogeno all'uranio, contando gli elementi non ancora scoperti, ma di cui aveva predetto l'esistenza; il numero degli elementi di questa tavola era però inferiore a quelli che conosciamo oggi. È chiaro che la numerazione degli elementi non poteva avere alcun significato, perché i numeri dovevano cambiare ogni volta che veniva scoperto un nuovo elemento che, messo nel posto corrispondente, allungava la serie degli elementi. Il numero dell'elemento, che

oggi chiamiamo numero d'ordine, poteva non avere alcun significato teorico, soprattutto per gli elementi classificati nei periodi più recenti. Il numero di serie dell'uranio doveva cambiare ogni volta che veniva scoperto un nuovo elemento. Ma, come abbiamo detto, un cambiamento inaspettato si verificò nel 1913, quando Moseley dimostrò che lo studio dei raggi X emessi da un dato elemento poteva essere utilizzato per determinare il numero d'ordine di tale elemento. Queste ricerche e la loro teoria saranno esaminate nel cap. VI; per il momento accettiamo come dato di fatto che i numeri d'ordine degli elementi possano essere determinati indipendentemente dal numero di elementi conosciuti fino ad allora. Risultò che, fino all'uranio incluso, ci sono 92 elementi diversi.

Nei volumi precedenti del nostro trattato, il sistema di Mendéléieff non aveva alcun ruolo, e non ne abbiamo nemmeno parlato, apparteneva alla chimica; oggi rientra nella fisica; per questo lo riportiamo nella forma in cui si presenta oggi (1925), e dobbiamo dirne qualche parola. Sette periodi sono disposti in linee orizzontali; otto gruppi e un gruppo zero sono rappresentati da colonne verticali. Se avanziamo progressivamente lungo i periodi, gli elementi appaiono disposti in maniera quasi del tutto regolare secondo l'ordine crescente dei pesi atomici (vedi eccezioni sotto).

In ciascun periodo gli elementi sono distribuiti in un ordine determinato dalle loro proprietà chimiche; uno di questi è caratterizzato, ad esempio, dalla formula dell'ossido massimo che l'elemento può formare. Per la scelta degli elementi che costituiscono gli inizi dei periodi (primo gruppo) è possibile una certa arbitrarietà. Oggi siamo soliti iniziare i periodi con un metallo alcalino e terminarli con un gas nobile. Il primo periodo gioca un ruolo speciale; contiene solo due elementi: idrogeno ed elio. Il secondo periodo contiene gli elementi dal litio al neon (compresi); il terzo, dal sodio all'argon; ognuno di essi abbraccia 8 elementi.

Sistema periodico degli elementi (1925)

Periodo	Series	Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group VIII	(0)			
		a	b	a	b	a	b	a	b				
I	1	1 H 1,008								2 He 4,00			
II	2	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 10,82	6 C 12,00	7 N 14,008	8 O 16,000	9 F 19,00		10 Ne 20,2			
III	3	11 Na 23,00	12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,06	15 P 31,04	16 S 32,07	17 Cl 35,46		18 Ar 39,88			
IV	4	19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 45,1	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,97	28 Ni 58,68		
	5	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92			36 Kr 83,9		
V	6	37 Rb 85,45	38 Sr 87,62	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 Tc 98,0	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7		
	7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 I 126,92			54 Xe 131,3		
VI	8	55 Cs 132,8	56 Ba 137,4	57 La 138,9	58 Ce 140,2	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 Pm 150,4	62 Sm 152,0	63 Eu 157,3	64 Gd 158,9	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5
	9	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,05	71 Lu 175,0	72 Hf 178,5	73 Ta 181,0	74 W 184,0	75 Re 186,2	76 Os 190,0	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1
	10	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (210,0)	85 At (210,0)	86 Rn (222,0)				87 Fr 223,0
VII	11	87* 223,0	88 Ra 226,0	89 Ac (227,0)	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0						

Il quarto periodo (dal potassio al kripton) e il quinto (dal rubidio allo xeno) contengono ciascuno 18 elementi. Il sesto periodo abbraccia 32 elementi, dal cesio all'emanazione; nella sua costituzione entrano 14 metalli cosiddetti delle terre rare, dal cerio (Ce=58) al lutezio (Lu=71). Infine il settimo periodo contiene solo 6 elementi, ma è possibile che sia incompleto, che esistano (o siano esistiti) elementi che vi sono classificati e il cui peso atomico sia superiore a quello dell'uranio. È curioso che i numeri 2, 8, 18, 32 possono essere rappresentati nella forma  $2n^2$ , cioè  $2 \cdot 1^2$ ,  $2 \cdot 2^2$ ,  $2 \cdot 3^2$ ,  $2 \cdot 4^2$ , oppure ( $2n^2 = n2n$ ), nella forma  $1 \cdot 2$ ,  $2 \cdot 4$ ,  $3 \cdot 6$ ,  $4 \cdot 8$ .

I numeri posti nella tabella sotto i simboli degli elementi rappresentano i *pesi atomici*  $A$ , determinati con mezzi puramente chimici; i numeri posti a sinistra dei simboli degli elementi sono i numeri d'ordine  $Z$  di questi elementi, determinati con mezzi puramente fisici. In quattro punti della tabella notiamo che l'aumento del numero d'ordine di una unità corrisponde non ad un aumento, ma ad una diminuzione del peso atomico; questi sono: argon ( $Z = 18$ ,  $A = 39,88$ ) e potassio ( $Z = 19$ ,  $A = 39,10$ ), cobalto ( $Z = 27$ ,  $A = 68,97$ ) e nickel ( $Z = 28$ ,  $A = 58,68$ ), tellurio ( $Z = 52$ ,  $A = 127,5$ ) e iodio ( $Z = 53$ ,  $A = 126,92$ ), torio ( $Z = 90$ ,  $A = 232,25$ ) e protoactinio ( $Z = 91$ ,  $A = 230$ ).

Dei 92 elementi che devono esistere, fino al 1925 se ne conoscevano 87; gli altri cinque, con i numeri d'ordine 46, 61, 70, 85 e 87, erano sconosciuti. Nella primavera del 1926, gli scienziati berlinesi W. Noddack, Ida Tacke e O. Berg scoprirono due omologhi del manganese, che chiamarono Masurium, Ma, e Rhenium, Re; i loro numeri d'ordine sono 43 e 75.

Gli altri tre elementi (se esistono sulla Terra) non sono ancora stati scoperti; i loro numeri, indicati in tabella da asterischi, sono: 61, 85 e 87<sup>1</sup>. Per  $Z = 72$ , Thulium II era precedentemente incluso; ma nel 1822 fu scoperto a Copenaghen, dagli scienziati danesi Paketh e Hevesy, un elemento, che, secondo il nome latinizzato di Copenaghen, Hafnia, fu chiamato afnio, Hf. Per questo corpo,  $Z = 72$ ; per le sue proprietà chimiche è molto vicino allo zirconio Zr; il thulium II non esiste.

Confrontando i pesi atomici  $A$  con i numeri d'ordine  $Z$ , vediamo che per  $Z$  bassi,  $Z$  è approssimativamente e talvolta esattamente uguale alla metà del peso atomico  $A$ , di modo che abbiamo,

$$Z = \frac{1}{2}A \quad (1)$$

ad esempio, C, N, O, Ne, Mg, Li, S e Ca. Più grandi sono  $Z$  e  $A$ , più il peso atomico  $A$  supera il numero  $2Z$ ; per l'uranio  $A = 2,6Z$ .

L'importanza del sistema periodico non risiede solo nel fatto che le proprietà chimiche degli elementi sono funzioni periodiche del peso atomico; si trova anche che *tutta la serie delle proprietà fisiche sia in relazione manifesta con la distribuzione di questi elementi nel sistema periodico*. Ma è opportuno distinguere in questa relazione due casi di carattere completamente diverso. Nel primo caso la proprietà considerata è soggetta ad una certa periodicità più o meno marcata, avendo un andamento parallelo ai periodi della tavola di Mendéléieff. A questo si riferiscono il volume atomico, cioè il volume di un grammo-atomo dell'elemento, il coefficiente di contrazione del volume, il coefficiente di dilatazione termica, il rapporto  $1/T$ , dove  $T$  è la temperatura assoluta di fusione, la conducibilità elettrica, suscettibilità magnetica e alcune altre grandezze fisiche. Nel secondo caso non si nota la minima traccia di periodicità nelle proprietà degli elementi. Le grandezze fisiche che caratterizzano queste proprietà variano più o meno dolcemente quando si percorrono le serie di elementi nella direzione dei numeri d'ordine crescenti (o decrescenti). Vedremo nel seguito, in cosa sta la vera causa di questa profonda differenza tra le forme di dipendenza dei due gruppi di proprietà fisiche degli elementi a seconda delle posizioni di questi ultimi nel sistema periodico di Mendéléieff.

<sup>1</sup>Questo testo è stato composto quando abbiamo appreso della scoperta da parte del Professor Smith Hopkins dell'Università dell'Illinois dell'elemento n° 61. Il nome proposto per questo elemento è Ilinium, con simbolo Il. (T).

## 2. Alcune questioni preliminari

Nel § 1 abbiamo detto che era necessario richiamare alcune questioni che, pur menzionate nei volumi precedenti, sono state richiamate troppo frettolosamente. Una di esse, quella del numero atomico dell'elemento, è stata appena esaminata, vediamo ora le altre.

I. *Isotopia*. - Lo studio della radioattività ha portato alla nozione di isotopi. Conosciamo la legge dello spostamento nelle trasformazioni radioattive, che Fajans e Soddy hanno scoperto simultaneamente. Secondo questa legge, l'emissione di una particella  $\alpha$  è accompagnata da una diminuzione di 2 unità nel numero d'ordine dell'elemento, e l'emissione di una particella  $\beta$  da un aumento di una unità. Ciò ha fornito i mezzi per determinare i numeri d'ordine  $Z$  di tutti gli elementi radioattivi; si è scoperto che per questi elementi  $Z$  ha vari valori, da  $Z = 81$  a  $Z = 92$ , ma non abbiamo ancora trovato le sostanze corrispondenti a  $Z = 85$  e  $87$ . Così in 10 caselle della tavola periodica sono collocati, oltre a Tl, Pb, Bi, Th. e U, altri 37 elementi radioattivi, per un totale di 42. È chiaro che sotto uno stesso numero d'ordine, devono essercene diversi (fino a 7 o anche 8 sostanze diverse). Le sostanze che hanno lo stesso numero d'ordine sono chiamate *isotopi*. Questo termine non esprime in alcun modo alcuna proprietà di queste sostanze, ma caratterizza soltanto la loro appartenenza ad un gruppo che viene anche chiamato *pleiade*. In una pleiade la sostanza che ha la vita più lunga è considerata la rappresentante principale; tali si mostrano Tl, Pb, Bi. Po, EmRa, Ra, Ac, Th, Pa e UI. Si è abituati a parlare di isotopi di tallio, piombo, bismuto, ecc. Tutti gli isotopi di una data pleiade hanno proprietà chimiche completamente simili, quindi è impossibile separarli l'uno dall'altro con metodi chimici. Ma si distinguono tra loro per i pesi atomici  $A$ , cioè i loro atomi hanno masse diverse: questa differenza può essere molto considerevole; quindi gli isotopi del piombo, per i quali  $Z = 82$ , hanno pesi atomici oscillanti da  $A = 206,2$  (Rad. G) a  $A = 214$  (Rad. B), mentre per il piombo comune  $A = 207,2$ . Anche le proprietà fisiche degli isotopi sono, apparentemente, abbastanza simili, ad eccezione di quelle che dipendono dalla massa dell'atomo. Insieme agli isotopi che hanno  $Z$  uguali ma  $A$  diversi, troviamo anche elementi che hanno pesi atomici uguali ma  $Z$  diversi e quindi hanno proprietà chimiche completamente diverse, come ad esempio Po ( $Z = 84$ ) e Rad.D ( $Z = 82$ ), per cui  $A = 210$ . Ma Po appartiene al VI gruppo e Rad.D (isotopo del piombo) al IV, per cui sono chimicamente diversi come l'ossigeno e il carbonio.

Si è aperta una lunga discussione, che sembra ormai conclusa, sulla questione se gli isotopi di una data pleiade debbano essere considerati come elementi diversi o come varietà di un unico stesso elemento. Fajaks sosteneva ancora nel 1921, nella terza edizione del suo libro "Radioattività", il primo parere; ma nella quarta edizione (1922) adotta già la seconda, che sostenevano il Paneth e altri e che, sembra, è accettata da tutti gli studiosi. Sommerfed nel 1922, nella terza edizione di A.u.S., si esprime chiaramente per il primo parere; nella quarta il passaggio corrispondente è stato soppresso, e non menziona nemmeno più questa questione controversa. Quindi dobbiamo ripetere ora che da H a U ci sono 92 elementi, ma per alcuni di essi esistono varietà che costituiscono pleiadi di isotopi.

Oggi *conosciamo gli isotopi di molti elementi non radioattivi*. Esamineremo questa questione in dettaglio più avanti.

II. *Regolarità negli spettri*. - Nel capitolo sulla dispersione abbiamo dedicato un paragrafo speciale alla questione delle regolarità negli spettri dei gas luminosi. Rimandiamo il lettore a questo capitolo per non ripetere qui quanto già esposto.

Ricordiamo solo alcune proposizioni fondamentali, avendo presente per il momento gli spettri delle righe. Prenderemo come caratteristica di una riga spettrale la lunghezza d'onda  $\lambda$  o la frequenza  $\nu$  (numero di vibrazioni al secondo). Aggiungiamo ora che al posto di  $\nu$  prenderemo spesso quello che viene chiamato *numero d'onda*  $n$ , cioè il numero di onde contenute in una lunghezza di 1 cm. La lunghezza d'onda è solitamente espressa in angstrom, che vengono indicati con il segno Å; teoricamente  $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ . Oggi si usa spesso l'indicazione  $I \cdot \text{Å}$ , che significa "Angstrom internazionali", la cui grandezza è determinata una volta per tutte dal fatto che la



lunghezza d'onda  $\lambda$  della linea rossa del cadmio è uguale a

$$\lambda = 6438,4696 \text{ Å} \quad (2)$$

Nella parte visibile dello spettro le lunghezze d'onda sono spesso espresse ancora oggi in unità di lunghezza  $\mu = 0,001 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{ Å}$ ; nella parte infrarossa dello spettro si utilizza sempre la grandezza  $\mu$ . Recentemente si è iniziato a misurare le lunghezze d'onda dei raggi X in una nuova unità

$$X = 10^{-3} \text{ Å} = 10^{-10} \text{ mm} = 10^{-11} \text{ cm} \quad (2, a)$$

Il numero di onde  $n$  è

$$n = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2, b)$$

dove  $c$  è la velocità della luce; qui  $\lambda$  deve essere espressa in centimetri se si prende  $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ . Se  $\lambda$  è espresso in angstrom

$$n = \frac{10^8}{\lambda} \quad (3)$$

Nella parte visibile dello spettro il numero di onde  $n$  varia all'incirca da 13000 (estremità rossa) a 25000; per il raggio ultravioletto lontano,  $\lambda = 0,1 \mu = 1000 \text{ Å}$ , abbiamo  $n = 100000$ . Per il raggio infrarosso  $\lambda = 10 \mu = 10^5 \text{ Å}$ , si trova  $n = 1000$  e per il raggio estremo  $\lambda = 300 \mu$  abbiamo  $n = 33$ .

Non ripeteremo quanto detto nel Vol. II sulle serie spettrali di righe né sulle formule delle serie. Indichiamo solo alcuni fatti fondamentali, che in questo capitolo ci appariranno molto importanti. Per il numero di onde e per tutte le righe di una serie si ha una formula della forma

$$n = F(i) - F(k) \quad (4)$$

dove  $F$  è un segno funzionale;  $i$  è un numero intero uguale a 1, 2 o 3, raramente maggiore di 3. Per tutte le righe di una serie  $F(i)$  è un numero costante. Inoltre  $k$  è un numero intero che per le varie righe della stessa serie assume i valori

$$k = i + 1, i + 2, i + 3, \text{ ecc.} \quad (4, a)$$

Per  $k = \infty$  abbiamo  $F(k) = 0$  e  $n = F(i)$ , di modo che  $F(i)$  è il numero di onde dell'estremità della serie, dalla parte delle lunghezze d'onda visibili (limite della coda della serie). Inoltre

$$n = F(i) - F(i + 1) \quad (4, b)$$

determina il numero di onde dell'inizio della serie, cioè la prima riga e la testa di questa serie.

Si è scoperto che il numero di onde  $n$  è uguale alla differenza di due numeri chiamati *termini*. Pertanto, ciascuna riga spettrale è determinata da due termini, la differenza dei quali ci dà il numero d'onda e, di conseguenza, la lunghezza d'onda di questa riga. Ricordiamo ancora qualche dato relativo agli spettri dell'idrogeno e dell'elio.

Si distinguono due spettri diversi dell'idrogeno, cioè uno spettro con poche righe o spettro ordinario, e uno spettro con un gran numero di righe. La prima si ottiene quando i centri di emissione dell'energia radiante sono atomi di idrogeno, mentre la seconda si ha quando i centri di emissione sono molecole di idrogeno non dissociate. Per il momento ci interessa solo la prima; lo abbiamo chiamato spettro con poche righe semplicemente perché nella parte visibile è formato solo da quattro righe, che solitamente vengono designate con  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\delta$ . Entrano nella composizione della serie Balmer, che nella parte ultravioletta contiene, teoricamente, un numero infinito di membri. La formula generale (4) assume per la serie di Balmer la forma

$$n = R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (5)$$

Qui  $R$  è la costante di Rydberg e per l'idrogeno vale

$$R(H) = 109677,69 \quad (5, a)$$

Confrontando la (5) e la (4) si vede per questa serie  $i = 2$ . Con  $k = 3, 4, 5, 6$  otteniamo le quattro righe visibili menzionate:  $k > 6$  dà  $n$  per righe nell'ultravioletto. Per  $k = \infty$  abbiamo il numero d'onda del bordo di tutta la serie  $n = R/4$ , da cui  $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$ . Talvolta è preferibile avere la formula, non per numero di onde  $n$  delle righe spettrali di una serie, ma per il numero  $\nu$  di vibrazioni in un secondo, dove (vedi (2, b)),  $\nu = cn = 3 \cdot 10^{10}n$ . Se in generale la formula per  $n$  ha la forma

$$n = R \{f(i) - f(k)\} \quad (5, b)$$

per  $\nu$  si ottiene

$$\nu = R' \{f(i) - f(k)\} \quad (5, c)$$

dove

$$R' = cR = 3 \cdot 10^{10}R \quad (5, d)$$

Per l'idrogeno

$$R' = 3,29 \cdot 10^{15} \quad (5, e)$$

Confrontando la (5) e la (4), vediamo, inoltre, che per la serie di Balmer

$$F(k) = \frac{R}{k^2} \quad (5, f)$$

Invece della (5) possiamo scrivere la formula generale

$$n = R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (6)$$

in cui  $i = 2$  per la serie Balmer. Se si sostituisce  $i = 2$  con un altro intero che poi si mantiene costante, e si danno a  $k$  i valori  $i + 1, i + 2, \dots$ , si ottengono i numeri d'onda di altre serie di righe spettrali dell'idrogeno. Si ne sono trovate tre, alle quali corrispondono i numeri  $i = 1, i = 3$  e  $i = 4$ . La prima è determinata dalla formula

$$n = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = 2, 3, 4, \dots \quad (6, a)$$

Questa serie è contenuta interamente nella parte ultravioletta; la sua riga di testa (la prima) si trova a  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ ; il limite della serie ( $k = \infty, n = R$ ) a  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$ . La seconda ( $i = 3$ ), cioè la terza di tutte le serie dell'idrogeno

$$n = R \left\{ \frac{1}{3^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = 4, 5, 6, \dots \quad (6, b)$$

Essa è situata nella parte infrarossa dello spettro. Le prime due righe ( $k = 4$  e  $k = 5$ ) sono state trovate da Paschen; le loro lunghezze d'onda  $18751,3 \text{ \AA}$  e  $12817,5 \text{ \AA}$  ( $1,87513\mu$  e  $1,28175\mu$ ). Il limite di questa serie è  $n = \frac{1}{9}R$ , cioè  $8205,75 \text{ \AA}$ .

F. S. Brackett ha trovato tre o quattro altre righe di questa serie: ha scoperto le prime due della quarta ( $i = 4$ ) serie dell'idrogeno

$$n = R \left\{ \frac{1}{4^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = 5, 6, \dots \quad (6, c)$$

Per  $i = 4, k = 5$ , abbiamo  $\lambda = 4,05\mu$ ; per  $i = 4, k = 6$ , si è trovato  $\lambda = 2,63\mu$ . Il limite della serie ha il numero di onde  $n = \frac{1}{16}R$ , cioè  $\lambda = 1,459\mu$ .

Nello spettro dell'elio si è riusciti a classificare in serie tutte le righe; una di queste serie è determinata dalla formule

$$n = 4R \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = 3, 4, 5, \dots \quad (7)$$

del tutto analoga alla (5). Confrontiamo la (5) e la (7) e vediamo che le righe dell'idrogeno (5) devono coincidere con le righe della serie (7) dell'elio, per le quali  $k$  è un numero pari.

Infatti, ponendo  $k = 3, 4, 5, \dots$ , nella (5), si ottengono gli stessi valori di  $n$  che la (7) dà per  $k = 6, 8, 10$ , ecc. Si scopre però che non si osserva una perfetta coincidenza delle righe, come si vede nella tabella seguente, in cui le lunghezze d'onda sono espresse in Angstrom:

$k$	He	$k$	H
6	6560,1	3	6562,8 ( $H\alpha$ )
8	4859,3	4	4861,3 ( $H\beta$ )
10	4338,7	5	4340,5 ( $H\gamma$ )
12	4100,0	6	4101,7 ( $H\delta$ )

Le righe dell'elio sono spostate leggermente verso l'estremità viola rispetto alle linee della serie (5) di Balmer. Ciò deriva dal fatto che la costante di Rydberg  $R$  per l'elio è leggermente maggiore del numero  $R(H)$  per l'idrogeno (vedi (5)); si trova che

$$R(He) = 109722,14 \quad (8, a)$$

la (5,a) e la (8,a) danno

$$\frac{R(He)}{R(H)} = 1,00041 \quad (8, b)$$

Vediamo quale enorme importanza ha la formula (8,b) per la teoria. Per essere completa indichiamo il valore limite di  $R$ , numero puramente teorico

$$R = R_{\infty} = 109737,11 \quad (8, c)$$

di cui vedremo in seguito il significato e il procedimento per calcolarla. La forma generale delle formule delle serie spettrali dell'elio è

$$n = 4R \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = i + 1, i + 2, \dots \quad (9)$$

Rydberg ha fatto l'importantissima scoperta che il numero  $R = R_{\infty}$  entra come fattore in tutte le formule delle serie relative agli spettri di tutti gli elementi; ecco perché questo numero è chiamato costante di Rydberg. Ma risulta che i termini che entrano nelle formule seriali della forma (4) hanno la forma semplice (4) e (9) solo per H e He. Per gli altri elementi le formule seriali hanno un aspetto molto più complicato; per loro sono state proposte più volte formule diverse. Tra queste sono particolarmente importanti quelle le cui forme dei termini sono state proposte da Rydberg e da Ritz. In queste forme entrano, oltre al numero intero  $i$  (o  $k$ ), ancora altre costanti, che designeremo con  $\mu$  e  $\sigma$ . I termini stessi, li scriveremo in modo simbolico ( $i, \mu$ ) e ( $i, \mu, \sigma$ ); allora hanno la seguente forma:

$$\text{Rydberg} \quad F(i) = (i, \mu) = \frac{R}{(i + \mu)^2} \quad (10)$$

$$\text{Ritz} \quad F(i) = (i, \mu, \sigma) = \frac{R}{\{i + \mu + \sigma(i, \mu)\}^2} \quad (11)$$

Nell'ultima formula tutto il termine  $F(i) = (i, \mu)$  entra al secondo membro supplementare del denominatore. Sommerfeld ha generalizzato la formula di Ritz e l'ha scritta:

$$(i, \mu) = \frac{R}{\left\{ i + \mu + \sigma(i, \mu) + \sigma'(i, \mu)^2 + \dots \right\}} \quad (11, a)$$

Ripetiamo quanto detto nel Vol. II del Principio di combinazione dei termini, che Ritz ha trovato nel 1908 (Principio di Ritz).

Il suo pensiero si riassume così: ogni termine separato ha, per così dire, un'esistenza e un significato indipendenti, così che si possono prendere due termini da due serie diverse e, formando la loro differenza, ottenere il numero di onde  $n$  di una riga spettrale che, come accade in molti casi ma non sempre, esiste davvero. In questo modo si potrebbe spiegare l'origine di molte righe singole che non rientrano in nessuna serie; tali righe sono chiamate righe di combinazione. Più avanti apprenderemo il significato fisico preciso dei termini e questo spiegherà l'origine del principio di combinazione.

Le questioni sulle serie di generi diversi, principali, prima supplementare o diffusa e seconde supplementare o strette, sulle serie composte da righe semplici, doppietti e triplette, sui collegamenti tra queste serie, su gruppi di serie e processi della loro designazione simbolica sono state esaminate nel Vol. II, al quale rimandiamo i lettori.

Diremo la stessa cosa riguardo all'interessantissima questione dei satelliti delle righe spettrali, sulla quale i lettori troveranno informazioni abbastanza complete nel Volume II. L'esistenza dei satelliti si presentò come un fenomeno, perfettamente enigmatico, prima che Sommerfeld ne trovasse la spiegazione teorica (1916), sebbene si trattasse solo di due casi particolari, che spiegheremo in dettaglio.

III. *Massa ed energia dei corpi in movimento.* - Nel capitolo sul principio di relatività (T. V) sono state introdotte alcune formule relative alla massa di un corpo in movimento. Per comodità richiameremo le formule. Siano  $m_0$  la massa di un corpo a riposo,  $m$  la massa dello stesso corpo in un sistema in cui si muove con velocità  $v$ , indipendentemente dal fatto che il moto sia rettilineo o curvilineo;  $c$  indica la velocità della luce. In questo caso

$$m = \frac{m_0}{1 - \sqrt{\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (12)$$

dove

$$\beta = \frac{v}{c} < 1 \quad (12, a)$$

L'energia cinetica del corpo,  $E_k$ , è determinata dalla formula

$$E_k = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} \quad (13)$$

Quando  $v$  è molto piccolo rispetto a  $c$ , la (13) diviene identica alla formula della vecchia meccanica

$$E_k = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (13, a)$$

Tutta l'energia  $E$ , ad esempio l'energia radiante, possiede una massa  $\mu$ , definita dalla formula

$$\mu = \frac{E}{c^2} \quad (14)$$

e inversamente, tutta la massa a riposo  $m_0$  è equivalente alla quantità colossale di energia

$$E = m_0 c^2 \quad (14, a)$$

la (13) e la (14) danno per quantità totale  $E$  di energia del corpo in movimento

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (14, b)$$

che per  $v = 0$  assume la forma data dalla (14,a).

IV. *Energia potenziale di due cariche.* - Nel seguito ci occuperemo continuamente delle cariche elettriche positive o negative. È essenziale sottolineare che utilizzeremo certe designazioni che non si trovano nel Vol. IV (campo elettrico costante). Di conseguenza, alcune formule assumeranno, per così dire, un aspetto finora insolito.

Nel Vol. IV abbiamo designato la carica, ad esempio, con la lettera  $\eta$  e le abbiamo assegnato mentalmente il segno dell'elettricità corrispondente, così che  $\eta$  può essere sia un numero negativo che positivo. Qui abbiamo già indicato nel primo capitolo la carica dell'elettrone con la lettera  $e$ , il cui valore numerico è dato dall'espressione (18) del primo capitolo. Sebbene l'elettrone sia una carica di elettricità negativa, abbiamo contato  $e$  come un numero positivo che esprime quante unità elettrostatiche o elettromagnetiche di elettricità negativa sono contenute nella carica di un elettrone. Nel seguito esprimeremo le cariche in elettroni, cioè nella forma  $qe$ , dove  $q$  è un numero intero. Le cariche positive verranno designate con la lettera  $E$ , che rappresenta pure un numero positivo, per il quale si prende come unità la carica positiva equivalente a un elettrone. Tale carica ha recentemente ricevuto il nome di *protone*. Se scriviamo  $E = qe$ , dove  $q$  è un numero intero,  $E$  ed  $e$  saranno numeri positivi, e la nostra equazione esprime che la carica positiva  $E$  è equivalente a  $q$  elettroni. Facciamo presente ai lettori che nelle memorie e nei libri inglesi e americani (ad esempio Millikan, *The Electron*) il termine "elettrone" viene usato indifferentemente per la carica elementare negativa e per quella positiva.

L'energia potenziale  $P$  di due cariche  $E$  ed  $e$  (indicanti numeri positivi) che si attraggono e si trovano a distanza  $r$  l'una dall'altra, si scrive generalmente nella forma

$$P = -\frac{Ee}{r} \quad (15)$$

Questa grandezza, come deve essere, diminuisce contemporaneamente alla distanza  $r$ . È uguale al lavoro negativo che deve essere speso per portare una delle cariche dall'infinito nella posizione che occupa. Logicamente dovremmo scrivere

$$P = C - \frac{Ee}{r} \quad (15, a)$$

dove  $C$  è l'energia potenziale delle cariche infinitamente distanti tra loro. In pratica la rimozione del termine  $C$  non ha alcuna importanza, perché scompare nel calcolo della variazione dell'energia del sistema.

V. *Modelli dell'atomo proposti prima del 1913.* - Nel § 1 di questo capitolo abbiamo menzionato una serie di fenomeni che dimostrano senza dubbio che gli atomi degli elementi chimici hanno una struttura complessa e che la loro composizione comprende cariche elettriche, tra le altre sotto forma di elettroni. Sulla struttura dell'atomo sono state proposte ipotesi molto diverse o, come si dice di solito, modelli dell'atomo. Indicheremo qui soltanto tre modelli, che furono proposti dall'inizio di questo secolo fino al 1913. Il primo è dovuto a Lord Kelvin (1902), che attribuisce "all'atomo la forma di una sfera uniformemente riempita di elettricità positiva, e all'interno della quale si trovano elettroni in numero tale che la loro carica totale sia equivalente a quella della sfera stessa. Questo modello fu profondamente modificato da J.-J. Thomson ed ebbe per qualche tempo un grande successo. J.-J. Thomson ha studiato le condizioni di equilibrio dei vari gruppi di elettroni all'interno della sfera positiva, di cui egli considerava la dimensioni come fossero quelle dell'atomo, cioè dell'ordine di  $10^{-8} \text{ cm}$ . Sappiamo che una particella che si trova all'interno di una sfera continua e omogenea è sottoposta ad una forza

diretta verso il centro della sfera e direttamente proporzionale alla distanza della particella da questo centro. Ne consegue che gli elettroni che si trovano all'interno della sfera positiva possono eseguire moti vibratorii armonici e quindi far sì che l'atomo emetta energia radiante producendo una riga spettrale netta. J.J. Thomson scoprì, tra le altre cose, che il numero di elettroni nell'atomo deve essere approssimativamente uguale alla metà del peso atomico. H.A. Lorentz riuscì a stabilire la teoria del fenomeno Zeeman basandosi sul modello di J.J. Thomson. Solo questo modello non poteva spiegare le regolarità degli spettri, nemmeno il più semplice di tutti, la formula di Balmer per l'idrogeno; inoltre si dimostrò impotente a spiegare in tutti i suoi aspetti il fenomeno di Stark (divisione delle righe spettrali in un campo elettrico). Infine, nella questione del passaggio delle particelle attraverso la materia, fornisce un altro risultato simile a quello delle notevoli ricerche effettuate da Geiger e Marsden (1909 e 1913). Ci proponiamo di esaminare questa ricerca in dettaglio più avanti; per il momento notiamo semplicemente che la particella  $\alpha$  subisce deviazioni all'interno della materia deviazioni che possono superare  $90^\circ$ . Furono questi esperimenti e altre considerazioni che portarono E. Rutherford (1911) alla costruzione di un altro modello dell'atomo. Nel pensiero di questo scienziato l'atomo è costituito da un nucleo di elettricità positiva, attorno al quale ruotano gli elettroni, proprio come i pianeti ruotano attorno al sole. Il nucleo ha dimensioni piccolissime (dell'ordine di  $10^{-12}$  cm.), ma in esso è concentrata quasi tutta la massa dell'atomo. La carica  $E$  del nucleo è equivalente a quella di tutti gli elettroni che gli ruotano attorno. Se il numero di questi è  $z$ ,  $E = ze$ . Van der Broek (1918) fu il primo ad esprimere l'idea che  $z = Z$  (vedi § 1 di questo capitolo), che *il numero di elettroni che ruotano attorno al nucleo dell'atomo è uguale al numero d'ordine dell'elemento*. Si noti che il modello Rutherford non può spiegare la produzione di righe spettrali distinte e fini.

*3 Prima teoria di Bohr. Orbite possibili.* - Nel 1913 apparvero tre articoli dello scienziato danese Niels Bohr in cui veniva presentata una nuova e ingegnosa teoria della struttura dell'atomo, e da quel momento iniziò una nuova era nella storia della fisica; allora penetrò l'idea della quantizzazione e nacque questa immensa scienza alla quale è dedicato il libro di Sommerfeld, A.u.S. *La teoria della struttura dell'atomo forma un tutto indivisibile con la teoria dell'origine degli spettri*, come dimostreremo più avanti. La teoria di Bohr del 1913 subisce nel tempo diverse modifiche; possiamo trascurarne alcune nello schema fondamentale di questa teoria. Ma riteniamo essenziale spiegare i principi della teoria di Bohr nella forma in cui questa fu creata nel 1913, soprattutto perché è da questa forma primitiva che Moseley ha iniziato il suo lavoro immortale sui numeri d'ordine degli elementi, di cui abbiamo già parlato e che esamineremo più in dettaglio nel cap. VI sui raggi X.

Bohr accetta pienamente il modello dell'atomo proposto da Rutherford con il complemento di Van der Broek: l'atomo dell'elemento il cui numero d'ordine è  $Z$  è formato da un nucleo la cui carica positiva  $E$  è uguale

$$E = Ze \quad (16)$$

Attorno a questo nucleo ruotano  $Z$  elettroni quando l'atomo è allo stato neutro, cioè non ha perso né aggiunto alcun elettrone. Pertanto, attorno al nucleo dell'atomo di idrogeno ruota un singolo elettrone e la carica del nucleo è  $E = e$ ; nell'atomo di elio ruotano due elettroni ed  $E = 2e$ ; nell'atomo di litio, tre elettroni ed  $E = 3e$ , ecc. Intorno al nucleo dell'atomo di uranio ruotano 92 elettroni e la carica del nucleo è  $92e$ . Ciò però non significa che nel nucleo siano presenti solo le quantità  $E = e, 2e, 3e, \dots, 92e$  di elettricità positiva. Soltanto per l'atomo di idrogeno  $E$  è uguale a  $e$ ; negli atomi degli altri elementi la quantità di elettricità positiva  $E'$  deve essere maggiore di  $E$ , ed ecco la ragione. Poiché la massa dell'elettrone è molto piccola, bisogna ammettere che quasi tutta la massa  $A$  (peso atomico) dell'atomo è concentrata nel nucleo. Nell'atomo di idrogeno  $E' = E = e$ ; il nucleo contiene una sola carica di elettricità positiva, cioè un protone, la cui carica è uguale, anzi equivalente alla carica dell'elettrone, ma la massa di questo nucleo è circa 1840 volte quella dell'elettrone, perché è quasi uguale alla massa dell'atomo di idrogeno. Supponiamo ora un elemento di peso atomico  $A$ ; per un motivo che

vedremo più avanti (articolo sugli isotopi non radioattivi), oggi abbiamo il diritto di considerare tutti i pesi atomici  $A$  come numeri interi. Il nucleo di un atomo affinché abbia massa  $A$ , deve contenere una quantità di elettricità positiva  $E'$  uguale ad  $A$  protoni, per cui

$$E' = Ae \text{ protoni} \quad (16, a)$$

Dall'azione esterna la carica  $E$  del nucleo, neutralizzando gli  $Z$  elettroni che ruotano attorno al nucleo, è uguale a  $Ze$ , dove  $Z \leq \frac{1}{2}A$ . Da ciò segue che nel nucleo deve esserci ancora una carica  $E''$  di elettricità negativa, tale che

$$E'' = (A - Z)e \text{ elettroni} \quad (16, b)$$

Quindi, per l'atomo di elio  $A = 4$ ,  $Z = 2$ ; ne consegue che il nucleo dell'atomo di elio contiene 4 protoni e 2 elettroni. Sono ovviamente uniti tra loro in modo particolarmente solido, perché costituiscono la particella  $\alpha$ , che rappresenta un insieme perfettamente stabile. Pertanto, la particella  $\alpha$  è formata da protoni 4 e 2 elettroni. Citiamo ancora un esempio: il nucleo dell'atomo di cromo ( $A = 52$ ,  $Z = 24$ ) contiene 52 protoni e 28 elettroni. Ciò che diciamo qui sulla composizione del nucleo dell'atomo non si trova nelle memorie di Bohr; ma ci siamo soffermati su questa questione per dare un quadro più completo della costituzione dell'atomo. Il numero totale sia di protoni che di elettroni contenuti nell'atomo è uguale al peso atomico  $A$ . Accettando l'idea generale del modello di Rutherford, Bohr introduce tre ipotesi, che sarebbe peraltro più corretto chiamare postulati, anch'esse nuove per la loro natura - e sorprendenti per la loro audacia: li esamineremo ora. Bohr presuppone soprattutto che gli elettroni ruotino su *orbite circolari*. Poiché il loro movimento avviene in conseguenza della loro azione reciproca con il nucleo, secondo la legge di Coulomb, identica nella forma alla legge di gravitazione universale, potremmo, nel caso generale, aspettarci che il moto avvenga su orbite ellittiche, e vedremo più avanti l'enorme ruolo svolto successivamente dalla sostituzione delle orbite circolari con orbite ellittiche; ma per ora ci atterremo alle orbite circolari. Bohr introduce il concetto di orbite *possibili* e *impossibili*. Il moto degli elettroni sulle prime è più o meno stabile, talvolta perfettamente stabile e può durare per un tempo indefinito. Il moto sulle altre orbite non avviene mai. I raggi come,  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_k, \dots$  delle possibili orbite sono determinati dal primo postulato.

PRIMO POSTULATO: *Il moto dell'elettrone può avvenire solo su orbite per le quali il momento della quantità di moto dell'elettrone è uguale a un multiplo intero della costante di Planck  $h$ .* Ciò dà l'equazione

$$mv_k a_a = k \frac{h}{2\pi} \quad (17)$$

dove  $m$  è la massa dell'elettrone,  $v_k$  la sua velocità sull'orbita possibile. La formula (17) è identica alla formula (23) del secondo capitolo, ma non si deve dimenticare che la nozione stessa di quantizzazione quasi non esisteva prima del 1913, e che la formula di Bohr (17) fornisce il primo esempio di scelta consapevole, mediante quantizzazione, dei possibili stati di un sistema. Il numero  $k$  dell'equazione (17) sarà chiamato numero d'ordine dell'orbita, contando quest'ultima a partire da quella più vicina al nucleo, il cui raggio è  $a_1$ ; se  $k > i$ , si ha  $a_k > a_i$ .

L'elettrodinamica classica ci insegna che l'elettrone che si muove con un'accelerazione tangenziale o normale, non importa, deve necessariamente emettere energia radiante, spendendo per questo l'energia del suo moto, che alla fine deve cessare. Bohr introduce il seguente postulato:

SECONDO POSTULATO: *Quando l'elettrone si muove in una delle orbite possibili, soddisfacendo la condizione (17), non emette radiazione.* Le leggi dell'elettrodinamica classica non si applicano ad esso! Finora non è si è riusciti con alcun mezzo per fornire una base a questa audace ipotesi.

Bohr ammette inoltre che i singoli elettroni possono passare, o come spesso si dice, saltare da una possibile orbita all'altra. Vedremo che l'intera quantità di energia  $J$  dell'atomo dipende dall'orbita su cui si trova l'elettrone e che l'energia è tanto maggiore quanto più alto è il numero

d'ordine dell'orbita. Designando con  $J_i$  e  $J_k$  le energie corrispondenti alle orbite  $i^a$  e  $k^a$ , si ha, per  $k > i$ ,

$$J_k > J_i \quad (17, a)$$

L'elettrone può da solo, cioè senza l'azione di una causa esterna, passare da un'orbita a una qualsiasi altra orbita situata più vicino al nucleo, ad esempio dalla  $k^a$  alla  $i^a$ , purché la quantità dell'atomo diminuisca della quantità  $J_k - J_i$ . Il passaggio dell'elettrone nella direzione opposta, in cui si allontana dal nucleo, è accompagnato da un aumento di energia; per questo può essere innescato solo da azioni esterne all'elettrone; per questo è necessario che l'atomo riceva un afflusso di energia  $J_k - J_i$  uguale al suo aumento di energia  $J_k - J_i$ . Quanto maggiore è la differenza  $k - i$  per  $i$  dato, tanto più energetica deve essere l'azione esterna e maggiore deve essere l'energia ricevuta e assorbita dall'atomo. L'azione più forte richiesta è quella che proietta l'elettrone completamente fuori dai confini dell'atomo; è questo il caso della *ionizzazione dell'atomo*, dopo la quale la carica del nucleo non è più neutralizzata dagli elettroni che lo circondano, e tutto l'atomo appare elettrizzato positivamente, e possiede una carica equivalente a un elettrone. È per allontanare l'elettrone dall'orbita  $a'$ , la più vicina al nucleo fin oltre i limiti dell'atomo che è richiesto il lavoro maggiore.

La terza ipotesi di Bohr riguarda il passaggio spontaneo dell'elettrone dalla  $k^a$  orbita possibile alla  $i^a$ , dove  $k > i$ ; durante questo passaggio l'atomo perde l'energia  $W_{k,i} = J_k - J_i$ . Bohr suppone che questa energia passa allo stato di energia radiante di frequenza  $\nu_{k,i}$ , mettendo in gioco un quanto di energia  $h\nu_{k,i}$ . Si ottiene così il

TERZO POSTULATO: *Quando un elettrone passa da una possibile orbita ad un'altra più vicina al nucleo dell'atomo, l'energia persa dall'atomo si trasforma in un quanto di energia radiante emessa dall'atomo in quel momento.* In tal modo

$$W_{k,i} = J_k - J_i = h\nu_{k,i} \quad (18)$$

Questa equazione può essere utilizzata per determinare la frequenza  $\nu_{k,i}$  e quindi la lunghezza d'onda  $\lambda$  del raggio emesso da un dato atomo. Passando alla spiegazione delle basi della parte matematica della teoria Bohr, dobbiamo innanzitutto indicare una circostanza molto importante. Quando attorno al nucleo circola un solo elettrone, ci troviamo di fronte al problema elementare del moto di un satellite attorno a un corpo centrale, cioè a quello che viene chiamato un moto kepleriano. Ma quando abbiamo due elettroni che non solo sono sotto l'influenza del nucleo ma agiscono anche l'uno sull'altro, abbiamo a che fare con un famoso problema della meccanica celeste, il problema dei tre corpi, che non può essere risolto nella sua forma generale. A maggior ragione quest'ultima proposizione si riferisce anche ai casi di 3, 4, 5, ecc., fino a 92 elettroni. Va detto che anche la questione della struttura dell'atomo neutro di elio non è stata risolta fino ad oggi. Inoltre le nostre considerazioni e calcoli si riferiscono per questo motivo esclusivamente ad un atomo formato da un nucleo attorno al quale circola un solo elettrone. A tali atomi appartengono: l'atomo neutro di idrogeno (H); l'atomo di elio ionizzato, che ha perso un elettrone e che è indicato con il simbolo  $He^+$ ; l'atomo di litio due volte ionizzato, avendo perso due elettroni, che chiameremo  $Li^{++}$ , ecc. Si dice che tutti questi tipi di atomi siano simili all'idrogeno.



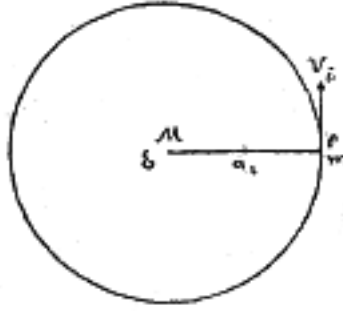


Fig. 4.

Supponiamo allora che attorno al nucleo  $M$  (fig. 4), la cui carica è  $E$ , circoli un elettrone di carica  $e$  e massa  $m$ , sulla  $i^a$  orbita possibile (raggio  $a_i$ ) con velocità  $v_i$ . La carica  $E = Ze$ , con  $Z$  il numero d'ordine dell'elemento. Supponiamo innanzitutto che il nucleo sia stazionario e si trovi al centro dell'orbita. La forza che agisce sull'elettrone secondo la legge di Coulomb è uguale a  $Ee/a_i^2$ ; essa è uguale al prodotto della massa  $m$  dell'elettrone per la sua accelerazione centripeta  $v_i^2/a_i$ ; uguagliando queste due espressioni della forza, si ha

$$\frac{Ee}{a_i^2} = m \frac{v_i^2}{a_i} \quad (18, a)$$

o

$$\frac{Ee}{a_i} = mv_i^2 \quad (19)$$

Questa è la prima delle equazioni fondamentali della teoria Bohr. La seconda ci è data dall'equazione (17), in cui scriviamo  $i$  invece di  $k$ :

$$mv_i a_i = i \frac{h}{2\pi} \quad (20)$$

Invece della velocità lineare  $v_i$ , possiamo introdurre la velocità angolare  $\omega_i$ , tale che

$$Ee = ma_i^3 \omega_i^2 \quad (20, b)$$

$$ma_i^2 \omega_i = i \frac{h}{2\pi} \quad (20, c)$$

Si può così introdurre il periodo  $\tau$ , di una rivoluzione

$$v_i \tau_i = 2\pi a_i \quad (20, d)$$

o il numero  $n_i$  di rivoluzioni al secondo,  $n_i \tau_i = 1$ ; pertanto

$$v_i = 2\pi a_i n_i \quad (20, e)$$

Le equazioni (19) e (20) danno i raggi  $a_i$  delle orbite possibili e le velocità  $v_i$  corrispondenti degli elettroni:

$$\begin{cases} a_i = \frac{h^2}{4\pi^2 m e E} i^2 \\ v_i = \frac{2\pi E e}{h} \cdot \frac{1}{i} \end{cases} \quad (21)$$

*I raggi delle orbite possibili stanno come i quadrati dei numeri d'ordine delle orbite successive, e le velocità lineari sono inversamente proporzionali al valore di questi numeri d'ordine. Per la velocità angolare  $\omega_i$  sull'orbita  $i^a$  (vedi (20, a)), abbiamo*

$$\omega_i = \frac{8\pi^2 m e^2 E^2}{i^3 h^3} \quad (21, a)$$

Il numero di rivoluzioni è

$$n_i = \frac{4\pi^2 m e^2 E^2}{i^3 h^3} \quad (21, b)$$

In tutte queste formule possiamo mettere  $E = Ze$ . Per l'idrogeno,  $Z = 1$ , cioè  $E = e$ . Il raggio della prima orbita dell'idrogeno, con la quale confronteremo i raggi delle orbite di altri atomi, indicata con  $a_0$  e la corrispondente velocità dell'elettrone con  $v_0$ , otteniamo dall'equazione (21):

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (22)$$

$$v_0 = \frac{2\pi e^2}{h} \quad (23)$$

Introduciamo ora la grandezza  $\alpha = \frac{v_0}{c}$ , dove  $c$  è la velocità della luce, di modo che

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch} \quad (24)$$

La incontreremo nella teoria dei satelliti delle righe spettrali. Se nelle (22), (23) e (24) mettiamo i valori numerici di  $e$ ,  $m (= m_0)$  e  $h$  (vedi (18) e (30) del primo capitolo e (3) del secondo capitolo), otteniamo

$$a_0 = 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (24, a)$$

$$\begin{cases} \frac{v_0}{c} = \alpha = 7,29 \cdot 10^{-3} \\ \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5} \end{cases} \quad (24, b)$$

$$v_0 = 2,19 \cdot 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = 0,00729c \quad (24, c)$$

Vediamo che nell'atomo di idrogeno la velocità  $v_0$  dell'elettrone sull'orbita più vicina al nucleo non è molto piccola rispetto alla velocità della luce  $c$ .

## 4. Prima teoria di Bohr. Energia e radiazione

Designiamo con  $J_i$  l'energia dell'atomo quando l'elettrone si muove nell'orbita  $i^a$  possibile. È composta dalle energie cinetica  $L_i$  e potenziale  $P_i$ , per cui  $J_i = L_i + P_i$ . Segue dalla (19)

$$L_i = \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{E e}{2a_i} \quad (25)$$

Per  $P_i$  abbiamo dalla (15)

$$P_i = -\frac{E e}{a_i} = -2L_i \quad (25, a)$$

Questa formula dimostra che se l'elettrone passa dall'infinito a una delle orbite possibili, la sua energia cinetica corrispondente al moto su quell'orbita, è uguale alla metà dell'energia potenziale persa in quella transizione, ovvero alla metà del lavoro prodotto in questo passaggio dalla forza di attrazione che agisce tra l'elettrone ed il nucleo dell'atomo. Ci si chiederà: che fine ha fatto la seconda metà dell'energia potenziale scomparsa o la seconda metà del lavoro prodotto? La teoria Bohr ci dice che si trasforma in energia radiante. Abbiamo qui il primo esempio di illustrazione di questa idea generale della sorgente di energia radiante, che si esprime in forma più generale e completa nel terzo postulato di Bohr. Le formule (25) e (25,a) ci danno l'energia totale  $J_i$  dell'atomo

$$J_i = L_i + P_i = -\frac{E e}{2a_i} \quad (25, b)$$

Portiamo qui il valore di  $a_i$  dato dalla (21) e poniamo  $E = Ze$ , abbiamo

$$J_i = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 i^2} Z^2 \quad (26)$$

Quando l'elettrone si muove sulla  $k^a$  orbita, l'energia  $J_k$  dell'atomo è

$$J_k = J_i = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2 k^2} Z^2 \quad (26, a)$$

Se l'elettrone si avvicina al nucleo e salta dall'orbita  $k$  all'orbita  $i$ , con  $k > i$ , l'energia persa dall'atomo è uguale a

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (27)$$

Secondo il terzo postulato di Bohr, questa energia si trasforma in un quanto di energia radiante (vedi (18)). Ciò fornisce per la frequenza  $\nu_{k,i}$  e per il numero d'onda  $n_{k,i}$  (vedi (2,b)) dell'energia radiante le formule fondamentali di Bohr nella loro prima forma:

$$\nu_{k,i} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (28)$$

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} Z^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (28, a)$$

essendo  $c$  sempre la velocità della luce. Innanzitutto, introduciamo nelle ultime formule una correzione, che non si trova nelle prime memorie di Bohr (1913), ma che molti studiosi, e lo stesso Bohr, si sono affrettati a riconoscere come necessaria. Finora si è ipotizzato che il nucleo (massa  $M$ , carica  $E$ ) rimanga immobile al centro dell'orbita circolare di raggio  $a_i$  su cui si muove l'elettrone (massa  $m$ , carica  $e$ ). Ma in realtà il nucleo e l'elettrone ruotano con la stessa velocità angolare  $\omega_{i,k}$  attorno al loro centro d'inerzia, che è sul raggio  $Mm$  (fig. 5): designando con  $c_i$  e  $b_i$  le sue distanze da  $M$  e da  $m$ , per cui  $a_i = b_i + c_i$ , si ha

$$c_i = a_i \frac{m}{M+m} \quad b_i = a_i \frac{M}{M+m} \quad (28, b)$$

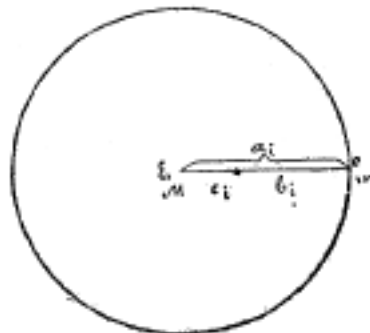


fig. 5

La velocità dell'elettrone è uguale a  $\omega_i b_i$ , quella del nucleo a  $\omega_i c_i$ . Per il momento della quantità di moto abbiamo, invece della (20), introducendo sempre la velocità angolare,

$$mb_i^2 \omega_i + Mc_i^2 \omega_i = m\omega_i a_i^2 \frac{M}{M+m} = i \frac{k}{2\pi} \quad (28, c)$$

Nella (18,a) il primo membro (legge di Coulomb) rimane senza variazioni; ma nel secondo, bisogna mettere  $b_i$  al posto di  $a_i$  e  $\omega_i b_i$  al posto di  $v_i$ , di modo che si ottiene

$$\frac{Ee}{a_i^2} = m\omega^2 a_i \frac{M}{M+m} \quad (28, d)$$

Ora la (28,c) e la (28,d) danno, invece della (21) e (21,a),

$$a_i = \frac{h^2 i^2}{4\pi^2 m E e} \frac{M}{M+m} \quad (29)$$

$$\omega_i = \frac{8\pi^2 m E^2 e^2}{i^3 h^3} \frac{M}{M+m} \quad (29, a)$$

La forza viva  $L_i$  dell'intero atomo è

$$L_i = \frac{1}{2} m \omega_i^2 b_i^2 + \frac{1}{2} M \omega_i^2 c_i^2 = \frac{1}{2} \omega_i a_i^2 \frac{Mm}{M+m} \quad (29, b)$$

Confrontiamo questa con la (28,d), otteniamo di nuovo l'equazione (25). Le formule (25,a) e (25,b) non cambiano. Portando nella (25,b)  $a_i$  della (29), troviamo, invece della (27), (28) e (28,a)

$$W_{k,i} = J_k - J_i = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (29, c)$$

$$\nu_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (30)$$

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{ch^3} \frac{M}{M+m} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (30, a)$$

Vediamo che prendendo in considerazione il moto del nucleo dell'atomo, bisogna introdurre nella (28) e (28,a), il fattore  $\frac{M}{M+m}$  che, come per l'idrogeno, dove  $M = 1840m$ , differisce molto poco dall'unità. Per gli elementi di peso atomico A, abbiamo

$$M = 1840mA \quad (30, b)$$

Si vede da ciò che il fattore complementare si avvicina rapidamente all'unità quando il peso atomico A cresce, poiché

$$\frac{M}{M+m} = \frac{M}{1 + \frac{1}{1840A}} \quad (30, c)$$

Applichiamo le formule stabilite per l'idrogeno per il quale  $Z = 1$  e  $M = 1840m$ , oppure nella (30,c)  $A = 1$ . La formula (30,c) dà

$$n_{k,i} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \frac{1840}{1841} \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (31)$$

Confrontando la (31) con la (6,a) vediamo che le due formule hanno esattamente lo stesso aspetto e in modo tale che la teoria di Bohr spiega perfettamente l'origine di tutte le formule seriali dello spettro ordinario (con poche righe) dell'idrogeno. La similitudine delle formule (31) e (6,a) testimonia certamente a favore della teoria, ma non può tuttavia essere causa dell'impressione profonda che essa produsse al momento stesso della sua comparsa e che risulta da due altri fatti, che devono essere prima presi in considerazione. Confrontando ancora una volta la (31) con la formula (6,a) in cui  $R = R(H)$  è la costante Rydeberg per l'idrogeno (vedi (5,a)) vediamo che

$$R(H) = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \frac{1840}{1841} \quad (31, a)$$

Se in questa espressione riportiamo i valori numerici di  $m, e, c, h$ , otteniamo per  $R(H)$  proprio il numero della (5,a). La teoria di Bohr spiega l'origine della costante Rydberg e ne fornisce l'esatto valore numerico!

In questo consiste il primo dei due fatti che abbiamo appena menzionato e che glorificano questa brillante teoria.

Nel § 2 sono riportate le formule (5), (6,a), (6,b) e (6,c) di quattro serie di righe spettrali dell'idrogeno. Ora possiamo indicare esattamente l'origine di ciascuna di queste righe. La prima serie (6,a),  $i = 1, k = 2, 3, 4, \dots$  si ottiene quando l'elettrone salta sulla prima orbita partendo dalle orbite  $3, 3^a, 4^a, \dots$ . La seconda serie (5),  $i = 2, k = 3, 4, 5, \dots$  si produce quando l'elettrone passa nell'orbita 2 provenendo dalla  $3^a, 4^a, 5^a$ , ecc.; Questa è la serie di Balmer. La terza serie (Paschen e Brackett) risulta dalla transizione all'orbita 3, provenendo dalle orbite  $4^a, 5^a, 6^a$ , ecc. Infine due righe della quarta serie (Brackett) si formano quando l'elettrone passa dalle orbite 5 e 6 all'orbita 4.

Nello stesso paragrafo §. 2, furono esaminate così le serie delle righe spettrali dell'elio. Il loro aspetto generale è espresso dalla (9); la serie rappresentata dalla formula (7) ha un aspetto speciale; scriveremo questa formula

$$n = 4R(He) \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad k = 3, 4, 5 \quad (31, b)$$

Le formule generali (30,a) e (30,b) danno per l'elio ( $Z = 2, A = 4$ )  $M = 4, 180m$  e

$$n = 4 \cdot \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{7360}{7361} \left\{ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (31, c)$$

Confrontando la (31,b) e la (31,c) si vede innanzitutto la spiegazione della presenza del fattore 4, che non è il peso atomico  $A = 4$  dell'elio, ma il quadrato del suo numero d'ordine  $Z = 2$ ; in secondo luogo si ottiene la costante di Rydberg per l'elio

$$R(He) = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{7360}{7361} \quad (31, d)$$

la (31,a) e la (31,d) danno

$$\frac{R(He)}{R(H)} = \frac{7360}{7361} \cdot \frac{1841}{1841} = 1,00041 \quad (31, e)$$

cioè proprio il numero (8,b). In ciò si riassume il secondo dei due fatti per i quali gli scienziati si sono visti costretti ad accogliere, anche con entusiasmo, la teoria di Bohr. Questa teoria ha spiegato perché  $R(H)$  è diverso da  $R(He)$  e ha fornito il valore esatto del rapporto tra questi due valori della costante Rydberg.

Allo stesso modo è stata spiegata la imperfetta coincidenza delle righe della serie di Balmer per l'idrogeno con le righe di ordine pari ( $k = 6, 8, 10, \dots$ ) della serie  $i = 2$  dell'elio (vedi la (7)), concordando con i numeri scritti nella piccola tabella (8). Viceversa adesso possiamo dire che questa mancata coincidenza delle righe spettrali, stabilita dall'esperienza, ci mostra con evidenza visiva, per così dire, il moto del nucleo dell'atomo, che deve essere minore per l'elio che per l'idrogeno. Per il litio  $Li^{++}$  questo moto è ancora minore e il fattore  $M/M+m$  si avvicina ancora di più all'unità. Al limite, quando  $M = \infty$ , e praticamente tutti gli elementi, tranne i più leggeri, possiamo trascurare la massa dell'elettrone rispetto a quella del nucleo. Otteniamo allora il valore limite  $R_\infty$  della costante di Rydberg

$$R = R_\infty = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = 109737,11 \quad (32)$$

che abbiamo citato in precedenza senza darne spiegazione (8,c).

Sulla base di osservazioni puramente spettroscopiche, Paschen ha fornito i numeri (5,a) e (8,a) per R(H) e R(He). Questi numeri consentono di calcolare i rapporti di  $m/M(H)$  e la carica specifica  $e/m$  dell'elettrone. Infatti, abbiamo

$$\frac{R(He)}{R(H)} = \frac{M(He)}{M(He) + m} : \frac{M(H)}{M(H) + m} \quad (32, a)$$

Ponendo  $M(He) = 4M(H)$ , otteniamo

$$\frac{m}{M(H)} = \frac{R(He) - R(H)}{R(H) - \frac{1}{4}R(He)} \quad (32, b)$$

Inoltre

$$\frac{e}{m} = \frac{e}{M(H)} : \frac{m}{M(H)} \quad (32, c)$$

La prima formula dà il rapporto tra la massa  $m$  dell'elettrone e la massa dell'atomo di idrogeno. Nella seconda formula, il quoziente  $e/M(H)$  è la carica specifica di uno ione (nell'elettrolisi, cosa che si sa con esattezza; vedi (1) del capitolo I; più precisamente è 9649,4 u.e.m); e ci dà valore  $e/m$  della carica specifica dell'elettrone, e precisamente il numero che compare nella (28) del capitolo I, che abbiamo indicato come ottenuto dalle osservazioni spettroscopiche di Paschen.

Nel § 3 si è detto che l'elettrone non può passare dall'orbita  $i^a$  all'orbita  $k^a$ , dove  $k > i$ , cioè allontanarsi dal nucleo dell'atomo, se non sotto un'azione esterna accompagnata da una cessione di energia verso l'atomo. Tale influenza può essere esercitata dall'energia radiante che fluisce verso l'atomo, così come dall'urto prodotto da un elettrone esterno o da una particella che arriva sull'atomo dallo spazio circostante. Considereremo l'esistenza dell'elettrone nella prima orbita come perfettamente stabile e naturale. Se un'azione esterna respinge l'elettrone in una delle altre orbite, diremo che l'atomo è *perturbato*; è pronto a emettere radiazioni. Quando l'elettrone viene espulso dai limiti dell'atomo lo si dice *ionizzato*. La questione di quanto tempo un elettrone può rimanere nella sua nuova orbita non è ancora risolta. Questo elettrone ci sembra essere in uno stato instabile. Inizia ritornando nell'orbita in cui il suo stato è stabile; nel caso in cui consideriamo un singolo elettrone nell'atomo, si tratta dell'orbita più vicina al nucleo.

Non c'è dubbio che questo ritorno potrà avvenire in più tappe, accompagnate da una serie di emissioni successive. Per il momento non sappiamo da cosa dipenda la scelta degli stadi intermedi quando l'elettrone ritorna sull'orbita stabile.

La nitidezza delle righe di una serie ( $i = cost$ ) diminuisce all'aumentare di  $k$ , cioè se si passa dalla riga di testa a quella di coda della serie. Così nella serie di Balmer, relativa all'idrogeno ( $i = 2$ ), la riga più luminosa è  $H_\alpha$  e la nitidezza delle righe  $H_\beta, H_\gamma, H_\delta$  e successive diminuisce gradualmente. È facile spiegare questa diminuzione se si considera che la chiarezza osservata delle righe spettrali dipende dal numero di atomi che subiscono lo stesso grado di perturbazione che deve preparare l'emissione di raggi della corrispondente lunghezza d'onda. Una piccola perturbazione ( $k$  piccolo) è più probabile e quindi si verifica più spesso di una forte ( $k$  considerevole). Ecco perché il numero di atomi in cui l'elettrone viene spostato dalla prima orbita a una delle orbite vicine deve essere maggiore del numero di atomi in cui avviene il passaggio dell'elettrone ad una delle orbite più distanti. In questo modo viene perfettamente spiegata la distribuzione della luminosità tra le righe di una stessa serie spettrale.

Aggiungiamo ancora qualche parola riguardante le formule generali dedotte, nelle quali abbiamo trascurato il fattore  $M/M+m$ . Le formule (21,b), (27) e (28) possono, dalla formule (32), essere scritte nella forma (sostituendo  $E$  con  $Ze$ )

$$n_i = \frac{2cR}{i^3} Z^2 \quad (33)$$

$$W_{k,i} = J_k - J_i = cRhZ^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (33, a)$$

$$\nu_{k,i} = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (33, b)$$

Una di esse, la (33,a) mostra che le passaggio dell'elettrone dall'infinito ( $k = \infty$ ) alla  $i^a$  orbita l'energia persa è

$$W_{\infty,i} = \frac{cRh}{i^2} Z^2 \quad (33, c)$$

*Questa grandezza definisce il lavoro che deve essere compiuto affinché l'elettrone che si trova nell'orbita  $i^a$  venga completamente espulso dall'atomo.* Questo lavoro diminuisce rapidamente quanto più l'elettrone è lontano dal nucleo, perché è inversamente proporzionale al quadrato del numero d'ordine orbitale. Per la prima orbita dell'idrogeno ( $i = 1, Z = 1$ ) abbiamo (vedi (5,d)),

$$W_{\infty,1}(H) = cRh = R'h \quad (33, d)$$

la (33) dà per la prima volta l'orbita dell'idrogeno

$$n_1(H) = 2cR = 2R' \quad (33, e)$$

Confrontando la (33,b) con la (33) e con la formula analoga per  $n_k$ , troviamo

$$\nu_{k,i} = \frac{in_i - kn_k}{2} \quad (34)$$

*Questa semplice formula mette in relazione il numero di vibrazioni nel raggio emesso con il numero di giri dell'elettrone sulle due orbite tra le quali l'elettrone salta emettendo radiazione.*

Quando l'elettrone passa dall'infinito all'orbita  $i^a$ , emette un raggio per il quale

$$\nu_{\infty,i} = \frac{1}{2} in_i \quad (34, a)$$

Quando l'elettrone passa dall'infinito alla prima orbita, la più vicina al nucleo, emette un raggio il cui numero di vibrazioni è

$$\nu_{\infty,1} = \frac{1}{2} n_1 \quad (34, b)$$

dove  $n_1$  rappresenta il numero di giri dell'elettrone sulla prima orbita.

## 5. Atomi contenenti più di un elettrone fuori dal nucleo. Molecole. Sguardo preliminare

Negli ultimi due paragrafi abbiamo esaminato l'atomo più semplice, quello con un solo elettrone attorno al nucleo. Tali atomi sono H, He+, Li++, ecc. Studieremo ora gli atomi il cui nucleo è circondato da più di un elettrone in movimento; sappiamo che nell'atomo neutro il numero degli elettroni è pari al numero d'ordine dell'elemento e può arrivare fino a 92. Abbiamo già accennato che il problema dell'esatta determinazione delle orbite e in generale delle leggi del movimento del numero di elettroni non è stato finora risolto, nemmeno per il caso più semplice, quello dell'atomo di elio, in cui due elettroni circolano attorno al nucleo (problema dei tre corpi).

Dal punto di vista della sua importanza storica, dobbiamo parlare della prima ipotesi di Bohr sulla disposizione degli elettroni negli atomi il cui numero d'ordine  $Z > 1$ , sebbene questa ipotesi dovette essere abbandonata. Abbiamo in mente l'ipotesi degli anelli di elettroni, che ammette che in un'unica orbita circolare più elettroni possano muoversi a uguale distanza l'uno dall'altro. Possono esserci tutta una serie di anelli di questo tipo e si presume che tutti gli anelli siano

disposti nello stesso piano. La questione della distribuzione degli elettroni sui vari anelli ha dato origine a numerose ipotesi che oggi hanno solo interesse storico. Bohr ammise che nell'atomo di elio i due elettroni si muovono sulla stessa orbita, rimanendo sempre alle estremità opposte di un diametro dell'orbita. Nell'atomo di litio Bohr pensava che due elettroni si muovessero nella stessa orbita, come nell'atomo di elio, e il terzo in un'altra orbita di raggio maggiore. Negli atomi di glucinio, boro e carbonio su questa seconda orbita si muovono rispettivamente due, tre e quattro elettroni ad uguale distanza l'uno dall'altro. Partendo da questo modello dell'atomo, Bohr ha introdotto nella formula (33,b) una correzione sulla quale diremo qualche parola, perché ha avuto un certo ruolo nel lavoro classico di Moseley. Partiremo dalla formula (18,a) che esprime che sull'elettrone agisce solo l'attrazione del nucleo. Ma se sull'orbita sono disposti simmetricamente  $p$  elettroni, su ciascuno di essi agisce anche la repulsione degli altri elettroni  $(p - 1)$ . Ne consegue che il moltiplicatore  $Z^2$  della (33,b) deve essere sostituito dal moltiplicatore  $(Z - s_p)^2$ , dove

$$s_p = \frac{1}{4} \sum_{q=1}^{q=p} \csc \frac{q\pi}{p} \quad (35)$$

di modo che invece della (33,b) avremo

$$\nu_{k,i} = cR (Z - s_p)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (35, a)$$

Osserviamo che per  $p = 4$

$$s_p = s_4 = 0,957 \quad (35, b)$$

cioè approssimativamente  $s_p = 1$ .

Come abbiamo detto, bisogna abbandonare tutta questa immagine. Soprattutto risultò (vedi § 6) che gli elettroni si muovono non su orbite circolari, ma, come fanno i pianeti attorno al sole, su orbite ellittiche. Su una singola ellisse non può verificarsi alcun movimento stabile di più di un elettrone. Ne consegue che ogni elettrone ha, in un dato momento, una propria orbita. Inoltre l'idea delle orbite complanari si rivelò impossibile da accettare; non possiamo più supporre che le orbite di tutti gli elettroni siano sullo stesso piano. Era necessario costruire modelli dell'atomo in cui le orbite avessero una disposizione spaziale, cioè si trovassero su piani diversi. Vedremo che la disposizione di questi piani non può essere arbitraria ma deve obbedire a determinate condizioni quantistiche. Si comprende che queste condizioni possono avere significato solo nel caso in cui nell'atomo esista una direzione che gioca un ruolo particolare. Questa potrebbe essere la direzione di un campo di forza esterno, elettrico o magnetico, per esempio, o la direzione di un tale campo esistente all'interno dell'atomo stesso. In entrambi i casi daremo a questa direzione il nome di *assiale*; sia  $\psi$  l'angolo che forma con il piano dell'orbita. Allora possiamo sottoporre a quantizzazione l'angolo  $\psi$  e determinare le possibili posizioni dei piani dell'orbita, cioè i possibili valori dell'angolo  $\psi$ . Le regole così trovate si riferiscono, come vedremo, sia al caso del campo interno che a quello esterno. Notiamo che si devono distinguere due spettri dell'elio, ai quali corrispondono due varietà di questo elemento: l'ortoelio e il parelio, i cui atomi, con ogni probabilità, si distinguono tra loro per la posizione relativa alle orbite dei due elettroni.

Quando nel sistema periodico passiamo da un elemento al successivo (di un valore qualsiasi da  $Z$  a  $Z + 1$ ), l'atomo aumenta di un elettrone. Nella prima ipotesi di Bohr, questo elettrone è posto sull'anello elettronico esterno se non è ancora completo, se non contiene il numero massimo di elettroni che può trasportare; altrimenti con questo elettrone inizia un nuovo anello. Oggi l'idea degli anelli elettronici è sostituita dall'immagine alquanto nebulosa di strati elettronici ciascuno dei quali avvolge i precedenti; a ogni strato appartiene un determinato numero di elettroni, che lo riempiono o lo saturano. Quando uno strato è pieno, inizia a formarsi quello



successivo. Inoltre non bisogna avere una rappresentazione approssimativamente geometrica di questi strati, come se fossero contenuti l'uno dentro l'altro, e credere che le orbite di tutti gli elettroni di un dato strato siano completamente all'interno di un altro strato. Non c'è dubbio che le orbite degli elettroni nei vari strati si intrecciano in modo molto complicato. Solo le orbite di tutti gli elettroni in un strato formano qualcosa di intero, godendo di un alto grado di simmetria, e tutti gli elettroni in un singolo strato costituiscono un sistema molto stabile.

Con l'aumento del numero d'ordine dell'elemento aumenta il numero generale degli elementi e poco a poco il numero degli strati. Ma vedremo che esistono anche casi di addizione all'architettura degli strati, quando dopo che uno strato è completato, nel trasferimento agli elementi successivi, gli elettroni che si aggiungono non cominciano formando un nuovo strato esterno, ma si uniscono con uno degli strati interni. Gli strati elettronici, a partire da quello più interno, più vicino al nucleo dell'atomo, sono designati con le lettere K, L, M, O, P, Q. Lo strato K contiene due elettroni; lo strato L — 8 elettroni; lo strato M dapprima 8 elettroni, e dopo che è stato completato, 18 elettroni, ecc. Per ora non entreremo in ulteriori dettagli. Ciò che salta all'occhio è il collegamento tra gli strati elettronici e i periodi del sistema di Mendéléef; in seguito esamineremo in dettaglio questa questione.

Il numero di elettroni nello strato esterno è di enorme importanza. Da questo numero vengono determinate le proprietà chimiche degli elementi e soprattutto la loro valenza. Negli elementi mono valenti del primo gruppo abbiamo un elettrone nello strato esterno, un elettrone esterno. Nel secondo gruppo (metalli alcalino terrosi), due elettroni esterni, ecc. Nell'ottavo gruppo degli elementi, nei gas nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) lo strato esterno è completo, e in questo sta la causa della loro inerzia chimica.

Nel § 1 abbiamo detto che vi è una serie di proprietà degli elementi che al crescere dei valori di  $Z$  cambiano periodicamente in modo approssimativamente parallelo ai periodi della tavola di Mendéléef, mentre altre proprietà variano progressivamente nella stessa direzione e non mostrano alcuna periodicità. Ora questo è facilmente spiegabile. Alle proprietà del primo tipo appartengono quelle che dipendono dal numero di elettroni nello strato esterno; queste sono principalmente le proprietà chimiche. Le proprietà del secondo genere hanno origine negli strati interni, che sono completi e assolutamente uguali per tutti gli elementi nei cui atomi esistono, se non si tiene conto dell'eccesso di cui abbiamo parlato. È ovvio che qui non possiamo prevedere la periodicità, ma solo variazioni progressive quantitative o qualitative (o entrambe) dipendenti dalla complicazione progressivamente crescente dell'atomo.

Nei §§ 3 e 4 abbiamo studiato la formazione degli spettri di H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>, ecc, di atomi che contengono un solo elettrone. La soluzione rigorosa del problema per il caso di un numero più grande di elettroni è impossibile, ma possono esistere casi in cui, in presenza di un gran numero di elettroni, si può sperare in spettri che nel loro carattere non sono molto diversi da quelli di elementi simili all'idrogeno.

Immaginiamo che lo strato esterno contenga un solo elettrone, la cui orbita sia molto lontana dalla massa di elettroni appartenenti agli altri strati già completi. Se  $Z$  è il numero d'ordine dell'elemento, il numero di questi elettroni è  $Z - 1$  e la loro carica negativa è  $(Z - 1)e$ . Essi circondano come una nuvola il nucleo la cui carica positiva è pari a  $Ze$  e in un certo senso nascondono, mascherano il nucleo, quasi annullandone l'azione sull'elettrone esterno. L'intero nucleo e la nuvola di elettroni che lo circonda esercitano sull'elettrone esterno all'incirca la stessa azione che avrebbe un protone del nucleo. Abbiamo qualcosa di simile quando un atomo, che ha lo stato neutro contiene  $q$  elettroni nel suo strato esterno, ne ha perso  $q - 1$  mediante ionizzazione ripetuta; l'elettrone esterno rimasto si muove lontano dalla nube interna che contiene  $Z - q$  elettroni, così che il nucleo con tutti gli elettroni che lo circondano agisce sull'elettrone esterno approssimativamente come una carica positiva  $qe$  che sta al posto del nucleo dell'atomo. In tutti questi casi possiamo aspettarci spettri simili a quelli dell'idrogeno e dell'elio ionizzato (He<sup>4</sup>).

Nella prima teoria di Bohr, ad ogni possibile orbita di un elettrone corrisponde una determinata

quantità di energia dell'atomo. Possiamo chiamare queste orbite livelli energetici di un dato atomo ed esprimerci così: l'atomo emette radiazione quando l'elettrone si sposta o cade da un livello energetico superiore a un altro livello inferiore; l'atomo deve assorbire energia affinché l'elettrone passi o salga nella direzione opposta. Tali livelli energetici esistono anche negli strati elettronici di un atomo complesso, ma il loro significato fisico è ancora poco compreso ed è impossibile metterli in relazione con orbite elettroniche specifiche. Vedremo nella teoria dei raggi X che per spiegare la loro produzione è necessario ammettere che nello strato K esiste un solo livello energetico, ovviamente minimo e che, inoltre, lo strato L ha 3 livelli energetici, lo strato M - 5 livelli, N - 7, O - 5 e P - 3 livelli, in tutto 24 livelli energetici. Si capisce che questo numero può assumere tutti i valori da 1 a 24, a seconda del numero d'ordine  $Z$  dell'elemento, cioè a seconda del numero di elettroni e di strati nell'atomo.

Ogni riga spettrale è prodotta dalla caduta di un elettrone da un livello energetico ad un altro. Ricordiamo che tutte le righe di una serie sono ottenute dal passaggio di elettroni a uno stesso livello energetico partendo da livelli più alti. Su questo si basa un procedimento che colpisce la vista per rappresentare graficamente le righe spettrali ed esprimerne la loro origine. Per fare ciò rappresentiamo i vari livelli energetici con linee orizzontali parallele, per le quali l'energia aumenta andando dal basso verso l'alto. Le righe spettrali sono simboleggiate da frecce rivolte verso il basso e congiungono i due livelli energetici tra i quali avvengono i passaggi (cadute), corrispondenti dell'elettrone. Nella figura 6, portata a titolo di esempio, vi è una simile rappresentazione grafica di alcune righe delle quattro serie spettrali dell'idrogeno. In questo semplice caso sei righe parallele simboleggiano le prime sei orbite dell'atomo di idrogeno. Le prime tre frecce a sinistra rappresentano le prime tre righe della serie ultravioletta ( $i = 1, k = 2, 3, 4$ ); il gruppo successivo di quattro frecce corrisponde alle prime quattro righe della serie di Balmer ( $i = 2, k = 3, 4, 5, 6$ ): le due frecce seguenti rappresentano le due righe della serie infrarossa scoperta da Paschen ( $i = 3, k = 4, 5$ ); infine le ultime due frecce a destra corrispondono a due righe situate anch'esse nell'infrarosso e che furono trovate da F. S. Brackett ( $i = 4, k = 5, 6$ ).

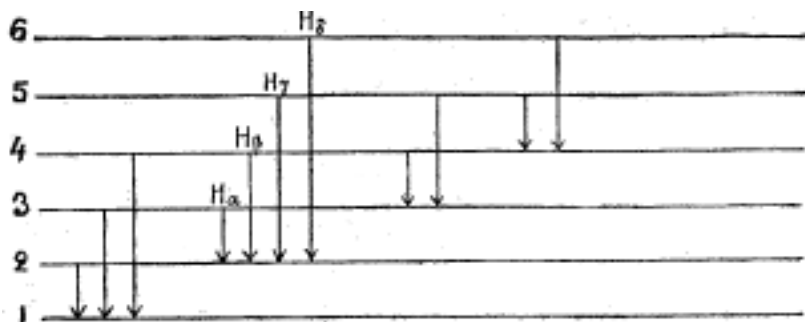


Fig. 6.

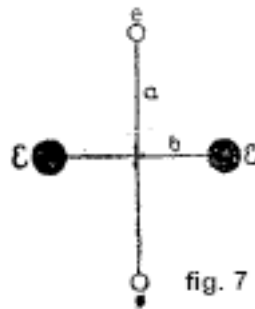
Diciamo qualche parola sull'assorbimento dell'energia radiante. Esso avviene, tra l'altro, quando questa energia viene spesa per trasportare (sollevare) l'elettrone da un livello energetico a un altro livello superiore. La legge di Kirchhoff si ottiene come conseguenza necessaria della nostra concezione della struttura dell'atomo. Non è più difficile spiegare alcuni particolari dei fenomeni che compaiono nello studio dell'assorbimento dell'energia radiante da parte dei vapori degli elementi. Limitiamoci qui ad uno di questi fenomeni. Si era notato da tempo che questi vapori, in certe condizioni, assorbivano solo parte delle righe del loro spettro di emissione, mentre altre attraversavano senza assorbimento. Supponiamo che un certo raggio di frequenza  $\nu_{k,i}$  venga emesso dal trasporto dell'elettrone nella direzione  $k \rightarrow i$ , cioè dall'orbita possibile  $k$  all'orbita  $i$ , dove  $k > i$ . Affinché un raggio  $\nu_{k,i}$  proveniente dall'esterno e attraversante il mezzo sia assorbito, deve avvenire l'innalzamento dell'elettrone nel verso  $i \rightarrow k$ . Ma un tale trasporto è possibile solo nel caso in cui si hanno atomi perturbati nei quali si trova già un elettrone nell'orbita  $i^a$ .

Quando il vapore è in condizioni ordinarie, l'elettrone si sposta nella prima orbita stabile. Ne consegue che il vapore può assorbire solo i raggi della serie che, nell'emissione, corrispondono alla caduta dell'elettrone sulla prima orbita. Tutte le righe di questa serie devono apparire contemporaneamente nello spettro di assorbimento se il raggio incidente è luce bianca. È solo ad alte temperature o sotto l'influenza di scariche elettriche, quando un gran numero di atomi sono soggetti a perturbazioni, che ci si può aspettare la comparsa di righe di assorbimento di altre serie spettrali.

Tutto quanto appena esposto si riferisce al modello dell'atomo proposto e sviluppato dalla Bohr. Ma fino ad oggi sono comparsi, in piccolo numero è vero, ma talvolta ad opera degli scienziati più eminenti, altri modelli di atomo costruiti secondo principi completamente diversi. Tra questi ci sono modelli statici, in cui il nucleo positivo e gli elettroni sono perfettamente immobili. Nessuno dei due modelli ha attirato l'attenzione.

Nello sguardo preliminare alla serie di questioni a cui è dedicato questo paragrafo, abbiamo parlato solo della struttura dell'atomo. Aggiungiamo qualche parola sulla struttura della molecola. Qui si può discutere solo degli aspetti più semplici e delle molecole diatomiche. Distinguiamo molecole omopolari, formate da due atomi simili, e molecole eteropolari, i cui due atomi appartengono a elementi diversi. L'esempio più semplice di molecole omopolari ci è dato da quella dell'idrogeno  $H^2$ , ed eteropolare dalla molecola HCl. Purtroppo va detto che finora la questione della struttura della molecola di idrogeno non è risolta. Data la sua importanza storica, esamineremo rapidamente il modello della molecola  $H^2$  proposto da Bohr nel 1913.

Due nuclei EE (fig. 7) si trovano a una distanza  $2b$ ; nel piano perpendicolare alla retta EE e passante per il suo punto medio si muovono due elettroni  $e$  su un'orbita circolare il cui centro è sulla retta EE; sia  $a$  il suo raggio. Si possono determinare le condizioni di equilibrio di un tale sistema.



Ognuno dei due nuclei E è attratto dai due elettroni  $e$  ed è respinto dall'altro nucleo. È inutile riprodurre i calcoli elementari che si riferiscono a questo modello puramente storico. La condizione di equilibrio del nucleo è

$$b = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (36)$$

Sull'elettrone agiscono l'attrazione dei due nuclei e la repulsione dell'altro elettrone. La forza centrifuga  $mv^2/a$ , avente la direzione  $ee$ , stabilirà l'equilibrio ( $m$  è la massa e  $v$  la velocità dell'elettrone). Ciò dà la condizione

$$\frac{e^2}{a^2} \frac{3\sqrt{3}-1}{4} = 1,004 \frac{e^2}{a^2} = m \frac{v^2}{a} \quad (36, a)$$

Vi è inoltre, la condizione quantistica

$$mva = \frac{h}{2\pi} \quad (36, b)$$

la (36,a) e (36,b) danno

$$a = 0,95 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,95 a_0 \quad (36, c)$$

dove  $a_0$  è il raggio della prima orbita dell'atomo di idrogeno (vedi (22)). Non è necessario soffermarsi sulle altre proprietà di questo modello, che dovrà essere abbandonato, data la discordanza dei dati dell'esperienza e dalle proprietà dell'idrogeno che deriva teoricamente. Un'eccezione è costituita dalla rifrazione della luce nell'idrogeno, che Debye (1915) ha calcolato sulla base del modello di Bohr e ha trovato conforme ai risultati sperimentali.

## 6. Orbite ellittiche. Principio di selezione

A. Sommerfeld ha studiato per primo il modello dell'atomo di Bohr sostituendo le orbite circolari con orbite ellittiche (1915, 1916). Questo notevole lavoro costituisce un tutt'uno con un altro in cui ha spiegato la comparsa dei satelliti delle righe spettrali di H e He+, lavoro che vedremo più avanti.

Il moto degli elettroni attorno al nucleo è determinato dalla legge di Coulomb, identica nella forma alla legge di gravitazione universale. Ne consegue che il moto degli elettroni attorno al nucleo dell'atomo deve essere assolutamente simile a quello dei pianeti attorno al sole, cioè conforme alle leggi di Keplero. Nel caso generale, l'elettrone si muove, seguendo la prima di queste leggi, su un'orbita ellittica, in uno dei fuochi della quale si trova il centro del nucleo dell'atomo. Se introduciamo le coordinate  $r$  e  $\varphi$ , la cui origine è al centro del nucleo, la seconda legge di Keplero, la legge delle aree, è espressa dalla formula

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = cost \quad (37)$$

Nel moto dei pianeti nulla ci è sconosciuto delle condizioni particolari che devono soddisfare le dimensioni delle orbite ellittiche, ad esempio il semiasse maggiore  $a$ , o la loro forma determinata dall'eccentricità

$$e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \quad (37, a)$$

dove  $b$  è il semiasse minore dell'orbita. Ma per il moto dell'elettrone nell'atomo, dobbiamo introdurre condizioni quantistiche, cioè scegliere le orbite speciali che corrispondono ai possibili stati del sistema e che possiamo chiamare orbite possibili. Le circonferenze di Bohr sono completamente determinate dalla grandezza di  $r$  e per la loro scelta basta una sola quantizzazione; ma il movimento ellittico è determinato da due quantità; ecco perché, secondo l'idea di Sommerfeld, sono necessarie due quantizzazioni. Da ciò può sembrare che l'atomo nel quale un elettrone si muove su un'ellisse rappresenti un sistema a due gradi di libertà. Ma vedremo che non è così e che un tale atomo ha solo un grado di libertà. Tuttavia, il sistema è determinato da due coordinate  $q$  e richiede una doppia quantizzazione. È questo il caso di un sistema degenere; torneremo su questo argomento.

Abbiamo ora due condizioni quantistiche corrispondenti alle coordinate  $r$  e  $\varphi$

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = i_1 h \quad \int p_r dr = i_2 h \quad (38)$$

Gli impulsi  $p_\varphi$  e  $p_r$  sono dati dalla formula generale (20), Cap. II, e (ponendo  $L$  al posto di  $E$ ) abbiamo:

$$p = \frac{\partial L}{\partial q'} \quad (38, a)$$

dove  $L$  è l'energia cinetica e  $q' = \frac{dq}{dt}$  ( $t$  è il tempo). In coordinate polari

$$L = \frac{1}{2}m \left\{ (r')^2 + r^2 (\varphi')^2 \right\} \quad (39, b)$$

Allora la (38,a) dà

$$\begin{cases} p_\varphi = mr^2\varphi' = mr^2\frac{d\varphi}{dt} \\ p_r = mr' = m\frac{dr}{dt} \end{cases} \quad (38, e)$$

Confrontando la (38,c) con la (37), vediamo che  $p_\varphi$  è una grandezza costante, uguale al doppio prodotto della massa dell'elettrone e della costante delle aree ( $\frac{1}{2}r^2\varphi'$ ), è per questo che rimuoveremo l'indice e scriveremo  $p$  invece di  $p_\varphi$ . Ora la prima delle equazioni (38) dà

$$p = i_1 \frac{h}{2\pi} \quad (39)$$

come prima condizione quantistica alla quale le possibili orbite ellittiche devono soddisfare. Qui  $i_1$  è un numero intero positivo arbitrario.

Come già detto nel capitolo II secondo la formula (27,a), dobbiamo prendere il secondo integrale quantistico (38) dal valore più piccolo a quello più grande del raggio vettore  $r$  per poi ritornare al più piccolo. Metteremo sotto il segno di integrale, al posto di  $r$ , l'angolo  $\varphi$ , preso dall'equazione  $r = f(\varphi)$  dell'ellisse in coordinate polari e allora i limiti di integrazione saranno 0 e  $2\pi$ . L'equazione dell'ellisse ha la forma

$$r = a \frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \quad (39, a)$$

Portiamo nel secondo integrale (38) questo valore di  $r$  e quello di  $dr$  che si ricava e calcolando per i limiti indicati, otteniamo

$$2\pi p \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} - 1 \right\} = i_2 h \quad (39, b)$$

dove  $i_2$  è un numero arbitrario positivo. Se invece di  $p$  si mette il valore (39), si trova che

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{i_1^2}{(i_1 + i_2)^2} \quad (40)$$

Le uniche orbite possibili dell'elettrone sono le ellissi che soddisfano le condizioni (39) e (40) nelle quali  $i_1$  e  $i_2$  sono interi positivi. I numeri  $i_1$  e  $i_2$  sono chiamati rispettivamente numeri quantici *azimutali* ( $i_1$ ) e *radiali* ( $i_2$ ). Inoltre, introdurremo un po' più avanti indicazioni completamente diverse e alcune denominazioni, dopodiché il numero quantico radiale quasi non sarà più incontrato nel nostro ragionamento. Per un'orbita circolare  $\varepsilon = 0$  e la (40) dà allora  $i_2 = 0$ ; ciò che rimane è la formula (39), che è identica alla (20). Sono possibili diversi mezzi per calcolare i semiassi  $a$  e  $b$  corrispondenti ai due numeri quantici  $i_1$  e  $i_2$ . Sommerfeld indica il seguente metodo, che è semplice, anche se un po' obliquo. Indichiamo come in precedenza (vedi (25)) l'energia cinetica del moto dell'elettrone con  $L$ ; allora

$$L = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left\{ \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 + \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right\} \quad (40, a)$$

Utilizzando le equazioni (39,a) e (38,b), si ottiene

$$L = \frac{p^2}{ma^2(1 - \varepsilon^2)^2} \left( \frac{1 + \varepsilon^2}{2} + \varepsilon \cos \varphi \right) \quad (40, b)$$

Per l'energia potenziale abbiamo, tenendo conto della (39,a)

$$P = -\frac{Ee}{r} = \frac{Ee}{a} \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{1 - \varepsilon^2} \quad (40, c)$$

La quantità totale di energia  $J = L + P$  non deve dipendere dal tempo, cioè dall'angolo  $\varphi$ , e per questo conviene porre uguale a zero il coefficiente  $\varepsilon \cos \varphi$  nell'equazione di  $J$ ; ciò dà

$$\frac{p^2}{ma^2(1 - \varepsilon^2)^2} = \frac{Ee}{a(1 - \varepsilon^2)} \quad (40, d)$$

Se si introducono in questa uguaglianza i valori di  $p$  ricavati dalla (39) e da  $(1 - \varepsilon^2)$  ricavato dalla (40), si ottiene una formula per il semiasse  $a$ , mentre la (37,b) e la (40) danno il semiasse  $b$ . Così si ottengono facilmente le formule

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 meE} (i_1 + i_2)^2 \quad (41)$$

$$b = \frac{h^2}{4\pi^2 meE} i_1 (i_1 + i_2)^2 \quad (41, a)$$

Per un'orbita circolare  $i_2 = 0$ , si ottiene  $a = b$  e il valore già dato dalla (21).

Nell'espressione per  $J = L + P$  abbiamo uguale a zero il coefficiente  $\cos \varphi$ . Rimane

$$J = \frac{p^2}{ma^2(1 - \varepsilon^2)^2} \frac{1 + \varepsilon^2}{2} - \frac{Ee}{a(1 - \varepsilon^2)}$$

Tenendo conto della (40,d), otteniamo

$$J = -\frac{Ee}{2a} \quad (41, b)$$

cioè un'espressione identica alla (25,b), nella quale il raggio del cerchio è sostituito dal semiasse maggiore dell'ellisse. Le formule (41) e (41,b) danno

$$J = -\frac{2\pi^2 me^2 E^2}{h^2} \frac{1}{(i_1 + i_2)^2} \quad (42)$$

È importante notare che il semiasse maggiore  $a$  e l'energia  $J$  dipendono solo dalla somma  $(i_1 + i_2)$  dei due numeri quantici azimutale e radiale. Queste quantità sono le stesse per tutte le orbite ellittiche per le quali questa somma ha lo stesso valore numerico. Confrontando la (42) con la (26), dove si è posto  $E = Ze$ , si vede che l'energia  $J$  dell'atomo è espressa allo stesso modo per la circonferenza di Bohr e per l'ellisse di Sommerfeld; il ruolo del raggio nel primo caso è svolto dal semiasse  $a$  nel secondo. Sulla base della terza legge di Keplero, i tempi delle rivoluzioni dipendono dagli assi maggiori: da qui è facile dedurre che tali tempi sono uguali anche quando  $i_1 + i_2$  mantiene lo stesso valore.

Vediamo che nelle nostre formule definite (40), (41), (41,a) e (42) sono conservate come risultato della quantizzazione solo le quantità  $(i_1 + i_2)$  e  $i_1$ . Ciò ci porta a introdurre le seguenti nuove designazioni più o meno generalmente adottate oggi

$$\begin{cases} i_1 = k \\ i_1 + i_2 = k + i_2 = n \\ n - k = i_2 \end{cases} \quad (43)$$

Non si può più usare la designazione  $i_2$ , ma per semplificare alcune deduzioni e formule e anche per enfatizzare in certi casi il numero quantico radiale, a volte scriveremo  $i_2$  invece di

$n - k$ . Chiameremo il numero  $n$  numero quantico principale, il numero  $k(= i_1)$  sarà chiamato, come finora, numero quantico azimutale. Le nostre formule (40), (41), (41,a) e (42), si scrivono ora nella forma

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2}{n^2} \quad (43, a)$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 me E} n^2 \quad (43, b)$$

$$\begin{cases} b = \frac{h^2}{4\pi^2 me E} nk \\ \frac{a}{b} = \frac{n}{k} \end{cases} \quad (43, c)$$

$$J = -\frac{2\pi me^2 E^2}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{cRh}{n^2} Z^2 \quad (44)$$

Nell'ultima formula abbiamo introdotto la costante Rydberg e il numero d'ordine  $Z = E/e$  dell'elemento. È facile vedere che la (44) nella sua forma è identica alla (26), solo che al posto dell'unico quantico numero  $i$ , vi è ora il numero quantico principale  $n$ . Così ognuna delle orbite ellittiche possibili corrisponde alla stessa energia dell'atomo di ciascuna delle orbite circolari di Bohr. Più avanti vedremo che l'orbita ellittica è completamente determinata dai numeri  $n$  e  $k$ . Ecco perché si conviene di indicare un'orbita ellittica determinata da

$$\text{orbita } n_k \quad (45)$$

**Tutte le orbite dello stesso  $n$  hanno semiasse maggiori uguali e si trovano tutte allo stesso livello di energia.** L'eccentricità (o semiasse minore) dell'ellisse dipende dall'indice  $k$ .

L'insieme delle ellissi aventi con lo stesso  $n$  è detto *gruppo*, caratterizzato dalla lettera  $n$ ; lo chiameremo gruppo  $n$ . Un altro gruppo sarà chiamato gruppo  $m$ ; non potrà esserci confusione con la massa dell'elettrone. Esaminiamo più da vicino a questi vari gruppi e le ellissi che li compongono. Poiché  $n = k + i_2$  (vedi 42), dove le tre lettere designano numeri interi, è chiaro che per dato  $n$  la quantità  $k$  può assumere i valori  $k = 0$  ( $i_2 = n$ ),  $1, 2, 3, \dots, (n-1)$  e  $n$  ( $i_2 = 0$ ). Ma il caso  $k = 0$  dà (vedi (43, a) e (43, e))  $\varepsilon = 1$  e  $b = 0$ . Ciò significa che l'ellisse si trasforma in una retta passante per il nucleo; un'orbita del genere è ovviamente impossibile; per questo dobbiamo escludere il caso  $k = 0$ . Nel gruppo  $n$  si trovano, quindi, le orbite

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_n \quad (45, a)$$

cioè in totale  $n$  le orbite ellittiche. Di queste orbite  $n_n$  è una circonferenza perché per  $k = n$  abbiamo  $a = b$  ed  $\varepsilon = 0$ . Quindi, in ciascun gruppo una delle orbite è identica alla circonferenza della prima teoria di Bohr. Il suo raggio è uguale al semiasse maggiore di tutte le altre orbite ellittiche dello stesso gruppo. In questo modo la teoria di Sommerfeld, conservando tutte le circonferenze della teoria di Bohr, aggiunge a ciascuna di esse  $(n-1)$  orbite ellittiche possibili.

Il semiasse maggiore comune a tutte le ellissi  $n_k$  di un dato gruppo  $n$  sarà designato con  $a_n$ ; è uguale al raggio del cerchio  $n_n$ . Gli assi minori delle ellissi di un gruppo costituiscono una progressione aritmetica, come si vede dalla (43,c). Esaminiamo più da vicino solo i primi quattro gruppi.

Nel primo gruppo ( $n = 1$ ), si ha una circonferenza  $1_1$  di raggio

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 me E} = \frac{a_0}{Z} \quad (45, b)$$

essendo  $a_0$  il raggio dell'idrogeno, e  $Z = \frac{E}{e}$ , il numero d'ordine dell'elemento.

Nel secondo gruppo ( $n = 2$ ), abbiamo la circonferenza  $2_2$  e l'ellisse  $2_1$ , per il quale

$$a_2 = 4a_1 \quad b = \frac{1}{2}a_2 \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (45, c)$$

Nel terzo gruppo ( $n = 3$ ), la circonferenza  $3_3$  e due ellissi:  $a_3 = 9a_1$

$$\begin{cases} \text{ellisse } 3_2 & \dots & b = \frac{2}{3}a_3 & \varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3} \\ \text{ellisse } 3_1 & \dots & b = \frac{1}{3}a_3 & \varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3} \end{cases} \quad (45, d)$$

Nel quarto gruppo ( $n = 4$ ), la circonferenza  $4_4$  e tre ellissi:  $a_4 = 16a_1$

$$\begin{cases} \text{ellisse } 4_3 & \dots & b = \frac{3}{4}a_4 & \varepsilon = \frac{\sqrt{7}}{4} \\ \text{ellisse } 4_2 & \dots & b = \frac{2}{4}a_4 & \varepsilon = \frac{\sqrt{12}}{4} \\ \text{ellisse } 4_1 & \dots & b = \frac{1}{4}a_4 & \varepsilon = \frac{\sqrt{15}}{4} \end{cases} \quad (45, e)$$

ecc. Nell'ennesimo gruppo ( $n = n$ ), la circonferenza  $n_n$  e  $(n - 1)$  ellissi:

$$\begin{cases} a_n = n^2 a_1 = \frac{n^2}{Z} a_0 \\ \text{ellisse } n_{n-1} & \dots & b = \frac{n-1}{n} a_n & \varepsilon = \frac{1}{n} \sqrt{2n-1} \\ \text{ellisse } n_{n-2} & \dots & b = \frac{n-2}{n} a_n & \varepsilon = \frac{1}{n} \sqrt{4(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \text{ellisse } n_k & \dots & b = \frac{k}{n} a_n & \varepsilon = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - k^2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \text{ellisse } n_1 & \dots & b = \frac{1}{n} a_n & \varepsilon = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - 1} \end{cases} \quad (45, f)$$

Tutte le circonferenze  $1_1, 2_2, 3_3, \dots, n_n$  hanno un centro comune che è quello del nucleo; tutte le ellissi di questi gruppi hanno un fuoco comune che è ancora il centro del nucleo. La disposizione delle quattro orbite del gruppo  $n_4$  è mostrata in figura 8; gli assi maggiori sono uguali.



**Fig. 8.**

L'energia su un'orbita arbitraria del gruppo è data nella formula (44); la designeremo ora con  $J_n$ ; in tal modo

$$J_n = -\frac{cRh}{n^2} Z^2 \quad (46)$$

Indichiamo un altro gruppo con  $m$  e sia  $m > n$ , ancora

$$J_m = -\frac{cRh}{m^2} Z^2 \quad (46, a)$$

Quando un elettrone passa da una qualsiasi orbita del gruppo  $m$  a un'orbita qualsiasi del gruppo  $n$ , cede l'energia

$$W_{m,n} = J_m - J_n = cRhZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \quad (46, b)$$

Essa è trasformata in un quanto di energia radiante, di modo che

$$W_{m,n} = \nu_{m,n} h \quad (46, c)$$



Da ciò

$$\nu_{m,n} = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \quad (46, d)$$

Per il numero d'onde

$$n_{m,n} = RZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \quad (47)$$

In quest'ultima formula le due lettere  $n$  del simbolo del primo membro non hanno ovviamente nulla in comune.

Le formule (46,d) e (47) sono identiche alla (28) e (28,a) se prendiamo in considerazione l'espressione (32) di  $R$ ; l'unica differenza è che, invece dei numeri quantici  $i$  e  $k$ , sono ora  $n$  e  $m$  i numeri quantici principali e a entrare nelle formule. Abbiamo indicato un'orbita arbitraria del gruppo  $n$  con  $n_k$  e un'orbita arbitraria del gruppo  $m$  con  $m_l$ . Qui il numero  $k$  può avere  $n$  valori  $1, 2, 3, \dots, n$ , e il numero  $l$ ,  $m$  valori  $1, 2, 3, \dots, m$ .

Ripercorrendo tutto quanto detto, e in particolare le ultime formule (46) e (47), arriviamo alla conclusione che la teoria di Sommerfeld, che sostituisce le circonferenze di Bohr con ellissi, non ha in qualche modo dato nulla di nuovo; il numero, la distribuzione e l'intensità relativa delle righe spettrali sono rimaste invariate. Ciò che cambia sono le condizioni di formazione delle singole righe. Secondo la teoria Bohr, una riga spettrale determinata da un numero di vibrazioni  $\nu_{i,k}$  nasce solo attraverso il passaggio dell'elettrone dall'orbita circolare  $k$  all'orbita  $i$ . Secondo la teoria di Sommerfeld, la stessa riga spettrale, di cui ora indicheremo il numero di vibrazioni con  $\nu_{m,n}$ , si origina attraverso il passaggio dell'elettrone da una qualsiasi orbita  $m_i$  delle  $m$  orbite del gruppo  $m$  a qualsiasi orbita  $n_k$  delle  $n$  orbite del gruppo  $n$ . Questa è la conseguenza del fatto che tutte le orbite di un singolo gruppo corrispondono allo stesso livello energetico, cioè allo stesso termine. Pertanto è cambiato solo il numero delle possibilità di deformazione di una data riga spettrale. Invece di un'unica possibilità, dobbiamo averne  $nm$ . Prendiamo ad esempio la riga  $H_\gamma$  dell'idrogeno che, secondo Bohr, si forma quando un elettrone passa dalla quinta orbita alla seconda ( $k = 5, i = 2$ ). Secondo la nuova teoria questa riga può essere formata, sembra, da  $5 \times 2 = 10$  diversi passaggi di un elettrone da una qualunque delle cinque orbite  $5_l$  ( $l = 1, 2, 3, 4, 5$ ) del quinto gruppo a una o all'altra delle due orbite  $2_k$  ( $k = 1, 2$ ) del secondo gruppo. Ma vedremo che non è così e che in realtà il numero di passaggi possibili è molto inferiore.

Le formule (46,c) e (47) si sono mostrate simili alle formule (28) e (28,a). Aggiungiamo che se si considera il moto del nucleo, allora, come nel §3, appare il fattore  $M/M+m$  e le formule (46,c) e (47) diventano simili alle (30) e (30,a).

Nel 1918 apparve un'opera di A. Rubinowicz in cui veniva espresso per la prima volta quello che viene chiamato principio di selezione; il che dimostra che, lungi dall'essere possibili tutti i passaggi dell'elettrone dalle orbite  $m_i$  alle orbite  $n_k$ , solo poche sono determinati e scelte secondo questo principio. Va però notato che questo principio, nella forma datagli da Rubinowicz, ed anche le considerazioni che lo sostenevano, hanno oggi in parte perso il loro significato originario, perché il nuovo e più importante principio di corrispondenza, scoperto da Bohr, porta ad una formulazione ancora più esatta di questo principio di selezione. Studieremo ulteriormente il principio di corrispondenza. Non possiamo dare qui la spiegazione delle basi teoriche del principio di selezione e ci limiteremo a darne una semplice presentazione; si noti che non indica solo i possibili trasferimenti dell'elettrone, ma anche la modalità di polarizzazione dei raggi che vengono emessi durante il passaggio.

Si tratta del passaggio dell'elettrone da una delle orbite  $m_l$  e  $n_k$ , di cui sappiamo solo che  $m > n$ . All'aumentare dell'energia, contemporaneamente al numero d'ordine del gruppo delle orbite e come nel passaggio dell'elettrone non causato da cause esterne (afflusso di energia, urti) e accompagnato da emissione di radiazione, l'energia deve necessariamente diminuire, è chiaro

che il passaggio non può realizzarsi solo nella direzione

$$m_l \rightarrow n_k \quad (47, a)$$

La questione non può che riguardare i numeri quantici azimutali  $l$  e  $k$ . Poiché, per dati valori  $m$  e  $n$ , a tutti i numeri  $l = 1, 2, 3, \dots, m$  e a tutti i numeri  $k = 1, 2, 3, \dots, n$ , corrispondono gli stessi livelli energetici (gli stessi termini) è evidente che  $l$  può essere o maggiore o minore di  $k$ . Il principio di selezione dice:

*Il valore assoluto della differenza  $l - k$  non può essere maggiore dell'unità.* Poiché  $l$  e  $k$  sono numeri interi, si vede che per  $l - k$  ci sono solo tre valori possibili

$$l - k = +1, 0, -1 \quad (48)$$

Quando  $l - k = +1$  o  $-1$ , la radiazione emessa è polarizzata circolarmente; quando  $l - k = 0$ , cioè  $l = k$ , la sua polarizzazione è rettilinea. Solo una formulazione più precisa porta al risultato che il caso  $l - k = 0$ , in condizioni normali è assai impossibile, di modo che rimangono solo le due condizioni di possibilità di passaggio

$$l - k = +1 \quad e \quad l - k = -1 \quad (48, a)$$

in queste condizioni la radiazione emessa è sempre polarizzata circolarmente.

Non possiamo osservare questa polarizzazione nelle righe spettrali che esaminiamo, perché la loro luce proviene da un numero enorme di atomi, in cui i piani dei cerchi possono avere tutti gli orientamenti possibili nello spazio; ecco perché il fenomeno integrale appare assolutamente privo di polarizzazione. Il caso  $l - k = 0$  diventa possibile quando l'atomo è soggetto a forze esterne, ad esempio quando si trova in un campo elettrico.

Determiniamo le conseguenze che derivano dal principio di selezione per le serie dell'idrogeno di Balmer  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  e  $H_\delta$ .

Il raggio  $H_\alpha$  potrebbe risultare dal passaggio delle orbite

$$3_3, 3_2, 3_1 \quad \text{alle orbite} \quad 2_2, 2_1$$

Invece dei  $3 \times 2 = 6$  passaggi ammissibili, tre soli sono possibili: dalle ellissi  $3_1$  e  $3_3$  al cerchio  $2_2$ , e dall'ellisse  $3_2$  all'ellisse  $2_1$ . Il passaggio da  $3_2$  a  $2_1$  è impossibile, poiché  $l - k = 3 - 1 = 2$ ; i passaggi da  $3_2$  a  $2_2$  e da  $3_1$  a  $2_1$  sono possibili, per esempio, in un campo elettrico. Si vede facilmente che quasi tutto ciò che si riferisce a tutte le altre righe della serie di Balmer, per le quali si ha lo schema generale

$$m_l \rightarrow 2_2 \quad e \quad 2_1$$

dove  $m > 3$ . È chiaro che  $l$  può essere uguale solo a  $3, 2, 1$ ; gli unici passaggi possibili sono quelli dalle ellissi  $m_3$  e  $m_1$  al cerchio  $2_2$  e dall'ellisse  $m_2$  all'ellisse  $2_1$ . Il passaggio dal cerchio  $m_m$  al cerchio  $2_2$  è possibile solo per la riga  $H_\alpha$ . Ma, ad esempio, nel campo elettrico ci sono ancora altri due passaggi possibili: dall'ellisse  $m_2$  al cerchio  $2_2$  e dall'ellisse  $m_1$  all'ellisse  $2_1$ ; in questo caso per le righe  $H_\alpha$  resta solo l'impossibilità di passare dal cerchio  $3_3$  all'ellisse. Per completezza dobbiamo sottolineare che nel campo elettrico non solo diviene possibile il passaggio nella condizione  $l - k = 0$ , ma che avviene un altro fenomeno, che indicheremo rapidamente; nel seguito lo studieremo nel dettaglio. Aggiungiamo a quanto sopra che i vari passaggi dal gruppo  $m$  al gruppo  $n$  non devono avere la stessa probabilità e di conseguenza non avvengono con la stessa frequenza. Ne consegue che le righe spettrali coincidenti  $m_l \rightarrow n_k$  possono avere intensità disuguali. Il principio di selezione non riguarda solo gli atomi portatori di un solo elettrone (H, He+, Li++), ma anche quelli di cui si è parlato nel § 5, come vedremo più avanti.

Abbiamo visto che tutte le orbite di un gruppo corrispondono ad un uguale livello energetico. Ma già nella sua prima opera (1915) Sommerfeld segnalò i quattro casi in cui le orbite possono

essere soggette a cambiamenti tali che le orbite di un gruppo cessano di essere allo stesso livello energetico  $J$ , per cui *l'energia dell'atomo dipenderà, per un dato gruppo, dall'orbita in cui si muove l'elettrone*. In altre parole, l'energia  $J$  sarà funzione non solo del numero quantico principale  $n$ , ma anche del numero quantico azimutale  $k$ . Allora a diversi passaggi dell'elettrone dalle orbite del gruppo  $m$  alle orbite del gruppo  $n$  corrisponderanno quantità di energia persa  $W$  (vedi (46,a)) che non sono del tutto uguali e, di conseguenza, i numeri  $\nu$  delle vibrazioni nei quanti di energia radiante che si originano non saranno identici. Le quantità  $W$  e  $\nu$  saranno funzioni non di due quantità  $m$  e  $n$ , ma di quattro  $m, n, l, k$ . In questo caso; le righe spettrali coincidenti di cui abbiamo parlato cessano di coincidere: avviene una divisione delle righe spettrali. I quattro casi indicati da Sommerfeld sono i seguenti:

1. L'atomo si trova in un *campo elettrico*, sotto l'influenza del quale le orbite di un gruppo sono distorte in modo ineguale, per cui il livello energetico subisce variazioni diverse per ciascuna di esse. La divisione delle righe spettrali in questo caso rappresenta anche il fenomeno di Stark (1913)

2. Il *campo magnetico* deve influenzare anche gli elettroni in movimento, distorcerne le orbite e, seguendo le stesse considerazioni, provocare la divisione delle righe spettrali. In questo consiste il fenomeno di Zeeman.

3. Negli atomi contenenti più di un elettrone possono esistere campi elettrici e magnetici interni che esercitano un'influenza sulle orbite di un elettrone esterno (§ 5), i cui passaggi da un'orbita possibile a un'altra producono righe spettrali nelle parti visibili e ultraviolette dell'elettrone. lo spettro. Ciò spiega la divisione della serie di Balmer in una successione di serie negli spettri di vari elementi.

Nei tre casi che abbiamo appena indicato esiste nell'atomo una direzione privilegiata, in particolare la direzione della forza del campo. Ciò che abbiamo detto nel § 5 circa la quantizzazione nello spazio vale quindi per questi tre casi. Pertanto nelle formule compaiono tre numeri quantici.

4. Il quarto caso sarà esaminato nel paragrafo successivo.

## 7. Spiegazione data da Sommerfeld dei satelliti delle righe spettrali dell'idrogeno e dell'elio ionizzato

Nel vol. II lo studio dell'energia radiante, si è parlato in dettaglio dei satelliti delle righe spettrali e non abbiamo più bisogno di ritornare su questa questione. Basti ricordare che la distanza dei satelliti dall'uno all'altro o dalla riga principale, se esiste, talvolta si misura in centesimi di Angström. Questi satelliti rimasero un completo enigma dal 1892, quando furono scoperti da Michelson, fino al 1916, quando Sommerfeld trovò per l'H e l'He+ una spiegazione completa della struttura fine delle righe spettrali. Nel § 2, III si danno le formule (12) e (13) per la massa  $m$  e per l'energia cinetica  $E_k$  di un corpo in movimento. Trascriviamo queste formule sostituendo  $E_k$  con il simbolo  $L$ , che abbiamo usato a partire dal § 4.

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad \beta = \frac{v}{c} < 1 \quad (49)$$

$$L = m_0 c^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} \quad (49, a)$$

Qui  $m_0$  è la massa del corpo a riposo,  $c$  la velocità della luce. La quarta delle cause che abbiamo indicato come capaci di esercitare una diversa influenza sui livelli energetici delle varie orbite e provocare la divisione delle righe spettrali, dipende anche dalla massa  $m$  dell'elettrone, che ha la stessa funzione della velocità. Sommerfeld ha fornito una teoria matematica molto completa del moto di un singolo elettrone attorno ad un nucleo nelle tre condizioni espresse dalle formule (49) e (49,a). Non possiamo riprodurla qui, anche a causa dei calcoli un po' complicati che comporta, e dobbiamo limitarci a stabilire l'andamento generale dei calcoli e la tabella dei

risultati finali. Inoltre, l'andamento generale di questi calcoli è del tutto simile a quello indicato nel paragrafo precedente. Introduciamo innanzitutto due nuove grandezze  $\alpha$  e  $\gamma$ , che hanno grande importanza nella questione. Le formule (49) e (49,a) mostrano che  $v/c$  deve svolgere un ruolo di primo ordine.

La grandezza  $\alpha$  non è altro che il valore speciale di  $v/c$  per il caso in cui l'elettrone si muove con la velocità  $v_0$  corrispondente alla prima orbita dell'atomo di idrogeno; il valore  $v_0$  e il raggio  $a_0$  di questa orbita sono dati nella (24,c) e (24,a), e il valore di  $\alpha$  è dato dalla (24) e (24,b);

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch} \quad (49, b)$$

$$\alpha = 7,29 \cdot 10^{-3} \quad \alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5} \quad (49, c)$$

La prima condizione quantistica (39) rimane invariata; introducendo la nostra nuova denominazione la scriveremo nella forma

$$2\pi p = kh \quad (50)$$

dove  $p$  è la costante delle aree (vedere  $p_\varphi$  nella (38,c)), cioè il momento della quantità di moto dell'elettrone e  $k$  la costante quantistica azimutale. La seconda grandezza che introduciamo,  $\gamma$ , è definita da

$$\gamma^2 = 1 - \frac{e^2 E^2}{c^2 p^2} = 1 - \frac{p_0^2}{p^2} \quad (50, a)$$

dove

$$p_0 = \frac{eE}{c}$$

Risulta che, in generale,  $p_0$  è molto minore di  $p$ , e quindi  $\gamma$  differisce poco dall'unità. Se avessimo  $p_0 > p$ , allora  $\gamma$  sarebbe immaginario. Utilizzando la formula (49) non dobbiamo perdere di vista il fatto che la massa  $m$  dell'elettrone cambia durante il tempo del suo movimento; raggiunge il suo massimo valore nel punto dell'orbita più vicino al nucleo che, per analogia con il corrispondente punto dell'orbita di un pianeta, chiamiamo perielio. Questa variazione di massa deve essere particolarmente considerevole per le ellissi più allungate aventi grande eccentricità  $\varepsilon$  o un basso numero quantico azimutale, cioè per le ellissi di tipo  $n_1$ . Partendo dalle formule (49) e (49,a), Sommerfeld determina l'equazione dell'orbita dell'elettrone e la fornisce in coordinate polari (l'origine è al centro del nucleo) nella forma

$$r = \frac{1 - \varepsilon^2}{1 + \varepsilon \cos \gamma \varphi} \quad (51)$$

Essa non si distingue dall'equazione dell'ellisse (39,a) se non perché al posto di  $\varphi$  c'è  $\gamma \varphi$ , data dalla (50,a), differisce poco dall'unità, come abbiamo detto. Quando nella (39,a) l'azimut  $\varphi$  aumenta di  $2\pi$ , il raggio vettore ritorna al suo primo valore e, di conseguenza, il perielio, che corrisponde al valore minimo di  $r$ , rimane nella sua prima posizione. Nell'equazione (51) il raggio  $r$  riprende il suo valore originario quando  $\gamma \varphi$  aumenta di  $2\pi$ , cioè quando l'azimut  $\varphi$  aumenta di  $2\pi/\gamma > 2\pi$ . Ammettiamo che il punto P (fig. 9) sia il perielio di uno dei gli moti, OP è il raggio minore, a partire dal quale conteremo l'azimut  $\varphi$ . Allora l'elettrone si ritroverà alla stessa piccola distanza dal nucleo, cioè al perielio, per  $\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} > 2\pi$ .

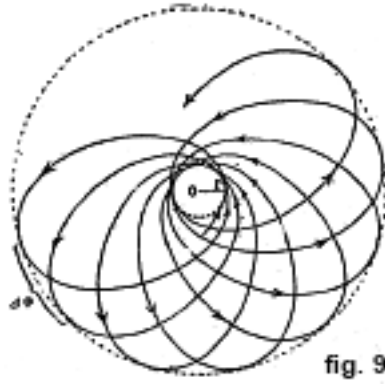


fig. 9

Ciò significa che il perielio si troverà un po' a sinistra del punto P, se si osserva dal punto O. È chiaro che trascorso il tempo di un numero intero di rivoluzioni dell'elettrone l'asse maggiore, o più semplicemente l'intera orbita, avrà ruotato di un angolo

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi \quad (51, a)$$

Nella figura 9 è mostrata l'orbita reale dell'elettrone. La rotazione del perielio ha lo stesso verso (nella figura 9 il movimento è antiorario) di quello dell'elettrone attorno al nucleo; le circonferenze descritte dal perielio e dall'afelio sono disegnate con linee tratteggiate. Sulla seconda è segnato l'arco di cerchio corrispondente all'angolo di rotazione  $\Delta\varphi$ .

Delle due condizioni quantistiche, la prima ha la forma

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = kh \quad (51, b)$$

Che i limiti debbano essere 0 e  $2\pi$  è quanto appare da ciò che abbiamo detto nel § 3 del capitolo II sui sistemi condizionatamente periodici. Qui  $p_\varphi$  è come prima il momento della quantità di moto uguale alla costante delle aree, che ci dà anche l'equazione (50). La seconda condizione quantistica (38) può essere scritta simbolicamente nella forma

$$\int_{\psi=0}^{2\pi} p_r dr = i_2 h \quad (51, c)$$

dove  $\psi = \gamma\varphi$  e si suppone che la variabile  $r$  sia sostituita sotto il segno della variabile  $\psi$ . Come prima,  $p_r = mr' = m \frac{dr}{dt}$ . Utilizzando la formula (51), Sommerfeld trova

$$p_r dr = p \varepsilon^2 \gamma \frac{\sin^2 \psi}{(1 + \varepsilon \cos \psi)^2} d\psi \quad (51, d)$$

Nella formula (51) abbiamo mantenuto il vecchio simbolo  $i_2$  del numero quantico radiale. Dalla (43) potremmo, invece di  $i_2$ , scrivere  $n - k$ ; ma, come abbiamo già detto, in certi casi, per semplificare le formulazioni, manteniamo la lettera  $i_2$ . Quando si tratta dell'ellisse (39,a), la seconda condizione quantistica (38) ci ha dato la formula (40), che, dopo l'introduzione delle nuove designazioni (43), ha assunto la forma (43, a), che non contiene  $i_2$ . Se portiamo la (51,d) nella (51,c), invece della (43,a) otteniamo la formula

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{(k\gamma + i_2)^2} \quad (52)$$

Si può così eliminare  $i_2$  da questa equazione, sostituendolo con  $n - k$ ; allora avremo la forma un poco differente

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 \gamma^2}{[n + k(\gamma + 1)]^2}$$

Invece di  $k\gamma$  potremo introdurre  $\alpha$ , se dalla (50) ricaviamo  $p$ , che sarà introdotto nella (50,a); poniamo ancora  $\frac{E}{e} = Z$ ; allora avremo

$$k\gamma = \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} \quad (52, a)$$

Qui si vede che  $Z$  è piccolo.  $\gamma$  deve essere vicino all'unità. La (52) e la (52,a) danno

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2 - \alpha^2 Z^2}{[i_2 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]^2} \quad (52, b)$$

L'ultima parte del calcolo è analoga a quella che ha portato alle equazioni (28) e (28,a), poi alla (46,c) e (47). Si calcola l'energia dell'atomo quando l'elettrone si muove in una delle orbite e con la formula (49,a) per l'energia cinetica; poi si prende la differenza dei valori delle energie su due orbite e si eguagliano ad un quanto di energia radiante. Questo ci dà la frequenza delle oscillazioni per le righe spettrali risultanti, quindi il numero d'onde. Per quanto riguarda le designazioni che utilizzeremo, va notato quanto segue.

Quando abbiamo a che fare con ellissi chiuse, l'energia dipende da un parametro  $n$  o  $m$  (vedi (46) e (46, a)) e la frequenza delle oscillazioni o il numero di onde, da due parametri  $n$  e  $m$  (vedi (46,c) e (47)). Ora l'energia, come l'eccentricità, dipende da due parametri, ad esempio  $m$  e  $k$  o  $m$  e  $l$ , al posto dei quali si può prendere anche  $i_2$  e  $k$  oppure  $i'_2$  e  $l$ , dove  $i'_2 = m - l$  corrisponde all'orbita iniziale  $i_2 = n - k$ . La frequenza e il numero delle onde dipendono da quattro parametri

$$n, h, l, m \text{ oppure } i_2, k, i'_2, l \quad (52, c)$$

Richiamare questi parametri mediante indici aggiunti alle lettere  $J, \nu$  e  $n$  sarebbe scomodo; per questo motivo li ometteremo o li metteremo tra parentesi dopo la lettera a cui si riferiscono. Per l'energia dell'atomo quando l'elettrone si muove sull'orbita  $k, i_2$ , Sommerfeld trova l'espressione

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{[i_2 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}]^2} \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (53)$$

Abbiamo indicato la frequenza e il numero d'onde semplicemente con  $\nu$  e  $n$ ; i parametri da cui dipendono si possono vedere dalla loro espressione algebrica. Prendendo in considerazione (32) e (49, 6) e anche la formula fondamentale

$$J(l, i'_2) - J(k, i_2) = \nu h \quad (53, a)$$

otteniamo infine la formula di Sommerfeld per la frequenza delle vibrazioni nella riga spettrale emessa. Per semplificare, indichiamo l'intero secondo membro dell'equazione (53) con  $F(k, i_2)$ , cioè poniamo

$$1 + \frac{J(k, i_2)}{m_0 c^2} = F(k, i_2) \quad (53, b)$$

Allora le equazioni precedenti danno

$$\nu = \frac{2cR}{\alpha^2} \{F(l, i'_2) - F(k, i_2)\} \quad (54)$$

$$n = \frac{2R}{\alpha^2} \{F(l, i'_2) - F(k, i_2)\} \quad (54, a)$$

Per l'idrogeno ( $Z = 1$ ), per He+ ( $Z = 1$ ), le nostre formule sono semplificate di conseguenza. Vediamo che  $\nu$  e  $n$  non dipendono solo dai due gruppi di orbite  $m = l + i'_2$  e  $n = k + i_2$  tra le quali si muove l'elettrone, ma anche dalle orbite stesse tra le quali si colloca questo moto. Le righe spettrali che, per orbite ellittiche chiuse si sarebbero rivelate coincidenti, non coincidono più. Invece di un'unica riga spettrale dobbiamo avere una serie di righe molto vicine tra loro.

Si tratta della notevole spiegazione dei satelliti delle linee data da Sommerfeld nel 1916. Ma perché questa spiegazione possa essere considerata vera, bisognerebbe effettuare un confronto dei risultati della teoria sopra presentata con i dati forniti dalla osservazione diretta, e questo in termini quantitativi. Il numero e la disposizione dei satelliti osservati devono corrispondere alle previsioni della teoria.

Le formule (54) e (54,a), in cui le funzioni  $F$  sono determinate da un'espressione complessa che è il secondo membro della (53), sono troppo scomode per il calcolo e non forniscono una tabella precisa e di facile comprensione delle influenza del rapporto tra massa ed energia con la velocità di moto degli elettroni. *Ciò che è più caratteristico è la comparsa nella nuova teoria della grandezza  $\alpha^2 = 5,31 \cdot 10^{-5}$ : essa si trova solo nella combinazione  $\alpha^2 Z^2$ .* Per grandi valori di  $Z$  questa espressione non è minima; per l'uranio  $Z = 91$  e  $\alpha^2 Z^2 = 0,4397$ . Considerando H e He+ ( $Z = 1$  e 2), possiamo considerare  $\alpha^2 Z^2$  come una piccola quantità e scomporre la funzione  $F$  secondo le potenze di questa quantità. Per semplificare le formule non considereremo  $v$  e  $n$  (vedi (54) e (54,a)), ma i termini con cui vengono determinate. Ognuna delle due orbite  $n_k$  e  $m_l$  corrispondono sei termini. Nel caso di ellissi chiuse tutte le orbite  $n_k$  avevano un termine comune, e la stessa cosa è avvenuta per tutte le orbite  $m_l$  (vedi (46,c) e (47)). Ora i termini dipendono da due numeri quantici, il numero principale ( $n$  o  $m$ ) e quello azimutale ( $k$  o  $l$ ); designiamoli con  $(n, k)$  e  $(m, l)$ , e riportiamoli alla frequenza  $\nu$  delle vibrazioni, in modo che

$$\nu = (n, k) - (m, l) \quad (54, b)$$

Per ellissi chiuse (si veda (46,c))

$$(n, k) = cRZ^2 \frac{1}{n^2} \quad (54, e)$$

cioè non dipende da  $k$ . Ora il termine è determinato dalla formula (54) in cui la forma della funzione  $F(k, i_2)$  è determinata dal confronto della (53,b) con la (53) e da  $i_2 = n - k$ . Se si sviluppa questa funzione secondo le potenze di  $\alpha^2 Z^2$  si può mantenere il primo termine solo quando  $Z$  non è considerevole. Come risultato della scomposizione si ottiene, invece della (54),

$$(n, k) = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right\} \quad (55)$$

Ma è comodo portare nell'ultimo termine  $n = k + i_2$ ; allora si ottiene

$$(n, k) = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4} Z^2 \left( \frac{1}{k} + \frac{i_2}{k} \right) + \dots \right\} \quad (55, a)$$

Il primo termine del secondo membro è identico al secondo termine della (54,e) per le ellissi immobili; la seconda determina la variazione del termine  $\Delta$  prodotta dalla variazione della massa con la velocità; è composto da due parti, che chiameremo  $\Delta_1$  e  $\Delta_2$ . La prima parte

$$\Delta_1 = cR \frac{\alpha^2 Z^4}{4n^4} \quad (55, b)$$

è la stessa per tutte le orbite  $n_k$  del gruppo dato  $n$ .

Per le orbite circolari  $n_n(k = n, i_2 = n - k = 0)$ , è unico; la si può chiamare *correzione generale* per la relatività. Produce un certo spostamento ma nessuna divisione di righe. Si noti che la correzione (55,b) si riferisce anche alle orbite circolari della prima teoria di Bohr, introdotta nel 1915. Il valore relativo della correzione  $\Delta_1$ , cioè il rapporto tra la (55,b) e (54,c), è uguale a  $\alpha^2 Z^2 / 4n^2$ , dove  $\alpha^2$  è il valore dato nella (49,c). Per il primo termine costante della serie dell'idrogeno di Balmer ( $Z = 1, n = 2$ ) questa variazione relativa è uguale a

$$\frac{\Delta_1}{(n, k)} = \frac{16}{\alpha^2} = 3 \cdot 10^{-6} \quad (55, c)$$

La seconda parte della correzione è uguale a

$$\Delta_2 = cR \left( \frac{n^4}{\alpha^2 Z^2} \right) \frac{i_2}{k} \quad (55, d)$$

dove  $k + i_2 = n$ . La grandezza relativa di questa correzione è uguale a

$$\frac{\Delta_2}{(n, k)} = \frac{i_2}{k} \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \quad (55, e)$$

Vediamo che non dipende solo dal numero d'ordine  $n$  del dato gruppo di orbite e che non è lo stesso per le varie orbite dello stesso gruppo, perché nella sua espressione non entra solo, il numero quantico principale  $n$ , che caratterizza il gruppo delle orbite, ma anche il numero quantico azimutale  $k$ . Per un dato gruppo  $n$  è tanto maggiore quanto minore è  $k$  oppure quanto  $i_2 = n - k$  è maggiore, in altre parole, quanto maggiore è l'eccentricità delle orbite (vedi (52) o (43,a)). La correzione maggiore è quella dell'ellisse ( $k = 1$ ); per un'orbita circolare la correzione è nulla.

La correzione (55,b) appare in generale come la conseguenza del rapporto tra la massa dell'elettrone e la sua velocità; la correzione (55,d) riflette il fatto della variazione della velocità dell'elettrone durante il suo moto su una data ellisse. La seconda correzione mostra che i livelli energetici sulle varie orbite di uno stesso gruppo cessano di essere gli stessi, e di conseguenza le frequenze delle vibrazioni (e anche i numeri d'onda) non sono più gli stessi quando l'elettrone passa da una e stessa orbita  $m_l$  a diverse orbite  $nk$  ( $k = 1, 2, 3, \dots n$ ) oppure quando passa da diverse orbite  $m_l$  ( $l = 1, 2, 3, \dots m$ ) alla stessa orbita data  $n_k$ . Fermiamoci al primo caso, quando sono dati  $m$  e  $l$ . Non considerando per il momento il principio di selezione, dobbiamo dire che avviene una divisione delle righe spettrali in righe distinte; queste sono le righe che abbiamo chiamato satellite.

In questo modo l'enigmatico fenomeno dei satelliti delle righe spettrali ha ricevuto una spiegazione teorica per il caso di H, He+, ecc.; dal lato matematico si riduce al fatto che nella correzione (55,d) non entra solo il numero quantico  $n$ , ma anche le sue parti costitutive  $k$  e  $i_2$ . Per il primo termine della serie dell'idrogeno di Balmer ( $Z = 1, n = 2$ ), la correzione può riferirsi solo all'ellisse  $2_1$  ( $k = 1, i_2 = n - k = 1$ ); qui la (55,d) dà

$$\frac{\Delta_2}{(n, k)} = \frac{\alpha^2}{4} = 1,3 \cdot 10^{-5} \quad (55, f)$$

Consideriamo la disposizione delle righe che otteniamo dal passaggio dell'elettrone da una qualsiasi orbita  $m_l$  alle orbite dei gruppi  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ , ecc. Per comodità scriveremo la (55,d) nella forma

$$\Delta_2 = cR \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4} \frac{n - k}{k} \quad (56)$$

Per  $n = 1$  abbiamo una circonferenza e la correzione (55,d) scompare.



Per  $n = 2$  abbiamo una circonferenza e un'ellisse; conformemente alla (54,b), la differenza dei valori del primo termine è uguale a  $(2, 1) - (2 - 2)$ . La formula (56) dà per la differenza della frequenza dei due raggi

$$\Delta\nu = \frac{cR\alpha^2}{2^4} Z^4 \quad (56, a)$$

Si ottiene un doppietto, in cui la riga corrispondente al passaggio dell'elettrone all'ellisse  $2_1$  si sposta verso l'estremità viola dello spettro.

Per  $n = 3$  abbiamo una circonferenza  $3_3$  e due ellissi  $3_2$  e  $3_1$ . Si ha un tripletto in cui le differenze (in frequenze  $\nu$ ) tra le righe successive sono nel rapporto  $1 : 3$ . Per  $n = 4$  si ha un quadrupletto; le distanze tra le righe successive stanno nei rapporti  $1 : 2 : 6$ . Per  $n = 5$ , abbiamo cinque righe le cui distanze successive stanno tra loro come  $3 : 5 : 10 : 30$ .

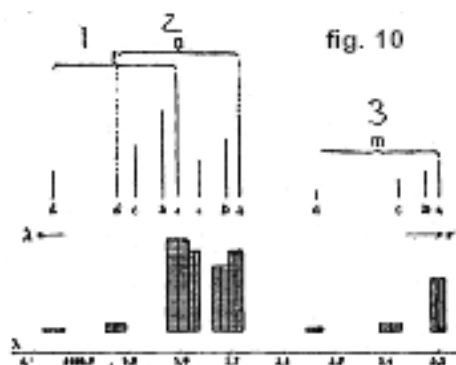
Tutto quello che abbiamo detto riguarda la divisione del primo termine  $(n, k)$  nella formula (54,b). Ma anche il secondo termine è soggetto ad analoga divisione quando l'elettrone passa dalle varie orbite  $l = 1, 2, 3, \dots m$  del gruppo  $m$  ad una delle  $n_k$  orbite del gruppo  $n$ . Ciascuna delle  $n$  righe ottenute secondo la formula (56) doveva, a sua volta, essere divisa in  $m$  righe, cioè che ciascuna riga spettrale è soggetta alla divisione in  $mn$  righe.

Ma il principio di selezione riduce notevolmente il numero di queste righe, come è stato spiegato in dettaglio nel § 7. Vediamo, ad esempio, che per  $n = 2$  il numero di passaggi possibili di qualsiasi gruppo  $m > 2$  non è uguale a  $2m$ , ma solo a 3. Nel campo elettrico il principio di selezione è in difetto; diventa possibile il passaggio  $k = l$  e aumenta il numero di righe.

Le formule (55,d) e (56) o (56,a) portano comunque a un risultato molto importante. Mostrano che la correzione relativistica, da cui dipende l'entità della separazione delle righe spettrali derivante dal fatto che la massa dell'elettrone dipende dalla sua velocità, è proporzionale a  $Z^4$ . Per l'elio è 16 volte maggiore e per il litio 81 volte superiore a quella dell'idrogeno. Per l'uranio sarebbe  $71,6 \cdot 10^6$  volte maggiore che per l'idrogeno. Qui la differenza si misura con la variazione della frequenza  $\nu$  per secondo oppure con la variazione del numero di onde indicate con  $n$  (numero di onde in un centimetro). Per l'idrogeno l'entità della separazione nella serie di Balmer (per il numero di onde  $n = \frac{\nu}{c}$ )

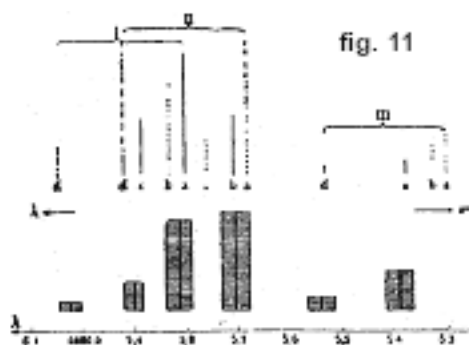
$$\Delta n(H) = \frac{R\alpha^2}{16} = 0,365 \text{ cm}^{-1} \quad (56, b)$$

La misura diretta di questa quantità non può dare risultati precisi, data l'imprecisione delle righe dell'idrogeno. F. Paschen ha misurato con estrema precisione la quantità  $\Delta n$  per He+ e ha poi calcolato  $\Delta n(H)$ , che ha trovato uguale a  $(0,3645 \pm 0,0045) \text{ cm}^{-1}$ , in perfetto accordo con il numero teorico (56,b).



F. Paschen ha pubblicato nel 1916 un notevole lavoro, in cui ha presentato i risultati della verifica sperimentale della teoria di Sommerfeld appena esposta. La parte principale del suo lavoro riguarda lo spettro dell'elio ionizzato (He+). Limitiamoci all'esame di una sola riga,

$\lambda = 4686,0 \text{ \AA}$ , che corrisponde al passaggio dell'elettrone dal gruppo  $m = 4$  al gruppo  $n = 3$ . Poiché nel gruppo  $n = 3$  le orbite sono tre, dobbiamo avere un tripletto, che in figura 10 è indicato con i numeri I, II e III; ogni riga del tripletto è scomposta in quadrupletti a, b, c, d; la riga II,  $d$  è trasportata nel dominio della riga I. Dobbiamo quindi aspettarci la scomposizione della riga in 12 righe distinte, quando cessa di essere applicabile il principio di selezione, che, come abbiamo visto, riguarda al caso della presenza di un campo elettrico ad alta tensione, ad esempio nella scarica a scintilla. Nella parte inferiore della figura 10 sono indicati i risultati delle misure di Paschen, effettuate proprio nella scarica a scintilla. La coincidenza con la teoria è sorprendente. Le righe Ic e IId, Ia e Ib, IIa e IIb, IIIa e IIIb si sono rivelate inseparabili. L'altezza delle bande rappresenta il grado di intensità delle righe.



Se applichiamo il principio di selezione, invece di 12 righe ne rimangono solo 5. Nella figura 11 queste righe sono rappresentate da righe forti; le altre 7 sono tratteggiate. Nella parte inferiore sono indicati i risultati delle osservazioni di Paschen effettuate in un tubo a scarica con una debole corrente di direzione costante. Ed ecco, quale sorprendente accordo! Le righe Ic e IId si fondono ancora insieme; la riga Id è tuttavia visibile, anche se molto debolmente, indicando l'esistenza di un campo elettrico nel tubo. Notiamo che la differenza delle lunghezze d'onda delle righe estreme Id e IIIa è uguale solo a  $0,8 \text{ \AA}$ , mentre, ad esempio, la differenza per le righe  $D_1$  e  $D_2$  dello spettro del sodio è uguale a  $6 \text{ \AA}$ ; si vede quindi l'enorme difficoltà di queste misure.

## 4 La struttura dell'atomo con $Z > 1$

### 1. Sistema periodico degli elementi

Nel § 1 del capitolo precedente abbiamo visto lo stato attuale del sistema periodico degli elementi, e nel § 5 sono state date varie specie di nozioni preliminari sulla costituzione dell'atomo contenente più di un elettrone. Innanzitutto diamo uno sguardo d'insieme a queste nozioni che sono state date in questi due paragrafi e di cui avremo bisogno in seguito. Poi le completeremo con alcune indicazioni dettagliate.

92 elementi dall'idrogeno all'uranio sono distribuiti in 7 periodi; ecco il numero di elementi in ciascun periodo:

Periodi	I	II	III	IV	V	VI	VII
Numero di elementi	2	8	8	18	18	32	6
	H, He	da Li a Ne	da Na a A	da K a Kr	da Rb a X	da Cs a Em	da (P) a U
Numero d'ordine	1,2	3 - 10	11 - 18	19 - 36	37 - 54	55 - 86	87 - 92

(1)

Nel VI periodo si trovano:

14 metalli di terre rare: dal Ce 58 al Lu 71. (2)

Ogni periodo termina con un gas nobile: He, Ne, A, Kr, X ed Em; questi elementi si distinguono per la loro indifferenza chimica.

Il penultimo elemento del periodo è un alogeno elettronegativo; F, Cl, Br, I e un elemento sconosciuto, l'85°. Ogni periodo, tranne il primo, inizia con un metallo alcalino elettropositivo: Li, Na, K, Rb, Cs e un elemento sconosciuto, l'87°. Gli alogeni si uniscono facilmente con un elettrone (nell'elettrolisi vanno all'anodo); i metalli alcalini perdono facilmente uno dei loro elettroni (vanno al catodo). In entrambi i casi possiamo dire che gli elementi vicini dei gas nobili tendono in qualche modo a essere assimilati a questi gas, rendendo il loro numero di elettroni pari al numero di elettroni del gas nobile che si trova tra loro.

Il numero di elettroni che circondano il nucleo dell'atomo è pari al numero d'ordine  $Z$ . La prima domanda che sorge spontanea è questa: cosa possiamo dire della distribuzione delle orbite di questi elettroni, il cui numero può arrivare a 92, attorno al nucleo dell'atomo? Nel § 5 del Capitolo III abbiamo già detto che questi elettroni devono essere riuniti in gruppi distinti, che abbiamo chiamato strati e che abbiamo designato con le lettere K, L, M, N, O, P e Q; questi strati si formano progressivamente per successive aggiunte di un elettrone man mano che si avanza lungo i periodi da H a U, cioè nella direzione dei numeri d'ordine crescenti. Quando uno strato raggiunge un certo numero di elettroni, otto elettroni, inizia la formazione dello strato successivo, ecc. Ma un po' più in là, uno strato assume elettroni in eccesso e durante questo tempo gli strati successivi rimangono invariati, anche se l'ultimo strato iniziato contiene solo pochi elettroni, comunque meno di otto. Tale aggiunta in eccesso avviene addirittura due volte per lo strato N. Nella tabella seguente è indicato il numero di elettroni in ciascuno degli strati, prima al momento dell'inizio della formazione dello strato successivo, e poi quando ha ricevuto l'eccesso totale di elettroni:

Strati	K	L	M	N	O	P	Q
Numero di elementi	2	8	8	8	8	8	non terminato
Prima aggiunta	–	–	18	18	18	18	non terminato
Numero d'ordine	–	–	–	19 - 36	37 - 54	–	–

(3)

Passiamo alle condizioni quantistiche che devono soddisfare le orbite di tutti questi elettroni. Introduciamo come in precedenza due numeri quantici: un numero principale e un numero secondario o azimutale  $k(= 1, 2, 3, < n)$ , in modo che ciascuna orbita possa essere caratterizzata da un simbolo  $n_k$ . Tutte le orbite di uno strato hanno lo stesso numero quantico principale  $n$ . In ogni strato le orbite degli elettroni sono divise in sottogruppi caratterizzati dal numero quantico  $k$ , in modo che le orbite di tutti gli elettroni di uno stesso sottogruppo abbiano il simbolo comune  $n_k$ ; esse soddisfano condizioni quantistiche simili e le chiameremo le orbite  $n_k$ . Il numero di sottogruppi nello strato  $n$  è ovviamente  $n$ ; il numero di orbite di un sottogruppo, cioè dello stesso  $n_k$ , può arrivare a 8. Nella tabella seguente vediamo a colpo d'occhio il numero di strati e dei sottogruppi:

Strati	K	L	M	N	O	P	Q
Numero quantico principale e numero di sottogruppi	1	2	3	4	5	6	7
Denominazione dei sottogruppi	$1_1$	$2_1, 2_2$	$3_1, 3_2, 3_3$	$4_1, 4_2, 4_3, 4_4$	$5_1, 5_2, 5_3, 5_4, 5_5$	$6_1, 6_2, \dots$	$7_1, 7_2, \dots$

(3,a)

Couches.		K	L	M	N	O	P	Q
Sous-groupes		1 <sub>i</sub>	2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub>	3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub>	4 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub> 4 <sub>4</sub>	5 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 5 <sub>3</sub> (5 <sub>4</sub> 5 <sub>5</sub> )	6 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> (6 <sub>4</sub> 6 <sub>5</sub> 6 <sub>6</sub> )	7 <sub>1</sub> (7 <sub>2</sub> )
I	1 H 2 He	1 2						
II	3 Li 4 Be — 10 Ne	2 2 — 2	1 2 — 4 4					
III	11 Na 12 Mg 13 Al — 18 Ar	2 2 2 — 2	4 4 4 4 4 4 — 4 4	1 2 2 1 — 4 4				
IV	19 K 20 Ca 21 Sc — 29 Cu 30 Zn — 36 Kr	2 2 2 — 2 2 — 2	4 4 4 4 4 4 — 4 4 4 4 — 4 4	4 4 4 4 4 4 1 — 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	1 2 (2) — 1 2 — 4 4			
V	37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr — 47 Ag 48 Cd 49 In — 54 X	2 2 2 2 — 2 2 2 — 2	4 4 4 4 4 4 4 4 — 4 4 4 4 4 4 — 4 4	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	4 4 4 4 4 4 1 4 4 2 — 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	1 2 (2) (2) — 1 2 2 1 — 4 4		
VI	55 Cs 56 Ba 57 La 58 Ce — 71 Lu 72 Hf — 79 Au 80 Hg 81 Tl — 86 Rn	2 2 2 2 — 2 2 — 2 2 2 — 2	4 4 4 4 4 4 4 4 — 4 4 4 4 — 4 4 4 4 4 4 — 4 4	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 1 — 8 8 8 8 8 8 8 8 — 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 — 8 8 8 8	4 4 4 4 4 4 1 4 4 1 — 4 4 1 4 4 2 — 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	1 2 (2) (2) — (2) (2) — 1 2 2 1 — 4 4	
VII	87 Rb 88 Ra 89 Ac 90 Th — 118 ?	2 2 2 2 — 2	4 4 4 4 4 4 4 4 — 4 4	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 6 6 6	8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 — 8 8 8 8	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 — 8 8 8 8	4 4 4 4 4 4 1 4 4 2 — 6 6 6	1 2 (2) (2) — 4 4

Gli strati corrispondono esattamente ai periodi del sistema Mendéléieff. Il periodo inizia quando appare il primo elettrone di un nuovo strato (metalli alcalini); termina quando il numero degli elettroni raggiunge gli otto (gas nobili). Il periodo contiene più di otto elementi quando per uno strato esterno indeterminato si ha un aumento eccessivo degli strati interni. Questo aumento spiega la comparsa di serie di elementi i cui numeri d'ordine aumentano successivamente ma che sono chimicamente molto simili tra loro e, di conseguenza, nella tabella Mendéléieff si trovano nello stesso gruppo (colonna verticale). Questi elementi hanno strati esterni simili, dalla cui composizione dipendono le proprietà chimiche. Tali sono Fe, Co, Ni — Ru, Rh, Pd — Os, Ir, Pt — e in particolare le terre rare dal Ce al Lu.

Nella tabella precedente è dato, secondo Bohr, per tutti gli elementi, il numero di elettroni che si muovono nei vari sottogruppi, cioè aventi gli stessi  $n$  e  $k$ , e di conseguenza  $n_k$ . Nella seconda riga sono indicati i simboli di questi sottogruppi; i simboli di quei sottogruppi la cui formazione non è iniziata prima dell'uranio sono messi tra parentesi. I numeri romani nella prima colonna danno i numeri dei periodi Mendéléieff. I numeri dubbi sono messi tra parentesi. Nell'ultima riga della colonna si aggiunge il gas nobile che dovrebbe porre fine al VII periodo.

Non possiamo esaminare le varie considerazioni che hanno portato la Bohr ai numeri inseriti in questa tabella. Queste considerazioni si basano sui dati che sono stati ottenuti, in primo luogo, dallo studio degli spettri degli elementi, non solo gli spettri visibili e ultravioletti, ma anche gli spettri dei raggi X; in secondo luogo, i potenziali di ionizzazione che studieremo nel capitolo IX. Inoltre, in alcuni casi, i fenomeni di radioattività e anche il principio di corrispondenza (vedi in seguito) forniscono informazioni preziose. È opportuno esaminare la tabella con molta attenzione; vi troviamo tutto ciò che è essenziale, anche se dei 92 elementi ne sono stati indicati solo 36. Ogni periodo inizia con la comparsa di un elettrone in un nuovo strato; termina quando vi si sono accumulati 8 elettroni, 4 in ciascuno dei due sottogruppi del tipo  $n_1$  e  $n_2$ .

I primi tre periodi non richiedono alcuna osservazione; negli elementi non indicati continua la crescita del secondo (L) e del terzo (M) strato. Nel quarto periodo inizia la formazione dello strato N (sottogruppo  $4_1$ ), ma poi da 21 Sc comincia ad aumentare il numero in eccesso dello strato (M), nel quale il numero di elettroni aumenta da  $4 + 4 = 8$  a  $6 + 6 + 6 = 18$ ; si completa a 28 Ni, dopodiché lo strato M non varia più. Qui abbiamo una triade di elementi chimici simili 26 Fe, 27 Co, 28 Ni. Nel quinto periodo, il primo aumento in eccesso dello strato N inizia a 39 Y; termina a 46 Pd con la triade 44 Ru, 45 Rh, 46 Pd. Nel sesto periodo incontriamo il secondo enorme aumento dello strato N, che inizia a 58 Ce e termina a 71 Lu. Qui abbiamo l'aumento in soprannumero di uno strato posto profondamente, che spiega l'identità quasi completa delle proprietà chimiche di questi elementi. Il numero delle terre rare qui in causa può essere determinato indipendentemente dai numeri 58 e 71. Infatti, prima dell'aumento (57 La) lo strato N contiene  $6 + 6 + 6 = 18$  elettroni nei sottogruppi  $4_1, 4_2, 4_3$ . Dopo l'aumento l'accrescimento  $8 + 8 + 8 + 8 = 32$  elettroni in quattro sottogruppi di questo strato. Ciò dimostra che il numero degli elementi chimicamente simili tra loro deve essere uguali a  $32 - 18 = 14$ . Ne consegue che l'ultimo di essi deve avere il numero d'ordine 71 (Lu) e che l'elemento 72 non può appartenere alle terre rare, ma deve appartenere al quarto gruppo ( $4^a$  colonna, Ti, Zr) del sistema periodico. Questo è ciò che era stato previsto dal Bohr. La scoperta dell'afnio (72 Hf), molto vicino chimicamente allo zirconio, ha confermato brillantemente le previsioni della teoria, ed è impossibile non vedere in ciò un nuovo e grande successo della teoria quantistica. Nel settimo periodo si trovano solo 6 elementi, fino all'uranio compreso. Sembra che qui a 89 Ac inizi un incremento di numero dello strato P. Estrapolando, arriviamo al gas nobile sconosciuto con numero d'ordine 118. Inutile dire che molti dei numeri della nostra tabella sono discutibili e che nel tempo bisognerà sicuramente apportare delle modifiche.

Per completare la tabella ricordiamo i livelli energetici, da cui dipende la frequenza delle vibrazioni  $\nu$  o il numero di onde  $\nu/t$  del raggio emesso dal passaggio dell'elettrone da un'orbita all'altra. Ne abbiamo parlato nel § 5 del capitolo III. Vediamo che non esiste una relazione

semplice tra il numero di livelli energetici esistenti in un dato strato e il numero di sottogruppi di orbite presenti in quello strato, come si vede nella tabella seguente:

Strati	K	L	M	N	O	P	Q
Numero di sottogruppi	1	2	3	4	5	6	7
Numero di livelli energetici	1	3	5	7	5	3	?

(4)

## 2. Sviluppi più completi della teoria della struttura dell'atomo

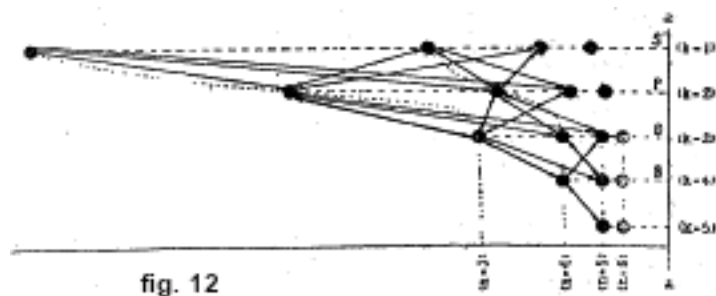
In questo paragrafo menzioneremo una serie di questioni sorte in tempi recenti e che sono in parte ancora allo stadio primitivo del loro sviluppo.

I. Nel paragrafo precedente abbiamo appreso l'attuale teoria della distribuzione degli elettroni  $Z$  che circondano il nucleo dell'atomo dell'elemento di numero d'ordine  $Z$  sulle orbite dei vari sottogruppi, e dove tutte le orbite di un unico dato sottogruppo soddisfano le stesse condizioni quantistiche caratterizzate dal simbolo  $n_k$ . La tavola precedente riporta il risultato delle prove effettuate per trovare questa distribuzione; è certo che nel tempo subirà ancora molte modifiche. Tra l'altro abbiamo visto che gli elettroni fino al numero di 8 possono muoversi su orbite dello stesso  $n_k$ . Alla questione della distribuzione degli elettroni nelle orbite segue la questione della posizione delle singole orbite, dei gruppi di orbite e degli strati nello spazio che circonda il nucleo dell'atomo. Bohr si era proposto di risolvere questa questione nel 1922. Ha esposto i risultati dei suoi studi in rapporti redatti a Cambridge e Goettingen. Ma mi sembra che fino ad oggi (agosto 1925) nessuno di questi rapporti sia stato stampato in nessuna delle lingue a me accessibili.

In Danimarca, nel 1922, apparve un popolare libro di Helge, Holts e H.-A. Kramers sulla teoria di Bohr, in cui viene spiegata la nuova teoria. Lo si vede dal fatto che in un articolo di H.-A. Kramers stampato nel 1923 nel numero 270 della rivista *Die Naturwissenschaften* dedicata alla teoria di Bohr, allora giunta al suo decimo anniversario, è una tavola di figure prese a prestito dal libro che abbiamo appena citato, dove sono rappresentati le orbite elettroniche degli atomi 1H, 2He, 3Li, 6C, 10Ne, 11Na, 18A, 29Cu, 36Kr, 54X e 88Ra. Le orbite con  $n$  dispari (secondo, terzo strato, ecc.) sono in linee rosse. La complicazione di questi disegni è molto grande, anche se per la maggior parte delle orbite vengono tracciate solo le parti esterne, perché tutte le orbite con grande eccentricità hanno il perielio molto vicino al nucleo. Ciò significa che le orbite appartenenti agli strati M( $n = 3$ ), N( $n = 4$ ), O( $n = 5$ ), P( $n = 6$ ), come ad esempio  $3_1$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $5_1$ ,  $5_2$ ,  $5_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $7_1$  ( $n - k > 1$ ) penetrano fino allo strato L e in parte anche fino allo strato K. Per arrivare alla realtà è necessario immaginare queste orbite disposte nello spazio e, inoltre, ruotanti nei loro piani con velocità angolari diverse (vedi fig. 9). Una cosa molto essenziale è che non solo ogni strato  $n$ , ma anche ogni sottogruppo  $n_k$  rappresenta qualcosa di molto simmetrico, un insieme armonico e finito. Nella 4a edizione del libro di Sommerfeld A,u.S. quasi tutto il paragrafo 4 del capitolo 7 (pp. 534-546) è dedicato alla questione di quali orbite penetrano e quali non penetrano negli strati inferiori.

II. Inutile dire che questa distribuzione degli elettroni in vari strati e su orbite di vari sottogruppi, indicata nella tavola, si riferisce solo all'atomo nel suo stato normale, cioè non perturbato e ionizzato. Sotto l'influenza di azioni esterne (urti di elettroni provenienti dall'esterno, afflusso di energia radiante, ecc.) si verifica un cambiamento in questa distribuzione normale; gli uni o gli altri di questi elettroni sono respinti dalle loro orbite abituali. Quando questo fatto si verifica per un elettrone appartenente ad uno degli strati interni già completi, appare come causa della formazione dei raggi X. La questione verrà esaminata più avanti in dettaglio. Ma quando questa azione viene esercitata su uno degli elettroni dello strato esterno, questo può essere innalzato su una delle orbite più lontane possibili  $n_k$ ; dalla sua caduta inversa sull'orbita normale, che può verificarsi tutto in una volta o in fasi distanziate, si produce una radiazione,

che è come sempre determinata dal terzo postulato di Bohr. La questione di queste orbite “esterne” degli elettroni si presenta oggi come una delle più importanti. I tentativi che sono stati fatti per risolverla si basano soprattutto sui risultati dello studio degli spettri e dei potenziali di ionizzazione; danno informazioni precise sui termini corrispondenti alle varie orbite. Torneremo ancora su queste questioni. Ad esempio spiegheremo l’idea di Bohr su queste orbite nell’atomo di sodio, in cui gli strati  $K(n = 1)$  e  $L(n = 2)$  sono riempiti da 10 elettroni; l’undicesimo si muove normalmente nello strato  $M$  su una delle orbite del sottogruppo  $3_1$ . Ci si chiede su quali orbite potrà essere innalzato e con quali mezzi ritornerà sulla sua orbita  $3_1$ , se si prende in considerazione il principio di selezione nel suo senso pieno, ammettendo la variazione del numero quantico  $k$  solo per  $+1$  e  $-1$ . Bohr risponde alla domanda anche sui termini, cioè sull’energia dell’atomo di sodio nei suoi vari stati determinati dalla posizione dell’elettrone esterno. La fig. 12 mostra il diagramma di Bohr nella sua forma definitiva.



I cerchi neri simboleggiano i vari stati dell’atomo; corrispondono a determinate orbite  $n_k$ . I numeri  $n$  e  $k$  sono indicati rispettivamente sotto e a destra. Tutti i cerchi per i quali  $k$  è uguale sono disposti su una linea orizzontale; i cerchi per i quali  $n$  è uguale sono uniti da linee tratteggiate, facili da seguire per  $n = 4, 5, 6$ . Per  $n = 3$  abbiamo 3 cerchi,  $3_1$  (il più a sinistra nella figura),  $3_2$  (il più vicino a quello precedente) e  $3_3$ , quello che si trova appena sopra l’indicazione ( $n = 3$ ). La distanza dei cerchi dalla linea  $aa$  determina la grandezza del termine, cioè la grandezza assoluta (numerica) dell’energia dell’atomo. Simbolicamente dobbiamo immaginare il nucleo da qualche parte abbastanza lontano a sinistra. Infatti l’energia diminuisce se si va da destra a sinistra, per cui la caduta dell’elettrone (radiazione) può avvenire solo da un dato cerchio ad un altro posto più a sinistra. I possibili trasferimenti dell’elettrone, cioè quelli conformi al principio di selezione, sono rappresentati da linee rette che uniscono i cerchi corrispondenti. Queste linee hanno delle frecce ad entrambe le estremità per ricordare che i passaggi (spontanei o forzati) possono essere effettuati in entrambe le direzioni. Le lettere S, P, D, B indicano la serie di righe spettrali che hanno origine in questi passaggi. Torneremo su questa questione.

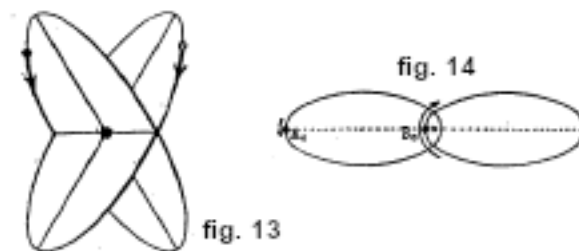
III. In concomitanza con quanto appena esaminato, troviamo la questione di uno stato speciale dell’atomo, sulla cui possibilità attirò l’attenzione Franck (1922) e che chiamò *metastabile*. È uno stato dell’atomo in cui uno degli elettroni non è nella sua orbita normale, e inoltre non può ritornarvi, perché tutte le vie gli sono chiuse: una, per il principio di selezione, le altre, perché la transizione sarebbe accompagnata da un aumento dell’energia dell’atomo. Abbiamo un tale caso nell’atomo di calcio ionizzato ( $Ca^+$ ), che ha perso uno dei due elettroni esterni ( $4_1$ ) quando uno degli elettroni sarebbe nell’orbita  $3_3$ . Qualcosa di analogo è possibile anche per Ba, Sr e He. Otteniamo due diversi stati stabili per l’atomo. Alcuni studiosi attribuiscono enorme importanza alla scoperta dello stato metastabile. Nel capitolo IX ritorneremo su questa questione.

IV. Dopo l’atomo di idrogeno, il più semplice nella sua struttura è l’atomo di elio. Per quest’ultimo sono stati proposti numerosi modelli diversi; tra questi ce ne sono alcuni molto curiosi, ma non plausibili. La questione si complica perché l’elio esiste sotto due forme diverse, che però non possono essere qualificate come isotopi. La difficoltà nasce dal fatto che lo spettro



dell'elio è costituito da due sistemi di serie spettrali, che non danno alcuna combinazione di righe tra loro. Appaiono simultaneamente ed esistono, a quanto pare, indipendentemente l'una dall'altra. Queste due varietà hanno ricevuto i nomi di orthoelio e paraelio. Le righe in serie della prima sono costituite da doppietti molto stretti; quelle della seconda sono righe semplici. I termini, cioè i livelli energetici, non sono gli stessi nelle due varietà.

Si è presentata l'ipotesi che le due varietà si distinguono per la disposizione delle orbite dei due elettroni; nell'orthoelio le due orbite sarebbero sullo stesso piano, e nel paraelio i loro piani formerebbero tra loro un angolo di  $60^\circ$ . Il modello di quest'ultimo tipo è rappresentato in fig. 13; ma dovette essere respinto quando Van AN Vleck (1922) e A. Kramers (1923) dimostrarono che portava a risultati incompatibili con l'esperimento.



Se si ammette che le due orbite si trovino sullo stesso piano, solitamente si suppone che una delle due sia interna all'altra. A. Sommerfeld ha fornito nel 1924 (un'osservazione preliminare è del 1923) un nuovo modello dell'atomo di elio, rappresentato in fig. 14. Due ellissi uguali in cui l'asse maggiore è doppio dell'asse minore sono disposte sullo stesso piano; il moto degli elettroni è in versi opposti. Quanto alle fasi relative dei due moti, nulla si può dire; la posizione contemporanea dei due elettroni su  $A_0$  e  $B_0$  è stata indicata come la più probabile.

Le due orbite indicate sicuramente non si riferiscono solo al normale atomo di elio, ma in generale allo strato K per tutti gli elementi aventi numero d'ordine  $Z > 2$ . Del tutto nuova ed impreveduta è la deduzione di Sommerfeld, che per queste orbite  $n = 1$ , ma  $k = \frac{1}{2}$  (numero quantico frazionario) e non  $k = 1$ , come ammesso da Bohr. Come simbolo per le orbite dello strato K, Sommerfeld ha adottato  $1\frac{1}{2}$  e non  $1_1$ .

Non ci soffermeremo sugli ultimi tentativi di risolvere il "problema elio".

Nel paragrafo 5 del Capitolo III abbiamo brevemente indicato i tentativi della Bohr di costruire il modello della molecola di idrogeno ( $H^2$ ) e abbiamo esposto le ragioni per cui esso ha dovuto essere abbandonato. Aggiungiamo che deve essere più semplice costruire il modello della molecola di idrogeno ionizzato ( $H_2^+$ ), composta da due nuclei (protoni) e un elettrone. Le possibili forme di tale modello sono state esaminate da W. Pauli jr. (1922) in un lavoro molto esteso e molto complicato (64 pagine), che mostra quanto siamo ancora lontani dalla reale soluzione dei più semplici problemi di questa serie illimitata che ci pone il mondo degli atomi e delle molecole, soluzione che sarà il compito del XX secolo. Questo è il motivo per cui non ci soffermiamo sui vari modelli dell'atomo proposti da vari scienziati. Ciò è legato a quello che chiamiamo modello cubico, proposto da Born e Lande e su cui Lande ha soprattutto lavorato. La base di questo modello è il cubo, i cui otto angoli rappresentano lo stesso numero 8, che gioca un ruolo così importante nel sistema periodico degli elementi. In questa categoria rientrano i modelli statici proposti da G.-N. Lewis, J. Langmuir, L. Parson e in particolare J.-J. Thomson. In questi modelli il nucleo, o, nelle molecole, i nuclei e gli elettroni sono immobili e raggruppati in un determinato modo. È impossibile non notare che i modelli statici sono stati accolti molto favorevolmente dai chimici. Ci limiteremo in questo alle indicazioni bibliografiche.

V. La questione della struttura dell'atomo deve ovviamente essere di grande interesse per la chimica: la periodicità delle proprietà chimiche degli elementi, la natura dell'affinità chimica, la formazione delle varie combinazioni chimiche, il loro grado di stabilità, la necessità di questa o

quella reazione chimica in determinate condizioni, sono domande dalle quali possiamo aspettarci il chiarimento e forse la soluzione della nuova teoria dell'atomo. L'esame delle questioni chimiche non dovrebbe rientrare nell'ambito di questo libro; ci limiteremo quindi a qualche insinuazione. Le opere più importanti sono state pubblicate da W. Kossel e J.-J. Thomson.

I risultati raggiunti da Kossel sono molto interessanti. Egli esamina, tra le altre, le sostanze che si ottengono dall'unione di due elementi disposti nel sistema periodico su due lati di un gas inerte (Ne, Ar, Kr, Xe, Em) che ha sempre uno strato esterno completo contenente otto elettroni. Prima del gas inerte c'è un alogeno, dopo questo gas un metallo alcalino. I fenomeni di elettrolisi dimostrano che l'alogeno è un elemento elettronegativo che aggiunge facilmente un elettrone, mentre il metallo alcalino è elettropositivo e cede facilmente un elettrone. Ma l'alogeno contiene nel suo strato esterno sette elettroni e il metallo alcalino un singolo elettrone che inizia un nuovo strato. Quando l'alogeno si unisce al metallo alcalino, un elettrone passa da quest'ultimo al primo, per cui i due atomi hanno ciascuno 8 elettroni nel loro strato esterno e vengono assimilati a un gas inerte. Ma la stessa cosa vale per una serie di elementi disposti su entrambi i lati di un gas inerte: quando gli atomi di due elementi posti su entrambi i lati di tale gas si uniscono, in un atomo ( $Z$  minore) avviene il riempimento dello strato esterno in cui il numero di elettroni sale a 8, e l'altro atomo perde tutti gli elettroni del suo guscio esterno, per cui ha ancora un guscio esterno di 8 elettroni. Quanto appena detto riguarda gli elementi da C a Cl disposti su entrambi i lati del neon. Allo stesso modo, gli elementi da Si a Mn tendono ad assomigliare in qualche modo all'argon, e gli elementi da Ce a Ru, al kripton. Aggiungiamo due esempi: nella combinazione NaCl si ha  $Na^+(Z = 11)$  di tipo neon ( $Z = 10$ ) e  $Cl^-(Z = 18)$  di tipo argon ( $Z = 18$ ); nella combinazione CaO abbiamo invece  $Ca^{++}(Z = 20)$  di tipo argon e  $O^{--}$  di tipo neon. Così, dice Kossel, un gran numero di elementi, soprattutto quelli che sono chimicamente più attivi, per unirsi chimicamente devono prima assumere una forma tale da diventare il più simile possibile agli elementi più inerti, chimicamente ai gas nobili. Questa somiglianza riguarda solo la distribuzione degli elettroni che circondano il nucleo. Il nucleo stesso rimane senza cambiamenti percettibili e l'intero atomo passa dallo stato elettricamente neutro, per così dire inerte, ad uno stato elettricamente attivo, più o meno fortemente elettrizzato positivamente o negativamente. L'antica teoria elettrica delle combinazioni chimiche, precedentemente creata da Berzelius, rivive in qualche modo nella teoria di Kossel, che estende la sua dottrina anche ad altre combinazioni chimiche più complicate.

### 3. Magnetone. Quantizzazione nello spazio

Come tutti sanno, Ampère ha elaborato una teoria che collega i fenomeni magnetici a quelli elettrici, ammettendo che ogni magnete è costituito da piccole particelle, magneti molecolari, ciascuno dei quali è circondato da una corrente elettrica (correnti di Ampère). Qual è la forza elettromotrice che collega queste correnti? la domanda rimase senza risposta; e se questa forza elettromotrice non esiste, ci si chiede perché queste correnti non scompaiono, come tutte le correnti che conosciamo, quando la forza elettromotrice cessa di agire. Oppure, per dirla in modo più moderno, perché l'energia elettrica delle correnti di Ampère non viene trasformata in energia termica? La teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo ci riporta alla teoria di Ampère e risponde a tutte queste domande. Le correnti di Ampère sono formate da elettroni che ruotano attorno ai nuclei degli atomi. Il moto degli elettroni è mantenuto dalla forza attrattiva dei nuclei come il moto dei pianeti per gravitazione attorno al sole. La questione della trasformazione dell'energia elettrica in energia termica viene sostituita da un'altra non minore, ma anche molto più imbarazzante: perché l'energia elettrica dell'elettrone in movimento, non seguendo una linea retta e, in generale, in modo non uniforme, non si trasforma forse in energia radiante come richiede l'elettrodinamica classica? Ma questa questione viene risolta categoricamente, in un modo tanto ardito quanto inconcepibile dal secondo postulato di Bohr: quando l'elettrone si

muove in un'orbita possibile che soddisfa le condizioni quantistiche conosciute (primo postulato), non irradia.

Nel Vol. IV è stata spiegata in dettaglio la teoria di P. Weiss sul magnetone. Si riassume nel fatto che i momenti magnetici degli atomi dei vari elementi sono multipli interi di un certo momento magnetico elementare  $\mu$ , che ha ricevuto il nome di *magnetone*. Se moltiplichiamo questo  $\mu$  per il numero di Avogadro  $N$ , si ottiene il momento magnetico riferito alla grammo-molecola di sostanza.

Designiamolo con  $M$ , in modo che  $M = N\mu$ . Il valore numerico di questa grandezza in unità C.G.S. trovato da Weiss, che chiameremo  $M(W)$ , risulta essere uguale a

$$M(W) = N\mu = 1123,5 \text{ gauss} \times \text{cm mol g} \quad (5)$$

Consideriamo ora cosa ci dice la teoria di Bohr sull'origine del momento magnetico dell'atomo. Sia  $I$  l'intensità della corrente chiusa che circonda con una curva piana la superficie  $S$ ; sappiamo che questa corrente è l'equivalente di un magnete il cui asse è normale a  $S$  e il cui momento magnetico  $\mu$  è determinato dalla formula:

$$\mu' = IS \quad (5, a)$$

Il contorno chiuso sul quale si muove l'elettrone rappresenta una corrente elettrica la cui intensità deve, come sempre, essere determinata dalla quantità di elettricità che attraversa ogni sezione trasversale al secondo. È evidente che

$$I = n'e \quad (5, b)$$

dove  $e$  è la carica dell'elettrone in unità e. m.,  $n$  il numero di rotazioni dell'elettrone al secondo. La superficie  $S$  dell'orbita ellittica si esprime facilmente con il momento della quantità di moto  $p = p_\varphi$ , che è

$$p = p_\varphi = mr^2\varphi' \quad (5, c)$$

Ma  $\frac{1}{2}r^2\varphi'$  è proprio la costante delle aree (seconda legge di Keplero) uguale alla superficie descritta dal raggio vettore nell'unità di tempo; questa costante è uguale a  $Sn'$ , di modo che

$$p = 2mSn' \quad (5, d)$$

Ma per  $p$  abbiamo la condizione quantistica

$$p = k \frac{h}{2\pi} \quad (5, e)$$

Uguagliando queste due espressioni di  $p$ , troviamo

$$S = \frac{kh}{4\pi mn'} \quad (5, f)$$

Portiamo le espressioni (5,b) e (5,f) nella (5,a), otteniamo

$$\mu' = k \frac{he}{4\pi m} \quad (6)$$

Vediamo che il momento magnetico prodotto dal moto dell'elettrone rotante attorno al nucleo risulta in realtà uguale al prodotto per un numero intero di un certo momento magnetico elementare  $\mu$ , uguale a

$$\mu_1 = \frac{he}{4\pi m} \quad (6, a)$$

il numero intero moltiplicatore è definito dal numero quantico azimutale  $k$  (e non dal numero quantico principale  $n$ ). Se si sostituiscono  $h, e$  (in unità e. m.) e  $m$  con i loro valori numerici, si ottiene, dopo aver moltiplicato per il numero di Avogadro  $N$ , il momento magnetico della grammo-molecola di una sostanza

$$M(B) = N\mu_1 = 5584 \text{ gauss} \pm \text{cm mol. g} \quad (7)$$

La lettera B richiama qui il nome di Bohr. Il confronto tra la (5) e la (7) mostra che, in modo molto approssimato il

$$\text{magnetone di Bohr} = 5 \text{ magnetoni di Weiss} \quad (7, a)$$

Una spiegazione interessante di questa discrepanza è stata data da W. Pauli jr (1920). Intendiamo esaminare successivamente la questione della misura del magnetone mediante l'esperienza. Il moto dell'elettrone nella sua orbita ellittica era definito dalle due condizioni quantistiche (38) del capitolo III (i rinvii alle formule si riferiranno a questo capitolo); la posizione dell'orbita nello spazio è rimasta indeterminata, cioè non soggetta ad alcuna condizione. Nel § 5 dello stesso capitolo si è detta qualche parola sulla quantizzazione nello spazio, cioè sulla scelta delle possibili posizioni delle orbite nello spazio, e si è mostrato che la questione di tale scelta può avere senso solo nel caso in cui esiste una direzione specifica che svolge un ruolo speciale. Questa può essere la direzione del campo esterno, elettrico o magnetico, ma anche del campo interno dell'atomo stesso. Sommerfeld ammette la quantizzazione nello spazio, anche in assenza di campo, cioè nel caso dell'atomo normale. Ragiona così: il risultato della quantizzazione, cioè la posizione dei possibili piani delle orbite, può ovviamente dipendere solo dalla direzione del campo, ma non deve dipendere dalla grandezza (intensità) di questo campo. Questo risultato rimane cambiamento per quanto piccola diventi l'intensità del campo, ed è per questo che deve essere ancora vero al limite, quando questa intensità diventa pari a zero. Non è possibile affermare che questo ragionamento sia del tutto convincente, ma si potrebbe forse dire a sua discolpa che ogni atomo è certamente soggetto in certi momenti all'azione di un campo esterno che determina la posizione dei possibili piani delle orbite, piani che verranno conservati dopo la scomparsa del campo. Sarebbe ancora più semplice supporre che un simile campo esista sempre. In ogni caso, supporremo che esista una qualche direzione che abbia un ruolo speciale. La retta condotta dal nucleo dell'atomo e parallela a questa direzione si chiamerà asse, e il piano che è perpendicolare ad essa e passante per il nucleo si chiamerà equatoriale. L'angolo compreso tra il piano dell'orbita dell'elettrone e il piano equatoriale sarà indicato con  $\alpha$ ; il problema consiste nel determinare i possibili valori di tale angolo.

La posizione dell'elettrone è determinata da tre coordinate polari  $r, \psi, \theta$ ; da ciò dovremo ricavare tre numeri quantici, che designeremo con  $k_1, k_2, i_2$ ;  $i_2$  è il numero quantico radiale e soddisfa l'equazione (39,b) del Cap. III

$$2\pi p \left( \frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 \right) = i_2 h \quad (8)$$

Da questo numero è determinata l'eccentricità  $\varepsilon$  dell'orbita ellittica dell'elettrone. Qui, come in precedenza,

$$2\pi p = kh \quad (8, a)$$

dove il numero intero  $k$  rappresenta il numero quantico azimutale, essendo l'azimut, come sempre, contato nel piano dell'orbita. Senza entrare nel dettaglio del ragionamento, ci limiteremo ad indicare i semplicissimi risultati finali. Si trova che

$$k = k_1 + k_2 \quad (8, b)$$

e

$$k_1 = k \cos \alpha \quad (8, c)$$

Da cui

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (9)$$

Con questa formula si risolve il problema proposto; dobbiamo solo aggiungere che  $k_1$  non può essere uguale a zero, cioè che il piano dell'orbita non può essere parallelo all'asse. Questo caso lo dobbiamo escludere; motivo simile a quello che in precedenza ci costringeva ad escludere il caso  $k = 0$ . La formula (9) mostra quanto segue.

Le dimensioni e la forma dell'orbita ellittica sono determinate come in precedenza da due numeri quantici: numero, azimutale  $k$  e numero radiale  $i_2$ , oppure con il numero principale  $n$  e azimutale  $k$ , dove

$$n = k + i_2 \quad (9, a)$$

Per determinare le posizioni possibili del piano dell'orbita, cioè gli angoli  $\alpha$ , dobbiamo scomporre il numero quantico azimutale in due numeri interi  $k_1$  e  $k_2$ , con  $k$  che può assumere valori diversi  $1, 2, 3, \dots, k$ . L'angolo  $\alpha$  del piano dell'orbita e del piano equatoriale può avere  $k$  valori diversi determinati dalle equazioni

$$\cos \alpha = \frac{k_1}{k} = \frac{1}{k}, \frac{2}{k}, \dots, \frac{k-1}{k}, \frac{k}{k} = 1 \quad (9, b)$$

Il caso  $k_1 = k$  corrisponde a un piano d'orbita perpendicolare alla direzione dell'asse, cioè coincidente con il piano equatoriale.

*Il numero di posizioni possibili sul piano dell'orbita è uguale al numero quantico azimutale.* Il numero e la posizione di questi piani non dipende in alcun modo dal numero quantico principale  $n$ .

Quando,  $k = 1$  (orbite  $2_1, 3_1, 4_1, \dots$ ), esiste una sola posizione possibile del piano dell'orbita, è quella del piano equatoriale.

Per  $k = 2$  (orbite  $3_2, 4_2, 5_2, \dots$ ) sono possibili due posizioni: la posizione equatoriale e quella che forma con la prima un angolo di  $60^\circ$  ( $\cos \alpha = \frac{1}{2}$ ).

Per  $k = 3$  (orbite  $4_3, 5_3, 6_3, \dots$ ) oltre alla posizione equatoriale, ce ne sono altre due possibili, per le quali  $\cos \alpha = \frac{1}{2}$  e  $\frac{2}{3}$ .

Il caso generale è determinato da equazione (9, b).

È importante notare che ogni piano possibile corrisponde in qualche modo a due orbite di elettroni, una delle quali si ottiene con una rotazione di  $180^\circ$  attorno all'asse maggiore o all'asse minore. Geometricamente le due orbite sono identiche, ma fisicamente hanno due diversi moti dell'elettrone, sebbene su una stessa curva geometrica, ma in versi opposti (orario e antiorario). A questi due moti corrispondono due direzioni opposte del momento della quantità di moto, considerato come un vettore perpendicolare all'orbita; ed anche due direzioni opposte dell'asse del magnete (del magnetone o del suo multiplo) equivalenti all'elettrone in movimento. Se l'atomo si trova in un campo magnetico esterno non uniforme, i suoi moti in questi due casi saranno diversi. Intendiamo ritornare su questo tema più avanti (esperienze di Gerlach e Stern).

Non è meno importante notare che l'energia dell'atomo, come in precedenza, dipende solo dal singolo numero quantico  $n$ , che abbiamo chiamato principale e che è uguale a

$$n = k + i_2 = k_1 + k_2 + i_2 \quad (10)$$

dove  $i_2$  è il numero quantico radiale che determina l'eccentricità dell'orbita. Nel § 6 del capitolo III, dopo la formula (37,a), abbiamo detto che il nucleo e l'elettrone che si muove attorno ad esso su un'orbita ellittica rappresentano un sistema degenere, il cui stato è determinato da due quantità, mentre, nel senso ben definito della parola, ha un solo grado di libertà. Il sistema che

abbiamo appena considerato può dirsi doppiamente degenerare. Il suo stato è determinato da tre quantità; ecco perché meccanicamente rappresenta un sistema a tre gradi di libertà, mentre la sua energia è determinata solo da  $n$ . Quanto appena detto, però, riguarda solo il caso limitato di un atomo non soggetto all'azione di un campo esterno. In presenza di un campo, la degenerazione cessa di avvenire, come ha dimostrato Sommerfeld (1916) nel suo lavoro sull'effetto Zeeman.

#### 4. Il nucleo dell'atomo e la sua disintegrazione

Finora abbiamo considerato quasi esclusivamente quella parte dell'atomo costituita dagli elettroni che si muovono liberamente attorno al nucleo. Parliamo ora di quello che sappiamo del nucleo, che purtroppo è ancora molto poco. Innanzitutto dobbiamo studiare la massa del nucleo e la sua carica elettrica. Per quanto riguarda la sua massa, sappiamo che è solo di pochissimo inferiore a quella dell'atomo, che è numericamente uguale al peso atomico  $A$  dell'elemento, se prendiamo come unità di massa  $1/16$  della massa dell'atomo di ossigeno. Se indichiamo la massa del nucleo con  $M$ , la massa  $A$  dell'atomo è uguale alla massa  $M$  combinata con la massa degli elettroni  $Z$ , di modo che

$$M = A - \frac{Z}{1840} \quad (11)$$

Per l'uranio  $Z = 92$ , di modo che  $M = A - 0,05$  o ( $A = 238,2$ ),  $M = A \left(1 - \frac{1}{5760}\right)$ ; per l'elio  $M = A \left(1 - \frac{1}{3686}\right)$ . Nel seguito porremo  $M = A$ ; inoltre prenderemo la massa del nucleo dell'idrogeno, cioè del protone, uguale all'unità. La carica del nucleo  $E = Ze$ . Da ciò concludiamo (vedi (16,a) e (16,b), capitolo III) che il nucleo è formato da  $A$  protoni,  $A$  essendo un numero intero, e da  $(A - Z)$  elettroni.

Il nucleo dell'atomo di elio, cioè la particella  $\alpha$ , è formata da 4 protoni e 2 elettroni, che sono uniti insieme in modo molto solido e costituiscono un insieme molto stabile, cosa che è molto difficile, se non impossibile, da scomporre. Ad oggi la struttura di questo nucleo è sconosciuta; in ogni caso è difficile immaginare come quattro protoni, che si respingono a vicenda, possano essere trattenuti da due elettroni e formare con essi un insieme straordinariamente stabile. Oggi si considera molto probabile che questi  $A$  protoni e  $(A - Z)$  elettroni che entrano nella composizione del nucleo dell'atomo siano, almeno in parte, uniti in gruppi identici ai nuclei dell'elio, cioè dire alle particelle  $\alpha$ . Possiamo quindi dire che, secondo le concezioni attuali, il nucleo dell'atomo, in generale, è costituito da singoli protoni ed elettroni e da nuclei dell'atomo di elio, ciascuno dei quali è formato da quattro protoni e due elettroni. Torneremo su tale questione per ottenere rappresentazioni più precise della struttura del nucleo.

La sorprendente stabilità del nucleo di elio non può essere spiegata con considerazioni puramente meccaniche, ma può essere chiarita e resa comprensibile se ci si basa su considerazioni termodinamiche e in particolare se si calcola il calore di formazione del nucleo di elio dall'idrogeno, cioè dal nucleo di elio per mezzo di quattro nuclei di idrogeno (da una particella  $\alpha$  per mezzo di quattro protoni). Tale calcolo può basarsi sulle seguenti considerazioni, forse un po' audaci, espresse da W. D. Harkins e E. D. Wilson (1916) e poi W. Lenz (1918). Il principio di relatività insegna che qualsiasi massa di  $m$  gr. equivale a un'energia  $J = mc^2$  erg, dove  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm è la velocità della luce. Il grammo-atomo dell'elio ha una massa di 4 grammi; si è formato dalla "combinazione" di quattro grammo-atomi di idrogeno, ciascuno dei quali ha una massa di 1,0077 g. Quindi la massa è diminuita della quantità

$$\Delta m = 4 \cdot 1,0077 - 4,00 = 0,03 g \quad (11, a)$$

Ammettiamo che questa massa si trasformi in energia

$$J = 0,03c^2 = 0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20} \text{ erg} \quad (11, b)$$

Per valutare il calore in grandi calorie, basta dividere questo numero per  $4,19 \cdot 10^{10}$ ; si ottiene

$$Q = \frac{0,03 \cdot 9 \cdot 10^{20}}{4,19 \cdot 10^{10}} = 0,63 \cdot 10^{19} \text{ grandi calorie} \quad (11, c)$$

L'enormità di questo numero appare se si considera che i calori di formazione corrispondenti alle combinazioni chimiche sono quantità dell'ordine di 100 cal. gr. Questa notevole quantità di energia, equivalente al lavoro di  $0,3 \cdot 10^{12} \text{ kgm}$ , dovrebbe essere spesa per trasformare 4 g di elio in protoni. Ciò spiega la stabilità del nucleo di elio, cioè della particella  $\alpha$ . Eddington (1923) ha mostrato che se solo pochi centesimi dei nuclei degli atomi di idrogeno del Sole si unissero in nuclei di elio, il calore rilasciato sarebbe sufficiente a mantenere la temperatura del Sole per migliaia di anni.

Esamineremo successivamente gli esperimenti di Rutherford e dei suoi studenti sul passaggio di particelle  $\alpha$  attraverso strati di varie sostanze, e vedremo che vi è allora una dispersione di queste particelle. Ciò dimostra che all'interno della materia le particelle sono sottoposte ad azioni in virtù delle quali viene cambiata la direzione del loro movimento. Questo cambiamento può superare di molto i  $90^\circ$ , raggiungendo anche i  $150^\circ$ , il che significa che molte particelle escono dallo strato dallo stesso lato da cui sono entrate. Non c'è dubbio che tale dispersione delle particelle può essere causata soltanto dalla forza di repulsione a cui sono sottoposte da parte delle cariche positive dei nuclei degli atomi che compongono lo strato. E. Rutherford ha esaminato questa questione dal punto di vista teorico, ed i suoi studenti (Geiger, Marsden, Lantsberry, Chadwick e altri) hanno confrontato i risultati della loro ricerca sperimentale con le deduzioni della teoria. Questo confronto ha portato Rutherford alla costruzione del modello dell'atomo che fu poi modificato da Bohr. Queste stesse osservazioni tra l'altro hanno fornito a Rutherford la prova che le dimensioni del nucleo devono essere molto piccole, talvolta anche rispetto a quelle dell'elettrone. Ciò riguarda, ad esempio, il nucleo dell'atomo di idrogeno, cioè il protone; ma anche le dimensioni dell'atomo d'oro devono essere inferiori a quelle dell'elettrone.

Passiamo ora al tema principale di questo paragrafo, ai classici esperimenti di E. Rutherford, nei quali, senza il minimo dubbio, avveniva il frazionamento dei nuclei degli atomi di vari elementi. Questi esperimenti, unici fino ad oggi, ci hanno fornito le prove più credibili riguardo alla questione della struttura del nucleo dell'atomo. Esamineremo le opere di E. Rutherford in ordine storico; le più importanti apparvero nel 1919, poi nel 1921 e 1922.

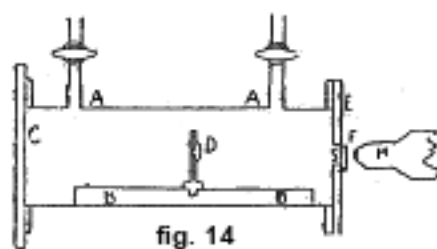
Ricordiamo che la lunghezza del percorso di una qualsiasi particella attiva, in una data sostanza, è la lunghezza del cammino che la particella può percorrere in questo mezzo dal suo punto di partenza fino al luogo in cui cessa la propria attività, cioè dove cessa di provocare, ad esempio, la ionizzazione di un gas o la scintillazione su uno schermo fluorescente, cioè la comparsa istantanea di un punto luminoso (scintilla) sulla superficie dello schermo.

La comparsa di questi punti può essere osservata al microscopio. La lunghezza della corsa dipende dalla sorgente che emette le particelle attive e dal mezzo in cui si muovono. Normalmente si determina la lunghezza del percorso in aria e la si confronta con la lunghezza in altri mezzi. Se, ad esempio, si dice che una lamina di una data sostanza e di un dato spessore è, rispetto al percorso delle particelle attive di una data specie, equivalente a  $a$  centimetri d'aria, ciò significa che la lunghezza del cammino sarà lo stesso di quello che si osserva sostituendo la lamina con uno strato d'aria di  $a$  cm. spesso. La lunghezza del percorso di una particella nell'aria dipende dalla sostanza radioattiva che emette queste particelle; oscilla tra 2,5 cm. circa e 8 cm; nell'idrogeno la lunghezza del percorso di una particella  $\alpha$  è di circa 25 cm.

I primi esperimenti che hanno portato alla grande scoperta di un caso di disintegrazione del nucleo atomico riguardano l'azione delle particelle  $\alpha$  (dal Ra C) sull'idrogeno. Fu E. Marsden a fare le prime osservazioni nel 1914. Ha scoperto che sullo schermo fluorescente si percepiscono numerose e deboli scintille quando la distanza dallo schermo alla sorgente delle particelle supera di molto la lunghezza del percorso di queste particelle in idrogeno. Sono state osservate scintille

ad una distanza di 100 *cm* dalla sorgente, una distanza che è quasi quattro volte maggiore della lunghezza possibile del percorso delle particelle  $\alpha$  in questo gas. E. Marsden ha ipotizzato quindi, e poi mostrato, che la scintillazione è prodotta da atomi di idrogeno staccatisi dalle molecole e lanciati dalla collisione delle particelle  $\alpha$ . A causa dell'elevata velocità delle particelle e in particolare della loro notevole massa, un tale urto deve essere intenso. È facile dimostrare che con un urto centrale l'atomo di idrogeno acquista lo 0,64 dell'energia della particella  $\alpha$  e una velocità 1,6 volte maggiore di quella della particella. In un secondo lavoro (1915) Marsden è giunto alla deduzione, che parte degli atomi di H provengono dalla stessa sorgente radioattiva.

Nel 1919 E. Ruthertford ha intrapreso lo studio del problema del passaggio delle particelle  $\alpha$  attraverso i vari gas. Il dispositivo molto semplice da lui utilizzato è rappresentato in figura 15. In una cassa di ottone di forma rettangolare AA (lunghezza 18 *cm*, altezza 6 *cm*, larghezza 2 *cm*), è disposta un'asta metallica BB lungo la quale può muoversi una lamina D che porta la sorgente delle particelle  $\alpha$ . La cassa è chiusa ad un'estremità da una lamina di vetro smerigliato C, e all'altra da una lamina di ottone al centro della quale si trova un'apertura ricoperta da una lamina S d'argento, alluminio o ferro. Questa lamina ferma le particelle come uno strato d'aria da 4 a 6 *cm*. All'esterno, ad una distanza di 2 *mm*. di S, è posto lo schermo fluorescente F di solfuro di zinco. Due tubi laterali servono per riempire il vaso con il gas da studiare. Le scintillazioni vengono osservate utilizzando il microscopio M.



I risultati di questo primo lavoro di E. Ruthertford possono essere così riassunti. Le particelle  $\alpha$  veloci (da Ra. C) emettono una corrente di raggi H quasi esclusivamente nella direzione in cui si muovono; più le particelle  $\alpha$  sono lente più danno un fascio H disomogeneo e disperso. Su 100000 particelle  $\alpha$ , solo una eccita una particella veloce H su una lunghezza di 1 *cm*. Ciò dimostra che su  $10^9$  collisioni di particelle  $\alpha$  con molecole di idrogeno, solo una avviene in modo sufficientemente centrale da causare l'espulsione di un atomo di H. Una piccolissima parte delle particelle H sfugge, apparentemente, dalla sorgente stessa delle particelle  $\alpha$ ; è possibile che provenga dall'idrogeno trovato nello stato di occlusione.

In un secondo lavoro E. Ruthertford ha studiato la velocità e la carica delle particelle H che si liberano sotto l'azione degli urti delle particelle  $\alpha$ , non solo delle molecole di idrogeno, ma anche di varie sostanze ricche di idrogeno, come, ad esempio, paraffina, cera, resina, che Marsden aveva già segnalato nella prima delle sue opere. Sul percorso delle particelle è stata posta una pellicola di paraffina dello spessore di circa 0,03 *mm*. Si toglie l'aria dalla cassa AA (fig. 15); si stabilisce prima un campo magnetico trasversale, poi contemporaneamente un campo magnetico e un campo elettrico. Si è trovato come risultato che la massima velocità delle particelle H è uguale a  $3,12 \cdot 10^9$  *cm/s* e la carica specifica  $\frac{e}{m} = 10000$  u. m.

Il primo numero si avvicina sorprendentemente a  $3,07 \cdot 10^9$  *cm/s* che C.-G Darwin ha trovato teoricamente nel suo lavoro sulla collisione di particelle  $\alpha$  con atomi di idrogeno. Il secondo numero è molto vicino a  $\frac{e}{m} = 9570$ , noto dai dati dell'elettrolisi. Non c'è quindi dubbio che le scintillazioni in questi esperimenti sono prodotte da atomi di idrogeno che si muovono rapidamente e portano una carica elementare di elettricità positiva, cioè da protoni.

In un terzo lavoro E. Rutherford esamina principalmente l'azione delle particelle  $\alpha$  sull'ossigeno e l'azoto. Dapprima calcola il percorso dell'atomo che subisce l'urto centrale da parte di una



particella  $\alpha$ , partendo dal presupposto che questo atomo porti l'unità di carica (rispetto allo stesso atomo nello stato neutro). Si è trovato che per gli atomi H, He, Li, Cl, B, C, N e O (più precisamente  $H^+$ ,  $He^+$ ,  $Li^+$ , ecc.) il percorso è maggiore di quello della stessa particella  $\alpha$  ( $He^{++}$ ), quindi la presenza di questi atomi dovrebbe manifestarsi. Nell'elio tali atomi non sono stati rivelati, da cui ne consegue che se nell'urto si ottengono atomi di elio con un moto rapido, questi portano una doppia carica, cioè non si distinguono dalle particelle  $\alpha$ . Anche gli esperimenti con strati sottili di  $Li^2CO^3$ ,  $B^2O^3$  e ClO non hanno dato risultati molto chiari. D'altra parte, nell'aria, nell'ossigeno, nell'azoto, nell'anidride carbonica, si sono evidenziati atomi di O e N in rapido movimento quando le molecole di queste sostanze erano sottoposte agli urti di particelle  $\alpha$ . Il loro cammino in aria arriva fino a 9 cm. (mentre quello delle particelle  $\alpha$  è uguale a 7 cm), ed inoltre è lo stesso per i "raggi" O e N, anche se secondo la teoria il percorso degli atomi  $O^+$  deve essere minore (circa 1,5 cm) rispetto a quello degli atomi  $N^+$ . Nella  $CO^2$  inoltre furono trovati solo atomi con cammino di 9 cm, da cui consegue che l'urto delle particelle  $\alpha$  non causa la comparsa di atomi di  $C^+$ , il cui cammino deve essere uguale 12 cm. Analogamente agli atomi H, anche gli atomi O e N iniziano a muoversi, principalmente nella direzione del moto delle particelle  $\alpha$  urtanti. Il loro numero è un poco inferiore a quello degli atomi di H; delle  $10^6$  particelle  $\alpha$ , solo 7 liberano atomi di N o O, cioè producono un urto centrale. Rutherford calcola che in tali urti efficaci la particella  $\alpha$  si avvicina ai nuclei degli atomi di N o di O a una distanza di  $2,4 \cdot 10^{-13}$  cm, circa uguale al diametro dell'elettrone.

Passiamo ora all'ultimo, e di gran lunga il più importante, lavoro di Rutherford, apparso nel giro di pochi mesi, nel 1919, e che fu stampato nello stesso volume della rivista "*Philosophical Magazine*". In questa memoria dal titolo "Effetto anomalo nell'azoto", ha parlato per la prima volta della frammentazione del nucleo dell'atomo di azoto. Un "effetto anomalo" si è verificato quando Rutherford ha sottoposto l'aria secca o l'azoto all'azione di particelle  $\alpha$ . Sono allora apparsi flussi di particelle il cui percorso (in aria) arrivava fino a 28 cm., cioè più di tre volte il percorso degli atomi  $N^+$  e  $O^+$  (9 cm). Nell'azoto puro questo effetto è risultato 1,25 volte maggiore che nell'aria. La lunghezza del percorso e anche le osservazioni della deviazione di questi atomi nel campo magnetico non hanno lasciato dubbi sul fatto che si trattasse di atomi di  $H^+$ . Dimostrata l'inconsistenza di alcune altre ipotesi sulle possibili origini di questi atomi, Rutherford ha dovuto accettare che essi vengono espulsi per urti dal nucleo dell'atomo d'azoto. Il loro numero è 12 volte inferiore a quello degli  $N^+$  veloci e penetranti prodotti contemporaneamente e il cui percorso è di 9 cm. Ciò si spiega facilmente se si accetta che il nucleo dell'atomo di azoto (massa 14) sia costituito da tre nuclei di elio, due protoni e un elettrone. Poiché il nucleo dell'elio è composto da 4 protoni e 2 elettroni, otteniamo un totale di 14 protoni e 7 elettroni per il nucleo dell'atomo neutro di azoto. Si può ammettere che 3 nuclei di elio costituiscano la parte centrale del nucleo dell'atomo di azoto; in questo caso si capisce che un urto efficace della particella  $\alpha$  in uno dei due singoli protoni deve avvenire molto più raramente di un urto nella massa principale del nucleo di azoto.

Andando oltre nell'ordine storico, è opportuno ricordare un articolo di Rutherford (Bakerian Lectures) del 1920. Vi si comunicano esperimenti effettuati su combinazioni solide di azoto con boro, sodio e titanio, e sul paracianogeno. In tutti questi casi si sono trovati, contemporaneamente agli atomi  $N^+$ , atomi  $H^+$  che potrebbero provenire solo dal nucleo di azoto. Inoltre Rutherford parla dettagliatamente di atomi di massa 3 ottenuti, ad esempio, da O; ma non ci soffermeremo su questa questione, perché successivamente Rutherford abbandonò l'idea dell'esistenza di tali atomi intermedi tra idrogeno ed elio (lettura fatta alla Chemical Society di Londra, 1922).

Veniamo a due lavori molto importanti eseguiti nel 1921 e nel 1922 da Rutherford con J. Chadwick. Nel primo gli autori comunicano di essere riusciti ad osservare atomi di  $H^+$  che si muovono molto velocemente, strappati dalle particelle  $\alpha$  (viaggio in aria 7 cm) dai nuclei di boro, fluoro, sodio, alluminio e fosforo, e per i quali la distanza è compresa tra 40 e 90 cm d'aria. Il dispositivo utilizzato differisce solo leggermente da quello mostrato in fig. 15. Il cammino degli

atomi  $H^+$  strappati a  $H^2$  è risultato essere uguale a  $29\text{ cm}$ , e arrivare fino a  $40\text{ cm}$  per gli atomi strappati da  $N^2$ . Si è pure studiato Li, Cl, C,  $O^2$ , Mg, Si, S e altri 10 elementi i cui numeri d'ordine sono maggiori di 15; questi ultimi non hanno dato risultati molto chiari: il fosforo ( $Z = 15$ ) è risultato essere l'ultimo elemento del sistema periodico dal cui nucleo la particella  $\alpha$  in rapido movimento può strappare un atomo di  $H^+$ . Il percorso (in cm.) delle particelle  $H^+$  nella direzione del moto delle particelle  $\alpha$  è indicato nella tabella seguente:

$$\begin{array}{cccccc} \text{B} & \text{N} & \text{F} & \text{Na} & \text{Al} & \text{P} \\ 45 & 40 & 40 & 42 & 90 & 65\text{ cm} \end{array} \quad (12)$$

Gli altri elementi non hanno dato particelle il cui percorso fosse maggiore di  $32\text{ cm}$ . Successive ricerche hanno mostrato che da Al tali particelle fuoriescono non solo seguendo la direzione dell'urto, ma anche in direzione opposta, cioè andando verso le particelle  $\alpha$ , e ciò in quantità quasi uguale. Il cammino nella direzione opposta si è trovato quasi uguale a  $67\text{ cm}$ , invece di  $90\text{ cm}$  nella direzione diretta (vedi (12)). In generale, gli atomi di  $H^+$  fuoriescono da Al in tutte le direzioni.

È notevole che i pesi atomici degli elementi B, F, Na, Al e P siano numeri della forma  $4n + 3$ , dove  $n$  è un numero intero; per N soltanto questo numero (14) è della forma  $4n + 2$ . Nessun elemento il cui peso atomico è della forma  $4n$  (O, C, S) può avere il suo nucleo spezzato dalla collisione di particelle  $\alpha$ . Ciò può essere spiegato dal fatto che tali nuclei sono formati da  $n$  nuclei di elio e non contengono protoni liberi, i quali soli potrebbero essere espulsi dal nucleo, e rappresentano in qualche modo satelliti del resto del nucleo. Per spiegare l'esistenza di questo resto costituito solo da nuclei di elio, gli autori avanzano l'idea che a queste distanze molto piccole in cui si trovano questi nuclei di elio all'interno dei nuclei di altri elementi, le particelle cariche positivamente si attraggano. La velocità delle particelle  $\alpha$  gioca un ruolo enorme nei fenomeni considerati. Quando il percorso di queste particelle è inferiore a  $5\text{ cm}$  d'aria, esse non agiscono più sull'Al.

Il fatto seguente, molto sorprendente, è di eccezionale importanza: l'energia degli atomi di  $H^+$  che fuoriescono da Al nella direzione dell'urto è 1,4 volte maggiore e quella degli atomi che seguono la direzione opposta è 1,13 volte maggiore dell'energia delle particelle  $\alpha$  incidenti. Questo ci costringe ad ammettere che almeno parte dell'energia degli atomi  $H^+$  è di origine intraatomica, e che si tratta di un'esplosione che avviene all'interno dell'atomo, cioè di un fenomeno analogo ai fenomeni radioattivi, con la differenza però che è l'atomo  $H^+$  e non l' $He^{++}$  (particella  $\alpha$ ) ad essere espulso dal nucleo dell'atomo. L'urto di una particella che arriva con grande velocità sarebbe la causa di questa esplosione.

Nel secondo dei due lavori citati di Rutherford e Chadwick (settembre 1922), gli autori hanno affermato nuovamente che gli atomi  $H^+$  possono essere espulsi solo dai nuclei dei sei elementi elencati (12). La ripetizione degli esperimenti di deflessione degli atomi in movimento da parte di un campo magnetico, effettuato nel caso di F, Al e P, ha confermato ancora una volta che si tratta di atomi  $H^+$ . Ciò che sembra più interessante è la scoperta che, per tutti e sei gli elementi B, N, F, Na., Al e P, l'espulsione degli atomi di  $H^+$  avviene in tutte le direzioni e in quantità approssimativamente uguali. Ma il percorso nel verso diretto è sempre maggiore che in quello opposto, come si può vedere nella tabella seguente:

	B	N	F	Na	Al	P
Verso diretto	58	40	65	68	90	65 cm
Verso inverso	38	18	48	58	65	49 cm
Rapporto	1,5	2,2	1,35	1,6	1,35	1,32
Numero d'ordine	5	7	9	11	18	15

(13)

Ecco i percorsi massimi; i valori differiscono leggermente da quelli trovati in precedenza; vedere (12). È curioso che i numeri d'ordine  $Z$  di questi elementi siano i numeri dispari successivi da 5 a 15. Per il litio ( $Z = 3$ ) e per il cloro ( $Z = 17$ ) non si è osservata alcuna azione. Ad eccezione del boro, per il quale esistono due isotopi, gli altri cinque sono elementi "puri".

Dopo aver esaminato con sufficiente dettaglio le ricerche di Rutherford, che sembrano essere state concluse, ci resta da parlare di un lavoro unico relativo anche al frazionamento dei nuclei degli atomi da parte di particelle  $\alpha$  veloci, e apparso in tempi recenti. Questo lavoro, che sembra non essere ancora terminato, è stato eseguito da G. Kirsch e Petterson (1923) presso l'Istituto Radiologico di Vienna. La sorgente di particelle  $\alpha$  impiegata per la prima volta era un tubo di quarzo a pareti sottili contenente una miscela di ossigeno secco ed emanazione di radio. Un tubo di vetro non può essere adatto, perché nel vetro ci sono B, Na e Al, che sono soggetti, come abbiamo visto, all'azione delle particelle  $\alpha$  (vedi (12) e (13)). Ma si è trovato che anche dal quarzo si liberano atomi di H con un percorso di 12 *cm.* d'aria. Per questo gli scienziati sopra citati hanno costruito un apparato per la frammentazione dell'atomo, in cui la miscela di aria ed emanazione agisce direttamente sulle sostanze in esame poste su una piccola lamina di rame di 0,01 *mm* di spessore, equivalente ad un percorso di 3,5 *cm* in aria. Le particelle  $H^+$  che attraversano questa lamina vengono osservate in un campo magnetico con il metodo del conteggio delle scintillazioni. Quando sulla lamina non c'è materiale si osservano ancora scintillazioni, ma in numero minore; sembra che la loro origine sia l'idrogeno occluso dal rame. Gli elementi Cl, Si e Mg sono stati studiati sotto forma di ossido di glucinio, silicio puro e ossido di magnesio. È stato evidenziato il rilascio da parte di questi materiali di atomi  $H^+$ , il cui percorso in *cm* d'aria sono riportati nella seguente tabella:

	Cl	Si	Mg	
Percorso	18	12	13	cm d'aria

(14)

Gli studenti di Rutherford, L. F. Bates e J. St. Rogers, hanno pubblicato tra la fine del 1923 e l'inizio del 1924 una serie di articoli in cui annunciavano di essere riusciti a dimostrare l'esistenza di particelle  $\alpha$  emesse da RaC ed aventi un percorso maggiore di 7 *cm* d'aria. Per  $10^7$  particelle  $\alpha$ , aventi un percorso normale (7 *cm*), ce ne sono 380 con un percorso di 9,3 *cm*, 125 con un percorso di 11,2 *cm* e 65 con un percorso di 13,3 *cm*; oltre a queste, 160 particelle  $H^+$  con un percorso superiore a 13 *cm* d'aria. Particelle anomale simili sono state trovate anche in AcC e Po (percorso normale 3,8 *cm*). Bates e Rogers esprimono l'idea che le scintillazioni osservate da Kirsch e Petterson non provenivano affatto da particelle  $H^+$  espulse dai nuclei degli atomi di Cl, Si e Mg, ma erano prodotte da particelle con percorsi anomali, emesse da un sorgente radioattiva, ad esempio dall'emanazione di radio. Ma Kirsch e Petterson ritengono assolutamente inaccettabile questa interpretazione dei fenomeni osservati. Essi mostrano che le scintillazioni prodotte dalle particelle  $\alpha$  dagli atomi  $H^+$  sono così diverse tra loro che è impossibile confonderle. Inoltre, generalmente dubitano dell'accuratezza delle osservazioni di Bates e Rogers. Gli esperimenti condotti da D. Petterson (1924) ed anche da E. Kara-Michailowa e H. Petterson (1924) confermano in larga misura questi dubbi. Ulteriori ricerche porteranno probabilmente alla soluzione di questa questione.

## 5. Struttura del nucleo atomico

Uno dei problemi più importanti della fisica contemporanea è la determinazione della struttura dell'atomo. Purtroppo bisogna ammettere che la soluzione a questo problema è ancora allo stato più rudimentale. Innanzitutto confrontiamo ancora una volta tutto ciò che sappiamo sul nucleo dell'atomo e ricordiamo quali fenomeni possono fornire informazioni utili sulla sua struttura. In primo piano ci sono i fenomeni radioattivi, che dimostrano senza dubbio che nei nuclei degli

atomi ci sono particelle  $\alpha$  ( $He^{++}$ ) ed elettroni (particelle  $\beta$ ). Gli esperimenti di Rutherford dimostrano che nei nuclei di alcuni elementi ci sono protoni ( $H^+$ ); il peso atomico di questi elementi è uguale a  $4n + 3$  con  $n$  numero intero oppure  $4n + 2$  (azoto), ma non  $4n$ . Bisogna dare un grande significato a questo fatto, che l'energia dei protoni ( $H^+$ ) emessi dal nucleo è spesso maggiore dell'energia di queste particelle  $\alpha$ , il cui urto le ha messe in movimento; l'energia in eccesso deve essere di origine intranucleare. Possiamo anche ottenere qualche indicazione dall'ordine in cui le particelle  $\alpha$  e gli elettroni  $\beta$  escono dai nuclei delle sostanze radioattive. Non c'è dubbio che i nuclei siano costituiti da particelle  $\alpha$  ( $He^{++}$ ), protoni ( $H^+$ ) ed elettroni, ciascuna particella  $\alpha$  è composta da quattro protoni e due elettroni. Il peso atomico  $A$ , che consideriamo un numero intero, è nella forma ( $n$  essendo un numero intero)

$$A = 4n + p \quad (p = 0, 1, 2, 3) \quad (15)$$

È naturale ammettere che nel nucleo dell'atomo

$$\begin{aligned} \text{Il numero di particelle } \alpha \quad (He^{++}) &= n \\ \text{Il numero di protoni} \quad (He^+) &= p \end{aligned} \quad (15,a)$$

*Il numero di tutti gli elettroni nell'atomo, così come il numero di protoni, è uguale al peso atomico  $A$ .* Il numero di tutti gli elettroni nel nucleo deve essere uguale ad  $A - Z$ , dove  $Z$  è il numero d'ordine dell'elemento dato, pari al numero di elettroni che circondano il nucleo dell'atomo se quest'ultimo è allo stato neutro. Di tutti gli  $A - Z$  elettroni,  $2n$  entrano nella costituzione delle  $n$  delle particelle  $\alpha$ , così che il numero degli elettroni rimanenti

$$x = A - Z - 2n = 2n - Z + p = \frac{A}{2} - Z + \frac{p}{2} \quad (15,b)$$

(quando  $p$  è dispari lo è anche  $A$ ). Citiamo alcuni esempi, soprattutto questi 6 elementi i cui nuclei Rutherford è riuscito a spezzare. Si noti che esistono due varietà (due isotopi) di boro con pesi atomici 10 e 11.

Elementi	$Z$	Peso atomico	Particelle $\alpha$	Protoni (p)	Elettroni
B	5	10; 11	2	2; 3	1; 2
N	7	14	3	2	1
F	9	19	4	3	2
Na	11	23	5	3	2
Al	13	27	6	3	2
P	15	31	7	3	2
Ca	20	40	10	0	0
I	53	127	31	3	12
Ra	88	226	56	2	26
Th	90	232	58	0	26
U	92	238	59	2	28

La domanda si riduce a questa: qual è la posizione reciproca delle particelle  $\alpha$ , dei protoni e degli elettroni? Più di una volta è stato espresso il pensiero che "le particelle  $\alpha$  sono raggruppate insieme, formando per così dire un nucleo centrale del nucleo, in cui le distanze delle particelle  $\alpha$  l'una dall'altra e anche dai protoni del nucleo centrale sono tali che queste particelle non si respingono ma si attraggono.

W. D. Harkins ha studiato la questione degli elementi che si incontrano più spesso nella crosta terrestre e nelle meteoriti, supponendo che questi elementi debbano avere nuclei di struttura

particolarmente stabile. Ha scoperto che il 99% di tutta la massa è composto da elementi il cui numero atomico non supera 26 (Fe); tutti gli elementi più comuni hanno peso atomico pari. Particolarmente comuni sono gli elementi per i quali  $A = 4n$ , e di conseguenza, i protoni individuali mancano totalmente ( $p = 0$ ), e il numero di elettroni  $x = \frac{1}{2}A - Z$ .

La questione della struttura del nucleo di elio, cioè della particella  $\alpha$ , sembra qui più semplice. W. Lenz (1918) ha proposto un modello di questo nucleo; che ricorda in qualche modo il modello della molecola di idrogeno costruito dalla Bohr e che dovette essere rifiutato. Lenz ritiene che due elettroni immobili si trovino a una certa distanza tra loro e 4 particelle  $\alpha$  si muovano su una circonferenza disposta nel piano perpendicolare alla retta che congiunge gli elettroni e passante per il suo punto medio. Le possibili orbite sono determinate mediante quantizzazione; le dimensioni del nucleo risultano essere 1000 volte più piccole di quelle del suddetto modello di Bohr.

Molti autori hanno proposto modelli della distribuzione delle varie parti che costituiscono il nucleo dell'atomo. Per questo possiamo citare Van den Broek, E. Kohlweiler, H. Th. Volff, W. D. Harkind e altri di cui parleremo più avanti. Van den Broek unisce a ciascun gruppo di 4 particelle  $\alpha$  2 e talvolta fino a 6 elettroni. H. Th. Wolff costruisce il nucleo solo di protoni  $H^+$  ed elettroni, ammettendo l'esistenza di particelle  $\alpha$  solo nei nuclei degli elementi radioattivi e inoltre in quelle quantità minime che sono determinate dal numero di particelle  $\alpha$  emesse.

Grande interesse riveste il lavoro di L. Meitner (1921), la quale ha espresso considerazioni su una distribuzione delle parti costituenti il nucleo dell'atomo che permetterebbe di spiegare tutta una serie di trasformazioni radioattive successive. Essa suppone che gli  $x$  elettroni liberi, che devono trovarsi all'interno del nucleo accanto ai  $2n$  che devono essere compresi nelle  $n$  particelle  $\alpha$  (vedi (15,b)), in realtà non abbiano, per così dire, libertà, ma siano in gran parte fissati (esternamente) alle particelle  $\alpha$  e ai protoni, rendendoli neutri, in modo che ci siano due elettroni per una particella  $\alpha$  e uno per un protone. Essa designa con  $\alpha$  la particella non neutralizzata ( $He^{++}$ ) e con  $\alpha'$  quella neutralizzata, cosicché (vedi (15,a)) la nostra  $n$  è uguale alla somma dei numeri delle particelle  $\alpha$  e  $\alpha'$ . Gli elettroni uniti alle particelle  $\alpha'$  sono indicati con  $\beta$ , supponendo che siano loro a dare le particelle  $\beta$  nelle trasformazioni radioattive. I protoni sono indicati con  $H$ , e gli elettroni che li neutralizzano, con  $e$ . Per l'uranio (si veda la precedente tabella), abbiamo  $n = 59$ ,  $p = 2$ ,  $x = 28$ . L. Meitner divide i 59 nuclei di elio in  $46\alpha + 13\alpha'$ , e i 28 elettroni in  $26\beta + 2e$ , di modo che per il nucleo di uranio ( $Z = 92$ ), la cui carica totale è  $59 \times 2 + 2 - 28 = 92 (= Z)$ , si ottiene

$$46\alpha + 13(\alpha' + 2\beta) + 2(H + e)$$

Per il torio, abbiamo

$$45 + 13 = 58 = n \quad 13 \times 2 = 26 = x \quad 45\alpha + 13(\alpha' + 2\beta)$$

Quando successivamente abbiamo le emissioni  $\alpha, \beta, \beta$  (ad esempio all'inizio della serie dell'uranio), allora qui  $\alpha = \alpha'$ , cioè l'intera composizione del nucleo di elio ( $\alpha' + 2\beta$ ) neutralizzato viene emessa in successione. Quando viene emessa per prima la particella  $\beta$ , sono possibili due sequenze: prima viene emessa la seconda  $\beta$ , poi  $\alpha'$ , oppure prima  $\alpha'$  poi la seconda  $\beta$ . Ciò spiega questa biforcazione che si osserva nelle serie radioattive. Quando abbiamo una serie di emissioni successive di particelle  $\alpha$ , si tratta di nuclei di elio non neutralizzati. A. V. Weinberg ha ampliato la teoria di L. Meitner; egli suppone che negli esperimenti di Rutherford si formi un isotopo di questo elemento i cui atomi hanno perso un protone per l'urto di una particella  $\alpha$ . Contro il lavoro di L. Meitner si sono espressi M. G. Neuburger e F. P. Valeras, che hanno proposto il loro schema della distribuzione delle parti costituenti del nucleo dell'atomo. Lo stesso hanno fatto C. D. Ellis, A. Smekal e W. Rosseland, che usarono il metodo della quantizzazione nelle loro considerazioni sulla struttura del nucleo dell'atomo. Notiamo solo che C. D. Ellis,

determinando i vari stati quantistici degli elettroni all'interno del nucleo, ottiene l'emissione di vari raggi monocromatici  $\gamma$  per passaggi non identici da uno stato ad un altro. In conclusione ricorderemo i modelli atomici dei nuclei di vari elementi proposti da E. Gehrcke in due memorie (1919, 1920) che devono spiegare alcune particolarità dei fenomeni spettrali e di quelli radioattivi. Innanzitutto costruisce per mezzo dei protoni  $H^+$  e degli elettroni i nuclei di He, Li, Cl, B e C, e per mezzo di questi successivamente i nuclei di tutti gli elementi del sistema periodico. Ad esempio, il nucleo dell'atomo di azoto è costituito da una parte centrale  $2H^+$  attorno alla quale ruotano tre particelle  $\alpha$  ( $He^{++}$ ); il nucleo del fluoro, contiene al centro  $3H^+$  e attorno ad essi ruotano 4 particelle  $\alpha$ , ecc. I nuclei di certi elementi entrano nella costituzione di altri. Gehrcke spiega tra l'altro l'inesistenza degli elementi  $N^{08}$  61, 75 e 93<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Gli elementi  $N^{08}$  61 e 75 sono stati scoperti di recente

# 5 Studio degli spettri di righe

## 1. Formule seriali

Nel Vol. II (capitolo della dispersione) si è dedicato un paragrafo speciale alla questione delle regolarità negli spettri; inoltre abbiamo in questo libro, capitolo III, § 2, II, brevemente richiamata la formula di Balmer e dati sugli spettri di idrogeno ed elio alcuni dettagli necessari per la spiegazione della teoria di Bohr. Ora è necessario avere una conoscenza più completa delle formule seriali, dei nomi e dei modi di rappresentazione oggi usati, e di tutta una serie di proprietà delle serie spettrali.

Una formula seriale fornisce la frequenza delle vibrazioni o il numero di onde (numero di onde su una lunghezza di un cm.) per tutte le righe della serie spettrale a cui si riferisce. Finora abbiamo indicato la frequenza delle vibrazioni con  $\nu$  e il numero delle onde con  $n = \nu/c$ , dove  $c$  è la velocità della luce. Abbiamo bisogno di queste due grandezze, perché  $\nu$  entra nell'espressione del quanto  $h\nu$ .

In questo capitolo non dovremo parlare di quanti e non possiamo introdurre la frequenza delle vibrazioni nelle nostre formule. In questo capitolo cambieremo le nostre designazioni, perché la lettera  $n$ , come nei capitoli precedenti, rappresenterà il numero quantico principale. Sommerfeld non distingue tra la frequenza delle vibrazioni e il numero delle onde, designando entrambe con la lettera  $\nu$ ; Paschen (1922) introduce soltanto il numero d'onde, che designa con la lettera  $\nu$ . Seguiremo il suo esempio, cioè che

$$\text{indicheremo il numero d'onde con } \nu \quad (1)$$

Abbiamo visto che nella formula seriale il numero d'onde  $\nu$  è dato sotto forma di differenza di due termini

$$\nu = R[F_1(n) - F_2(n)] \quad (2)$$

dove  $R$ , la costante di Rydberg, è uguale a

$$R = R_\infty = 109737,11 \quad (2, a)$$

Le funzioni  $F_1$  e  $F_2$  sono quasi sempre le stesse. Per H e He i valori numerici sono leggermente diversi (vedi nel capitolo III le formule, (5,a) e (8,a)); vedremo che ci sono casi in cui al posto di  $R$  è opportuno scrivere  $4R$  o  $9R$ . Le quantità  $m$  e  $n$  nella (2) sono numeri interi; generalmente

$$m = n + 1 \quad n + 2 \quad n + 3 \quad \text{ecc.} \quad (2, b)$$

Tuttavia vedremo che vi sono casi dove

$$m = n \quad (2, c)$$

allora  $F_1$  e  $F_2$  non sono più le stesse funzioni. Nel capitolo III, formula, (11), abbiamo introdotto la forma generale del termine proposta da Ritz. Utilizzando altre designazioni, scriveremo ora il termine nella forma

$$(m, a) = \frac{R}{[m + a + \alpha(m, a)]^2} \quad (3)$$

Questa forma è generalmente utilizzata per la serie spettrale di elementi nei cui atomi più di un elettrone ruota attorno al nucleo. L'intero termine  $(m, a)$  entra nel denominatore della

frazione (3). Le quantità  $a$  e  $\alpha$  sono costanti, cioè sono le stesse per tutte le righe di una data serie; in generale sono diverse per i due termini di cui è composta la formula seriale (2), ma possono essere uguali. Se si ha l'uguaglianza  $m = n$ ,  $a$  e  $\alpha$  non devono essere uguali nei due termini, e allora è in questa diversità di valori che risiede la differenza tra le funzioni  $F_1$  e  $F_2$  dell'equazione (2). Se  $a$  e  $\alpha$  sono uguali in entrambi i termini, si comprende che  $m$  e  $n$  devono essere diversi. Simbolicamente sarebbe opportuno scrivere il termine nella forma

$$(m, a, \alpha)$$

ma si è adottato di scrivere  $(m, a)$ , considerando qui  $a$  come rappresentante delle due quantità  $a$  e  $\alpha$ . Non è sempre possibile esprimere con una formula del tipo (3) i termini di tutte le righe di una serie spettrale. Nel capitolo III abbiamo fornito la formula generalizzata (II,a) di Sommerfeld. E. Fues (1920) la usata particolarmente per il calcolo dei termini, ma senza grande vantaggio, come afferma Paschen.

Dei due termini che entrano nell'espressione della formula seriale, il primo rimane invariato per tutte le righe di una data serie, vale a dire che il numero  $n$  rimane lo stesso per tutte. Questo termine è detto *costante* o *limite*, perché con esso si determina il numero di onde del limite della serie, cioè del limite della coda, per cui  $m = \infty$  e il secondo termine diventa uguale a zero. Questo secondo termine è detto *variabile* o *corrente*;  $m$  vi assume i valori di interi successivi determinando i numeri d'onda dell'intera sequenza di righe della serie data; il numero  $m$  può anche essere chiamato variabile. Quanto segue deve riguardare innanzitutto le serie di righe individuali; quanto ai doppietti e i triplette, ne parleremo più avanti.

Non sono tutti gli elementi che danno spettri in cui è possibile scoprire le serie. Gli spettri che si è riusciti a decifrare, cioè a trovare in essi serie di righe spettrali, contengono diverse serie, l'insieme delle quali è chiamato *sistema di serie*. Tale sistema può consistere di tre, quattro e anche un numero maggiore di serie, tra le quali le prime cinque hanno ricevuto le seguenti denominazioni generalmente adottate:

- I. Seconda serie (2° S.S.) anche detta serie stretta.
- II. Serie principale (S.P.).
- III. Prima serie secondaria (1° S.S.), anche detta serie diffusa. (4)
- IV. Serie di Bergmann (S.B.).
- V. Terza serie secondaria (3° S.S.), o serie ultra bergmaniana.

A volte le sistemeremo in un altro ordine. In ciascuna delle formule seriali corrispondenti abbiamo a che fare con quattro valori numerici:

- 1° Numero costante  $n$  nel primo termine (costante);
- 2° Numero costante  $a$  (e  $\alpha$ ) del primo termine;
- 3° Valore minimo del numero variabile  $m$  nel secondo (variabile) termine;
- 4° Numero costante  $a$  (e  $\alpha$ ) del secondo termine.

Le serie V e VI (vedi sotto) si osservano solo raramente e solo in parte; ma se ne deve tener conto per la spiegazione di alcune righe di combinazione. Poiché il numero  $a$  (e  $\alpha$ ) ha un valore numerico determinato nel primo come nel secondo termine di ciascuna formula seriale, si può mostrare che nelle formule delle cinque serie (4) devono corrispondersi dieci valori diversi del numero  $\alpha$ . In realtà, però, sono solo cinque, e sembrano caratteristici dei secondi termini delle formule seriali. Nelle cinque serie (4) le costanti  $a$  e  $\alpha$  hanno cinque valori diversi, tanto che talvolta, per brevità, l'intera formula seriale è denotata dal simbolo del secondo termine (variabile)  $(m, a)$ , dove  $a$  è sostituito dalla lettera corrispondente. Purtroppo le designazioni delle lettere vengono generalmente adottate solo per le prime tre serie; per le altre la modalità di rappresentazione varia con i vari autori (aggiungeremo una sesta serie):



	2 <sup>a</sup> S.S.	S.P.	1 <sup>a</sup> S.S.	S.B.	3 <sup>a</sup> S.S.	4 <sup>a</sup> S.S.
D. S. Rojdestvensky	s	p	d	$\Delta$	$\Delta'$	$\Delta''$
Paschen	s	p	d	f	f'	–
Sommerfeld	s	p	d	f	g	h
Fowler	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\varphi$	–	–

(5)

La lettera f (serie fondamentale) è ampiamente utilizzata nei lavori inglesi e americani. È raro utilizzare la costante  $a$ , tranne ovviamente, il calcolo dei termini sulla base di dati empirici sui numeri d'onda della presunta serie di righe spettrali. Paschen utilizza i seguenti nomi (ripetiamo le lettere che sostituiscono la  $a$ ):

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccc}
 2^a \text{ S.S.} & \text{S.P.} & 1^a \text{ S.S.} & \text{S.B.} & 3^a \text{ S.S.} & \\
 \hline
 a \text{ e } \alpha & s, \sigma & p, \pi & d, \delta & f, \varphi & f, \varphi'
 \end{array}
 \end{array}
 \quad (5,a)$$

Utilizzeremo le denominazioni di Sommerfeld; qui i secondi termini delle prime quattro formule seriali ricevono le seguenti designazioni simboliche:

$$\begin{array}{cccc}
 2^a \text{ S.S.} & \text{S.P.} & 1^a \text{ S.S.} & \text{S.B.} \\
 \hline
 (m,s) & (m,p) & (m,d) & (m,f)
 \end{array}
 \quad (5,b)$$

Nel primo termine, che è costante, abbiamo il numero *costante*  $n$  al posto del numero variabile  $m$ . Per quanto riguarda la quantità  $a$  della formula generale (3), risulta che nei primi termini delle nostre formule seriali essa assume gli stessi valori di quelli che ricorrono nei secondi termini, cioè i valori  $s, p, d, f, g, h$ . Infine le formule seriali hanno la seguente forma:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Serie principale} & (1,s) - (m,p) & m = 2,3,4. \\
 \text{Prima serie secondaria} & (2,p) - (m,d) & m = 3,4,5 \\
 \text{Seconda serie secondaria} & (2,p) - (m,s) & m = 2,3,4 \\
 \text{Serie di Bergmann} & (3,d) - (m,f) & m = 4,5,6 \\
 \text{Terza serie secondaria} & (4,f) - (m,g) & m = 5,6,7 \\
 \text{Quarta serie secondaria} & (5,g) - (m,h) & m = 6,7,8
 \end{array}
 \quad (6)$$

Nei lavori inglesi e americani la serie di Bergmann è detta fondamentale. Prima della terza edizione di A. e S. Sommerfeld usava al posto di  $f, g, h$  le denominazioni  $b, x, y$ ; la serie che segue quella di Bergmann la chiama ultra bergmanniana.

Prima di parlare delle regolarità che sono espresse da queste formule, diciamo qualche parola sui valori numerici delle quantità  $s, p, d, e, f$ , che sono costanti per un elemento dato, ma sono diversi per i vari elementi. Risulta che per tutti negli elementi queste quantità decrescono rapidamente nell'ordine in cui sono scritte, per cui  $s$  ha il valore numerico più grande e  $f$  il più piccolo. Diamo, come esempio, i numeri per lo spettro di scintilla (vedi più avanti) del magnesio (Sommerfeld, A.u.S., 3a ed., p. 462):  $s = 0,93; 0,31$ ;  $d = -0,045$ ;  $f = 0,0006$ .

Quanto più piccola è la grandezza  $a$  nelle espressioni (3) del termine, tanto meno questo termine differisce dal termine dell'idrogeno  $R/m^2$ . Da ciò segue che delle prime quattro serie, è quella di Bergmann che più si avvicina alla serie dell'idrogeno. Ancora più vicine all'idrogeno sono le serie V e VI della (6). A ciò si collega l'importante questione della scelta dei numeri  $n$  e  $m$  nei termini delle formule seriali contenenti la quantità  $s$  (serie principale e seconda serie secondaria). Scriveremo nella serie principale il termine  $(1, s)$ , nella seconda serie secondaria, il

termine  $(m, s)$ , dove  $m$  è un intero. Ma non è raro che  $s$  superi 0,5; ad esempio, per Li — 0,59; per Na — 0,65; per K — 0,83; per Rb — 0,91; per Cs — 0,95. Ciò ha costretto molti scienziati ad aggiungere 0,5 ai numeri  $m$  e  $n$  nei termini  $(m, s)$  e  $(n, s)$ , cioè a scrivere le formule seriali della serie principale e della seconda serie secondaria nella forma

$$\begin{array}{lll} \text{Serie principale} & (1,5s) - (m,p) & m = 2,3,4,\dots \\ \text{Seconda serie secondaria} & (2,p) - (m + \frac{1}{2}, s) & m + \frac{1}{2} = 2,5 - 3,5 - 4,5,\dots \end{array} \quad (6,a)$$

Seguendo l'esempio di Sommerfeld, manteniamo le designazioni (6); usiamo le lettere  $s, p, d, f$ ; più avanti vedremo casi in cui sarà opportuno introdurre nuove e diverse designazioni utilizzando gli indici digitali  $p_1, p_2, p_3, d_1$ , ecc. e anche sostituire le lettere minuscole con le maiuscole  $S, P, D$ , ecc.

Passiamo ora alle regolarità espresse dalle formule (6). Sono stati scoperti empiricamente e sono servite da guida per la creazione delle formule seriali.

Alcune di esse sono già state riportate nel Vol. II. Innanzitutto la (6) mostra quali termini esistono in generale nel sistema di serie spettrali di un dato elemento. È evidente che tutti questi termini esauriscono la seguente tabella (scriviamo in modo semplificato):

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} 1s & 2s & 3s & 4s & 5s & 6s & \dots \\ & 2p & 3p & 4p & 5p & 6p & \dots \\ & & 3d & 4d & 5d & 6d & \dots \\ & & & 4f & 5f & 6f & \dots \\ & & & & 5g & 6g & \dots \\ & & & & & 6h & \dots \end{array} \right. \quad (7)$$

Vedremo più avanti la vera causa di tale combinazione di numeri e lettere, in cui il primo numero per i termini  $s$  è 1, per i termini  $p$  — 2; per i termini  $d$  — 3, ecc. Le formule (6) esprimono le seguenti regolarità:

I. *Due serie secondarie hanno un solo e stesso limite ( $2p$ ), perché in esse il termine costante è lo stesso.*

II. *Questo termine limite ( $2p$ ) di due serie secondarie è uguale al secondo termine della riga di testa (prima) della serie principale. Oppure altrimenti: il numero d'onda ( $1s$ ) — ( $2p$ ) della prima riga della serie principale è uguale alla differenza tra il termine limite ( $1s$ ) della serie principale e il termine limite di due serie secondarie (legge di Schuster e Rydberg).*

III. Leggi analoghe collegano la prima serie secondaria (riga di testa  $2p$  —  $3d$ ) con la serie Bergmann (termine limite  $3d$ ) e, più o meno ipoteticamente, la serie Bergmann con la terza secondaria, la terza secondaria con la quarta, ecc.

Finora abbiamo considerato l'esistenza di serie di righe spettrali, la forma esterna delle formule seriali, ciascuna delle quali dà i numeri d'onda di tutte le righe di una serie, e anche le regolarità che collegano tra loro queste formule, tutto questo come fatti stabiliti empiricamente e indipendentemente da ogni teoria. Passiamo ora all'importante questione della connessione tra questi fatti e le rappresentazioni delle orbite elettroniche a cui ci ha portato la teoria della struttura dell'atomo di Bohr.

Nel § 1 del capitolo IV abbiamo visto che le orbite elettroniche possono essere distribuite in una serie di strati successivi K, L, M, N, O, P, Q, corrispondenti ai periodi del sistema degli elementi di Mendeleieff. Il numero di orbite in ogni strato, una volta completato, è uguale al numero di orbite nel periodo corrispondente. Il numero quantico principale  $n$  è lo stesso per tutte le orbite di un dato strato: è uguale al numero dello strato o del periodo (vedi (3, a), capitolo IV). Le orbite di ogni strato sono divise in sottogruppi il cui numero è ancora uguale al numero  $n$  di questo strato. Tutte le orbite di un dato sottogruppo hanno lo stesso numero quantico azimutale  $k$ ; di conseguenza hanno lo stesso simbolo  $n_k$  (vedi (3,a), capitolo IV). Il

numero di orbite di un sottogruppo può arrivare fino a otto. Una visione di tutte le orbite dei vari elementi, cioè la loro distribuzione in strati e sottogruppi, è data, in parte ipoteticamente, nella tavola data in precedenza. Quindi *un'orbita è definita dai numeri quantici  $n$  e  $k$ , cioè dal simbolo  $n_k$* . Questo da un lato; ma d'altra parte, partendo dalla teoria di Bohr, dobbiamo ammettere che ogni termine corrisponde ad una o ad alcune orbite e appare in qualche modo il loro simbolo; la panoramica di tutti i termini possibili è fornita nella (7). Abbiamo rappresentato l'aspetto generale di un termine (vedi (3)) con il simbolo  $(m, a)$ ; chiameremo  $m$  il “numero” e  $a$  la “lettera”; il numero può essere  $m = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ; la lettera può essere  $s, p, d, f, g, h$  (vedi (7)). Ora possiamo chiederci: che rapporto esiste tra i due simboli?

$$n_k \text{ e } (m, a) \text{ se}$$

si riferiscono a una e una sola orbita? La risposta è semplice:

- I. Il numero  $m$  in un termine è uguale al numero quantico principale  $n$ ; è lo stesso per tutte le orbite di uno stesso strato
- II. la lettera nel termine, nell'orbita  $s, p, d, f, g, h$  corrisponde ai numeri azimutali  $k$ , nell'ordine  $k = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

(8)

Esprimiamo queste due proposizioni con maggiore precisione:

Strati	K	L	M	N	O	P	Q
Numero $m$ nel termine	1	2	3	4	5	6	7
N. quantico principale $n$	1	2	3	4	5	6	7

(8,a)

Strati	K	L	M	N	O	P
Lettera nel termine	s	p	d	f	g	h
N. quantico azimutale $k$	1	2	3	4	5	6

(8,b)

Ora è facile farsi una visione dei simboli  $(m, a)$  e  $n_k$  che si corrispondono tra loro

$$\left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{cccccc} \text{Strati} & K & L & M & N & \\ k=1 & 1s\ 1_1 & 2s\ 2_1 & 3d\ 3_1 & 4s\ 4_1 & 5s\ 5_1 & a=s \\ k=2 & & 2p\ 2_2 & 3p\ 3_2 & 4p\ 4_2 & 5p\ 5_2 & a=p \\ k=3 & & & 3d\ 3_3 & 4d\ 4_3 & 5d\ 5_3 & a=d \\ k=4 & & & & 4f\ 4_4 & 5f\ 5_4 & a=f \\ & & & & & 5g\ 5_5 & a=g \\ & n=1 & n=2 & n=3 & n=4 & n=5 & \\ & m=1 & m=2 & m=3 & m=4 & m=5 & \end{array} \end{array} \right. \quad (9)$$

Le colonne verticali corrispondono agli strati. Dalle formule (7) abbiamo promesso di spiegare perché i termini  $s$  iniziano con il numero 1, i termini  $p$  con il numero 2, i termini  $d$  con il numero 3, ecc. Ora questo è si comprende: il numero quantico principale  $n$  non può essere inferiore al numero azimutale  $k$  ( $n = k + i_2$ ), e di conseguenza

per	s	p	d	f	g
N. azimutale	k=1	k=2	k=3	k=4	k=5
Minimo di $n$	1	2	3	4	5
N. minimo $m$ nel termine	1	2	3	4	5
Primo termine	1s	2p	3d	4f	5g

(9,a)

Per un dato valore di  $k$  i numeri  $n$  e  $m$  possono avere solo i valori  $k, k+1, k+2, k+3$ , ecc. Notiamo un'altra particolarità delle formule seriali (6), il cui significato è ora facile spiegare. Consiste nel fatto che delle lettere della serie  $s, p, d, f, g, h$ , nei due termini di ciascuna delle formule seriali, vediamo sempre due lettere vicine:  $s$  e  $p$ ,  $p$  e  $d$ ,  $p$  e  $s$ ,  $d$  e  $f$ , ecc. In questo è chiaramente espresso il principio di selezione secondo il quale durante la caduta di un elettrone (radiazione) il numero quantico azimutale può variare solo di  $+1$  oppure di  $-1$ ; il resto risulta chiaro dalla (9,a). In presenza di un campo esterno o interno è possibile che il valore numerico di  $k$  non cambi. In questo caso i due termini che stabiliscono il numero d'onda della riga spettrale che si forma conterranno una e una sola lettera.

## 2. Doppietti e triplette - Righe e serie combinate

Nel paragrafo precedente abbiamo assunto che le serie siano composte da righe semplici i cui numeri d'onda si ottengono portando nel secondo termine della corrispondente formula seriale, al posto di  $m$ , i successivi interi indicati nella (6). Ma si è scoperto da tempo che le serie possono essere composte anche da doppietti e triplette, vale a dire che ogni riga può essere sostituita da un insieme di due o tre righe. Un tipico esempio di tale doppietto ci viene presentato dalla famosa linea gialla D, composta da due linee  $D_1$  e  $D_2$ , la cui differenza di lunghezze d'onda è approssimativamente uguale a  $6 \text{ \AA}$ . Riguardo a tali serie di doppietti e triplette, si è empiricamente scoperto un insieme di regolarità o leggi, alcune delle quali sono già state date nel Vol. II. Innanzitutto notiamo che entrambe sono di due tipi e cioè:

*Serie di prima specie.* La differenza  $\Delta\nu$  dei due numeri d'onda delle righe di un doppietto è la stessa per tutti i doppietti di una data serie. Due differenze  $\Delta_1\nu$  e  $\Delta_2\nu$  di tre numeri d'onda delle righe di un triplette sono le stesse per tutte i triplette di una serie data. Nel senso figurato del termine si può dire che in tutti i doppietti la "distanza" tra due righe è la stessa; che nei triplette le due "distanze", ad esempio dalla prima riga alla seconda e dalla seconda alla terza (generalmente disuguali tra loro), sono le stesse in tutti i triplette. Si tratta qui in un certo senso di due o tre serie simili, un po' spostate, l'una rispetto all'altra. Se rappresentiamo lo spettro sulla scala dei numeri d'onda, quello che abbiamo appena detto è letteralmente vero: *in questo caso le serie hanno due o tre limiti, con le stesse differenze di numeri d'onda.*

*Serie di seconda specie.* Le differenze dei numeri d'onda, sia nei doppietti ( $\Delta\nu$ ) che nei triplette ( $\Delta_1\nu$  e  $\Delta_2\nu$ ) diminuiscono gradualmente nella direzione dei numeri d'onda crescenti. Tutta la serie ha un limite. Abbiamo allora le seguenti regole:

I. Quando la serie principale è formata da doppietti o triplette, è sempre della seconda specie (un unico limite).

II. Le due serie secondarie sono sempre della prima specie e della stessa molteplicità (doppietto o triplette).

III. Le differenze di numero d'onda ( $\Delta\nu$  o  $\Delta_1\nu$  e  $\Delta_2\nu$ ) nelle due serie secondarie sono le stesse; i due o tre limiti dell'una coincidono con i limiti dell'altra.

IV. La distribuzione delle intensità relative delle righe spettrali in tutti i doppietti o triplette di una data serie è la stessa.

Una serie di doppietti è composta da due serie, una serie di triplette da tre serie, che possono essere chiamate sottoserie; ognuna di esse deve avere la sua formula seriale. Si distinguono per l'aggiunta di cifre alle lettere che le designano, ad esempio  $p_1$  e  $p_2$  per i doppietti;  $p_1, p_2, p_3$  per i

tripletti; come indice generale prenderemo per questa lettera  $p_i$ ; per i doppietti  $i = 1, 2$ ; per i tripletti,  $i = 1, 2, 3$ . Lo stesso vale per le lettere  $d$  e  $f$ .

V. *Un termine contenente la lettera  $s$  è sempre unico* ( $s_i$  non esiste).

Quando, in una formula seriale, si incontrano due lettere doppie o triple, utilizzeremo per la designazione generale gli indici  $i$  e  $j$ , ad esempio  $p_i$  e  $d_j$ . Le formule generali per le serie di doppietti e tripletti assumono quindi la forma

$$\begin{array}{llll}
 \text{Serie principale} & (1s) - (mp_i) & i = 1, 2 \text{ (doppietto)} & \\
 \text{Prima serie secondaria} & (2p_i) - (md_j) & j = 1, 2, 3 \text{ (tripletto)} & \\
 \text{Seconda serie secondaria} & (2p_i) - (ms) & & \\
 \text{Serie di Bergamnn} & (3d_i) - (mf_j) & & 
 \end{array} \quad (10)$$

Le serie sono ovviamente di prima specie quando il primo termine è doppio o triplo; le serie di seconda specie hanno il secondo termine doppio o triplo. Una complicazione si verifica quando i due termini sono doppi o tripli, come è possibile, ad esempio, nella prima serie secondaria. Nelle formule (10) sono chiaramente espresse le prime tre regole sopra indicate. Le singole righe di doppietti e triplette possono essere rappresentate in modo abbreviato con simboli comprensibili della forma  $sp_1$ ,  $sp_2$ , ecc.

I numeri d'onda di un doppietto della serie principale sono definiti dalle formule della forma

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nu_1 = (1, s) - (m, p_1) & sp_1 \\ \nu_2 = (1, s) - (m, p_2) & sp_2 \\ (m, p_1) < (m, p_2) & \nu_2 < \nu_1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{nelle quali} \\ | \\ sp_2 < sp_1 \end{array} \quad (10, a)$$

La differenza  $\nu_2 - \nu_1 = (mp_2) - (mp_1)$  è costante in tutti i doppietti. I tratti verticali, qui e più avanti, indicano l'intensità relativa delle righe.

VI. *Nei doppietti della serie principale, la riga con il numero d'onda maggiore è la più intensa* (la cui lunghezza d'onda è minore). Esempio: le righe  $D_1$  e  $D_2$  del sodio;  $D_2$  è due volte più intenso di  $D_1$ .

I numeri d'onda del doppietto della seconda serie secondaria sono rappresentati da formule del tipo

$$\left\{ \begin{array}{ll} \nu_1 = (2, p_1) - (m, a) & p_1 s \\ \nu_2 = (2, p_2) - (m, s) & p_2 s \\ (2, p_1) < (2, p_2) & \nu_2 > \nu_1 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{nelle quali} \\ | \\ p_1 s < p_2 s \end{array} \quad (10, b)$$

La differenza  $\nu_2 - \nu_1 = (2p_2) - (2p_1)$  è costante in tutti i doppietti.

VII. *Nei doppietti della seconda serie secondaria la riga più intensa è quella il cui numero d'onda è minore.*

VIII. *Nei triplette della serie principale  $\nu_i = (1, s) - (m, p_i)$   $i = 1, 2, 3$ , la riga più intensa  $i = 1$  si trova dal lato delle piccole lunghezze d'onda.*

$$\begin{array}{ccc}
 & & | \\
 & & | \\
 & & | \\
 | & | & | \\
 p_3 & p_2 & p_1
 \end{array} \quad (10, c)$$

IX. Nei tripletti della seconda serie principale  $\nu_i = (2p_i) - (ms)$   $i = 1, 2, 3$ , la riga più intensa  $i = 1$  si trova dal lato delle grandi lunghezze d'onda.

$$\begin{array}{ccc}
 & & | \\
 & & | \\
 & & | \\
 | & | & | \\
 p_1 & p_2 & p_3
 \end{array} \quad (10, d)$$

Riunendo le ultime quattro regole, possiamo dire che la distribuzione delle intensità nei doppietti e tripletti della serie principale è l'inverso della distribuzione nei doppietti e tripletti della seconda serie secondaria.

X. Le differenze costanti dei numeri d'onda nei doppietti  $(2p_2 - 2p_1)$  e tripletti  $(2p_2 - 2p_1$  e  $2p_3 - 2p_2)$  della seconda serie secondaria sono uguali alle differenze dei numeri d'onda delle righe di testa ( $m = 2$ ) (vedi (10, a) e VIII) della serie principale.

XI. Il doppietto della prima serie secondaria è formato da tre righe (doppietto complesso). L'espressione generale del numero d'onda può essere scritta nella forma (vedi (10))

$$\nu_{i,j} = (2p_i) - (md_j) \quad i = 1, 2 \quad j = 1, 2$$

Le tre righe hanno i numeri d'onda

$$\begin{cases} \nu_{1,1} = (2p_1) - (md_1) \\ \nu_{1,2} = (2p_1) - (md_2) \end{cases} \quad \nu_{2,2} = (2p_2) - (md_2) \quad (11)$$

La più intensa delle tre,  $\nu_{1,1}$  è posta tra le altre due.

VII. Il tripletto della prima serie secondaria è formato da sei righe (tripletto complesso), i cui numeri d'onda sono

$$\begin{cases} \nu_{1,1} = (2p_1) - (md_1) \\ \nu_{1,2} = (2p_1) - (md_2) \\ \nu_{1,3} = (2p_1) - (md_3) \end{cases} \quad \begin{cases} \nu_{2,2} = (2p_2) - (md_2) \\ \nu_{2,3} = (2p_2) - (md_3) \end{cases} \quad \nu_{3,3} = (2p_3) - (md_3) \quad (11, a)$$

Nella (11) e (11,a) abbiamo diversi  $p_i$  nella stessa linea orizzontale e diversi  $d_j$  nella stessa linea verticale. Non toccheremo la questione della disposizione relativa e dell'intensità relativa di queste righe. Nel § 4 ritorneremo sulla questione dei doppietti e dei tripletti complessi.

Abbiamo esaminato un sistema di serie le cui formule sono riportate nella (6); possiamo definirlo *fondamentale*.

Oltre a questo sistema di serie, esistono negli spettri di molti elementi ancora altri sistemi di serie, e in ciascuno di questi sistemi si notano anche la serie principale, la prima secondaria, la seconda secondaria, ecc. Ritz ha considerato le righe di queste serie come combinate, vedere oltre.

Diamo le formule seriali dei vari sistemi possibili di serie; in questo dovremo modificare alquanto le designazioni che abbiamo incontrato nelle formule (6) del sistema fondamentale delle serie.

1. *Serie principale*. - Formula seriale generale

$$\begin{array}{llll}
& \nu = (m, s) - (n, p) & m = 1, 2, 3 \\
& & n = 2, 3, 4 \\
\text{Sistema fondamentale} & \nu = (1, s) - (n, p) & n = 2, 3, 4 & (12) \\
\text{Altri sistemi} & \nu = (2, s) - (n, p) & n = 3, 4, 5 \\
\text{Serie di Bergamnn} & \nu = (3, s) - (n, p) & n = 4, 5, 6, \text{ecc}
\end{array}$$

2. *Seconde serie secondarie.* - Formula seriale generale

$$\begin{array}{llll}
& \nu = (n, p) - (m, s) & n = 2, 3, 4 \\
& & m = 2, 3, 4 \\
\text{Sistema fondamentale} & \nu = (2, p) - (m, s) & m = 2, 3, 4 & (12,a) \\
\text{Altri sistemi} & \nu = (3, p) - (m, s) & m = 3, 4, 5 \\
& \nu = (4, p) - (m, s) & m = 4, 5, 6
\end{array}$$

ecc.

È notevole che tutte le serie principali e tutte le serie secondarie possano essere rappresentate con una formula seriale unica

$$\nu = \pm \{(n, p) - (m, s)\} \quad \begin{array}{l} n = 2, 3, 4 \\ m = 1, 2, 3 \end{array} \quad (12, b)$$

Riga di una delle serie principali  $m < n$ .

Riga di una delle seconde serie secondarie  $m \geq n$ .

3. *Prime serie secondarie.* - Formula seriale generale

$$\begin{array}{llll}
& \nu = (n, p) - (m, d) & n = 2, 3, 4 \\
& & m = 2, 3, 4 \\
\text{Sistema fondamentale} & \nu = (2, p) - (m, d) & m = 3, 4, 5 & (12,c) \\
\text{Altri sistemi} & \nu = (3, p) - (m, d) & m = 5, 6, 7 \\
& \nu = (4, p) - (m, d) & m = 5, 6, 7
\end{array}$$

4. *Serie di Bergmann.* - Formula seriale generale

$$\begin{array}{llll}
& \nu = (n, d) - (m, f) & n = 3, 4, 5 \\
& & m = 4, 5, 6 \\
\text{Sistema fondamentale} & \nu = (3, d) - (m, f) & m = 3, 4, 5 & (12,d) \\
\text{Altri sistemi} & \nu = (4, d) - (m, f) & m = 5, 6, 7 \\
& \nu = (5, d) - (m, f) & m = 6, 7, 8
\end{array}$$

In tutti i casi rappresentati dalle formule (12), (12,a), (12,c) e (12,d), le righe più intense corrispondono al sistema fondamentale delle serie; negli altri sistemi le righe diventano successivamente più deboli nell'ordine indicato.

Nel capitolo m, §2 II, abbiamo accennato al principio di combinazione scoperto dal Ritz. Nella sua forma generale questo principio esprime che *ogni combinazione di due termini che ricorre nelle formule seriali di un dato elemento dà il numero d'onda di una possibile linea dello spettro di questo elemento*. I simboli per tutti i termini che ricorrono sono riportati nella (7); la forma generale di tale simbolo è  $(m, a)$ .

Se due termini arbitrari delle liste (7) sono rappresentati dai simboli  $(m, a)$  e  $(m', a')$ , dove  $m$  e  $m'$  sono numeri interi e  $a, a'$  due lettere della serie  $s, p, d, g, f, h$ , allora, dal principio di Ritz, l'espressione

$$\pm \nu = (m, a) - (m', a') \quad (13)$$

deve dare il numero d'onda di una riga spettrale possibile.

Ma il quadro per l'applicazione di questo principio deve essere notevolmente rafforzato. Tale restringimento è imposto soprattutto dal principio di selezione, secondo il quale in condizioni normali, cioè in assenza, ad esempio, di campo elettrico, il numero quantico azimutale ( $k$  nel simbolo  $n_k$ ) può cambiare solo di  $+1$  o  $-1$  in un tale passaggio dell'atomo da uno stato possibile ad un altro ugualmente possibile, passaggio accompagnato da radiazione. Abbiamo visto che ciò dipende dal fatto che le lettere  $a$  e  $a'$  devono essere vicine nella serie delle lettere  $s, p, d, f, g, h$ . In un campo elettrico intenso possono apparire righe i cui numeri d'onda sono espressi da due termini contenenti lettere simili o non vicine.

Se si tiene conto che i termini (7) si basano sul sistema fondamentale delle serie (6), è chiaro che tutti gli altri sistemi delle serie (12), (12,a), (12,c) e (12,d) possono essere viste come serie di "combinazione" formate da righe di combinazione. Ma, oltre a queste righe introdotte nelle formule che abbiamo appena indicato e che seguono rigorosamente il principio di selezione, vi sono ancora altre righe che non obbediscono a questo principio; il loro aspetto è causato da qualche azione sull'atomo, ad esempio da un campo elettrico.

Passiamo ora ad esaminare le righe di combinazione nel caso in cui siano presenti serie di doppietti e triplette. Qui abbiamo le seguenti regole fondamentali:

*XIII. Non esiste alcuna combinazione tra termini di doppietti e termini di righe individuali o di triplette.*

*XIV. Esistono combinazioni tra i termini di righe individuali e i termini dei triplette.* Rappresentando simbolicamente queste combinazioni come assemblaggi di due "lettere", si concorda di scrivere le lettere di una serie individuale in maiuscolo S, P, D, ecc., le lettere dei triplette con  $p_i, d_i$ , ecc. (ricordiamo che  $s_i$  non si verifica).

Sommerfeld (A.u.S 4th ed., p. 585) arriva alle combinazioni:

$$\begin{array}{llllll} \text{Combinazioni autorizzate} & Sp_2 & Pd_2 & p_1D & Sp_2 & p_2D \\ \text{Combinazioni non autorizzate} & Sp_1 & Sp_3 & Pd_1 & p_3D & \end{array} \quad (13,a)$$

Non entreremo in ulteriori dettagli; si potrà trovare la spiegazione completa nel libro di Sommerfeld

### 3. Sulle serie spettrali (continua)

In questo paragrafo esamineremo una serie di questioni relative alla teoria degli spettri e in parte non molto strettamente legate tra loro.

1. *Spettri dell'arco e della scintilla.* — Per ciascun elemento è necessario distinguere due spettri essenzialmente diversi: lo spettro dell'arco e lo spettro della scintilla. Per quanto riguarda le condizioni della loro comparsa, possiamo dire che la prima si ottiene quando le azioni esterne a cui è sottoposto l'atomo sono relativamente meno intense, e la seconda quando tali azioni raggiungono un elevato grado di intensità. In pratica lo spettro dell'arco si ottiene nell'arco voltaico, nel tubo a scarica (ad esempio nella parte capillare di un tubo Geissler) e nelle fiamme; lo spettro della scintilla si presenta in una forte scintilla di scarica. È impossibile ottenere un limite ben delimitato, spesso uno dei due spettri è mescolato con singole righe dell'altro. Non osserviamo mai righe i cui numeri d'onda sono espressi come differenza di termini appartenenti, l'uno allo spettro dell'arco, l'altro allo spettro della scintilla. Pertanto il principio di combinazione Ritz si rivela inapplicabile in questo caso.

Secondo l'opinione di Bohr, ormai generalmente accettata, lo spettro dell'arco appartiene all'atomo neutro e lo spettro della scintilla all'atomo ionizzato. Nel primo caso, l'elettrone di valenza esterno viene respinto dalla sua orbita verso un'altra più distante dal nucleo, e ivi ritornando emette raggi che corrispondono alle righe dello spettro dell'arco. In questo,



il nucleo dell'atomo e gli elettroni che lo circondano devono esercitare sull'elettrone esterno un'azione approssimativamente uguale a quella di una singola carica  $+e$  al centro dell'atomo, in modo da ottenere qualcosa che richiama l'atomo di idrogeno. Al numeratore dei termini c'è la costante Rydberg  $R$ . Si può sperare in qualche somiglianza tra lo spettro dell'arco degli elementi, in particolare dei metalli alcalini (un solo elettrone di valenza esterno), e lo spettro dell'idrogeno. Nel secondo caso uno degli elettroni viene respinto all'esterno dell'atomo, e un altro elettrone viene sollevato su una delle possibili orbite esterne, da dove ricadendo produce le righe dello spettro della scintilla. Questo elettrone si trova soggetto ad un'azione che, in buona approssimazione, è uguale a quella che eserciterebbe una carica  $+2e$  al centro dell'atomo. In questo caso l'atomo richiama l'atomo di elio ionizzato  $He^+$ . Al numeratore dei termini si deve scrivere  $4R$  invece di  $R$ . Possiamo aspettarci una certa somiglianza tra gli spettri di scintilla degli elementi, soprattutto dei metalli alcalino-terrosi (due elettroni di valenza), e lo spettro dell'elio ionizzato  $He^+$ .

Nel 1919 W. Kossel e A. Sommerfeld hanno fatto conoscere l'interessante legge dello spostamento che nella sua forma generale può essere enunciata come segue:

Lo spettro di scintilla di qualsiasi elemento è, per carattere, simile allo spettro d'arco dell'elemento che lo precede nel sistema periodico, cioè dell'elemento il cui numero d'ordine è inferiore a un'unità; è chiaro che questi due elementi sono disposti su una linea orizzontale (ad eccezione dei metalli alcalini) e appartengono a gruppi vicini in cui anche il primo e l'ultimo sono da considerarsi vicini (valenza zero, gas nobili). È facile capire su cosa si basa questa legge. Se non vi è aggiunta di atomi in eccesso e gli elementi posti uno dopo l'altro appartengono allo stesso gruppo, due elementi vicini si distinguono tra loro in particolare perché presso il secondo il numero di elettroni nello strato esterno è più grande di un'unità del primo e, in secondo luogo, i loro nuclei differiscono leggermente l'uno dall'altro per composizione e struttura. La carica del nucleo del secondo è maggiore di  $+e$  rispetto a quella del primo e per questo le orbite degli elettroni sono disposte nel secondo un po' più vicine al nucleo che nel primo. Se si ionizza l'atomo del secondo elemento, cioè se gli si toglie un elettrone, diventa molto simile all'atomo del primo, all'atomo neutro. Se si ricorda che lo spettro dell'arco appartiene all'atomo neutro e lo spettro della scintilla, all'atomo ionizzato, la legge dello spostamento diventa del tutto comprensibile, e lo stesso per l'impossibilità dell'esistenza di righe di combinazione formate da termini dall'uno e dall'altro spettro.

Benché la questione della relazione tra il carattere di uno spettro e la posizione dell'elemento nel sistema periodico debba essere approfondita, noteremo ora che gli spettri degli elementi del gruppo *Ia*, i metalli alcalini, sono formati da doppietti; del gruppo *IIa*, dei metalli alcalino-terrosi, dei triplette, e dei gas nobili, di un grandissimo numero di righe, che solo per il neon si è riusciti finora a mettere in serie, e, come ha dimostrato Paschen (1919, 1920), lo spettro del neon è composto da 10 serie principali, 12 prime secondarie e 10 seconde secondarie. La tabella di queste serie occupa 22 pagine nel libro di F. Paschen e R. Götze. Indichiamo anche alcune di queste osservazioni che confermano la legge dello spostamento e che segnalano Kossel e Sommerfeld. I metalli alcalini danno, come abbiamo detto, uno spettro d'arco in cui si hanno serie di doppietti; gli atomi di questi elementi hanno un elettrone di valenza nello strato esterno. Se, durante la scarica della scintilla, questo elettrone viene respinto fuori dai limiti dell'atomo, lo strato esterno è completamente riempito e l'atomo di Na (11) diventa simile all'atomo di Ne (10), l'atomo di K (19) - all'atomo Ar (18), l'atomo Rb (87) - all'atomo Kr e l'atomo Cs (55) all'atomo X (54). Eder e Valenta, già nel 1894, avevano scoperto che Na e K danno, attraverso scintille molto forti, uno spettro composto da un numero enorme di righe, disposte principalmente nella parte ultravioletta; Goldstein (1907) ha studiato la parte visibile di questo spettro; e Schillinger (1909) ha confermato le osservazioni di Eder e Valenta. Poi P. Zeeman e H. W. J. Dik (1923) confrontarono lo spettro di scintilla di K con lo spettro dell'argon; H. Reinhamer (1923), lo spettro della scintilla di Rb con lo spettro di Kr; L. A. Sommer (1924), lo

spettro di Cs con lo spettro di X. Non c'è dubbio che in realtà lo spettro di scintilla dei metalli alcalini ha caratteristiche simili allo spettro d'arco dei gas nobili.

Lo spettro dei metalli alcalino terrosi è costituito da serie di righe semplici, di doppietti e triplette dove, come abbiamo visto, non esiste combinazione tra doppietti e altre righe. Si è scoperto che i doppietti si rafforzano a vicenda nella scarica della scintilla. Kossel e Sommerfeld indicano che i termini dei doppietti, come mostrato da Lorensen (1913), hanno un numeratore uguale a  $4R$  (per Mg, Ca, Sr, Ba), da cui concludono che i doppietti dei metalli alcalini-terrosi appartengono allo spettro di scintilla e presentano l'analogo dello spettro d'arco dei metalli alcalini. Infine Kossel e Sommerfeld trovano che lo spettro di scintilla delle terre Al (13) e Se (21) contiene triplette, analoghe alle triplette dello spettro dell'arco di Mg (12) e Ca (20).

II. *Spettri parzialmente simili a quelli dell'idrogeno.* Le formule seriali (6) degli elementi sono composte da termini della forma (3), che si distinguono dai termini  $R/m^2$  delle formule seriali di H e  $He^+$  in quanto al numero  $m$  vengono aggiunti ulteriori numeri indicati con le lettere  $s, p, d, f, g, h$ . Quanto più grande è  $m$  nei termini (3), tanto più essi si avvicinano numericamente al valore del corrispondente termine di idrogeno  $R/m^2$ , per cui non lontano dal limite della serie, per un valore molto grande di  $m$ , i termini sono poco diversi l'uno dall'altro e dal termine idrogeno.

Ciò è evidente nella tabella seguente, dove sono confrontati i termini

$m =$	2	3		18	19	20
$H \left( \frac{R}{m^2} \right)$	27419	12186	.....	339	304	274
Li	28551	12560	.....	340	304	274
Na	24472	11173	.....	329	295	266
K	21963	10286	.....	329	297	268

$R/m^2$  e i termini ( $mp$ ), che per  $m = 18, 19, 20$  sono già estremamente vicini a  $R/m^2$ . Si può dire che questi termini siano simili a quelli dell'idrogeno, il che implica che le leggi del moto (dell'energia) dell'elettrone esterno di un atomo polielettronico (ad esempio Li per  $m = 20$ ) nel campo del nucleo più quello degli altri elettroni (due per Li) differisce poco dalle leggi a noi note per il moto dell'elettrone dell'idrogeno (per  $m = 20$ ) nel campo del solo nucleo.

D'altro canto i termini appaiono simili a quelli dell'idrogeno in cui le costanti addizionali sono molto piccole, tanto che i termini sono ancora vicini a  $R/m^2$ , anche per piccoli valori di  $m$ . Abbiamo visto che tali costanti  $s, p, d, f, g, h$  generalmente decrescono rapidamente nell'ordine indicato; i valori di  $f$  sono già molto piccoli, e quelli di  $g$  e  $h$  ancora più piccoli.

Conformemente a ciò i termini, a partire da ( $mf$ ), si avvicinano rapidamente a  $R/m^2$ . Come esempio, diamo la tabella per i termini  $m = 6$  del Cs, dove bisogna confrontarli a  $R/m^2 = 3047$ .

(6s)	(6p <sub>1</sub> )	(6d <sub>1</sub> )	(6f)	(6g)	(6h)
3108	2656	3584	3077	3061	3051

Le orbite simili all'idrogeno sono di grande importanza per l'estensione della teoria di Bohr dallo spettro dell'atomo di idrogeno agli spettri degli atomi polielettronici. Dopo che Sommerfeld ebbe stabilito due serie di numeri quantici (principale e azimutale) per la struttura fine delle righe dell'idrogeno (capitolo III, § 7), fu necessario ritrovare due serie di questi numeri nelle formule seriali di tipo (3) e dando così un significato reale ai numeri interi me alle lettere  $s, p, d, f$ , come è stato indicato nel § 1. D. S. Rojdestvensky (1919) avendo risolto quest'ultimo problema indipendentemente da Sommerfeld, utilizzò la nozione di termini simili a quelli dell'idrogeno in due direzioni. A quel tempo si conoscevano solo (e non si avevano basi per cercarne un numero maggiore) solo quattro serie (serie principale, due serie secondarie e la serie Bergmann) con

quattro categorie di termini ( $ms$ ), ( $mp$ ), ( $md$ ), ( $mf$ ), oppure, con la simbologia di Bohr (§ 1),  $n_1, n_2, n_3$ , mentre, per la natura della cosa, il numero dei termini così come quello della serie deve essere illimitato, per cui il numero quantico azimutale  $k$  in  $n_k$  può essere maggiore di 4. Infatti Rojdestvensky ha trovato i termini ( $mg$ ) e ( $mh$ ) più vicini a quelli dell'idrogeno di ( $mf$ ) (vedi tabella sopra per Cs) nelle righe infrarosse aventi quasi la stessa lunghezza d'onda vicina a  $4,0\mu$  che Paschen ha trovato per tutta una serie di elementi. Paschen ha indicato queste righe (vedi tavole di Paschen e Götze) con  $4f - \frac{R}{5^2}$ , e il loro significato non era noto. Esse rappresentano infatti le prime righe di una nuova serie ( $4/$ ) - ( $mg$ ) per  $m = 5$ . Molti elementi presentano ancora una riga infrarossa vicina a  $7,4\mu$ , che Paschen ha indicato semplicemente con  $\frac{R}{5^2} - \frac{R}{6^2}$ . Questa riga è anche la prima di una nuova serie ( $5g - mh$ ),  $m = 6$ .

Oltre a queste righe all'inizio di una serie, Rojdestvensky ha potuto evidenziare una lunga serie ( $4f$ ) - ( $mg$ ), che Fowler (1914) ha trovato nello spettro di scintilla del Mg. È stato facile dimostrare che si tratta dello stesso valore posseduto dalla serie erroneamente designata con ( $4f$ ) - ( $mf$ ) e in contraddizione con il principio di selezione.

L'esistenza di altre serie ancora (e termini) oltre alle quattro fondamentali è quindi indubbia. Inoltre Paschen ha trovato altre serie con i termini ( $mg$ ) e ( $mh$ ).

Per gli atomi con un piccolo numero di elettroni si può già considerare i termini ( $md$ ) come simili a quelli dell'idrogeno, come mostrato nella tabella seguente:

m	He (singola)	He (doppietto)	Li	Na	R/ $m^2$ )
3	12204	12208	12203	12274	12186
4	6863	6865	6863	6897	6855

La somiglianza dei termini con quelli dell'idrogeno con numero quantico azimutale crescente sembra indicare che la corrispondente orbita dell'elettrone esterno circonda completamente tutti gli strati degli elettroni interni. L'elettrone esterno non entra mai nella regione di movimento degli elettroni interni, ed è per questo che il campo in cui si muove è poco distinto dal campo in cui si muove il singolo elettrone dell'atomo H; l'azione su di esso delle cariche negative degli elettroni interni  $(Z - 1)e$  è quasi semplicemente sottratta all'azione della carica positiva  $Ze$  del nucleo. Comprendiamo che in questo caso la somiglianza con l'idrogeno inizia per  $k$  inferiore se il numero di elettroni è esso stesso minore.

Indubbiamente, è un altro significato che possiede la somiglianza con l'idrogeno dei termini con numero quantico principale  $n$  considerevole e numero quantico azimutale  $k$  piccolo nel simbolo  $n_k$ , al quale corrisponde un numero grande  $m$  e una delle prime lettere  $a = s$  o  $p$  nel simbolo ( $m, a$ ). Qui, senza dubbio, le orbite sono molto allungate, ma nel suo moto l'elettrone di valenza, in certi momenti, si avvicina al nucleo in modo tale che entra nella regione di movimento degli elettroni interni. In questi momenti del moto alcuni elettroni non solo non si oppongono all'attrazione dell'elettrone di valenza da parte del nucleo, ma, al contrario, sembrano favorirla. Da qui la grande complessità del moto, ed è facile immaginare che in questi casi le quantità correttive nei termini della tipologia (3) diventino molto grandi. Come indicato nel § 1, i termini corrispondenti si scrivevano  $(m + \frac{1}{2}, s)$ , vale a dire che il valore di  $s$  è stato ridotto e la sua parte principale riportata a  $m$  nella forma  $1/2$ . Dal punto di vista della teoria quantistica, un numero quantico frazionario non ha alcun significato, ed è per questo che si pone la questione se sia necessario aumentare o diminuire  $m$  di  $1/2$ , e correggere di conseguenza il valore di  $s$ .

Partendo dal confronto con i termini dell'idrogeno e dalla nozione di similitudine con l'idrogeno, Rojdestvensky ha preso per la serie principale e la seconda serie secondaria degli elementi alcalini le formule  $(2s) - (mp)$ ,  $m \geq 2$  e  $(2p) - (ms)$ ,  $m \geq 2$ ; in questo modo l'orbita fondamentale risulta essere  $(2s)$ , cioè  $2_1$ , e non  $(1s)$ , come ad esempio in H e Li. Come abbiamo visto, Bohr ha poi adottato un punto di vista completamente diverso. Partendo dalla tabella data, abbiamo visto che per Li l'orbita fondamentale è in realtà  $2_1$  cioè  $(2s)$ , ma per Na è  $3_1$ , cioè  $(3s)$ ; per K è

$4_1$ , cioè (4s), ecc. Nel disegno schematico di fig. (12) (capitolo IV, § 2, II) per Na si è presa come orbita normale (3s); vedere il punto più a sinistra sulla linea orizzontale  $s$  e la linea tratteggiata che unisce questo punto al segno inferiore  $n = 3$ . Qui la nozione di similitudine con l'idrogeno di termini con grandi valori di  $m$  (o  $n$ ) scompare completamente. Ad esempio, nella prima tabella di questo paragrafo i termini per Li corrispondono regolarmente a quelli per l'idrogeno, ma la riga per Na deve essere spostata di una colonna a destra, per K di due colonne, ecc. Per questo Bohr introduce la nozione di numero quantico "effettivo", che potrebbe essere frazionario e comunque notevolmente inferiore (a volte di diverse unità) al vero numero quantico.

Tutta la corrispondenza tra i simboli  $(m, a)$ , da un lato, e  $n_k$ , dall'altro, andrebbe modificata e inoltre diversa per i vari elementi.

Lasciamo qui la designazione primaria dei simboli  $(m, a)$ , perché è ancora conservata in tutte le tavole e in tutte le opere di spettroscopia, ma bisogna ricordare che  $m$  non rappresenta il vero numero quantico, ma piuttosto il numero quantico effettivo.

III. *Deduzione teorica di formule seriali.* - Abbiamo visto che qualsiasi formula seriale, che determina i numeri d'onda delle linee di una serie, si presenta sotto forma di differenza di due quantità, che abbiamo chiamato termini. La forma più semplice di un termine

$$\frac{R}{m^2} \quad (14)$$

fu dedotta teoricamente da Bohr. per le orbite circolari, da Sommerfeld per le orbite ellittiche del singolo elettrone nell'atomo H, He+, Li++, ecc. Per gli atomi complessi, contenenti più di un elettrone, abbiamo la forma di Rydberg

$$\frac{R}{(m + \mu)^2} \quad (14, a)$$

e la forma di Ritz

$$(m, a) = \frac{R}{[m + a + a(m, a)]^2} \quad (14, b)$$

che furono stabilite in modo puramente empirico. Sono possibili diversi metodi per la deduzione teorica delle formule seriali. Il percorso ideale sarebbe la soluzione del seguente problema: dato un nucleo contenente una carica positiva  $+Ze$ , attorno al quale ruotano  $Z$  elettroni portatori di carica  $-e$ , si tratta di trovare le orbite permanenti di questi elettroni, anche se eventualmente mobili e che soddisfano specifiche condizioni quantistiche. Assumendo che solo gli elettroni esterni possano passare da certe orbite possibili ad altre orbite ugualmente possibili, bisognerebbe calcolare i valori dell'energia posseduta dall'atomo quando questi elettroni si trovano nelle varie orbite possibili. Dividendo l'energia per la costante Planck  $h$  si ottengono i termini cercati. I casi più semplici che si presentano sono quelli in cui vi è un solo (metalli alcalini) o due (metalli alcalino terrosi) di questi elettroni vaganti.

È impossibile risolvere un tale problema in generale, anche nel caso più semplice  $Z = 2$  (elio), dove attorno al nucleo ruotano solo due elettroni (problema dei tre corpi della meccanica celeste). Possiamo però provare a trovare una soluzione approssimata al problema introducendo semplificazioni di vario genere e anche ipotesi aggiuntive più o meno verosimili. Tra queste si chiede soprattutto di ammettere che l'elettrone errante esterno è soggetto all'azione di forze centrali uguali in tutte le direzioni. Ciò significa che l'energia potenziale  $P$  dell'atomo è funzione solo della distanza  $r$  dell'elettrone dal centro dell'atomo, ma non dipende dalle altre due coordinate polari. La carica dell'intero atomo meno l'elettrone esterno considerato è uguale a  $+e$ . L'energia potenziale  $P$  dell'atomo può essere scritta nella forma

$$P = -e^2 f(r) \quad (14, c)$$

In prima approssimazione possiamo ammettere che l'elettrone esterno sia sotto l'influenza della singola carica  $+e$  posta al centro dell'atomo. In questo caso

$$P = -\frac{e^2}{r} \quad (15)$$

Sappiamo già che ciò porta alle formule iniziali di Bohr, cioè al termine della forma (14). Sommerfeld per primo (A.u.S., 3a ed., p. 721-726) ha calcolato i termini che si ottengono se nella (15) si prende per  $f(r)$  una funzione più complicata di  $\frac{1}{r}$ . Rappresentiamo  $f(r)$  nella forma di una funzione di  $\frac{1}{r}$  e sviluppiamola in serie secondo le potenze crescenti di  $\frac{1}{r}$ , allora si può considerare la (15) come il primo termine di tale sviluppo.

Sommerfeld scelse dapprima il caso in cui lo sviluppo si arresta ai primi due termini, e ciò dà una seconda approssimazione; assume

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2}\right) \quad (15, a)$$

Passò poi a una terza approssimazione prendendo

$$P = -\frac{e^2}{r} \left(1 - \frac{c_1}{r^2} - \frac{c_2}{r^3}\right) \quad (15, b)$$

dove  $c_1$   $c_2$  sono delle costanti, cioè indipendenti da  $r$ . È estremamente notevole che la formula. (15,a) porta a un termine della forma (14,a), e la formula (15,b) a un termine che è proprio della forma (14,b).

In questo modo i termini di Rydberg e Ritz stabiliti empiricamente hanno ricevuto una base teorica. Inoltre, Sommerfeld ha mostrato che, attraverso una nuova estensione, la sua teoria porta alla stessa espressione generale del termine  $\text{datp}$  nella formula (11,a) del capitolo III. La teoria di Sommerfeld fu ulteriormente sviluppata da J. Weinacht, van Urk (1923), E. Fues (1922), G. Wentzel (1923) e W. Thomas (1924). E. Schrödinger (1921) ha seguito un'altra strada; concentrò la sua attenzione sul fatto che l'orbita dell'elettrone esterno potrebbe non essere completamente esterna al resto dell'atomo, ma penetrare in profondità nella regione dove si trovano le orbite degli altri elettroni. La maggior parte del lavoro che riportiamo riguarda il caso dei metalli alcalini, ed in particolare del sodio.

#### 4. Numeri quantici interni. Ancora qualche questione

I. *Numeri quantici interni.* - Nel § 2 di questo capitolo abbiamo appreso dei doppietti e dei triplette. Di essi Sommerfeld si è occupato in particolare e per il loro studio sistematico ha introdotto la nozione di numeri quantici interni corrispondenti ai termini multipli  $mp_i$ ,  $md_i$  ecc. Soprattutto asserisce che quando un termine  $m_p$  è multiplo anche i termini  $md$  e  $mf$  sono multipli. Questo è ciò che egli chiama la regola della costanza delle molteplicità, e dimostra in dettaglio che questa regola è confermata non solo per i termini  $md$ , ma anche per i termini  $mf$ . Un interesse speciale è rivolto soprattutto ai doppietti e ai triplette della prima serie secondaria (vedi (11) e (11,a)), che abbiamo chiamato complessi.

La formula di questa serie è  $(2p) - (md)$ , e nel caso della molteplicità dei termini,  $(2p_i) - (md_j)$ . Per il doppietto  $p$  e  $d$  abbiamo i valori  $p_1, p_2, d_1, d_2$  da cui segue che il doppietto complesso dovrebbe consistere di quattro righe. Ma la (11) mostra che ne contiene solo tre, che la riga

$$\nu = (2p_2) - (md_1) \quad (16)$$

non esiste. Nel tripletto abbiamo le lettere  $p_1, p_2, p_3$  e  $d_1, d_2, d_3$  di modo che il tripletto complesso dovrebbe contenere nove righe, mentre, così come mostra la (12), consiste di sole sei righe. Non esistono le righe

$$\nu = (2p_2) - (md_1) \quad (2p_3) - (md_1) \quad (2p_3) - (md_2) \quad (16, a)$$

Questa assenza di certe righe di combinazione ha ispirato a Sommerfeld l'idea che nel caso dato debba esistere un principio di selezione di tipo particolare, che si oppone a certe combinazioni determinate. Sul lato esterno le formule (11) e (11,a) per le combinazioni possibili, e le formule (16) e (16,a) per le combinazioni impossibili mostrano chiaramente che sono possibili le combinazioni per le quali

$$i \leq j \quad (16, b)$$

e sono impossibili quelle per le quali

$$i > j \quad (16, c)$$

Doppietti e triplette non danno mai combinazioni tra loro. Non c'è dubbio che tutto ciò che è stato detto sulla prima serie secondaria vale anche per la serie Bergmann ( $3d - mf$ ) (vedi (6)), come ha mostrato Sommerfeld basandosi sulle osservazioni di F. A. Saunders (1920, Ba, spettro d'arco), di K. W. Meissner (1920, Cs) e S. Popow (1914, Ba, spettro di scintilla).

Rimandiamo per il momento l'esame della questione dell'origine della molteplicità dei termini contenenti le lettere  $p, d, f$ ; ci torneremo dopo che avremo illustrato un nuovo lavoro relativo al fenomeno Zeeman. Notiamo ora soltanto che D. S. Rojdestvensky (1920) e A. Sommerfeld indipendentemente l'uno dall'altro, avanzarono l'ipotesi che doppietti e triplette siano prodotti da campi magnetici interni; I. A. Kroutkof ha lavorato teoricamente su questa questione.

Il principio di selezione di cui ci siamo occupati finora riguarda il numero quantico azimutale  $k$ ; nella sua applicazione alle formule seriali, indica che in due termini di queste formule devono esserci lettere vicine della sequenza  $s, p, d, f, g, h$ . È chiaro che tale principio non può spiegare l'assenza delle combinazioni (16) e (16,a), cioè della regola espressa dalle formule (16,b) e (16,c). Sommerfeld esprime il pensiero che per formulare il nuovo principio di selezione sia indispensabile collegare le lettere  $p, d$ , ecc. ai numeri quantici di un tipo speciale, che egli chiama numeri quantici interni. Li abbiamo designati con  $k_i$  in cui la lettera  $i$ , come spesso si incontra in varie parti della fisica (calore latente interno di vaporizzazione  $\rho_i$ ) richiama la parola "interno". Questi numeri quantici interni  $k_i$ , Sommerfeld li stabilisce in via puramente formale nel modo seguente.

Nei doppietti

$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{per } p_1 \dots k_i = 2 & d_1 \dots k_i = 3 & f_1 \dots k_i = 4 \\ \text{per } p_2 \dots k_i = 1 & d_2 \dots k_i = 2 & f_2 \dots k_i = 3 \end{array} \right. \quad (17)$$

Nei triplette

$$\left\{ \begin{array}{llll} \text{per } p_1 \dots k_i = 2 & d_1 \dots k_i = 3 & f_1 \dots k_i = 4 \\ \text{per } p_2 \dots k_i = 1 & d_2 \dots k_i = 2 & f_2 \dots k_i = 3 \\ \text{per } p_3 \dots k_i = 0 & d_3 \dots k_i = 1 & f_3 \dots k_i = 2 \\ N. \text{ quant. } \text{ azim. } k = 2 & k = 3 & k = 4 \end{array} \right. \quad (17, a)$$

Per i termini contenenti  $s$ , Sommerfeld prende:

$$\begin{array}{ll} N. \text{ quant. interno per } s & k = 1 \\ \text{Sappiamo che il n. quant. azim.} & k_1 = 1 \end{array}$$

Pertanto il numero quantico interno per  $s, p_1, d_2, f_1$ , è uguale al numero azimutale, e poi diminuisce di una unità aumentando il numero  $i$  nei simboli  $p_i, d_i$  e  $f_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ); nei doppietti e triplette a dei  $p_i, d_i$  e  $f_i$  ( $i = 1, 2$ ) corrispondono numeri quantici interni simili  $k_i$ . Per il numero quantico azimutale  $k$  il principio di selezione richiedeva che  $k$  cambiasse solo di  $+1$  o  $-1$ . Per il numero quantico interno Sommerfeld lo formula in un modo più ampio: nei due termini della formula spettrale di una riga qualsiasi di un doppietto o di un tripletto devono trovarsi le lettere

simboli corrispondenti ai numeri quantici interni  $k_i$  e  $k_j$ , la cui differenza può essere solo  $+1$ ,  $-1$  o  $0$ .

$$k_j - k_i = +1, 0, -1 \quad (17, c)$$

A ciò Sommerfeld aggiunge la regola dell'intensità relativa delle righe di un doppietto o tripletto: *la riga che appare più intensa è quella nei due termini della quale la differenza dei numeri quantici interni  $k_i$  è uguale alla differenza dei numeri quantici azimutali  $k$ ; l'intensità è tanto minore quanto le due differenze si discostano più l'una dall'altra.*

Per i doppietti questo nuovo principio di selezione è confermato dalle formule (11), (16) e (17). Per le tre righe (11) abbiamo [ $k_i$  si riferisce al primo termine,  $k'_i$  al secondo termine; i simboli ( $p_1$ ), ecc. denotano i seguenti numeri quantici interni (17) e (17,a)]:

$$k'_i - k_i = (d_1) - (p_1) = 3 - 2 = +1 \quad (d_2) - (p_1) = 2 - 2 = 0 \quad (d_2) - (p_2) = +1$$

Per le righe (16),  $(d_1) - (p_2) = 3 - 1 = 2$ , che non è permessa (vedi (17,c)). La differenza dei numeri quantici azimutali (tra  $d$  e  $p$ ), ultima riga) è uguale a  $3 - 2 = +1$ . Ecco perché delle tre righe del doppietto complesso (11) la prima e la terza sono intense, la seconda è più debole.

Sommerfeld applica il principio della selezione e la regola dell'intensità anche ai doppietti della serie principale e della seconda serie secondaria. Nella serie principale abbiamo il doppietto

$$(1, s) - (mp_1) \quad e \quad (1, s) - (mp_2)$$

La variazione del numero quantico interno è  $(p_1) - (s) = 2 - 1 = 1$  e  $(p_2) - (s) = 1 - 1 = 0$

Entrambe le righe sono possibili; la differenza dei numeri quantici azimutali è uguale a  $2 - 1 = 1$ , ed è per questo che la prima riga è più intensa della seconda. Per la riga gialla del sodio, la prima riga è  $D_2$ , la seconda  $D_1$ , e infatti  $D_2$  è circa 2 volte più intensa di  $D_1$ .

È facile convincersi che le sei righe (11,a) del tripletto complesso soddisfano il nuovo principio di selezione e che le tre righe (16,a) lo contraddicono. L'intensità relativa stabilita empiricamente concorda con la regola enunciata.

Sommerfeld applica il principio e la regola anche alle combinazioni di termini singoli con termini tripli che sono possibili nella serie principale e nella seconda serie secondaria. Denotando le quantità letterali per i termini individuali con  $S, P, D$ , Sommerfeld li collega ai seguenti numeri quantici interni

$$\begin{cases} S & P & D \\ k_i = 0 & 1 & 2 \end{cases} \quad (17, d)$$

e trova una perfetta concordanza tra il principio e la regola, da un lato, e i fatti empiricamente accertati, dall'altro. La stessa cosa accade per alcune altre combinazioni, ma non entreremo in ulteriore dettaglio. A. Landé (1921) sottopose la questione dei numeri quantici interni ad un esame teorico. Trovò che per ogni stato dell'atomo il numero quantico interno moltiplicato per  $\hbar/2\pi$ , costante di Planck) è uguale *al momento della quantità di moto dell'intero atomo in questo stato*. Anche Heissenberg arriva ad un risultato simile. Appare così il significato fisico dei numeri quantici interni e la loro analogia con i numeri quantici introdotti per la prima volta da Bohr. La teoria di Landé porta al risultato che la differenza dei numeri quantici interni  $k_i$  e  $k_j$  (vedi (17,c)) non può avere il valore zero che Sommerfeld accetta. Ma le quantità numeriche (17), (17,a) e (17,b) attribuite da Sommerfeld ai numeri quantici interni hanno solo valore relativo, ed ecco perché, come egli mostra, il passaggio  $k_j - k_i = 0$ , proibito dalla teoria Landé, può essere utilizzato per determinare il vero valore numerico (assoluto) dei numeri quantici interni. In un lavoro recente e molto ampio, Sommerfeld (1923) applica la sua teoria dei numeri quantici interni agli spettri del manganese e del cromo studiati da M. A. Catalan nel laboratorio di A. Fowler. Catalan ha trovato che nella prima serie secondaria dello spettro del manganese, il tripletto complesso (11,a) dei metalli alcalini, formato da sei righe, è sostituito da nove righe, l'insieme delle quali è da lui chiamato multipletto. Ciò dimostra che si tratta di combinazioni

del termine  $p$  triplo ( $p_{1-3}$ ) con il termine quintuplo  $d$  ( $d_{1-5}$ ). Per i termini  $s$  e  $p$  Sommerfeld conserva qui i numeri quantici interni che sono stati dati in (17,a) e (17,b). Ma per il termine quintuplo  $d$  prende i numeri 3, 2, 1, 0,  $-1$ , in cui il numero negativo scompare se si aggiunge a tutti i numeri delle componenti comuni finora sconosciuti. Nello spettro del cromo Sommerfeld riesce a determinare i valori assoluti dei numeri quantici interni, in base alla formula data da Landé al principio di selezione (impossibilità di  $k_j - k_i = 0$ ). Si è trovato che per il cromo i numeri quantici interni del termine  $d$  sono 4, 3, 2, 1, 0. Non possiamo entrare in un esame più dettagliato di questo grande lavoro di Sommerfeld, al termine del quale, partendo dalla teoria di Landé, fa considerazioni sul rapporto tra i numeri quantici interni e il numero di magnetoni nell'atomo (capitolo iv, § 3).

II. *Lo spettro dell'elio*. - Una panoramica completa delle righe dello spettro dell'elio si trova nella memoria di F. A. Saunders (1919) e, naturalmente, nel libro di F. Paschen e R. Götze. Lo spettro di scintilla dell'elio è lo spettro di  $\text{He}^+$ , le cui serie sono espresse dalla formula di Bohr, in cui  $R(R_\infty)$  è sostituito dalla quantità  $R(\text{He})$ . Lo spettro d'arco dell'elio non ionizzato è formato, per così dire, da due spettri, tra le cui righe le combinazioni non esistono e sono impossibili, perché questi due spettri sono emessi dalle due varietà di elio (non da due isotopi), che abbiamo chiamato ortoelio e parelio. Con ogni probabilità si distinguono per la posizione relativa delle orbite dei due elettroni. Sembra così completamente spiegata l'impossibilità di righe di combinazione di termini appartenenti a due spettri. Lo spettro del parelio è formato da righe singole, nei termini delle quali si scrivono le lettere S, P, D, F; lo spettro dell'ortoelio è formato da doppietti, molto stretti ( $2p_2 = 29222,85$ ,  $2p_1 = 29223,87$ ). Nella serie principale del parelio ( $2S$ ) - ( $mP$ ) si conoscono le righe fino a  $m = 20$ : nella seconda serie secondaria ( $2P$ ) - ( $mS$ ) fino a  $m = 20$  e nella prima secondaria ( $2P$ ) - ( $mD$ ), fino a  $m = 14$ . Della serie di Bergmann ( $3D$ ) - ( $mF$ ) sono note due righe  $m = 4$  e  $m = 5$ . Inoltre, Paschen indica le righe ( $2P$ ) - ( $mP$ ), ( $2S$ ) - ( $mS$ ) e ( $2S$ ) - ( $mD$ ) che non obbediscono al principio di selezione.

Paschen indica nello spettro dell'ortoelio solo i termini che corrispondono alla dualità delle lettere  $p$  ( $p_1$  e  $p_2$ ); per  $d$  la differenza tra  $3d_1$  e  $3d_2$  è estremamente piccola, tanto che i doppietti complessi della prima serie secondaria non possono essere osservati sotto forma di tre righe. Due righe della serie di Bergmann, tuttavia, si mostrano singole.

III. *Spettri multilineari di idrogeno ed elio*. Oltre allo spettro emesso dagli atomi di idrogeno dissociato H, che segue le formule di Balmer e Bohr, esiste anche uno spettro multilineare dell'idrogeno, composto da un numero enorme di righe. È opportuno considerare questo spettro come una varietà di spettri di banda, di cui abbiamo già parlato nel Vol. II, e su cui torneremo.

In verità non c'è nello spettro multilineare dell'idrogeno questo raggruppamento di righe che da una parte dà un limite netto, e dall'altra una progressiva diminuzione dell'intensità caratteristica dei veri spettri di bande. Ma tra le righe ci sono gruppi che obbediscono alle leggi di Deslandres, come dimostrano Fulcher (1912) e Croze (1914). Le ricerche di E. Gehcke (1921) non lasciano dubbi sul fatto che lo spettro multilineare è emesso dalla molecola di idrogeno  $H^2$ . Nei tubi Geissler si osservano differenze di potenziale inferiori a quelle necessarie per la comparsa della serie Balmer.

Si noti che anche l'idrogeno ha uno spettro continuo, che inizia al limite della serie di Balmer. Si è trovato prima in alcuni spettri stellari, e successivamente J. Stark (1917) lo ha scoperto e osservato nei tubi dove vengono prodotti i raggi canale. Torneremo sulla teoria di questo spettro nel § 5.

Lo spettro multilineare dell'elio è stato scoperto da E. Goldstein (1913) e Curtis (1914); A. Fowler lo ha studiato (1915). Questo spettro è un po' più vicino nell'aspetto agli spettri di banda rispetto a quello dell'idrogeno. Contiene gruppi di righe che ricordano bande con bordi più o meno netti. A. Sommerfeld attribuisce questo spettro alla formazione, seppure momentanea, della molecola di elio  $\text{He}^2$ , sotto l'azione di un potente campo elettrico che respinge uno degli elettroni in un'orbita lontana dal nucleo. Un atomo così perturbato è composto da un elettrone



che gira attorno al resto dell'atomo, la cui carica complessiva è uguale a  $+e$ ; è simile all'atomo di idrogeno e, come quest'ultimo, può con un altro atomo simile formare una molecola di  $He^2$ . In accordo con ciò è il fatto che lo spettro multilineare dell'idrogeno richiede un'eccitazione minore di quello della serie di Balmer, mentre l'atomo lo spettro multilineare dell'elio necessita di un'eccitazione più forte dello spettro ordinario di questo gas.

IV. *Alcuni spettri degli elementi ionizzati.* - Lo spettro di un atomo non ionizzato (neutro) si ottiene quando uno degli elettroni dello strato esterno, espulso dalla sua orbita normale verso una delle orbite più lontane dal nucleo, ritorna nella sua orbita normale. Lo spettro di un atomo ionizzato viene emesso quando uno o alcuni degli elettroni nel guscio esterno vengono completamente espulsi dall'atomo e uno degli elettroni rimanenti in quel guscio ritorna alla sua orbita normale. Per l'idrogeno il primo caso è l'unico possibile; per l'elio abbiamo già considerato entrambi i casi.

Abbiamo visto (§ 3, I) che, in generale, lo spettro d'arco corrisponde al primo caso, e lo spettro di scintilla al secondo. La ionizzazione può essere singola, doppia, tripla, ecc., a seconda del numero di elettroni espulsi dai limiti dell'atomo. Il residuo dell'atomo che agisce sull'elettrone la cui caduta produce la radiazione è ovviamente pari a  $+2e$  per la ionizzazione singola,  $+3e$  o  $4e$  rispettivamente per la doppia o tripla ionizzazione. Al numeratore dei termini abbiamo  $R$  quando l'atomo non è ionizzato,  $4R$  nel caso di ionizzazione semplice ( $He^+$ ),  $9R$  se la ionizzazione è doppia,  $16R$  se è tripla, ecc. Ogni grado di ionizzazione corrisponde al suo spettro; finora li abbiamo distinti con i segni  $+$ , ad esempio  $He^+$ ,  $Li^{++}$ , ecc. Oggi si conviene indicare il numero dello spettro con i numeri romani M I, M II, M III, ecc, dove M è il simbolo chimico dell'elemento, ad esempio He I, He II ( $He^+$ ), Li I, Li II ( $Li^+$ ), Li III ( $Li^{++}$ ), ecc. in questo modo il numero I si riferisce all'atomo non attivato; lo spettro di scintilla appartiene in generale agli spettri M II. Di particolare interesse sono gli spettri di tipo M III ( $M^{++}$ ) di elementi doppiamente ionizzati, ma pochi di questi spettri sono noti. Sarebbe molto importante ottenere lo spettro del Li III ( $Li^{++}$ ), che dovrebbe essere del tutto simile allo spettro dell'idrogeno, con la differenza che ai numeratori dei termini è  $9R$  invece di  $R$  che deve esserci.

Nel 1923 F. Paschen è riuscito ad osservare gli spettri Al II ( $Al^+$ ) e Al III ( $Al^{++}$ ) utilizzando un tubo con catodo cilindrico posto nell'elio. Nel bagliore catodico che appare all'interno del cilindro attraverso il passaggio di una corrente costante, Paschen ha trovato, oltre agli spettri He I e He II, lo spettro Al II e anche, per una potente scarica a scintilla, lo spettro Al III. Il primo di questi contiene molti tripletti. Possiamo dire che il nucleo dell'atomo di alluminio contenente la carica  $+13e$  (il numero d'ordine  $Z$  dell'alluminio è 13) attira successivamente a sé l' $11^o$ ,  $12^o$ ,  $13^o$  elettrone, mentre vengono emessi gli spettri Al III, Al II e Al I. Paschen ha analizzato in dettaglio gli spettri Al II e Al III. Ci limiteremo ad alcune indicazioni. Paschen confronta tra l'altro gli spettri di Al III ( $Z = 13$ ), Mg II ( $Z = 12$ ) e Na I ( $Z = 11$ ) con lo spettro dell'idrogeno. I termini di questi spettri corrispondono ai livelli energetici stazionari che, secondo Bohr, si devono incontrare nella cattura dell' $11^o$  elettrone da parte del nucleo, la cui carica è  $13e$ ,  $12e$ ,  $11e$ ; i valori calcolati dei termini concordano in modo soddisfacente con la teoria Bohr. L'elettrone viene attratto e tende verso l'orbita stazionaria  $3_1$  ( $3, s$ ). Paschen porta i valori numerici di tutti i termini nelle formule seriali dello spettro Al III. Trova in esso le seguenti serie: serie secondarie  $3p_i - ms$  ( $i = 1, 2$ ),  $4p_i - ms$ ; serie principali,  $3s - mp_i$ ,  $4s - mp_i$ ; prime secondarie  $3p_i - md_i$  ( $i = 1, 2$ ),  $4p_i - md_i$  (fino a  $m = 8$ ),  $5p_i - md_i$  (fino a  $am = 8$ ); le serie di Bergmann,  $3d_i - mf_i$  ( $i = 1, 2$ ),  $4d_i - mf_i$ ,  $5d_i - mf_i$ , e ancora le serie  $4f_i - md_i$ ,  $5f_i - md_i$ ; le terze serie secondarie  $4f_i - mg$ ,  $5f_i - mg$  e una quarta secondaria  $5g - mh$ ; e inoltre 5 serie di combinazione. Abbiamo dato questo insieme per mostrare fino a quale punto il lavoro di Paschen è completo.

Nella seconda parte l'autore descrive in dettaglio lo spettro Al II. Qui ancora introduce i termini, fornisce le formule delle serie di tripletti scoperte e confronta gli spettri di Al II e Mg I con quello dell'idrogeno. Sono state trovate righe individuali, ma non è stato possibile stabilire alcuna serie di queste righe. Alla fine della sua memoria Paschen indica che deboli tracce di

cloro mescolate con elio danno 4 tripletti, di cui due semplici ( $p_i s$ ) e due complessi ( $p_i d_j$ ); li attribuisce allo spettro Cl II. I numeri quantici interni qui sono gli stessi di Cr I (vedi questo paragrafo II).

A. Fowler (1923) scoprirono lo spettro del silicio 3 volte ionizzato Si IV ( $\text{Si}^{+++}$ ). Innanzitutto indica che una serie di righe di silicio che Lockyer ha trovato negli spettri stellari deve appartenere a Si I, Si II, Si III e Si IV. Ha ottenuto artificialmente lo spettro Si IV tra elettrodi di silicio in varie condizioni; questo spettro deve essere analogo agli spettri Na I, Mg II e Al III (unione dell'11° elettrone) ed essere costituito da doppietti. Diamo solo alcuni numeri

	3s	3p <sub>1</sub>	3d	4f
Na I	41449, 0	24475, 7	12276, 2	6860, 4
Si IV	22757, 3	18273, 6	12731, 6	6870, 2

La differenza dei numeri d'onda  $\nu$  dei doppietti ( $p_1 p_2$ ) per Na I (17, 18), Mg II (91, 55), Al III (238) e gIV (460) si può esprimere con la formula empirica

$$\Delta\nu = 7,5 + 36,9(n - 0,492)^2$$

dove  $n$  è il numero di elementi nella serie indicata ( $n = 1$  per Na I,  $n = 4$  per Si IV).

In un nuovo lavoro Fowler (1924) rende noto lo spettro che ha trovato del carbonio ionizzato C II ( $\text{C}^+$ ). Questo spettro è costituito da doppietti; deve essere analogo allo spettro del boro non ionizzato, che è sconosciuto, ma che probabilmente è formato da doppietti, come lo sono anche gli spettri di altri elementi del terzo gruppo del sistema periodico. Fowler riporta ancora i valori numerici dei termini e un certo numero di formule seriali: la seconda secondaria, la prima secondaria e la serie di Bergmann. L'elettrone che produce lo spettro C II si muove sull'orbita  $2_2$  ( $2p$ ). Alcune righe di questo spettro erano già state osservate da Siméon (1922, 1923), Millikan (1921) e Hutchinson (1923).

## 5. Spettro continuo dei gas. Affinità di atomi ed elettroni; Spettro di assorbimento del gas.

I. *Spettro continuo dei gas.* - I gas radianti, oltre agli spettri a righe che abbiamo considerato finora, danno ancora e contemporaneamente bande aventi interamente il carattere degli spettri che abbiamo chiamato continui. Iniziano dove termina la coda di una delle serie e si estendono verso le lunghezze d'onda decrescenti. R. W. Wood per primo ha notato un tale spettro continuo nei vapori di sodio, nei quali inizia dove finisce la serie principale. Questo spettro e altri simili furono studiati da J. Holtsmark (1919) in vapori di sodio e potassio.

Bande continue si trovano anche in alcuni spettri stellari. J. Hartmann (1917) li ha studiati; appartengono senza dubbio all'atomo di idrogeno. Lo spettro continuo dell'idrogeno, scoperto da J. Stark (1917), inizia alla fine della serie di Balmer ( $3600 \text{ \AA}$ ) e si estende fino a  $2000 \text{ \AA}$ , avendo un'intensità massima intorno a  $2500 \text{ \AA}$ ; è ovviamente identico a quelli riscontrati negli spettri stellari. W. Steubing (1921) trova una banda continua nello spettro dei vapori di iodio; per quanto riguarda i lavori successivi dedicati a questo spettro, ne diremo qualche parola più avanti.

Sommerfeld ha spiegato l'origine delle parti continue degli spettri dei gas nel modo seguente. Lo spettro a righe, ad esempio dell'idrogeno e del sodio, si verifica, come abbiamo visto, quando un elettrone di valenza proiettato in una delle sue possibili orbite ritorna sulla sua orbita normale e stabile, ad esempio nell'atomo di idrogeno, nell'orbita  $1_1$ , nell'atomo di sodio, nell'orbita  $3_1$ , ( $3s$ ). L'energia perduta dall'atomo in tale ritorno si trasforma in un quanto di energia radiante. Per l'idrogeno si ottiene la serie ultravioletta, il cui limite si trova a  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$ ; il termine

corrispondente a questo limite è numericamente uguale alla costante di Rydberg, il cui limite è definito dal raggio  $\lambda = 3647,0 \text{ \AA}$ , con il termine  $R/4$ .

Se per l'atomo di un elemento qualsiasi designiamo con  $J_1$  e  $J_2$  le energie prima e dopo il passaggio dell'elettrone da un'orbita a un'altra, e se per la frequenza delle vibrazioni del raggio che ne esce si ritorna alla vecchia denominazione  $\nu$ , si ha

$$h\nu = J_1 - J_2 \quad (18)$$

Qui  $J_1$  e  $J_2$  possono avere solo determinati valori numerici le cui combinazioni sono la causa della produzione dello spettro di righe di un dato elemento. Si noti che  $J_1$  e  $J_2$  non rappresentano l'intera energia dell'atomo, ma solo la parte che riguarda l'elettrone errante, cioè la sua energia cinetica e potenziale che da lui dipende. Secondo la denominazione da noi adottata,  $J_1$  e  $J_2$  sono quantità negative, di cui  $J_2$  è maggiore in valore assoluto di  $J_1$ . Se indichiamo con  $\nu$  la frequenza corrispondente al limite della serie data,  $J_1 = 0$  e

$$J_2 = -h\bar{\nu} \quad (18, a)$$

La stessa riga limite della serie si ottiene quando un elettrone che è esterno all'atomo ionizzato ritorna in quest'ultimo e, soggetto all'attrazione del nucleo, cade nell'orbita a cui corrisponde l'energia  $J_2$ . Immaginiamo però che l'elettrone raggiunga il "limite" esterno dell'atomo avendo una certa velocità  $v$  e di conseguenza un'energia cinetica  $\frac{1}{2}mv^2$ . In questo caso l'energia iniziale  $J_1$  non è uguale a zero e l'energia persa si ottiene portando la (18,a) nella (18) con  $J_2 = \frac{1}{2}mv^2$ . Designiamo con  $\nu'$  la frequenza del raggio emesso dall'assorbimento di tale elettrone da parte dell'atomo; l'energia persa deve essere uguale a  $h\nu'$ . Allora la (18) dà, dopo aver diviso entrambi i membri per  $h$ ,

$$\nu' = \nu + \frac{1}{2h}mv^2 \quad (18, b)$$

Poiché la velocità  $\nu$  non è soggetta ad alcuna condizione quantistica, può assumere tutti i valori possibili a partire da zero. Da ciò segue che  $\nu'$  può avere anche tutti i valori a partire da  $\nu$ , e questo spiega la produzione di uno spettro continuo a partire dalla fine della serie. La distribuzione dell'intensità dell'energia radiante lungo questo spettro ovviamente dipende dal fatto che spesso si incontrano velocità  $v$  diverse tra gli elettroni che arrivano fortuitamente ai limiti dell'atomo. Abbiamo visto che lo spettro continuo dell'idrogeno, che inizia al limite della serie di Balmer, ha la sua massima intensità al limite stesso, ma ad una distanza abbastanza grande da esso. Non esiste ancora una ricerca teorica su questo tema.

La spiegazione che abbiamo appena dato può riguardare le parti continue degli spettri dell'idrogeno e del sodio. Ma esiste la possibilità di un altro caso di produzione di tali parti continue la cui realizzazione può essere prevista negli spettri degli alogeni appartenenti al gruppo VII degli elementi del sistema periodico e precedenti i gas nobili. Negli atomi alogeni ci sono 7 elettroni nello strato esterno, e abbiamo visto nel capitolo IV, § 2, V, che gli alogeni hanno la tendenza a completare la struttura dell'anello esterno mediante l'unione a questo anello di un ottavo elettrone. Nella tabella presentata non sono stati indicati gli alogeni, ma trovandosi prima dei gas nobili Ne, Ar, Kr e Xe, è chiaro che l'ottavo elettrone che manca loro deve disporsi sull'orbita  $n_2(np)$ , dove per F, Cl, Br e I il numero quantico principale  $n$  (numero d'ordine dello strato) è rispettivamente uguale a 2, 3, 4 e 5. Si comprende che anche in questo caso vale la formula (18,b), dove  $\nu$  è approssimativamente uguale alla frequenza del raggio che è emesso dall'atomo neutro dell'alogeno quando uno dei sette elettroni dello strato esterno ritorna dal limite dell'atomo alla sua orbita normale  $n_2$ . Abbiamo detto "approssimativamente" perché il settimo elettrone ritorna nella sua orbita quando lo strato esterno contiene sei elettroni, mentre l'ottavo si unisce all'atomo quando in questo strato ci sono già sette elettroni, sicché i valori dell'energia potenziale non saranno proprio gli stessi. Applicando la formula (18,b) al caso

considerato dell'unione di un ottavo elettrone ai sette elettroni dello strato esterno dell'atomo di un alogeno, vediamo che, se l'ottavo elettrone ha al limite dell'atomo la velocità  $v = 0$ , si ottiene un raggio quasi identico al raggio corrispondente al limite della serie. Ma  $v$  può avere tutti i valori possibili, ed è per questo che dobbiamo ottenere anche in questo caso uno spettro continuo, a partire dal limite della serie. Poco sopra abbiamo menzionato lo spettro continuo dei vapori dello iodio scoperti da Steubing. Fu J. Franck (1921) a dare la spiegazione che abbiamo appena presentato per la formazione di questo spettro. Per lo iodio,  $n = 5$ , e l'orbita su cui cade l'ottavo elettrone è determinata dal simbolo  $5_2(5p)$ .

II. *Affinità degli atomi per gli elettroni*. - In chimica si parla dell'affinità di un elemento per un altro come misura della tendenza alla combinazione chimica. W. Kossel (1916) in un lavoro molto ampio fu il primo (o uno dei primi) ad applicare questa parola alla tendenza dell'atomo neutro ad unirsi ad un elettrone e in questo modo elettrizzarsi negativamente. Questa tendenza a unirsi con un elettrone è detta da Kossel *l'affinità dell'atomo per l'elettrone*, che chiameremo abbreviando con "affinità". Per i gas nobili che hanno lo strato esterno completamente riempito da 8 elettroni, questa affinità è nulla. Si esprime chiaramente negli alogeni che, come dice Kossel, in tutti i casi favorevoli tendono ad unire un elettrone. La notevole opera di questo studioso si intitola: "Sulla formazione delle molecole e la loro dipendenza dalla struttura dell'atomo". Vi si troverà perfettamente spiegata la relazione fondamentale dell'affinità con un gran numero di reazioni chimiche e il sistema periodico degli elementi.

Per misurare questa affinità sono stati effettuati vari tipi di test, ma hanno dato solo risultati approssimativi, piuttosto qualitativi che quantitativi. Born per primo (1919) ha calcolato teoricamente l'affinità, basandosi sulla sua teoria dei reticoli nello spazio. L'atomo di un alogeno, dopo aver fissato un elettrone, costituisce ciò che nella teoria della dissociazione elettrolitica si chiama uno ione, più precisamente un *anione*. Secondo la terminologia corrente, però, è impossibile dire che questo atomo sia ionizzato, perché questo termine indica oggi un atomo che ha perso uno dei suoi elettroni. Born prende come misura dell'affinità di un atomo il lavoro che deve essere speso per separare dall'atomo neutro l'elettrone addizionale che si è unito ad esso. Se moltiplichiamo questo lavoro per il numero di Avogadro e convertiamo il prodotto in grandi calorie, otteniamo la misura dell'affinità di una data sostanza. È significativo che già nella sua prima memoria (1919) egli indichi la possibile importanza dell'affinità per la teoria degli spettri. Basandosi sulla sua teoria dei reticoli nello spazio, Born calcola l'affinità  $E$  degli alogeni in grandi calorie, e anche le lunghezze d'onda dei raggi che devono essere emessi quando l'ottavo elettrone si unisce allo strato elettronico esterno degli atomi. Ha trovato alcuni valori, ma poiché c'è stato un errore nella loro determinazione, non li riprodurremo. Contemporaneamente a quest'opera di Born apparve una memoria di Fajans (1919) sull'affinità; essa contiene i risultati:

Cl	Br	I	
$E = 116$	87	$81 \text{ gr. cal.}$	(19)
$\lambda = 2440$	3550	$3490 \text{ Å}$	

La lunghezza d'onda è calcolata nel modo seguente. Per un atomo serve un'energia liberatrice dell'elettrone

$$\varepsilon = h\nu = h \frac{3 \cdot 10^{10}}{E} \text{ Å}$$

Moltiplichiamo per il numero di Avogadro  $N$ , otteniamo  $N\varepsilon = E$ . Se  $E$  è espresso in grandi calorie e  $\lambda$  in angström, otteniamo

$$\lambda = \frac{2 \cdot 826 \cdot 10^5}{E} \text{ Å} \quad (19, a)$$

Avendo trovato un errore nei suoi calcoli, Born (1921) accettò come veri i valori di Fajans. In una seconda memoria (1919) Fajans esamina il ruolo che ha l'affinità quando un elettrone che si

muove a velocità moderata incontra una molecola  $HX$ , dove  $X$  è uno degli alogeni. Il calcolo mostra che in un simile incontro deve avvenire una “reazione” secondo la formula

$$HX + e = H + Xe \quad (19, b)$$

cioè, l'atomo di idrogeno viene liberato e si forma un anione dell'alogeno. Nel caso di  $HCl$  è necessario un piccolo afflusso di energia (la forza viva del movimento dell'elettrone), ma per  $HBr$  e  $HI$  la reazione è addirittura accompagnata da un rilascio di energia. Ora possiamo aggiungere che, sulla base della spiegazione che Franck ha dato della parte continua dello spettro dei vapori di iodio, accennata in questo paragrafo (I), siamo portati ad ammettere l'esistenza di un'affinità negli alogeni. Poiché il limite ben netto dello spettro continuo si trova intorno a  $\lambda = 4800 \text{ \AA}$ , allora con la formula (19,a) si ottiene per lo iodio

$$E = 59,2 \text{ gr. cal.} \quad (19, c)$$

invece di 81 gr. cal. e  $\lambda = 3490 \text{ \AA}$  (vedi (19)) che ha fornito la la teoria di Born. Il numero (19,c) rappresenta il risultato della prima misura dell'affinità sulla base delle osservazioni spettrali.

Poco dopo la memoria di Franck apparve una memoria di M. Born e W. Gerlach (1921) che, considerando esatti i risultati di Franck, spiegava la differenza tra i valori (19) e (19,c) con l'inesattezza della teoria su cui si basavano i calcoli di Born e Fajans. Inoltre Born e Gerlach trovano teoricamente per l'affinità dello zolfo

$$E = 45 \text{ gr. cal.} \quad (19, d)$$

con un errore possibile del 15%. P. Knipping (1921) ha studiato la ionizzazione dei vapori di  $HCl$ ,  $HBr$  e  $HI$  e ha calcolato l'affinità degli alogeni, che per  $I$  ha trovato in accordo con i risultati di Steubing e J. Franck. Ma tutta la questione ha preso un'altra svolta grazie alle nuove ricerche di W. Gerlach e F. Gromann (1923). Gli scienziati indicano innanzitutto che uno spettro continuo simile a quello mostrato da Steubing per lo iodio (limite  $4.800 \text{ \AA}$ ) si trova anche negli spettri del bromo (limite 4200) e del cloro (osservazioni di E. Angerer, 1922; limite 3180). Steubing ha studiato lo spettro dello iodio a  $450^\circ$ ; ma St. Landau (1922) ha mostrato che a temperature più elevate lo spettro continuo scompare a  $4800 \text{ \AA}$ . Gerlach e Gromann hanno osservato lo spettro dello iodio a temperature da  $500^\circ$  a  $1050^\circ$ , sotto una pressione di vapore da 0,1 a 10 mm. Come si sa le molecole di iodio, aumentando la temperatura, subiscono la dissociazione in atomi, tanto più completa quanto più la temperatura è elevata. Gerlach ritiene inoltre che la banda osservata da Steubing appartenga alle molecole di iodio. Ma si è studiata un'altra banda avente un limite chiaro a  $\lambda = 3460 \text{ \AA}$ ; appare nello spettro di scintilla dello iodio, come ha mostrato H. Konen (1898). Aumentando la temperatura scompaiono le bande dello spettro della molecola  $I^2$  e compaiono le numerose righe dello spettro dell'atomo  $I$ ; contemporaneamente si rafforza la fascia continua verso i  $3460 \text{ \AA}$ .

Questa banda appare grazie all'affinità dello iodio e le corrispondono i seguenti valori

$$\begin{cases} E = 41,8 \text{ gr. cal.} \\ \lambda = 3460 \text{ \AA} \end{cases} \quad (19, e)$$

in eccellente accordo con i valori teorici di Born. Ci torneremo nel Cap. IX sulla questione dell'affinità degli atomi per gli elettroni.

III. *Spettro di assorbimento dei gas.* - L'assorbimento costituisce il fenomeno opposto dell'emissione. L'energia radiante che affluisce dall'esterno è assorbita dagli atomi o dalle molecole di un gas; essa viene spesa per sollevare uno degli elettroni dello strato esterno, allontanandolo dall'orbita in cui si muove e per trasportarlo in una delle orbite più distanti possibili. E in questo caso il numero d'onda nella linea dello spettro di assorbimento è pari al quoziente con  $h$

della differenza di energie corrispondenti alle due posizioni dell'elettrone. Pertanto le condizioni quantistiche per l'emissione e l'assorbimento dell'energia radiante sono le stesse. Ciò riassume la base quantitativa della formulazione puramente qualitativa della legge di Kirchhoff, secondo la quale ad ogni riga dello spettro di assorbimento di un gas corrisponde una riga della stessa lunghezza d'onda nello spettro di emissione. Se il gas è nello stato non perturbato, l'elettrone che può essere sollevato si muove nella sua orbita normale, che è la più stabile, ed è per questo che lo spettro di assorbimento deve corrispondere allo spettro di emissione che è prodotto dalla caduta dell'elettrone da un'orbita esterna su questa orbita normale, alla quale corrisponde il termine più grande. Di conseguenza, lo studio degli spettri di assorbimento dei gas non perturbati dà la possibilità di determinare l'orbita normale dell'elettrone che si sposta. Per l'elio l'orbita fondamentale è  $1S(i_1)$ ; la serie  $1S - mP$  è nella parte dell'estremo ultravioletto, e questo spiega perché l'elio non perturbato non dà una riga di assorbimento nella parte visibile o nella parte ultravioletta più accessibile dello spettro.

L'energia radiante assorbita può sollevare l'elettrone dall'orbita in cui si trova a una qualsiasi delle orbite più alte; il limite della serie dello spettro di assorbimento coincide ovviamente con il limite della corrispondente serie dello spettro di emissione.

Ma oltre questo limite si trova una banda continua di assorbimento, del tutto analoga allo spettro continuo di emissione la cui origine è stata spiegata all'inizio di questo paragrafo. Fino al limite della serie non vi è assorbimento possibile se non quello dei raggi che soddisfano determinate condizioni. Ma oltre il raggio limite assorbito (supponiamo che attraverso il gas passi luce "bianca") seguono, dal lato delle frequenze  $\nu$  crescenti, raggi i cui quanti sono maggiori del quanto del raggio limite. Tutti questi raggi possono essere assorbiti, perché la loro energia innalza l'elettrone non solo fino al limite dell'atomo, ma gli conferisce anche una certa velocità  $v$ , che non è soggetta ad alcuna condizione quantistica. Anche in questo caso vale l'equazione (18,b): tutti i raggi i cui le  $\nu'$  sono maggiori di  $\nu$  possono essere soggetti ad assorbimento. È chiaro che la banda di assorbimento corrisponde alla ionizzazione del gas; nel capitolo dedicato alla ionizzazione dei gas ritorneremo sulla questione di cui abbiamo appena parlato.

Abbiamo ipotizzato che l'afflusso di energia radiante agisca su un gas indisturbato. Se gli atomi del gas sono stati precedentemente sottoposti alla perturbazione l'energia radiante che ricevono dà uno spettro di assorbimento corrispondente al passaggio dell'elettrone dall'orbita dove si trova già ad orbite ancora più elevate. Si considera questo fenomeno come la prova che l'elettrone che, secondo il postulato di Bohr, può muoversi indefinitamente sulla sua orbita normale senza emettere radiazioni, può rimanere per qualche tempo anche in altre possibili orbite senza che l'energia del suo moto si trasformi in energia radiante. Così, ad esempio, la molecola di idrogeno si divide, sotto l'azione dell'eccitazione elettrica, in due atomi e contemporaneamente un elettrone viene proiettato sulla seconda orbita  $i_2$ , cosa che appare fondamentale nella generazione della serie di Balmer. Un idrogeno così perturbato dà la stessa serie anche nello spettro di assorbimento; in prossimità delle linee  $H_\alpha$  e  $H_\beta$  si è osservata anche della dispersione anomala.

La questione dell'intensità dell'assorbimento può essere risolta ricorrendo al calcolo delle probabilità, mediante il principio di corrispondenza, che verrà esaminato più avanti. Una spiegazione dettagliata di questa questione e di altre ad essa correlate (diffusione e dispersione) può essere trovata nelle memorie di R. Ladenburg e F. Reiche.

## 6. Gli spettri e sistema periodico degli elementi

Più volte abbiamo menzionato, di sfuggita, i doppietti negli spettri dei metalli alcalino terrosi. Inoltre, nel § 3, abbiamo parlato degli spettri d'arco e di scintilla e abbiamo appreso la legge dello spostamento scoperta da Kossel e Sommerfeld. Esamineremo ora più in dettaglio le nozioni non molto complete, ma tuttavia molto importanti, che possediamo sulla relazione tra lo spettro di un elemento e la sua posizione nel sistema periodico degli elementi. Faremo spesso riferimento

alla tavola degli elementi e alla tabella, che indica la distribuzione degli elettroni nei diversi strati. Una panoramica completa di tutte le serie spettrali trovate prima del 1922 è fornita nel libro di F. Paschen e R. Götze.

Si vede prima di tutto che, tralasciando l'elio, la serie spettrale era stata trovata solo prima del 1922 negli elementi dei primi tre gruppi; negli elementi degli altri gruppi sono state rinvenute solo un numero limitato di serie. Si riferiscono al sesto gruppo (O, S, Se) e al settimo (Mn); nel quarto gruppo abbiamo solo deboli indicazioni per il C e poche serie per il Si; nel quinto gruppo non è stata scoperta nemmeno una serie. Nell'ottavo gruppo e nel gruppo zero (gas nobili, escluso l'elio) sono stati scoperti solo (1922) nel neon e nell'argon, ma attualmente sono stati trovati anche nello spettro del ferro. Sappiamo che nello spettro di un dato elemento possono esserci solo serie di doppietti, oppure serie di triplette e righe singole. In tutti gli elementi di un gruppo gli spettri sono dello stesso tipo, i primi (doppietti), o del secondo (triplette e righe singole).

La documentazione che possediamo su questo argomento, per quanto incompleta possa essere, ha portato prima Rydberg, poi Sommerfeld, alla famosa legge dell'alternanza che dice che, *se nei gruppi del sistema periodico si avanza nella direzione dei numeri crescenti di gruppi, i due tipi di spettri si alternano regolarmente*. Se si unisce questa legge di alternanza con quella dello spostamento si ottiene il seguente diagramma.

	Gruppi dispari I, III, (V), VII	Gruppi pari II, IV, VI	
Spettro d'arco	doppietti	triplette e righe singole	(20)
Spetto di scintilla	triplette e righe singole	doppietti	

Possiamo dire che quando si passa dallo spettro d'arco allo spettro di scintilla uno dei due tipi di spettri viene sostituito dall'altro.

Sappiamo che il numero del gruppo è uguale al numero di elettroni di valenza presenti nello strato esterno. Ecco perché possiamo formulare la legge dell'alternanza nel modo seguente; *Nello spettro d'arco (atomo neutro) gli atomi con un numero dispari di elettroni di valenza hanno spettri formati da doppietti, mentre gli atomi con un numero pari hanno spettri formati da triplette e righe singole*. Nello spettro di scintilla (atomo ionizzato), avviene il contrario. Diamo uno sguardo più da vicino ai vari gruppi del sistema periodico degli elementi.

Gruppo I. - Qui si tratta soprattutto dei metalli alcalini Li, Na, K, Rb e Cs. I loro spettri d'arco sono costituiti da doppietti, la cui distanza tra le righe aumenta con il numero d'ordine dell'elemento, come si vede nei seguenti numeri:

$$\begin{array}{ccc} \text{Li} & \text{Na} & \text{K} \\ \Delta\lambda = 0,151 & 6,0 & 34 \text{ \AA} \end{array} \quad (20,a)$$

Al primo gruppo appartengono anche Cu, Ag e Au in ognuno dei quali è presente un elettrone nello strato esterno. Non vi sono indicazioni sullo spettro dell'oro nel libro di P. e G. (Paschen e Götze). Negli spettri Cu e Ag ci sono serie di doppietti. Dello spettro di scintilla del Na e del K abbiamo già detto che è simile allo spettro multilineare dei gas nobili.

*Gruppo II.* - Questo gruppo comprende i metalli alcalino terrosi e anche Zn, Cd e Hg; gli ultimi tre hanno due elettroni di valenza nello strato esterno. Questi elementi danno spettri d'arco formati da triplette e singole righe; queste ultime sono state rinvenute in Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd e Hg; negli spettri di scintilla di tutti ci sono serie di doppietti; questo vale anche per Ra. La distanza tra le righe dei triplette corrispondenti aumenta ulteriormente contemporaneamente al numero d'ordine dell'elemento, come si può vedere nella tabella seguente, in cui le lunghezze d'onda e le loro differenze sono indicate in Å.

Mg	Cd	Hg	
5184	5086	5461	
	11	185	1103
5173	4801	4358	(20,b)
	5	123	311
5168	4678	4048	

*Gruppo III.* - Dovremmo aspettarci spettri d'arco formati da doppietti e spettri di scintilla formati da triplette e righe individuali. E in effetti osserviamo tali spettri. Per il boro ci sono doppietti. Al, Ga, In, Tl danno doppietti; Al nella scintilla dà triplette; per Se, Yt, La conosciamo solo serie di triplette.

*Gruppo IV.* - Paschen e Götze danno solo lo spettro del Si, composto da triplette. K.W. Meissner ha trovato alcune regolarità nello spettro del piombo; anche V. Thorsen ha scoperto alcune serie (1923-24).

Nel gruppo V Paschen e Götze non indicano serie spettrali.

*Gruppo VI.* - Nello spettro d'arco si devono ottenere serie di triplette e linee singole. In realtà, nello spettro dell'ossigeno si hanno serie di doppietti e triplette. Tuttavia, a giudicare da un carattere di cui parleremo più avanti (fenomeno Zeeman), si tratta solo di doppietti apparenti, impropri, secondo l'espressione di Sommerfeld (1922). Abbiamo infatti due insiemi di righe singole, benché disposte molto vicine tra loro, ma non collegate tra loro come due linee di un doppietto. Per lo zolfo e il selenio conosciamo serie di triplette.

*Cromo, manganese e ferro.* - Abbiamo già parlato dei multipletti del cromo e del manganese in § 4, I. Nel Mn ci sono anche serie di triplette nello spettro d'arco, il che è contrario al diagramma (20). Solo Ladenburg (1920) giunge alla conclusione che nel Mn e negli elementi vicini il numero di elettroni esterni è uguale a due, come negli elementi del gruppo II. Lo spettro del ferro contiene diverse migliaia di righe, tra le quali solo di recente si è riusciti a orientarsi. A. S. King (1913, 1922) ha suddiviso tutte le righe dello spettro del ferro in cinque gruppi che si distinguono tra loro per la temperatura alla quale compaiono, in modo che il gruppo I appare alla temperatura più bassa, e il gruppo V, alla temperatura più alta. Il primo lavoro sulla serie del ferro appartiene a F. M. Walters (1923), che vi ha trovato circa 20 multipletti con uguali differenze tra i numeri di vibrazioni. Poi Catalan (1923), ha mostrato che si tratta di triplette e quintetti. Poco dopo Hagenbach e Shumacher (1923) hanno trovato alcune serie.

Nel 1924 apparvero i lavoro molto estesi di O. Laporte, H. Gieseler e W. Grotrian, e infine d'Angerer e Joos. Prima di tutto hanno trovato che nello spettro del ferro ci sono quintetti e triplette. Il termine fondamentale, corrispondente allo stato normale dell'atomo, risultò essere il termine  $d$  di un quintetto. In seguito si sono evidenziati multipletti di 7 righe. H. Gieseler e Grotrian determinarono il valore numerico del termine fondamentale  $3d_4 = 65994 \text{ cm}^{-1}$ ; ciò significa che il 26° elettrone dell'atomo di ferro si muove su un'orbita il cui numero quantico azimutale è uguale a 3. È curioso che le righe di un multipletto appartengano per la maggior parte allo stesso gruppo di A. S. King. In un secondo lavoro O. Laporte ha studiato con maggiore precisione i multipletti di 7 righe. Alla fine delle sue memorie fornisce un elenco di 600 righe, che è riuscito a organizzare in serie, il che costituisce circa un quarto di tutte le righe sul ferro. Da notare che nella serie si collocano le righe più intense e anche tutte quelle che meno dipendono dalla temperatura, cioè che appartengono ai primi due gruppi di A. S. King.

*Gas nobili.* - Abbiamo già parlato dello spettro d'arco del neon (§ 3, I); qui abbiamo multipletti di 4 termini  $s$  diversi, di 10 termini  $p$  e 14 termini  $d$ ; in tutto circa 900 righe, disposte in maniera particolarmente fitta nella parte rossa dello spettro. Per l'argon Paschen e Götze indicano tre serie, nelle quali si possono individuare 18 termini  $p$ .

Per l'elio si dovrebbe, secondo la legge dell'alternanza, avere righe singole e triplette nello spettro d'arco; ma abbiamo visto al § 4, II, che l'ortoelio dà serie di doppietti. Si trova che le



righe di questi doppietti non corrispondono alle caratteristiche dei veri doppietti. Sommerfeld ritiene che le righe dei doppietti appartengano a due serie di righe individuali. W. Gerlach (1923) esprime l'idea che la serie sia composta da triplette che non sono riusciti a separarsi.

Tutto quanto appena spiegato in questo paragrafo fornisce un'ottima conferma della legge dell'alternanza. L'eccezione che costituiscono gli spettri a multipletti di cromo, ferro e manganese (cobalto e nichel non sono stati studiati) si spiega probabilmente perché in questi elementi uno strato interno prende elettroni in eccesso. È possibile che avvenga qualcosa di analogo per gli altri gruppi Ru, Rh, Pd e Os, Ir, Pt, nei quali abbiamo anche strati contenenti elettroni in eccesso.

Sommerfeld e W. Heisenberg (1921) hanno tentato di dare una spiegazione teorica della dipendenza del carattere della serie spettrale e del numero di elettroni nello strato esterno.

Per concludere, ricordiamo il notevole lavoro di W. Wien (1922), il quale ha mostrato sperimentalmente che le righe d'arco sono emesse da atomi neutri, che non sono deviate in un campo elettrico, mentre le righe di scintille sono emesse da atomi ionizzati, che subiscono una deflessione in un campo elettrico.

## 7. Introduzione al principio di corrispondenza

Nel 1910 Bohr completò la sua teoria con un nuovo principio che si rivelò degno fratello dei tre principi o postulati che costituivano la base originaria della sua brillante teoria. Il quarto principio è altrettanto audace, incomprensibile nella sua essenza, e si è dimostrato altrettanto fruttuoso quanto i primi tre. Lo chiameremo principio di *corrispondenza*. Possiamo già trovare nei primi lavori di Bohr (1913) alcune idee relative a questo principio.

Lo studio del principio di corrispondenza, e particolarmente la sua applicazione all'esame e alla soluzione di vari problemi, presenta difficoltà del tutto eccezionali, a causa della straordinaria complicazione dell'apparato matematico indispensabile. Esiste un libro di E. Buchwald (1923) dedicato al principio di corrispondenza, qualcosa di simile a un trattato classico, in cui l'autore ha cercato di semplificare il più possibile la spiegazione e di attenuare un po' le difficoltà. Inoltre ci sono articoli speciali di J. A. Kroutof, di N. A. Kramers, di Sommerfeld e altri, in cui viene spiegata l'essenza di questo nuovo e vasto capitolo della teoria di Bohr. Per non uscire dal quadro del "Trattato di Fisica" ci limiteremo alla spiegazione delle basi generali e dell'essenza principale del principio di corrispondenza.

Per affrontare il nostro problema confronteremo innanzitutto due diverse dottrine, una vecchia e una nuova, che, a quanto pare, sono in inconciliabile opposizione tra loro. Abbiamo in mente la vecchia elettrodinamica, detta classica, e la nuova teoria quantistica; le confronteremo affrontando fenomeni che abbiamo sempre incontrato e che incontreremo ulteriormente, che sono in primo piano nelle questioni relative alle molecole e agli atomi. Vediamo innanzitutto cosa dice la teoria classica in alcuni dei casi più semplici del moto di un elettrone. Immaginiamo che l'elettrone effettui un moto di vibrazione armonica (oscillatore), eseguendo al secondo oscillazioni di ampiezza  $C$ , oppure si muova con velocità costante su una circonferenza di raggio  $C$  (rotatore) compiendo 10 giri al secondo. La teoria classica porta ai seguenti risultati:

1. L'elettrone, sia esso oscillatore o rotatore, emette necessariamente energia radiante
2. In entrambi i casi la frequenza delle oscillazioni  $\nu$  (classica, cl.), è determinata dalla formula

$$(osc. \text{ e } rot.) \nu (cl.) = \omega \quad (21)$$

3. L'energia  $E$  emessa dai raggi, o l'intensità delle righe spettrali è proporzionale al quadrato dell'ampiezza o del raggio  $C$ , e alla quarta potenza della frequenza  $\omega$ , per cui si può scrivere

$$(osc. \text{ e } rot.) E = bC^2\omega^4 \quad (21, a)$$

dove  $b$  è un fattore di proporzionalità, dipendente dalla direzione del raggio.

4. L'oscillatore fornisce un raggio *polarizzato linearmente*; le oscillazioni elettriche sono parallele alle oscillazioni dell'elettrone.

5. Il rotatore generalmente emette un raggio polarizzato ellitticamente. Nella direzione perpendicolare al piano dell'orbita, il raggio è polarizzato circolarmente; nelle direzioni che sono nel piano dell'orbita, il raggio è polarizzato linearmente.

Consideriamo ora un vibratore anarmonico. Mentre per un vibratore armonico abbiamo l'equazione della vibrazione

$$x = C \cos 2\pi (\omega t + \beta) \quad (21, b)$$

dove  $t$  è il tempo e  $\beta$  una costante di fase, abbiamo per il vibratore anarmonico

$$x = \sum_{\tau} C_{\tau} \cos (2\pi \omega t + \beta_{\tau}) \quad (21, c)$$

dove  $\tau$  è la serie di interi 1, 2, 3, 4, ... Qui;  $x = f(t)$  viene scomposto in una serie di Fourier; il moto è composto dalla vibrazione fondamentale (prima) di ampiezza  $C_1$  di frequenza  $\omega$  e fase iniziale  $\beta_1$  e da una serie di altre vibrazioni di ampiezza  $C_2, C_3, C_4, \dots$  di frequenze  $2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$  e le fasi iniziali  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ .

Per analogia con le vibrazioni acustiche, tali vibrazioni aggiuntive sono talvolta chiamate armoniche. La teoria classica dice ancora:

6. Un oscillatore anarmonico emette certamente un numero infinito di raggi composti dalla vibrazione fondamentale e da tutte le sue armoniche. Tutti questi raggi vengono emessi contemporaneamente da un'unica sorgente (oscillatore).

7. La frequenza della vibrazione  $\nu_{\tau}$  (cl.) nel  $\tau^{\circ}$  raggio o nella  $(\tau - 1)^{-esima}$  armonica è uguale a

$$(osc. e rot.) \nu_{\tau}(cl.) = \tau \omega (\tau = 1, 2, 3, 4, \dots) bC^2 \omega^4 \quad (21, d)$$

8. L'energia  $E_{\tau}$  di questo raggio, cioè della  $(\tau - 1)^{-esima}$  armonica si esprime come nella (21,a) con la formula

$$(osc. anarm.) E_{\tau} = bC_{\tau}^2 (\tau \omega^4) \quad (21, e)$$

Vediamo ora ciò che dice la teoria quantistica.

9. Quando l'elettrone si muove in una delle orbite "possibili" (quantiche), non irradia affatto. A ogni orbita corrisponde il suo numero quantico  $n$ .

10. L'emissione avviene solo nel passaggio (caduta) dell'elettrone da una delle orbite ad un'altra per cui l'energia  $J_1$  dell'atomo diminuisce fino ad un certo valore  $J_2$ .

11. La frequenza  $\nu$  (quantistica, quant.), della radiazione emessa è determinata dalla formula

$$(rot.) \nu_{\tau}(quant.) = \frac{J_1 - J_2}{h} \quad (22)$$

dove  $h$  è la costante di Planck.

12. Un dato atomo emette un raggio di una singola frequenza ad ogni caduta di elettrone (22).

13. I raggi di diversa frequenza sono prodotti da cadute diverse degli elettroni e, in generale, in atomi diversi, cioè da fenomeni indipendenti l'uno dall'altro.

14. L'energia dei vari raggi, cioè l'intensità delle singole righe della serie spettrale di un dato elemento, in date condizioni, dipende dal grado di probabilità degli stati e degli eventi che provocano la radiazione che che gli corrisponde.

15. La teoria quantistica non dice nulla sulla polarizzazione dei raggi emessi.

Confrontando i primi 8 punti con gli ultimi 7, ci troviamo in presenza di due teorie completamente diverse, non solo nei principi di base, ma anche nelle deduzioni che impongono. Queste deduzioni sono in parte diverse e anche in parte opposte tra loro, come ad esempio i punti 1 e

10, 6 e 13 (d'altronde qui l'uso si riferisce all'oscillatore e 13 al rotatore). I punti 2 e 11, cioè le formule (21) e (22) sono inconciliabili; lo stesso vale per i punti (3) e (14).

Sembrerebbe che tra queste due teorie non vi sia e non si veda alcun legame e che in nessun modo l'una possa avvalersi delle deduzioni dell'altra. Ma il genio di Bohr è riuscito a trovare il punto in cui le due teorie non solo si toccano, ma addirittura si compenetrano e portano a risultati identici. Questo luogo è la regione dei numeri quantici elevati, cioè molto lontana dalle orbite possibili. Consideriamo il caso semplice di un rotatore, come quello rappresentato dall'elettrone dell'atomo di idrogeno o di  $\text{He}^+$ , quando l'orbita è una circonferenza. La teoria quantistica ci ha fornito le seguenti due formule: nel capitolo IV la formula (33) determina la frequenza  $n_i$  dei giri dell'elettrone nell'orbita  $i^{\text{esima}}$ ; ora designiamo con  $n$  il numero d'ordine dell'orbita e con  $\omega_n$  la frequenza delle rotazioni su tale orbita  $\omega_n$ . Allora la (33) dà

$$\omega_n = \frac{2cRZ^2}{n^3} \quad (23)$$

Quando l'elettrone cade dall'orbita  $m^{\text{esima}}$  alla  $n^{\text{esima}}$ , dove  $m > n$ , viene emesso un quanto di energia la cui frequenza, con le nuove designazioni, è pari a

$$\nu_{m,n}(\text{quant.}) = cRZ^2 \left\{ \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \quad (23, a)$$

Per la frequenza dei giri sulla  $m^{\text{esima}}$  orbita (di partenza) abbiamo, come nella (23),

$$\omega_m = \frac{2cRZ^2}{m^3} \quad (23, b)$$

Supponiamo ora che la caduta dell'elettrone avvenga in una regione "lontana", cioè per grandi valori di  $m$  e di  $n$ , e introduciamo la designazione

$$m - n = \Delta n \quad (23, c)$$

Sia dapprima

$$\begin{cases} \Delta n = m - n = 1 \\ m = n + 1 \end{cases} \quad (23, d)$$

Ciò significa che l'elettrone cade da un'orbita sulla vicina. Poniamo  $m = n + 1$  nella (23,a), otteniamo

$$\nu_{n+1,n}(\text{quant.}) = cRZ^2 \frac{2n+1}{n^2(n+1)^2} \quad (23, e)$$

Quando  $n$  è molto grande si possono trascurare le unità al numeratore e al denominatore; allora rimane

$$\nu_{n+1,n} = \frac{2cRZ^2}{n^3} \quad (23, f)$$

Confrontando questa equazione con la (23), vediamo che

$$(\text{rot.}) \nu_{n+1,n}(\text{quant.}) = \omega_n \quad (23, g)$$

Sopprimiamo l'indice  $n$ , allora (23,g) e (21) danno per il rotatore

$$(\text{rot.}) \nu_1(\text{quant.}) = \omega \quad (24)$$

Le teorie classica e quantistica portano formalmente allo stesso risultato; la frequenza delle vibrazioni nel raggio emesso è uguale alla frequenza dell'elettrone. Se nella (23,a) avessimo portato il  $n = m - 1$ , invece della (23,g) avremmo ottenuto (vedi 23.b),

$$\nu_{m,m-1}(\text{quant.}) = \omega_m \quad (24, a)$$

I primi membri della (23,g) e (24,a) sono ovviamente identici; è chiaro che la semplificazione che abbiamo introdotto passando dalla (23,e) alla (23,f) conduce all'uguaglianza  $\omega_n = \omega_m$ , di cui è facile convincersi della correttezza, portando, ad esempio,  $m = n + 1$  nella (23,b); per questo motivo siamo riusciti a rimuovere il segno  $n$  nella (23,g); e scrivere l'uguaglianza (24).

Torniamo all'uguaglianza più generale (23,c), dove  $\Delta n = 1, 2, 3, 4$ , ma  $n > \Delta n$ , cioè  $n$  è molto grande rispetto a  $\Delta n$ . Se nella (23,a) poniamo  $m = n + \Delta n$  o  $n = m - \Delta n$  e trascuriamo il numero  $\Delta n$  rispetto a  $n$  o a  $m$ , allora otteniamo facilmente, introducendo ancora un'altra designazione semplificata e confrontando con la (21,d).

$$\nu_{\Delta n}(\text{quanti. rot.}) = \omega \Delta n \quad (\Delta n = 1, 2, 3, 4 \dots) = \nu_{\tau}(\text{cl. rot. ang.}) \quad (25)$$

Anche qui la teoria classica e quella quantistica conducono ad un risultato formalmente identico, in cui all'intero  $\Delta n = m - n$  che determina l'entità della rotazione dell'elettrone nella teoria quantistica del rotatore, corrisponde un numero d'ordine nella serie costituita dalla vibrazione fondamentale e dalle sue armoniche della teoria classica dell'oscillatore anarmonico.

Il difetto della formula (25) è che stiamo confrontando la teoria classica dell'oscillatore anarmonico con la teoria quantistica del rotatore o, per essere più precisi, con l'atomo di idrogeno. Ma si può sostituire questa formula con un'altra se si pone la questione della teoria quantistica dell'oscillatore anarmonico o, in modo più generale, di qualsiasi sistema dotato di un grado di libertà e, quindi, di un grado di periodicità. Un tale sistema è caratterizzato dal fatto che il suo stato è determinato da una coordinata generalizzata  $g$  e da un impulso generalizzato  $p$ , definiti dalla formula (20) del capitolo II; inoltre, un tale sistema ritorna al suo stato dopo intervalli di tempo pari a  $T = \frac{1}{\omega}$ . Applicando la teoria quantistica a un tale sistema, di cui l'oscillatore anarmonico rappresenta un caso particolare, si può dimostrare che nel dominio dei numeri quantici elevati la frequenza  $\nu_{\Delta n}$  dei raggi emessi dal sistema nel passaggio dallo stato  $m$  (numero quantico) allo stato  $n$ , dove  $m - n = \Delta n$ , è determinato dalla formula (25), cioè

$$\nu_{\Delta n}(\text{quant.}) = \omega \Delta n = \nu_{\tau}(\text{cl.}) \quad (26)$$

Per grandi valori di  $m$  e  $n$  abbiamo l'oscillazione fondamentale e le sue armoniche. La deduzione della formula generalizzata (26) è piuttosto complicata e la passeremo sotto silenzio. Anche la teoria classica nel caso generale parte da una formula del tipo (21,c) che dà per la frequenza l'espressione (21,d). L'identità dei valori numerici  $\Delta n$  e  $\tau$  ( $= 1, 2, 3$ ) ci ha dato il diritto di scrivere la (26).

Abbiamo qualificato i risultati come formalmente identici, perché le due teorie ci danno soltanto grandezze numeriche identiche per la frequenza di una certa specie di raggi che possono nascere dal moto dell'elettrone; le due teorie mostrano che tali frequenze sono pari a  $\omega, 2\omega, 3\omega, p\omega$ , dove  $p$  è un numero intero e  $\omega$  la frequenza delle vibrazioni o rivoluzioni dell'elettrone. Ma dal punto di vista fisico la differenza resta qui più profonda.

Secondo la teoria classica tutti i raggi sono emessi contemporaneamente dal moto di un elettrone; secondo la teoria quantistica vengono emessi dalle cadute dell'elettrone dalla sua orbita verso altre varie orbite. La vibrazione fondamentale emessa secondo la teoria classica è uguale alla vibrazione che, secondo la teoria quantistica, viene emessa dall'elettrone che cade sull'orbita vicina; e le armoniche della teoria classica corrispondono nella teoria quantistica alle cadute dell'elettrone sulla seconda, terza, quarta, ecc, orbita dalla propria. Qui è difficile parlare di analogie; si tratta di una corrispondenza esteriore, formale, o anche di un'uguaglianza approssimata di due serie di numeri. A questo proposito va ricordato che tutto quanto detto si riferisce solo al caso del moto dell'elettrone su orbite distanti, cioè a fenomeni la cui sede è ai limiti dell'atomo. L'uguaglianza infatti si ottiene solo al limite, per  $n = \infty$ , cioè a distanza infinita dal nucleo dell'atomo. Sommerfeld fornisce una curiosa interpretazione delle formule (24) e (26). Egli considera un semplice rotatore, cioè l'atomo di idrogeno. Secondo la teoria

quantistica abbiamo due formule fondamentali

$$\Delta J = h\nu \quad K = \int pdq = nh \quad (26, a)$$

dove  $\Delta J$  è la variazione dell'energia dell'atomo per la caduta dell'elettrone che è accompagnata da una variazione di  $\Delta n$  unità del numero quantico dell'orbita;  $K$  è l'integrale quantistico, di modo che  $\Delta K = h\Delta n$ . Se da ciò si ricava  $h$  e lo si porta nella prima equazione (26,a), si ottiene

$$\nu(quant.) = \frac{\Delta J}{\Delta K} \Delta n \quad (\Delta n = 1, 2, 3, \dots) \quad (27)$$

Torniamo alla teoria classica, secondo la quale esiste solo una frequenza fondamentale ( $\nu_1$ ) delle oscillazioni uguale alla frequenza  $\omega_n$ , sulla  $n$ -esima orbita, di modo che

$$\nu_1(cl.) = \omega_n \quad (27, a)$$

L'energia  $J$  dell'atomo, quando l'elettrone si muove sulla  $n$ -esima orbita è uguale a

$$J = -\frac{cRhZ^2}{n^2} \quad (27, b)$$

dove  $R$  è la costante di Rydberg per il numero d'onda; pertanto

$$\frac{1}{h} \frac{dJ}{dn} = \frac{2cRZ^2}{n^3}$$

Ma  $h\Delta n = \Delta K$ ; la quantità al secondo membro è uguale a  $\omega_n$  o a  $\nu_1$ , di modo che

$$\frac{dJ}{dK} = \nu_1(cl.) \quad (27, c)$$

Aggiungiamo a questa le armoniche superiori (che realmente non esistono nella teoria classica del risuonatore) e otteniamo

$$\nu(cl.) = \frac{dJ}{dK} \tau \quad (\tau = 1, 2, 3, \dots) \quad (28)$$

Il confronto delle formule (27) e (28) mostra che la differenza tra le teorie classiche e quella quantistica si riduce alla differenza tra la teoria degli infinitesimi (calcolo differenziale) e la teoria delle differenze finite. Abbiamo considerato un rotatore, un oscillatore armonico e anarmonico e il caso generale di un sistema periodico a un grado di libertà. Passiamo ora al caso di un sistema multiperiodico; Ammettiamo che il numero di periodi esistenti contemporaneamente sia uguale al numero di gradi di libertà. Siano  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$  le frequenze di questi moti periodici che esistono nel sistema, nei quali queste frequenze non hanno misura comune, per cui non possiamo avere un'equazione di forma

$$a_1\omega_1 + a_2\omega_2 + \dots + a_s\omega_s = 0 \quad (28, a)$$

dove  $a_1, a_2, \dots, a_s$  sono numeri interi. Come esempio di un tale sistema si può prendere un elettrone che descrive una curva di Lissajous piana e non chiusa con frequenze  $\omega_1$  e  $\omega_2$  incommensurabili tra loro, di due vibrazioni rettangolari

$$\begin{cases} x = A \cos 2\pi (\omega_1 t + \beta_1) \\ y = B \cos 2\pi (\omega_2 t + \beta_2) \end{cases} \quad (28, b)$$

La teoria quantistica mostra che se lo stato del sistema è determinato da  $s$  coordinate generalizzate  $q_1, q_2, \dots, q_s$ , il numero di condizioni quantistiche è uguale a  $s$ . Rispetto a ciascuna

di esse, il sistema può trovarsi in tutta una serie di stati “possibili”, per cui lo stato vero del sistema in un dato istante è determinato dall’insieme dei numeri quantici  $n_1, n_2, \dots, n_s$ ; per un altro stato abbiamo i numeri  $m_1, m_2, \dots, m_s$ . Quando il sistema passa dal secondo stato al primo, allora le variazioni dei numeri quantici sono

$$\Delta n_1 = m_1 - n_1 \quad \Delta n_2 = m_2 - n_2 \quad \dots \quad \Delta n_s = m_s - n_s \quad (28, c)$$

Si può dimostrare che una tale variazione dello stato di un sistema è accompagnata da radiazione la cui frequenza, per un valore elevato di  $n_i$  cioè  $n_i > \Delta n_i$  è

$$\begin{cases} \nu(\text{quant.}) = \omega_1 \Delta n_1 + \omega_2 \Delta n_2 + \dots \omega_s \Delta n_s \\ \Delta n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (29)$$

Da ciò si vede che il sistema può emettere  $s$  vibrazioni fondamentali diverse ( $\nu = \omega_i$ ), tutti gli armonici superiori ( $\nu = \omega_i \Delta n_i$ ) e tutte le possibili combinazioni di toni (29) (prendendo in prestito questa espressione dall’acustica). Ma ogni cambiamento nel sistema corrisponde soltanto ad una vibrazione emessa, la cui durata è espressa dalla formula generale (29).

La teoria classica dice che una qualsiasi delle coordinate generalizzate  $q$  e anche lo spostamento  $x$  in una qualsiasi direzione sono determinati dalla  $s$  volte multipla serie di Fourier,

$$x = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \dots \sum_{\tau_s} C_{\tau_{1-s}} \cos \left\{ 2\pi (\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \dots + \omega_s \tau_s) + \beta_{\tau_{1-s}} \right\} \quad (29, a)$$

Qui ogni somma è estesa ai valori  $\tau = 0, 1, 2, 3, \dots$ ; le ampiezze  $C$  e le costanti di fase  $\beta$  dipendono da tutti i moltiplicatori  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_s$ .

Un tale sistema emette, secondo la teoria classica, tutte le vibrazioni contemporaneamente, la cui frequenza è determinata dalla formula generale

$$\begin{cases} \nu(\text{cl.}) = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3 \tau_3 + \dots + \omega_s \tau_s \\ \tau_i = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (30)$$

L’energia  $E_{\tau_{1-s}}$  è proporzionale al quadrato dell’ampiezza  $C_{\tau_{1-s}}$ . Confrontando la (29) e la (30), vediamo che per numeri quantici elevati

$$\nu(\text{quant.}) = \nu(\text{cl.}) \quad (31)$$

Ma, secondo la teoria classica, tutti i "toni armonici", e le "combinazioni di toni", che insieme possono essere chiamate vibrazioni parziali, sono emessi da un sistema simultaneamente e continuamente. Secondo la teoria quantistica, ciascuna di queste vibrazioni può essere emessa da un sistema quando i suoi cambiamenti avvengono nella regione dei numeri quantici elevati ( $n_i \gg \Delta n_i$ ); ma queste emissioni avvengono per eventi diversi dal tempo e dalla sorgente, ad esempio quando si ha un gran numero di sistemi simili.

Tutto quanto esposto finora porta al seguente risultato: *la teoria quantistica fornisce nel dominio dei numeri quantici elevati le stesse frequenze di vibrazione per i raggi emessi da un sistema come la teoria classica.*

Se passiamo da numeri quantici elevati a numeri più bassi, l’uguaglianza formale cessa di esistere. Ciò si può vedere nella tabella seguente, nella quale i rapporti  $\nu(\text{cl.})/\nu(\text{quant.})$  relativi al caso del passaggio di un elettrone dall’orbita  $n$  all’orbita  $n - 1$ , cioè quando  $\nu(\text{cl.}) = \omega_n$  è determinato dalla formula (23)

$$\omega_n = \frac{2cRZ^2}{n^3} \quad (31, a)$$

Per  $\nu(\text{quant.})$ , otteniamo la sua espressione scrivendo nella (23,a)  $n$  invece di  $m$  e  $n - 1$  invece di  $n$ . Si ottiene

$$\frac{\nu(\text{cl.})}{\nu(\text{quant.})} = \frac{2(n-1)^2}{n(2n-1)}$$

Questa formula dà

$$\left\{ \begin{array}{ccccccccc} n = 2 & 4 & 6 & 10 & 20 & 40 & 100 \\ \tau_i = 0,33 & 30,643 & 0,758 & 0,853 & 0,926 & 0,963 & 0,985 \end{array} \right. \quad (32, a)$$

La disuguaglianza dei risultati delle due teorie per i piccoli numeri quantici si mostra in modo particolarmente evidente se si considera, ad esempio, la serie di Balmer, nella quale confrontiamo, come in precedenza, le cadute dell'elettrone di  $m - n = 2, 3, 4, \dots$  con le armoniche della vibrazione date dalla teoria classica. Nella serie di Balmer non abbiamo la caduta dell'elettrone da un'orbita alla serie di altre orbite successive, ma, al contrario, la caduta di una serie di orbite ( $m = 3, 4, 5, \dots$ ) a una e una sola orbita ( $n = 2$ ). Ma è facile capire che i risultati devono essere gli stessi. Seguendo la teoria classica (elettrone nella seconda orbita) dobbiamo ottenere un raggio per il quale  $\nu = \omega$ ; si possono aggiungere le armoniche  $\nu = 2\omega, 3\omega, 4\omega, \dots$ , che si otterrebbero modificando leggermente le condizioni. Otteniamo così uno spettro di righe le cui frequenze formano una progressione aritmetica. La teoria quantistica fornisce una serie di Balmer, di carattere completamente diverso, perché la frequenza è determinata da una formula del tipo

$$\nu = \lambda - \frac{B}{m^2} \quad (m = 3, 4, 5, \dots) \quad (33)$$

con un limiti  $\nu = A$  per  $m = \infty$ . La differenza delle frequenze di due righe vicine diminuisce rapidamente e in una piccola porzione dello spettro si concentra un numero infinito di righe. Si vede da ciò che non esiste alcuna analogia, neppure lontana, tra le deduzioni delle due teorie.

## 8. Principio di corrispondenza

Nel paragrafo precedente abbiamo esaminato in dettaglio i fatti che sono serviti come base a Bohr per formulare il suo principio di corrispondenza. Ricordiamo ancora una volta due di questi fatti. Per un semplice rotatore abbiamo trovato (vedi (24)) che per grandi valori di  $n$

$$\nu_1(quant) = \omega = \nu(cl) \quad (34)$$

Per il caso generale di un sistema multiperiodico abbiamo dedotto la formula (31), che si riferisce anche a grandi numeri quantici  $n_1$ ; la riprendiamo con l'aggiunta (vedi (29) e (30)),

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu(quant.) = \nu(cl.) \\ \Delta n_i = \tau_i \end{array} \right. \quad (34, a)$$

Ricordiamo l'enunciato: *la teoria quantistica dà, nel dominio degli alti numeri quantici, per i raggi emessi da un sistema, le stesse frequenze di vibrazione della teoria classica.* In tempi recenti (1923) Bohr considera la prima delle equazioni (34), cioè  $\nu_1(quant) = \omega$ , come la più importante, in quanto stabilisce un legame tra emissione quantistica e meccanismo atomico quantistico.

Partendo dal fatto appena formulato, Bohr costruisce il suo principio di corrispondenza, che abbiamo detto essere altrettanto ardito, incomprensibile e altrettanto fruttuoso per la scienza quanto i tre postulati su cui si basa l'intera teoria quantistica della struttura dell'atomo. Il principio di corrispondenza ha due parti:

I. *Per grandi numeri quantici, non solo la frequenza delle vibrazioni ma anche tutte le altre proprietà dei raggi emessi da un sistema diventano identiche alle proprietà stabilite dalla teoria classica.*

II. *Per i numeri quantici bassi le proprietà della radiazione si trovano in corrispondenza con le proprietà della radiazione classica; ciò significa che le seconde di queste ultime proprietà possono*

dare indicazioni che serviranno da guida per la determinazione approssimata delle prime. Un segno di corrispondenza sembra essere l'equazione fondamentale

$$\Delta n_i(\text{quant.}) = \tau_i(\text{cl.}) \quad (35)$$

Tra le proprietà della radiazione ci sono in primo piano l'intensità (energia) e la polarizzazione, poi, come vedremo, l'esistenza stessa della radiazione, cioè la possibilità della sua produzione.

La prima parte del principio di corrispondenza rappresenta un'audace generalizzazione del risultato trovato per una proprietà parziale della radiazione (frequenza delle vibrazioni), mentre la seconda parte è un'estrapolazione ancora più audace di un dominio di fenomeni (grandi valori di  $n$ ) ad un altro (piccoli valori di  $n$ ). In una forma semplice Bohr esprime innanzitutto questo principio in questi termini: *tutte le leggi della teoria quantistica, per valori crescenti di  $n$ , passano asintoticamente alle leggi della teoria classica.*

L'equazione (35) indica ciò che si corrisponde nelle due teorie; esprime simbolicamente il seguente enunciato, più preciso e completo (Sommerfeld, A.u.S.; 3a ed., p. 703):

*A ogni variazione dello stato di un sistema possibile secondo la teoria quantistica corrisponde una radiazione parziale definita dalla teoria classica, quella il cui numero d'ordine  $\tau_i$  è uguale alla variazione  $\Delta n_i = m_i - n_i$  del numero quantico e che caratterizza la variazione avvenuta nel sistema. Per calcolare l'ampiezza e determinare il carattere della polarizzazione di questo raggio parziale, si utilizzeranno i metodi della teoria classica e poi si riporteranno i risultati alla radiazione (o alla riga spettrale) che è definita dalla corrispondente variazione quantistica dello stato del sistema. Il principio di corrispondenza afferma che con questo processo si ottiene esattamente l'intensità e la polarizzazione della riga spettrale per numeri quantici infinitamente grandi, e questo è approssimativamente vero per numeri quantici non molto considerevoli (ma non molto piccoli).*

Bohr sottolinea che il principio di corrispondenza non può in alcun modo essere considerato come un ponte che unisce le due teorie e non può superare la differenza dei loro fondamenti. Queste basi sono inconciliabili, sono essenzialmente diverse. Il principio di corrispondenza presenta esclusivamente un'indicazione di uguaglianza che può essere raggiunta in modo asintotico tra i risultati delle due teorie.

Nell'enunciato dettagliato sono menzionate l'intensità e la polarizzazione delle righe spettrali emesse. Esaminiamo innanzitutto la questione dell'intensità, cioè dell'energia della radiazione. I punti 3 e 14, all'inizio del paragrafo precedente, parlano di questo; il loro confronto mostra con particolare chiarezza quanto siano inconciliabili le proposizioni fondamentali delle due teorie. In uno di essi si indica il quadrato dell'ampiezza, e questo si riferisce anche al caso di cui parlano le formule (29,a) e (30). Nell'altra teoria l'intensità è determinata dalla probabilità di un dato stato o evento, e principalmente del passaggio del sistema da un determinato stato ad un altro. Il principio di corrispondenza postula che per grandi valori di  $n$  questa probabilità è misurata esattamente, e per piccoli valori di  $n$ , approssimativamente dal quadrato dell'ampiezza corrispondente secondo la teoria classica a un dato evento.

Sommerfeld (A.u.S., 4a ed., 1924, p. 332) dice qualcosa di estremamente interessante e caratteristico: "La statistica, a noi sconosciuta, degli eventi particolari di natura quantistica, sono determinate infatti dalla teoria classica; calcolando il rapporto delle ampiezze per lo spettro classico, si ottiene il vero rapporto delle intensità, cioè la frequenza relativa dei corrispondenti eventi quantistici. E nella stessa pagina: "La teoria classica sbaglia nell'ammettere che il rapporto delle intensità sia determinato meccanicamente dalla caratteristica del moto dell'elettrone; in realtà essa fornisce una statistica dei singoli eventi che manca alla teoria quantistica, per così dire senza volerlo e senza rendersi conto dei suoi fondamenti.

Lo stesso principio postula inoltre che la polarizzazione dei raggi emessi secondo la teoria quantistica (le condizioni e la spiegazione sono le stesse) sia uguale a quella dedotta dalla teoria classica. Supponiamo, ad esempio, di avere un semplice rotatore, un atomo di H o He+ (su



un'orbita circolare) per il quale la teoria classica dà una polarizzazione indicata al punto 5 (inizio § 7). Il principio di corrispondenza dice che nella caduta di un elettrone da un'orbita lontana ad un'orbita vicina ( $\Delta n = 1$ ) si ottiene una radiazione che, in generale, è polarizzata ellitticamente; nel piano dell'orbita abbiamo una polarizzazione lineare e, nella direzione perpendicolare a questo piano, una polarizzazione circolare. Dobbiamo aspettarci che la stessa cosa accada ancora nel caso della caduta di un elettrone su un'orbita non vicina, quando  $\Delta n = 2, 3, 4, \dots$  e anche nel caso dei piccoli numeri quantici  $n$ .

Oltre alle questioni sull'energia e sulla polarizzazione della radiazione, il principio di corrispondenza risponde, come abbiamo detto, anche alla questione dell'esistenza stessa della radiazione, cioè alla questione della possibilità di questo o quel cambiamento di stato del sistema. La risposta è molto semplice: se la teoria classica mostra che manca una delle radiazioni, cioè che la sua energia è uguale a zero, o, in altre parole, se uno dei coefficienti  $C$  nello sviluppo (29,a) per il caso particolare (21,c), è uguale a zero, allora il corrispondente cambiamento di stato del sistema è impossibile. Più precisamente: se nella (29,a)

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\tau_1-s} = C(\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_s) = 0 \\ (29) \text{ dà } \nu(\text{quant.}) = 0 \\ \text{o vedi (35)} \quad \Delta n_i = \tau_i \end{array} \right. \quad (36)$$

Così il principio di corrispondenza diventa il principio di selezione. Applichiamo quanto detto al semplice rotatore; sappiamo che Bohr originariamente considerava l'atomo di idrogeno come tale. La teoria classica mostra che il rotatore emette una sola radiazione, per la quale  $\nu = \omega$ ; mancano le armoniche. Il principio di corrispondenza dice che, secondo la teoria quantistica, in questo caso il passaggio dell'elettrone è possibile solo da un'orbita a quella vicina ( $\Delta n = 1$ ). Ma sappiamo che nello spettro dell'idrogeno ci sono righe che sono prodotte dalle cadute dell'elettrone  $\Delta n = 2, 3, 4$ , ecc. Da ciò segue che il principio di corrispondenza obbliga a rifiutare il modello dell'atomo di idrogeno (e He+) dato come semplice rotatore e a sostituirlo con un sistema tale che la scomposizione del suo moto non fornisca solo la vibrazione fondamentale, ma anche le sue armoniche. Purtroppo non possiamo entrare in una spiegazione dettagliata dei vari casi di applicazione del principio di corrispondenza e dobbiamo limitarci all'indicazione di alcuni risultati.

Un caso di particolare interesse è quello in cui una delle coordinate  $q_1, q_2, q_3, \dots$ , che determina lo stato di un sistema è una coordinata ciclica, ciò significa che l'energia del sistema non dipende da questa coordinata, che chiameremo  $\varphi$ , e che l'impulso che gli corrisponde è costante, cioè indipendente dal tempo. Abbiamo un caso del genere quando nell'atomo esiste un elettrone esterno, chiamato di valenza, i cui moti da un'orbita all'altra rappresentano possibili cambiamenti di stato del sistema. Introduciamo le coordinate cilindriche  $r, z, \varphi$ , dove  $r$  è la distanza dell'elettrone dall'asse tracciato perpendicolare a un piano invariabile di cui si può dimostrare l'esistenza; prendiamo l'origine delle coordinate su questo piano. Per  $r$  e  $z$  si ottengono formule della forma (29,a) dove  $s = 2$ , per cui nel secondo membro, tra parentesi, c'è l'espressione  $\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2$ , e si prende la somma per gli interi  $\tau_1$  e  $\tau_2$ . Per  $\varphi$  si ottiene un'espressione simile, con l'aggiunta di un termine  $2\pi\omega_3 t$ , dove  $t$  è il tempo. Se si introducono le coordinate  $x = n \cos \varphi$  e  $y = n \sin \varphi$ , risulta che se  $x$  e  $y$  sono determinati anche da formule come la (29,a) dove tra parentesi si trova la somma  $\omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3$ , il cui ultimo termine non contiene il fattore  $\tau_3$ . Secondo la teoria classica tale sistema deve irradiare: 1° vibrazioni armoniche polarizzate linearmente, parallele all'asse  $z$ ; le loro frequenze sono determinate dalla formula

$$\nu_2(\text{cl.}) = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 \quad (36, a)$$

2° dei moti polarizzati circolarmente, perpendicolari all'asse  $z$  le cui frequenze di rotazione sono uguali a

$$\nu(\text{cl.}) = \omega_1 \tau_1 + \omega_2 \tau_2 + \omega_3 \quad (36, b)$$

Applicando il principio di corrispondenza, si può dimostrare rigorosamente quanto segue: poiché  $\omega_3$  ha come moltiplicatore l'unità, il numero quantico azimutale, che abbiamo designato con la lettera  $k$ , può variare solo di  $\Delta k = \pm 1$  oppure 0. La variazione  $\pm 1$  corrisponde a vibrazioni polarizzate circolarmente, parallele al piano fisso del sistema; la variazione 0 dà vibrazioni linearmente polarizzate perpendicolari a questo piano. Per gli atomi simili all'idrogeno il piano invariabile coincide con quello dell'orbita dell'elettrone,  $z = 0$ ; le vibrazioni rettilinee non esistono più e  $\Delta k = 0$  diventa impossibile. In tal modo *la regola importante di selezione è dedotta dal principio di corrispondenza*.

Tutto quanto appena detto si riferisce ad un atomo non soggetto ad un campo elettrico o magnetico esterno. La teoria classica mostra che in presenza di un tale campo devono esistere vibrazioni parallele alla direzione  $z$  di questo campo; ma il principio di corrispondenza mostra che in questo caso deve essere possibile un cambiamento di stato dell'atomo per il quale  $\Delta k = 0$ . Abbiamo già parlato di questo fatto più di una volta confermato dall'esperienza.

Ciò che si deve considerare più difficile da comprendere nel principio di corrispondenza è la determinazione dell'intensità relativa di una riga spettrale mediante un coefficiente nello sviluppo del moto dell'elettrone seguendo la serie di Fourier. Gli esperimenti che misurano il potenziale di ionizzazione, che esamineremo più avanti, dimostrano chiaramente che questa intensità è determinata statisticamente. E secondo la teoria quantistica, così come di fatto, la questione dell'intensità è una questione statistica che generalmente ha senso solo se esiste un numero enorme di sistemi simili, cioè di atomi. Non si comprende come una simile questione statistica possa essere risolta analizzando un meccanismo atomico. Anche se si parte dall'avvicinamento asintotico dei risultati delle due teorie, è anche difficile comprendere come si possa ricavare una legge statistica da un calcolo basato sulla teoria classica e senza alcun legame con la statistica (vedi sopra una citazione quasi testualmente dal libro di Sommerfeld).

Tuttavia c'è ancora una questione che non abbiamo toccato, quella che copre il principio di corrispondenza con una fitta nebbia, introduce in esso un elemento di oscurità, di indeterminatezza e, con ciò, di arbitrarietà. Ecco di cosa si tratta. Supponiamo che il sistema passi dallo stato A allo stato B. La teoria quantistica ammette che entrambi gli stati sono possibili, ma che il numero infinito di stati intermedi sono impossibili, salvo eccezioni unitarie (per  $\Delta n > 1$ ). Per grandi valori di  $n$  questi due stati differiscono poco tra loro. Ma il principio di corrispondenza riguarda anche bassi valori di  $n$  (punto II all'inizio di questo paragrafo) e qui sta la sua principale importanza. Esso sostiene che l'analisi dello stato del sistema, cioè del moto dell'elettrone, portando ad una formula del tipo (29,a), fornisce, sulla base della teoria classica, le proprietà della radiazione che accompagna il passaggio del sistema dallo stato A allo stato B. Ma allora sorge una questione di principio: quale dei due raggi A e B dovrebbe essere sottoposto all'analisi classica? Quando  $n$  è enorme, questa domanda non si pone più, ma per valori di  $n$  non molto grandi essa ci si manifesta in tutta la sua grandezza.

*Questa questione non è risolta*, ed è ciò che crea la nebbia di cui abbiamo appena parlato. L'analisi dei due stati può dare risultati completamente diversi, come si vedrà nell'esempio seguente. Supponiamo di avere un atomo di idrogeno con orbite ellittiche e circolari e che l'elettrone passi da un'orbita ellittica (A) a un'orbita circolare (B). È chiaro che l'analisi classica dà risultati completamente diversi per A e per B. Lo stato A dà una vibrazione fondamentale e le sue armoniche; lo stato B fornisce solo la vibrazione fondamentale, che è diversa da quella di A, e nessuna armonica. Come procedere allora per determinare l'intensità relativa delle righe spettrali, cioè la probabilità che il sistema passi da A a B? Sono possibili diverse risposte, e solo il confronto dei risultati con i dati sperimentali può portare alla soluzione della questione, che può portare alla dissipazione della nebbia. Possiamo, ad esempio, sottoporre i due stati all'analisi classica, cioè determinare i coefficienti di sviluppo secondo la serie di Fourier, e poi fare una media, ma quale media si fa su ciò che non si sa. Se una delle vibrazioni parziali (30) esiste in uno dei due stati, ma non nell'altro, saremo portati a pensare che la corrispondente variazione  $\Delta n$  i numeri

quantici sono possibili, ma improbabili. Se in entrambi gli stati mancasse la vibrazione parziale (30), sembrerebbe che il corrispondente passaggio quantistico sia impossibile. Ma l'esperienza dimostra che, per valori bassi di  $n$ , tale conclusione è inesatta. Sarebbe necessario sottoporre all'analisi classica anche gli stati intermedi, impossibili secondo la teoria quantistica, e ciò solo nel caso in cui manchi una delle vibrazioni (30) non solo negli stati estremi A e B, ma anche in quelli intermedi, che il corrispondente cambiamento di stato (29), nel quale  $\Delta n_i = \tau_i$  è impossibile. Si può dimostrare matematicamente con rigore il seguente teorema: la frequenza emessa secondo la teoria quantistica è pari alla media presa in modo determinato delle frequenze di tutti gli stati intermedi calcolata secondo la teoria classica. Questo teorema consegue immediatamente dalle formule (27) e (28).

Quasi tutte le questioni che abbiamo toccato in questo paragrafo e nel precedente vengono esaminate nel primo quarto dell'ottimo libro che abbiamo indicato, di E. Buchwald (1923); esse costituiscono una sorta di introduzione alla teoria del principio di corrispondenza. Tutto il resto del libro è dedicato alla spiegazione del metodo matematico per ottenere le formule di del tipo (29,a) e alle applicazioni del principio di corrispondenza al moto dell'elettrone sulle ellissi di Keplero e di Sommerfeld (capitolo III, §§ 6 e 7), alla questione dei satelliti delle righe spettrali, ai fenomeni di Zeeman e Stark, agli atomi contenenti più di un elettrone, alle molecole, ecc. Per tutto il resto dobbiamo rimandare il lettore a questo libro. Diciamo solo qualche parola su una questione, quella della scomposizione del moto dell'elettrone su un'ellisse di Keplero in vibrazioni armoniche. Il nucleo dell'atomo si trova in uno dei fuochi dell'ellisse. L'elettrone si muove sull'ellisse con un moto non uniforme, rimanendo più a lungo sulla metà dell'ellisse più lontana dal nucleo dell'atomo. Prendiamo le solite coordinate cartesiane  $x$  e  $y$  con l'origine nel centro dell'ellisse e assumiamo che il nucleo si trovi sulla parte negativa dell'asse  $x$ . Il valore medio della coordinata  $x$  rispetto al tempo è uguale a  $\frac{1}{2}\varepsilon a$ , dove  $a$  è il semiasse dell'ellisse ed  $\varepsilon$  l'eccentricità. Questo valore di  $x$  è la coordinata del punto che si trova esattamente a metà della distanza dal secondo fuoco; si chiama il centro elettrico dell'ellisse. II. Si trova che il moto dell'elettrone sull'ellisse può essere scomposto in un numero infinito di moti uniformi su orbite circolari, il cui centro comune è il centro elettrico dell'ellisse. Le frequenze dei giri su queste ellissi formano una progressione aritmetica  $\omega, 2\omega, \dots, \tau\omega$ . I coefficienti nello sviluppo della forma (29,a)  $x$  e  $y$  hanno una forma complessa; essi si esprimono con delle funzioni di Bessel di  $\tau\varepsilon$ .

Per il moto dell'elettrone su un'ellisse di Sommerfeld, si ottiene anche un numero infinito di moti circolari, per i quali le frequenze dei giri sono uguali a  $\tau\omega + \omega_0$ , dove  $\omega_0$  è la frequenza delle rivoluzioni sull'ellisse stessa. Dobbiamo limitarci a queste indicazioni.

CONCLUSIONE. - In questo capitolo abbiamo esaminato una serie di questioni relative alla teoria delle righe spettrali. Va notato, tuttavia, che non abbiamo in alcun modo toccato tre parti importanti ed estese di questa teoria, vale a dire; 1° i raggi Roentgen; 2° i fenomeni di Zeeman e Stark; 3° la ionizzazione dei gas mediante urti degli elettroni. Queste parti ci forniranno un ricco materiale per completare e chiarire molti dei punti che abbiamo presentato. La prima e la terza questione verranno esaminate più avanti (capitoli VI e IX).



# 6 I raggi X

## 1. Introduzione

Si trova nei trattati di fisica la presentazione di quanto si sapeva sui raggi X all'inizio del 1914. Ricorderemo rapidamente gli elementi essenziali, apportando talvolta qualche aggiunta. I raggi X hanno origine dove un flusso di elettroni in rapido movimento, ad esempio i raggi catodici, colpisce l'anticatodo. Siano  $V$  la differenza potenziale, espressa in unità el. m., tra il catodo e l'anticatodo,  $e$  ed  $m$  la carica e la massa dell'elettrone,  $v$  la velocità dell'elettrone al momento dell'urto sulla superficie dell'anticatodo.; la loro velocità iniziale alla partenza dal catodo può essere considerata nulla.

In questo caso il lavoro  $eV$  delle forze elettriche nel moto dell'elettrone deve essere uguale all'energia cinetica  $\frac{1}{2}mv^2$  dell'elettrone durante l'impatto sull'anticatodo; in questo modo di ottiene l'equazione fondamentale

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

che mette in relazione la differenza di potenziale  $V$  con la velocità  $v$ . Qui  $e$  e  $V$  sono espressi in unità el. m.,  $m$  in grammi e  $v$  in centimetri al secondo. La formula (1) dà

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V \frac{cm}{s}} \quad (1, a)$$

Se  $V$  è espresso in volt, il valore numerico della differenza di potenziale è  $10^8$  volte più piccolo, e quindi si ottiene per  $v$

$$v = 10^4 \sqrt{2 \frac{e}{m} V \frac{cm}{s}} \quad (1, b)$$

Invece di  $\frac{e}{m}$  (mettiamo  $1,769 \cdot 10^7$ , vedere (28), cap. I), otteniamo

$$v = 10^8 \sqrt{0,354 V \frac{cm}{s}} = 10^3 \sqrt{0,354 V \frac{km}{s}} \quad (2)$$

o, se sotto il radicale si scrive 0,36 approssimativamente ( $c$  velocità della luce, cioè  $3 \cdot 10^5$  km/s), si ha

$$v = 600 \sqrt{V} \frac{km}{s} = \frac{1}{5} \sqrt{V} \frac{c}{100} \frac{km}{s} \quad (3)$$

L'ultima formula mostra che la velocità acquistata dall'elettrone in un qualunque campo elettrico, con un percorso attraverso una differenza di potenziale di  $V$  volt, è  $\sqrt{V}/5$  per 100 della velocità della luce. Questa formula ci dà la velocità degli elettroni del raggio catodico durante il loro impatto sull'anticatodo se la differenza di potenziale tra catodo e antcatodo è  $V$  volt. Ciò che sorprende innanzitutto sono le enormi velocità che può acquisire l'elettrone che si muove tra una differenza di potenziale relativamente piccola, come si può vedere dalla tabella seguente, in cui  $V$  è espressa in volt e  $v$  in chilometri al secondo e in frazioni della velocità della luce

$$\begin{cases} V = & 1 & 25 & 100 & 10000 \text{ volt} \\ v = & 600 & 3000 & 6000 & 60000 \frac{km}{s} \\ & \frac{1}{500} & \frac{1}{100} & \frac{1}{50} & \frac{1}{5} c \end{cases} \quad (4)$$

Vediamo che la velocità dell'elettrone è completamente determinata dal numero di volt che misura la caduta di potenziale. Di conseguenza si conviene, e questa convenzione è generalmente adottata, di *esprimere la velocità degli elettroni in volt*. Il passaggio da volt a chilometri al secondo o frazioni della velocità della luce è dato dalla formula (3). Se si dice, ad esempio, che la velocità di un elettrone è di 100 volt, capiremo che è di 6000 km al secondo o  $\frac{1}{50}$  della velocità della luce. La comodità di designare la velocità in volt deriva dal fatto che si misura precisamente la differenza di potenziale tra l'inizio e la fine del percorso dell'elettrone (ad esempio tra catodo e anticatodo), ciò che determina completamente la velocità  $v$ .

Sappiamo che sulla superficie di una sostanza hanno origine i raggi secondari che vengono colpiti dai raggi primari emessi dall'anticatodo. Conosciamo anche l'assorbimento dei raggi X da parte di varie sostanze, da cui deriva la nozione di raggi molli e di raggi duri ed anche quella di polarizzazione dei raggi X.

I raggi X sono diffusi o caratteristici; questi ultimi furono scoperti nel 1907 da Barkla e Sadler, che notarono l'esistenza di due gruppi di raggi K e L. Aggiungiamo che Le Roux, avendo dal 1896 riconosciuto la non omogeneità dei raggi X emessi dall'anticatodo e la loro modificazione sotto l'azione di schermi metallici, era arrivato alla conclusione che "i metalli sembrano possedere la proprietà di fluorescenza di una specie particolare". Poi Sagnac (1897) ha scoperto l'assorbimento selettivo dei raggi X prodotti dai metalli, cioè raggi caratteristici di un dato metallo.

L'azione fotoelettrica dei raggi X consiste, come abbiamo visto, nel fatto che la superficie di un corpo su cui cadono emette elettroni; questa azione è del tutto analoga nel suo carattere all'azione fotoelettrica dei raggi visibili o ultravioletti. Strettamente legata a questo fenomeno è la ionizzazione dei gas da parte dei raggi X. Ricordiamo che questi raggi agiscono sulla lastra fotografica e su una superficie fluorescente.

La grande scoperta di Laue (1912) della *diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli*, l'avvento della spettroscopia dei raggi X e la teoria della struttura dei cristalli erano questioni ancora nuove nel 1914 e iniziavano solo ad essere studiate dagli scienziati. Dei due lavori immortali di Moseley, solo il primo (1913) cominciava appena ad essere conosciuto.

Ma ciò che si sapeva allora dimostra abbondantemente che i raggi X sono una forma speciale di energia radiante, che differisce da quelle finora conosciute perché la loro lunghezza d'onda  $\lambda$  è molto inferiore e la frequenza di vibrazione molto maggiore di quella dei raggi ultravioletti estremi. Abbiamo visto che tale lunghezza d'onda ha tutti i valori possibili da  $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$  fino a  $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$  (contando anche i raggi  $\gamma$  molli; vedi § 3); ne consegue che lo spettro dei raggi X si colloca ben oltre lo spettro dei raggi ultravioletti, la cui lunghezza d'onda più corta misurata fino ai tempi recenti (1923) è uguale a circa  $5000 \text{ \AA}$ . Lo spettro dei raggi X comprende circa 7 ottave; il suo centro si trova a una distanza di 13 ottave dal centro dello spettro dei raggi visibili, e la sua estremità è a una distanza di quasi 16 ottave dal limite estremo dei raggi violetti. Se lo spettro dei raggi elettrici è limitato, dal lato delle grandi lunghezze d'onda, dal raggio di cui  $\lambda = 4 \text{ km}$ , lo spettro totale dell'energia radiante, da  $\lambda = 4 \text{ km}$  a  $\lambda = \frac{1}{14} \text{ \AA}$ , comprende 50 ottave. Le lunghezze d'onda  $\lambda$  e i numeri di vibrazione  $\nu$  per i due raggi estremi di questo spettro sono

$$\begin{cases} \lambda & \nu \\ 4 \text{ km} & 75000 \\ \frac{1}{14} \text{ \AA} & 4 \times 10^{19} \end{cases} \quad (4, a)$$

Per i raggi X estremi, il numero di vibrazioni è assolutamente fantastico,  $4 \cdot 10^{19}$ . Per caratterizzare questo numero, immaginiamo che qualsiasi particella esegua un milione di vibrazioni al secondo; occorrerebbe un milione di anni perché questa particella effettui  $4 \cdot 10^{19}$ , cioè il numero di vibrazioni che compie il raggio X estremo in un secondo. Il rapporto delle lunghezze d'onda dei due raggi estremi (4,a) è uguale a  $0,5 \cdot 10^{15}$ , cioè mezzo milione di miliardi.

La grandezza dell'atomo può essere considerata, ad esempio, uguale a un angstrom; la differenza nelle lunghezze d'onda delle righe  $D_1$  e  $D_2$  del sodio è uguale a 6 angstrom. Ciò dà la

lunghezza d'onda del raggio X estremo

$$\lambda_{min} = \frac{1}{14} \text{ \AA} = \frac{1}{140 \cdot 10^6} \text{ mm} = \frac{1}{90} (D_1 - D_2) = \frac{1}{14} \text{ dell'atomo} \quad (4, b)$$

Pertanto la lunghezza d'onda totale di questo raggio è 90 volte inferiore alla differenza delle lunghezze d'onda di raggi molto vicini tra loro di cui è formata la riga gialla del sodio. Va anche notato che qui si parla della lunghezza d'onda del raggio  $\gamma$  emesso dalle sostanze radioattive; ma poiché questi raggi sono essenzialmente identici ai raggi provenienti dall'anticatodo dei tubi a raggi. X, noi li esaminiamo contemporaneamente ai raggi Röntgen.

I raggi diffusi danno uno spettro continuo o, come talvolta viene chiamato per analogia con i raggi visibili, uno spettro "bianco". Notiamo una particolarità importante, e cioè che lo spettro continuo ha sempre un limite netto dal lato delle piccole lunghezze d'onda. Questo limite corrisponde a valori di  $\lambda$  tanto più piccoli quanto la velocità  $v$  dei raggi catodici che la determinano è maggiore.

I raggi caratteristici danno uno spettro di righe, cioè uno spettro simile a quello dei gas e dei vapori incandescenti. Ma tra loro e gli altri spettri resta una differenza fondamentale. Gli spettri dei gas e dei vapori dipendono dalla sostanza che irradia; ogni sostanza ha il suo spettro particolare, e solo attraverso ricerche particolari, attente e complicate si può scoprire questo o quel tratto correlato tra gli spettri delle diverse sostanze, come è stato spiegato nel capitolo precedente. Qualcosa di ben diverso vediamo negli spettri dei raggi caratteristici ottenuti dai vari elementi che ricoprono la superficie dell'anticatodo. Tutti gli elementi hanno, entro limiti noti ma molto ampi, spettri di raggi X perfettamente identici; ciò significa che il numero, la posizione relativa e l'intensità relativa delle righe non dipendono dalla sostanza irradiante. Ecco perché si può parlare in generale dello spettro dei raggi X, della sua struttura, senza aggiungere l'indicazione della sostanza che emette questo spettro. L'influenza di questa sostanza si manifesta dalla posizione occupata dall'insieme delle righe spettrali nella scala spettrale generale dell'energia radiante o, in altre parole, le lunghezze d'onda delle righe spettrali dipendono dalla natura della sostanza, ma secondo una relazione molto semplice: *maggiore è il numero atomico  $Z$  di un elemento, più il suo spettro di raggi X è spostato verso le corte lunghezze d'onda* e più duri (penetranti) sono i raggi particolari di cui è formato lo spettro dei raggi X. Così il rapporto tra lo spettro e la sostanza è espresso dalla posizione, ma non dalla struttura dello spettro; con il passaggio da un elemento all'altro l'intero spettro viene spostato da una parte o dall'altra. Siccome il numero d'ordine  $Z$ , con quattro eccezioni varia parallelamente al peso atomico  $A$ , possiamo dire che i raggi X sono tanto più duri quanto più pesanti sono gli atomi che li emettono.

Lo spettro dei raggi X è formato da gruppi di righe. Attualmente (1925) si conoscono quattro di questi gruppi; li si indica con le lettere K, L, M e N. Ogni gruppo è composto da un determinato numero di righe le cui posizioni e intensità relative sono completamente determinate. Il gruppo K è il più lontano dalla parte visibile del spettro; nella sua composizione entrano i raggi più duri e di minore lunghezza d'onda. Il gruppo L è formato dai raggi più morbidi; esso è di più vicino ai raggi ultravioletti ed è separato dal gruppo K da un intervallo che raggiunge alcune ottave. Ancora più molli sono i raggi del gruppo M, e infine i più molli di tutti sono i raggi N scoperti di recente (1923); la loro lunghezza d'onda è la più lunga e arriva fino a  $17,66 \text{ \AA}$ . Come esempio indicheremo la posizione dello spettro del tungsteno ( $Z = 74$ ): il gruppo K è posto tra  $178 X$  ( $0,178 \text{ \AA}$ ) e  $213 X$ ; il gruppo L tra il  $1025 X$  e il  $1675 X$ ; il gruppo M tra  $6066$  e  $6973 X$  ( $6973 \text{ \AA}$ ). Non dobbiamo però credere di trovare in tutti gli elementi tutte le righe di tutti questi quattro gruppi. Non è affatto così. In primo luogo, ciascun gruppo può essere osservato solo per una serie specifica di elementi i cui numeri d'ordine sono  $Z$  compreso entro certi limiti  $Z_1$  e  $Z_2$  dove poniamo  $Z_1 < Z_2$ . Così il gruppo K è stato studiato per tutti gli elementi dal Na ( $Z_1 = 11$ ) al Pt ( $Z_2 = 78$ ); il gruppo L per gli elementi dal Fe ( $Z_1 = 26$ ) a U ( $Z_2 = 92$ ); il gruppo M, dal Dy ( $Z_1 = 66$ ) all'U ( $Z_2 = 92$ ); il gruppo N è noto solo per Bi ( $Z = 83$ ), Th ( $Z = 90$ ) e

U ( $Z = 92$ ). Per gli elementi da Na (11) a Mn (25), conosciamo solo il gruppo K; per pochi elementi sono stati trovati tre gruppi K, L e M, da Dy (66) a Pt (78), ad esempio per Tu (74), per il quale abbiamo indicato la posizione di questi gruppi. Non c'è dubbio che i gruppi K, L, M, N si trovino negli spettri di molti elementi che sono al di fuori dei limiti indicati, cioè K per  $Z < 11$  e  $Z > 78$ , L per  $Z < 29$ , M per  $Z < 66$  e N per  $Z < 83$ . Ma questi gruppi non possono essere studiati perché la lunghezza d'onda dei raggi corrispondenti è troppo lunga ( $\lambda > 18 \text{ \AA}$ ), e il metodo Laue non è applicabile ad essi. Quanto più molle è il gruppo, tanto maggiore deve essere il numero d'ordine dell'elemento nello spettro di cui vogliamo osservare convenientemente questo gruppo. In secondo luogo, un singolo gruppo contiene un numero disuguale di righe negli spettri dei diversi elementi. Ciò significa che le linee che rientrano in un dato gruppo, possono essere tutti osservati solo negli spettri di un piccolo numero di elementi. Per gli altri elementi, l'osservazione di queste o quelle righe è impossibile, e le ragioni possono essere diverse: la lunghezza d'onda è troppo grande, o è troppo piccola perché si possa vedere queste righe, ovviamente, o certe righe non possono prodursi, per una causa che verrà discussa più avanti.

Aggiungiamo un'altra osservazione importante riguardante le condizioni di formazione di uno qualsiasi dei raggi X; sia  $\lambda$  la lunghezza d'onda del raggio, che può essere primario, prodotto dall'afflusso di elettroni (raggi catodici) che colpiscono l'anticatodo, o secondario, prodotto da altri raggi X che cadono sulla superficie di un qualsiasi corpo. La durezza di un raggio è determinata, come abbiamo visto, dalla lunghezza d'onda. Conveniamo di considerare i raggi catodici come tanti più duri quanto maggiore è la loro velocità, espressa in volt (vedi la (3)). La condizione di eccitazione di un raggio può essere espressa come segue: *i raggi eccitanti devono essere più duri dei raggi eccitati*. Bisogna comprendere ciò che segue: se i raggi caratteristici della lunghezza d'onda  $\lambda$  sono secondari, cioè sono eccitati dai raggi X, la lunghezza di questi ultimi deve essere inferiore a  $\lambda$ . Se si tratta di un raggio primario, la durezza, cioè la velocità (in volt) dei raggi catodici deve superare un certo valore minimo  $V_{min}$ , in qualche modo equivalente alla durezza del raggio che lo origina. L'rapporto tra  $V_{min}$  e  $\lambda$  sarà indicata in seguito. Nel primo di questi due casi la condizione indicata corrisponde interamente alla legge di Stokes relativa alla fluorescenza.

È molto importante notare la seguente circostanza. Supponiamo che  $\lambda'$  o  $V_{min}$  abbiano raggiunto il valore che corrisponde alla condizione di produzione della riga più dura (almeno  $\lambda$ ) di uno dei gruppi K, L, M, N; allora tutte le righe di questo gruppo appariranno contemporaneamente. Si potrebbe sperare che le righe più molli di un dato gruppo appaiono per prime, cioè per  $\lambda'$  più grande (raggio meno duro, meno penetrante) o per una velocità dell'elettrone che è inferiore a questa  $V_{min}$  che è necessaria per la comparsa dei raggi più duri di questo gruppo.

*L'intensità relativa  $J$  delle righe di un dato gruppo non dipende dalla grandezza  $V \geq V_{min}$ . L'intensità generale aumenta in funzione di  $V$  secondo la legge*

$$J = a(V - V_{min})^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

che fu trovata da Webster e Clark (1917).

## 2. Lavoro di Moseley

Nel dicembre 1913 e nell'aprile 1914 apparvero due memorie immortali del giovane scienziato inglese H. G. J Moseley, ucciso nei Dardanelli nel 1914. Le memorie fondamentali di Bohr, quelle in cui espone la sua teoria sulla struttura dell'atomo, apparvero nel giugno e novembre 1913. Moseley accetta in tutto la teoria di Bohr, ed è su di essa che basa il suo ragionamento. Si comprende che accetta lo schema dell'atomo di Bohr così come era dato nella sua prima forma, in cui gli anelli elettronici giocavano un ruolo molto importante. Abbiamo visto che successivamente si è dovuto abbandonare l'idea di tali anelli. Per questo non sorprende che alcune rappresentazioni e deduzioni di Moseley non possano più essere accettate oggi e non

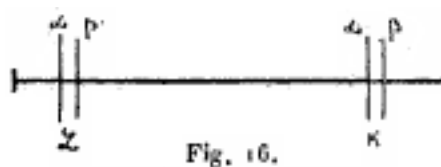


corrispondano alla realtà. Ma, data l'enorme importanza storica delle due memorie di Moseley, ne spiegheremo dettagliatamente il contenuto, indicando però i ragionamenti che hanno dovuto essere modificati.

W. H. e W. L. Bragg (padre e figlio) hanno per primi (1913) misurato la lunghezza d'onda dei raggi caratteristici del platino. Dopo H. G. J. Moseley e C. G. Darwin (luglio 1913) estesero queste osservazioni misurando  $\lambda$  per cinque righe e studiando anche lo spettro continuo emesso dal platino; infine W. H. Bragg ha misurato  $\lambda$  per alcune righe degli spettri di Ni, Tu e Rh. Da questi lavori risultava che negli spettri dei raggi X vi sono due gruppi di linee K e L. In un primo lavoro Moseley mostrò innanzitutto che in ciascuno dei due gruppi K e L soprattutto ci sono due righe più intense che egli designò con  $\alpha$  e  $\beta$ ; a volte sono rappresentate da  $k_\alpha, K_\beta, L_\alpha, L_\beta$ . I raggi  $\alpha$  sono più intensi dei raggi  $\beta$  e la loro lunghezza d'onda è maggiore di quella raggi  $\beta$ . Designiamo le lunghezze d'onda con  $\lambda_\alpha$  e  $\lambda_\beta$  e le intensità con  $J_\alpha$  e  $J_\beta$ ; noi abbiamo

$$\lambda_\alpha > \lambda_\beta \quad e \quad J_\alpha > J_\beta \quad (6)$$

Nella figura 16 sono rappresentati simbolicamente i quattro raggi  $\alpha$  e  $\beta$  dei gruppi K e L, supponendo che le lunghezze d'onda  $\lambda$  diminuiscano da sinistra a destra; le righe  $\alpha$ , più intense, sono segnate con tratti più marcati. I raggi  $\alpha$  e  $\beta$  appartenenti a uno stesso gruppo (K o L) sono molto vicini tra loro; la loro distanza è di pochi decimi di angstrom.



La distanza dei gruppi K e L di un elemento dato raggiunge qualche ottava. Diamo come esempio le lunghezze d'onda dei raggi  $K_\alpha$  e  $L_\alpha$  in angstrom per lo zirconio ( $Z = 40$ ) e per l'argento ( $Z = 47$ ).

	Zr (40)	Ag (47)
$K_\alpha$	0,794	0,650
$K_\beta$	6,091	4,170

Moseley ha trovato nel gruppo L, oltre ai raggi  $\alpha$  e  $\beta$ , tre altri raggi, che ha indicato con  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ , e  $\varphi$ . Ha studiato i raggi  $\alpha$  dall'Al (20) all'Ag (47) e i raggi L dallo Zr (40) all'Au (79). Ha scoperto che i raggi K e L si spostano regolarmente verso le lunghezze d'onda decrescenti, quando nel sistema degli elementi si passa dall'uno all'altro in ordine numerico crescente. La Figura 17 riproduce un famoso disegno tratto dalla prima memoria di Moseley; qui sono rappresentati per la serie degli elementi le righe K disposte in modo che le lunghezze d'onda aumentino da sinistra a destra (lo spettro visibile è molto lontano a destra). Si conferma qui che nel sistema periodico Co (27) è prima di Ni (28), sebbene i pesi atomici di questi metalli in ordine di grandezza si distribuiscano in ordine inverso. Inoltre si vede che l'emissione di raggi X è un fenomeno atomico e, di conseguenza, additivo, perché il Co contenente tracce di Ni e di Fe dà anche le righe di questi ultimi due metalli.

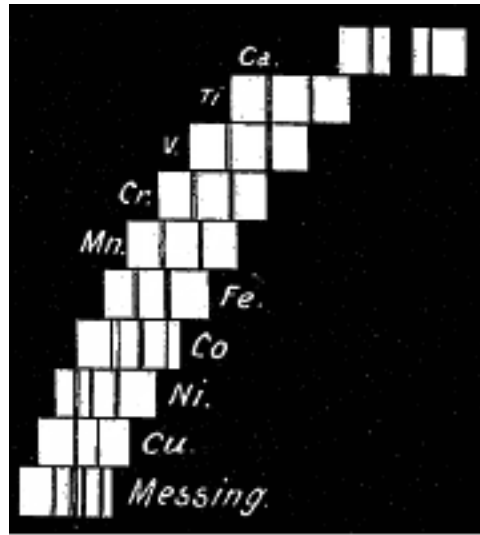


fig. 17

L'ultimo spettro in basso, ottenuto dall'ottone (Messing) contiene le righe di zinco e rame. Pertanto, *la posizione degli spettri dei raggi X è determinata dal numero d'ordine  $Z$  dell'elemento*. Lo studio di questi spettri dà la possibilità di determinare i numeri d'ordine di tutti gli elementi, se a uno degli elementi si assegna un determinato valore  $Z$ . Così procedeva Moseley, prendendo per Al il valore  $Z = 11$ . Così poté per primo indicare il numero di elementi fino all'uranio (92) e i numeri d'ordine degli elementi finora non scoperti. La fig. 18 riporta anche le righe K per la serie di elementi dall'As (33) al Rh (45), secondo Siegbahn; il numero di righe è maggiore rispetto alla figura 17.

Il merito dei due lavori di Moseley non consiste solo nella scoperta dell'elevata importanza dei numeri d'ordine  $Z$  degli elementi. Ha trovato anche *la formula generale che lega la frequenza di vibrazione  $\nu$  di un dato elemento dello spettro con il numero d'ordine  $Z$  di questo stesso elemento*. Questa formula si scrive

$$\nu = A(Z - b)^2 \quad (7)$$

dove  $A$  e  $b$  sono costanti, cioè sono le stesse per tutti gli elementi, ma differenti per le diverse righe spettrali. Per le righe  $K_\alpha$  e  $k_\beta$ , Moseley trova

$$\begin{cases} K_\alpha & b = 1 \\ k_\beta & b = 7,4 \end{cases} \quad (7, a)$$

Invece della (7), si può scrivere, ponendo  $\sqrt{A} = a$

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (8)$$

Ciò significa che *la radice quadrata della frequenza di vibrazione  $V$  è una funzione lineare del numero d'ordine  $Z$* . Vedremo più avanti che la formula (8) non può essere considerata rigorosamente esatta.

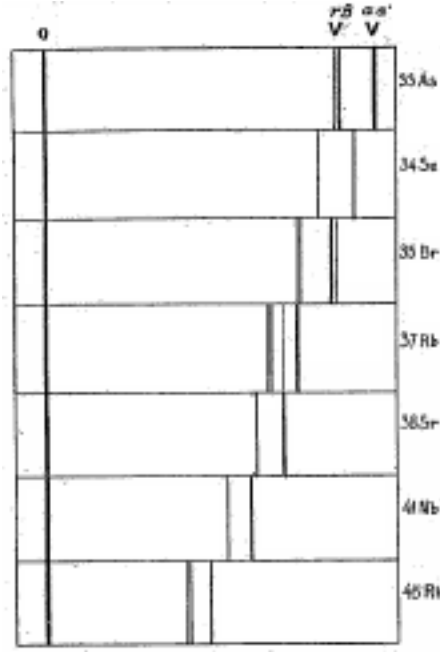


fig. 18

Passiamo ora alle considerazioni teoriche con le quali Moseley ha tentato di dimostrare la necessità della relazione espressa dalla formula (8). Parte dalla prima forma della teoria di Bohr, assumendo che il nucleo dell'atomo sia circondato da anelli elettronici e utilizza la formula (35,a) del capitolo III:

$$\nu_{k,i} = cR (Z - s_p)^2 \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \quad (9)$$

dove  $\nu_{k,i}$  è la frequenza di vibrazione del raggio emesso dall'atomo quando l'elettrone passa dall'orbita  $k$  all'orbita  $i$  ( $k > i$ );  $c$  è la velocità della luce,  $R$  la costante di Rydberg;  $s_p$  è un'espressione dipendente dal numero  $p$  di elettroni nell'anello; per  $p_4$  abbiamo  $s_4 = 0,957$ , o circa

$$s_k = 1 \quad (9, a)$$

Moseley ipotizzò che il raggio  $K_\alpha$  si ottiene dal passaggio dell'elettrone dal secondo anello al primo ( $i = 1, k = 2$ ), e L passando dal terzo anello al secondo ( $i = 2, k = 3$ ). Prima di tutto è chiaro che le formule (7) e (9) diventano identiche se si pone

$$\begin{cases} A = cR \left\{ \frac{1}{i^2} - \frac{1}{k^2} \right\} \\ b = s_p \end{cases} \quad (9, b)$$

Introduciamo invece di  $i$  e  $k$  i membri che corrispondono ai passaggi indicati dell'elettrone, otteniamo

$$\begin{cases} \text{per } K_\alpha & \nu = \frac{3}{4} cR (Z - b)^2 \\ \text{per } L_\alpha & \nu = \frac{5}{36} cR (Z - b')^2 \end{cases} \quad (10)$$

Nella seconda formula scriviamo  $b'$ , poiché la costante ha valori differenti per i raggi  $K_\alpha$  e  $L_\alpha$ . Se si rappresentano le frequenze di questi raggi con  $\nu(K)$  e  $\nu(L)$  e si introduce la notazione abbreviata  $Q(K)$  e  $Q(L)$ , o

$$\begin{cases} \sqrt{\frac{\nu(K)}{\frac{3}{4} cR}} = Q(K) = Z - b \\ \sqrt{\frac{\nu(L)}{\frac{5}{36} cR}} = Q(L) = Z - b' \end{cases} \quad (11)$$

Moseley ha misurato le lunghezze d'onda dei raggi  $K_\alpha$  e  $L_\alpha$ , è passato alle frequenze  $\nu(K)$  e  $\nu(L)$  e ha calcolato  $Q(K)$  e  $Q(L)$ ; ha ottenuto

$$Q(K) = Z - 1 \quad Q(L) = Z - 7,4 \quad (11, a)$$

Ecco una tabella dei valori di  $Q(K)$  e di  $Z$  per una serie di elementi:

	Z	Q(K)		Z	Q(K)
Al	13	12,05	Fe	26	24,99
Si	14	13,04	Co	27	26,00
Cl	17	16,00	Ni	28	27,04
K	19	17,98	Cu	29	28,01
Ca	20	19,00	Zn	30	29,0
Ti	22	21,12	Yt	39	38,1
Vd	23	21,96	Zr	40	39,1
Cr	24	22,98	Nb	41	40,2
Mn	25	23,99	Mo	42	41,2

Si vede che effettivamente, con una grande approssimazione

$$Q(K) = Z - 1 \quad (11, b)$$

Da qui Moseley conclude che per il raggio  $K_\alpha$  abbiamo  $b = 1$ , e quindi  $s_p = 1$ . Confrontando con la (9,a), si ottiene  $s_p = s_4$ , cioè  $p = 4$ . Moseley conclude che sull'anello più vicino al nucleo circolano quattro elettroni. Inoltre, la costanza dei numeri  $b$  e  $b'$  nella (11) lo mostra effettivamente.

$$\nu(K) = \nu_{2,1} \quad \nu(L) = \nu_{3,2} \quad (11, c)$$

Moseley considera due raggi  $\alpha$  e  $\beta$  del gruppo K e cinque raggi  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ , del gruppo L, e mostra che a tutti questi sette raggi è applicabile una formula come la (8), cioè che  $\sqrt{\nu}$  è una funzione lineare del raggio atomico. In questo modo e nelle sue caratteristiche generali si giustifica l'applicazione della teoria di Bohr ai raggi X.

All'inizio di questo paragrafo abbiamo ricordato che era necessario rigettare alcune considerazioni e deduzioni di Moseley, ma ne accettiamo comunque l'essenziale. Ciò include la stretta connessione tra lo spettro dei raggi X e il numero d'ordine dell'elemento, nonché l'idea fondamentale della formazione dei raggi X nelle regioni dell'atomo più vicine al nucleo. Il più notevole di questi risultati è certamente la spiegazione dell'importanza del numero d'ordine  $Z$ , la sua determinazione per tutti gli elementi conosciuti, l'esatta indicazione del numero di elementi (92) fino a U e la determinazione dei numeri d'ordine degli elementi non ancora scoperti. Ma era necessario considerare imprecisa la formula (7), come mostreremo più avanti, e quindi abbandonare l'idea che  $b = 1$  per il raggio  $K_\alpha$  indica l'esistenza di quattro elettroni sull'anello più vicino al nucleo dell'atomo; anche l'idea stessa degli anelli elettronici è stata abbandonata.

### 3. Strati e livelli energetici

In questo paragrafo noi ricorderemo (con alcune integrazioni) quanto già detto sugli strati elettronici e sui livelli energetici e daremo una panoramica delle righe spettrali K, L, M e N, tralasciando per il momento la questione teorica dell'origine dei raggi X corrispondenti a queste righe. Consideriamo innanzitutto la questione di stabilire una terminologia precisa e di rappresentare con lettere le varie quantità che incontreremo. Il fatto è che attualmente la terminologia e i metodi di designazione formano un vero e proprio caos di non facile soluzione. Si

può, senza grande esagerazione dire che ogni autore inventa la sua terminologia e i suoi simboli di rappresentazione, Così A. Sommerfeld usa una certa terminologia e certe designazioni, per poi cambiarle radicalmente.

Nel capitolo III, §5, abbiamo detto che si doveva abbandonare il progetto iniziale di Bohr sugli anelli elettronici e sostituire questi ultimi con strati elettronici, designati dalle lettere K, L, M, N, O, P, Q, tra i quali lo strato K è il più vicino al nucleo dell'atomo, e ogni strato successivo è più lontano dal nucleo del precedente. Questi strati corrispondono ai periodi del sistema di elementi Mendeleieff. Il numero di orbite possibili in ogni strato quando la sua struttura completamente completata è uguale al numero di elementi che entrano nel periodo corrispondente. Le orbite elettroniche di un dato strato possono penetrare in profondità nello strato più vicino al nucleo dell'atomo. Introduciamo la nozione di "più alto" e "più basso", calcolando la direzione a partire dal nucleo con direzione verso l'alto; K è lo strato più basso, Q è il più alto.

Nella teoria iniziale di Bohr avevamo per ciascuna orbita elettronica possibile un numero quantico indicato con  $i$  (cap. III, § 3). Quando siamo passati alle orbite ellittiche (cap. III, § 6) abbiamo introdotto per ciascuna orbita due numeri quantici, l'azimutale  $i_1$  e il radiale  $i_2$ , e si è scoperto che nelle formule si incontra solo la somma  $i_1 + i_2$  come caratteristica principale dell'orbita e, cosa particolarmente importante, dell'energia dell'atomo (vedi (41) e (42), cap. III, § 6). Questo è il motivo per cui abbiamo scelto nuovi simboli,  $n = i_1 + i_2$ , il numero quantico principale, e  $k = i_1$  numero quantico azimutale. Tutte le orbite dello stesso strato hanno un singolo ed unico  $n$ , uguale a 1, 2, 3, 4, ecc., nell'ordine degli strati K, L, M, N, ecc. Tutte le orbite aventi lo stesso  $n$  e  $k$ , dove  $k = 1, 2, 3 \dots n$ , costituiscono il sottogruppo di orbite  $n_k$ ; il numero di sottogruppi è uguale a  $n$  e il numero di orbite di uno e uno solo sottogruppo può raggiungere. Nel capitolo IV, § 1, la formula (3,a) riporta la tabella degli strati, i numeri e la designazione dei sottogruppi.

Questi simbulosmi ( $n, k$  e  $n_k$ ) che abbiamo usato furono introdotti da Bohr; Sommerfeld non li usò prima della 4a edizione del suo libro (1924); egli li introdusse con riluttanza e non senza qualche protesta e rammarico per il fatto che il numero quantico radiale è in qualche modo relegato in secondo piano. Quanto sia impossibile considerare queste designazioni come stabilite lo vediamo, ad esempio, nel fatto che Laue (1922) dà alle lettere  $n$  e  $k$  significati esattamente opposti, e che scrive  $k_n$  invece di  $n_k$ , dove  $k$  è il numero principale e  $n$  il numero azimutale.

Ma il caos più disordinato è quello che troviamo nelle designazioni dei livelli energetici. Nel capitolo III, § 5, abbiamo incontrato per la prima volta la concezione dei livelli energetici che esistono negli strati elettronici la cui costruzione in un dato atomo è completata. Riscriviamo nuovamente l'insieme (4), cap. IV, § 1 degli strati, i numeri dei sottogruppi e i livelli energetici.

	K	L	M	N	O	P	Q
N. quantico principale $n$ e numero dei sottogruppi	1	2	3	4	5	6	7
N. dei livelli energetici	1	3	5	7	5	3	13 (?)

A partire dallo strato o il numero dei livelli energetici diminuisce; così che anche negli atomi più pesanti; la costruzione degli strati O, P, Q, non è ancora completa. Disponiamo mentalmente tutti i livelli energetici in una serie cominciando dal più vicino al nucleo, cioè in ordine crescente di altezza. Quanto più alto è il livello energetico a cui si trova l'elettrone, tanto maggiore è il contenuto energetico dell'atomo; questo contenuto diminuisce con la caduta dell'elettrone da un livello superiore a uno inferiore, durante il quale l'energia persa dall'atomo viene emessa sotto forma di un quanto di energia radiante. Prendiamo l'energia potenziale di due cariche nella forma negativa (15) anziché (15,a) (vedi Cap. III, § 2, IV); e ciò perché abbiamo ottenuto per l'energia stessa l'espressione negativa (26) del cap. III., § 3. Ecco perché i termini diminuiscono man mano che il livello energetico si allontana dal nucleo dell'atomo. Quindi: quanto più alto è

il livello energetico a cui si trova l'elettrone, tanto maggiore è la quantità di energia dell'atomo e tanto minore è il termine corrispondente a questo livello.

Passiamo ora alla scomoda questione del come designare i vari livelli energetici nell'atomo; il numero massimo di tali livelli negli atomi più pesanti è 24 (vedi (12)). Nello strato K c'è un solo livello energetico, indicato con la lettera K. Ma nello strato L ci sono tre livelli energetici, nello strato M cinque ecc. Ci si chiede come lo si deve designare. Originariamente li si indicava secondo l'ordine di disposizione di lontananza dal nucleo, cioè dal basso verso l'alto, con i simboli

$$K |L_1 L_2 L_3 | M_1 M_2 M_3 M_4 M_5 | N_1 N_2 N_3 N_4 | \quad (12, a)$$

di modo che  $N_1, M_1, L_1$  ecc. corrispondono al livello inferiore, alla minore energia e al termine più alto corrispondente allo strato. Ma più tardi tale designazione è stata sostituita dalla seguente

$$K |L_3 L_2 L_1 | M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 | N_7 N_6 \dots N_1 | \quad (13)$$

in modo che  $L_1, M_1, N_1$ , ecc. sono i livelli più alti con la massima energia e il termine più piccolo (vedi ad esempio A.u. S. 3a ed, fig. 121, p 625, o Laue (l. c.), figura 1, pag. 262). In questi lavori gli autori hanno disposto i livelli energetici nell'ordine (12, a), conservando allo stesso tempo i valori che corrispondono alla serie (13), il che aumenta la difficoltà di comprendere adeguatamente l'insieme. Gli strati sono disposti, ad esempio, in ordine decrescente, ma per ogni strato i livelli sono elencati in ordine crescente. Cioè, gli strati sono disposti in ordine dal basso verso l'alto e i livelli energetici in ogni strato, dall'alto verso il basso. Così era fino al 1924. Nella 4a edizione di A.u.S. (1924), Sommerfeld ha introdotto notazioni completamente nuove, molto più razionali; dobbiamo conoscerle, anche se non sappiamo se diventeranno di uso generale. La nuova designazione dei livelli energetici si incontra per la prima volta, nella tabella 10, p. 256; poi. la si usa continuamente, mala si spiega solo alle pagine 311 e 312. Vediamo dapprima questa nuova designazione. Essa consiste nelle lettere K, L, M, N, ecc., sono accompagnate in basso, a forma di indice, non da una sola cifra, come nella (12,a) e (13), ma da due. Questi indici doppi vanno in tutti gli strati seguendo un unico stesso ordine se ci si allontana dal nucleo, che richiama piuttosto la (12,a) che la (13). L'ordine di questi doppi indici è il seguente:

$$11 \quad 21 \quad 22 \quad 32 \quad 33 \quad 43 \quad 44 \dots \quad (14)$$

I seguenti indici dello stesso ordine 54, 55, 65, 66, ecc., non si incontrano, perché il numero generale degli indici è 7, cioè uguale al più grande numero di livelli energetici che abbiamo nello strato N (vedi la (12)). Mettiamo in presenza le nuove designazioni e quelle precedenti (13):

$$\begin{cases} \text{Nuove} & K |L_{11} L_{21} L_{22} | M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33} | N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44} \\ \text{Vecchie} & K |L_3 L_2 L_1 | M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 | N_7 N_6 N_5 N_4 N_3 N_2 N_1 \end{cases} \quad (15)$$

Siegbahn utilizza le vecchie denominazioni. Si comprende che ora Sommerfeld distribuisce nelle sue tabelle tutti i livelli energetici nello stesso ordine degli strati, e i livelli sono distribuiti in uno e un solo ordine, cioè dal basso verso l'alto, dove l'energia cresce soltanto e i termini diminuire. In questo senso è molto interessante confrontare, la tabella 53. di pagine 630 e 631, della 3a edizione con la tabella 28 delle pagine 304 e 305. della 4a; la tabella è la stessa, ma le colonne sono completamente trasposte. È ancora più interessante confrontare le serie dei doppietti (vedi oltre) a pagina 633 della 3a edizione con la pagina 311 della 4a, nella quale le graffe sono poste in ordine inverso, il che non può che imbarazzare il lettore che mette a confronto le due edizioni. Nello strato O, i livelli,  $O_{11}, O_{21}, O_{22}, O_{32}, O_{33}$  e nello strato P i livelli,  $P_{11}, P_{21}, P_{22}$ . Notiamo che la differenza delle due cifre dell'indice è uguale all'unità o è zero e che la prima cifra è uguale o maggiore della seconda.

Veniamo ora alla spiegazione di questi indici. Abbiamo trattato finora numeri quantici principale  $n$  e azimutale  $k$ . Non si può introdurre il numero quantico radiale, perché è uguale

a  $n - k$  (vedi, ad esempio, le formule (60) e (61) del capitolo III, § 7); là, dove l'abbiamo usato, l'abbiamo designato con  $i_2$  (vedi nello stesso capitolo le formule (60,a), (60,b) e (60,e)). Uno studio dettagliato degli spettri X ha mostrato che oltre a  $n$  e  $k$  è comunque opportuno introdurre un terzo numero quantico, che fino al 1923 veniva chiamato: (Sommerfeld, Laue, Landé) il numero quantico fondamentale (per distinguerlo dal numero quantico principale  $n$ ). Ma nella 4a edizione di A.u.S. Sommerfeld introduce, su proposta di Bohr e Coster, invece di un unico numero quantico azimutale  $k$ , due numeri quantici azimutali  $k_1$  e  $k_2$ ;  $k_1$  corrisponde al vecchio numero quantico fondamentale e allo stesso tempo al numero quantico azimutale primitivo  $k$ . I numeri  $k_1$  e  $k_2$  soddisfano le seguenti due condizioni: i due numeri non possono essere maggiori del numero principale  $n$ ; i numeri  $k_1$  e  $k_2$  sono uguali, oppure  $k_1 = k_2 + 1$ , quindi abbiamo:

$$\begin{cases} k_1 \leq n \\ k_1 = k_2 \end{cases} \quad oppure \quad \begin{cases} k_1 \leq n \\ k_1 = k_2 + 1 \end{cases} \quad (16)$$

Ogni livello energetico è caratterizzato da due numeri quantici azimutali  $k_1$  e  $k_2$ ; questi numeri sono gli stessi a tutti i livelli di tutti gli strati; sono gli stessi per tutti i secondi, per tutti i terzi, ecc. Sono proprio questi valori che corrispondono alle coppie di numeri che vengono inseriti nella serie (14). Così in tutti gli strati abbiamo ai livelli

$$\begin{cases} k_1 = & primi & secondi & terzi & quarti ecc. \\ k_2 = & 1 & 2 & 2 & 3 \\ & 1 & 1 & 2 & 2 \end{cases} \quad (16, a)$$

I simboli generali per i livelli energetici devono essere:

$$K \quad L_{k_1 k_2} \quad M_{k_1 k_2} \quad N_{k_1 k_2} \quad ecc. \quad (16, b)$$

È del tutto naturale, invece dei numeri  $k_1$  e  $k_2$ , scrivere i valori numerici (16,a) o, che è la stessa cosa, (14). In questo modo si ottengono le nuove designazioni indicate in (15).

Abbiamo dedicato molto spazio alla questione della designazione dei livelli energetici. Crediamo che non sia vano. Oltre al fatto che il nostro esame facilita il passaggio dalla 3a alla 4a edizione dell'A.u.S., va notato che fino a tempi recenti molti autori hanno utilizzato le vecchie denominazioni, ed è del tutto possibile che continuino ad usarle; non sappiamo fino a che punto le nuove denominazioni entreranno nell'uso generale. Aggiungiamo anche che alcuni autori hanno distinto due tipi di livelli energetici, che hanno designati con  $a$  e  $b$ , tali che in ogni strato, se si va dal basso verso l'alto, i livelli  $a$  e  $b$  si susseguono nel seguente ordine

$$b \quad a \quad a \quad b \quad b \quad a \quad a \quad (16, c)$$

Abbiamo visto che in ogni strato sono presenti dei sottogruppi caratterizzati dal simbolo  $n_k$ ; il loro numero è pari a  $n$ . Ma il numero dei livelli è maggiore di  $n$ , e per questo sorge la domanda: a quali sottogruppi  $n_k$  corrispondono i vari livelli energetici? Questa domanda non può essere considerata completamente risolta. Sommerfeld (A.u.S., 4a ed., p. 312, nota) dice espressamente che  $k$  nel simbolo  $n_k$  deve essere sostituito dalla lettera  $k_1$ , mentre Laue (l. c., p. 262, Fig. 1) mette il numero  $k_2$  al posto di  $k$ . In questo modo, si ottengono, per esempio, nello strato M ( $n = 3$ ) i valori seguenti di  $n_k$  per i cinque livelli energetici dello strato:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Livello energetico} \\ n_k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Sommerfeld} & M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33} \\ \text{Laue} & M_5 M_4 M_3 M_2 M_1 \\ \text{Sommerfeld} & 3_1 3_2 3_2 3_3 3_3 \\ \text{Laue} & 3_1 3_1 3_2 3_2 3_2 \end{array} \right. \quad (17)$$

Per concludere confrontiamo ancora le nuove e le vecchie denominazioni: il valore delle quantità alle quali si riferiscono le nuove è sufficientemente chiaro da quanto precede:

$$\begin{cases} \text{Nuove} & n & k & n-k & k_1 & k_2 \\ \text{Vecchie} & k & n & n' & m & n \end{cases} \quad (17, a)$$

Un tale confronto si ottiene se si ricorda quanto afferma Sommerfeld all'inizio della nota citata (4a ed., p. 312); ne consegue che  $k_2$  corrisponde al numero azimutale primitivo  $k$ ; ma in questa nota dice inoltre che in  $n_k$  bisogna prendere  $k = k_1$ , come è stato mostrato nella (17), e nell'esame dei doppietti dei raggi X (vedi sotto) è opportuno prendere  $k = k_2$ .

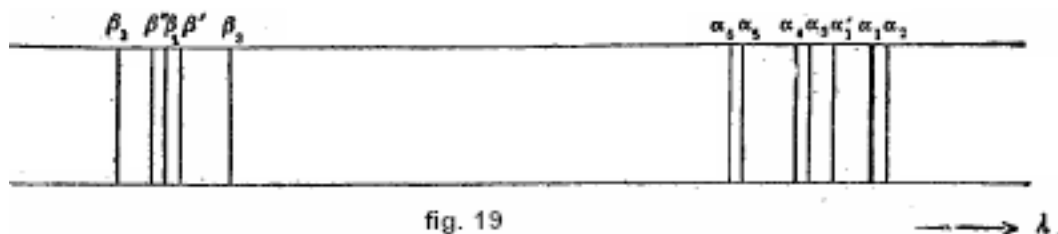
#### 4. Raggi K, L, M, N e $\gamma$

Passiamo ora ad una semplice panoramica dei raggi X (K, L, M, N) e anche dei raggi  $\gamma$ . Anche qui incontriamo denominazioni non solidamente stabilite.

1. *Raggi K*. - Moseley ha osservato soltanto i due raggi  $\alpha$  e  $\beta$ . Oggi sono ben studiati quattro raggi, che Siegbahn e Sommerfeld indicano con le lettere seguenti.

$$\begin{cases} \text{Siegbahn} & \alpha_2 & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_2 \\ \text{Sommerfeld} & \alpha' & \alpha & \beta & \gamma \end{cases} \quad (18)$$

Sembra che le designazioni di Siegbahn siano generalmente adottate; ma Sommerfeld nella sua 4a ed., di A.u.S. ha mantenuto le sue. Le righe sono indicate in ordine di lunghezza d'onda decrescente. Oltre a queste quattro righe, alcuni osservatori hanno trovato otto righe deboli negli spettri di vari elementi, da quelli più leggeri, dal Na (11) al V (23), e alcune righe fino allo Zn (30). La Figura 19 mostra un disegno schematico di Hjalmar di tutte le righe K nell'ordine crescente delle lunghezze d'onda.



Le righe K sono state studiate dal Na (11) al Pt (78) e anche per l'U (92). Citiamo alcune lunghezze d'onda in unità X ( $X = 10^{-3} \text{ \AA} = 10^{-11} \text{ cm}$ ). Dal Na (11) al P (15) i raggi  $\alpha_2$  e  $\alpha_1$  non si sono potuti separare; il raggio  $\beta_2$  lo si è potuto osservare solo a partire dal Ti (21).

	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\beta_1$	$\beta_2$
11 Na	11883,6		11591	—
15 P	6141,7		5786,1	—
16 S	5363,75	5360,90	5021,3	—
21 Sc	3028,40	3025,03	2773,94	—
22 Ti	2746,81	2743,17	2508,98	2493,7
26 Fe	1936,51	1932,30	1752,72	1740,6
30 Zn	1435,87	1432,06	1292,71	1281,11
35 Br	1041,72	1037,68	930,73	918,22
42 Mo	711,87	707,59	630,75	619,27
50 Sn	493,88	489,41	434,25	424,72
74 Tu	213,52	208,85	184,36	179,40
78 Pt	190,10	185,28	163,4	158,2



Dessauer e Back (1919) hanno trovato per l'U:

$$\left\{ \begin{array}{ccc} U(92) & \alpha_3 \alpha_1 & \beta_1 \\ & 154 & 104 \end{array} \right.$$

$\lambda = 104 \text{ \AA}$   $X = 0,1 \text{ \AA}$  la più piccola della lunghezze d'onda osservate fino ad oggi per i raggi X (non considerando i raggi  $\gamma$ ).

Qui vediamo per la prima volta con quale grado di precisione oggi arriva la misura della lunghezza d'onda dei raggi X: il secondo decimale  $0,01 X = 10^{-5} \text{ \AA} = 10^{-13} \text{ cm}$ . Inoltre, questo elenco mostra che i raggi K degli elementi dal Na al Pt sono distribuiti su quasi tutta la regione dove finora sono stati osservati i raggi X e le loro lunghezze d'onda misurate.

Diamo ancora qualche lunghezza d'onda per le righe deboli di K, secondo la tabella di Hjalmar e i simboli usati da questo scienziato.

	$\alpha'$	$\alpha_3$	$\alpha_n$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta_3$	$\beta'$	$\beta''$
11 Na	11835	11802	11781	—	—	—	—	—
13 Al	8285,6	8264,6	8253,6	8205,8	8189,2	8025	—	—
14 Si	7083	7063,8	7053,7	7014	7003	6793,3	6744,2	—
19 K	3718,7	3025,03	2773,94	—	—	—	—	3442,5

Hjalmar fornisce anche le lunghezze d'onda della riga  $\beta_2$  per S, K, Ca, Sc, che non sono dati nella tabella precedente.

Se nel tubo a raggi X si aumenta poco a poco la tensione, cioè la differenza di potenziale tra catodo e anticatodo, il che aumenta la velocità degli elettroni del raggio catodico che colpisce l'anticatodo, velocità espressa in volt (vedi § 1), *tutti i raggi del gruppo K compaiono contemporaneamente*.

II. *Raggi L*. - Moseley ha misurato le lunghezze d'onda di 4 raggi che ha indicato con le lettere  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\varphi$ ,  $\gamma$ , in ordine crescente di durezza. Le sue misure sono state estese agli elementi da Zr (40) a Au (79). La lunghezza d'onda più grande è  $6091 \text{ \AA}$  per lo Zr ( $\alpha$ ), e la più piccola è  $1078 \text{ \AA}$  per l'Au ( $\gamma$ ). Oltre a questi quattro raggi, Moseley ha osservato tutta una serie di altre righe più deboli per i singoli elementi.

Il gruppo L ha una struttura molto più complicata del gruppo K. Sono state trovate 23 righe diverse, in particolare nel tungsteno. Fino al 1924 i raggi L erano studiati per gli elementi dall'U (92) al Cu (29), e per il Cu era nota solo l'unica riga  $\lambda = 13,309 \text{ \AA}$ ; questa era la lunghezza d'onda più grande misurata per i raggi X. L'intero spettro dei raggi X occupava la regione da  $\lambda = 0,597 \text{ \AA}$  (U) a  $\gamma = 13,309 \text{ \AA}$  (Cu). Nel 1924 apparve il lavoro di Manne Siegbahn e R. Thoräus, che riuscirono a misurare le lunghezze d'onda dei raggi L per Ni (28), Co (27) e Fe (26), e anche a dare valori più esatti per Cu (29) e Zn (30). I loro risultati sono espressi nella tabella seguente (in  $\text{\AA}$ ):

	$\alpha$	$\beta$
Zn (30)	12,25	11,99
Cu (29)	13,39	13,10
Ni (28)	14,65	14,33
Co (27)	16,07	15,80
Fe (26)	17,66	17,33

Pertanto lo spettro dei raggi X è stato esteso al lato delle lunghezze d'onda lunghe fino a  $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ . Poiché quest'ultima riga è molto netta, gli autori sperano di riuscire a penetrare ulteriormente nel campo dei raggi molli.

Nella figura (20) le righe L sono segnate per Au (79), Tl(81), Pb (82) e Bi (83), secondo i disegni di Siegbahn e Friman. Per quanto riguarda la designazione delle righe L, purtroppo rimangono due sistemi, uno dei quali appartiene a Sommerfeld, che ha cercato di sviluppare le designazioni di Moseley, mentre l'altra è stata introdotta da Siegbahn. Quest'ultimo utilizza principalmente tre lettere,  $\alpha, \beta, \gamma$  aggiungendo loro delle cifre sotto forma di indici: si hanno righe da  $\alpha_1$  a  $\alpha_3$ , poi righe da  $\beta_1$  a  $\beta_{14}$  e da  $\gamma_1$  a  $\gamma_{10}$ ; inoltre due righe sono designate con  $n$  e  $l$  (la più molle). Confrontiamo le designazioni adottate da questi due scienziati:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Siegbahn} \quad \alpha_2 \quad \alpha_1 \quad \beta_1 \quad \beta_2 \quad \beta_3 \quad \beta_4 \quad \beta_5 \quad \beta_6 \quad \gamma_1 \quad \gamma_2 \quad \gamma_3 \quad \gamma_4 \quad \gamma_5 \quad l \quad m \\ \text{Sommerfeld} \quad \alpha' \quad \alpha \quad \beta \quad \gamma \quad \varphi \quad \varphi' \quad \zeta \quad \iota \quad \delta \quad \vartheta \quad \chi \quad \psi \quad x \quad \varepsilon \quad n \end{array} \right. \quad (18, a)$$

Fortunatamente esiste ancora un altro metodo razionale di designazione che vedremo più avanti. Tutte le righe L possono essere divise in tre gruppi; tutte le righe di un gruppo compaiono contemporaneamente per una determinata velocità degli elettroni che le provocano, ma diversa per questi tre gruppi. Webster e Clark, nonché Hoyt, hanno mostrato che per il platino questi tre gruppi contengono le seguenti righe:

Gruppo I  $l, \alpha_2, \alpha_1, \beta_2, \beta_5, \beta_7$ ; gruppo II,  $\eta, \beta_1, \gamma_1$ ; gruppo III,  $\beta_3, \beta_4, \gamma_7$ . Per aumentare la velocità degli elettroni questi gruppi appaiono nell'ordine indicato.

K nell'ordine crescente delle lunghezze d'onda.

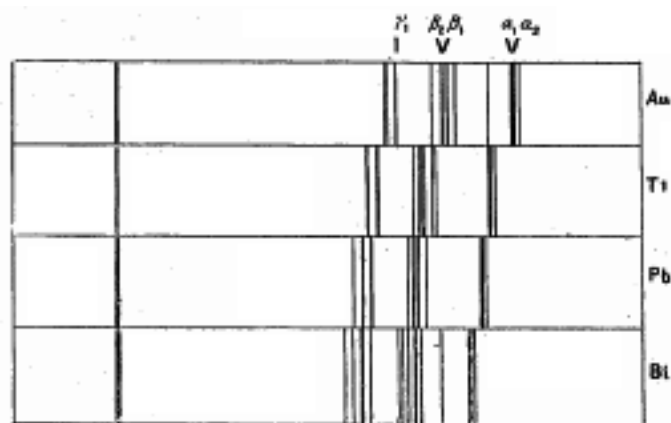


fig. 20

III. *Raggi M*. - Questi raggi furono scoperti da Siegbahn nel 1916 furono studiati particolarmente da W. Stenstrom nel 1918, poi da E. Hjalmar nel 1923. W. Stenstrom trovò tre righe  $\alpha, \beta, \gamma$  per gli elementi dall'U (92) al Dy (66). Le lunghezze d'onda sono risultate comprese tra  $\lambda = 3,9014 \text{ \AA}$  per l'U e  $9,509 \text{ \AA}$  per il Dy. E. Hjalmar studiò anche gli elementi dall'U al Dy, ma riuscì a trovare un numero maggiore di righe, ad esempio fino a 17 per l'U. Le lunghezze d'onda sono comprese tra  $2,248 \text{ \AA}$  (U) e  $9,923 \text{ \AA}$  per il Dy. Nel 1924 apparve il già citato lavoro di M. Siegbahn e R. Thoräus, che trovarono 11 righe nel tungsteno (da  $\gamma = 4,433 \text{ \AA}$  a  $8,987 \text{ \AA}$ ).

IV. *Raggi N* - Questi raggi furono scoperti da V. Delesjek (1922) e furono attentamente studiati da E. Hjalmar per U (5 righe) e Th. (5 righe). Le lunghezze d'onda sono comprese tra  $\lambda = 8,691 \text{ \AA}$  e  $\lambda = 13,805 \text{ \AA}$ . Inoltre Hjalmar ha pure osservato una riga del bismuto, per cui  $\lambda = 13,208 \text{ \AA}$ .

V. *Raggi  $\gamma$*  - Sappiamo che le sostanze radioattive emettono raggi  $\gamma$ , che, per il loro carattere generale, sono o identici a raggi X conosciuti, o sono collocati nello spettro generale di energia radiante anche oltre questi ultimi raggi. I primi, E. Rutherford e N. Andrade, nel 1914, pubblicarono due lavori nei quali sono dati i risultati della misura delle lunghezze d'onda dei raggi  $\gamma$  "molli" (relativamente). Nel primo lavoro hanno studiato RaB e RaC, il primo dei quali

è un isotopo del piombo (82), e il secondo, del bismuto (83). Essi hanno trovato 20 righe, le cui lunghezze d'onda oscillano tra  $\lambda = 1,365 \text{ \AA}$  e  $\lambda = 0,793 \text{ \AA}$ . Si nota che coincidono con vari raggi del gruppo L del piombo e bismuto, così che li si può considerare come raggi L del radio B. e del radio C. Nel secondo lavoro E. Rutherford e N. Andrade riuscirono a determinare le lunghezze d'onda dei raggi  $\gamma$  più duri, disposti in parte oltre i limiti dei raggi X studiati ( $0,1 \text{ \AA}$ ). Hanno trovato per gli stessi RaB e RaC 13 righe le cui lunghezze d'onda sono comprese tra  $0,428 \text{ \AA}$  e  $0,072 \text{ \AA}$ . È la lunghezza di quest'ultimo ( $1/14 \text{ \AA}$ ) che abbiamo preso come limite dello spettro dell'energia radiante nel § 1, (4,a). Ma nel 1921 e nel 1922, C. D. Ellis, mediante un procedimento indiretto, determinò le lunghezze d'onda dei raggi  $\gamma$  emessi dal radio B, C' e D e dal torio C e D. Per il radio B ha trovato sei raggi  $\gamma$ , le cui lunghezze d'onda sono comprese tra  $\lambda = 0,0599 \text{ \AA}$  e  $0,0308 \text{ \AA}$ , e per il ThD (isotopo del piombo), otto raggi da  $\lambda = 0,0599 \text{ \AA}$  a  $0,0189 \text{ \AA}$ . Oggi possiamo pensare che questi raggi costituiscano semplicemente l'inizio di una serie di raggi ultra-X e che i raggi più duri abbiano una lunghezza d'onda di circa  $0,005 \text{ \AA} = 5 X$ ! La loro distanza dai raggi X più duri misurati ( $0,1 \text{ \AA}$ ) supera 4 ottave. Questi raggi  $\gamma$  estremi non corrispondono a nessuno dei raggi K noti. Più di una volta è stata sollevata la questione dell'esistenza di un gruppo 3 di raggi X più duri dei raggi K. Ma la loro esistenza non è stata dimostrata sperimentalmente, e teoricamente è poco probabile, come vedremo in seguito.

Avendo appreso la composizione dei vari gruppi di raggi X, possiamo alla verifica di una formula data da Moseley. Nel § 2 abbiamo visto che questo scienziato ha proposto la formula (8)

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (19)$$

in cui  $\nu$  è il numero di vibrazioni corrispondenti ad un determinato raggio dei gruppi K o L.  $Z$  il numero d'ordine dell'elemento,  $a$  e  $b$  due costanti, e dove per il raggio  $K_\alpha$  è stato trovato  $b=1$  e per il raggio  $L_\alpha$ ,  $b=7,4$  (vedi (7.a)). La formula dice che  $\sqrt{\nu}$  è una funzione lineare del numero atomico  $Z$  dell'elemento. Secondo l'idea di Moseley,  $b = s_p$  della teoria originaria di Bohr, (vedi (9)); abbiamo visto che era necessario abbandonare questa idea, perché deriva dall'ipotesi dell'anello elettronico. Ma le concezioni attuali sulla struttura dell'atomo consentono anche di conservare una formula come la (19), che, benché approssimata, può essere stabilita come segue. Il numero  $Z$  è uguale alla carica del nucleo dell'atomo, ma la forza elettrica che agisce su un punto situato a una certa distanza dal nucleo è determinata dalla carica  $Z$  e dalle cariche degli elettroni che si muovono tra il nucleo e il punto considerato. Questi elettroni riducono l'azione del nucleo, essi formano uno schermo o mascherano il nucleo, come se ne riducessero la carica. Tale riduzione si esprime nel fatto che nel formule per i numeri di vibrazione  $\nu$  appare il fattore  $Z - b$  invece di  $Z$ .

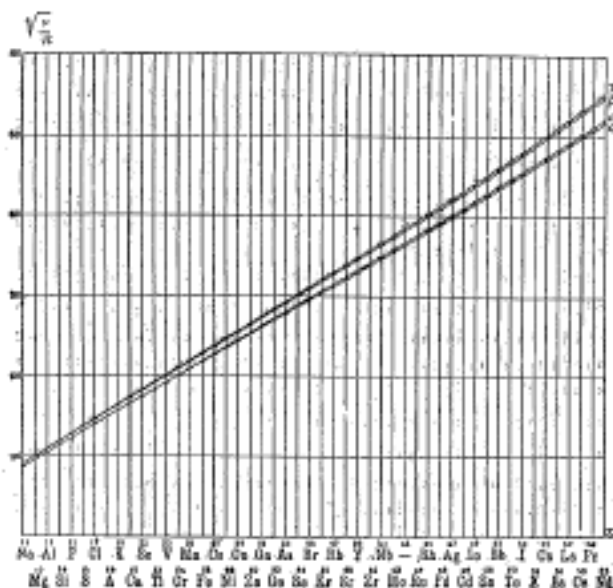


fig. 21

Una tale spiegazione della formula (19) mostra che è dubbio che essa possa essere rigorosa. Conoscendo ora i numeri di vibrazione per le varie righe dei gruppi K e L, possiamo verificare la formula (19), che è rappresentata nelle figg. 21 e 22, in cui l'ascissa rappresenta i numeri d'ordine degli elementi, e le ordinate, le quantità  $\sqrt{\nu/R}$  ( numero di Rydberg) per le varie righe dei gruppi K (fig. 21) e L (fig. 22). Vediamo che anche la fig. 21 non verifica la relazione lineare espressa dalla formula (19); le linee del diagramma sono leggermente curve e la convessità è sul lato delle ascisse. Nella fig. 22, questa curvatura è più marcata, il che si vede dal fatto che le linee si intersecano tra loro. Si dimostra così che la formula (19) di Moseley è solo un'approssimazione. Queste due figure sono riprese dal libro di Sommerfeld.

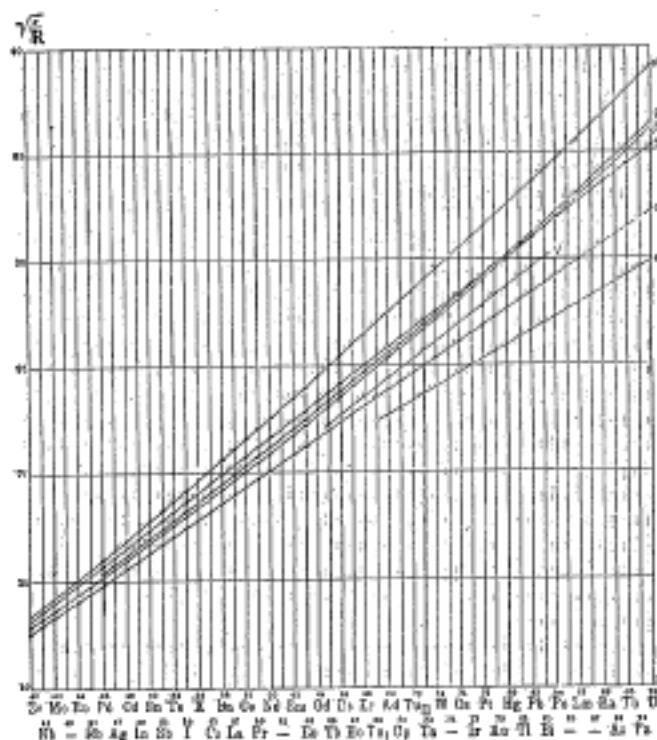


fig. 22

## 5. Formazione dei raggi X e loro sistematica. Alcuni questioni generali

Il capitolo sulla teoria dei raggi X dedicato alla formazione di questi raggi, e in particolare alla loro sistematica, ha assunto oggi dimensioni tali che, esposto poco dettagliatamente, richiederebbe parecchie dozzine di pagine. Mi sembra che nel caso attuale possiamo, senza causare alcun danno ai nostri lettori, non cercare di dare una presentazione assolutamente completa e limitarci alla formulazione quanto più accurata possibile dei principi fondamentali su cui si basa la teoria attuale sull'origine dei raggi X. Tralascieremo numerosi dettagli molto diversi e anche parti molto complicate.

La questione dell'origine delle varie righe dello spettro dei raggi X appare oggi molto più chiaramente e più compiutamente risolta della stessa questione dei raggi visibili e dei raggi ultravioletti. Il motivo è questo. Per quanto detto sopra, abbiamo mostrato che i raggi visibili e ultravioletti hanno la loro origine in cambiamenti di varia natura che avvengono nello strato elettronico esterno dell'atomo, non ancora completo e diversamente costituito nei vari elementi. I raggi X, al contrario, hanno origine da cambiamenti che avvengono negli strati vicini al nucleo dell'atomo. Questi strati, in tutti gli elementi dove esistono, cioè in tutti quelli che non hanno un numero d'ordine troppo basso, hanno la stessa struttura, e questo è il motivo per cui lo spettro dei raggi X è lo stesso per tutti gli elementi in cui appare.

I raggi X si generano quando un elettrone viene strappato da uno degli strati elettronici interni dell'atomo. Un tale elettrone viene respinto alla periferia dell'atomo poiché tutti gli strati intermedi sono riempiti e non hanno spazio per questo elettrone. Lasciamo da parte la questione dell'arresto possibile dell'elettrone in uno strato non ancora completo (vedi capitolo IV, § i). L'espulsione dell'elettrone può essere causata dall'urto di un elettrone che arriva dall'esterno, come ad esempio nei tubi a raggi X, dall'urto dei raggi catodi sulla superficie dell'anticatodo o sotto l'azione di un flusso di energia radiante, che è spesa per sollevare l'elettrone alla periferia dell'atomo. Sappiamo che ciascuno degli elettroni che circondano il nucleo dell'atomo appartiene ad uno dei livelli energetici esaminati nel dettaglio al § 3. Il lavoro di spostamento dell'elettrone è determinato da differenza dell'energia tra il livello in cui si trovava e quella alla periferia dell'atomo; ricordiamo che abbiamo considerato il primo come valore negativo e il secondo come nullo, quando l'elettrone viene spinto all'esterno dell'atomo. Il luogo dove è partito l'elettrone non rimane vuoto; è riempito da un elettrone di uno dei livelli energetici di qualche strato "superiore". In questo spostamento l'energia dell'atomo diminuisce di una certa quantità che chiameremo  $J_1 - J_2$ ; allora la formula

$$h\nu = J_1 - J_2 \quad (20)$$

dove  $h$  è la costante di Planck, ci dà la frequenza  $\nu$  dei raggi X che si originano. Gli strati elettronici che circondano i nuclei sono stati designati con le lettere K, L, M, N, O, P, Q e con le stesse lettere i gruppi di raggi X: K, L, M, N. Il motivo è semplice: quando, sotto l'influenza di un'azione esterna, un elettrone è strappato dallo strato K, e questo in un numero enorme di atomi, di modo che gli elettroni cominciano a passare da livelli di energia più elevati al punto in cui lo strato K si è liberato, allora si produce esattamente il gruppo dei raggi X che abbiamo designato con la lettera K. Quando l'elettrone rimosso dallo strato L, i passaggi degli elettroni da livelli energetici elevati allo strato L danno i raggi X del gruppo L. Succede la stessa cosa riguardo gli strati M e N e i corrispondenti raggi X M e N. In generale, *possiamo dire che si formano tutti i raggi dello stesso gruppo dalla caduta di elettroni su un unico strato dai vari strati di livelli energetici più elevati*. È importante richiamare l'attenzione sulla seguente circostanza. Nello strato K c'è un solo livello energetico. Nello strato L ce ne sono tre, e non è indifferente distinguere il livello al quale apparteneva l'elettrone strappato all'atomo, perché avviene la caduta di elettroni dai livelli più alti degli strati M, N, O, P, ecc. allo stesso livello dello strato L che ha perso l'elettrone. È chiaro che la differenza  $J_1 - J_2$  nella formula (20) dipenderà da quello dei tre livelli dello strato L al quale arriverà un elettrone proveniente da uno stesso livello energetico più elevato. Nello strato M ne abbiamo cinque, nello strato N, sette livelli; le lunghezze d'onda dei raggi dei gruppi M e N devono dipendere dal livello a cui apparteneva l'elettrone strappato, perché è a questo livello che cadono gli elettroni che provengono dagli strati più alti per sostituirlo,

Risulta da quanto appena detto che ogni raggio X è caratterizzato dai due livelli energetici tra i quali avviene il passaggio dell'elettrone che sostituisce quello allontanato dall'atomo dalla forza esterna. Ciò che si chiama la sistematica dei raggi X consiste nell'esatta indicazione dei due livelli energetici che caratterizzano ciascuno di questi raggi; la sistematica sarà completamente completata quando questi due livelli saranno stati determinati per tutti i raggi X. Va detto che oggi possiamo considerare questo compito quasi completato, così come si vedrà in seguito. Collegato a quanto appena detto è il metodo razionale di designazione delle singole righe dello spettro dei raggi X di cui abbiamo parlato al § 4. Nella (18) e (18,a) sono state confrontate le denominazioni di Sommerfeld e Siegbahn che sono difficili da ricordare e che contengono una discreta dose di arbitrarietà. Una designazione razionale dei raggi X consiste nella semplice giustapposizione dei due livelli energetici che, secondo quanto spiegato, caratterizzano un dato raggio. Si può vedere che un tale metodo di designazione sostituisce quella dei raggi con lettere più o meno arbitrarie solo quando la sistematica dei raggi X sarà completamente terminata,

vale a dire quando per tutti i raggi i due livelli energetici corrispondenti saranno noti. Ma già adesso, per la stragrande maggioranza delle righe spettrali dei raggi X, i due livelli energetici corrispondenti sono stabiliti con precisione, per cui esiste una perfetta possibilità di utilizzare ampiamente la designazione razionale dei raggi X. Anche in questo caso il metodo di designazione non è lo stesso per tutti gli autori; ma nel caso presente ciò non presenta alcuno svantaggio. In verità, la differenza deriva soprattutto dal fatto che la designazione dei livelli non è uniforme tra i vari autori (vedi (15)). Sommerfeld mette una freccia tra i simboli dei due livelli, ad esempio,

$$L_{21} \rightarrow K, M_{32} \rightarrow L_{32}, O_{21} \rightarrow L_{11}, N_{43} \rightarrow M_{33}, O_{21} \rightarrow M_{32}, O_{32} \rightarrow N_2, \text{ ecc}$$

Siegbahn, usando il suo modo di designazione dei livelli, mette i simboli uno dopo l'altro (senza freccia), il primo dei quali è il livello al quale arriva l'elettrone, così che, ad esempio, le designazioni di tutti i raggi del gruppo L iniziano con la lettera L con l'indice corrispondente al livello dello strato L al quale arriva l'elettrone. Gli esempi che abbiamo appena citato sono rappresentati secondo Siegbahn nel modo seguente

$$KL_2, L_1M_2, L_3O_4, M_1N_2, M_2O_4, N_5O_2, \text{ ecc}$$

Inoltre, l'ordine nel quale si scrivono i livelli è indifferente, poiché l'elettrone va sempre dal livello più alto al più basso; invece di  $L_1M_2$  si potrebbe scrivere  $M_2L_1$  poiché è chiaro che l'elettrone va da  $M_2$  a  $L_1$ . Designando i raggi con lettere greche (vedi (18) e (18,a)), succede spesso che si aggiunga un'altra lettera indicante il gruppo di appartenenza del raggio, ad esempio (secondo Sommerfeld) i raggi  $K\beta$ ,  $L\beta$ ,  $L\varphi$  ecc.

Esaminate le condizioni di produzione dei raggi X, possiamo ora spiegare quanto detto nel § 4 sulla comparsa simultanea di tutte le righe del gruppo K e la comparsa delle righe del gruppo L in tre volte. Supponiamo i raggi X prodotti dagli urti degli elettroni del raggio catodico contro l'anticatodo. Finché la velocità degli elettroni espressa in volt (§ 1) non è sufficientemente grande, il loro urto è incapace di rimuovere un elettrone dallo strato K. Aumentando progressivamente la velocità degli elettroni, la loro energia aumenta tanto da poter espellere uno degli elettroni dallo strato K verso la periferia dell'atomo. Non appena ciò avviene, iniziano le cadute sullo strato K di elettroni dei diversi livelli energetici superiori; supponiamo che l'espulsione dell'elettrone avvenga in un numero enorme di atomi. Queste cadute, rappresentabili simbolicamente con  $KA_i$ , dove A è uno degli strati L, M, N, ecc., e  $i$  un indice che determina il livello energetico dello strato A, sono questi che provocano l'emissione simultanea di tutti i raggi X del gruppo K. Per lo strato L e l'emissione dei raggi del gruppo L, la cosa è più complessa, poiché in questo strato sono presenti tre livelli energetici (usando la simbologia di Sommerfeld, metteremo talvolta tra parentesi quelle di Siegbahn, vedi (15.))  $L_{11}(L_2)$ ,  $L_{21}(L_2)$ ,  $L_{22}(L_1)$ . Tra questi livelli, il più alto è quello che richiede il minor lavoro per la rimozione di un elettrone: questo lavoro è maggiore per lo strato  $L_{21}$  e ancora maggiore per lo strato  $L_{11}$ . Ne consegue che con l'aumento progressivo della velocità degli elettroni di un raggio catodico, si ha prima l'espulsione di elettroni dei livelli  $L_{22}(L_1)$  degli atomi dell'anticatodo; compaiono poi i raggi del gruppo L la cui simbologia generale è  $L_{22}A_i$ , dove A è una delle lettere M, N, O, P, ecc., e  $i$  uno degli indici che caratterizzano i livelli energetici dello strato A. Per un ulteriore aumento della velocità degli elettroni del raggio catodico, arriva un momento in cui un elettrone verrà strappato dal livello  $L_{21}(L_2)$ , e allora appariranno contemporaneamente tutti i raggi del gruppo L che sono indicati con  $L_{21}A_i$ . Infine, per una velocità ancora maggiore degli elettroni agenti, la rimozione avviene nello strato  $L_{11}(L_3)$  e compaiono le righe  $L_{11}A_i$ .

Esaminiamo un altro fatto interessante, che si manifesta attraverso l'attenta osservazione degli spettri dei raggi X; è la presenza in essi di doppietti, cioè di alcune coppie di righe la cui differenza  $\Delta\nu$  dei numeri di vibrazione è la stessa per tutte. Si trova che bisogna distinguere due tipi di doppietti; gli uni compaiono solo nei gruppi di raggi X che corrispondono a strati

contenenti più di un livello energetico. Essi possono trovarsi solo nei gruppi L, M e N; i raggi K, in senso stretto, non contengono doppietti. È facile spiegare l'origine di questi doppietti; sono stati studiati in dettaglio per i raggi L, ai quali si applica la nostra spiegazione. Nello strato L ci sono i livelli energetici  $L_{22}(L_1)$  e  $L_{21}(L_2)$ ; sia  $A_i$  uno dei livelli energetici degli strati superiori M, N, O, ecc. La formula (20) mostra come la frequenza  $\nu$  delle vibrazioni del raggio prodotto dipende dalle energie dell'atomo corrispondenti ai due livelli tra i quali avviene il passaggio dell'elettrone. Esaminiamo questi due raggi che si originano dai passaggi dell'elettrone da uno e un solo livello  $A_i$  con due livelli  $L_{22}$  e  $L_{21}$ , e siano  $\nu_1$  e  $\nu_2$  i loro numeri di oscillazione, dove ovviamente  $\nu > \nu_1$ , perché il livello  $L_{21}$  è inferiore al livello  $L_{22}$ . La formula (20) rende chiara l'espressione

$$h\nu_2 = J(A_i) - J(L_{21}) \quad e \quad h\nu_1 = J(A_i) - J(L_{22})$$

da cui

$$h(\nu_2 - \nu_1) = h\Delta\nu = -\{J(L_{21}) - J(L_{22})\} \quad (21)$$

Il segno meno si spiega perché si è convenuto di contare le energie come quantità negative. Nell'espressione (21) per  $\Delta\nu$  non c'è  $J(A_i)$ . Ciò significa che  $\Delta\nu$  non dipende dal livello degli strati M, N, O, ecc., da cui gli elettroni sono discesi ai livelli  $L_{22}$  e  $L_{21}$ . Qualunque sia il livello  $A_i$ , la differenza  $\Delta\nu$  dei numeri di vibrazione dei due raggi formati è la stessa. Così si ottengono doppietti che si possono chiamare doppietti L.

Il secondo tipo di doppietti si ottiene quando due livelli diversi  $A_i$  e  $A_k$  di uno degli strati M, N, O, ecc., gli elettroni passano a un unico livello dello strato L. Senza ripetere il ragionamento che ci ha portato alla formula (21), vediamo che la differenza  $\Delta\nu$  tra i numeri di vibrazione dei due raggi X che hanno origine in questi due passaggi non dipende dal livello dello strato dal quale arrivano gli elettroni provenienti dai livelli  $A_i$  e  $A_k$ . Si ottengono così doppietti del secondo tipo nel spettro del gruppo L. Questi doppietti possono essere chiamati doppietti A, e in casi particolari doppietti M, doppietti N, ecc., dello strato L o del gruppo dei raggi L.

È evidente che nei raggi K non possono esistere doppietti della prima specie, poiché lo strato K contiene un solo livello energetico; non esistono doppietti K. Ma, forzando un po' il significato della parola, si può parlare di doppietti della seconda specie, per esempio di doppietti L, M, ecc., dello strato K, se si considerano due raggi che si formano per il passaggio di elettroni di due livelli diversi da un unico strato L, M, N, ecc., allo strato K. Si può facilmente immaginare che tra i numeri  $\Delta\nu$  delle varie specie relativi ai doppietti sopra elencati, debbano esistere semplici relazioni. Limitiamoci ad un esempio. La differenza  $\Delta\nu$  per questo doppietto L dello strato K formato dai raggi  $KL_{22}$  e  $KL_{21}$  deve essere uguale alla differenza  $\Delta\nu$  di uno qualunque dei doppietti L dei raggi  $L_{22}A_i$  e  $L_{21}A_i$ , dove  $A_i$  è il simbolo di uno dei livelli degli strati M, N, O, ecc., perché per i due doppietti la differenza  $\Delta\nu$  è determinata dalla differenza delle energie dei livelli  $L_{22}(L_1)$  e  $L_{21}(L_2)$ .

Tra le questioni di carattere generale, ne restano ancora due da esaminare. I raggi X vengono generati dalla caduta dell'elettrone da un certo livello energetico iniziale ad un livello finale. Tutte le righe che corrispondono ad uno stesso livello finale possono essere disposte in serie in ordine di durezza crescente, cioè di frequenza di vibrazione crescente o di lunghezza d'onda decrescente. Questa serie corrisponde al progressivo aumento della distanza tra due livelli, cioè al riavvicinamento del livello iniziale e della periferia dell'atomo. Chiamiamo l'ultima riga di questa serie la *linea limite*. Essa ha origine dall'elettrone dell'ultimo livello energetico periferico esistente nell'atomo, più lontano dal nucleo dell'atomo. Ammettiamo che nell'atomo esistano almeno gli strati K, L, M, N e O, e designiamo simbolicamente con A questo livello energetico finale che è uguale per tutte le righe della serie considerata. La linea limite si ottiene quando l'elettrone cade dal livello estremo B dell'ultimo strato al livello A, dove l'azione esterna che si eserciterebbe sull'atomo avrebbe proiettato l'elettrone;  $h\nu$  di questa riga di testa è uguale alla differenza di energie corrispondenti al livello estremo B e al livello A. La stessa differenza è

uguale all'energia che deve essere spesa per sollevare l'elettrone dal livello A al livello B. Ma questa energia differisce poco da quella necessaria per proiettare l'elettrone dal livello A oltre il limite dell'atomo. Da qui questo risultato: *La grandezza  $\Delta\nu$  della riga limite è solo un poco inferiore all'energia che occorre spendere per allontanare l'elettrone al livello A e provocare così la comparsa di dell'insieme delle righe della serie data.*

Un'altra questione generale che esamineremo è quella di l'assenza di spettri di assorbimento dei raggi X. Supponiamo che uno strato di una qualsiasi sostanza emetta una determinata serie di righe di raggi X quando gli elettroni di un raggio catodico colpiscono questo strato. Quando i raggi X "bianchi" attraversano un tale strato fornendo uno spettro continuo, si trova che dopo aver attraversato lo strato lo spettro non viene privato dei raggi che lo strato è in grado di emettere. *Una sostanza non assorbe i raggi X che emette.* Per comprendere la causa di questo fatto ricordiamo come si formano gli spettri di assorbimento dei raggi visibili (e dei raggi ultravioletti). Sappiamo che questi raggi hanno origine nell'involucro esterno dell'atomo, quando uno degli elettroni cade da una delle orbite "possibili" A ad un'altra inferiore B; allora si produce un quanto  $h\nu$  di un raggio di lunghezza d'onda  $\lambda = c/\nu$ , dove  $c$  è la velocità della luce. Quando i raggi bianchi attraversano la sostanza, tra cui vi sono anche i raggi  $\lambda$ , un quanto di questi raggi è speso in ciascun atomo per sollevare l'elettrone dall'orbita B all'orbita A. Così i raggi  $\lambda$  vengono assorbiti da una data sostanza - e nello spettro della luce bianca appare una linea scura nel punto in cui nello spettro di emissione di questa sostanza c'era una linea chiara (legge di Kirchhoff). Torniamo ai raggi X. Si generano quando, sotto un'influenza esterna un elettrone viene proiettato dallo strato interno A alla periferia dell'atomo. Non può fermarsi negli strati intermedi, poiché questi hanno il loro numero completo di elettroni. Al suo posto, nello strato A, arriva un elettrone da uno degli strati B posti sopra, e poi viene rilasciato un quanto  $h\nu$  di raggi X di lunghezza d'onda  $\lambda$ . Se attraverso la sostanza passano dei raggi X "bianchi", contenenti il raggio  $\lambda$ , il quanto di questo raggio non può essere speso per sollevare l'elettrone dallo strato A allo strato B, perché quest'ultimo strato è completo. Quindi i raggi X, che hanno l'origine indicata, non vengono assorbiti e non si ottiene il corrispondente spettro di assorbimento. Possono essere assorbiti solo i raggi i cui quanti sono sufficientemente grandi da poter sollevare un elettrone di qualsiasi livello energetico fino alla periferia dell'atomo. Torneremo su questa questione.

Nella teoria degli spettri visibili e ultravioletti abbiamo appreso il principio di selezione, secondo il quale gli unici passaggi possibili di elettroni da un'orbita all'altra, cioè che avvengono effettivamente, sono quelli per i quali il numero quantico azimutale  $k$  varia di  $+1$  o  $-1$ . Esiste un principio di selezione analogo, ma un po' più complicato, per la produzione dei raggi X; e qui non tutte le transizioni da un livello energetico all'altro sono possibili. Prendiamo, ad esempio, gli strati M e L; nella prima ci sono 5 livelli di energia, nella seconda 3 livelli. Si può mostrare che grazie al passaggio di elettroni dallo strato M allo strato L devono potersi originare 15 raggi diversi del gruppo L. Ma ciò non è esatto, perché il principio di selezione riduce notevolmente il numero dei passaggi "possibili", e, quindi il numero di raggi L che si possono formare. Noi abbiamo visto che il numero quantico azimutale deve essere sostituito dai due numeri quantici  $k_1$  e  $k_2$ , i cui valori numerici sono dati nella (15), ed i relativi valori, nella (16). I possibili passaggi degli elettroni sono determinati dalle due regole seguenti, con le quali si esprime il principio di selezione nel dominio dei raggi X:

- I. Il numero  $k_2$  può cambiare solo di  $+1$  e  $-1$
  - II.) Il numero  $k_{21}$  può cambiare solo di  $+1$  e  $-1$
- (22)

Le righe più intense si ottengono per i passaggi

$$k_2 \rightarrow (k_2 + 1) \quad e \quad k_1 \rightarrow (k_1 + 1) \quad (22, a)$$



Il confronto tra questo principio e quello che si riferisce ai raggi visibili mostra che  $k_1$  svolge nel dominio dei raggi X il ruolo svolto nello spettro visibile dal numero quantico azimutale  $k$ . Ma, come mostra Sommerfeld, in certi casi (teoria dei doppietti) il numero  $k_2$  svolge il ruolo del numero  $k$ .

Il numero quantico principale  $n$ , che definisce il numero d'ordine dello strato a partire dal nucleo (vedi (12)) non è soggetto ad alcuna condizione analoga alla (22). L'elettrone può passare a un dato strato da uno qualsiasi degli strati sopra di esso. È chiaro che  $n$  può solo diminuire, per cui nel passaggio dallo strato  $n$  allo strato  $n'$  si deve avere  $n' < n$ . Ma, sembra, che esista comunque una regola limitante, che del resto concorda con la disuguaglianza  $n' < n$ . Il fatto è che non osserviamo mai la transizione  $n \rightarrow n$ , cioè il passaggio da un livello energetico a un altro nello stesso strato. Coster ha cercato la riga che potesse corrispondere al passaggio  $L_{22} \rightarrow L_{11}$  ( $L_1 \rightarrow L_3$ ), ma non l'ha potuta trovare.

## 6. Determinazione dei livelli energetici

Nelle pagine precedenti abbiamo parlato continuamente di livelli energetici i cui metodi di designazione da parte di Sommerfeld e di Siegbahn sono stati riportati nella (15). Ogni livello corrisponde ad una determinata energia  $J$ , che consideriamo come una quantità negativa, perché abbiamo preso uguale a zero l'energia esterna all'atomo. La formula (20) determina la frequenza di vibrazione  $\nu$  o la lunghezza d'onda  $\lambda$  del raggio che è prodotto dalla caduta dell'elettrone da un livello a un altro. La misura esatta di tutti i 24 i livelli che si trovano negli strati K, L, M, N, O e P, e questo per tutti gli elementi, costituisce un problema importante che può essere considerato oggi in gran parte risolto. Esamineremo i metodi per determinare i livelli di energia, ma possiamo già osservare che i singoli livelli possono essere caratterizzati in tre modi: da un numero determinato  $V$  in volt, da una determinata lunghezza d'onda  $\lambda$  e da un determinato termine. Tra queste tre quantità esistono semplici relazioni che verranno indicate in seguito. Inutile dire che la formula (20) deve svolgere un ruolo importante nel determinare i vari livelli di energia. Poiché le frequenze  $\nu$  sono note per tutte le righe dei raggi X, analogamente si conosce anche un grandissimo numero di differenze di energia, e questo può ovviamente servire da guida per stabilire in modo definitivo le quantità con cui caratterizziamo i livelli particolari di energia, o, in altre parole, che ci servono come misura per l'energia di questi livelli. Passiamo ad esaminare le modalità di determinazione dei livelli energetici negli atomi di vari elementi.

I. L'energia  $J$  corrispondente a un qualsiasi livello è uguale (vedi (20)) all'energia che deve essere spesa per proiettare un elettrone da questo livello fuori dall'atomo. Quando i raggi X sono causati da urti di elettroni di un raggio catodico, la stessa energia è uguale alla forza viva  $\frac{1}{2}mv^2$  di questi elettroni durante il loro impatto sull'anticatodo. Da ciò consegue che l'energia del livello può essere caratterizzata dalla velocità  $v$  oppure dalla differenza  $V$  dei potenziali dell'anodo e dell'anticatodo, come è stato calcolato al § 1 ed espressa dalle formule (1), (1,b), (2) e (3) e nella tabella (4), in cui  $V$  è espresso in volt.  $V$  rappresenta la tensione nel tubo a raggi X, in cui appaiono contemporaneamente tutti i raggi X corrispondenti al livello energetico considerato. Misurando  $V$ , conosceremo  $v$ , quindi la quantità  $\frac{1}{2}mv^2$  uguale al livello di energia cercato. Ma il procedimento qui indicato ha solo interesse teorico, perché non è applicabile nella pratica. La causa è che la misura esatta della tensione presenta grandi difficoltà. A questo dobbiamo aggiungere che per gli strati L, M, ecc., le differenze energetiche dei livelli di uno strato non sono grandi e la comparsa delle righe nitide corrispondenti ai vari livelli dello stesso strato è stata finora osservata solo nello strato L per il Pt (vedi § 4, II, esperimenti di Webster e Clark e anche di Hogt). I valori di  $V$  sono, in verità, oggi noti a tutti i livelli per i quali le energie sono state determinate con altri metodi. Ma questi  $V$  si ottengono calcolando con un procedimento che sarà spiegato ulteriormente. Per dare un'idea dei valori di  $V$  (in volt), ricaviamone alcuni da una tabella fornita da Siegbahn (Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1924, p. 230) per il livello

K e i livelli superiori  $L_{22}(L_1)$ ,  $M_{33}(M_1)$  e  $N_{44}(N_1)$  (vedi (15)) degli strati L, M e N. I valori di  $V$  sono espressi in kilovolt.

	K	$L_{22}(L_1)$	$M_{33}(M_1)$	$N_{44}(N_1)$
92 U	115,0	21,7	5,54	1,44
80 Hg	82,9	14,8	3,57	0,82
74 Tu	69,3	12,1	2,81	0,59
68 Er	57,5	9,73	2,22	0,45
56 Ba	37,4	5,99	1,29	0,25
50 Sn	29,1	4,49	0,88	0,13
46 Pd	24,4	3,64	0,67	0,08
40 Zr	18,0	2,51	0,43	0,05
35 Br	13,5	1,77	—	—
30 Zn	8,75	1,20	—	—
20 Ca	4,03	—	—	—
11 Na	1,07	—	—	—

Questi valori mostrano quanto velocemente diminuisce l'energia di un singolo livello quando si passa dagli atomi pesanti a quelli più leggeri, vale a dire seguendo il numero d'ordine decrescente degli elementi. Si comprende la rapida diminuzione dei valori  $V$  quando in un dato atomo si passa da un livello a un altro andando verso la periferia dell'atomo; l'energia dello strato più alto deve differire poco da zero, cioè dall'energia in un punto situato all'esterno dell'atomo.

II. Sia  $A_i$  il simbolo di uno dei livelli energetici a cui corrisponde una serie di raggi formati dalla caduta di elettroni provenienti dai livelli superiori al livello  $A_i$ , e siano  $\lambda_m$  la lunghezza d'onda e  $h\nu_m$  il quanto del più duro (della  $\lambda$  minore e  $\nu$  maggiore) di questi raggi corrispondenti alla caduta dell'elettrone dal livello più alto al livello  $A_i$ . Questa quantità  $h\nu_m$  determina il lavoro di innalzamento dell'elettrone dal livello  $A_i$  al massimo livello. Questo lavoro è appena un po' inferiore a quello necessario per proiettare l'elettrone dal livello  $A_i$  all'esterno dell'atomo, vale a dire il lavoro che si vuole determinare come caratteristica del livello dell'energia  $A_i$ . Si può presentare questo lavoro sotto l'aspetto di un quanto  $h\nu_i$  d'un raggio supposto della lunghezza d'onda  $\lambda_i$ , dove  $\nu_i$  è un po' più grande di  $\nu_m$  e  $\lambda_i$ , un po' minore di  $\lambda_m$ . Così si vede che il livello energetico può essere caratterizzato da una certa lunghezza d'onda  $\lambda$  (togliendo l'indice). Ma abbiamo appena visto che il livello energetico può essere caratterizzato anche da un certo numero di volt  $V$ . Cerchiamo una relazione tra  $V$  e  $\lambda$ ; supponiamo che  $\lambda$  sia espresso in unità di lunghezza  $X = 10^{-11} \text{ cm}$ . L'energia dell'elettrone che incontra l'anticatodo è uguale a  $eV$  (vedi (1) § i), dove  $e$  è la carica dell'elettrone. Questa energia viene spesa anche per respingere l'elettrone del livello energetico considerato, essa deve essere uguale ad un quanto  $h\nu$  del raggio immaginato. Così abbiamo:

$$eV = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

dove  $c$  è la velocità della luce. Da cui

$$V\lambda = \frac{ch}{e} \quad (23)$$

Qui  $V$  ed  $e$  devono essere espressi in unità e. m.,  $\lambda$  e  $c$  in centimetri; la costante di Planck  $h$  è uguale a  $6,547 \cdot 10^{-27}$ ;  $e = 1,592 \cdot 10^{-20}$  (vedi cap. I (18));  $c = 6,547 \cdot 10^{-27}$ . Se si esprime  $V$  in volt, il valore numerico è  $10^8$  volte più piccolo, per cui al posto di  $V$  si deve mettere  $10^8 V$ . Se oltre a ciò si esprime  $\lambda$  in unità X, il valore numerico della lunghezza d'onda è moltiplicato per  $10^{11}$  e al posto di  $\lambda$  si deve mettere  $10^{-11}\lambda$ . Portando nella (23) i valori numerici di  $h, c$  ed  $e$ , otteniamo

$$10^8 V \cdot 10^{-11} \lambda = \frac{6,547 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,592 \cdot 10^{-20}}$$

da cui si ottiene la formula facile da ricordare.

$$V\lambda = 1234 \cdot 10^4 \quad (24)$$

dove  $V$  è espresso in volt e  $\lambda$  in unità X.

Se si esprime  $V$  in volt e  $\lambda$  in angström, si ha

$$V(\text{volt})\lambda(\text{\AA}) = 12340 \quad (24, a)$$

poiché  $\text{\AA} = 1000X$ . La formula (24) può servire a calcolare  $V$  quando  $\lambda$  è nota. In questo modo si sono ottenuti i valori dell'ultima tabella, nella quale  $V$  è espresso in kilovolt.

Abbiamo visto che  $\lambda$  della (24), che abbiamo indicato in precedenza con  $\lambda_i$ , è solo poco inferiore alla lunghezza d'onda del più duro dei raggi X che si generano quando l'elettrone viene lanciato dal livello energetico  $A_i$ . Da ciò consegue che con una piccola imprecisione, possiamo prendere  $\lambda_m$  per la caratteristica del livello energetico e poi, con la formula (24), calcolare  $V$  in volt. Così, per esempio, furono trovati i valori di  $V$  per i livelli  $L_{11}(L_3)$ ,  $L_{21}(L_2)$  e  $L_{22}(L_1)$  dello strato L. Abbiamo visto (§ 4, II) che Hoyt ha determinato per il platino quale dei raggi L corrisponde a questi tre livelli. Con la lunghezza d'onda del più duro di questi tre gruppi di raggi furono calcolate i corrispondente  $V$ , e si sono ottenuti (per il platino) in kilovolt (K.V.):

$$L_{11}...12,0 \text{ K.V.} \quad L_{21}...11,6 \text{ K.V.} \quad L_{22}...12,2 \text{ K.V.} \quad (24, b)$$

III. Consideriamo ora un metodo di misura molto interessante dei livelli energetici nei vari strati elettronici, cioè delle lunghezze d'onda  $\lambda$  (o  $\lambda_i$ , vedi sopra) che corrispondono ad essi. Si può supporre che questo procedimento rende i livelli immediatamente visibili. Noi abbiamo finora ipotizzato che i raggi X si producano mediante urti degli elettroni dei raggi catodici. Ma sappiamo che quando i raggi X cadono su una determinata sostanza, si produce quella che si chiama radiazione X secondaria. In questo caso, soprattutto, avviene un fenomeno detto fotoelettrico, cioè l'espulsione degli elettroni dall'atomo sotto l'azione di energia radiante, compresi i raggi X primari. Se gli elettroni rimossi appartengono ad uno dei livelli energetici interni agli atomi, inizia poi il passaggio degli elettroni dai livelli superiori verso la lacuna in basso con generazione di raggi X (secondari) che corrispondono al livello che ha perso per la prima volta un elettrone a causa dei raggi X primari. Secondo teoria dei fenomeni fotoelettrici data da Einstein possiamo affermare che un quanto di un raggio X che cade su una sostanza data è speso per fornire il lavoro necessario per espellere un elettrone del livello energetico che abbiamo indicato con  $A_i$ . Abbiamo rappresentato questo lavoro nella forma  $h\nu_i$ , dove la frequenza " $i$ " appare come la caratteristica desiderata del livello  $A_i$ , tale frequenza può anche essere sostituita dalla lunghezza d'onda  $\lambda_i$ , poiché un raggio  $\lambda_i = c/\nu_i$ . Siano ora  $\lambda$  e  $\nu$  la lunghezza d'onda e la frequenza di un raggio X primario che cade su una sostanza. Da quanto abbiamo detto risulta che la l'espulsione dell'elettrone dal suo livello A è possibile solo a condizione che il quanto  $h\nu$  del primario non sia inferiore al quanto  $h\nu_i$  del presunto raggio, caratterizzante il livello  $A_i$ ; più semplicemente  $\nu$  non deve essere inferiore a  $\nu_i$  o  $\lambda$  non deve essere maggiore di  $\lambda_i$ . Così l'espulsione dell'elettrone avviene quando

$$\lambda \leq \lambda_i \quad (25)$$

Supponiamo che i raggi X "bianchi", cioè il loro spettro continuo, cadano su una sezione sottile della sostanza esaminata. Abbiamo già parlato di questo caso nel § 5 e abbiamo spiegato perché i raggi X non danno l'ordinario spettro di assorbimento. Esaminiamo ora cosa deve accadere quando sulla lastra cadono raggi X "bianchi", le cui lunghezze d'onda non differiscono molto da  $\lambda_i$  su ciascun lato. Tutti i raggi per i quali  $\lambda > \lambda_i$  e quindi il cui quanto  $h\nu$  è minore del quanto  $h\nu_i$ , non possono espellere l'elettrone dal livello  $A_i$ . La loro energia non è spesa, e attraversano liberamente la lamina, se tuttavia si trascura la parziale dispersione che essi subiscono all'interno

della lamina. Al contrario, tutti i raggi per i quali  $\lambda \leq \lambda_i$  provocano l'espulsione degli elettroni del livello  $A_i$  degli atomi della lamina. Qui la loro energia è spesa per il lavoro di estrazione, cioè che sono assorbiti. Pertanto *i raggi X bianchi, attraversando la lamina, devono produrre uno spettro nel quale esiste una banda di assorbimento continuo il cui bordo, dal lato delle lunghezze d'onda crescenti, si trova precisamente alla lunghezza d'onda  $\lambda_i$ .*

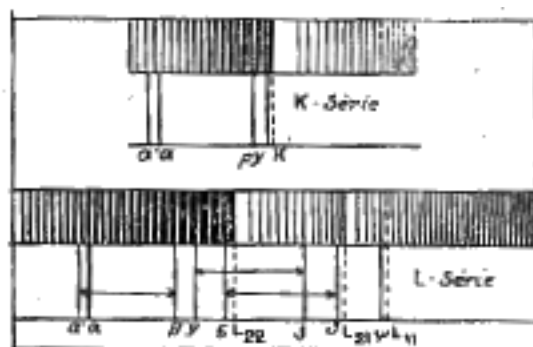


fig. 23

Sulla fotografia di questo spettro il bordo della banda di assorbimento è talvolta molto nettamente marcato, di modo che  $\lambda_i$  che caratterizza il livello energetico  $A_i$  può essere determinato con molta precisione. La fig. 23 è una rappresentazione schematica di una tale fotografia. La parte superiore si riferisce al gruppo K, e quella inferiore al gruppo L. Le lunghezze d'onda diminuiscono da sinistra a destra, di modo che si deve raffigurare la parte inferiore disposta dal lato sinistro della parte superiore. La fotografia è rappresentata come è stata ottenuta direttamente. Ciò vuol dire che le parti scure della fig. 23 corrispondono ai raggi che hanno attraversato la lamina, e le parti chiare, alle bande di assorbimento, che si trovano alla destra del bordo che determina  $\lambda_i$ .

Sulla fig. 23 si vedono in qualche modo direttamente i livelli energetici K,  $L_{11}$ ,  $L_{21}$  e  $L_{22}$ . Siccome la lastra fotografica contiene AgBr, si vedono sulla lastra le immagini delle bande di assorbimento dell'argento e del bromo. Il bordo della corrispondente al livello energetico dello strato K si trova a  $\lambda_i = 0,482$  (Ag) e  $0,916 \text{ \AA}$  (Br); le righe più dure del gruppo K hanno le lunghezze d'onda  $0,485$  e  $0,918 \text{ \AA}$ ; vediamo che  $\lambda_i$  non è realmente solo poco minore di  $\lambda_m$ . Notiamo che il bordo della banda non è sempre così nettamente marcato. Si trova che, soprattutto per gli elementi leggeri, il bordo talvolta ha una "struttura", piuttosto complessa; si notano distinte righe scure o chiare vicino al bordo. Kossel (1920) spiega la loro origine con il fatto che l'elettrone, strappato, ad esempio, dallo strato K, può fermarsi su una di queste orbite "possibili" che sono esterne alla periferia dell'atomo non perturbato.

Il livello energetico  $A_i$ , come abbiamo visto, può essere caratterizzato dal numero di volt  $V$  oppure dalla lunghezza d'onda  $\lambda_i$  che corrisponde alla frequenza  $\nu_i$ . Molto spesso i livelli sono determinati in modo leggermente diverso, in particolare dalla grandezza del termine

$$\frac{\nu_i}{R} = \frac{c}{R\lambda_i} \quad (26)$$

dove  $R$  è la costante di Rydberg e  $c$  la velocità della luce. Se  $\nu$  è la frequenza di un raggio X, allora  $\nu/R$  è uguale alla differenza dei termini di questi due livelli energetici tra i quali si ha il passaggio dell'elettrone che produce il raggio dato.

IV. Esistono ancora altre possibilità di trovare i livelli energetici ma ci fermeremo qui. Le si troverà nel libro di M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1924, p. 214.

## 7. Sistematica dei raggi K, L, M e N. Raggi $\gamma$

Oggi possiamo considerare la sistematica dei raggi X quasi completamente conclusa. Per la stragrande maggioranza dei raggi due livelli energetici possono essere indicati tra quale avviene il passaggio dell'elettrone e le cui designazioni scritte successivamente danno una simbologia razionale dei raggi stessi.

Limitiamoci ad una semplice enumerazione.

I. *Raggi K*. - Ripetiamo la rappresentazione delle righe mediante lettere secondo Sommerfeld e Siegbahn (vedi (18)); scriveremo anche le simbologie razionali che seguono i due procedimenti (vedi (15)).

$$\left\{ \begin{array}{lllll} \text{Sommerfeld} & \alpha' & \alpha & \beta & \gamma \\ \text{Siegbahn} & \alpha_2 & \alpha_1 & \beta_1 & \beta_2 \\ \text{Sommerfeld} & L_{21} \rightarrow K & L_{22} \rightarrow K & M_{22} \rightarrow K & N_{22} \rightarrow K \\ \text{Siegbahn} & KL_2 & KL_1 & KM_3 & KN_5 \end{array} \right.$$

Quanto all'origine di alcune righe più deboli, diremo qualcosa quando esamineremo lo spettro di scintilla dei raggi X.

II. *Raggi L*. - La sistematica dei raggi L è pure completamente conclusa, come si vede dalla tabella seguente; le simbologie sono le stesse della (18,a).

Sommerfeld	Siegbahn	Sommerfeld
$\left\{ \begin{array}{l} \alpha' \\ \alpha \\ \beta \end{array} \right\}$	$\alpha_2$	$M_{32} \rightarrow L_{22}$
	$\alpha_1$	$M_{33} \rightarrow L_{22}$
	$\beta_1$	$M_{32} \rightarrow L_{21}$
$\left\{ \begin{array}{l} \gamma' \\ \gamma \\ \delta \end{array} \right\}$	—	$N_{32} \rightarrow L_{22}$
	$\beta_2$	$N_{33} \rightarrow L_{22}$
	$\gamma'$	$N_{32} \rightarrow L_{21}$
$\left\{ \begin{array}{l} \zeta' \\ \zeta \\ \vartheta \end{array} \right\}$	—	$O_{32} \rightarrow L_{22}$
	$\beta_5$	$O_{33} \rightarrow L_{22}$
	$\gamma_6$	$O_{32} \rightarrow L_{21}$
$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon \\ \eta' \\ \iota \end{array} \right\}$	$l$	$M_{11} \rightarrow L_{22}$
	$\eta$	$M_{11} \rightarrow L_{21}$
	—	$N_{11} \rightarrow L_{22}$
$\left\{ \begin{array}{l} \chi \\ \lambda \\ \mu \end{array} \right\}$	$\gamma_5$	$N_{11} \rightarrow L_{21}$
	$\beta_7$	$O_{11} \rightarrow L_{22}$
	$\gamma_8$	$O_{11} \rightarrow L_{21}$
$\left\{ \begin{array}{l} \varphi' \\ \varphi \end{array} \right\}$	$\beta_4$	$M_{21} \rightarrow L_{11}$
	$\beta_3$	$M_{22} \rightarrow L_{11}$
$\left\{ \begin{array}{l} \chi' \\ \chi \end{array} \right\}$	$\gamma_2$	$N_{21} \rightarrow L_{11}$
	$\gamma_4$	$N_{22} \rightarrow L_{11}$
$\left\{ \begin{array}{l} \psi' \\ \psi \end{array} \right\}$	—	$O_{21} \rightarrow L_{11}$
	$\gamma_4$	$O_{22} \rightarrow L_{11}$

Le corrispondenti designazioni razionali secondo Siegbahn possono essere facilmente scritte sulla base della (15). Nel § 5 abbiamo parlato di doppietti di due specie. Nella prima colonna tutti i doppietti L sono uniti da parentesi rettangolari (a destra); qui abbiamo passaggi di elettroni da un solo livello degli strati M, N o O a due diversi livelli dello strato L. Mediante parentesi graffe (a sinistra) si uniscono i doppietti M, N o O dello strato L; qui gli elettroni passano da due diversi livelli degli strati M, N o O a uno e uno solo livello dello strato L. Così  $\alpha'\alpha$  e  $\varphi'\varphi$  sono i doppietti M,  $\gamma'\gamma$  dei doppietti N,  $\xi'\xi$  dei doppietti O dello strato L.

Parleremo solo brevemente di un'altra questione. I doppietti del primo genere, cioè i doppietti L, appartengono invece a due specie. Sommerfeld li aveva precedentemente chiamati doppietti regolari e irregolari. Nella 4a ed. di A.u.S., li chiama doppietti relativistici e schermi. La loro origine è assolutamente diversa. I doppietti relativistici L, ai quali appartengono tutti quelli appena citati  $\alpha'\beta$ ,  $\gamma'\vartheta$ ,  $\zeta'\vartheta$ , ecc. (parentesi a destra) si ottengono quando gli elettroni passano da uno dei livelli superiori ai livelli  $L_{21}$  e  $L_{22}$ , per cui la differenza delle frequenze dei due raggi del doppietto è determinata dalla differenza dei termini di questi due livelli. Questi doppietti hanno la stessa origine dei doppietti dello spettro visibile dell'idrogeno che Sommerfeld ha spiegato nella sua teoria (cap. III, § 7) dei satelliti delle righe spettrali, tenendo conto che nel moto dell'elettrone su un'orbita ellittica la sua velocità varia, e anche la sua massa, come impone il principio di relatività (da qui il nome di doppietto). Nel capitolo III abbiamo riportato la formula più generale (58), che, dopo la semplificazione, ci ha dato la formula (60, d) per la differenza  $\Delta_2$  dei numeri di vibrazione dei due raggi corrispondenti alle orbite circolare ed ellittica. Questa differenza è proporzionale a  $Z^4$ , dove  $Z$  è il numero d'ordine dell'elemento. Per l'uranio  $Z = 92$ , e quindi la differenza  $\Delta_2$  deve essere

$$92^4 = 7,2 \cdot 10^7$$

volte maggiore per l'uranio che per l'idrogeno; d'altra parte la differenza delle lunghezze d'onda dipende poco da  $Z$ . Sommerfeld (A.u.S., 4a ed., p. 422) ha introdotto una teoria completa di questo tipo di doppietti per il dominio dei raggi X e ha mostrato che i doppietti  $L_{22} - L_{21}$  soddisfano realmente le deduzioni di questa teoria e devono essere considerati analoghi ai doppietti dello spettro dell'idrogeno.

L'origine dei doppietti schermo appare molto diversa. Alla fine del § 4 abbiamo detto che la formula di Moseley (19) doveva essere conservata, pur avendo abbandonato l'idea degli anelli elettronici. La quantità  $b$  nella (19); sostituendo la quantità  $s_p$  della (9), serve da misura dell'effetto schermo (da qui il nome di questi doppietti) degli elettroni che circondano il nucleo dell'atomo. Ai livelli energetici  $L_{11}$  e  $L_{21}$  l'effetto schermante non è lo stesso, il valore di  $b$  è diverso e per questo motivo anche i termini di questi due livelli non sono gli stessi. La teoria completa dei doppietti schermo è riportata a pagina 454 del libro indicato di Sommerfeld. Risulta che, non solo nello strato L, ma anche negli strati M, N, O, ecc., esistono coppie di livelli energetici che danno doppietti relativistici e altre coppie di livelli che danno doppietti schermo. Queste coppie si alternano regolarmente, come mostrato nella seguente serie di questi livelli:

$$\text{K} \left| \underbrace{L_{11} L_{21} L_{22}} \right| \underbrace{M_{11} M_{21} M_{22} M_{32} M_{33}} \left| \underbrace{N_{11} N_{21} N_{22} N_{32} N_{33} N_{43} N_{44}} \right| \underbrace{O_{11} O_{21} O_{22} O_{32} O_{33}}$$

Qui le parentesi graffe superiori uniscono i livelli energetici che danno doppietti relativistici; le parentesi graffe inferiori segnano le coppie di livelli dei doppietti schermo.

III. *Raggi M.* - Anche per questi raggi si possono oggi considerare stabiliti i livelli energetici tra i quali avviene il passaggio dell'elettrone per la produzione di ciascuno dei raggi, come si vede nella tabella seguente dove alle lettere greche corrispondono alle designazioni di Sommerfeld

$\alpha'$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma'$	$\gamma$	$\delta$	$\zeta'$		
$N_{13}M_{33}$	$N_{44}M_{33}$	$N_{43}M_{32}$	$N_{32}M_{22}$	$N_{33}M_{22}$	$N_{32}M_{21}$	$O_{32}M_{22}$		
			$\zeta$	$\vartheta$	$\varepsilon$	$\eta$	$\chi'$	$\chi$
			$O_{33}M_{23}$	$O_{32}M_{21}$	$N_{11}M_{22}$	$N_{11}M$	$N_{21}M_{11}$	$N_{22}M_{11}$

Rimuoviamo le frecce; va de sé che l'elettrone passa dal primo livello indicato al secondo, che appartiene allo strato M. Siegbahn, usando le sue designazioni dei livelli (vedi (15)), li mette in

ordine inverso, in modo che i primi quattro raggi sono scritti da lui  $M_1N_2$ ,  $M_1N_1$ ,  $M_2N_2$ ,  $M_3N_4$  e l'ultimo,  $M_3N_5$ . È facile vedere che i raggi  $\alpha'\beta$ ,  $\gamma'\delta$ ,  $\zeta'\vartheta$ ,  $\varepsilon\eta$  sono doppietti della prima specie, cioè doppietti M (di un livello superiore a due livelli diversi dallo strato M). Inoltre abbiamo doppietti del secondo tipo:  $\alpha'\alpha$ ,  $\gamma'\gamma$  e  $\chi'\chi$  sono doppietti N dello strato M.  $\zeta'\vartheta$  è un O doppietto dello strato M (da due livelli superiori degli strati N od O allo stesso livello inferiore dello strato M).

IV. *Raggi N.* - Abbiamo visto nel § 4 che per U e Th si conoscono 5 righe e per Li una sola linea di questi raggi. La loro origine è la seguente:

Sommerfeld	$P_{22}N_{11}$	$O_{22}N_{11}$	$0_{32}N_{21}$	$P_{11}N_{22}$	$O_{33}N_{22}$
Siegbahn	$N_7P_1$	$N_7O_3$	$N_6O_2$	$N_5P_3$	$N_5O_1$

Nel § 4 abbiamo detto che è poco probabile, secondo considerazioni teoriche, che esistano raggi J ancora più duri dei raggi K. Si comprende ora su cosa si basano queste considerazioni. I raggi X vengono creati quando l'elettrone viene rimosso dallo strato K. Se esistesse un gruppo di raggi X più duri dei raggi K, dovrebbero formarsi in uno strato più vicino al nucleo dell'atomo rispetto allo strato K. Ma tutta la teoria della struttura degli atomi e la teoria degli spettri portano, concordemente al risultato, che lo strato K è il più vicino al nucleo, e che lo strato J, che dovrebbe fornire i raggi J, non esiste.

V. *Raggi  $\gamma$ .* - Abbiamo esaminato in dettaglio la questione della formazione dei raggi X sotto l'azione di urti elettronici o di raggi X provenienti dall'esterno. Nel § 4 abbiamo già parlato dei raggi  $\gamma$ , il cui spettro coincide in parte con quello dei raggi X più duri, ma che, per la maggior parte, è posto ancora più lontano di questi ultimi dal lato delle lunghezze d'onda decrescenti. La questione dell'origine dei raggi  $\gamma$  è di grande interesse; la sua soluzione può far luce sul problema della costituzione del nucleo atomico. Il lavoro più importante su questo argomento è stato effettuato da C.-D. Ellis, C.-D. Ellis e H.-W. Skinner, O. Hahn e L. Meitner e soprattutto L. Meitner, che ha pubblicato (1924) un'eccellente esposizione di tutto questo lavoro. La seguente spiegazione è tratta dal suo testo.

Ricordiamo che i raggi  $\gamma$  sono emessi principalmente dalle sostanze radioattive la cui trasformazione nelle sostanze che le seguono nella serie radioattiva è accompagnata dall'emissione di raggi  $\beta$ , cioè di elettroni. Esistono però sostanze radioattive che nella loro scomposizione emettono raggi  $\alpha$  e contemporaneamente raggi  $\gamma$ , anche se di bassa intensità; a questi corpi appartiene il Ra.

Tra i raggi  $\alpha$  e  $\beta$  si osserva la differenza seguente, che è importante: i primi sono omogenei, i secondi non lo sono. Ecco ciò che significa. Tutte le particelle  $\alpha$  emesse da una sostanza radioattiva possiedono una stessa velocità, ma questa è diversa per le diverse sostanze. Le particelle  $\beta$  di una sola sostanza sono emesse con velocità differenti; *un raggio  $\beta$  può essere scomposto in una serie di raggi le cui velocità sono differenti, e ciò rende possibile ottenere uno spettro di raggi  $\beta$ .* Il metodo per ottenere un tale spettro è stato elaborato da Danysz (1911); è basato sul fatto che sotto l'azione di un campo magnetico uniforme, gli elettroni descrivono orbite circolari i cui piani sono perpendicolari alle linee di forza magnetiche. Il principio di questo metodo si può comprendere osservando la fig. 24. La sorgente di raggi  $\beta$  si trova in Q; è una banda sottile la cui lunghezza è perpendicolare al piano della figura; parallelamente ad essa è disposta una fenditura S; P è una lastra fotografica; Pb è un blocco di piombo che protegge la lastra P dall'azione dei raggi  $\gamma$  e dei  $\beta$  secondari; il tubo superiore è collegato a una pompa. Perpendicolarmente al piano della figura è disposto il campo di una potente elettrocalamita. Sotto l'azione di questo campo le particelle  $\beta$  si muovono lungo orbite circolari; i raggi di tali orbite sono tanto maggiori quanto maggiore è la velocità di queste particelle. Sulla lastra fotografica si ottiene una serie di bande strette o di righe, ognuna delle quali corrisponde a una determinata velocità delle particelle  $\beta$ . Questa velocità può essere calcolata quando si

conosce la tensione del campo magnetico e il raggio dell'orbita dell'elettrone; essa può essere espressa come una frazione della velocità della luce, o in volt  $V$ , o in erg  $E$  misurando l'energia del moto dell'elettrone. Le bande ottenute sulla lastra fotografica costituiscono il cosiddetto spettro magnetico dei raggi  $\beta$ .

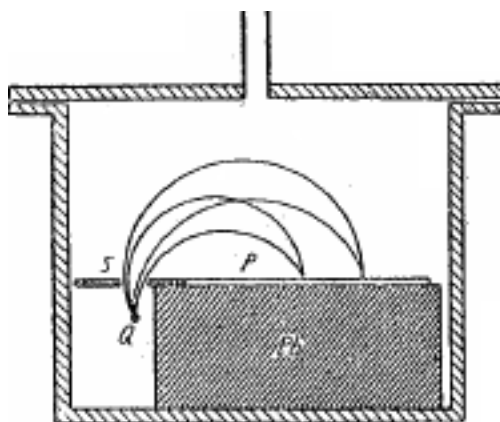


fig. 24

Per i diversi elementi radioattivi questo spettro si presenta diverso sia per il numero delle bande sia per le grandezze  $V$  ed  $E$ , che corrispondono alle singole bande. Così il radio D, isotopo del piombo, dà uno spettro formato da tre righe, per le quali

$$V = 0,312 - 0,431 - 0,465 \cdot 10^5 \text{ volt}$$

lo spettro del torio B è composto da cinque righe. Ma, per esempio, RaB, RaC e ThC danno spettri contenenti un grande numero di righe corrispondenti a velocità molto diverse degli elettroni; per RaB queste velocità stanno tra il 36% e l'80% e per il RaC, tra circa il 36% e il 98% della velocità della luce. Questi spettri sono stati accuratamente studiati da Ellis e Skinner. Sulla fig. 25 è rappresentata la parte dello spettro del RaB che corrisponde alle particelle  $\beta$  più veloci. Ellis e Skinner hanno trovato nello spettro del RaB in tutto 31 righe, con velocità da  $0,3725 \cdot 10^5$  a  $3,925 \cdot 10^5$  volt.



Fig. 25.

È difficile immaginare come i nuclei di una stessa sostanza radioattiva possano emettere particelle  $\beta$  con velocità così diverse e allo stesso tempo perfettamente determinate. Risulta che alcuni elementi che emettono particelle  $\alpha$  danno anche raggi  $\beta$  aventi talvolta spettri magnetici molto complessi; tali sono Ra, RaTh, RaAc e AcX, dove lo spettro dei raggi  $\beta$  è formato da tre righe per il radio e da un numero molto maggiore per RaAc e AcX. È innanzitutto importante che per queste sostanze l'emissione di particelle  $\beta$  non si accompagna alla formazione di queste nuove sostanze che ci si può aspettare secondo la regola conosciuta (aumento del numero d'ordine  $Z$  di una unità). Si è inoltre riscontrato che in questo caso l'emissione delle particelle  $\beta$  si accompagna a raggi  $\gamma$ , che compaiono sempre contemporaneamente alla radiazione  $\beta$  pura.

Tutti questi fatti hanno portato C. D. Ellis e L. Meitner a pensare che le particelle  $\beta$ , cioè elettroni, siano strappati dagli strati K, L, M, ecc., per l'azione dei raggi  $\gamma$  che provengono dal



nucleo dell'atomo. Questo effetto fotoelettrico di nuovo tipo sarebbe eccitato non da raggi che cadono dall'esterno sull'involucro elettronico che circonda il nucleo dell'atomo, ma da raggi che agiscono dall'interno uscendo dal nucleo. Se ciò è corretto, le differenze energetiche dei vari gruppi dei raggi  $\gamma$ , cioè delle varie righe dello spettro magnetico di questi raggi, deve essere uguale alle differenze energetiche dei vari livelli energetici degli strati K, L, M, ecc. Diremo più semplicemente che i raggi  $\beta$  che danno spettri magnetici sono prodotti dall'assorbimento dei raggi  $\gamma$  negli strati elettronici dell'atomo.

In questo l'energia  $E(\gamma)$  di un raggio viene spesa per produrre l'energia  $E(\beta)$  di un raggio  $\beta$  e per il lavoro di estrazione dell'elettrone.

Questo può essere rappresentato simbolicamente nella forma

$$E(\gamma) = E(\beta_1) + K = E(\beta_2) + L = E(\beta_3) + M_1 \quad (27)$$

dove  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  corrispondono alle diverse righe dello spettro magnetico dei raggi  $\beta$ . È chiaro che per queste sostanze radioattive in cui la radiazione  $\beta$  è accompagnata da una divisione dell'atomo, cioè dalla formazione di una nuova specie di elemento, dobbiamo ammetterne una doppia origine delle particelle  $\beta$ : alcune fuoriescono dal nucleo dell'atomo, mentre le altre vengono strappate dagli strati elettronici dagli stessi raggi  $\gamma$  che si producono nel nucleo quando ne parte fuoriesce una particella  $\beta$ . Se queste considerazioni sono vere, bisogna prevedere, ad esempio, che i raggi  $\gamma$  dell'isotopo del piombo ThB, cadendo sul Pb, dovrebbero dare la stesse velocità delle particelle  $\beta$  (effetto fotoelettrico ordinario) di quelle che si osservano nella radiazione  $\beta$  della sostanza ThB. Questo è quanto è stato verificato dall'esperienza. Se gli stessi raggi  $\gamma$  del ThB cadono sul Pt, si otterranno raggi  $\beta$  la cui energia differisce dall'energia dei raggi  $\beta$  del ThB di una quantità uguale alla differenza tra il lavoro di estrazione di un elettrone a partire dagli stessi livelli energetici di piombo e platino. Inoltre, si è riconosciuto che la differenza delle energie dei due raggi  $\beta$  del torio B è proprio uguale alla differenza di energia dei livelli K e L piombo. Ora, la formula (27) ha dato la possibilità di calcolare l'energia  $E(\gamma)$  del ThB, e siccome  $E(\gamma) = h\nu = hc/\lambda$ , dove  $h$  è la costante di Planck e  $c$  la velocità della luce, si è potuto calcolare la lunghezza d'onda  $\lambda$  dei raggi  $\gamma$  del torio B, che è stata trovata uguale a  $52 X$  ( $0,052 \text{ \AA}$ ): una tale lunghezza d'onda non può essere misurata con il metodo ordinario di riflessione dei raggi su un cristallo. Ellis ha effettuato le stesse osservazioni sui raggi  $\gamma$  del radio B. Finora, con questo procedimento di utilizzo dei raggi secondari  $\beta$  si sono determinate le lunghezze d'onda dei raggi  $\gamma$  di sei elementi, dove si è osservato che lo spettro dei raggi  $\gamma$  a volte consiste in un'intera serie delle singole righe. Questi elementi sono i seguenti: Ra (una riga,  $\lambda = 66 X$ , RaB (5 righe,  $\lambda$  da 230 a  $35,2 X$ ), RaC (4 righe,  $\lambda$  da 45,3 a  $20,4 X$ ), RaD (una riga,  $\lambda = 270 X$ ), ThB (due righe,  $\lambda = 52$  e  $41,6 X$ ), ThC" (due righe  $\lambda = 45,5$  e  $24,3 X$ ).

Dopo tutto quanto appena detto è facile comprendere che, confrontando le differenze energetiche dei vari raggi  $\beta$  con le note differenze dei livelli energetici dei vari strati elettronici, si può stabilire la sistematica dei raggi  $\beta$ . Abbiamo visto che RaD fornisce uno spettro magnetico di raggi  $\beta$  composto da tre righe le cui energie (in volt) erano state previste. Risulta che queste righe hanno origine dall'espulsione di elettroni dagli strati K, L e M; le cinque righe di ThB si producono (nell'ordine delle energie nascenti) negli strati K, K, L, M e L. Delle 31 righe di RaB si sono potuti stabilire i livelli energetici per 27 righe; derivano negli strati K, L, M, N e O. L. Meitner ha mostrato che l'espulsione della particella  $\beta$  avviene nell'atomo stesso soggetto a disintegrazione, e non negli atomi vicini dove potrebbe penetrare la radiazione  $\gamma$  dell'atomo in via di disintegrazione. Consideriamo l'importante questione della origine dei raggi  $\gamma$ . L'ipotesi che si presenta come la più naturale e probabile, è che, per l'involucro elettronico, come per il nucleo, esiste una serie di stati possibile, a ciascuno dei quali corrisponde una determinata quantità di energia, cioè qualcosa di analogo a questi diversi livelli di energia visti dettagliatamente. I diversi stati del nucleo soddisfano probabilmente specifiche condizioni quantistiche; possono essere distinti l'uno dall'altro dalla disposizione delle parti costituenti,

oppure dal numero di queste parti quando il passaggio da uno stato all'altro è accompagnato dall'emissione di particelle  $\alpha$  o  $\beta$ . Nel passaggio del nucleo da uno stato all'altro con la minima variazione di energia si ha un'emissione di raggi  $\gamma$ . Per quanto riguarda le altre particolarità ci sono due ipotesi: Ellis ma anche Ellis e Skinner considerano solo il caso in cui la trasformazione radioattiva è accompagnata da radiazione  $\beta$ . Suppongono che il passaggio del nucleo da uno stato all'altro, con emissione di raggi  $\gamma$ , preceda il decadimento dell'atomo, cioè l'emissione della particella  $\beta$  dal nucleo dell'atomo, che avviene solo dopo che uno o più di questi passaggi hanno portato il nucleo in uno stato instabile. Ne consegue che l'allontanamento di elettroni dagli strati K, L, M, ecc., avviene in un atomo non ancora disintegrato. Contro questo punto di vista L. Meitner solleva una serie di obiezioni. Ammette che l'irraggiamento avviene dopo la disintegrazione dell'atomo, cioè dopo la separazione delle particelle  $\alpha$  o  $\beta$  dal nucleo, e che, di conseguenza, l'emissione degli elettroni degli strati K, L, M, ecc., avviene nell'atomo già trasformato. Secondo la sua opinione, la perdita di una particella  $\alpha$  o  $\beta$  da parte del nucleo, provoca in quest'ultimo un raggruppamento delle rimanenti particelle, cioè il passaggio del nucleo da uno stato all'altro. Se in questo le condizioni quantistiche non cambiano, la trasformazione non è accompagnata da radiazione; altrimenti si ha emissione di raggi  $\gamma$ , che possono servire da indicatori dell'entità della perturbazione che si verifica nel nucleo. Troviamo il primo caso in molti atomi, la cui disintegrazione è accompagnata dall'emissione di particelle  $\alpha$  (ionio, polonio, ThC' e altri) e anche in alcune emissioni di particelle  $\beta$  ( $UX_1$ , RaE, ThC). La supposizione che i raggi  $\gamma$  siano emessi dopo la disintegrazione porta alla probabile idea che, grazie a questa emissione, il nucleo acquisisca nuovamente uno stato stabile. L. Meitner indica che le recenti e precisissime misurazioni di Ellis e Skinner portano al risultato, che l'emissione di elettroni dagli strati K, L, M, ecc., avviene proprio nell'atomo che si è trasformato.

In tema di raggi  $\beta$  provenienti dal nucleo le nostre conoscenze sono ancora più limitate che in tema di raggi secondari  $\beta$  generati dai raggi  $\gamma$ . Non c'è dubbio che le particelle  $\beta$ , come le particelle  $\alpha$ , fuoriescono dal nucleo con una velocità determinata dipendente dalla sostanza radioattiva che emette questi raggi. Tuttavia, risulta che quelle di queste sostanze che non emettono raggi  $\gamma$ , e di conseguenza non hanno raggi  $\beta$  secondari, danno uno spettro di raggi primari  $\beta$  formati non da una riga netta, ma da un'ampia banda poco delimitata. S. Rosseland (1923) ha mostrato che questo fenomeno può essere spiegato con un'azione ostacolante, a cui sono sottoposte le particelle  $\beta$  nel campo del nucleo stesso e che diminuisce in misura diversa la velocità delle diverse particelle  $\beta$ . Non entreremo in dettagli teorici non ancora sufficientemente fondati.

## 8. Termini dei raggi X: Spettro continuo e spettro di scintilla dei raggi X

I. *Termini dei raggi X.* - Abbiamo visto che come misura dell'energia dei vari livelli degli strati K, L, M, ecc., si può prendere un certo numero  $V$  di volt, ovvero una certa lunghezza d'onda  $\lambda$ , o infine il termine  $\nu/R$  corrispondente a questa lunghezza d'onda, dove  $\nu$  è la frequenza di vibrazione e  $R$  la costante di Rydberg, e abbiamo visto i procedimenti che si possono utilizzare per determinare queste grandezze. Ora possiamo risolvere la questione del rapporto tra l'energia di un livello definito e il numero d'ordine  $Z$  dell'elemento; come caratteristica del livello prendiamo un termine che appare contemporaneamente come uno dei termini di questi raggi X nei simboli razionali di quali entrano nella designazione del livello dato. Secondo la teoria di Moseley (§ 2)  $\sqrt{\nu/R}$ , dove  $\nu$  è la frequenza di vibrazione dei raggi X, deve essere una funzione lineare del numero d'ordine  $Z$  dell'elemento. Le fig. 21 e 22 mostrano che tale rapporto è solo approssimato. È facile comprendere che quanto appena detto deve riguardare anche i termini dei livelli energetici, cioè che le radici quadrate di tali termini devono essere funzioni approssimativamente lineari di  $Z$ . Sulla fig. 26 in ascissa sono i numeri d'ordine degli elementi; le ordinate sono uguali alle radici quadrate dei termini del livello energetico; questi ultimi sono indicati alle estremità delle linee

del diagramma nello stesso modo in cui Bohr li aveva originariamente designati nella memoria da cui è tratto questo disegno. In ogni strato gli indici aumentano se si procede nella direzione lungo la quale diminuiscono le energie dei livelli; nelle designazioni di Siegbahn diminuiscono (vedi (15)). Si comprende che, ad esempio,  $M_{11}$  nella fig. 26 corrisponde a  $M_4$  di Siegbahn e a  $M_{21}$  di Sommerfeld. Questo disegno è molto interessante. Innanzitutto vediamo che il livello dello strato K dà in realtà una linea retta; è su di esso che si mostra minore l'influenza del progressivo aumento degli altri strati al crescere del numero d'ordine degli elementi.

Vediamo inoltre che le linee di questi livelli vicini che danno doppietti di schermo ( $L_I L_{II}$ ,  $M_I M_{II}$ ,  $M_{III} M_{IV}$ , ecc.), sono circa parallele tra loro, mentre le linee delle coppie di livelli vicini che danno doppietti relativistici ( $L_{II} L_{III}$ ,  $M_{II} M_{III}$ ,  $M_{IV} M_V$ , ecc.), si discostano in modo visibile all'aumentare di  $Z$ . Risulta che la teoria dei due tipi di doppietti, da noi non sviluppata, richiede esattamente la stessa disposizione relativa delle linee che si riferiscono ai livelli vicini.

$0,3725 \cdot 10^5$  a  $3,925 \cdot 10^5$  volt.

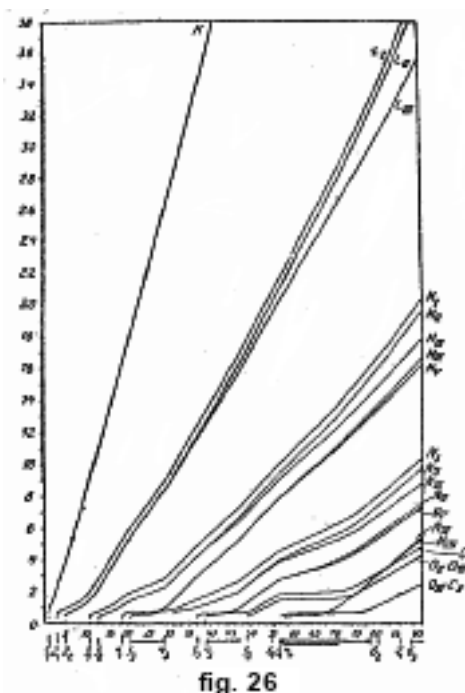


fig. 26

Ma l'interesse maggiore è quello presentato da queste inflessioni di quasi tutte le linee che sono mostrate in fig. 26. Si vede che l'aumento delle ordinate con quello delle ascisse si arresta in certi punti, le rette divengono quasi parallele all'asse delle ascisse; ciò significa che in certe regioni dei valori  $Z$ , cioè per certi gruppi di elementi del sistema periodico, l'aumento del livello energetico rallenta o addirittura quasi si arresta. Sotto il disegno sono segnate dei tratti orizzontali, con i quali sono indicate le serie di elementi nei quali l'aumento degli strati elettronici esterni non continua ma dove c'è un aumento in eccesso di uno degli strati interni. Si vede che, proprio per quei gruppi di elementi in cui avviene l'aumento eccedente di uno strato interno, l'aumento dell'energia di alcuni livelli rallenta e si arresta quasi del tutto. D. Coster ha fornito una spiegazione dettagliata di questo fatto interessante.

Sulla stessa fig. 26. sono tracciati in basso dei piccoli tratti verticali nei punti in cui l'elettrone appare per la prima volta in un'orbita di un nuovo sottogruppo  $n_k$  (cap. IV, § 1). Si trova che la presenza di un tale elettrone è strettamente legata alla formazione di un nuovo livello energetico, il cui termine corrisponde al lavoro necessario per espellere questo elettrone dall'atomo. Una circostanza che per alcuni è anche interessante, è che per certi elementi i termini dei livelli superiori  $N_{VI}$  e  $N_{VII}$  dello strato N hanno un'energia minore dei livelli inferiori dello strato O, mentre in generale i termini sono tanto minori quanto lo strato è più alto. Siegbahn spiega questo

perché, secondo lo schema di Bohr, le orbite con numeri quantici più bassi a volte compaiono dopo quelle con numeri quantici più alti.

II. *Spettro continuo dei raggi X.* - Abbiamo già indicato questo spettro nel § 1; è formato dai raggi che chiamiamo diffusi per distinguerli dai raggi caratteristici. Questo spettro appare già per velocità degli elettroni del raggio catodico che non possono ancora produrre i raggi caratteristici K, L, M e N. Quando, in seguito all'aumento della velocità degli elettroni, compaiono questi ultimi raggi, il loro spettro lineare si sovrappone allo spettro continuo. La proprietà più importante dello spettro continuo consiste nel fatto che ha un limite netto sul lato delle lunghezze d'onda corte, mentre si indebolisce gradualmente sul lato delle lunghezze d'onda crescenti. Pertanto ogni spettro continuo è caratterizzato da una lunghezza d'onda  $\lambda$  minima o da una frequenza massima. La relazione tra la posizione del bordo netto dello spettro e la velocità degli elettroni espressa in volt è stata studiata dettagliatamente per la prima volta da W. Duane e F. L. Hunt (1916), che hanno stabilito la semplice regola che porta il loro nome: *il prodotto della tensione  $V$  per la lunghezza d'onda del bordo dello spettro è una quantità costante.*

Questa legge è facilmente comprensibile se si assume che tutta l'energia  $eV$  dell'elettrone che urta l'anticatodo è spesa per la produzione di un quanto  $h\nu$  del raggio estremo dello spettro continuo, in modo che abbiamo l'equazione

$$eC = h\nu_{max} \quad (28)$$

Essa dà

$$V\lambda_{min} = \frac{hc}{e} \quad (28, a)$$

Se si considera  $h$  come noto, si ottengono le formule (24) e (24,a).

Esprimendo  $V$  in kilovolt e  $\lambda$  in angstrom, otteniamo, dalla (24,a)

$$V\lambda_{min} = 12,345 \quad (29)$$

Le formule (28) e (28,a) esprimono la legge di Duane e Hunt. Ora è facile comprendere l'origine dello spettro continuo. Quando tutta l'energia  $eV$  dell'elettrone non è spesa per produrre un quanto di energia radiante, ma solo una frazione  $\alpha$  di questa energia, si produce un raggio la cui frequenza  $\nu$  è determinata dall'equazione

$$\alpha eV = h\nu \quad (29, a)$$

È chiaro che  $\nu < \nu_{max}$  e che, a seconda della grandezza della frazione  $\alpha$ , si possono ottenere raggi di tutte le frequenze possibili che soddisfano l'equazione, che dà anche  $\lambda > \lambda_{min}$ ; questi raggi formano lo spettro continuo. La costanza del prodotto  $V\lambda_{min}$  è stata verificata da diversi studiosi. Si può dare alla formula (29) una forma leggermente diversa, se si comprende ciò che è stato detto in questo senso che, per la formazione di un raggio di lunghezza d'onda data è richiesto un certo potenziale minimo  $V_{min}$ . Quando il potenziale  $V < V_{min}$  non si ottiene il raggio  $\lambda$ ; per  $V = V_{min}$  questo raggio comincia ad apparire, e quando  $V$  aumenta ulteriormente, l'intensità del raggio cresce rapidamente. Tutto ciò si può vedere a colpo d'occhio sulle isocromatiche, cioè sulle linee che esprimono il rapporto dell'intensità del raggio dato e del potenziale  $V$ . Queste isocromatiche sono state ottenute da Duane e Hunt. Sono mostrate in figura 27 e si riferiscono a sei valori di  $\lambda$ , da 0,303 a 0,488 Å. Le ascisse esprimono i kilovolt, e le ordinate, l'energia dei raggi misurata dalla ionizzazione che producono in un gas. Si vede nel disegno come tutti questi isocromatici stanno chiaramente sull'asse delle ascisse, che si incontrano nel punto  $V_{min}$ ; l'energia dei raggi aumenta rapidamente all'aumentare di  $V$ ; le isocromatiche salgono rapidamente e sono quasi rettilinee. Se il nostro ragionamento è corretto, dobbiamo avere

$$V_{min}\lambda = cost \quad (30)$$

Le esperienze hanno dato per le grandezze (29) e (30) valori uguali alla costante; la differenza non supera qualche millesimo, sebbene i metodi siano completamente diversi.

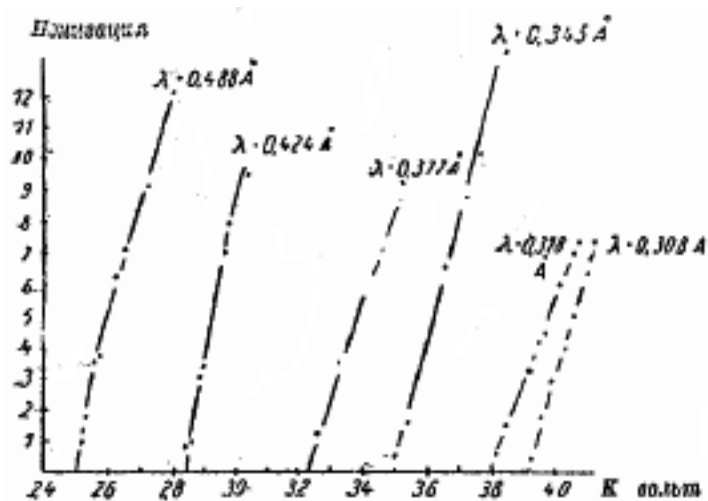


Fig. 27.

Nel primo caso si misura  $V$  e  $\lambda_{min}$  (bordo dello spettro continuo); nel secondo si misurano le energie del raggio  $\lambda$  per diversi valori di  $V$  maggiori di  $V_{min}$  il cui valore si ottiene da una specie di estrapolazione prolungando l'isocromatica fino alla sua intersezione con l'asse delle ascisse. Altre verifiche della legge di Duane e Hunt furono effettuate da H. Behnken, A. Müller, E. Wagner, D. L. Webster, A. W. Hull, A. W. Hull e M. Rice, F. Dessauer e E. Back e altri. Tra questi Behnken è andato a 58 kilovolt, Hull a 110 kilovolt, e Dessauer e Back fino a 300 kilovolt. Tutti questi lavori hanno pienamente confermato la legge di Duane e Hunt. C. D. Miller ha indirettamente dimostrato l'esattezza di questa legge per bassi valori di  $V$  (2, 5 kilovolt). L'indipendenza della grandezza  $V_{min}$  e della materia dell'anticatodo è stata dimostrata per Pt, Tu, Rh, Ag, Cu, Ni e C, cioè per elementi il cui peso atomico va da 195 a 12, e anche per alcune leghe. Tale ricerca è stata effettuata da Ulrey. Inoltre, si è mostrata l'indipendenza di  $V_{min}$ , della natura e della pressione del gas nel tubo ed anche della presenza dei raggi caratteristici K (E. Wagner).

Il numero 12,345 nelle formule (24) e (24,a) e (29) è stato calcolato inserendo nella (23) o (28,a) i valori numerici di  $h$ ,  $c$  ed  $e$ . Le esperienze danno il valore costante  $C$  che è uguale al prodotto (29) o (30).

$$V\lambda_{min} = V_{min}\lambda = C \quad (31)$$

dove

$$C = \frac{hc}{e} \quad (31, a)$$

Da ciò

$$h = \frac{e}{c}C \quad (32)$$

Avendo determinato  $C$  sperimentalmente e prendendo i numeri noti per  $e$  (carica dell'elettrone) e  $c$  (velocità della luce), si può allora calcolare il valore della costante di Planck. Quasi tutti gli scienziati che abbiamo appena citato hanno determinato il valore di  $h$  in questo modo, e va detto che questo procedimento è uno dei più precisi. Quindi, ad esempio, Wagner ha trovato per  $h \cdot 10^{-27}$  il valore 6,52; A. Müller 6,57; Ulrey 6,54, ecc. ; il numero più probabile oggi è 6,547.

Esaminiamo la questione delle leggi che riguardano lo spettro continuo stesso dei raggi X, oltre alla legge che governa il limite netto di questo spettro. Si pone innanzitutto il problema del rapporto tra l'energia integrale  $J$  dell'intero spettro e la tensione  $V$ . Gli esperimenti di vari

scienziati, e in particolare le misure molto precise di Duane e Shimizu, hanno mostrato che l'energia totale  $J$  dello spettro lo spettro aumenta proporzionalmente al quadrato della tensione  $V$ , oppure, poiché  $eV = \frac{1}{2}mv^2$ , proporzionalmente alla quarta potenza della velocità  $v$  degli elettroni.

Si può sollevare un'altra questione, quella della relazione tra l'energia totale  $J$  dello spettro e del numero d'ordine  $Z$  dell'elemento che serve da anticatodo. Già Roentgen aveva trovato che gli elementi più pesanti usati come anticatodo danno raggi più intensi; questo è il motivo per cui si utilizza più spesso il Pt e il Tu. G W.-C. Kaye (1917) ha studiato attentamente questa questione su 21 elementi, da Au ( $Z = 79$ ) a Ti ( $Z = 22$ ); ha confrontato l'energia totale con il peso atomico dell'elemento, Siegbahn ha introdotto il numero d'ordine, e ha trovato che, per una data tensione  $V$ , l'energia  $J$  aumenta proporzionalmente al numero d'ordine dell'elemento. E. Wagner e H. Kulen-Kampff (1922) effettuarono ulteriori ricerche approfondite. Trovarono che  $J$  è formato di due parti, di cui l'una, la principale, è proporzionale a  $V^2$  e a  $Z$ , e la seconda cresce proporzionalmente a  $V$  e a  $Z^2$ , di modo che si ottiene l'espressione:

$$J = C (V^2 Z + bV Z^2) \quad (33)$$

dove  $C$  e  $b$  non dipendono né da  $V$ , né da  $Z$ .

Passiamo ora alla questione della distribuzione dell'energia nello spettro. Questa distribuzione può essere rappresentata graficamente dalle curve isopotenziali, che danno l'energia  $J_\nu$  in funzione della frequenza  $\nu$ , o  $J_\lambda$  in funzione di  $\lambda$ . La rappresentazione approssimata è data dalle curve della figura 28, stabilite secondo le osservazioni non corrette di C. T. Ulrey. Le sei curve si riferiscono a vari valori di  $V$ , da 20 kilovolt a 50 kilovolt. Tutte le curve iniziano da  $J_\lambda = 0$  per  $\lambda = \lambda_{min}$ ; esse salgono rapidamente, raggiungono un massimo e poi scendono e si avvicinano asintoticamente ad una delle ascisse. Il massimo si sposta verso il lato delle piccole  $\lambda$  quando  $V$  aumenta. Ciò ricorda la distribuzione dell'energia nello spettro del corpo assolutamente nero, che però si avvicina da entrambe le parti asintoticamente all'asse delle ascisse. In realtà le curve hanno un andamento un po' diverso, in particolare quando allo spettro continuo si aggiungono i raggi caratteristici. Kulenkampff (1922) fornisce la formula per  $J_\nu$

$$J_\nu = A \{ Z (\nu_0 - \nu) + aZ^2 \} \quad (33, a)$$

dove  $A$  e  $a$  sono costanti indipendenti da  $Z$  e da  $V$ ;  $\nu_0$  è uguale a  $\nu_{max}$ , cioè alla frequenza corrispondente al bordo netto dello spettro. Se si indica con  $\lambda_m$  la lunghezza d'onda per la quale  $J_\lambda$  è massima, si ha circa  $\lambda_m/\lambda_0 = 3/2$ . Vi è un dubbio che la lunghezza d'onda  $\lambda_m$  abbia una grande importanza teorica.

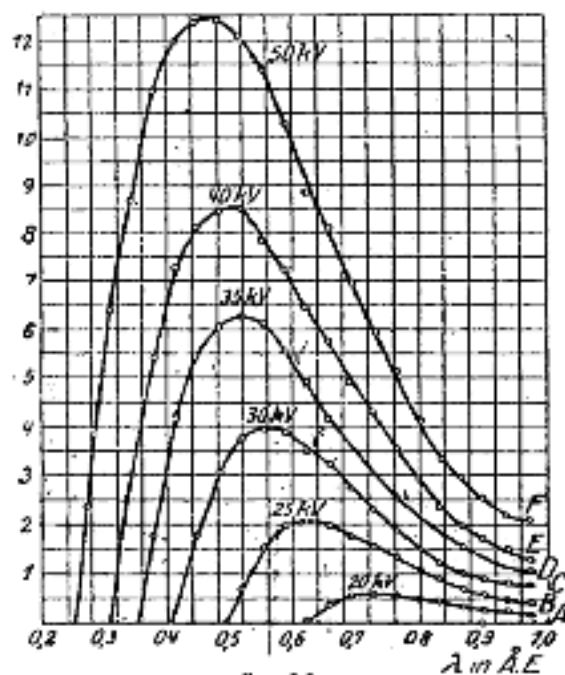


fig. 28

Notiamo ancora che tutta l'energia  $J$  costituisce solo alcune millesimi dell'energia del raggio catodico, che è quasi interamente spesa per riscaldare l'anticatodo.

III. *Spettro di scintilla dei raggi X*. - Nel § 4 di questo capitolo noi abbiamo dato una panoramica dei raggi K, L, M e N, e nel § 7, la sistematica di questi raggi che ci ha portato ad una designazione razionale delle singole righe. Ma risulta che non tutte le righe dello spettro dei raggi X possono essere collocate nel diagramma della sistematica sopra menzionata. Rimane una serie di righe, soprattutto nel gruppo K, la cui origine è rimasta per qualche tempo incompresa. Queste righe appaiono in un certo senso come satelliti di quelle fondamentali la cui sistematica può considerarsi più o meno definitivamente stabilita. Sono molto deboli e disposte sul lato delle lunghezze d'onda corte. Nei gruppi L e M si trovano anche tali satelliti. La teoria dell'origine di queste linee fu data da G. Wentzel (1921). Ciò è spiegato dettagliatamente nel libro di Sommerfeld (A.u.S., 4a ed., p. 319-327, 1924) e anche nel libro di M. Siegbahn (*"Spektroskopie der Roentgenstrahlen"*, pp 180-183, 1924). Data la complessità di questa teoria, dovremo limitarci a indicare l'ipotesi su cui è costruita.

Nel capitolo V, § 3.1, abbiamo appreso quelli che si chiamano gli spettri d'arco e di scintilla dei vari elementi. Abbiamo visto che i primi si ottengono quando il passaggio degli elettroni da una possibile orbita all'altra avviene nell'atomo neutro, mentre gli spettri di scintilla nascono nelle stesse condizioni, ma nell'atomo ionizzato, cioè nell'atomo che ha perso uno o più elettroni.

G. Wentzel parte dalla seguente ipotesi. Quando, per un'azione esterna, un elettrone viene espulso, ad esempio dallo strato K, e poi gli elettroni provenienti da strati situati a livelli energetici superiori passano nel posto reso libero, allora si producono le righe fondamentali K, per le quali la sistematica dà designazioni razionali. Ma può succedere che da questo atomo vengano espulsi due, tre, ecc elettroni. Sono possibili due casi: l'espulsione di questi elettroni può avvenire simultaneamente o successivamente. Sembra opportuno fermarsi alla prima supposizione, cioè ammettere che gli elettroni vengano espulsi dall'atomo simultaneamente. Nello strato K ci sono solo due elettroni. È possibile che siano espulsi i due elettroni dallo strato K, oppure uno dei due e uno da un altro strato, ad esempio lo strato L. Si potrebbero proiettare tre elettroni contemporaneamente: due dallo strato K e uno dallo strato L. Comprendiamo che qui sono possibili altri tipi di combinazioni. In vista di una certa analogia, peraltro piuttosto lontana, con gli spettri di scintilla, Wentzel chiama gli spettri di raggi X ottenuti in questo caso spettri di scintilla. Bohr e Coster propongono la denominazione degli spettri del primo, del secondo, ecc.

tipo, a seconda che sono espulsi dall'atomo uno, due, ecc., elettroni. Anche Siegbahn accetta questa terminologia. Sommerfeld parla di spettri di scintilla del primo, secondo, ecc., ordine, quando due, tre, ecc., elettroni vengono espulsi. L'energia dei vari livelli non è la stessa nei casi di espulsione di uno, due, ecc., elettroni. I termini sono leggermente diversi, perché  $\lambda$  e  $\nu$  non sono gli stessi per i raggi che si formano, e così si spiega la possibilità di righe dello spettro del primo ordine. La teoria di Wentzel spiega in modo soddisfacente l'origine dello spettro del secondo ordine.

## 9. Passaggio dai raggi X ai raggi ultravioletti

Tra i raggi X estremi sul lato delle grandi lunghezze d'onda ( $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ ) che conosciamo oggi (1924) e i raggi ultravioletti estremi che erano conosciuti nel 1914 (raggi di Schumann, T. II;  $\lambda$  circa  $1000 \text{ \AA}$ ) si trova uno spazio di quasi sei ottave. Nel § 4 si è dato l'insieme dei raggi K, L, M e N. Per maggiore comodità confrontiamo nuovamente i limiti delle lunghezze d'onda di questi raggi (in angstrom) con le indicazioni dei componenti estremi di questa serie di elementi per i quali questi raggi sono stati trovati

Raggi	Elementi		Lunghezze d'onda ( $\text{\AA}$ )		
	da	a	da	a	
K	Na(11)	Ur(92)	11,884	0,104	(34)
L	Fe(26)	Ur(92)	17,66	0,597	
M	Dy(66)	Ur(92)	9,923	2,248	
N	Bi(83)	Ur(92)	13,208	8,691	

I raggi K non sono stati osservati direttamente per  $Z < 11$ , e il raggi L per  $Z < 26$ . Attualmente si può dire che le sei ottave che separavano tra loro le due regioni di energia radiante sono conquistate dalla scienza. Questa conquista è stata fatta su due fronti: da un lato si è potuto estendere la regione dei raggi ultravioletti di circa 2 ottave e mezzo e dall'altro oltre dimostrare l'esistenza dei raggi X nella restante parte dell'energia radiante. In connessione con questi lavori, si pone la domanda: cosa dobbiamo intendere con il termine raggi X?

Fino a poco tempo fa questa domanda sembrava essere risolta in modo semplice. Si chiamavano raggi X quelli originati dall'urto degli elettroni di grande velocità (raggi catodici) sulla superficie di un corpo solido (anticatodo), oppure dalla caduta dei raggi ottenuti mediante questo processo su una superficie analoga (raggi X secondari); inoltre, una caratteristica dei raggi X era la loro lunghezza d'onda molto corta. Ma quest'ultima caratteristica è caduta quando si è provata l'esistenza dei raggi X la cui lunghezza d'onda è dello stesso ordine di quella dei raggi ultravioletti estremi, ottenuti progressivamente. Il metodo per ottenerli non può nemmeno servire da caratteristica del tipo dei raggi. Tale caratteristica non poteva che essere il meccanismo immediato della loro formazione. Abbiamo visto che quei raggi che, fino ad oggi, abbiamo chiamato raggi X compaiono quando una causa esterna proietta l'elettrone fuori da uno degli strati interni dell'atomo e quando al posto così liberato, arriva un elettrone da un livello energetico più elevato. Qui sarà utile indicare in quali elementi gli strati dell'atomo cominciano ad essere completi e a ricevere elettroni in eccesso.



I.	Strato K				
	Inizio della formazione	H(1)	Fine della formazione	He(2)	2 elettroni
II.	Strato L				
	Inizio della formazione	Li(3)	Fine della formazione	Na(10)	8 elettroni
III.	Strato M				
	Inizio della formazione	Na(11)	Fine della formazione	Ar(18)	8 elettroni
	Inizio dell'eccesso numerico	Sc(21)	Fine dell'eccesso	Ni(28)	18 elettroni
IV.	Strato N				
	Inizio della formazione	K(19)	Fine della formazione	Kr(36)	8 elettroni
	Inizio del primo eccesso numerico	Y(19)	Fine della formazione	Pd(46)	18 elettroni
	Inizio del secondo eccesso numerico	Ce(58)	Fine del secondo eccesso	Lu(71)	32 elettroni

Questa tabella mostra negli atomi di quali elementi esistono tutti formati gli strati K, L, M e N in cui si possono formare i raggi K, L, M e N, se si considera il meccanismo di formazione dei raggi X precedentemente indicato come loro caratteristica principale. Se si ammette che lo spazio esterno all'atomo agisce da livello superiore di energia, potrebbero già esserci i raggi K forniti dall'elio; se non lo si ammette, si avranno questi raggi dal Li; si avranno raggi L del Ne o del Na, raggi M dell'Ar o di K, raggi N di Kr o Rb. In tal modo chiamiamo raggi X tutti quei raggi che si originano dalla emissione di un elettrone da qualsiasi strato tranne il più esterno la cui struttura non è ancora ultimata e che risulta essere il luogo di formazione dei raggi ordinari e non dei raggi X. Ma una tale distinzione sembra un po' artificiosa, e vedremo che alcuni scienziati parlano dei raggi K, L, M dell'idrogeno.

Passiamo ora a questi notevoli lavori che hanno portato all'estensione dello spettro dei raggi X dal lato delle grandi lunghezze d'onda, si può dire su questa regione che separava i raggi X dai raggi ultravioletti. Esaminiamo soprattutto i principi del metodo che gli scienziati hanno utilizzato per questi lavori. Abbiamo visto nei §§ 5 e 6 che per incremento progressivo della tensione  $V$  nel tubo a raggi X si producono all'anticatodo dapprima raggi che danno uno spettro bianco continuo. L'intensità di questo spettro cresce contemporaneamente a  $V$ , e il bordo netto si sposta verso le lunghezze d'onda decrescenti. La tensione  $V$  e la lunghezza d'onda  $\lambda$  corrispondenti al bordo sono collegate dall'equazione (24,a), essendo  $V$  e  $\lambda$  espressi rispettivamente in volt e angstrom. Per i valori determinati  $V_i$  e  $\lambda_i$  compaiono contemporaneamente tutte le righe del gruppo  $A_i$ , dove  $A_i$  indica uno dei livelli energetici degli strati K, L, M, N, come ha dimostrato in modo convincente da D. L. Webster. Queste stesse quantità servono come misura dell'energia di questo livello; determinano il bordo dello spettro di assorbimento. Se si indicano con  $\lambda_m$  e  $V_m$  le grandezze relative ai più duri ( $\lambda_{min}$ ,  $\nu_{max}$ ) dei raggi del gruppo che si forma; si ha

$$V_m < V_i \quad \lambda_m > \lambda_i \quad (36)$$

Per maggiore comodità, ripetiamo la formula (24,a):

$$V(volt) \cdot \lambda(\text{\AA}) = 12340 \quad (37)$$

Quasi tutti i lavori danno per gli elementi fuori dai limiti indicati nella (34) valori  $V_i$  e  $\lambda_i$ , cioè una tensione limite o un limite dello spettro di assorbimento, ma non  $V_m$  e  $\lambda_m$  si riferiscono ai raggi X stessi. Il metodo di deduzione è il seguente. I raggi catodici, nel tubo a vuoto, cadono sull'anticatodo, ricoperto della sostanza o contenente l'elemento allo studio. I raggi X che si formano, non attraversando un corpo solido qualsiasi (vetro, quarzo), cadono sulla lamina metallica, che emette elettroni secondari. Si effettua la misura dell'intensità del flusso di questi elettroni, cioè del raggio catodico secondario, per esempio, per mezzo di un elettrometro sensibile. Con il crescere della tensione  $V$ , l'intensità dei raggi X bianchi aumenta,

e di conseguenza anche quella del flusso di elettroni secondari. Ma quando  $V$  raggiunge il valore  $V_i$  compaiono i raggi caratteristici, l'aumento dell'energia dei raggi X inizia a divenire più rapido e la stessa avviene per la corrente  $i_2$  degli elettroni secondari. Se si traccia una curva esprimente la relazione dell'intensità  $i_2$  della corrente e della tensione  $V$  nel tubo, allora su questa curva per  $V = V_i$  deve esistere un punto di flesso. In realtà, si procede un poco diversamente, impiegando un tubo a vuoto nel quale il gas è rarefatto fino al grado oggi possibile (dell'ordina di  $10^{-6}$  mm di Hg), di modo che la tensione  $V$  non produce alcuna corrente sul catodo freddo. Si impiegherà come catodo un filo riscaldato, un filo di tungsteno che emette elettroni; l'intensità  $J_1$  della corrente primaria nel tubo dipende dal grado di riscaldamento del filo. L'intensità della corrente  $i_2$  in questo caso è rigorosamente proporzionale a  $J_1$ . Per escludere questa relazione si traccia la curva del rapporto del rapporto  $i_2/J_1$  con la tensione  $V$ ; le ascisse dei punti di flesso di questa curva danno le tensioni  $V$  per le quali sorgono i gruppi K, L, M, N dei raggi X sulla superficie dell'anticatodo e alle quali corrisponde la lunghezza d'onda  $\lambda_i$ ; (bordo dello spettro di assorbimento). In base a quanto detto sopra si può, sia pure forzando un po' il significato, unire in uno solo tutti gli spettri ordinari, che hanno origine nello strato esterno dell'atomo (considerato nel capitolo V) e i raggi X. A questo caso potremmo riferire i numerosi lavori eseguiti con il metodo degli urti elettronici nei gas e nei vapori; allora ci sarebbe motivo di considerare le serie spettrali come analoghe o anche semplicemente come casi particolari dei gruppi di raggi K, L, M e N. Vedremo più avanti (cap. IX) che, ad esempio, Mohler e Foote hanno determinato  $V_i$  per vari gas e vapori mediante il metodo sopra descritto di eccitazione degli elettroni secondari; il loro dispositivo doveva differire notevolmente da quello sopra descritto.

Consideriamo brevemente una serie di lavori svolti con il metodo di eccitazione degli elettroni secondari. La prima ricerca con questo metodo è dovuta a O. M. Richardson e C. B. Bazzoni (1921). Quando l'anticatodo era ricoperto di carbonio, il punto di flesso della curva era verso  $V_i = 286$  volt, che corrisponde alla lunghezza d'onda  $\lambda_i = 43,4 \text{ \AA}$ ; gli autori pensano che si trattasse del raggio K del carbonio. Un antikatodo di Mo ( $Z = 42$ ) ha dato  $V_i = 356$  volt, cioè  $\lambda_i = 34,8 \text{ \AA}$ , che può corrispondere ad una delle righe del gruppo M dei raggi X.

E. H. Kurth (1921) ha studiato una serie di sostanze e ha trovato i valori di  $\lambda_i$  in  $\text{\AA}$ :

Raggi	K	$C42,6; O23,8$
	L	$C375; V248; Al100; Si82; Ti24,5; Fe16,3; Cu12,3$
	M	$Al375; Ti85,3; Fe54,3; Cu41,6$
	N	$Fe247; Cu116$

Questi numeri concordano bene con la legge di Moseley (vedi (8)), se li confrontiamo con le lunghezze d'onda di questo tipo di raggi per i raggi X di elementi con numeri di ordine elevato. Nel § 4 abbiamo visto che M. Siegbahn e R. Thoräus (1924) hanno trovato le lunghezze d'onda dei raggi L per Cu 13,10 e 13,39  $\text{\AA}$  e per Fe 17,33 e 17,66  $\text{\AA}$ ; questi numeri non sono lontani da quelli trovati da Kurth. Inoltre, A. L. Hughes (1922) ha determinato anche le lunghezze d'onda dei raggi K e L per carbonio e boro; i suoi numeri variano parecchio da quelli che Kurth. Poi J. Holtsmark (1922, 1923) ha determinato per C, B, Li e Gl  $V_i$  e le lunghezze d'onda dei raggi K. Trovò per C 43,0, per B 84,0, per Li 236, per Gl 130  $\text{\AA}$ . J. C. Mc. Lennan e Miss M. L. Clark (1923) hanno studiato B, Li e Gl; trovano per ciascun elemento X delle  $\lambda_i$  un po' diverse, che devono corrispondere a diversi livelli di energia. I loro valori sono: B 83,7, 442 e 527  $\text{\AA}$ ; Gl 133, 158, 608 e 772  $\text{\AA}$ ; Li 334, 388 e 1029  $\text{\AA}$ . O. Stuhlmann (1922) effettua esperienze su Tu e Fe. Trova per Tu otto punti di flesso della curva che corrispondono a valori  $V_i$  da 4,4 a 1750 volt, cioè a  $\lambda_i$  da 2800 a 7,04  $\text{\AA}$ ; per Fe, da 3,3 a 200 volt, cioè a  $\lambda_i$  da 3673 a 61,9  $\text{\AA}$ . G. K. Rollefson (1924) studia il Fe, per il quale trova 9 valori di  $V_i$  e  $\lambda_i$  molto vicini tra loro, i cui valori estremi sono 46,8 e 160,1 volt, 264 e 740  $\text{\AA}$ .

Tutte le misure descritte di  $V_i$  e  $\lambda_i$  si riferiscono alle sostanze solide costituenti l'anticatodo o disposte su di esso. la sua superficie. F. L. Mohler e P. D. Footer (1922) hanno per primi determinato le quantità in questione per gas e vapori. La fig. 29 dà una rappresentazione puramente schematica del loro dispositivo.

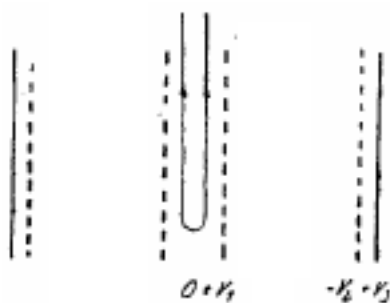


Fig. 29.

La sorgente degli elettroni primari qui è un filo riscaldato (disegno centrale); è circondato da una rete cilindrica che è molto vicina. Inoltre è presente una seconda rete circondata da un tubo continuo; le reti ed il tubo sono metallici. Lo spazio interno del dispositivo è riempito con il gas da studiare. La prima rete è al potenziale  $+V_1$ , che svolge il ruolo della tensione  $V$ ; la distanza tra il filo e la rete è considerata molto piccola, in modo che gli elettroni acquisiscano la loro piena velocità  $V$  (in volt) senza subire molte collisioni con le molecole del gas. Nello spazio tra le due reti avvengono queste collisioni, che provocano l'emissione di raggi X da parte delle molecole del gas. Questi raggi cadono sulla rete esterna ed eccitano l'emissione di elettroni secondari, la cui intensità è misurata dalla corrente che si instaura tra la rete che è al potenziale  $-V_2$  e il cilindro esterno, il cui potenziale è  $+V_3$ . Gli elettroni primari che hanno attraversato la prima rete non raggiungono la seconda, perché il campo elettrico tra  $+V_1$  e  $-V_2$  li rimanda indietro. E qui si segna la dipendenza del rapporto tra la prima corrente e la seconda e della tensione  $V$ , cioè la velocità degli elettroni primari. Mohler e Footer hanno studiato K, Na, Mg, P, Cl, N, O e C (nella forma CO,  $CCl^4$ ,  $CO^2$  e  $C^2H^2$ ). Ecco i valori ottenuti per  $\lambda_i$  (in angstrom)

K	Na	Mg	P	S	Cl	N	O	C
650	725	374	130	101	78,6	35,1	25,8	165
537	353	268	112	81,2	62,3	33,0		52,7
			98					45,5
			77,1					

Considerano alcune di queste  $\lambda_i$  come i limiti d'eccitazione dei raggi X K (ad esempio C 45,4; N 33,0; O 25,8), e altri, come i raggi L (ad esempio le due  $\lambda_i$  per Na e Mg e  $\lambda_i = 98 = 98$  per P).

Tutti i lavori citati colmano il divario rimasto tra i raggi X e i raggi ultravioletti. Ma il loro difetto consiste nel fatto che danno i limiti  $\lambda_i$  di eccitazione dei raggi K, L, M, N, ma non le lunghezze d'onda di questi raggi, nemmeno dei più duri. Sappiamo solo che  $\lambda_m > \lambda_i$ ; (vedi (36)). Sarebbe molto importante determinare direttamente  $\lambda$  o  $\lambda_m$  di questi raggi molto molli che corrispondono alle  $\lambda_i$  trovate sopra. Queste  $\lambda_i$  erano determinate dall'intensità della corrente degli elettroni secondari, cioè dalla loro quantità emessa nell'unità di tempo e il cui incremento cambia repentinamente in funzione della tensione  $V$ . Si trova che si può determinare la lunghezza d'onda dei raggi X stessi se si misura la velocità degli elettroni secondari. Tuttavia, questa misura non può essere fatta con sufficiente precisione per poter distinguere una dall'altra le singole righe dei gruppi K, L, M. Si è obbligati ad accontentarsi della misura di una linea di lunghezza d'onda che caratterizza uno di questi gruppi; ecco perché ora scriveremo  $\lambda$  invece

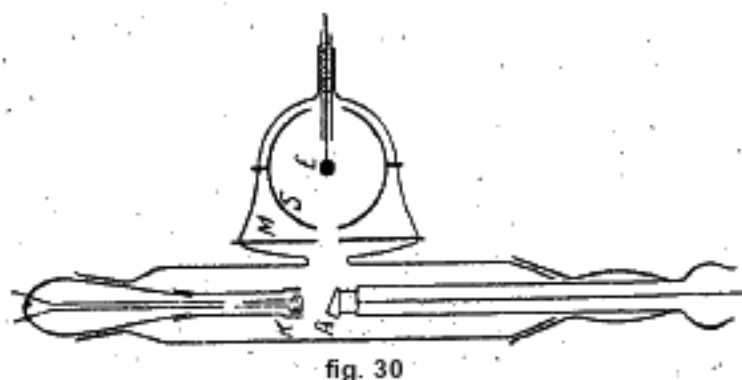
di  $\lambda_m$ . Il metodo di misura della lunghezza d'onda o della frequenza del raggio X si basa sulla formula di Einstein

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + p_1 + p_2 \quad (38)$$

Qui  $h\nu$  è il quanto di energia radiante, nel caso attuale, dei raggi X che si originano sotto l'azione di urti degli elettroni primari. Cadendo sulla sostanza da esaminare, passa in parte nello stato di energia  $\frac{1}{2}mv^2$  dell'elettrone secondario, di cui bisogna misurare la velocità;  $p_2$  è la parte del quanto che è speso affinché l'elettrone attraversi la superficie del corpo (potenziale di contatto); infine  $p_1$  è il lavoro che serve per strappare l'elettrone dal livello energetico in cui si trova. La quantità  $p_2$  non è considerata stabile, dell'ordine di 1 – 2 volt. La velocità si determina dalla deviazione degli elettroni secondari in un campo magnetico. È questo il metodo impiegato M. De Broglie (1921), R. Whiddington (1922), H. Robinson (1923) e P.-I. Loukirsy (1924).

I primi tre scienziati si occuparono principalmente di verificare le varie conseguenze che risultano dalla formula (38). Avevano a che fare con raggi X relativamente duri. Loukirsy provocava

campo elettrico tra le due superfici del condensatore forza ogni elettrone secondario uscente in tutte le direzioni possibili dalla superficie della sfera interna, per ritornare a quella sfera prima di arrivare alla superficie della sfera esterna. I raggi X passano attraverso un'apertura della sfera esterna e cadono sulla superficie della sfera interna. La parte principale dello strumento è utilizzato da Loukirsy è mostrato in fig. 30.



Sul lato sinistro si trova il tubo a raggi X. In K si trova un filo catodico riscaldato (in tungsteno) che emette elettroni primari; tra K e l'anticatodo A si stabilisce la tensione  $V$  e passa, la corrente  $J_1$ . I raggi X prodotti alla superficie dell'anticatodo A passano attraverso il diaframma M, poi per l'apertura della sfera S e arrivano alla superficie di una piccola sfera di zinco E; S ed E formano il condensatore sferico; tra queste due superfici si stabilisce una differenza di potenziale  $V_2$ . In questo caso

$$eV_2 = \frac{1}{2}mv^2 \quad (38, a)$$

come indica la teoria. Senza entrare in ulteriori dettagli, limitiamoci a indicare i risultati ottenuti da Loukirsy. essi si riferiscono ai raggi K del carbonio, ai raggi L dell'alluminio e al raggio M dello zinco. Per questi raggi si sono trovate le seguenti lunghezze d'onda

C	raggi	K	$\lambda = 48,9 \text{ \AA}$
Al	"	L	$\lambda = 254 \text{ \AA}$
Zn	"	M	$\lambda = 112 \text{ \AA}$

Tra i diversi lavori relativi al campo dei raggi X molli citiamo le interessanti ricerche di M.-F. Holweck (1920-1923). Questo scienziato pose una sottile lamina di celluloidi, composta principalmente da carbonio, sul percorso dei raggi tra il tubo produttore di raggi X e una camera di ionizzazione o, in alcuni casi, un elettroscopio; per i raggi catodici la celluloidi non è trasparente. L'autore ha studiato l'assorbimento dei raggi X da parte dei gas e, secondo la variazione della legge assorbimento, ha potuto giudicare la presenza di raggi di una lunghezza d'onda determinata. Ha trovato che sotto una tensione di 276 volt la celluloidi emette raggi K, che attribuì al carbonio. Ha studiato anche N, O e H e ha trovato che fino a  $\lambda = 123 \text{ \AA}$  l'assorbimento segue la legge dell'assorbimento dei raggi X. Il limite di assorbimento dei raggi L dell'alluminio è  $\lambda = 194 \text{ \AA}$ . L'autore è riuscito ad arrivare fino ai raggi  $\lambda = 493 \text{ \AA}$ .

G. Reboul ha trovato che i cattivi conduttori, ad esempio la carta, attraversati da una corrente elettrica emettono raggi appartenenti alla regione dello spettro compresa tra i raggi X e i raggi ultravioletti. Ha determinato il loro assorbimento da parte di varie sostanze. Confrontando i suoi risultati con quelli ottenuti da Holweck, ha trovato per la lunghezza d'onda  $\lambda = 50 \text{ \AA}$ . Le esperienze sulla celluloidi dimostrano la presenza dei raggi  $\lambda = 350 \text{ \AA}$ .

Gli scienziati i cui lavori sono stati esaminati in questo paragrafo hanno cercato di colmare l'intervallo di 6 ottave tra i raggi X e i raggi ultravioletti partendo dal lato dei primi, cioè ottenere dei raggi X di grande lunghezza d'onda. Ma la graduale penetrazione in questo intervallo si fa anche dal lato dei raggi ultravioletti, il cui limite si trovava verso  $\lambda = 1000 \text{ \AA}$  (raggi di Shuhmann T., II). Attualmente, grazie al lavoro di Lyman e Millikan, il limite è arrivato a  $\lambda = 136 \text{ \AA}$ , cioè di quasi tre ottave, in modo che le regioni dei raggi X e dei raggi ultravioletti si sovrappongono tra loro per un certa estensione. A questo ricco materiale costituito dai risultati di tutto questo lavoro è opportuno aggiungere tutto ciò che hanno dato le misure dei potenziali di ionizzazione di gas e vapori; le ricerche su questo argomento saranno esaminate nel capitolo IX. Oggi (1924), il problema che si pone agli scienziati è quello di giungere alla sintesi generale di tutto ciò che sappiamo sugli spettri emessi dagli elementi, dall'idrogeno all'uranio, e di cui abbiamo parlato all'inizio di questo paragrafo. Dapprima W. Rossel (1920), poi J. C Mc Lennan, hanno tentato di produrre una tale sintesi. Quest'ultimo ha esteso le righe che esprimono per i raggi X il rapporto  $\sqrt{\nu/R}$  e dei numeri d'ordine Z degli elementi (vedi figg. 21 e 22) nel dominio dei raggi visibili. Sommerfeld (A.u.S., 4a ed., fig. 115, p. 572) ha leggermente modificato e completato il grafico di Mc. Lennan.

Non riportiamo questo grafico perché non può essere considerato finito, e tutti i dettagli non sono chiariti. Sulla questione della citata sintesi di tutte le parti dello spettro è recentemente apparsa una serie di articoli di R. A. Millikan.

## 10. Raggi X e cristalli

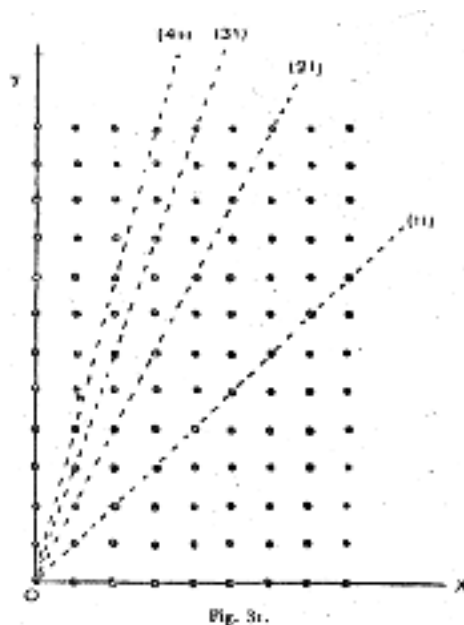
Nel 1912 con la scoperta della diffrazione dei raggi X nei cristalli, M. Laue ha dato la possibilità di spiegare la vera natura di questi raggi, come caso speciale di energia radiante. Sulla base di questa scoperta si sono sviluppate due vaste scienze, la prima delle quali riguarda i raggi X; ad esso abbiamo dedicato l'intero capitolo. Ma è nata anche una seconda scienza, che indica un'inaspettata azione reciproca tra raggi X e cristalli. I cristalli ci hanno rivelato la natura dei raggi X e ci hanno fornito la capacità di misurare le loro lunghezze d'onda e creare la loro sistematica. Ma i raggi X non restano in debito: hanno scoperto la struttura interna dei cristalli, hanno risolto completamente la questione della disposizione delle molecole e degli atomi nei cristalli, e grazie ad essi si è arrivati a risultati assolutamente nuovi e inaspettati. Nasce una nuova scienza, quella della struttura delle sostanze cristalline; ha già una ricca letteratura, e ad essa sono dedicati libri che hanno il carattere di trattati classici. Ma negli ultimi anni il campo di questa scienza si è ampliato ulteriormente, e possiamo sperare che i raggi X proiettino luce anche sulla struttura dei liquidi e di altre sostanze amorfe! Questa seconda scienza è cresciuta

sulla base di una nuova rappresentazione del modo in cui si producono le figure di Laue, cioè i sistemi simmetrici di macchie e punti che si ottengono sulla lastra fotografica quando vi cadono i raggi X che sono stati sottoposti all'azione del cristallo. Questa nuova rappresentazione è stata espressa da due scienziati inglesi, W. H. Bragg e W. L. Bragg (padre e figlio) e da un russo, G. V. Voulf (a Mosca); ad essi spetta il grande onore di aver aperto una nuova strada per lo studio della struttura della materia.

Siamo obbligati a lasciare da parte tutta questa seconda scienza, perché, per il suo carattere, non rientra nello scopo di questo libro. Non c'è dubbio che i principi della sua deduzione siano di grande importanza anche per la fisica, ma è opportuno limitarci ad alcune indicazioni. Lo studio di questa scienza, che oggi costituisce una branca della cristallografia, richiede la conoscenza fondamentale di quest'ultima, della sua sistematica, della sua nomenclatura e delle sue leggi. In questo paragrafo esamineremo il metodo per determinare la lunghezza d'onda dei raggi X che si basa sull'idea espressa per primo dai Bragg, padre e figlio, e da G. V. Voulf, e vedremo anche una serie di modifiche a questo metodo.

Sappiamo che la cristallografia ha da tempo attribuito ai cristalli la struttura di un reticolo nello spazio, ai cui vertici si disporrebbero le molecole della materia. Un tale reticolo risulta da tre sistemi di piani che si intersecano tra loro, i piani di ciascun sistema essendo paralleli tra loro e ad uguale distanza l'uno dall'altro, ma, nel caso generale, disuguali nei tre sistemi di piani. I punti in cui si intersecano tre piani appartenenti a tre sistemi diversi sono i nodi del reticolo dove, come si supponeva, sono disposte le molecole. Il caso più semplice è quello in cui si trovano i tre sistemi di piani, perpendicolari tra loro e dove nei tre sistemi le distanze dei piani tra loro sono le stesse. In questo caso si ha un reticolo cubico, che corrisponde al sistema regolare (cubo, ottaedro, ecc.). Nel seguito supporremo che si tratti di questo sistema cubico, cioè di un cristallo del sistema regolare.

In qualsiasi reticolo nello spazio si possono tracciare piani ricchi di nodi. Consideriamo un reticolo cubico in cui tutti i piani di tutti e tre i sistemi reciprocamente perpendicolari svolgono ruoli perfettamente identici. Prendiamone uno come il piano della figura (fig. 31); segneremo i nodi con punti. Essi dividono il piano in quadrati che sono i lati dei cubi ai cui vertici si trovano i nodi della rete nello spazio. Due piani X e Y e il piano della figura appartenenti ai tre sistemi di piani si incontrano nel nodo O. Questi tre piani sono quelli in cui i nodi sono più vicini tra loro. Inoltre i piani (1,1), (2,1), (3,1), (4,1), che sono diversamente inclinati sul piano della figura, sono in ordine decrescente per la densità della distribuzione dei nodi. Ciascuno dei piani considerati può costituire un limite naturale del cristallo. Inoltre è chiaro che ciascuno di essi appare come il rappresentante di un sistema di piani paralleli in cui i nodi sono equamente distribuiti. Dal disegno si può comprendere il significato dei simboli (1,1), (2,1), ecc.; X è il piano (0,1) e y è il piano (1,0).



Ora possiamo spiegare il pensiero fondamentale di G. V. Voulf e Bragg; inoltre il padre Bragg scrive che questo pensiero appartiene a suo figlio; tutto il lavoro successivo è stato svolto in collaborazione con lui. Laue ed i suoi assistenti Friedrich e Knipping posizionarono la lastra di cristallo perpendicolare ai raggi X e ottennero immagini di diffrazione o "diagrammi", come vengono comunemente chiamati, sulla lastra fotografica posta dopo il cristallo. Inoltre, abbiamo visto che la formazione del diagramma si spiega con il fatto che le particelle esistenti nei nodi della rete nello spazio diventano, sotto l'azione dei raggi X che le incontrano, centri di emissione di raggi simili. Questi raggi interferiscono tra loro e danno l'immagine di diffrazione che è rappresentata dal diagramma. Ricordiamo che ogni macchia del diagramma è formata da raggi di una lunghezza d'onda specifica. Ciò che è mostrato in un piano in fig. 31 può essere facilmente generalizzato per un reticolo tridimensionale. I piani in cui i nodi disposti regolarmente sono più vicini tra loro possono essere chiamati piani reticolari.

Nella fig. 32 i punti indicano i nodi di un reticolo tridimensionale; AOP è la direzione del raggio incidente, OQ la direzione del raggio diffratto, uscente dal cristallo e formante una macchia sulla lastra fotografica. È facile dimostrare il seguente teorema, che è molto importante. *Il piano MM, perpendicolare al piano AOQ e che divide in due parti uguali l'angolo compreso tra OP e OQ, è un piano reticolare*; può essere una delle facce naturali del cristallo. Ne consegue che la formazione del raggio diffratto OQ può essere considerata come il risultato della riflessione sul piano reticolare MM. Ma qui non si tratta che di una semplice analogia geometrica; in realtà la differenza tra questa riflessione e la riflessione ordinaria è molto grande.

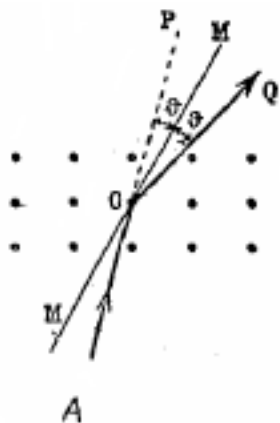


Fig. 32.

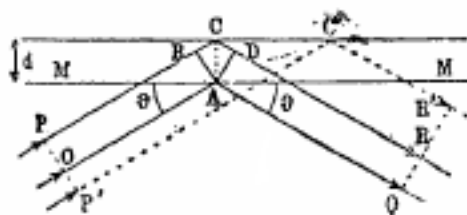


Fig. 33.

Innanzitutto la riflessione non avviene su un piano, ma su un gran numero di piani reticolari simili paralleli tra loro, ai quali arrivano i raggi X incidenti. In secondo luogo, per una data direzione dei raggi incidenti (AO) in un dato sistema di piani reticolari, possono riflettersi solo quei raggi di una lunghezza d'onda completamente determinata. Se, seguendo il procedimento di Laue, passano attraverso il cristallo raggi X “bianchi” che danno uno spettro continuo, solo pochi raggi di diversa  $\lambda$  si riflettono, e ciò su sistemi di piani reticolari diversamente disposti e sicuramente in direzioni diverse. Tutti gli altri raggi dello spettro bianco passano attraverso il cristallo senza cambiare direzione. Se attraverso il cristallo si fanno passare i raggi caratteristici, ad esempio, del materiale dell'anticatodo, il metodo di Laue non può evidenziarli, se non eccezionalmente, grazie alla presenza di un piano reticolare opportunamente posizionato.

Stabiliamo la formula del metodo di Bragg e di Voulf che si impiega comunemente nella pratica della spettroscopia dei raggi X. Sia (fig. 33) MM il piano reticolare del cristallo sul quale cade il raggio OA; l'angolo  $\vartheta$  tra il raggio e il piano MM (non tra il raggio e la normale a questo piano) sarà detto l'angolo di incidenza. Il piano più vicino a MM e appartenente allo stesso sistema dei piani reticolari paralleli tra loro si trova ad una certa distanza da MM, distanza che indicheremo con  $d$ . Siano A e C punti nodali, da cui si irradiano i raggi AQ e CR formando angoli di riflessione  $\vartheta$  con i due piani considerati. Per determinare la differenza di cammino dei due raggi OAQ, PCR, abbassiamo da A due perpendicolari AB e AD sui raggi PC e CR. La differenza di cammino cercata è uguale a  $BC + CD = 2d \sin \vartheta$ , poiché  $BC = CD = d \sin \vartheta$ .

Si possono considerare i due raggi AQ e CR come incontranti sulla superficie della lastra fotografica o all'interno della camera ionizzazione, molto lontano (rispetto alla distanza  $d$ ) dal cristallo. Affinché i due raggi AQ e CR interferenti possano dare il massimo di energia, bisogna che la loro differenza di cammino sia uguale a un numero intero  $N$  di lunghezze d'onda  $\lambda$  dei raggi incidenti. Così otteniamo la celebre equazione:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (39)$$

Qui  $d$  è una grandezza data dipendente dal cristallo impiegato e dal sistema di piani reticolari che utilizziamo, ad esempio della faccia del cristallo sulla quale inviamo i raggi sotto l'angolo di incidenza  $\vartheta$ . Il punto importante, è che *nel procedimento di Bragg i raggi X studiati non attraversano la lamina cristallina come in quello di Laue, ma si riflettono alla superficie di questa lamina*. La formula (39) mostra che per i raggi di lunghezza d'onda  $\lambda$  esistono due serie di angoli di incidenza  $\vartheta$  per i quali il raggi o OQ (fig. 33) sussiste, cioè che vi è riflessione. Questi angoli sono determinati dalla formula (39) se vi poniamo  $n = 1, 2, 3, \text{ecc.}$ ; indicandoli con  $\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3$  abbiamo:

$$2d \sin \vartheta_1 = \lambda \quad 2d \sin \vartheta_2 = 2\lambda \quad 2d \sin \vartheta_3 = 3\lambda \quad \text{ecc} \quad (39, a)$$

Così un raggio di lunghezza d'onda assegnata può dare una serie di riflessioni diffrazionali per angoli di incidenza perfettamente determinati  $\vartheta_1, \vartheta_2, \text{ecc.}$ , o di osservazione nel primo ordine, nel secondo, ecc.; più l'ordine è elevato, più grande è l'angolo di incidenza  $\vartheta$ . Parliamo qui di “riflessione” dei raggi, perché le leggi della riflessione ordinaria vi si applicano; ma, come già detto, esiste una enorme differenza tra la riflessione diffrazionale e quella ordinaria. Innanzitutto, è evidente che per un angolo di incidenza dato  $\vartheta$  possono riflettersi solo raggi di lunghezza d'onda determinata, cioè, ponendo nella (39) in successione  $n = 1, 2, 3, \text{ecc.}$ , i raggi delle lunghezze d'onda

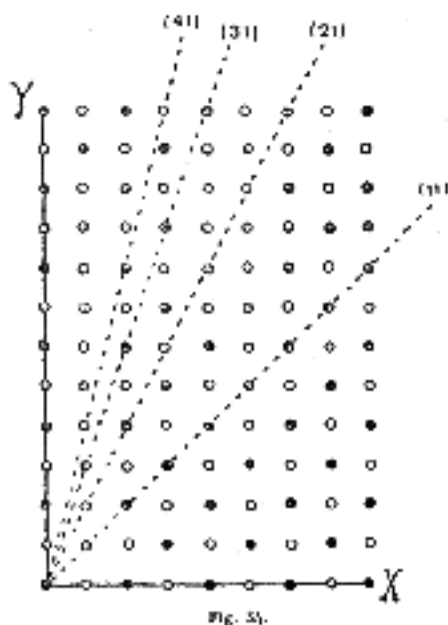
$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad \frac{\lambda}{2}, \quad \frac{\lambda}{3}, \quad \frac{\lambda}{4}, \dots \quad (39, b)$$

Inoltre, la riflessione non avviene su un unico piano, ma su un sistema di un gran numero di piani reticolari paralleli tra loro. In realtà nella figura 33 sono mostrati solo due piani reticolari; ma è chiaro che se danno raggi la cui differenza di cammino è uguale a un numero intero di lunghezze d'onda, la stessa cosa avverrà in tutto il sistema dei piani reticolari. Infine, cosa



importante, tutti i nodi di un dato piano reticolare svolgono assolutamente lo stesso ruolo. Nella figura 33 abbiamo preso i punti A e C tali che AC sia perpendicolare ai due piani reticolari; ma il risultato sarebbe lo stesso se avessimo preso i punti A e C', perché tra i raggi PCR e P'C'R' non c'è differenza di cammino. Non è meno importante notare che la distribuzione dei nodi nei piani reticolari, ad esempio la loro distanza reciproca, non gioca alcun ruolo. Alla formazione del raggio riflesso partecipano anche tutti i nodi dell'intero sistema di piani reticolari paralleli ed equidistanti. Nella Figura 33, i punti A e C o A e C' potrebbero non essere in uno stesso piano di incidenza.

Per utilizzare la formula (39) si deve conoscere  $d$ , cioè la distanza tra i piani vicini del sistema di piani reticolari. Questa distanza dipende dal cristallo scelto e anche da quella dei sistemi di piani reticolari del cristallo utilizzato. Nella figura 31 sono indicate le direzioni piani dei diversi sistemi per il caso di una semplice rete cubica: il piani X (o Y), (1,1), (2, 1), (3,1), (4,1). Per ogni caso particolare  $d$  deve essere trovato mediante il calcolo. Prendiamo quindi il caso del salgemma (NaCl), in cui i piani reticolari sono paralleli alle facce del cubo (piani X e Y nella figura 31). Per eseguire il calcolo di  $d$  dobbiamo ricordare un importante ed interessante risultato derivante dallo studio della struttura dei cristalli mediante raggi X. Fu scoperto da MM. Bragg, e consiste in quanto segue. Abbiamo detto che l'antica teoria della struttura dei cristalli presupponeva che nei nodi del reticolo tridimensionale fossero disposte le molecole della materia da cui è formato il cristallo. Si è scoperto che *ai nodi non si trovano le molecole intere ma le loro parti costitutive, cioè i singoli atomi o gruppi specifici di atomi*. Ma questo accade solo in un numero limitato dei casi più semplici. Solitamente i singoli atomi o gruppi di atomi sono disposti nei nodi del reticolo fondamentale, e altri, in determinati punti sulle facce, sui bordi o all'interno delle celle in cui il reticolo suddivide lo spazio. Questa scoperta inaspettata dimostra che nello stato cristallino è impossibile parlare di molecole individuali. L'intero cristallo appare come un'enorme molecola. Per il salgemma si è osservato che ai vertici del reticolo cubico non ci sono molecole di NaCl, ma atomi separati di Na e Cl, alternati insieme. Ai vertici del cubo  $d^3$  sono disposti 4 atomi di Na e 4 atomi di Cl e ad entrambe le estremità di ciascuno dei 12 bordi ci sono atomi con nomi diversi. La distanza più piccola (sullo stesso bordo) di due atomi con lo stesso nome è  $a = 2d$ . Nella figura 34 abbiamo una ripetizione della figura 31; vi è rappresentato un piano reticolare del salgemma in cui gli atomi di Na e Cl sono indicati rispettivamente da cerchi neri e cerchi bianchi. Già qui si può vedere che i piani reticolari non sono identici per quanto riguarda la disposizione degli atomi che contengono; è necessario distinguere i piani di due specie. Nella serie X, (2,1), (4,1) si alternano gli atomi di Na e di Cl; nelle serie (1,1) (3,1) si trovano solo gli atomi con lo stesso nome.



Calcoliamo  $d$  per il salgemma. Se si immagina ciascuno degli atomi Na e Cl al centro del cubo  $d^3$ , questi cubi riempiono tutto lo spazio. Ne consegue che nel volume  $2d^3$  vi è una massa  $23,00 + 35,46$  (pesi atomici di Na e Cl), cioè  $58,46$ , prendendo come massa unitaria l'atomo di idrogeno. La grammo-molecola di sale, cioè  $58,46$  grammi, contiene  $L = 6,06 \cdot 10^{23}$  (numero di Avogadro) molecole (Na+Cl), che occupano un volume  $2d^3L$ ; da ciò la densità del salgemma

$$\delta = \frac{58,46}{2d^3L}$$

Per questo sale  $\delta = 2,164$ ; sostituendo  $\delta$  e  $L$  con i valori numerici troviamo per il salgemma

$$d = \sqrt[3]{\frac{58,46}{2 \times 2,164 \times 6,06 \cdot 10^{23}}} \text{ cm}$$

o

$$d = 2,814 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,814 \text{ \AA} \quad (40)$$

Questo è il valore impiegato da Moseley. Oggi è generalmente adottato; Siegbahn e i suoi collaboratori scrivono

$$d = 2,81400 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,81400 \text{ \AA} \quad (40, a)$$

volendo esprimere con ciò a quale numero è opportuno fermarsi definitivamente, senza sottoporlo ormai ad alcuna modifica, come fu proposto per primo da E. Wagner (1916) in una memoria dedicata alla precisione delle misure delle lunghezze d'onda dei raggi X. Una precisione assoluta di  $d$  non è particolarmente importante; ciò che è più importante è che le numerose misure già effettuate per queste lunghezze d'onda  $\lambda$  e per quelle che si effettueranno in futuro siano tra loro confrontabili, cioè siano espresse nelle stesse unità di lunghezza. In senso stretto, con la formula (40,a) è data la determinazione di un angstrom particolare per i raggi X, che può differire dall'ordinario angstrom spettroscopico, la cui lunghezza è stata determinata dalla lunghezza d'onda della linea rossa del cadmio. Sulla relazione tra i due angstrom "secondo Cd" e "secondo NaCl" è difficile pronunciarsi. Sommerfeld pensa che il numero di Avogadro è noto con una precisione dell'1% e ciò porta al risultato che i due angstrom possono differire di  $\frac{1}{3}\%$ . Ma Millikan esprime il valore  $6,062 \pm 0,006$ , ciò che significa una oscillazione di 0,1% e dà per i due angstrom una differenza possibile di  $\frac{1}{30}\%$ .

Accettato il numero (40,a), si può determinare  $d$  per un altro cristallo, misurando la lunghezza d'onda di un qualsiasi raggio X, determinata utilizzando salgemma, mediante un altro cristallo selezionato. Quindi la formula (39), in cui  $\lambda$  è ora nota, ci dà il valore cercato di  $d$ . Data l'importanza della formula (39), è opportuno determinarne il grado di precisione. La si può scrivere nella forma

$$\frac{\lambda}{2d} = \frac{\sin \varphi_n}{n} \quad (41)$$

dove  $\varphi_n$  è l'angolo di riflessione diffrazionale dell'ordine ennesimo; è chiaro che il secondo membro deve essere costante, cioè non dipende da  $n$ . C. G. Darwin (1914) fu il primo a mostrare che la formula (41) non può essere perfettamente esatta. Le prime ricerche sperimentali di W. Stenström (1919) hanno indicato piccole deviazioni dalla formula che sono state poi studiate con precisione da E. Hjalmar (1920), che riuscì (per uno dei raggi L del tungsteno) ad andare fino a  $n = 10$ . Si è trovato che per i raggi dei metalli Tu, Cu, Fe, Va, Sc, Sn e K, il primo membro dell'equazione (41) diminuisce all'aumentare dell'ordine  $n$ . Questa riduzione è prima rapida per poi rallentare. Ma generalmente non è grande; così, per il tungsteno il logaritmo del secondo membro della (41) è uguale a  $\bar{8},9269523$  per  $n = 1$ , poi  $\bar{8},9262986$  per  $n = 2$ , e  $\bar{8},9259594$  per  $n = 10$ . P. P. Ewald (1920) ha sviluppato la teoria della riflessione diffrazionale partendo dalla rappresentazione classica dei punti vibranti o dipoli che emettono raggi; in questo ha preso in considerazione l'azione reciproca dei dipoli. Ha ottenuto la formula

$$\log \frac{\lambda}{2d} = \log \frac{\sin \varphi_n}{n} - \frac{A}{n^2} \quad (41, a)$$

Per  $A = 0$ , si ottiene la (41); la teoria mostra che  $A$  è una quantità molto piccola, e la correlazione è significativa solo per misure molto precise.

La formula (39) mostra entro quali limiti di lunghezza d'onda  $\lambda$  si può utilizzare il metodo della riflessione sui cristalli. Per  $\lambda$  molto piccole si ottiene per  $n = 1$  un angolo  $\varphi$  molto piccolo che è difficile da misurare esattamente. La sostituzione di un cristallo con un altro non gioca un ruolo essenziale, perché le grandezze  $d$  dei vari cristalli non differiscono molto tra loro. Il più piccolo  $\alpha = 2d$  è stato trovato per il diamante, dove è  $a = 3,55 \cdot 10^{-8}$ , mentre per il salgemma è  $a = 5,63 \cdot 10^{-8}$ . Si può passare alle riflessioni di un ordine superiore ( $n = 2, 3$  ecc.), ma allora l'intensità dei raggi diminuisce notevolmente. Bragg trova che le intensità dei raggi riflessi dei primi cinque ordini ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ) stanno tra loro come  $100 : 20 : 7 : 3 : 1$ . La stessa cosa avviene quando si passa ad altri sistemi di piani reticolari (vedere le fig. 31 e 34). Per grandi valori di  $\lambda$  la (39) esige per  $n = 1$  che si abbia  $2d > \lambda$ . Per il salgemma  $2d = 5,63 \text{ \AA}$ , perché non si può impiegare fino a  $\lambda = 5 \text{ \AA}$ . Per  $\lambda > 5 \text{ \AA}$  si può utilizzare il gesso, per il quale  $d = 7,621 \text{ \AA}$ , di modo che si può arrivare fino a  $\lambda = 15 \text{ \AA}$ . In generale si può dire che con il procedimento di rifrazione diffrazionale sui cristalli si possono misurare le lunghezze onda da  $0,1 \text{ \AA}$  fino a  $15 \text{ \AA}$ . Siegbahn presenta la tabella seguente delle grandezze  $d$  per vari cristalli che vengono utilizzati più spesso in questo processo (in angstrom)

	NaCl	Feldspato	Quarzo	Gesso	Zucchero	Mica	Carborundum
$d =$	2,81400	3,02904	4,247	7,578	10,57	10,1	2.49

Talvolta si è impiegato anche il ferrocianuro di potassio  $K^4Fe(CN)^6$ , per il quale Moseley ha trovato  $d = 8,454 \text{ \AA}$  e Siegbahn  $d = 8,408 \text{ \AA}$ .

## 11. Misura delle lunghezze d'onda dei raggi X

Il principio dei metodi utilizzati oggi per misurare le lunghezze d'onda si comprende dal paragrafo precedente; si riassume nell'impiego della formula (39).

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (42)$$

Abbiamo indicato il motivo per cui si utilizza, per quanto possibile, la riflessione diffrazionale del primo ordine ( $n = 1$ ). Esistono alcuni metodi di utilizzazione pratica della formula (42), ma il loro principio è lo stesso. I raggi X studiati, normalmente orizzontali, cadono su una lamina disposta verticalmente; i raggi “riflessi” entrano in una camera a ionizzazione o colpiscono una lastra fotografica, che chiameremo “pellicola”. I Bragg hanno utilizzato la camera a ionizzazione; oggi si utilizza quasi esclusivamente il metodo fotografico. Come  $d$  è noto, si tratta di determinare l’angolo  $\vartheta$  di riflessione diffrazionale; è chiaro che è necessario utilizzare strumenti goniometrici. Se è necessario ruotare il cristallo, è necessario che l’asse di rotazione sia nel piano di riflessione del cristallo. Per raggi molto duri, cioè piccole lunghezze d’onda, si incontra qualche difficoltà nel determinare il piano che deve essere preso come piano di riflessione. Abbiamo visto che i raggi riflessi diffrazionalmente arrivano a tutti i nodi del sistema di piani reticolari paralleli, cioè ad un certo strato del cristallo. Non c’è dubbio che questo strato sia molto sottile, ma per  $\lambda$  molto piccole questa circostanza può svolgere un ruolo marcato. Il piano superficiale del cristallo non svolge il ruolo essenziale, ma la riflessione diffrazionale si può fare regolarmente anche quando la superficie del cristallo non è liscia. Esaminiamo le diverse varietà del metodo di misura indicato di lunghezze d’onda.

I. *Metodo di Bragg* (W. H. Bragg e W. L. Bragg). - La sorgente X è immobile. Il cristallo è posto su una tavoletta rotante; la camera a ionizzazione contiene solitamente  $SO^2$  o, per raggi molto duri, bromuro di metile. La camera ruota attorno allo stesso asse del cristallo. Un procedimento interessante è quello della “focalizzazione” dei raggi, introdotto da Bragg e che si comprende facilmente dalla fig. 35, ripresa da Siegbahn.

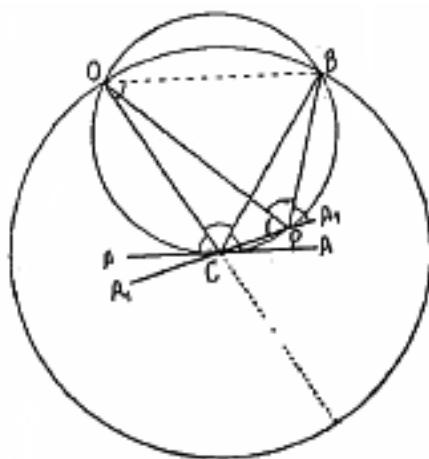


fig. 35

Sia O la fenditura da cui partono alcuni raggi divergenti; AA il cristallo che ruota attorno ad un asse passante per il punto C. Se si descrive una circonferenza di raggio CO, un punto B qualunque di questa circonferenza può essere in qualche modo il fuoco dove si concentrano tutti i raggi provenienti da O, indipendentemente dalla posizione del cristallo. Ammettiamo infatti che nella posizione AA il cristallo produce il raggio riflesso CB. Se si gira il cristallo dandogli la posizione  $A_1A_1$ , si trova che un raggio OP si riflette anche verso il punto B. Per dimostrarlo si può tracciare una circonferenza passante per i punti O, C e B; allora il punto P sarà il punto di intersezione di questa circonferenza e della faccia riflettente del cristallo.

II. *Metodo del cristallo rotante*. Moseley (1913) aveva già sostituito la camera a ionizzazione con una pellicola. Per il dispositivo della fig. 35, dobbiamo rappresentarci la pellicola come posta sulla superficie di un cilindro la cui sezione trasversale è una circonferenza di raggio CO. Non dobbiamo perdere di vista il fatto che nella fig. 35, l’angolo COP è effettivamente molto piccolo e le distanze CO e CB sono molto grandi rispetto alle dimensioni del cristallo, ad esempio, con la distanza CP. Bragg ha impiegato il metodo del cristallo rotante e de Broglie ha applicato

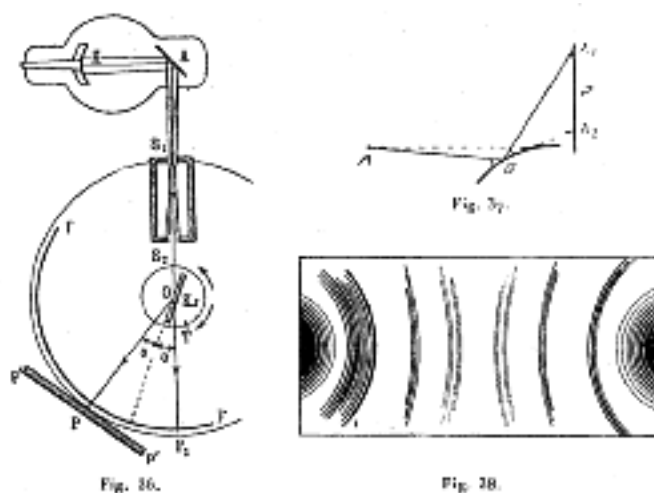
il metodo fotografico. La fig. 36 mostra il dispositivo per questo metodo. In K c'è il catodo e in A l'anticatodo del tubo a raggi X; i raggi passano attraverso le fessure  $S_1$  e  $S_2$  della cassa di piombo e cadono sul cristallo Kr posto sulla tavoletta T, che ruota lentamente di un certo angolo, alternativamente in un senso e nell'altro. I raggi formeranno un fuoco (fig. 36) sulla pellicola FF, o, nel caso di angoli di rotazione molto piccoli, sulla pellicola piana P'P'. Nel punto  $P_1$  tutti i raggi che hanno attraversato il cristallo. Si comprende che con questo procedimento si può ottenere la fotografia dell'intero spettro con tutte le sue righe.

III. *Il Metodo del Cristallo curvato* rappresenta una modifica del precedente; i primi ad utilizzarlo furono de Broglie, Lindemann e Rohmann. Consiste nel prendere una sottile striscia di mica ricurvata a forma di cilindro. La figura 37 la mostra schematicamente: A anticatodo; G, lamina di mica ricurva; P, lastra fotografica. In ogni punto della superficie della lamina G cadono raggi di tutte le lunghezze d'onda dell'anticatodo; ma, in tutti i casi, viene riflesso solo il raggio la cui lunghezza d'onda soddisfa l'equazione (42);  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  nella fig. 37 sono i punti su cui cadono raggi di lunghezza  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , dove ovviamente  $\lambda_2 > \lambda_1$ . In questo modo si ottiene su P una rappresentazione dell'intero spettro.

Non ci soffermeremo sul metodo di H. Seeman (metodo dell'angolo) o su altri metodi in cui una fenditura viene posta sul percorso dei raggi dopo la loro riflessione sul cristallo. Quest'ultimo metodo è stato utilizzato da E. Rutherford e N. Andrade (1914) per determinare la lunghezza d'onda dei raggi  $\gamma$  (§ 4).

IV. *Metodo di P. Debye e P. Scherrer e di A. W. Hull.* Questo metodo importante è diventato di uso estensivo a causa dei vantaggi preminenti che presenta; ha già dato risultati molto interessanti. Fu proposto contemporaneamente (1916) da P. Debye e P. Scherrer in Germania, e da A. W. Hull in America. Consiste nel prendere la sostanza da studiare sotto forma di polvere molto sottile da cui viene ricavata per pressione una sottile asta cilindrica. I cristalli vi sono disposti senza alcun ordine, ed i raggi che passano attraverso questa asta si riflettono su tutti i piani reticolari diretti a caso sotto l'angolo opportuno per riflettere un dato raggio. Il cilindro è circondato da una pellicola fotografica curvata a forma di cilindro.

La fig. 38 rappresenta quanto ottenuto sulla pellicola fotografica con un cilindro formato da una polvere finissima di LiF; come anticatodo è stato utilizzato il rame, che emette principalmente raggi  $\alpha$  e  $\beta$  (secondo la denominazione di Sommerfeld) del gruppo K.



La fig. 38. riproduce l'immagine fotografica ottenuta. I punti neri sono prodotti dai raggi che hanno attraversato il cilindro senza riflessione, oppure sono stati riflessi lungo la normale ( $\vartheta = 90^\circ$ ). Tutti i raggi della stessa lunghezza d'onda vengono riflessi da piani reticolari formando lo stesso angolo con la direzione dei raggi primari. I raggi riflessi formano un cono divergente, a seguito del quale nella fotografia si ottengono linee di curvatura uniforme. Nella parte centrale

della figura si hanno rette date dai raggi deviati di  $90^\circ$ : per essi il cono si trasforma in un piano. Le linee scure corrispondono al raggio  $K_\alpha$ ; le linee più deboli, al raggio  $K_\beta$ . Ciascuno dei due raggi fornisce alcune righe, perché la riflessione diffrazionale può essere fatta sui vari sistemi di piani reticolari che si trovano nei cristalli LiF (piani del cubo, dell'ottaedro, del dodecaedro) e anche seguendo i vari ordini di riflessione, dal primo al quarto.

Questo procedimento, perfezionato da H. Boulin (1920), è poco adatto allo studio dei raggi X, alla misura delle loro lunghezze d'onda; viene utilizzato esclusivamente per lo studio della struttura delle sostanze cristalline. Ha dato risultati interessanti anche per le sostanze amorfe e perfino per i liquidi. Non entreremo in ulteriori dettagli su questa questione, che non corrisponde al contenuto generale di questo capitolo. È a questo tema che è dedicato il libro di P. P. Ewald.

Tralasciamo anche la descrizione degli attuali dispositivi utilizzati per lo studio degli spettri di raggi X mediante cristalli o per lo studio della struttura interna di sostanze cristalline e altre mediante raggi X. Si troverà la descrizione di tutti questi dispositivi nel libro di Siegbahn, "Spektroskopie der Röntgenstrahlen", Berlin, 1924" pagg. 49-75. Particolarmente importanti sono gli spettrografi sotto vuoto, in cui i raggi dall'anticatodo a lastra fotografica, non passano attraverso vetri o gas. Il motivo è che già per  $\lambda > 1 \text{ \AA}$  l'assorbimento da parte del vetro diventa molto sensibile, e per  $\lambda > 3 \text{ \AA}$  si ha anche assorbimento dall'aria. I raggi K di una parte degli elementi, i raggi L della maggior parte degli elementi, e tutti i raggi M e N hanno lunghezze d'onda che vanno oltre i limiti che abbiamo appena indicati. Moseley (1913) aveva già utilizzato uno spettrografo sotto vuoto. Poi Siegbahn ha costruito soprattutto tutta una serie di questi strumenti, e così anche altri scienziati, come Karcher, Compton, de Broglie, ecc.

*Conclusione.* In questo capitolo ci siamo limitati ad esporre soprattutto queste recenti conquiste nella teoria dei raggi X che sono più o meno collegate alla questione della struttura dell'atomo e che non si presentano come il semplice sviluppo delle parti di questa teoria che esistevano già prima di 1914. Abbiamo trascurato molte questioni assai interessanti, ma che non presentano il carattere di completa novità come quelle trattate in questo capitolo.

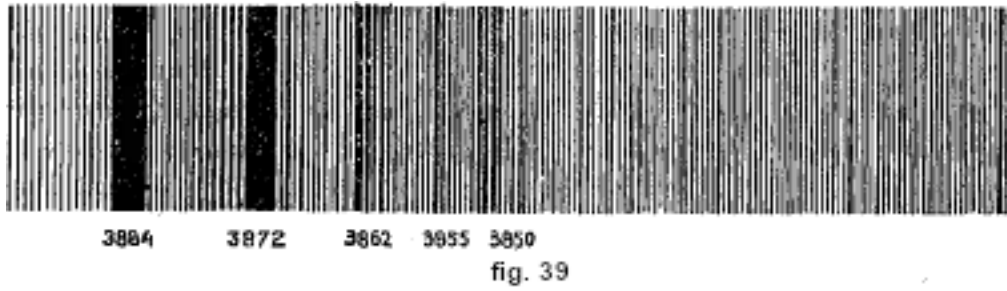
# 7 Spettri di bande

## 1. Condizioni generali di formazione degli spettri di bande

I capitoli V e VI sono stati dedicati quasi esclusivamente agli spettri di righe, ed è solo nel § 5, I del capitolo V e nel § 3, II del capitolo VI che abbiamo considerato gli spettri continui generati in condizioni specifiche contemporaneamente agli spettri di linee o indipendentemente da esse. Gli spettri dei due tipi hanno la loro origine in fenomeni specifici che si verificano negli atomi. La teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo ci ha dato la possibilità di indicare con precisione il carattere e i dettagli di questi fenomeni nei quali i raggi hanno origine, dando l'uno o l'altro spettro nelle varie regioni dell'energia radiante, dall'infrarossa ai raggi X inclusi. Si trova che tutti i raggi considerati si generano nel passaggio di un elettrone da una delle sue possibili posizioni ad un'altra con diminuzione della quantità energia contenuta nell'atomo. L'energia scomparsa appare sotto forma di un quanto di energia radiante. Per i raggi  $\gamma$ , che hanno origine nel nucleo dell'atomo, il fenomeno della riduzione dell'energia dell'atomo non ha potuto essere dimostrato. Per gli spettri di assorbimento abbiamo uno spostamento inverso dell'elettrone, nel quale l'energia radiante proveniente dall'esterno è assorbita e l'energia dell'atomo è aumentata. Nel caso dei raggi X, i livelli energetici tra i quali avviene il passaggio degli elettroni sono compresi tra gli strati elettronici che circondano il nucleo dell'atomo; per i raggi di grande lunghezza d'onda, queste sono le possibili orbite elettroniche situate all'esterno dell'atomo non perturbato che svolgono il ruolo di questi livelli di partenza.

Passiamo ora agli spettri di bande, di cui abbiamo già parlato nella Parte II. Ricordiamo che ogni banda ha il bordo netto su un lato; l'intensità, che è massima in corrispondenza di questo bordo, diminuisce gradualmente fino all'altra estremità della banda. In molti casi le bande non si osservano negli spettri di emissione, ma in quelli di assorbimento, in cui la zona più scura è il bordo della banda. La struttura delle bande, si capisce, è la stessa in entrambi i casi, e questo vale anche per i processi della loro formazione, che si devono prendere in versi opposti. Con una dispersione piccola le bande appaiono continue, ma con una dispersione abbastanza elevata appaiono sempre formate da un gran numero di righe singole. In molti spettri si trova una serie, dove un gruppo di bande, visibilmente collegate tra loro. A volte ce ne sono alcuni di questi gruppi che, sono anche legati tra loro in un modo regolare e costituiscono una sorta di insieme di ordine superiore, che possiamo chiamare sistema di bande. La figura 39 mostra uno di questi cosiddetti gruppi di bande cianiche, che si osservano nell'arco voltaico tra due elettrodi di carbonio. Questa designazione è superata; la vera sorgente di queste bande è sconosciuta. Qui vediamo un gruppo di 5 bande; le lunghezze d'onda dei loro bordi sono indicate in angstrom. L'intero gruppo è nell'ultravioletto; i bordi sono rivolti dal lato delle lunghezze d'onda crescenti.

In Vol. II sono indicate le regolarità riscontrate da H. Deslandres e alle quali soddisfano le righe che entrano nella costituzione di una banda e anche le bande che compongono una serie. Soprattutto, questo scienziato ha notato che le righe che entrano nella composizione di una banda datai sono distribuite in poche serie che iniziano tutte verso il bordo della banda.



Inoltre, Deslandres ha trovato le seguenti leggi o regole:

I. *In ogni serie di righe di una data banda, le differenze  $\Delta\nu$  dei numeri di oscillazioni delle righe vicine formano una progressione aritmetica crescente, se si parte dal bordo della banda.* Questa legge mostra che i valori di  $\nu$  per le righe di una serie può essere rappresentato dalla formula del tipo

$$\nu = a + bm^2 \quad (1)$$

dove  $b$  è una costante e  $m$ , uno dei termini della serie dei numeri interi  $1, 2, 3, \dots$ ;  $a$  è il valore di  $\nu$  per il bordo della banda.

II. *Le serie di righe che appartengono a una banda possiedono differenti  $\Delta\nu$  di numeri di vibrazione uguali o quasi uguali.* Ciò significa che per queste righe  $b$  è esattamente o sensibilmente lo stesso.

III. I bordi delle bande in ogni gruppo soddisfano la regola I. Ciò significa che per i bordi  $\nu$  è determinata dalla formula

$$\nu = c + hp^2 \quad (1, a)$$

dove  $h$  è una costante,  $p = 1, 2, 3, \dots$  e  $c$  si riferisce al bordo principale del gruppo delle bande. Allontanandosi dal bordo principale, i bordi particolari si avvicinano, mentre nelle serie di righe, le distanze delle righe vicine aumentano allontanandosi dal bordo della banda. La grandezza  $\nu$  nella (1,a) può essere considerata identica ad  $a$  nella (1); la sostituzione data per le righe di un gruppo di bande

$$\nu = c + bm^2 + hp^2 \quad (1, b)$$

Qui  $h$  è lo stesso per l'intero sistema di bande, cioè per l'intero spettro;  $c$  cambia da un gruppo all'altro. A ogni  $c$  e  $p$  può corrispondere un particolare valore di  $b$ . Sembra che i bordi principali dei successivi gruppi di bande, cioè le quantità  $c$ , si esprimano anche sotto forma di una certa funzione della successione di interi  $q = 1, 2, 3, \dots$ , per cui si può porre  $c = \varphi(q^2)$ . Poiché  $b$  dipende da  $p$  e  $c$ , e  $c$  da  $q$ , si può infine scrivere la formula per uno spettro di bande nella forma:

$$\nu = f(p^2, q^2) \cdot m^2 + hp^2 + \varphi(q^2) \quad (1, c)$$

dove  $m, p$  e  $q$  sono numeri interi. Deslandres suppone che  $\varphi(q^2)$  è della forma

$$\varphi(q^2) = -\sqrt{Cq^2 + \alpha} \quad (1, d)$$

Abbiamo ripetuto i risultati ottenuti da Deslandres; si vedrà in seguito quali cambiamenti hanno subito questi risultati nel tempo. Essi non avevano soltanto un carattere puramente empirico; non si poteva parlare di alcuna teoria sull'origine degli spettri di bande quando apparve il lavoro di Deslandres. L'attuale teoria degli spettri di bande, su cui hanno lavorato molti scienziati, è legata principalmente ai nomi di N. Bjerrum (1912) e K. Schwarzschild (1916) e successivamente a quelli di W. Lenz e T. Heurlinger (1920).

Dobbiamo esprimere la seguente proposizione fondamentale. Gli spettri di banda hanno origine nelle molecole e non negli atomi, che danno spettri di righe. Posto che si tratti di molecole, determina immediatamente il carattere della teoria degli spettri di bande. Ricordiamo che non



conosciamo la struttura di alcuna molecola, nemmeno la più semplice, la molecola di idrogeno  $H^2$ . Abbiamo visto che era necessario abbandonare il modello di questa molecola proposto da Bohr. È chiaro che nella teoria degli spettri a bande deve esserci qualcosa di più enigmatico che nella teoria degli spettri di righe. Fortunatamente abbiamo un'idea guida nell'ipotesi fondamentale di Bohr, secondo la quale l'energia radiante si presenta come l'equivalente dell'energia che scompare nella sorgente radiante quando vi avviene qualche cambiamento di struttura. E tutta la teoria costruita fino ad oggi riguarda quasi esclusivamente il caso più semplice delle molecole diatomiche. Tali molecole possono essere omopolari ( $H^2$ ,  $N^2$ ,  $O^2$ ,  $Cl^2$ ,  $I^2$ ) o eteropolari (HCl, HBr, CO, NO). Se le molecole diatomiche sono sottoposte a dissociazione, ad esempio aumentando la temperatura ( $I^2$ ), lo spettro a bande scompare gradualmente e contemporaneamente appare lo spettro a righe emesso dagli atomi.

L'idea di base degli spettri a bande è la seguente. Per una data molecola sono possibili *tre tipi di movimenti*, ciascuno dei quali deve essere soggetto alla legge dei quanti. Ciò significa che questi movimenti non possono avere un'intensità arbitraria presa da una serie continua di intensità, ma solo intensità particolari perfettamente definite che soddisfano condizioni quantistiche. I tre movimenti da tenere presenti, oltre al moto di progressione dell'intera molecola, sono i seguenti:

I. *Moto di rotazione*. - Fu N. Bjerrum (1912) il primo a considerare questo movimento. Nel caso di una molecola biatomica, la rotazione attorno ad un asse passante per i nuclei dei due atomi non interviene, perché il momento d'inerzia della molecola rispetto a quella retta, che chiameremo asse principale della molecola biatomica, è infinitamente piccolo, ed è così anche per l'energia rotazionale. Rimane l'energia di rotazione attorno a due rette perpendicolari tra loro e perpendicolari all'asse principale della molecola, passanti per il centro di inerzia dei due atomi. N. Bjerrum considerava la rotazione semplice. K. Schwarzschild (il suo lavoro apparve il giorno della sua morte) considera la molecola biatomica come un trottola tedesca simmetrica, e la molecola poliatomiche, come una trottola asimmetrica. Oltre al moto rotatorio è opportuno considerare la precessione che lo accompagna. W. Lenz e T. Heurlinger completarono la teoria di Schwarzschild introducendovi il principio di selezione, che non era ancora noto quando Schwarzschild scrisse il suo lavoro (1916).

Conosciamo il ruolo che gioca il moto rotatorio delle molecole nella teoria del calore specifico dei gas. Questa questione si collega quindi a quella che ci occupa in questo momento. I lavori teorici relativi a queste due questioni è in parte intrecciato. Abbiamo qui un interessante esempio di queste profonde connessioni tra i più diversi gruppi di fenomeni che ci vengono sempre più rivelati dalla fisica contemporanea. Sembrerebbe che tra la capacità termica dei gas e gli spettri di banda che essi danno per emissione o assorbimento di energia radiante non possa esserci alcun legame. Tuttavia questo collegamento esiste e consiste nel ruolo che il moto rotatorio quantistico gioca in entrambi i tipi di fenomeni.

II. *Il moto vibratorio degli atomi* che formano la molecola. Nel caso di un gas biatomico le vibrazioni avvengono nella direzione dell'asse principale della molecola. Qui dobbiamo distinguere i casi in cui le ampiezze sono piccole e le vibrazioni possono essere considerate armoniche, e quelli in cui le ampiezze non sono molto piccole e le vibrazioni non sono armoniche. Il moto vibratorio deve soddisfare condizioni quantistiche, le quali, dal canto loro, dipendono dal moto rotatorio esistente in un dato momento. A vibrazioni diverse che soddisfano le condizioni quantistiche corrispondono diversi valori dell'energia delle molecole.

III. *Moto degli elettroni* che si trovano all'esterno del nucleo dell'atomo. Non sappiamo nulla della distribuzione delle orbite nelle molecole (anche nell' $H^2$ !) né dei possibili moti degli elettroni. Ma siamo convinti che questi moti debbano soddisfare specifiche condizioni quantistiche, alle quali corrisponde la serie dei movimenti possibili, cioè le orbite e le velocità degli elettroni. Questi possibili movimenti dipendono probabilmente dai moti rotatori e vibrazionali che esistono in un dato momento. L'energia della molecola cambia quando gli elettroni passano da uno dei moti possibili ad un altro.

L'energia totale  $J$  della molecola, che cambia per la variazione dei tre moti considerati, si compone di tre parti:

$$J = J_r + J_v + J_e \quad (2)$$

$J_r$  è l'energia di rotazione,  $J_v$  l'energia del moto vibratorio, e  $J_e$  è l'energia che dipende dalla posizione delle orbite e delle velocità degli elettroni. Quando  $J$  varia della quantità  $\Delta J$ , è emesso un quanto di energia la cui frequenza è data, secondo Bohr, dalla formula

$$\nu = \frac{\Delta J}{h} \quad (2, a)$$

dove  $h$  è la costante di Planck. La grandezza  $\Delta J$  è composta da tre parti, e, di conseguenza, possiamo dividere  $\nu$  in tre parti:

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} + \frac{\Delta J_e}{h} = \nu_r + \nu_c + \nu_e \quad (2, b)$$

Se  $\Delta J_v = 0$  e  $\Delta J_e = 0$ , cioè se

$$\nu_v = 0 \quad e \quad \nu_e = 0 \quad (2, c)$$

allora rimane solo  $\Delta J_r$ , che soddisfa alle condizioni quantistiche, si ottiene lo spettro detto di rotazione. Se solo  $\Delta J_e = 0$  cioè

$$\nu_e = 0 \quad (2, d)$$

e di conseguenza

$$\nu = \frac{\Delta J_r}{h} + \frac{\Delta J_v}{h} = \nu_r + \nu_c \quad (2, e)$$

si ha lo spettro della rotazione e della vibrazione (scriveremo per abbreviare rot. vibr.). Vedremo che  $\nu_v$  è una quantità relativamente piccola, e  $\nu_r$  è ancora più piccola. Questo è il motivo per cui gli spettri di rotazione sono disposti lontano nella parte infrarossa (ordine  $\lambda = 100\mu$ ) e gli spettri di rotazione-vibrazione, nel vicino infrarosso (ordine  $\lambda = 10\mu$ ). La presenza delle grandezze  $\Delta J_e$  e  $\nu_e$  sposta lo spettro verso la parte visibile.

Per quanto riguarda le quantità  $J_e$ ,  $\Delta J_e$  e  $\nu_e$  non esiste una teoria che, sulla base di quanto detto, non sorprende. Ammettiamo semplicemente che queste grandezze esistano e che le differenze  $\Delta J_e$  non possano avere valori arbitrari se non quelli che soddisfano determinate condizioni quantistiche, cioè che costituiscano una serie di grandezze distinte.

Finora abbiamo parlato solo di molecole biatomiche. Se il numero di atomi è maggiore di due, se è solo uguale a tre, le considerazioni generali e le formule da (2) a (2,e) mantengono il loro valore. Ma è facile vedere che l'approfondimento teorico è molto più complicato che nel caso della molecola biatomica. Consideriamo innanzitutto il moto rotatorio, che nel caso di due atomi avviene solo attorno ad assi rispetto ai quali il momento d'inerzia ha uno e un solo valore, per cui vi è un solo tipo di rotazione. Per tre atomi che non sono disposti sulla stessa retta, e anche per le molecole poliatomiche abbiamo tre assi principali di rotazione e tre diversi valori del momento di inerzia. È ovvio che anche i moti vibratorii devono essere molto più complessi nelle molecole triatomiche e poliatomiche che nelle molecole biatomiche: Vedremo che è solo per la molecola  $H^2O$  del vapore acqueo che abbiamo una teoria più precisa o meno elaborata.

## 2. Teoria degli spettri di bande

Torniamo alla molecola diatomica, che può essere omopolare ( $H^2$ ,  $O^2$ , ...) o eteropolare (HCl, CO, ...). Dal punto di vista dell'elettrodinamica classica ci deve essere una grande differenza tra i due casi, perché nei gas biatomici omopolari i due atomi si trovano allo stato neutro, e nei composti eteropolari i due atomi hanno cariche opposte.

Consideriamo il movimento rotatorio della molecola, che Bjerrum fu il primo a sottoporre a quantizzazione. Spiegheremo innanzitutto un procedimento diverso da quello utilizzato da Bjerrum. Sia  $\omega$  la velocità angolare di rotazione; allora l'energia  $J_r$  del moto rotatorio è espresso dalla formula (T. I):

$$J_r = \frac{1}{2} K \omega^2 \quad (3)$$

dove  $K$  è il momento d'inerzia della molecola rispetto all'asse di rotazione. Introduciamo la formula per il momento d'inerzia di una molecola biatomica. Siano A e B i due atomi (fig. 40),  $m_1$  e  $m_2$  le loro masse,  $r$  la loro distanza, C il loro centro d'inerzia, per il quale passa l'asse di rotazione PQ;  $AC = a$ ,  $CB = b$ . Allora

$$a = \frac{rm_2}{m_1+m_2} \quad b = \frac{rm_1}{m_1+m_2} \quad a + b = r$$

Inoltre

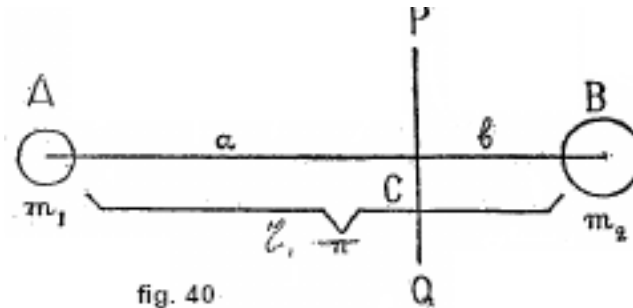
$$K = m_1 a^2 + m_2 b^2$$

Sostituiamo  $a$  e  $b$  con i loro valori e otteniamo per il momento d'inerzia della molecola biatomica

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (3, a)$$

Per la molecola omopolare  $m_1 = m_2 = m$ , e

$$K = \frac{1}{2} m r^2 = 2m \left( \frac{r}{2} \right)^2 \quad (3, b)$$



Osserviamo che  $K$  espresso in unità C.G.S. è dell'ordine di  $10^{-39}$ . Il momento della quantità di moto  $Q$  di un corpo rotante è

$$Q = K \omega \quad (4)$$

Sia infatti  $m$  la massa di una delle particelle nelle quali idealmente scomponiamo il corpo,  $\rho$  la sua distanza dall'asse di rotazione e  $v$  la sua velocità lineare. Il momento della quantità di moto è  $mvp = m\rho^2\omega$  poiché  $v = \rho\omega$ . Da ciò

$$Q = \sum m\rho^2\omega = \omega \sum m\rho^2 = K\omega$$

Applicando le proposizioni fondamentali della teoria Bohr, ammetteremo che le uniche rotazioni possibili sono quelle la cui velocità angolare soddisfa le condizioni quantistiche. Invece della velocità angolare  $\omega$  si può introdurre la frequenza  $N$ , cioè il numero di rotazioni per unità di tempo

$$N = \frac{\omega}{2\pi} \quad (4, a)$$

Secondo la teoria di Bohr il momento della quantità di moto deve essere uguale a un multiplo intero di  $\frac{h}{2\pi}$ , dove  $h$  è la costante di Planck. La (4) dà (essendo  $m$  un numero intero positivo)

$$K\omega = \frac{mh}{2\pi} \quad (4, b)$$

da cui

$$\omega = \frac{mh}{2\pi K} \quad N = \frac{mh}{4\pi^2 K} \quad (4, c)$$

Portando questo valore di  $\omega$  nella (3), troviamo l'espressione per i valori possibili, cioè quantizzati, dell'energia del moto di rotazione della molecola

$$J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K} m^2 \quad (5)$$

dove  $m = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Ammettiamo di avere dapprima  $m = m_1$  e poi  $m = m_2$ , con  $m_2 < m_1$ ; in questo caso l'energia persa è uguale a

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K^2} (m_1^2 - m_2^2) \quad (5, a)$$

o più esattamente

$$\Delta J_r = \frac{h^2}{8\pi^2 K^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \quad (5, b)$$

se si considera che la variazione della velocità angolare di rotazione può essere accompagnata da una variazione del momento d'inerzia  $K$  in conseguenza della variazione della configurazione della molecola. In base alla formula (2, b) si ottiene per la frequenza  $\nu_r$  del raggio emesso

$$\nu_r = \frac{h^2}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \quad (6)$$

Vediamo che anche qui, come nella radiazione dell'atomo, la frequenza è espressa sotto forma di differenza di due quantità che anche qui chiameremo termini. Denotando i termini con  $B$ , abbiamo

$$\nu_r = B_1 - B_2 \quad (6, a)$$

La forma generale del termine è

$$B = \frac{h}{8\pi^2 K} m^2 \quad (6, b)$$

Esso è direttamente proporzionale a  $m^2$ ; introducendo la designazione

$$b = \frac{h}{8\pi^2 K} \quad (6, c)$$

otteniamo per il termine

$$B = bm^2 \quad (6, d)$$

Ammettiamo intanto (vedremo che ciò non è esatto) che esistano tutti i passaggi possibili dalle diverse velocità iniziali di rotazione ( $m_1$ ) a una e una sola velocità ( $m_2$ ), e scriviamo  $m$  invece di  $m_1$ ; allora la (6) dà un'espressione della forma

$$\nu_r = -g + bm^2 \quad (7)$$

molto simile alla formula (1) trovata empiricamente da Deslandres. Possiamo però andare anche oltre; ammettere che varia anche l'energia elettronica  $J_e$  passando da  $J'_e$  a  $J''_e$ ; allora la (2,b) dà

$$\nu_e = \frac{J'_e - J''_e}{h} \quad (7, a)$$

e otteniamo per la frequenza  $\nu$  del raggio emesso

$$\nu = \nu_e + \nu_r = \frac{J'_e - J''_e}{h} + \frac{h^2}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) \quad (8)$$

Se assumiamo che tutti i passaggi dei vari  $m_1 = m$  a uno e un solo  $m_2$  si accompagna una e una sola variazione  $J'_e - J''_e$  dell'energia elettronica, la (8) assume l'aspetto

$$\nu = a + bm^2 \quad (8, a)$$

che è del tutto coerente con la formula di Deslandres. È curioso confrontare le formule qui ottenute e relative alla radiazione della molecola con quelle che Bohr ha dedotto per l'atomo. Abbiamo visto (capitolo V) nella teoria di Bohr la grandezza  $\nu$  si esprime sotto forma di differenza di due termini, ma, invece della (6,d) abbiamo per il termine un'espressione della forma

$$B = \frac{b}{m^2} \quad (8, b)$$

cioè che il termine è inversamente proporzionale a  $m^2$ ; invece della (8,a) abbiamo un'espressione della forma

$$\nu = a + \frac{b}{m^2} \quad (8, c)$$

All'inizio di questo paragrafo abbiamo detto che Bjerrum per primo aveva sottoposto a quantizzazione il moto rotatorio della molecola, ma che non seguivamo la stessa strada scelta da questo scienziato. Prendiamo  $\omega$ ,  $K$  e  $N$  (4,a) con i loro significati precedenti. Bjerrum parte dall'idea che l'energia  $J_r$  del moto rotatorio della molecola deve contenere un intero  $m$  di quanti  $\varepsilon$  di energia, vale a dire che suppone che

$$J_r = \frac{1}{2}K\omega^2 = \frac{K}{2}(2\pi N)^2 = m\varepsilon \quad (9)$$

In seguito ammette che

$$\varepsilon = hN \quad (9, a)$$

Portando questo valore nella (9), otteniamo, se  $m$  è un intero positivo,

$$N = \frac{h}{2\pi^2 K} m \quad (9, b)$$

Basandosi sul punto di vista dell'elettrodinamica classica, Bjerrum suppone che la molecola in rotazione debba emettere raggi la cui frequenza  $\nu_r$  è uguale a  $N$ , per cui

$$\nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} \quad (10)$$

Questa formula è essenzialmente diversa dalla (7); la differenza principale è che qui  $m$  è sostituito a  $m^2$ . Da notare che la formula di Deslandres, contenente  $m^2$ , non concorda con le misure precise effettuate di recente. Per alcune bande i numeri di vibrazione sono espressi da una formula come

$$\nu_r = a + bm \quad (10, a)$$

invece della (8,a). Tuttavia risulta che la formula (6) porta anche ad un'espressione della forma (10,a). Abbiamo assunto che nella (6) i numeri  $m_1$  e  $m_2$  possano assumere valori arbitrari alla sola condizione che  $m_1 > m_2$ . Il punto è che il principio di corrispondenza permette di dedurre, per il caso qui considerato della rotazione della molecola, la regola di selezione. Essa porta al risultato che la differenza  $m_2 - m_1$  può avere solo il valore

$$m_2 - m_1 = \pm 1 \quad (10, b)$$

dove +1 si riferisce al caso di emissione e -1 al caso di assorbimento dei raggi. Vedremo più avanti il caso in cui  $m_2 - m_1 = 0$ . La condizione (10,b) mostra che ciascuna delle possibili rotazioni (quantizzate) della molecola può passare solo al valore vicino, e che, di conseguenza, il ragionamento che abbiamo introdotto dopo le formule (6,d) e (8) non può essere ritenuto giustificato, come avevamo detto. Portando ora nella (6)

$$m_2 = m \quad m_1 = m + 1 \quad (10, c)$$

otteniamo per  $\nu_r$  (ponendo  $K_1 = K_2 = K$ ) una espressione della forma

$$\nu_r = A(2m + 1) \quad \text{dove} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 K} \quad (11)$$

Abbiamo così effettivamente ottenuto un'espressione della forma (10,a) che non è più distinguibile dalla (10) di Bjerrum. La formula (11) da noi dedotta mostra che una serie di righe spettrali si ottiene, non per il passaggio da uno stato della molecola a tutta una serie di altri stati o viceversa, ma per una serie di passaggi diversi tra stati vicini, cioè, ad esempio, dal secondo al primo ( $m = 1$ ) oppure dal terzo al secondo ( $m = 2$ ), dal quarto al terzo ( $m = 3$ ), ecc. Per la differenza  $\Delta\nu_r$ , delle frequenze delle righe vicine, otteniamo dalla (11)

$$\Delta\nu_r = 2A = \frac{h}{4\pi^2 K} \quad (11, a)$$

mentre la (9,b) di Bjerrum dà

$$\Delta\nu_r = \frac{h}{2\pi^2 K} \quad (11, b)$$

P. Ehrenfest (1913) e A. Eucken (1913) ammettono invece della (9,a) la formula

$$\varepsilon = \frac{hN}{2} \quad (11, c)$$

cioè che l'energia  $J_r$  è un intero di semivalori di  $hN$ , e quindi si ottiene la (11,a) invece della (11,b). Ma Bjerrum (1913) ritiene che la ragione di tale cambiamento non è convincente. Inoltre le due espressioni (11,a) e (11,b) sono praticamente distinguibili tra loro solo perché danno valori diversi per il momento di inerzia  $K$  della molecola, mentre la differenza  $\Delta\nu_r$  dei numeri di oscillazioni di due righe vicine della stessa serie è dato dall'esperienza. Si noti che le due formule (11,a) e (11,b) sono state ottenute assumendo che il momento d'inerzia  $K$  della molecola non cambia passando da una velocità angolare all'altra. Se partiamo dalla formula (6) e poniamo  $m_2 = m$ ,  $m_1 = m + 1$ ,  $K_2 = K$  e  $K_1 = K + \Delta K$ , si ottiene, invece della (11)

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2 K} \left\{ 2m + 1 - (m + 1)^2 \frac{\Delta K}{K} \right\} \quad (12)$$

Da ciò

$$\Delta\nu_r = \frac{h}{4\pi^2 K} \left\{ 1 - (2m + 3) \frac{\Delta K}{K} \right\} \quad (12, a)$$

Quando si cambia solo la rotazione della molecola, ma non il moto molecolare interno e l'energia elettronica, allora si ottiene lo spettro che abbiamo chiamato di rotazione.

Passiamo ora alle vibrazioni intramolecolari, limitandoci per il momento alla molecola biatomica e supponendo innanzitutto che le vibrazioni siano armoniche, per cui non vi sia in esse alcun armonico superiore. Nel capitolo II, § 3, abbiamo già appreso della quantizzazione del vibratore (oscillatore), e abbiamo visto che l'energia  $J_v$  doveva consistere in un numero intero  $n$  di quanti di energia  $\varepsilon$ . Ammettiamo che

$$\varepsilon = h\nu_0 \quad (13)$$

dove  $\nu_0$  è un numero incognito, caratteristico della molecola data. Da ciò

$$J_\nu = nh\nu_0 \quad (13, a)$$

Quando, per la variazione dell'ampiezza, le vibrazioni passano da uno stato possibile ( $n = n_1$ ) a un altro ( $n = n_2$ ) dove nel caso dell'irraggiamento  $n_1 > n_2$ , allora l'energia  $J_\nu$  varia della quantità

$$\Delta J_\nu = (n_1 - n_2) h\nu_0 \quad (13, b)$$

Ciò dà per la frequenza  $\nu_v$

$$\nu_v = (n_1 - n_2) \nu_0 \quad (13, c)$$

Quando  $J_r$  e  $J_v$  variano contemporaneamente, un raggio è emesso di cui troviamo la frequenza di vibrazione  $\nu$  combinando la (6) e la (13,c). Supponendo  $K_1 = K_2 = K$ , e introducendo la quantità  $A$ , otteniamo

$$\nu = \nu_0 + \nu_r = (n_1 - n_2) \nu_0 + A (m_1^2 - m_2^2) \quad (13, d)$$

Passiamo ora al principio di selezione che ci ha dato la formula (10,b); per i moti vibratorii armonici porta a una limitazione analoga:

$$n_1 - n_2 = \pm 1 \quad (13, e)$$

Si trova che  $\nu_0$  è molto più grande di  $A$ , e per questo motivo l'ipotesi  $n_1 - n_2 = -1$  ci condurrebbe, per piccoli valori di  $m$ , a valori negativi del numero  $\nu$ . Per questo dobbiamo prendere

$$n_1 - n_2 = +1 \quad (13, f)$$

Finché consideravamo solo il moto rotatorio noi abbiamo dovuto prendere  $m_1 - m_2 = +1$  (vedi (10,c), che ci ha portato alla formula (11). Ma in presenza di vibrazioni, cioè del primo termine della (13,d), bisogna prendere in considerazione anche il caso  $m_2 - m_1 = -1$ . Ponendo nella (13,d)  $m_2 = m$  e  $m_1 = m \pm 1$  e introducendo nella (13,f) otteniamo

$$\begin{cases} \nu = \nu_0 + A (\pm 2m + 1) \\ A = \frac{h}{8\pi^2 K} \\ m = 0, 1, 2, 3, \dots \end{cases} \quad (14)$$

Si sarebbe potuto scrivere

$$\nu = \nu_0 + A (2m + 1) \quad (14, a)$$

prendendo per  $m$  una serie continua di numeri interi sia positivi che negativi. Notiamo ancora quanto segue. Il numero  $m$  nella (14,a) indica questo moto rotatorio a cui è passata la molecola a partire da un altro determinato dal numero  $m + 1$  o  $m - 1$ . Così il numero  $m = 4$  significa il passaggio  $5 \rightarrow 4$ ;  $m = -4$ , il passaggio  $3 \rightarrow 4$ ;  $m = 1$ , il passaggio  $2 \rightarrow 1$ ;  $m = -1$ , il passaggio

$0 \rightarrow 1$ ;  $m = 0$  significa solo il passaggio  $1 \rightarrow 0$ . Le formule (14) e (14,a) mostrano che esistono due serie di valori di  $\nu$ , e pertanto, due serie di righe spettrali che si uniscono per  $m = 0$ , cioè per un certo valori di  $\nu$  che è uguale a

$$\nu = \nu_0 + A = \nu_0 + \frac{h}{8\pi^2 K} \quad (14, b)$$

Queste serie si possono rappresentare nella forma

$$\nu = \nu_0 + A(2m + 1) \quad A = \frac{h}{4\pi^2 K}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \rightarrow 0 \\ m = 0 \\ \nu = \nu_0 + A \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{llll} 2 \rightarrow 1 & 3 \rightarrow 2 & 4 \rightarrow 3 & (m+1) \rightarrow m \\ m = 1 & 2 & 3 & m \\ \nu = \nu_0 + 3A & \nu_0 + 5A & \nu_0 + 7A & \nu_0 + (2m+1)A \\ 0 \rightarrow 1 & 1 \rightarrow 2 & 2 \rightarrow 3 & (m-1) \rightarrow m \\ m = -1 & -2 & -3 & -m \\ \nu = \nu_0 - A & \nu_0 - 3A & \nu_0 - 5A & \nu_0 - (2m-1)A \end{array} \right. \quad (15)$$

Gli spettri che corrispondono a questo schema sono detti spettro di rotazione e vibrazione.

Conformemente alla formula (10,b) abbiamo ammesso che due valori  $m_2 - m_1 = +1$  e  $-1$ , ma abbiamo detto che un altro caso possibile è quello dove  $m_2 - m_1 = 0$ . In effetti la (13,d) mostra che per  $m_1 = m_2$ , la frequenza non diviene per nulla negativa. Così nella produzione degli spettri rot.-vibr. si deve ammettere la possibilità dei tre passaggi

$$(m+1) \rightarrow m \quad m \rightarrow (m+1) \quad m \rightarrow m \quad (15, a)$$

Il terzo caso indica che l'energia del moto rotatorio non è cambiata affatto. In questo caso si ottiene la vibrazione o la riga spettrale

$$\nu = \nu_0 \quad (15, b)$$

Ora possiamo dare lo schema della parte media di uno spettro rot-vibr.

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} \nu_0 - 5A & \nu_0 - 3A & \nu_0 - A & \nu_0 & \nu_0 + A & \nu_0 + 3A & \nu_0 + 5A \\ 2 \rightarrow 3 & 1 \rightarrow 2 & 0 \rightarrow 1 & - & 1 \rightarrow 0 & 2 \rightarrow 1 & 3 \rightarrow 2 \end{array} \right. \quad (15, c)$$

Tutto quanto qui detto si riferisce al caso dell'emissione; nel caso di assorbimento tutte le frecce devono avere il verso opposto. La grandezza  $\nu_0$  è dell'ordine

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_0 = 10^{13} \\ \text{da cui la lunghezza d'onda} \\ \lambda = 3\mu \end{array} \right. \quad (15, d)$$

Ciò mostra che lo spettro rot-vibr. deve trovarsi molto vicino alla parte infrarossa, mentre lo spettro di rotazione ( $\nu_0 = 0$ ) si trova molto lontano dalla parte infrarossa, dove  $\gamma$  è dell'ordine di  $100 \mu$ .

Le formule (11) o (11,a) e (14,a) mostrano che  $\Delta\nu$  (spettro rot.-vibr.) e  $\nu_r$  (spettro di rotazione) sono uguali tra loro. Ciò significa che per una data molecola, negli spettri di rotazione e rot.-vibr. la differenza dei numeri di vibrazione delle righe vicine è lo stesso.

Abbiamo ipotizzato che le vibrazioni intramolecolari sono strettamente armoniche con la frequenza  $\nu_0$ , il che può essere vero solo per ampiezze molto piccole. Nel caso di vibrazioni non armoniche, oltre alla vibrazione fondamentale di frequenza  $\nu_0$ , ne abbiamo ancora una serie di altre che sono armoniche superiori e hanno frequenze  $2\nu_0, 3\nu_0$ , ecc. Invece della (14,a) otteniamo

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu = p\nu_0 + A(2m+1) \\ \text{dove} \\ p = 1, 2, 3, \dots \quad m = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, \dots \end{array} \right. \quad (16)$$



Ciò mostra che dobbiamo avere un gruppo di bande, la prima delle quali ( $p = 1$ ) si trova vicino all'infrarosso, le altre di minore lunghezze d'onda, ad esempio, nella parte visibile dello spettro. Se si considera il termine  $\nu_e$  nella (2,b), che dipende dal cambiamento di stato del sistema elettronico, otteniamo la formula

$$\nu = \nu_e + p\nu_0 + A(2m + 1) \quad (16, a)$$

dove  $\nu_e$  può assumere anche una serie di valori diversi. Il termine  $A(2m + 1)$  dà una serie di righe della stessa banda (per maggiore precisione si veda alla fine di questo § 2); il termine  $p\nu_0$  indica un gruppo di bande; infine il primo termine dà una ripetizione, anche se distorta, di questo gruppo, cioè del sistema (§ 1) di bande dell'intero spettro della molecola data.

Tutto quanto qui detto non costituisce altro che i principi della teoria attuale degli spettri di banda e può rispondere alla realtà solo in prima approssimazione, perché finora non abbiamo concentrato la nostra attenzione su una circostanza che complica straordinariamente l'intera questione. Si tratta del fatto che la variazione di ciascuno dei tre moti influisce sugli altri due movimenti. Nella (2,b) e (16,a) abbiamo aggiunto semplicemente i risultati delle tre diverse azioni possibili che modificano lo stato della molecola; in realtà queste tre azioni agiscono in qualche modo l'una sulle altre, e ciascuna di esse dipende dalle altre due. Così, ad esempio, la variazione della velocità angolare di rotazione deve modificare la distanza dei nuclei dei due atomi, e di conseguenza la forza della loro azione reciproca, di conseguenza la frequenza di vibrazione di questi atomi deve variare quando le vibrazioni non sono armoniche. D'altra parte, il momento di inerzia non rimane costante quando i nuclei sono in vibrazione ed il suo valore medio non è lo stesso che in assenza di vibrazioni. Quest'ultimo fatto riguarda anche il caso delle vibrazioni armoniche. È facile da capire che le variazioni nei moti rotatori e vibratori devono influenzare lo stato del gruppo elettronico e viceversa, perché le condizioni dell'equilibrio intramolecolare vengono modificati. Le varie e complesse questioni che qui sorgono sono state risolte teoricamente da A. Kratzef, H. A. Kramers e W. Pauli, H. Spencer e altri. Non possiamo entrare nei dettagli e ci limiteremo ad indicare alcuni risultati.

Abbiamo visto lo spettro di rotazione e lo spettro di rotazione-vibrazione devono, in prima approssimazione, consistere in una serie di righe "equidistanti", per le quali la differenza  $\Delta\nu$  delle frequenze di due righe vicine è ovunque la stessa, cioè  $\Delta\nu = 2A$ , dove  $A$  è dato dalla (14). La teoria che indichiamo mostra che nella (16) il primo termine del secondo membro deve essere sostituito da un'espressione della forma  $p\nu_0(1 - px)$ , dove  $x$  è una piccola quantità dipendente dalla legge delle forze che producono le vibrazioni non armoniche. Inoltre appare un termine aggiuntivo  $-(m + 1)^2 p\alpha$ , dove  $\alpha$  è una piccola quantità che dipende dal momento di inerzia  $K$  e dalla legge dell'azione reciproca dei nuclei dei due atomi e che non scompare nel caso di vibrazioni armoniche. Infine il secondo termine del secondo membro della (16) deve essere alquanto modificato. In tal modo, invece della (16), abbiamo l'espressione

$$\nu = p\nu_0(1 - px) - (m + 1)^2 p\alpha + A(2m + 1 + \dots) \quad (17)$$

Da ciò si ha per la differenza  $\Delta\nu$  di due righe vicine ( $m$  e  $m - 1$ )

$$\Delta\nu = 2A(1 + \dots) - (2m + 1)\mu\alpha \quad (17, a)$$

In queste ultime due formule,  $1 + \dots$  significa che ci sono ancora termini aggiuntivi da inserire. Da queste formule segue quanto segue:

1. La differenza costante  $\Delta\nu = 2A$  di due righe vicine ottenute in prima approssimazione cambia leggermente a causa della forza centrifuga sviluppata dalla rotazione della molecola.
2. Le differenze  $\Delta\nu$  successive diminuiscono regolarmente all'aumentare del numero  $m$ .
3. Oltre alla banda fondamentale  $p = 1$ , esiste ancora una serie di bande corrispondenti a  $p = 2, 3$ , ecc.

4. Le frequenze corrispondenti ai centri di queste bande (vedi (15,c) non stanno tra loro come i numeri 1 : 2 : 3... (armonici superiori); esse sono alquanto discordanti.

Nel § 1 abbiamo già menzionato l'opera di K. Schwarzschild, W. Lenz e T. Heurlinger, di cui il primo considera la molecola come una trottole, e gli ultimi due hanno esteso l'applicazione di questa idea, introducendo il principio di selezione. Non studieremo questa ricerca teorica molto complessa.

Per concludere indicheremo ancora una forma che deriva dalla teoria semplificata, se per  $\nu_r$  si prende la formula (6), che dà, per  $m_2 = m$  e  $m_1 = m \pm 1$ ,

$$\nu_r = \frac{h}{8\pi^2} \left( \frac{m_1^2}{K_1} - \frac{m_2^2}{K_2} \right) = \frac{hm^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{hm}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K}$$

mentre la (2,b) dà

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \frac{hm^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \pm \frac{hm}{4\pi^2 K} + \frac{h}{8\pi^2 K} \quad (18)$$

Ciò si può scrivere

$$\nu = A_1 \pm A_2 m + A_3 m^2 \quad (18, a)$$

dove  $A_2 = 2A$  della formule precedenti. Da questa formula si determinano le frequenze  $\nu$  delle due serie di righe spettrali, compresa quella corrispondente al secondo termine  $+A_2 m$  che si può chiamare serie positiva e l'altra serie negativa. Tuttavia esiste ancora una terza serie di righe nella stessa banda possibile; la si ottiene ponendo nella (6)  $m_1 = m_2$ , cioè ammettendo il caso  $m \rightarrow m$  (vedi (15a). Allora abbiamo

$$\nu = \nu_e + \nu_r + \frac{hm^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{K_1} - \frac{1}{K_2} \right) \quad (18, b)$$

Chiameremo questa serie la serie nulla. Il secondo termine nella (18,a) è qui uguale a zero.

### 3. Studio sperimentale degli spettri di banda. Momento d'inerzia delle molecole.

In questo paragrafo studieremo alcune ricerche sperimentali sugli spettri di bande e confronteremo i loro risultati con le deduzioni del paragrafo precedente. Cominciamo dagli spettri di rotazione che, come abbiamo visto, devono essere localizzati lontano nell'infrarosso, essendo la loro lunghezza d'onda dell'ordine di  $100\mu$ . Tali spettri non esistono nei gas costituiti da molecole omopolari ( $H^2$ ,  $N^2$ ,  $O^2$ ,  $Cl^2$ ); si osservano nei gas eteropolari ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $CO$ , ecc.) e solo sotto forma di spettri di assorbimento. Sono stati studiati da H. Rubens e da Eva von Bahr (1913), che hanno raggiunto la lunghezza d'onda  $\lambda = 132\mu$ . Si è studiato principalmente vapore acqueo e  $HCl$ , e inoltre alcuni altri gas ( $SO^2$ ,  $H^2S$  e altri). Ma non è stato possibile effettuare la separazione delle bande di assorbimento, in questa lontana parte dello spettro infrarosso, in righe distinte e il confronto dei risultati delle osservazioni con le previsioni della teoria. Rubens ha scoperto nello spettro di assorbimento del vapore acqueo un'ampia serie di bande strette e distinte, fra  $\lambda = 9,3\mu$  e  $\lambda = 106\mu$ , mentre Eva von Bahr è riuscita per prima a scomporre una banda di vapore acqueo, verso  $\lambda = 6,3\mu$ , in una serie di righe (circa 20). Ammettendo che questa banda rappresentasse uno spettro rot.-vibrazionale essa poté calcolare le  $me\nu_r$ , che corrispondono ad una rotazione della molecola, e da lì calcolare anche  $me\lambda_r$ , che deve riguardare lo spettro di rotazione. Queste  $\lambda_r$  si trovano in ottimo accordo con quelle osservate direttamente da Rubens. Diamo alcuni valori delle lunghezze d'onda  $\lambda_r$  dello spettro di rotazione del vapore acqueo

H. Rubens (osservato)	106	79	66	58	50 $\mu$
E. v. Bahr (calcolato)	109	80	66,5	54	49 $\mu$

Inoltre E. v. Bahr ha scoperto nella banda di assorbimento di HCl, verso  $\lambda = 3,5\mu$ , fino a 12 righe individuali, e ha calcolato  $\lambda_r$  per lo spettro rotazione di assorbimento di HCl da  $\lambda_r = 74\mu$  fino a  $\lambda_r = 403\mu$ . A. Eucken (1820) ha ricalcolato  $\lambda_r$  per  $H^2O$  e HCl; egli ha trovato quello che queste  $\lambda_r$  concordano con la teoria di Bjerrum.

Arriviamo allo spettro di rotazione e di vibrazione. Esistono numerose ricerche di bande di assorbimento di diversi gas e vapori nella parte del vicino infrarosso. A questo si riferiscono soprattutto i lavori di H. Rubens e dei suoi allievi G. Hettner, W. Burmesiter, Eva v. Bahr, H. Wartemberg, e altri, e anche i lavori di una serie di altri studiosi che verranno citati in seguito. La struttura di bande fu determinata per la prima volta, come abbiamo visto, da Rubens per il vapore acqueo e da Eva v. Bahr per HCl. Particolarmente importanti tra le ricerche recenti sono quelle effettuate da Sleator (1918) sul vapore acqueo, da Imes (1919) su HF, HCl e HBr, e poi da Colby e Meyer (1921), Colby, Meyer e Bronk (1923), che hanno studiato l'influenza della temperatura; Cooley (1923) ha studiato  $CH^4$  e Spence  $NH^3$ . Tutti questi lavori hanno confermato in parte i risultati delle considerazioni teoriche, ma hanno anche richiesto alcune modifiche alle formule da noi fornite.

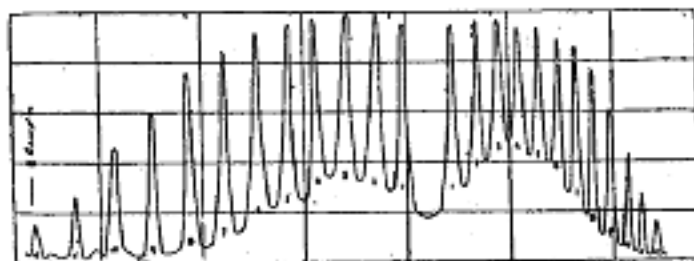


fig. 41

La figura 41 mostra i risultati ottenuti da Imes per una banda nello spettro di assorbimento di HCl; la sua parte centrale corrisponde a  $\lambda = 3,5\mu$ . È molto importante che in questa parte media manchi una riga. Il confronto con la (15,c) mostra che la riga  $\nu_0$  è assente, e ciò significa che non ci sono, o quasi, molecole che non abbiano rotazione. Ma se così fosse anche le due righe vicine, corrispondenti ai passaggi  $0 \rightarrow 1$  e  $1 \rightarrow 0$  del numero  $m$ , dovrebbero scomparire, e l'interruzione centrale dovrebbe apparire due volte più che nella figura 41. A. Kratzer ha eliminato questa contraddizione introducendo per  $m$ , invece dei numeri 1, 2, 3, i numeri frazionari  $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ , ecc. di modo che le due righe vicine a  $\nu_0$  si riferiscono ai passaggi  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$  e  $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$  del numero  $m$ . Imes ha studiato anche un'altra banda di assorbimento di HCl la cui parte centrale si trova verso  $\lambda = 1,75\mu$ , tale da corrispondere precisamente al primo armonico (ottava) della banda rappresentata nella figura 41. Nella banda  $\lambda = 1,75\mu$  Imes ha trovato una serie di righe deboli tra le righe principali nelle quali si risolve la banda. F. W. Loomis (1920) e A. Kratzer (1920) hanno spiegato queste righe con l'isotopia del cloro. Vedremo nel capitolo sugli isotopi che i due isotopi del cloro sono 35 e 37 e che  $Cl_{35}$  è tre volte più abbondante di  $Cl_{37}$ . Le righe principali sono prodotte dalla sostanza  $HCl_{37}$ , e le più deboli, dalla sostanza  $HCl_{35}$ , e le righe deboli si trovano dal lato della  $\lambda$  crescenti rispetto alle righe principali. La distanza di una coppia di righe è uguale a  $14 \text{ \AA}$ ; il calcolo dà  $13,54 \text{ \AA}$ , quindi la spiegazione dell'isotopia del cloro è certamente giustificata. Colby, Meyer e Bronk hanno nuovamente studiato la banda di circa  $\lambda = 3,5\mu$ . Hanno confermato i risultati dei Imes, ma, inoltre, hanno notato la formazione di nuove righe deboli intermedie verso  $\lambda = 4\mu$  quando HCl è stato riscaldato a qualche centinaia di gradi. Essi spiegano questo fatto perché, ad alta temperatura, esistono in una parte delle molecole di moti vibratori non causati dal passaggio di energia radiante. Colby ha proposto la teoria completa

di questo fenomeno. E. F. Barker (1923), utilizzando un eccellente reticolo di diffrazione (2800 linee per pollice), poté separare 39 righe nella banda HCl, tra  $\lambda = 3,2\mu$  e  $\lambda = 4,1\mu$ .

Bande che rappresentano armoniche superiori della banda fondamentale sono state trovate per la prima volta da Mandersloot (1914) nello spettro di assorbimento di CO. Poi J. B. Brinsmade e E. C. Kemble ne ha trovate alcune in HBr, e G. Hettner nel vapore acqueo.

Cl. Schäffer e M. Thomas (1923) hanno studiato gli armonici superiori per le bande di assorbimento di CO, HCl, HF e HBr. Per i primi due gas hanno trovato non solo l'ottava, ma anche la dodicesima (quinta d'ottava), per la quale il numero delle vibrazioni è tre volte più grande. La tabella seguente fornisce le lunghezze d'onda (angstrom):

	Vibrazione fondamentale	Ottava	Dodicesima
CO	4,67	2,35	1,573
HCl	3,46	1,76	1,190
HF	2,52	1,27	
HBr	3,31	1,98	

Nel § 2 abbiamo detto che le armoniche superiori devono essere “disaccordate, di modo che i numeri di vibrazione stiano tra loro come

$$\nu_0(1-x) : 2\nu_0(1-2x) : 2\nu_0(1-3x) \dots$$

Cl. Schäffer e M. Thomas hanno potuto, sulla base di questi dati sperimentali, determinare l'entità del “disaccordo” causato dall'azione reciproca che esiste tra i moti rotazionali e vibrazionali della molecola.

Sulla base della formula (17) abbiamo concluso che le differenze  $\Delta\nu$  deve diminuire all'aumentare del numero  $m$ . La Figura 41 conferma completamente questa deduzione teorica. Alla fine del § 2 abbiamo indicato la possibilità dell'esistenza di tre serie di righe nello spettro rot.-vibr. che abbiamo qualificato come nullo. Tali serie sono infatti state trovate da F. Heurlinger nei risultati ottenuti da Grebe e Holtz (1912) nello studio della banda ultravioletta di assorbimento del vapore acqueo, verso  $\lambda = 3064 \text{ \AA}$ . La serie nulla è stata trovata da Cooley anche nella banda del metano ( $CH_4$ ) per  $\lambda = 3,3\mu$  e da Schirkolk (1924) nella banda  $NH_3$  tra  $\lambda = 9\mu$  e  $\lambda = 14\mu$ .

Le bande nelle parti visibili e ultraviolette degli spettri di assorbimento sono state studiate da molti scienziati per vari gas e vapori, ma non ci soffermeremo su di essi.

Nel Cap. V, § 4, si è parlato degli spettri multilineari dell'idrogeno e dell'elio. Tali spettri sono emessi dalle molecole di questi gas, per cui conviene ammettere la formazione di molecole di elio. Ci si può rappresentare la loro formazione nel modo seguente. Se nei due atomi di elio uno degli elettroni è spostato su un'orbita più lontana, allora i due atomi sono divenuti simili a due atomi di idrogeno e possono come questi ultimi costituire un  $He^2$  circondato da due elettroni. Non vi è dubbio che gli spettri multilineari si presentano come spettri di bande degeneri. Il punto essenziale sta nel fatto che abbiamo avuto per le differenze  $\Delta\nu$  delle frequenze di due righe vicine, una stessa banda, l'espressione

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 K} \quad (19)$$

dove  $h$  è la costante di Planck e  $K$  il momento di inerzia della molecola. Quest'ultima quantità è particolarmente piccola per l' $H^2$  ed anche relativamente piccola per l' $He^2$ ; per questo motivo  $\Delta\nu$  è molto grande, vale a dire che le righe di ciascuna banda sono eccezionalmente distanziate. Nello spettro multilineare della molecola di idrogeno  $H^2$  si è scoperta una serie di righe per le quali  $\Delta\lambda$  per righe vicine è dell'ordine di  $100 \text{ \AA}$ . Ma le caratteristiche delle bande, ad esempio la presenza di bordi molto netti, qui sono completamente scomparse. Lo spettro multilineare dell'elio presenta

qualcosa tra lo spettro multilineare dell'idrogeno e gli spettri di banda delle molecole più pesanti. È costituito da alcuni gruppi di bande in cui sono presenti bordi chiaramente vivi. Tali gruppi corrispondono a diverse  $\nu_e$ , cioè a stati di moto degli elettroni. Tra le serie di righe distinte, se ne trovano di positive, negative e nulle, come negli spettri di banda reali.

Per concludere questo capitolo riguardante gli spettri delle bande, esamineremo la questione della determinazione del momento d'inerzia  $K$  della molecola e della distanza  $r$  degli atomi della molecola biatomica. Queste determinazioni si basano sulle formule (19) e (3,a).

$$K = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \quad (20)$$

Conoscendo  $\Delta\nu$  troviamo  $K$  dalla (19) e poi  $r$  dalla (20). Così, ad esempio, A. Kratzer ha calcolato  $K$  in unità C.G.S. e  $r$  in centimetri sulla base degli esperimenti Imes. Ha trovato i seguenti numeri:

	$K \cdot 10^{40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$	$r \cdot 10^8 \text{ cm}$
HF	1,325	0,92
HCl	2,594	1,265
HBr	3,258	1,407

A. Eucken presenta numeri poco diversi e, inoltre, per

$$\text{CO} \quad 14,7 \quad 1,14$$

La molecola di vapor acqueo  $H^2O$  deve avere tre momenti principali d'inerzia. A. Eucken ne ha calcolato due sulla base delle osservazioni di Sleator; ha trovato

$$K_1 = 2,25 \cdot 10^{-40} \quad e \quad K_2 = 0,97 \cdot 10^{-40}$$

Per il terzo ritiene probabile un numero vicino a  $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-40}$ . Ne conclude che la molecola d'acqua ha un angolo di circa  $110^\circ$  il cui vertice è sull'atomo di ossigeno; per la distanza degli atomi di idrogeno dall'atomo di ossigeno trova  $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ . Per la molecola  $H^2$  risulta che  $K = 1,8 \cdot 10^{-41}$ . Per la molecola sconosciuta che dà la banda cianica (fig. 39), ha ottenuto  $K = 1,41 \cdot 10^{-39}$ . R. Fortrat (1924) riassunse la questione degli spettri di banda.



# 8 Raggi ultravioletti e infrarossi

## 1. Spettri ultravioletti

Nel capitolo VI, § 9 abbiamo appreso del lavoro svolto per riempire l'intervallo di oltre 6 ottave esistente tra i raggi ultravioletti estremi e il più molle dei raggi X. La conquista di un nuovo dominio dell'energia radiante è avvenuta dal lato dei raggi X. I metodi di ricerca avevano carattere elettrico; si basavano su fenomeni fotoelettrici, sulle proprietà degli elettroni, ecc. Passiamo ora all'esame di lavori, pochi in numero ma molto importanti, che miravano a penetrare nello stesso campo sul versante dei raggi ultravioletti e che utilizzavano metodi puramente ottici. I risultati generali di questi lavori sono già stati indicati nel capitolo VI, § 9.

Nel Vol. II si è parlato del lavoro di Schumann (1901), il quale per primo ha esteso considerevolmente il dominio allora conosciuto dei raggi ultravioletti e in particolare approssimativamente fino a  $\lambda = 0.1\mu = 1000 \text{ \AA}$ . Dopo Schumann per molto tempo non vi è stato alcun nuovo progresso, se non si tiene conto dei lavori di Lenard e Ramsauer, che pensano di essere arrivati fino a  $\lambda = 900 \text{ \AA}$ . Un passo importante è stato fatto da T. Lyman (1915), che ha utilizzato, non un prisma in fluorite come Schumann, ma un reticolo di diffrazione ricurvo. Come sorgente ha utilizzato un tubo a scarica in quarzo con elettrodi di Mg, Al, Fe e Ca. Giunse fino a  $\lambda = 450 \text{ \AA}$ . In questo nuovo dominio ha evidenziato la presenza di un gran numero di righe spettrali di  $H^2$ , He e Ar.

Nel capitolo VI, § 9 sono state considerati i lavori di O. W. Richardson e C. B. Bazzoni (1921) effettuati con metodi fotoelettrici e basati sulla determinazione dei punti di flesso della curva che esprime la relazione del rapporto  $i_2 : J_1$  con la tensione  $V$  nel tubo. Tuttavia, gli scienziati sopra menzionati avevano precedentemente effettuato (1917) ricerche utilizzando il secondo metodo basato sulla velocità  $v$  degli elettroni emessi dai gas sotto l'azione dei raggi ultravioletti estremi, e dove  $v$  era determinata dalla deviazione di questi elettroni in un campo magnetico.

Sebbene tale metodo non rientri tra quelli che sono puramente ottici, riporteremo qui questo primo lavoro di Richardson e Bazzoni, perché è il primo, dopo quello di Lyman, che ha dato una certa estensione, piccola vero, alla parte ultravioletta dello spettro. Richardson e Bazzoni hanno utilizzato la formula un po' semplificata (38) del capitolo VI.

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

dove  $h$  è la costante di Planck e  $m$  la massa dell'elettrone. Essi hanno trovato che lo spettro dell'elio si estende all'incirca fino a  $\lambda = 420 \text{ \AA}$ , lo spettro dell'idrogeno fino a  $\lambda = 900 \text{ \AA}$ , e lo spettro dei vapori di mercurio fino a  $\lambda = 1000 \text{ \AA}$ .

Passiamo al lavoro davvero notevole di R. A. Millikan (1919-1921), che è riuscito ad estendere considerevolmente lo spettro ultravioletto utilizzando un metodo puramente ottico e ha scoperto un numero enorme di righe spettrali in questa nuova regione di energia radiante. L'intero dispositivo era sotto vuoto spinto; la pressione del gas rimanente era inferiore a  $10^{-4}$  mm di Hg. Come sorgente si è presa una forte scintilla di scarica da una bobina di induzione e da una batteria di bottiglie di Leida; la distanza tra gli elettrodi variava da 0,1 a 2 mm. Il miglioramento più importante è risultato dall'uso di reticoli di diffrazione curvi in cui il numero di righe è salito fino a 1100 per millimetro. Le lunghezze d'onda sono state determinate utilizzando le righe dell'alluminio 1854,7 e 1862,7  $\text{\AA}$ ; la precisione delle misure ha raggiunto 0,2  $\text{\AA}$ . I migliori risultati furono dati da un reticolo di 500 tratti per millimetro e una lunghezza focale di 83,5 cm.

La lastra fotografica non conteneva gelatina, la sostanza che assorbe i raggi in questione. Gli elettrodi erano Zn, Fe, Ag, Ni e carbonio. Cosa molto importante, la scarica della scintilla è stata fornita da una sorgente di grande capacità e tensione molto elevata, che raggiungeva alcune centinaia di kilovolt.

Veniamo ai risultati ottenuti da Millikan e che ha pubblicato integralmente nel 1924. Ha trovato più di 800 righe tra  $\lambda = 1862 \text{ \AA}$  (regione di Schumann) e  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$ ; quest'ultimo valore rappresenta la lunghezza d'onda di una riga di alluminio, ovvero il limite estremo che si è potuto raggiungere. Se si considera che prima di lui la lunghezza più piccola misurata direttamente era di  $\lambda = 510 \text{ \AA}$ , si vede che Millikan ha allungato lo spettro ultravioletto di quasi due ottave. L'intervallo tra le lunghezze d'onda misurate direttamente,  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$  e  $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$  (Siegbahn 1924) è diminuito fino ad essere minore di tre ottave, mentre prima i lavori di Lyman e Siegbahn ( $\lambda = 1000 \text{ \AA}$  e  $\lambda = 13 \text{ \AA}$ ) era superiore di sei ottave; è stato ridotto della metà. Millikan non si è limitato a fornire le lunghezze d'onda delle righe trovate, ma ha anche indicato a quali elementi esse appartengono. In molti casi si esprime in un modo determinato l'identità delle righe di elementi luminosi con determinate righe K, L e M dei raggi X. Su questa questione abbiamo presentato nel capitolo VI, § 9 considerazioni generali che è inutile da ripetere qui. L'origine di queste righe è diversa e non ci sono dubbi che molte di esse appartengono agli "spettri di scintilla" che si presentano quando si rimuovono elettroni dallo strato atomico esterno 1, 2, 3, ecc. Così Millikan trova 4 righe Mg II, 5 righe Al II, 9 - Al III, 11 - Si IV e probabilmente alcune righe PV (le designazioni sono le stesse del capitolo V; § 3, 1).

Un punto interessante è che Millikan non ha trovato nulla per l'idrogeno alcuna riga la cui lunghezza d'onda fosse inferiore a quella della riga estrema della serie

$$\nu = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad k = 2, 3, 4, \dots \quad (2)$$

cioè minore di  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ . Questa serie rappresenta il gruppo K dei raggi X per l'idrogeno. La riga estrema nasce quando l'elettrone si sposta dall'infinito alla prima orbita, la più vicina al nucleo dell'atomo. Questo passaggio corrisponde alla maggiore perdita di energia possibile per l'atomo di idrogeno e, di conseguenza, alla produzione del quanto  $h\nu$  più forte possibile, cioè di minore  $\lambda$ . È evidente, dalla teoria di Bohr, che lo spettro dell'idrogeno non può avere righe di lunghezza d'onda inferiore a questa, il che è confermato dalle osservazioni di Millikan. Per e e Li non si sono più trovate nuove righe ultraviolette. Per Gl ( $Z = 4$ ), si è trovata una riga debole, che rimane comunque dubbia. Na (11) dà una riga intensa  $\lambda = 372,3$  e una dubbia  $\lambda = 376 \text{ \AA}$  per gli altri elementi B (5), C(6), N(7), O(8), F(9), Mg(12), Al(13), Si(14), P(15), S(16), Cl(17), K(19), Ca(20), Cr(24) e Cu(29), Millikan dà una tabella di lunghezze d'onda, nella quale il numero delle righe per diversi elementi varia da 6 a 160. Millikan considera le righe più intense come formate dai raggi X del gruppo L; tali sono le righe: Li  $\lambda = 6708$ ; Gl  $\lambda = 3131,19$ ; B  $2066,2$ ; C  $\lambda = 1335,0$ ; N  $\lambda = 1085,2$ ; O  $\lambda = 834,0$ ; F  $\lambda = 656,4$ ; Na  $\lambda = 372,3$ ; Mg  $\lambda = 231,6$ ; Al  $\lambda = 162,4$ . Le ultime quattro sono nel dominio dei doppietti la cui differenza di frequenza aumenta quando si aumenta il numero d'ordine dell'elemento. Si sono così trovate righe che, secondo l'opinione di Millikan, appartengono al gruppo M dei raggi X.

Diamo ancora qualche esempio di righe molto di piccola lunghezza d'onda: Fe  $\lambda = 271$ ; Ni  $\lambda = 200$ ; Zn  $\lambda = 316 \text{ \AA}$ . Un interesse particolare hanno gli elementi il cui numero d'ordine è inferiore a 10, cioè i cui atomi sono inferiori al neon; questi sono B(5), C(6), N(7), O(8), F(9). Per questi elementi Millikan ha scoperto una regolarità sorprendente: gli elementi il cui numero d'ordine  $Z$  è dispari (B, N, F) hanno nel nuovo dominio uno spettro molto semplice, composto da un piccolo numero di righe, e gli elementi per cui  $Z$  è pari (C, O) danno un spettro complesso costituito da un gran numero di righe della stessa intensità e delle quali le più distanti hanno lunghezze d'onda  $678,8$  e  $760,0 \text{ \AA}$ . L'azoto dà uno spettro di 4 righe tra  $685,6$  e  $1085,3 \text{ \AA}$ . Il fluoro ha righe  $607,2$  e  $657,2 \text{ \AA}$  e inoltre alcune righe delle lunghezze d'onda più corte. Per contro,



il carbonio ha uno spettro complesso tra 1335 e  $360,5 \text{ \AA}$  e la stessa cosa si ha per l'ossigeno, il cui maggior numero di righe si trova tra 834 e  $230 \text{ \AA}$ .

La più corta lunghezza d'onda misurata è quella dell'alluminio,  $\lambda = 136,6 \text{ \AA}$ . Essa è 40 volte minore della lunghezza d'onda della parte centrale dello spettro visibile e 7,7 volte più grande della maggiore lunghezza d'onda ( $\lambda = 17,66 \text{ \AA}$ ) dei raggi X. Oggi, con uno e un solo metodo, per mezzo del reticolo di diffrazione, si è studiata la parte continua dello spettro di energia raggianti di  $\lambda = 350\mu = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$  fino a  $\lambda = 136,6 \text{ \AA} = 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ ; questa parte costituisce circa 14 ottave e mezzo.

Millikan trovò per ciascuno dei metalli Al, Mg e Na, una riga nella regione delle  $\lambda$  molto piccole, e poi un grande intervallo assolutamente privo di righe. Per Al questo intervallo vuoto si estende da 136,6 a  $1200 \text{ \AA}$ ; per Mg, da 232,2 a  $1700 \text{ \AA}$ ; per Na, da 376,5 al  $2413 \text{ \AA}$ . Millikan ritiene che queste righe individuali distanti siano le righe  $L\alpha$  dello spettro dei raggi X. Siegbahn pensa che queste siano piuttosto righe  $L\beta$ . In generale Millikan considera molte delle righe che ha scoperto come specifiche dei gruppi L e M dello spettro X; ma queste questioni non possono ancora essere considerate come risolte.

Da notare che negli ultimi tempi è apparsa un'intera serie di studi degli spettri ultravioletti. Tali sono i lavori di J. C. Mc. Lennan e dei suoi collaboratori, che hanno studiato gli spettri d'arco e di scintilla di tutta una serie di metalli, nel campo dei raggi di Schumann. Gli stessi obiettivi furono perseguiti da L. ed E. Bloch, che misurarono, ad esempio, 84 righe per lo stagno e 107 per lo zinco nell'intervallo da 1700 a  $1300 \text{ \AA}$ . Inoltre, J. J. Hopfield (1922) ha studiato gli spettri di idrogeno, azoto e ossigeno nell'ultravioletto estremo. Per la riga estrema dell'idrogeno, ha potuto determinare con grande precisione la lunghezza d'onda che è stata trovata uguale a  $1215,68 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Si è scoperto che lo spettro multilineare dell'idrogeno si estende fino a  $\lambda = 885,6 \text{ \AA}$ . L'azoto ha fornito con una corrente costante 19 bande tra 1054 e  $1384,7 \text{ \AA}$ . Nella scarica da scintille si è evidenziata una serie di righe tra 834,9 e  $1326,9 \text{ \AA}$ . L'ossigeno dà nella scarica di scintilla uno spettro di righe fino a  $507,7 \text{ \AA}$ .

## 2. Lo spettro infrarosso

Nel Vol. II abbiamo considerato i lavori di H. Rubens e dei suoi studenti realizzati nel 1914. Qui esporremo i risultati delle successive ricerche di questo scienziato morto prematuramente (1922). Innanzitutto parleremo dei metodi che esistono per ricevere i raggi infrarossi e anche per ricavare gli spettri di questi raggi. Per  $\lambda > 2\mu$  abbiamo finora solo il procedimento termico per misurare l'energia dei raggi mediante la loro concentrazione su saldature termoelettriche o su un micro radiometro. Si può ottenere lo spettro anche mediante la fotografia diretta su lastre sensibilizzate da dicianina; ma si può utilizzare questa modalità solo fino a  $\lambda = 1\mu$ . Inoltre, si possono sfruttare le proprietà possedute dai raggi infrarossi (e rossi) di spegnere la fosforescenza; avendo ricevuto l'immagine dello spettro di questi raggi sulla superficie luminosa di uno strato fosforescente, non resta che fotografare questa superficie, sulla quale la presenza dei raggi infrarossi si manifesta con bande scure. Ma questa procedura non può essere utilizzato per  $\lambda > 2 \text{ \AA}$ . N. Térépine (1924) ha sviluppato un altro procedimento: una lastra fotografica opportunamente preparata è sottoposta a una debole illuminazione da una piccola lampada elettrica da 1 a 2 candele a distanza di un metro, per 10 – 20 secondi, dopodiché un velo si forma sul piatto. I raggi infrarossi distruggono questo velo, in modo che il loro spettro appaia chiaramente. Con questa modalità A. Térépine è stato in grado di arrivare fino a  $1,13\mu$ .

Consideriamo ora il procedimento di H. Rubens e R. W. Wood (hanno lavorato insieme) per separare i raggi infrarossi di lunghezza d'onda  $\lambda > 70\mu$  dai raggi di lunghezza d'onda relativamente corta. Questo procedimento della lente di quarzo si basa sul fatto che il quarzo assorbe fortemente tutti i raggi tra  $\lambda = 4,5\mu$  e  $\lambda = 70\mu$ . Tale assorbimento è legato al fenomeno della dispersione anomala. Per raggi infrarossi per cui  $\lambda < 4,5\mu$  e per i raggi visibili l'indice di

rifrazione  $n$  varia da 1,43 a 1,55. La costante dielettrica del quarzo è uguale a 4,6, e perché  $n$  deve essere uguale a  $\sqrt{4,6} = 2,14$  per lunghezze d'onda molto grandi. Risulta infatti, come mostrato da Rubens e Nichols (1897), che  $n = 2,19$  per  $\lambda = 63\mu$ , e che  $n$  tende verso 2,14 per un ulteriore aumento di  $\lambda$ .

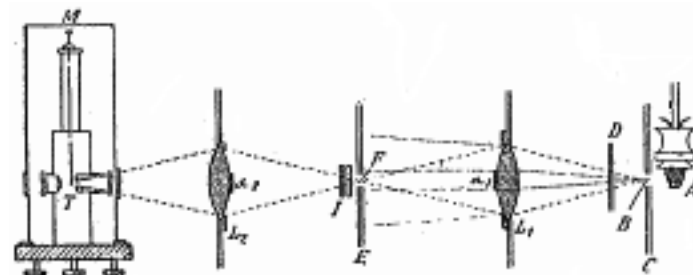


fig. 42

Se un fascio di raggi infrarossi di tutte le  $\lambda$  possibili passa attraverso una lente di quarzo, tutti i raggi per i quali  $4,5\mu < \lambda < 70\mu$ , sono assorbiti e passano solo i raggi  $\lambda < 4,5\mu$  e  $\lambda > 70\mu$ , essendo il secondo gruppo molto più fortemente rifratto del primo. È su questo che è basato il procedimento di Rubens e Wodd e sul dispositivo rappresentato dalla figura 42. Come sorgente si impiegava un manicotto Auer A davanti al quale si trova uno schermo C a parete doppia in lamiera traforata con una apertura circolare B. A distanza di 26 centimetri da questo schermo è posizionata una lente al quarzo  $L_1$ , dietro la quale e alla stessa distanza è uno schermo E con un diaframma circolare F, poi una seconda lente al quarzo  $L_2$  e un microradiometro T. Un vetrino mobile D consentirà l'arrivo di raggi di grandi  $\lambda$  a T. Le lenti  $L_1$  e  $L_2$  hanno per i raggi visibili una distanza focale uguale a 27,3 centimetri, cioè maggiore della distanza  $CL_1 = L_1E = EL_2 = L_2T = 26\text{ cm}$ . Il diametro delle lenti è di 7,5 centimetri, il loro spessore di 8 millimetri. Le parti centrali delle due lenti sono ricoperte da fogli circolari  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  di carta nera; il diametro di questi cerchi è di 25 millimetri. La distanza di 26 centimetri tra le parti separate del dispositivo è stata scelta in modo che, ad esempio, la lente  $L_1$  dia in F un'immagine chiara dell'apertura B, immagine formata dai soli raggi per i quali  $n$  è vicino a 2,14, cioè  $\lambda > 70\mu$ . I raggi infrarossi di lunghezza d'onda corta ( $\lambda < 4,5\mu$ ), per cui  $n = 1,5$  circa, formano, dopo essere usciti dalla lente  $L_1$ , un fascio divergente (evidenziato in Figura 42) la cui parte centrale è fermata dalla carta nera  $\alpha_1$ , e tutto il resto dallo schermo E. Ma per effetto della diffusione dei raggi sulla superficie della lente  $L_1$ , una piccola parte dei raggi  $\lambda < 4,5\mu$  può comunque arrivare all'apertura F; per allontanare completamente questi raggi si utilizza la seconda lente  $L_2$  con la carta nera  $\alpha_2$ .

Per misurare le lunghezze d'onda si utilizza un interferometro I del tipo Fabry e Perrot, formato da due lamine di quarzo parallele, tra le quali rimane uno strato d'aria il cui spessore può essere gradualmente aumentato a partire da zero; per questo una delle lamine è fissa e l'altra è portata da un piccolo supporto mobile. Se si sposta poco a poco la lamina, diminuisce e aumenta alternativamente la deviazione verso T, da cui si può determinare  $\lambda$ . I raggi appariranno poco omogenei; il massimo dell'intensità era intorno a  $\lambda = 100\mu$ .

Nel 1921 Rubens costruì tre reticoli di diffrazione per misurare le lunghezze d'onda dei raggi infrarossi lontani. Questi reticoli erano costituiti da sottili fili di rame tesi parallelamente tra loro. Gli spessori dei fili  $d$  e le distanze  $g$  dagli assi dei fili vicini erano i seguenti:

	$d$	$g$
I.	1,004 mm	2,0007 mm
II.	0,483 mm	0,9991 mm
III.	0,196 mm	0,3997 mm

La grandezza  $g$  è quasi uguale al doppio di  $d$ , cioè la larghezza degli intervalli è vicina allo spessore dei fili. In questo modo gli spettri di ordine pari scompaiono e quelli di ordine dispari risultano particolarmente intensi. Per mezzo di questi reticoli Rubens ha studiato lo spettro infrarosso del bruciatore Auer e l'arco di mercurio, di cui parleremo più avanti. Gli scienziati americani, ad esempio, E. G. Imes, W. F. Colby, E. F. Barker utilizzano reticoli riflettenti i cui tratti hanno una determinata sezione avente la forma di un triangolo scaleno. Questo profilo è scelto in modo tale che i raggi riflessi da questi tratti diano uno spettro intenso di un determinato ordine su un lato e inoltre per una data regione spettrale.

Per quanto riguarda la separazione dei raggi di una determinata lunghezza d'onda  $\lambda$  del flusso di energia radiante, bisogna dire che il metodo dei raggi restanti, scoperto da Rubens nel 1897 ha ricevuto nuovi sviluppi. Ricordiamo che esso consiste nella riflessione successiva dei raggi su una serie di lamine (4 – 5) di un'unica sostanza che lascia passare tutti i raggi, tranne quelli di una determinata lunghezza d'onda, che questa sostanza riflette selettivamente. Ecco una tabella delle sostanze e le corrispondenti lunghezze d'onda  $\lambda$  dei raggi restanti:

Sostanza	$\lambda$	Sostanza	$\lambda$
Gesso	8,68 $\mu$	$PbCl^2$	91,0
Quarzo	8,5; 9,0; 20,75	TiCl	91,6
Mica	9,20; 18,40; 21,25	AgCN	(93)
$CaF^2$	24; 31,6	KI	94,1
$NH^4Cl$	51,5	$HgCl^2$	(95)
NaCl	52,0	$CaCO^2$	98,7
$NH^4Br$	59,3	$Hg^2Cl^2$	98,8
KCl	63,4	AgBr	112,7
AgCl	81,5	TiBr	117,0
KBr	82,6	TiI	151,8

È curioso che  $\lambda$  aumenti con il peso atomico dell'alogeno (Cl-Br-I) per un dato metallo (K, Tl, Ag), e anche con l'aumento del peso atomico del metallo (Na-K-Ag-Hg, K-AgTl, K-Tl) per lo stesso alogeno (Cl, Br o I). Tra parentesi i numeri medi e meno certi.

M. Czerny (1921) ha migliorato significativamente il metodo per ottenere i raggi restanti. Egli ritiene che la riflessione dei raggi non sottoposti a riflessione selettiva avviene secondo le formule di Fresnel e che, di conseguenza, i raggi polarizzati perpendicolarmente al piano di incidenza (il vettore elettrico è in questo piano) non si riflettano per un angolo di riflessione uguale all'angolo di polarizzazione completo. Se quindi l'intero flusso di energia radiante viene polarizzato per riflessione su uno specchio al selenio, che nella parte infrarossa non presenta alcuna dispersione per riflessione, con una nuova riflessione sulla superficie di un cristallo sotto l'angolo di polarizzazione per i raggi di frequenza media si riflettono solo i raggi restanti che non seguono le leggi di Fresnel. Il signor Czerny ha eliminato i difetti di questo metodo con un ingegnoso miglioramento che non esporremo. Aggiungiamo che M. Rusch (1928) ha usato l'interferometro Michelson per misurare la lunghezza d'onda dei raggi restanti dello spato d'Islanda (circa 6,7 $\mu$ ); la parte ottica del dispositivo era formata da fluorite.

Nel 1911 H. Rubens e O. Baeyer hanno scoperto una nuova sorgente di raggi infrarossi a lunghezza d'onda molto lunga. Questa sorgente è la lampada ad arco di mercurio in quarzo; la lunghezza dell'arco è di circa 80 millimetri per 4 ampere e 100 volt. Le prime ricerche hanno mostrato che la luce emessa da questa lampada fornisce uno spettro infrarosso molto ampio; i massimi di intensità si verificano intorno a  $\lambda = 218\mu$  e  $\lambda = 343\mu$ . Quest'ultima è la lunghezza d'onda più lunga misurata fino ad oggi; tuttavia lo spettro della lampada ad arco è stata seguito fin verso  $\lambda = 400\mu$ . La lampada, contenente il 60% Hg, 20% Bi, 20% Pb e delle tracce di Cd e Zn, ha dato la stessa radiazione della lampada al mercurio puro. In un lavoro successivo (1913)

Rubens e Baeyer hanno mostrato che i raggi vicini di  $\lambda = 218\mu$  sono assorbiti più fortemente dal vapore acqueo che i raggi vicini di  $\lambda = 343\mu$ , ma che solo la bassa intensità dei raggi nel dominio intermedio non possono essere spiegati dall'assorbimento il vapore acqueo presente nell'aria.

Nel 1921 H. Rubens ha studiato attentamente l'intero spettro della lampada al mercurio, utilizzando gli stessi reticoli di diffrazione formati da fili che abbiamo già descritto. Le osservazioni dirette hanno evidenziato i seguenti massimi e minimi.

Massimo	72,2	149,9	<b>209,9</b>	<b>324,8<math>\mu</math></b>
Minimo	120	174,5	267,1 $\mu$	

Il primo massimo  $\lambda = 72,2$  appartiene senza dubbio alle pareti incandescenti della lampada al quarzo. La sorgente del secondo massimo rimane ancora dubbia; il terzo e il quarto appartengono ai vapori di mercurio. Il primo minimo si scompone in due, 105 e 132 $\mu$ ; avviene grazie all'assorbimento dei raggi del quarzo incandescente da parte dei vapori di mercurio. È possibile che il minimo a 267,1 $\mu$  sia in parte dovuto all'assorbimento da parte del vapore acqueo, perché Eva V. Bahr ha trovato intorno a 250 $\mu$  una banda nello spettro di assorbimento di questi vapori. Di grande interesse è la questione dei centri di emissione di questi raggi infrarossi estremi. Abbiamo visto (Capitolo VII) che tali raggi sono emessi non da atomi, ma da molecole. È opportuno ammettere la possibilità della formazione di molecole di mercurio nell'arco voltaico, sebbene sappiamo che il vapore di mercurio è monoatomico. Ma le molecole di il mercurio possono nascere dall'unione di atomi di mercurio variamente eccitati, così come abbiamo dovuto ammettere l'esistenza delle molecole di elio H. Rubens ha studiato allo stesso modo la distribuzione dell'energia nello spettro infrarosso-rosso della manicotto Auer.

Passando ad alcuni risultati delle ricerche sperimentali nel campo dei raggi infrarossi, notiamo innanzitutto che la carta nera (cartone) è in grado significativo trasparente ai raggi infrarossi lontani emessi dal bruciatore Auer e dalla lampada al mercurio. Ciò ha dato a Rubens la possibilità, nelle sue varie ricerche, di filtrare i raggi utilizzando carta nera. Nel 1915 e nel 1916 Rubens ha determinato l'indice di rifrazione  $n$  dei raggi infrarossi di grande lunghezza d'onda per varie sostanze solide, cristalline e amorfe, e anche per una serie di liquidi. La quantità  $n$  è stata determinata indirettamente, misurando il coefficiente di riflessione e poi calcolando con le formule di Fresnel. Queste formule danno, nel caso di incidenza normale, per il coefficiente di riflessione  $r$ , cioè per il rapporto tra l'energia dei raggi riflessi e l'energia dei raggi incidenti, l'espressione:

$$r = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (3)$$

Dalla teoria di Maxwell abbiamo

$$n^2 = D \quad (4)$$

dove  $D$  è la costante dielettrica della sostanza alla quale si riferiscono le grandezze  $n$  e  $r$ . Se si esprime la riflessione rapportandola a 100, cioè introducendo la grandezza  $R = 100r$ , allora la (3) e la (4) danno:

$$R = 100 \left( \frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \quad (5)$$

Dopo aver determinato sperimentalmente la quantità  $R$ , potremo calcolare  $D$  e confrontare il valore ottenuto con la costante dielettrica misurata direttamente. La formula (4) si riferisce al valore di  $n$  che corrisponde ad una  $\lambda$  molto grande, dopo la quale non ci sono più bande nello spettro assorbimento di una determinata sostanza. Se  $D$  calcolato con la formula (5) è inferiore al valore fornito dall'esperimento, ciò indica la presenza di bande di assorbimento nella regione

dove la lunghezza d'onda è maggiore di quella dei raggi la cui riflessione è stata studiata. H. Rubens ha determinato  $R$  di 35 sostanze solide, di cui 20 cristalline e 15 amorfe, utilizzando raggi infrarossi estremi della lampada ad arco al mercurio. Ha proceduto come segue. Sia  $D$  la costante dielettrica data dall'esperimento; corrisponde ad una  $R$  teorica che Rubens designa con  $R_\infty$  per cui

$$R_\infty = 100 \left( \frac{\sqrt{D} - 1}{\sqrt{D} + 1} \right)^2 \quad (6)$$

Ha paragonato questo  $R_\infty$  con la  $R$  ottenuta mediante la determinazione sperimentale della riflessione di una serie di raggi restanti, da  $\lambda = 23\mu$  fino a  $\lambda = 117\mu$ , e per i raggi  $\lambda = 300\mu$  dalla lampada al mercurio. Si trova che per le sostanze solide  $R$  relativo alla lampada al mercurio differisce poco da  $R_\infty$  calcolato con la formula (6), e che, di conseguenza, per questi raggi è applicabile la formula (4). Per quanto riguarda i liquidi studiati, si è riconosciuto che possono essere divisi in due gruppi. Per il primo gruppo, in cui rientrano benzene, xilene, solfuro di carbonio, già per  $\lambda$  relativamente poco considerevoli dello spettro infrarosso, si ottiene una concordanza quasi perfetta con la formula  $R = R_\infty$ , e, quindi, con la formula (4). Con questi liquidi non si può sperare in bande di assorbimento nella regione delle lunghezze d'onda ancora maggiori. Al secondo gruppo appartiene l'acqua, la glicerina e gli alcool; per essi, con  $\lambda = 300\mu$ ,  $n$  è lontano dal raggiungere il valore teorico  $\sqrt{D}$ . Così, con l'acqua e  $\lambda = 300\mu$ , si è trovato  $R = 15,1$ , mentre la formula (6) dà, per  $D = 81$ ,  $R_\infty = 64$ . Per la glicerina  $R = 9,4$  e  $R_\infty = 58$ ; per l'alcool etilico  $R = 5$  e  $R_\infty = 45$ . Per tutte queste sostanze devono esistere bande di assorbimento per  $\lambda > 300\mu$ , ad esempio nel dominio dei raggi hertziani, e effettivamente una parte di queste bande sono state osservate.

Nel 1904 apparve un'interessante ricerca di H. Rubens e R. Schwarschild sulla questione dell'esistenza nello spettro solare di raggi di lunghezza d'onda molto lunga. Non c'è dubbio che tutti i raggi da  $\lambda = 11\mu$  a  $\lambda = 113\mu$ , se si trovano nello spettro solare, devono essere assorbiti dal vapore acqueo presente nell'atmosfera. Tutta rimaneva possibile che si trattasse di raggi di lunghezza d'onda molto più lunga, tanto più che il vapore acqueo non assorbe i raggi hertziani per i quali  $\lambda = 1,75\text{ cm}$ , così come ha mostrato F. Eckert (1913). H. Rubens e R. Schwarschild hanno usato il metodo della lente con il dispositivo presentato in figura 42. Se si accetta che lo spettro solare differisce poco dal spettro del corpo nero, i raggi per i quali  $\lambda$  è compreso tra  $400\mu$  e  $600\mu$  devono dare una deviazione significativa del micro radiometro. Un fatto del genere è stato osservato, ma proveniva da raggi  $\lambda$  molto più corti, perché scomparve quando sulla traiettoria dei raggi si disponeva un piccolo foglio di carta nera. Si è trovato che nello spettro solare non ci sono raggi la cui lunghezza d'onda è compresa tra  $400$  e  $600\mu$ . È poco probabile che in questa regione lo spettro solare differisca notevolmente da quello del corpo nero; ecco perché bisogna ammettere che questi raggi vengono assorbiti in grado elevato dal vapore acqueo. È anche possibile che altri gas che esistono pure nell'atmosfera, ad esempio la  $CO_2$ , assorbano questi raggi infrarossi estremi non ancora studiati.

### 3. Transizione dai raggi infrarossi ai raggi elettrici

Nel capitolo VI, § 9, abbiamo appreso dei lavori che hanno permesso di realizzare il passaggio dai raggi ultravioletti ai raggi X e di riempire così una delle due regioni, come si suol dire, "inesplorate" dello spettro dell'energia radiante. Rimaneva una seconda regione tra i raggi infrarossi ed i raggi hertziani attraverso la quale era necessario stabilire un ponte di collegamento. Dal lato dei raggi infrarossi, la scienza penetra fino a  $\lambda = 343\mu = 0,343\text{ mm}$ . Dalla parte dei raggi elettrici, P. N. Lébédoff (1895) per primo è giunto fino a  $\lambda = 6\text{ mm}$ . Poi A. Lampa (1896) ha ottenuto raggi di lunghezza d'onda  $\lambda = 4\text{ mm}$ , che fino al 1910 sono rimaste le onde più corte misurate con precisione; poi O. v. Baeyer sembra essere riuscito a ottenere raggi di  $\lambda = 2\text{ mm}$ . Rubens menziona questo lavoro (Berl. Ber, 1917, p. 62), che non è mai stato

pubblicato. Tutte queste ricerche sono state effettuate utilizzando un oscillatore di Hertz di piccolissime dimensioni. Per raggiungere lunghezze d'onda ancora più piccole, che possono essere misurate con precisione, ci sono enormi difficoltà. È necessario utilizzare oscillatori le cui dimensioni sono dell'ordine di un millimetro o inferiori. Ma tali oscillatori danno raggi di intensità molto bassa, per cui vi è grande difficoltà a seguirli e a misurarne le lunghezze d'onda. Inoltre risulta che con oscillatori di dimensioni così piccole le lunghezze d'onda delle onde emesse nella scarica a scintilla diminuiscono più lentamente delle dimensioni degli oscillatori, come risulta dalla tabella fornita da V. R. Arkadief (1919) ed è stata confermata dagli esperimenti di E. F. Nichols e J. D. TKear (vedi sotto). Infine, oscillatori di dimensioni così piccole sono soggetti a rapido deterioramento sotto l'influenza della scarica di scintilla; si ossidano e bruciano, quindi non si può parlare di una prolungata costanza della loro azione.

Si noti che le vibrazioni fondamentali che hanno origine dalla scarica elettrica dell'oscillatore e producono un raggio di una determinata lunghezza  $\lambda$ , sono accompagnate da vibrazioni più veloci che rappresentano armoniche superiori delle vibrazioni fondamentali. A queste armoniche corrispondono raggi la cui lunghezza d'onda può essere un gran numero di volte inferiore alla  $\lambda$  fondamentale. Ma questi raggi sono prodotti in modo molto irregolare e non possono essere generati a piacere, il che è tuttavia indispensabile per un'esatta misura della lunghezza d'onda e, cosa più importante, per lo studio delle loro proprietà. È possibile che a volte si formino, e in un certo senso indipendente nelle oscillazioni elettriche tra le particelle fini strappate al vibratore dalla scarica. Tali oscillazioni più elevate o armoniche furono osservate da W. Möbius (1920) nello studio della dispersione in acqua e in alcool etilico di raggi con lunghezze d'onda da 7 a 35 *mm*. Egli ha osservato in varie oscillazioni fondamentali tutta una serie di oscillazioni aggiuntive le cui lunghezze d'onda avevano valori diversi, da  $\lambda = 5,0 \text{ mm}$  a  $\lambda = 0,1 \text{ mm} = 100\mu$ ; queste ultime corrispondono già ai raggi infrarossi di Rubens, che, come abbiamo visto, raggiungevano  $\lambda = 343\mu$ . Ma non si è riusciti a separare e studiare questi raggi individualmente. Möbius propose di utilizzare un oscillatore i cui raggi verrebbero assorbiti dall'acqua, mentre i raggi corrispondenti alle armoniche superiori verrebbero trasmessi.

Nel 1923 apparve un interessante lavoro di E. F. Nichols e J. D. Tear, che sono riusciti a misurare una lunghezza d'onda  $\lambda = 1,8 \text{ mm}$  e anche un'armonica per la quale  $\lambda = 0,8 \text{ mm}$ . Hanno costruito un oscillatore mezzo di fili di tungsteno con uno spessore da 0,5 a 0,2 *mm* e una lunghezza da 5 *mm* a 0,2 *mm* saldati nel vetro. Per aumentare l'energia soffiavano un flusso di cherosene attraverso l'intercapedine dove passa la scintilla. Quando la lunghezza  $l$  dei fili dell'oscillatore diminuiva da 10 a 0,4 *mm*, il rapporto tra la lunghezza d'onda  $\lambda$  e  $l$  è aumentato da 2,7 a 4,8; ciò conferma quanto detto sopra circa le difficoltà che si incontrano cercando di ottenere  $\lambda$  molto piccoli riducendo le dimensioni dell'oscillatore. Un sistema radiometrico per rilevare i raggi, sospesi da un filo di quarzo, pesava soltanto da 0,5 a 0,1 *mg*. Per concentrare i raggi venivano utilizzati specchi concavi e lenti di paraffina. Le lunghezze d'onda erano misurate con il metodo dell'interferenza di L. Boltzmann (1890). Questo procedimento consiste nell'utilizzo di due lamine metalliche piatte disposte alla maniera degli specchi di Fresnel. Una delle lamine è fissata invariabilmente; l'altra può essere spostata parallelamente a se stessa, il che dà la possibilità di misurare la lunghezza d'onda dei raggi la cui azione sul micro radiometro cambia spontaneamente mediante il movimento dello specchio mobile. Per aumentare l'omogeneità dei raggi è stato costruito uno specchio a scale, in cui l'altezza dei gradini era uguale a  $\lambda/2$ . Due specchi di questo tipo disposti in modo specifico danno raggi quasi monocromatici.

La sig. A. Levitskaia ha pubblicato nel 1924 una comunicazione preliminare su un lavoro da lei svolto durante il suo soggiorno a Taschkent; purtroppo le circostanze le hanno impedito di continuare questo interessante lavoro. La sorgente di emissione era una sorta di reticolo di granuli, il cui diametro era compreso tra 0,8 e 0,85 *mm*. Questi granuli sono stati incollati utilizzando balsamo del Canada sulla superficie di un vetrino su cui è stato tracciato con un diamante un disegno rettangolare; agli angoli di questo reticolo erano fissati i granuli, la cui

distanza dai centri più vicini era di  $2\text{ mm}$ . Tra ciascuna coppia di granuli della serie orizzontale era ancora fissato un filo di spessore  $0,3\text{ mm}$ , e lungo  $0,5\text{ mm}$ . Ogni fila conteneva 25 granuli e c'erano 15 file di questo tipo. Due nastri di ottone venivano utilizzati per condurre la corrente di scarica di una bobina di induzione producente una scintilla di  $20\text{ cm}$ ; nel circuito c'erano sei bottiglie di Leida e un trasformatore Tesla. La scarica passante lungo una fila di granuli e di fili produceva oscillazioni elettriche. Le lunghezze d'onda dei raggi così ottenuti, dell'oscillazione fondamentale e delle armoniche, furono calcolate con le formule di J. J. Thomson:

$$\lambda_0 = \frac{4\pi a}{\sqrt{3}} \quad \lambda_1 = \frac{2\pi a}{1,8} = 0,48\lambda_0 \quad \lambda_2 = \frac{2\pi a}{2,76} = 0,31\lambda_0 \quad \lambda_3 = \frac{2\pi a}{2,98} = 0,217\lambda_0 \quad \text{ecc.}$$

Qui  $a$  è il raggio dei granuli;  $\lambda_0$ , la lunghezza d'onda del raggio fondamentale;  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  le lunghezze d'onda dei raggi aggiuntivi. Per i granuli utilizzati abbiamo:

$$\lambda_0 = 2,9\text{ mm} \quad \lambda_1 = 1,49\text{ mm} \quad \lambda_2 = 0,89\text{ mm} \quad \lambda_3 = 0,62\text{ mm}$$

Le lunghezze d'onda dei raggi forniti dai fili devono essere inferiori a  $2\text{ mm}$ ;  $0,9\text{ mm}$ ;  $0,6\text{ mm}$ ;  $0,4\text{ mm}$ . L'energia  $E$  di tutti i raggi aggiuntivi presi insieme era  $0,66$  dell'energia  $E_0$  del raggio fondamentale; l'energia  $E$  è stata misurata dalla sua azione termica. Come risonatore si utilizzava rame in polvere nella paraffina, le dimensioni dei grani erano tali da poter assorbire i raggi aggiuntivi e produrre così il riscaldamento della paraffina. La temperatura di quest'ultima è stata misurata mediante una coppia termoelettrica Bi-Te. Esperimenti preliminari, di cui non diamo i dettagli, hanno reso molto probabile la presenza di raggi con lunghezza d'onda da  $1\text{ mm}$  a  $0,1\text{ mm}$ .

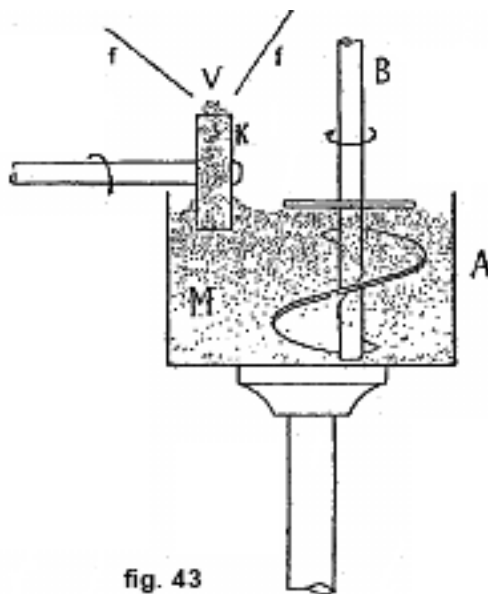


fig. 43

La signora A. A. Glagoleva-Arkadieva ha pubblicato nel 1924 un lavoro molto interessante che era stato precedentemente presentato alla III Sessione dell'Associazione dei fisici russi a Nijni-Novgorod, nel settembre 1922. L'idea fondamentale del suo metodo, che appartiene a V. K. Arkadief, deriva dalla considerazione, che per rinforzare l'energia dei raggi emessi da piccoli oscillatori, è necessario prendere non uno solo, ma un grandissimo numero di oscillatori simili, e, per evitare la loro combustione e la loro polverizzazione, è necessario cambiare continuamente questi vibratori. A questo scopo si è utilizzato l'"oscillatore di massa" mostrato dalla fig. 43.

In un vaso di vetro A è posta una miscela uniforme di limatura metallo e olio di macchina formante una massa viscosa simile ad una "zuppa di porridge", che viene continuamente agitata dal miscelatore B. In questa massa pesca una piccola parte di una piccola ruota di carbolite K

che ruota sotto l'azione di un motore. La ruota è avvolta dalla massa vibrazionale che forma come una benda attorno ad essa e la cui parte superiore V cambia continuamente con la rotazione della ruota. Due fili  $f, f$  portano a questa benda l'alta tensione dell'induttore, le cui scariche si producono attraverso la massa vibrazionale V. Grazie alle scariche si producono nelle limature oscillazioni elettriche, il cui periodo dipende principalmente dalle dimensioni della struttura metallica. Si scelsero limature di ottone o alluminio; i migliori risultati si sono ottenuti con limature di dimensioni variabili da 0,5 a 0,14 mm, con una significativa miscela di particelle più piccole, fino a 0,04 mm.

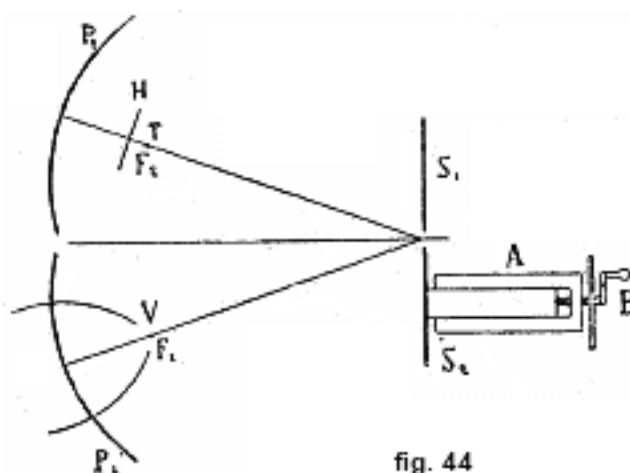


fig. 44

Per seguire e misurare l'energia relativa dei raggi, si sono utilizzate varie coppie termoelettriche abbinate ad un galvanometro sensibile. Le lunghezze d'onda sono state misurate utilizzando l'interferometro a specchio di L. Boltzmann (vedi sopra). La disposizione generale dei dispositivi è mostrata in fig. 44.  $P_1$  e  $P_2$  sono specchi metallici le cui superfici sono paraboloidi di rotazione;  $S_1$  e  $S_2$  sono gli specchi piani dell'interferometro.  $S_1$  è lo specchio fisso, e  $S_2$  è fissato al supporto A e può essere spostato tramite una vite micrometrica B la cui testa ha divisioni per misurare fino a 0,05 mm. La sorgente della radiazione V è posta nel fuoco  $F_1$  dello specchio parabolico  $P_1$ . Il vaso di vetro contenente la massa vibrazionale ha un'altezza di 4,8 cm, e il diametro della sezione circolare orizzontale è di 7,7 cm. Il diametro della ruota K (fig. 43) è di 3,2 cm e il suo spessore di 9,5 mm. Nel fuoco  $F_2$  del secondo specchio si trova la coppia termoelettrica T, che è collegata a un galvanometro a sistema magnetico leggero; la sensibilità del galvanometro è di  $3 \cdot 10^{-9}$  ampere per 1 mm di divisione della scala con un periodo di 4,5 secondi. In H si trova uno schermo metallico per la misura della posizione zero del galvanometro e che si toglie per la misura dell'energia dell'irraggiamento.

Le osservazioni consistevano nel fatto che, spostando lo specchio  $S_2$  parallelamente a se stesso per gradi successivi, si notavano le corrispondenti indicazioni del galvanometro, che misurava la somma delle energie di tutti i raggi che cadeva su di esso. Questi raggi avevano lunghezze d'onda molto diverse in ogni osservazione, perché nel vibratore c'erano particelle metalliche di dimensioni non uniformi, e ciascuna particella emetteva, oltre al suo raggio principale, una "serie di armoniche aggiuntive". Per la rappresentazione grafica dei risultati delle osservazioni, sono stati riportati sull'ascissa gli spostamenti dello specchio  $S_2$  e sull'ordinata le deviazioni del galvanometro. Si ottengono linee del tipo che rappresentano il risultato della combinazione di una serie di vibrazioni armoniche di periodi e ampiezze (energia) disuguali. Quanto più piccoli sono gli spostamenti dello specchio  $S_2$ , tanto meglio risaltano i piccoli dettagli di queste curve. Per determinare le parti costitutive dell'oscillazione complessa è stata effettuata l'analisi armonica utilizzando le tavole di L. Zipperer; si sono trovate fino a 11 di queste parti costitutive. In un caso particolare, quando i raggi di grande lunghezza d'onda erano tolti, si è osservata una



serie di 11 raggi, da  $\lambda = 81,8\mu$ , dove la maggiore energia apparteneva ai raggi  $\lambda = 150\mu$ . In un modo generale l'oscillatore di massa emette raggi da  $\lambda = 50\text{ mm}$  a  $\lambda = 81,8\mu$ .

Per i raggi è stata misurata la trasparenza di alcune sostanze emesse dall'oscillatore di massa. Si è trovato che la carta e la tela asciutta lasciano passare il 100% di questa radiazione; la tela gommata il 60%; la tela bagnata, il 24% e il vetro spesso  $2\text{ mm}$ , il 75%; l'ebanite inferiore a  $3\text{ mm}$ , il 60%, e il legno inferiore a  $2\text{ cm}$  il 20%.

Si può sperare che il miglioramento dell'oscillatore di massa permetta di risolvere il problema principale, cioè la separazione dei raggi monocromatici e lo studio delle loro proprietà.



# 9 Eccitazione e ionizzazione dei gas da urti di elettroni

## 1. Introduzione

Le nostre conoscenze sulla ionizzazione dei gas mediante collisioni e soprattutto mediante la collisione di elettroni liberi avevano fatto pochi progressi nel 1913; fu allora che i primi lavori di J. Franck e G. Hertz hanno imposto un nuovo indirizzo a tutta la questione e le hanno dato il principio di una sorprendente estensione. In quello stesso anno apparve la nuova teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo e presto la sua influenza si manifestò sulla teoria dei fenomeni che si verificano quando l'atomo o la molecola è sottoposto ad un urto da parte di una particella in movimento. Vedremo che una particella del genere potrebbe non essere solo un elettrone; tuttavia nel titolo di questo capitolo indichiamo soltanto gli elettroni, perché è da parte loro che il fenomeno è più interessante e più completamente studiato. Noi parleremo anche di casi di ionizzazione per collisione di atomi o molecole con corpuscoli diversi dagli elettroni, ma dedicheremo relativamente meno spazio a questo argomento.

Ci collocheremo subito dal punto di vista della teoria di Bohr. Più di una volta abbiamo parlato del fatto che, sotto un'azione esterna, può accadere che uno degli elettroni esterni, detti elettroni di valenza, venga proiettato fuori dalla sua orbita normale su una delle possibili orbite situata ad un livello "superiore", il che aumenta la quantità di energia dell'atomo. Il passaggio inverso dell'elettrone verso la sua orbita normale o verso un'orbita intermedia è accompagnato da un'emissione di energia radiante, secondo il noto postulato di Bohr. L'azione esterna può provenire da un afflusso di energia radiante (fenomeni fotoelettrici) o da elettroni in movimento. Oggetto di questo capitolo sarà un'approfondita rassegna delle ricerche sperimentali e teoriche relative al primo caso. Il secondo caso lo abbiamo visto nel capitolo VI, sui raggi X, che rappresentano un fenomeno secondario, mentre la proiezione di un elettrone dall'atomo dell'anticatodo, per urto degli elettroni dei raggi catodici, sarebbe il fenomeno primario, che consiste quindi anche in una sorta di ionizzazione dell'atomo, uno degli strati interni del quale perde così un elettrone. Si tratta di corpi solidi (anticatodo), i cui atomi son stati sottoposti all'azione di elettroni di grande velocità. Passiamo ora al caso in cui gli elettroni che si muovono con una velocità molto minore colpiscono gli atomi o le molecole di sostanze gassose.

Come in precedenza esprimeremo in volt la velocità degli elettroni che si muovono liberamente. L'urto può essere elastico o anelastico. Chiameremo elastico l'urto che si verifica secondo le leggi dell'urto semplice, puramente meccanico, tra corpi elastici. In tale urto l'atomo non è soggetto ad alcun cambiamento interno; l'elettrone cambia la direzione del suo moto, la sua velocità subisce solo una leggera variazione a seconda del rapporto tra la sua massa e quella dell'atomo. Se si può trascurare la prima massa rispetto alla seconda, si può considerare la velocità dell'elettrone come non modificata dall'urto. Si dice che l'urto sia anelastico quando l'elettrone perde una frazione significativa della sua velocità e si ha quindi un cambiamento nello stato dell'atomo o della molecola. Per l'atomo il cambiamento considerato in questo capitolo consiste soprattutto nell'innalzamento di un elettrone di valenza dalla sua orbita normale ad un'eventuale orbita più alta, o, nel caso estremo, nell'espulsione di questo elettrone dall'atomo. Consideriamo questi vari casi della velocità degli elettroni, espressa in volt  $V$ . Se  $V$  è piccola, si può, in condizioni specifiche ottenere un urto elastico. Quando  $V$  raggiunge un certo determinato

valore  $V_r$  l'energia dell'elettrone è sufficiente per innalzare uno degli elettroni di valenza dalla sua orbita normale all'orbita più vicina possibile; l'atomo passa nello stato di "eccitazione" o "perturbazione". La grandezza  $V_r$  è generalmente chiamata il *potenziale di risonanza*. In questo caso l'elettrone in movimento perde tutta la sua energia cinetica. Per l'elettrone spostato c'è solo un possibile ritorno inverso, il passaggio all'orbita normale. Ecco perché può verificarsi solo un determinato raggio, per il quale il numero di vibrazioni  $\nu_r$  è definito dalla formula

$$eV_r = h\nu_r \quad (1)$$

dove  $e$  è la carica dell'elettrone e  $h$  la costante di Planck. Questo raggio, o la riga spettrale corrispondente, è detto anche di *risonanza*. Quando  $V > V_r$ , allora, in generale, una parte dell'energia dell'elettrone viene spesa per innalzare l'elettrone di valenza nell'atomo. L'elettrone che lo colpisce conserva il resto della sua energia e continua a muoversi, ma a velocità ridotta. E in questo caso l'atomo, per effetto dell'urto, ritorna di nuovo allo stato perturbato. Notiamo una profonda differenza tra i due casi di perturbazione dell'atomo da parte dell'energia radiante e da parte dell'urto elettronico. Nel primo caso l'energia del quanto fornito deve essere esattamente uguale al lavoro di innalzamento dell'elettrone; non solo non può essere minore, ma non può essere maggiore; il quanto di energia non può essere speso parzialmente in modo che ne rimanga una parte. Ma l'energia di un elettrone che colpisce un atomo può essere in parte spesa in modo che l'elettrone mantenga una frazione della sua energia cinetica.

Per un successivo aumento della velocità  $V$  dell'elettrone, questa raggiunge un certo valore  $V_i$  per il quale, a seguito dell'urto, un elettrone di valenza viene proiettato fuori dall'atomo, avviene cioè la ionizzazione dell'atomo. La quantità  $V_i$  è detta *potenziale di ionizzazione*, il suo studio sarà l'oggetto principale di questo capitolo. Quando  $V > V_i$ , la cosa si complica in quanto parte dell'energia dell'atomo che colpisce può essere trasmessa all'elettrone di valenza, che in questo caso esce dal confine dell'atomo possedendo ancora una certa energia cinetica. Ciò riduce l'energia rimanente dell'atomo urtante. Si noti che l'urto elastico avviene solo per l'incontro dell'elettrone con un gas monoatomico, cioè con i gas nobili e con i vapori dei metalli. Ciò è in relazione al fatto che le sostanze non hanno l'affinità elettronica. L'urto perfettamente elastico non avviene nei gas biatomici e poliatomici; ritorneremo su questa questione.

Tra  $V_r$  e  $V_i$  che sono caratteristici di un dato gas, troviamo ancora una serie di altri valori della velocità  $V$  che dipendono anch'essi dalla natura del gas per la quale avviene l'innalzamento dell'elettrone di valenza dall'orbita normale ad una seconda, terza, ecc. delle orbite possibili. Ciascuna di queste perturbazioni dell'atomo può essere accompagnata da radiazione quando l'elettrone innalzato ritorna sulla sua orbita normale, direttamente o fermandosi in posizioni intermedie. I potenziali  $V_r$ ,  $V_i$  e anche i potenziali intermedi menzionati sono detti potenziali critici. Se aumentiamo ulteriormente la velocità  $V$ , che è maggiore di  $V_i$ , possono comparire nuovi potenziali di risonanza e di ionizzazione, soprattutto quando l'atomo contiene più un elettrone di valenza nello strato esterno. Otteniamo un atomo due volte ionizzato. La stessa cosa può essere ripetuta una terza volta; eccetera. Qui appare chiaramente la connessione tra i fenomeni che accompagnano l'urto dell'elettrone contro l'atomo e le proprietà chimiche di questo atomo, cioè la posizione dell'elemento nella tabella Mendeleiev. Per un aumento ancora maggiore della velocità  $V$  degli elettroni compaiono i raggi X, dove si tratta ancora una volta di una semplice ionizzazione, cioè della perdita di un solo elettrone, strappato, come abbiamo visto, non allo strato esterno, ma da uno degli strati interni dell'atomo. Nel capitolo VI, § 6, abbiamo stabilito la formula

$$V(\text{volt}) \cdot \lambda(\text{\AA}) = 12340$$

da cui

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12340}{V(\text{volt})} \quad (2)$$

Qui  $V$  è la velocità dell'elettrone espressa in volt o la tensione che agisce sull'elettrone;  $\lambda$ , espressa in angstrom, è la lunghezza d'onda del quanto di radiazione che si ottiene quando tutta l'energia dell'elettrone urtante viene spesa per sollevare uno degli elettroni dell'atomo che ritorna direttamente sulla sua orbita normale. È ovvio che la formula (2), stabilita per il caso della produzione di raggi X è applicabile al caso considerato della collisione di elettroni nelle molecole di gas. Nel caso particolare la (1) dà

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12340}{V_r(\text{volt})} \quad (2, a)$$

dove  $V_r$  è il potenziale di risonanza, e  $\lambda_r$  la lunghezza d'onda della riga di risonanza.

È facile capire che lo studio dettagliato di questi i fenomeni che avvengono per l'impatto dell'elettrone sull'atomo o sulla molecola di una sostanza gassosa sono di enorme importanza per la conoscenza della struttura degli atomi e delle molecole. Ora l'energia dell'elettrone al momento dell'urto è conosciuta con precisione e può essere regolata a piacere entro ampi limiti; è semplicemente uguale a  $eV$ , dove  $e$  è la carica dell'elettrone e  $V$  la differenza di potenziale che lo costringiamo ad attraversare dal momento della sua emissione fino a quello dell'urto, dove si può trascurare la sua velocità iniziale. Nel capitolo VI, § 6, abbiamo esaminato le modalità di determinazione dei livelli energetici che si trovano negli strati elettronici dell'atomo. La determinazione dei potenziali critici ( $\nu_r$ ,  $\nu_i$  e gli intermedi) deve far chiarezza sui valori energetici corrispondenti alle varie possibili orbite degli elettroni di valenza, e, indirettamente, anche sulla struttura dell'atomo. È particolarmente importante che la misura sperimentale del lavoro necessario per questo o quel spostamento dell'elettrone nell'atomo possa risolvere la questione se un particolare modello proposto per l'atomo o per la molecola può essere accettato, perché ciò dà la possibilità di confrontare i dati sperimentali con i calcoli sempre possibili per un dato modello. La teoria dell'urto elettronico ha grande importanza anche nella teoria del fenomeno molto complesso del passaggio dell'elettricità attraverso i gas, e in particolare attraverso i gas rarefatti. Infine la stessa questione gioca un ruolo non trascurabile nella teoria della scarica dell'elettricità, ad esempio sotto forma di scintilla o sotto forma di arco voltaico. Qui sorgono importanti questioni per l'elettrotecnica.

Nello studio dei raggi X abbiamo incontrato velocità degli elettroni espresse in kilovolt. In questo capitolo ci occuperemo esclusivamente di elettroni che si muovono a velocità relativamente moderata, ad esempio entro limiti compresi tra 2 e 20 volt. Come sorgente si prende solitamente un filo metallico riscaldato che emette elettroni la cui velocità iniziale può essere considerata come nulla.

Abbiamo dato uno schema di questi fenomeni che devono manifestarsi successivamente se si aumenta gradualmente la velocità  $V$  degli elettroni che si scontrano nell'atomo o nella molecola di una data sostanza gassosa. Ma questo schema ha un carattere più o meno ideale, e in un gran numero di casi la cosa è complicata da fenomeni di varia natura ai quali bisogna prestare molta attenzione per ridurre il ruolo che possono svolgere per questa o quella disposizione dell'esperienza. Si possono indicare sette di questi fenomeni accessori.

1. Agli elettroni che si muovono in un gas, anche molto rarefatto, si attaccano facilmente atomi o molecole di questo gas; Si formano così ioni negativi che, rispetto agli elettroni, hanno una massa enorme ma una velocità molto bassa. È chiaro che la loro presenza deve essere prevista quando si effettuano ricerche sperimentali.

2. Attraverso l'urto si ottengono, oltre agli elettroni strappati agli atomi o alle molecole, ioni positivi, cioè atomi o molecole ionizzate. Il loro movimento è accelerato anche dal campo elettrico e possono colpire le molecole atomiche o gassose. Risulta che la loro azione è molto più debole di quella degli elettroni liberi e appare solo per valori di  $V$  abbastanza considerevoli. Tuttavia, a volte è necessario prestare attenzione alla possibilità di tale azione.

3. Non bisogna perdere di vista il fatto che gli elettroni possono incontrare sul loro percorso non solo molecole neutre del gas, ma anche molecole che hanno già subito perturbazioni o

ionizzazioni. È evidente che l'effetto dell'urto sarà completamente diverso da quello che si avrebbe nel caso delle molecole neutre.

4. Quando gli elettroni incontrano la superficie di un corpo solido, può verificarsi il fenomeno dell'assorbimento, cioè l'adesione degli elettroni a questa superficie. Ciò può avere una marcata influenza sull'andamento del fenomeno studiato.

5. I gas estranei mescolati al gas allo studio possono svolgere un ruolo molto importante. Ciò riguarda in particolare il caso in cui il gas aggiunto ha un potenziale di ionizzazione inferiore a quello del gas allo studio. La miscela viene sottoposta a ionizzazione ad una  $V$  inferiore alla  $V_i$  cercata o anche a  $V_r$ ; compaiono nuovi elettroni e l'intero fenomeno si complica.

6. La perturbazione, così come la ionizzazione di un gas, può essere accompagnata da un'emissione di radiazioni. Se poi si formano raggi ultravioletti, questi, a loro volta, possono provocare la perturbazione o la ionizzazione delle molecole del gas e produrre anche un effetto fotoelettrico sulle pareti del vaso e sulle superfici delle parti del dispositivo che, poste all'interno del vaso, servono agli scopi della ricerca effettuata.

7. Quando trattiamo dei gas biatomici e poliatomici non dobbiamo dimenticare che nella collisione dell'elettrone la sua energia può essere spesa, non solo nella perturbazione o ionizzazione delle molecole, ma anche nella produzione di altre trasformazioni che richiedono lavoro. Questo è il caso soprattutto del lavoro di dissociazione delle molecole, quando nel risultato finale dell'urto elettronico si tratta di atomi perturbati o ionizzati che entrano nella struttura delle molecole. Oltre a ciò, parte dell'energia dell'elettrone impattante può essere spesa per aumentare i moti intramolecolari, cioè i movimenti di oscillazione degli atomi l'uno rispetto all'altro. Ecco perché l'urto dell'elettrone in una molecola non è completamente elastico, ma una frazione dell'energia viene sempre dissipata, anche se non si verificasse né perturbazione né ionizzazione.

## 2. Ricerca di J. Franck e G. Hertz

Nell'esaminare i lavori svolti prima del 1914, va ricordato che a quel tempo la teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo non era nota e quindi l'idea della perturbazione dell'atomo non poteva esistere; poteva trattarsi solo della ionizzazione dell'atomo. Schuster fu il primo (1884) ad indicare la possibilità di ionizzazione di un gas per collisione. Successivamente J. J. Thomson (1900), J. S. Townsend (1901), P. Lenard (1890) e J. Stark (1902) posero le basi principi della ionizzazione per collisione. Il termine "potenziale di ionizzazione" è stato introdotto da J. J. Thomson (1901.) e P. Lenard (1903). Lenard fu il primo a mostrare, nel 1903, che la ionizzazione non consiste nella separazione degli atomi della molecola in due gruppi rappresentanti due ioni di segno opposto, come si credeva originariamente, ma nella separazione di un elettrone libero dell'atomo; questo elettrone svolge il ruolo di uno ione negativo. Lenard ha misurato il potenziale di ionizzazione e osservato che per i gas da lui studiati la ionizzazione inizia intorno a  $V = 11$  volt. Inoltre, egli trovò che il numero di ionizzazioni su un dato percorso aumenta con  $V$ , raggiunge un massimo attorno a  $V = 190$  volt, e poi diminuisce prima molto velocemente, poi lentamente. H. Baeyer (1908) e O. v. Dember (1908) hanno trovato  $V = 10$  e  $V = 8,5$  volt.

Non ci soffermeremo sulle considerazioni teoriche espresse prima del 1914. Del resto i principi della teoria di J. S. Townsend sono già stati spiegati nella Vol. V.; aggiungiamo che nel 1920 e nel 1921 apparvero due nuovi lavori di J. S. Townsend (e V. A. Baily) relativi alle stesse grandezze  $\alpha$  e  $\beta$  che svolgono il ruolo principale nella teoria di questo scienziato. La grandezza  $\alpha$  determina il numero di ionizzazioni effettuate da un elettrone in movimento su una lunghezza di un centimetro; la grandezza  $\beta$  rappresenta la stessa cosa per gli ioni positivi, che provocano anche la ionizzazione per urto. Non ci soffermeremo nemmeno sui metodi di studio sperimentale dell'urto elettronico utilizzati dai suddetti scienziati; incontreremo ancora questi metodi con alcune modifiche. Notiamo solo che J. Stark fu il primo (1908), già prima della comparsa della teoria di Bohr, a utilizzare la teoria quantistica per spiegare i fenomeni di ionizzazione

per collisione. Egli supponeva che l'elettrone che entra nella struttura dell'atomo abbia una determinata frequenza di vibrazione  $\nu$ , e che  $h\nu$ , dove  $h$  è la costante di Planck, sia l'energia che deve essere spesa per strappare questo elettrone all'atomo. È allo stesso tempo l'energia minima che l'elettrone può assumere in vibrazione. Se si sostituisce  $\nu$  con i valori che la teoria della dispersione fornisce per i gas considerati, si ottiene un buon accordo tra i risultati dei potenziali ionici e le misure.

Consideriamo i primi lavori di J. Franck e G. Hertz pubblicati nel 1913. Presenteremo tutte i loro lavori così come furono pubblicati. Non bisogna perdere di vista il fatto che l'interpretazione da loro data dei risultati dell'esperimento si è rivelata imprecisa, come vedremo. Ciò si riferisce principalmente ai potenziali critici, che consideravano potenziali di ionizzazione  $V_i$ , mentre in realtà erano potenziali di risonanza, o altri potenziali critici. Il metodo utilizzato da Franck e Hertz è una modifica di quello di Lenard; è facile capirlo utilizzando lo schema della figura 45.

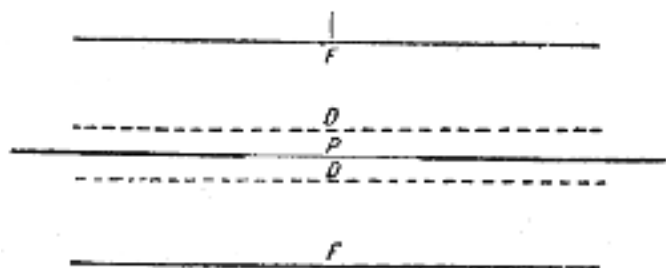


Fig. 45.

All'interno di un contenitore di vetro chiuso su tutti i lati e riempito con il gas che si vuole studiare, viene teso un filo di platino P; questo filo è circondato da una rete cilindrica di platino D e da una piastra cilindrica di platino F, collegata ad un elettrometro sensibile. Il filo P viene riscaldato al rosso e portato anche al potenziale +10 volt (rispetto a terra); la rete metallica D è ad un potenziale di  $10 + V$  volt che può essere variato a piacere. Gli elettroni emessi dal filo riscaldato D attraversano tra P e D la differenza del potenziale di accelerazione  $V$ , che serve come misura della velocità degli elettroni al momento del loro passaggio attraverso la rete metallica. Passando tra D e F, gli elettroni si trovano in un campo ritardante, e poiché la caduta di potenziale è uguale  $10 + V$  volt, gli elettroni, senza raggiungere F, ritornano alla rete metallica D. Ma se hanno potuto tra D e F produrre la ionizzazione delle particelle di gas, gli ioni positivi che ne risultano vengono trasportati nel cilindro F, e l'elettrometro comincia a caricarsi. Quando  $V$  è piccolo, l'elettrometro rimane a riposo. Se si aumenta poco a poco  $V$ , per un certo valore  $V = V_i$  inizia la carica dell'elettrometro, che aumenta rapidamente per un successivo aumento di  $V$ , perché aumenta il numero di ioni che arrivano a F.

Abbiamo già visto nel § 1 l'importanza delle miscele sui gas studiati. In particolare nello studio dei gas nobili, per i quali il potenziale di ionizzazione  $V_i$  è molto elevato, la mescolanza di un gas facilmente ionizzabile può portare a risultati imprecisi. Nel loro primo lavoro Franck e Hertz trovarono i seguenti valori per i potenziali critici, che considerarono potenziali di ionizzazione  $V_i$ :

	He	Ne	Ar	$H^2$	$O^2$	$N^2$
$V_i =$	20,5	16	12	11	9	7,5 volt

In un secondo lavoro, essi hanno determinato il valore medio del cammino  $\lambda$  percorso dagli elettroni per diverse velocità  $V$ . Il dispositivo utilizzato è rappresentato in figura 46.

Gli elettroni emessi dal filo riscaldato vengono accelerati nello spazio A e poi penetrano attraverso la rete metallica dall'alto verso il basso nello spazio B, dove non c'è campo di forza. Successivamente, attraverso una seconda rete metallica, passano nello spazio C dove agisce su di

loro un campo ritardante. Gli elettroni che possono passare attraverso C cadono su una piastra inferiore divisa in più anelli e collegata tramite fili ad un elettrometro. Tutta la parte superiore è sospesa e sollevabile, per cui la lunghezza dello spazio B in direzione verticale può variare entro ampi limiti.

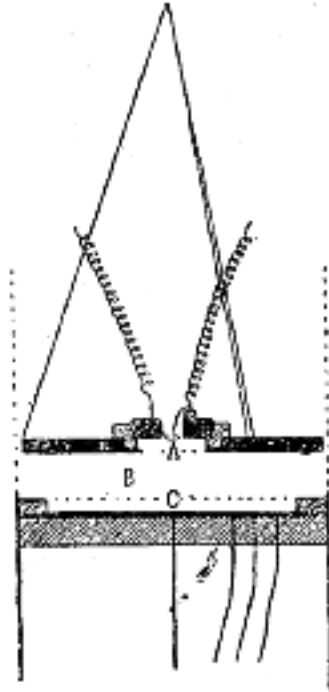


Fig. 46.

Se i campi acceleratori in A e quelli ritardanti in C sono approssimativamente uguali, allora solo gli elettroni che hanno viaggiato attraverso lo spazio B senza apprezzabili variazioni nella direzione e nella velocità del loro moto possono arrivare alla piastra inferiore. Il dispositivo era riempito con un gas molto rarefatto. Collegando a un elettrometro gli anelli separati della piastra inferiore, è stato possibile mostrare che il fascio di elettroni subisce una certa dispersione in B. Gli autori hanno verificato la formula della teoria cinetica dei gas

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (3)$$

dove  $n_0$  è il numero di elettroni che lasciano A,  $n$  il numero di quelli che attraversano la distanza  $x$  senza collisioni; allora  $\lambda$  è il valore medio del cammino percorso dagli elettroni tra due collisioni con le particelle di gas. Le misure consistevano nell'assegnare diverse velocità iniziali  $V$  degli elettroni (comprese tra 2 e 10 volt) e diverse pressioni  $P$  del gas, e poi per  $V$  e  $p$  invariabili si determinava  $n$  per lunghezze  $x$  in B che cambiavano gradualmente valori. La formula (3) si è rivelata perfettamente applicabile, tanto che è stato possibile calcolare la grandezza  $\lambda$ .

Variando in diversi modi le condizioni sperimentali, Franck e Hertz giunsero alla conclusione che è impossibile da ammettere, come supposeva Townsend, che tutti gli urti siano completamente anelastici, ma sono che possibili casi in cui l'urto è accompagnato solo da una lievissima perdita di energia dell'elettrone, la cui direzione di moto cambia in modo tale che avviene come una riflessione dell'elettrone contro l'atomo o la molecola del gas. Le divergenze con la teoria di Townsend erano particolarmente notevoli nei gas nobili, che non hanno affinità elettronica.



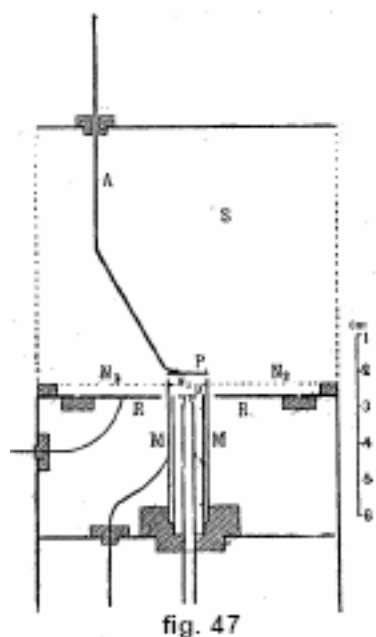


fig. 47

Franck e Hertz mostrarono infine l'esistenza di urti elastici mediante l'apparato rappresentato in fig. 47. Come sorgente di elettroni lenti si usava anche qui un filo rovente D; questi elettroni furono accelerati nello spazio compreso tra D e una rete di platino  $N_1$ , che oltrepassarono per entrare nello spazio S, circondato su tutti i lati da una rete di ottone collegata a  $N_1$ . Per misurare il numero degli elettroni e la distribuzione delle loro velocità si usava una lamina P che ruotava attorno all'asse A. Quando P era nella posizione indicata dalla figura 47, si poteva, mediante un galvanometro, determinare come il numero degli elettroni che cadono su P dipendevano dal campo ritardante che si stabilisce tra  $N_1$  e P. Con lo stesso dispositivo si è poi determinato il numero di elettroni riflessi dall'urto sull'atomo o sulla molecola. Per fare ciò, si ruotava di lato la lamina P e portandola allo stesso potenziale delle reti metalliche, in modo che non ci fosse più campo nello spazio S. Gli elettroni riflessi cadevano sul condensatore formato dalla rete di platino  $N_2$  e dalla lamina anulare R. Il tubo di ottone M, che supera un poco le reti metalliche a cui è collegato, non permetteva agli elettroni emessi dal filo D di diffondere immediatamente nel condensatore  $N_2R$ ; la lamina R era ora unita al galvanometro. La distribuzione delle velocità tra gli elettroni riflessi che incontravano R fu determinata misurando, mediante il galvanometro, il numero di elettroni che raggiungevano R, in funzione dell'intensità del campo ritardante che si instaura tra  $N_2$  e R. La figura 48 mostra i risultati delle due misure descritte per l'elio alla pressione di 0,083 mm e con una tensione di accelerazione di 4 volt, che è molto inferiore al potenziale di ionizzazione ipotizzato  $V_i = 20,5$  volt. La curva 1 fornisce la distribuzione delle velocità (in volt) tra gli elettroni che lasciano  $N_1$ ; si vede che il numero più grande corrisponde a 4 volt. La curva II mostra la distribuzione delle velocità tra gli elettroni riflessi. Il rapporto tra il numero di questi elettroni riflessi e il numero di quelli inizialmente usciti attraverso la rete  $N_1$  concorda molto bene con quanto fornisce il calcolo basato sulla teoria cinetica dei gas. Ciò significa che nell'urto contro gli atomi di elio tutti gli elettroni vengono riflessi. La perdita di energia derivante dalla collisione non supera 1 volt. Anche gli esperimenti con l'idrogeno hanno mostrato la riflessione, sebbene con una perdita di energia più grande.

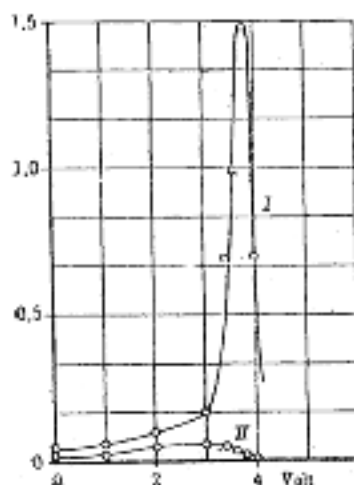


Fig. 48.

Questi esperimenti dimostrarono per la prima volta l'esistenza dell'urto elastico nei gas nobili. La teoria di Townsend, che ammetteva che l'elettrone perde tutta la sua energia ad ogni urto, non riusciva a spiegare perché nei gas nobili la scarica avviene tra gli elettrodi per tensioni molto piccole, e tale tensione non dipende dalla pressione del gas. La causa è che in questi gas l'elettrone conserva gran parte della sua energia nell'urto; può accumulare energia e raggiungere così la velocità  $V_i$  uguale al potenziale di ionizzazione. In tali gas la ionizzazione deve avvenire, indipendentemente dalla pressione del gas, quando la tensione tra gli elettrodi diventa uguale al potenziale di ionizzazione. Ramsay e Collie hanno trovato nel 1896 che nei gas nobili puri, anche alla pressione di 5 atmosfere, si ottiene il bagliore dei tubi Geissler. La minima miscela di un gas elettronegativo dà luogo alla formazione di ioni negativi e rende elastiche gli urti.

In un terzo lavoro Franck e Hertz hanno verificato le conseguenze che derivano dalla rappresentazione dell'urto elastico e che sono state appena indicate. Non descriveremo il dispositivo utilizzato che non presenta nulla di particolarmente nuovo. Gli esperimenti hanno verificato direttamente queste conseguenze. Si è scoperto che nell'elio l'urto può essere considerato totalmente elastico; nell'idrogeno si verifica una significativa perdita di energia degli elettroni a causa dell'urto e nell'ossigeno una notevole perdita.

In un quarto lavoro effettuato sempre nel 1913, Franck e Hertz hanno studiato il passaggio di corrente attraverso l'elio e il neon per  $V > V_i$ . Si poteva sperare per  $V = V_i$  in un repentino aumento della corrente, poiché inizia la ionizzazione del gas; per  $V = 2V_i$ ,  $V = 3V_i$ , devono verificarsi anche rinforzi della corrente, perché diventano possibili ionizzazioni doppie e triple da parte dello stesso elettrone. Le miscele dovrebbero ridurre la differenza tra questi aumenti di corrente. Questi erano ben marcati nell'elio, ma meno netti nel neon, che è più difficile da ottenere senza miscele.

Nel 1914 apparvero tre lavori opere di Franck e Hertz e uno di Eva v. Bahr e J. Franck; esamineremo innanzitutto quest'ultimo. La sorgente degli ioni era un filo rivestito di fosfato di alluminio e riscaldato al calore rosso. Si è scoperto che gli ioni positivi, a parità di velocità, hanno un potere ionizzante incomparabilmente inferiore a quello degli elettroni. Ma non siamo in grado di determinare il valore esatto del potenziale di ionizzazione.

Con l'aumento del numero di ioni si abbassava la velocità per la quale la ionizzazione diveniva percettibile. Così nell'idrogeno si riusciva già a osservare la ionizzazione per  $V = 6$  volt, mentre il potenziale di ionizzazione dell'idrogeno per collisioni degli elettroni è di 11 volt (vedi sopra).

La natura degli ioni che agiscono in questi esperimenti non può essere determinata con esattezza. Bisogna ammettere che nell'urto degli ioni positivi non solo l'energia del loro moto di traslazione, ma anche le forze chimiche svolgono un ruolo chimico che facilita la ionizzazione degli atomi o delle molecole colpite.

Nello stesso anno, 1914, apparve la ricerca di V. I. Pavlof, che, indipendentemente da Franck e Hertz e Eva v. Bahr, trovò che nella collisione degli elettroni il potenziale di ionizzazione per l'idrogeno è pari a 11 volt, e per l'elio, a 20 volt. Per gli ioni positivi ottenne circa 10 volt nell'idrogeno, cioè meno che con l'urto degli elettroni. In connessione con la questione principale V. I. Pavlof ha studiato l'emissione di ioni dal fosfato di sodio riscaldato in  $H^2$ ,  $O^2$ ,  $N^2$  e He, la distribuzione delle velocità tra questi ioni e anche l'influenza su di essi di un campo magnetico.

Nel primo dei loro lavori del 1914 Franck e Hertz esaminano teoricamente la questione del rapporto dell'intensità della corrente nel gas e della tensione applicata agli elettrodi.

Nel secondo lavoro hanno studiato la ionizzazione del vapore di mercurio nel caso di urti elettronici. L'apparato da loro utilizzato è mostrato schematicamente in fig. 49. All'interno di un vaso di vetro c'è un filo di platino D, la cui parte centrale è più sottile del resto e può essere portata al rosso dalla corrente elettrica. N è una rete cilindrica di platino, G una lamina cilindrica di platino.

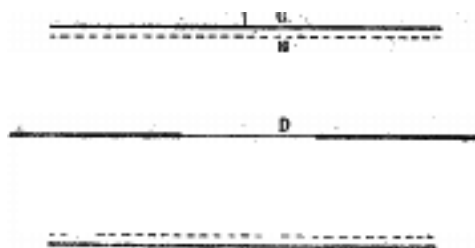


fig. 49

La distanza  $DN = 4$  cm ;  $NG = 2$  mm; G è messo a terra tramite un galvanometro sensibile. La tensione del vapore di mercurio era uguale a 1 mm., il che richiedeva una temperatura di circa  $110^\circ - 115^\circ$ . Tra D e N agiva una tensione  $V_1$  che accelerava gli elettroni emessi dal filo portato al rosso; tra N e G esisteva una tensione ritardatrice degli elettroni  $V_2$ . Per una tensione costante  $V_2$  tra N e G si è studiata la relazione tra la corrente nel galvanometro e la tensione di acceleratrice  $V_1$  tra D e N. È facile immaginare quale debba essere questa relazione se si considera che per  $V < V_1$  l'urto deve essere perfettamente elastico, cosa di cui Franck e Hertz riuscirono a convincersi attraverso esperimenti preliminari. Finché  $V_1 < V_2$  non c'è corrente nel galvanometro; per  $V_1 > V_2$  la corrente deve aumentare fino a  $V_1 = V_i$ . In questo momento gli elettroni cominciano a ionizzare gli atomi di mercurio nelle immediate vicinanze della rete metallica. Poiché in questo caso perdono la loro velocità, ma gli elettroni liberati dagli atomi non ricevono accelerazione, non possono attraversare il campo tra N e G. La corrente nel galvanometro deve diminuire fino a zero, finché  $V_1$  non è solo di poco superiore a  $V_2$ . Se si aumenta ulteriormente  $V_1$  allora il luogo degli urti ionizzanti anelastici si allontana dalla rete metallica N nella direzione di D. Quando  $V_1$  diventa più grande di  $V_i + V_2$ , gli elettroni generati possono superare il campo  $V_2$  tra N e G, per cui si ha nuovamente una corrente nel galvanometro che aumenta fino a  $V_1 = 2V_i$ . Allora in prossimità della rete metallica avviene una nuova ionizzazione e la corrente diventa uguale a zero; ricompare per  $V_1 > 2V_i + V_2$ , scompare per  $V_1 = 3V_i$ , ricompare per  $V_1 = 3V_i + V_2$ , ecc. I valori massimi della corrente devono aumentare successivamente, poiché il numero totale di elettroni aumenta ad ogni ionizzazione. La caduta di potenziale di 1,3 volt lungo il filo D e la penetrazione di ioni positivi attraverso la rete metallica nel galvanometro devono alterare leggermente la forma della curva che esprime l'intensità della corrente in funzione di  $V_1$ . Tuttavia, si sono ottenute curve con massimi nettamente marcati; uno di questi è tracciato in fig. 50. La distanza dei massimi, che deve essere uguale a  $V_i$ , oscilla in tutte le curve ottenute tra 4,8 e 5,0 volt, di modo che per il potenziale di ionizzazione del mercurio si ottiene

$$V_i = 4,9 \text{ volt} \quad (4)$$

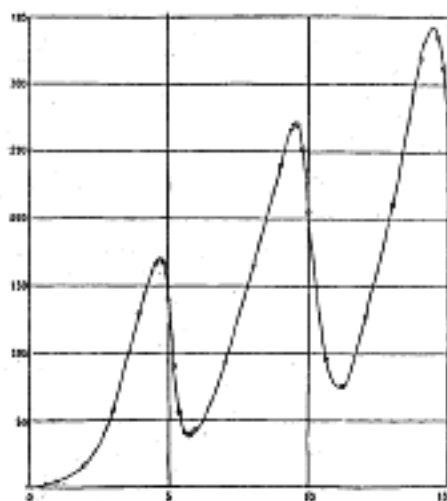


fig. 50

Il numero vero è dato più avanti dalla (10). Lo stesso dispositivo ha fornito massimi meno netti per l'elio; siccome si aveva in precedenza (vedi sopra) per questo gas  $V_i = 20,5$  volt, la miscela con gas con  $V_i$  è inferiore deve avere una notevole influenza sui risultati; tuttavia questo procedimento ha dato il numero  $V_i = 21$  volt, coerente con i risultati precedenti.

Inoltre, nello stesso lavoro Franck e Hertz sono ricorsi alla teoria quantistica (ma non alla teoria di Bohr). Mostrano che la riga  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ , che R. W. Wood ha scoperto nel vapore di mercurio e che ha chiamato una riga di risonanza, corrisponde ad un quanto  $h\nu$  uguale all'energia  $eV$  di un elettrone che ha attraversato una differenza di potenziale  $V = 4,84$  volt, cioè che è molto vicina al numero della (4). Essi ne concludono che la produzione di urti anelastici può mostrare che l'energia di una certa parte degli elettroni collidenti passa a un quanto di energia radiante di lunghezza d'onda  $2537 \text{ \AA}$ ; ma nello stesso tempo non dubitano che l'altra parte degli elettroni provochi la ionizzazione degli atomi di mercurio (il che è falso!). Nell'ultimo dei loro lavori del 1914, Franck e Hertz hanno mostrato che per  $V$  vicini ai 5 volt, il vapore di mercurio emette effettivamente raggi  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ . Per  $V = 4$  volt non si è ottenuto la benché minima presenza di questa riga; per  $V = 5$  volt la si è già potuta fotografare. In un vaso di quarzo si trovava il vapore di mercurio riscaldato a  $150^\circ$ , il filo scaldato e la rete metallica collegata a terra tramite un galvanometro. Nella fig. 51 è rappresentato, in alto, lo spettro ordinario del mercurio; in basso, lo spettro dei raggi emessi da questo vaso per  $V = 8$  volt. A destra c'è lo spettro visibile del filo riscaldato e più a sinistra c'è una riga del mercurio che coincide esattamente con la riga superiore  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ . Nello spettro inferiore non si trova traccia delle altre righe dello spettro superiore del mercurio. Franck e Hertz concludono che la collisione degli elettroni con velocità  $V_i$  può produrre o ionizzazione o illuminazione della particella gassosa incontrata. Nel primo caso l'energia  $eV_i$  ( $e$  carica dell'elettrone) viene spesa nell'espulsione dell'elettrone; nel secondo caso si trasforma in un quanto  $h\nu = eV_i$  di energia radiante. Su un legame più profondo tra ionizzazione e illuminazione, non si pronunciano.

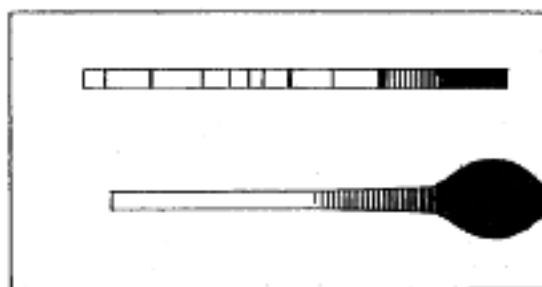


fig. 51

Ci resta ancora da esaminare un lavoro teorico di Franck e Hertz, che, sebbene pubblicato successivamente (1916), è in stretto collegamento con le ricerche del 1913 e 1914. In questo lavoro, sulla base dei risultati, dalle loro ricerche precedenti, danno la spiegazione di un fenomeno strano che si manifesta nell'illuminazione di una miscela di due gas rarefatti per l'azione di scariche elettriche. In questo fenomeno lo spettro di una delle parti costituenti la miscela appare molto intenso, mentre lo spettro dell'altra è notevolmente indebolito o addirittura non appare affatto. Così, ad esempio, lo spettro dei gas nobili scompare quasi completamente se a questi vengono aggiunte anche piccole quantità di aria. Nelle miscele di elio e argon si possono notare anche tracce di argon, che indeboliscono notevolmente lo spettro dell'elio. Nelle miscele di elio e mercurio i due spettri appaiono ugualmente intensi quando all'elio alla pressione di 3 mm si aggiunge del mercurio alla pressione di  $10^{-8}$  mm. Nell'azoto e nei gas nobili le più leggere tracce di metalli alcalini danno uno spettro intenso di questi ultimi. Si trova che nelle miscele la parte costitutiva che irradia di più è quella il cui potenziale di ionizzazione è più basso. Nella loro memoria Franck e Hertz mostrano che la teoria può spiegare questo fenomeno non solo dal punto di vista qualitativo, ma anche quantitativo. Consideriamo il lato qualitativo e prendiamo come esempio la miscela di elio e vapore di mercurio; i loro potenziali di ionizzazione sono 20,5 volt (He) e 4,9 volt (Hg). Finché la velocità  $V$  (in volt) dell'elettrone è inferiore a 4,9, tutti gli urti sono elastici e la velocità stessa tra gli urti aumenta gradualmente. Quando  $V$  raggiunge 4,9, inizia la ionizzazione del mercurio (così pensano Franck e Hertz). Perché avvenga la ionizzazione dell'atomo di elio, l'elettrone deve avere un numero enorme di collisioni elastiche con gli atomi di elio e non una con gli atomi di mercurio finché non ha raggiunto una velocità di 20,5 volt. La presenza di atomi di elio, che costringono l'elettrone a cambiare continuamente la direzione del suo movimento, aumenta la probabilità di collisione con un atomo di mercurio, per cui la velocità dell'elettrone diminuisce. È chiaro che la presenza di atomi di mercurio abbassa notevolmente la luminosità dell'elio, il che, a sua volta, favorisce la luminosità del mercurio. Franck e Hertz hanno esaminato teoricamente la questione. Sia  $E$  la tensione del campo che accelera gli elettroni;  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  le lunghezze medie dei cammini dell'elettrone nelle due parti costituenti la miscela se ciascuna di queste parti si trovasse sola nello spazio dato;  $V_1$  e  $V_2$  i potenziali di "ionizzazione" dei due gas e inoltre  $V_2 > V_1$ . Sia  $\alpha$  la probabilità che l'elettrone raggiunga la velocità  $V_2$  senza aver urtato un atomo il cui potenziale di ionizzazione è  $V_1$ ; si trova che  $\alpha$  è espresso dalla formula

$$\alpha = e^{-\frac{V_2^2 - V_1^2}{E^2 \lambda_1 \lambda_2}} \quad (5)$$

Questa formula mostra che la probabilità in questione è tanto minore quanto maggiore è la differenza dei quadrati dei potenziali di ionizzazione dei due gas. Ciò determina anche l'intensità relativa dei due spettri. La stessa formula mostra che la probabilità  $\alpha$  aumenta rapidamente con l'aumento della tensione del campo  $E$ . Tutto ciò è verificato dall'esperienza. Lo spettro dell'elio scompare quando a questo gas si aggiungono tracce di vapori metallici (Hg, K, Na, Rb, Cs), ma riappare se si aumenta l'intensità del campo. Ricordiamo ancora una volta che in tutto questo paragrafo si è trattato solo del potenziale di ionizzazione  $V_i$ , più avanti vedremo quale correzione è opportuno apportare.

### 3. Ulteriori ricerche

Nel paragrafo precedente abbiamo esaminato in dettaglio le ricerche sperimentali di Franck e Hertz effettuate nel 1913 e nel 1914; la guerra fermò questo lavoro. Nel corso degli anni successivi fiorì la teoria di Bohr e, in relazione ad essa, a partire dal 1917 apparve un numero enorme di lavori sulla questione della collisione degli elettroni lenti con gli atomi e le molecole delle sostanze gassose. Il numero di questi lavori pubblicati fino ad oggi è di circa un centinaio. Furono

realizzati soprattutto da scienziati inglesi e americani, e solo a partire dal 1919 ricomparve il nome di Franck e dei suoi collaboratori, oltre a quello di Hertz. Gran parte del lavoro si deve soprattutto a F. S. Goucher e B. Davis, Fr. Horton e Ann Davies, F. Mohler e P. Foote con i loro collaboratori. Ma ricordiamo innanzitutto alcuni lavori svolti prima che la nuova teoria sulla struttura dell'atomo cominciasse a esercitare la sua influenza sul successivo sviluppo della questione degli urti elettronici.

F. H. Newman ha trovato (1914) per il vapore di mercurio a  $70^\circ$  (pressione  $0,1\text{ mm}$ ) un potenziale di ionizzazione di 5 volt, vicino al valore di 4,9 di Franck e Hertz. Poi F. S. Goucher (1916) ha trovato i seguenti potenziali di ionizzazione:  $H^2$ , 10,25 volt;  $N^2$ , 7,4 volt e Hg 4,9 volt, con un possibile errore di  $\pm 0,1$  volt. Inoltre ha trovato che intorno a  $V = 10$  volt si ha una sorta di seconda ionizzazione. Vedremo più avanti quale significato può avere questo risultato. N. Akeson (1914) ha mostrato che se la ionizzazione del mercurio è effettuata da elettroni con velocità maggiore del potenziale di ionizzazione trovato da Franck e Hertz, la velocità dell'elettrone risulta essere ridotta di 5 volt. Nei gas poliatomici ha osservato perdite di velocità corrispondenti ai quanti di energia radiante emessi.

I lavori successivi appaiono, sempre più, legati a idee sulle quali si basa la teoria di Bohr della struttura dell'atomo. Nel § 1 abbiamo chiamato potenziale di risonanza  $V_r$  la velocità (espressa in volt) dell'elettrone per la quale l'urto di quest'ultimo solleva uno degli elettroni esterni dell'atomo dalla sua orbita normale all'orbita vicina; mediante il ritorno di questo elettrone sull'orbita normale viene emessa la prima riga di una determinata serie. Per il potenziale di ionizzazione  $v_I$  l'elettrone viene respinto al di fuori dei limiti dell'atomo. Se si pone

$$eV_i = h\nu_i \quad (6)$$

$\nu_i$  deve essere solo di poco superiore alla frequenza della riga limite di questa stessa serie spettrale. Ora possiamo aggiungere che nei lavori inglesi è stato nuovamente introdotto il termine potenziale di radiazione, per il quale potenziale l'elettrone viene proiettato dalla sua orbita normale su una qualsiasi delle possibili orbite superiori. Indichiamo il potenziale di radiazione con  $V_i$ , dove  $k$  è il numero d'ordine dell'orbita sulla quale è stato sollevato l'elettrone, considerando come l'orbita normale come la prima ( $k = 1$ ). È chiaro che il potenziale di risonanza è il primo dei potenziali di radiazione, cioè

$$V_r = V_2 \quad (7)$$

e che il potenziale di ionizzazione è l'ultimo, cioè

$$V_i = V_\infty \quad (8)$$

Il termine “di radiazione” è stato scelto per esprimere che la collisione dell'elettrone deve portare con sé l'emissione di raggi (radiazione) riportando l'elettrone nella sua orbita normale. Nelle opere tedesche incontriamo l'espressione “Anregungsspannung” invece di potenziale di radiazione. Ciò indica che l'atomo è portato in uno stato perturbato.

Passando agli studi sperimentali, è da notare che già nel 1914 H. Rau ha scoperto che nell'He e nel vapore di mercurio le righe delle serie spettrali compaiono successivamente se si aumenta gradualmente la tensione nel tubo di scarica. Questa successione concorda pienamente con l'aumento del lavoro di spostamento dell'elettrone verso orbite sempre più alte. Nello stesso ordine di successione compaiono le varie serie di righe spettrali. J.-C. Mc Lennan (1916) e i suoi collaboratori J. P. Henderson, J. F. T. Young, A. Thomson e altri hanno studiato i vapori di Cd, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, ecc., col metodo di Franck e Hertz (Hg), dove per ciascun metallo si trovava una linea di risonanza, della lunghezza d'onda  $\lambda$  di cui è stato calcolato il potenziale di risonanza in volt. Ecco alcuni esempi:

	Hg	Zn	Cd	
$\lambda$	2536,7	3075,99	3260,17	(9)
$V_r$	4,9	3,96	3,74 volt	

Nel §2, considerando il lavoro di Franck e Hertz, abbiamo dovuto attenerci alle loro opinioni ed è per questo che abbiamo sempre parlato del potenziale di ionizzazione  $V_i$ . Ora abbiamo introdotto il potenziale di risonanza  $V_r$ , perché è chiaro che, ad esempio, 4,9 volt non rappresentano il potenziale di ionizzazione  $V_i$  del mercurio, ma il potenziale di risonanza  $V_r$ , o, che è la stessa cosa, il primo potenziale di radiazione  $V_2$ . Il potenziale di ionizzazione  $V_i$  del mercurio deve essere determinato con la formula (6) nella quale  $\nu_i = \nu_\infty$ , ovvero la frequenza della riga limite della serie spettrale la cui prima riga è  $\lambda = 2357 \text{ \AA}$ . Per la riga limite,  $\lambda = 1188 \text{ \AA}$ , e essa dà con la formula (5) il potenziale di ionizzazione  $V_i$  del mercurio

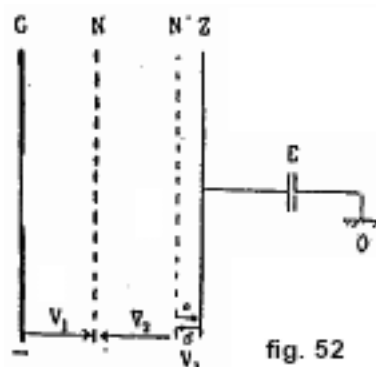
$$V_i = 10,3 \text{ volt} \quad (10)$$

invece della (4). Osserviamo che J. T. Tate (1917) ha trovato per i vapori di mercurio cambiamenti molto netti nella relazione tra l'intensità di corrente e la tensione verso  $10 \pm 0,3$  volt. Per Zn e Cd le  $\lambda$  indicate nella (9) sono le lunghezze d'onda delle prime righe serie spettrali i cui limiti sono  $1320 \text{ \AA}$  (Zn) e  $1378,7 \text{ \AA}$  (Cd). Dalla (6) si ottengono i potenziali di ionizzazione

	Zn	Cd	
$V_e$	9,3	8,95 volt	(11)

È interessante confrontare la (9) con la (10) e la (11). Nel § 1 si è già mostrato che con l'urto dell'elettrone si produce una perturbazione dell'atomo e poi una radiazione, quindi i raggi ultravioletti che si originano in molti casi possono provocare un'azione fotoelettrica sui corpi circostanti, per cui avviene la ionizzazione degli atomi, cioè il potenziale di risonanza può essere scambiato per potenziale di ionizzazione. B. Davis e F. Goucher hanno apportato un miglioramento essenziale al dispositivo sperimentale che ha permesso di separare la perturbazione dell'atomo o della molecola e la loro ionizzazione.

Il loro dispositivo è mostrato schematicamente in fig. 52; qui G è un filo portato al rosso, N una rete metallica, Z una lamina collegata a un elettrometro E. Tra G e N c'è un campo accelerante  $V_1$ ; davanti alla lamina Z è posta un'altra rete metallica N', e questo è ciò che costituisce il grande miglioramento apportato al metodo di Lenard e Franck e Hertz. Tra N e N' c'è un campo ritardante  $V_2$ , e tra N' e Z un campo debole  $V_3 < V_2$  la cui direzione può cambiare; le sue due direzioni sono indicate dalle frecce  $\alpha$  e  $\beta$ . Tutte le frecce in fig. 52 mostrano le direzioni delle forze che agiscono sugli elettroni. Supponiamo innanzitutto che gli elettroni, che nel loro cammino da C a N hanno acquistato la velocità  $V_1$  volt, provochino nello spazio tra N e N' la perturbazione delle particelle di gas e la concomitante emissione di raggi ultravioletti. Questi raggi cadono su sul lato sinistro della rete N' e sulla lamina Z producono un'azione elettrica, cioè elettroni che si muovono lentamente. Se tra N' e Z le forze hanno la direzione  $\beta$ , questi elettroni vengono respinti da Z e si ottiene una carica positiva su Z. Se le forze hanno direzione  $\alpha$ , gli elettroni in uscita da Z ritornano sui loro passi e quelli provenienti da N' si muovono verso Z, per cui Z assume una carica negativa. Così con il cambio di direzione del campo  $V_3$  si cambia il segno dell'elettrizzazione in E. Supponiamo ora che tra N e N' avvenga la ionizzazione delle particelle di gas, cioè che si originino ioni positivi. Questi ioni vengono accelerati tra N e N'; attraversando la rete N' cadono su Z, qualunque sia la direzione del campo  $V_3$ , poiché  $V_3$  è molto minore di  $V_2$  e non può trattenerli quando ha la direzione  $\alpha$ ; quando ha la direzione  $\beta$  la velocità di questi ioni viene ulteriormente aumentata. In questo caso il cambio di direzione del campo  $V_3$  non cambia il segno dell'elettrificazione di E.



Quindi è facile distinguere la perturbazione delle particelle di gas dalla loro ionizzazione. Se tra la prima perturbazione, che corrisponde al potenziale di risonanza, e la ionizzazione si notano ancora improvvisi aumenti di elettrizzazione, ciò indica nuove perturbazioni corrispondenti all'elevazione dell'elettrone su orbite più lontane. Per i vapori di mercurio Davis e Goucher hanno riscontrato una prima perturbazione a 4,9 volt, una ionizzazione a 10,4 volt e ancora una seconda perturbazione a 6,7 volt. La formula generale  $eV = h\nu$  dà  $\nu$  e poi  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$ , che corrisponde proprio alla seconda riga della serie spettrale del mercurio in cui la prima riga è  $\lambda = 2537 \text{ \AA}$  e l'ultima  $1188 \text{ \AA}$ . Il significato del potenziale di 6,7 volt sarà indicato nel §4.

In questo modo si spiega che nel graduale aumento della velocità degli elettroni impattanti è necessario distinguere tre periodi se si tratta di gas nobili o vapori metallici, cioè di sostanze che possiedono affinità elettronica. Nel primo periodo si hanno gli urti elastici dell'elettrone; nel secondo la perturbazione dell'atomo per i potenziali di radiazione  $V_k$ , dove la prima perturbazione avviene per il potenziale di risonanza  $V_r = V_2$ ; nel terzo periodo si ha la ionizzazione degli atomi per  $V = V_i$ .

Risulta che il potenziale di risonanza  $V_r = V_2$ , gli altri potenziali di radiazione  $V_k$  ( $k = 3, 4, \dots$ ) e il potenziale di ionizzazione  $V_i$  corrispondono esattamente alle righe di una serie spettrale le cui frequenze possono essere calcolate con la formula  $eV = h\nu$ . È impossibile non vedere in ciò una brillante conferma della teoria di Bohr sulla struttura dell'atomo.

K. T. Compton (1920) ha modificato il metodo descritto; egli unisce elettricamente la rete N' e la lamina Z (fig. 52), in modo da poter ritornare tutti questi due conduttori, ruotare verso N sia la rete N' che la lamina Z. Risulta che ciò dà la possibilità di distinguere l'una dall'altra la perturbazione e la ionizzazione degli atomi del gas. Ci sono ancora altre modifiche al metodo sperimentale; esamineremo rapidamente quelle più importanti.

Nello stesso periodo F. Horton e Ann Davies, J. Franck e P. Knipping (1919) e P. D. Foote e F.-L. Mouler (1920) iniziarono ad utilizzare il seguente metodo. Come prima si ha un filo G scaldato al rosso, due reti metalliche N e N', e una lamina Z collegata a terra tramite un galvanometro. La prima maglia metallica (N) è molto vicina al filo G e tra le due si instaura un campo  $v$  che accelera gli elettroni. Tra le reti N e N' non c'è campo e in questo spazio avvengono solo collisioni di elettroni con atomi di gas o vapore. Tra la seconda maglia metallica N' e la piastra Z è presente un intenso campo che respinge tutti gli elettroni primari. Tra N e N' si hanno perturbazioni degli atomi e l'emissione dei corrispondenti raggi ultravioletti che cadono su Z e provocano una corrente fotoelettrica  $J$ , misurata dal galvanometro. Si studia il rapporto tra la corrente  $J$  e la velocità  $V$  degli elettroni, e lo rappresentiamo graficamente. Si ottiene così una curva con un numero talvolta elevato di flessi, solitamente molto netti. Ognuno di questi indica la comparsa di una nuova radiazione la cui lunghezza d'onda è calcolata con la formula  $eV = h\nu$ . *Pertanto una serie di potenziali di radiazione fornisce una serie di righe spettrali della sostanza studiata. La preminenza di questo mirabile metodo di analisi spettrale rispetto al metodo ottico consiste nel fatto che per esso non esiste alcun limite sul lato delle lunghezze d'onda decrescenti.* Può evidenziare cambiamenti quantistici che non possono essere



osservati negli spettri di emissione o di assorbimento. Per quanto riguarda i risultati ottenuti, ne parleremo più avanti.

Per completezza osserviamo che J. J. Thomson e J. Langmuir, indipendentemente l'uno dall'altro, immaginarono un metodo in cui si immergeva un tubo elettronico con un filo portato al rosso invece del catodo; in questo tubo si introduceva il gas. In questo tubo l'intensità di corrente cresce proporzionalmente alla potenza  $3/2$  della tensione; ma quando si ha la ionizzazione del gas, la corrente comincia ad aumentare più rapidamente che secondo questa legge. Le misure del potenziale di ionizzazione sono state effettuate dagli studenti dei suddetti scienziati: Found (1920) e Stead e Gossling (1920).

Abbiamo esaminato i vari metodi di misura dei potenziali di risonanza  $V_r$ , di radiazione  $V_k$  e di ionizzazione  $V_i$ . Prima di passare all'insieme dei risultati ottenuti, è necessario soffermarsi su un fenomeno che, a prima vista, appare altamente enigmatico. Le condizioni per la produzione di scariche continue attraverso un gas o vapore sotto forma di arco voltaico devono essere in stretta relazione con le condizioni di perturbazione e di ionizzazione degli atomi. Doveva sembrare che l'arco fosse possibile solo nel caso in cui la tensione esistente nel gas fosse uguale o addirittura maggiore di quella necessaria per la ionizzazione delle particelle di gas. Quando la tensione è uguale al potenziale di risonanza, allora, (vedi fig. 51), si ottiene una radiazione il cui spettro è costituito da un'unica riga. Tutte le righe, anche se appartenenti ad un'unica serie spettrale, possono essere ottenute dalla ionizzazione di un gas solo quando la tensione agente è almeno uguale alla tensione di ionizzazione. Si era così autorizzati a pensare che nei vapori di mercurio l'arco potesse formarsi solo da una tensione non inferiore al potenziale di ionizzazione  $V_i = 10,2$  volt. Tuttavia si scopre che un tale arco può essere eccitato da una tensione che non supera i 5 volt. Pertanto R. A. Millikan (1917), utilizzando un filo molto riscaldato come sorgente di elettroni, ha scoperto che l'arco ha origine nei vapori di mercurio a una tensione di 5 volt. Il suo allievo T. C. Hebb scoprì che l'arco può essere ottenuto anche con una tensione di 3 volt; ma quest'ultimo risultato sarebbe del tutto inspiegabile, poiché 3 volt sono una tensione inferiore al potenziale di ionizzazione (4,9 volt) e possono dare solo urti elastici di elettroni sugli atomi di mercurio. Sembra che Hebb non abbia tenuto conto del fatto che gli elettroni lasciano un filo fortemente riscaldato con una velocità superiore a 2 volt, per cui durante l'urto la loro velocità è complessivamente pari a 5 volt, cioè alla risonanza potenziale. Quindi è indubbio che l'arco può realizzarsi in vapori di mercurio per una tensione di 5 volt, uguale al potenziale di risonanza, e questo arco emette una radiazione il cui spettro contiene non solo una prima riga di risonanza, ma tutte le righe che corrispondono sotto le determinate condizioni alla sostanza utilizzata, cosa possibile solo mediante la ionizzazione degli atomi. K. J. Van der Bijl (1917) ha indicato una delle possibili cause di questo strano fenomeno degli archi di bassa tensione. Finora abbiamo supposto che l'elettrone colpisce l'atomo allo stato neutro e solleva un elettrone dallo strato esterno dell'atomo dalla sua orbita normale all'orbita vicina quando la sua velocità è uguale al potenziale di risonanza, cioè a 4,9 volt nel caso dei vapori di mercurio. Ma può succedere che l'elettrone colpisca un atomo che ha già subito un urto, cioè che si trova in uno stato perturbato. Allora l'elettrone verrà sollevato su una delle orbite più alte, anche se la velocità del secondo elettrone che colpisce è inferiore a 4,9 volt, perché il lavoro per innalzare dalla seconda orbita alla terza è inferiore al lavoro di innalzamento dalla prima (normale) alla seconda. Un terzo urto può espellere l'elettrone dall'atomo, cioè produrre la ionizzazione. È evidente che a seguito di questi urti ripetuti si possono ottenere tutte le possibili righe dello spettro e perfino la ionizzazione dell'atomo. La questione si riduce a quella della probabilità che un atomo già perturbato subisca un nuovo urto. O. Stern e M. Volmer (1919) hanno mostrato che il tempo durante il quale l'atomo rimane nello stato perturbato è dell'ordine di  $10^{-8}$  sec; in questo modo gli urti devono susseguirsi molto velocemente. K. T. Compton (1917) trova che la probabilità di urti ripetuti è troppo bassa per servire come spiegazione completa della produzione di archi a bassa tensione. Non ci fermeremo ai lavori di numerosi scienziati che hanno mostrato che, non

solo nei vapori di mercurio, ma anche in altre sostanze (He, Ar, miscela di vapori di Hg con vapori di K, Na, Cd) si ottiene la ionizzazione per una tensione uguale al potenziale di risonanza e che l'arco una volta prodotto può essere mantenuto per tensioni ancora inferiori.

R.. A. Millikan (1917) ha dato un'altra spiegazione della produzione della ionizzazione e dell'arco a bassa tensione per una tensione uguale al potenziale di risonanza, che fornisce direttamente solo la radiazione della riga di risonanza. Questa radiazione può causare un effetto fotoelettrico negli atomi circostanti, cioè la ionizzazione. Inoltre, aumenta il numero di elettroni liberi, accelerati dal campo, a seguito di ciò viene rafforzato il fenomeno fotoelettrico, che a sua volta aumenta il numero di elettroni, ecc. Si comprende che gli atomi ionizzati, unendosi con gli elettroni che passano in vario modo da un'orbita all'altra, possono irradiare tutte le righe dello spettro di una data sostanza. In questa teoria si presuppone che la linea di risonanza ( $2357 \text{ \AA}$  per il Hg) possa ionizzare gli atomi vicini, cosa che, è ormai certo, è impossibile, perché il quanto di questo raggio è insufficiente per tale ionizzazione. Tuttavia, l'idea del ruolo delle azioni fotoelettriche può essere mantenuta. Queste azioni si aggiungono alle collisioni degli elettroni e possono causare la ionizzazione dell'atomo.

C'è ancora un modo per spiegare questo strano fenomeno. Nel capitolo IV, § 2, III, abbiamo parlato dello stato metastabile dell'atomo perturbato, quando tutte le vie di ritorno all'orbita normale sono chiuse all'elettrone elevato ad una certa orbita, perché alcune sono impossibili in virtù del principio di selezione ed altre sarebbero legate ad un aumento di energia dell'atomo; in questo caso l'atomo deve mantenere il suo stato finché l'elettrone non viene portato su un'orbita più alta, dalla quale il ritorno all'orbita normale è possibile. In ognuno di questi casi l'atomo rimane più a lungo nello stato metastabile che nell'ordinario stato perturbato, ed è per questo che aumenta la probabilità di un urto ionizzante. J. Franck e W. Grotrian (1921) hanno mostrato che nella collisione di un atomo di mercurio che è allo stato metastabile con un atomo normale, si possono formare molecole di  $Hg^2$  che, per collisione con altri atomi normali, si scompongono con emissione di uno spettro di bande. E questo fenomeno può favorire la ionizzazione di un atomo già perturbato da un urto elettronico.

In conclusione indicheremo un lavoro teorico molto interessante di O. Klein e S. Rosseland (1921). Basandosi su considerazioni termodinamiche, questi scienziati hanno mostrato che nell'incontro di un elettrone con un atomo perturbato si può produrre non solo una perdita di energia da parte dell'elettrone ed un aumento di energia, cioè un più alto grado di perturbazione dell'atomo, ma anche il fenomeno opposto. Ciò significa che in un simile incontro l'elettrone che è stato elevato può ritornare su un'orbita più vicina al nucleo dell'atomo, o anche sull'orbita normale, e l'elettrone in movimento acquista una corrispondente quantità quantistica di energia. La sua velocità aumenta, e tale crescita si può ripetere più volte, tanto che in una nuova collisione può ionizzare un atomo perturbato o anche un atomo neutro. Tali urti sono detti del secondo tipo. J. Franck (1922) ha applicato i risultati di Klein e Rosseland anche ai fenomeni di fluorescenza, ai processi fotochimici e all'emissione di elettroni da parte di corpi incandescenti.

In questo paragrafo abbiamo visto i principali procedimenti utilizzati dagli scienziati per misurare i potenziali  $V_r$ ,  $V_k$  e  $V_i$ , che abbiamo chiamato potenziali critici. Inoltre abbiamo visto che i potenziali di ionizzazione  $V_i$ , di J. Franck e G. Hertz sono in realtà potenziali di risonanza  $V_r$ . Infine abbiamo appreso degli archi a bassa tensione, cioè della ionizzazione per una tensione uguale al potenziale di risonanza, ed anche alle varie cause che insieme probabilmente provocano questo fenomeno. Più avanti vedremo alcuni procedimenti sperimentali per studiare le perturbazioni e le ionizzazioni di atomi e molecole di sostanze gassose.

#### 4. Risultati. Vapori metallici e gas nobili

Nel § 3, abbiamo già accennato che il maggior numero di ricerche sperimentali sono state effettuate a partire dal 1917 da F. S. Goucher e B. Davis, Fr. Horton e Ann Davies, F. Mohler e

P. Foote. Esamineremo separatamente i vapori dei metalli, dei gas nobili, dei gas biatomici e poliatomici e di alcune altre sostanze.

A. VAPORI METALLICI. --Tra i metalli sono stati studiati i metalli alcalini, gli alcalino terrosi e alcuni altri. I vapori di mercurio sono stati spesso studiati in particolare; inizieremo da essi.

I. *Mercurio*. — Nel § 3 abbiamo detto che Goucher e Davis (1917) avevano trovato, oltre ai potenziali di risonanza  $V_r$  e di ionizzazione  $V_i$ , i cui valori sono 4,9 e 10,4 volt, un potenziale di radiazione di 6,7 volt. Altri lavori menzionano che A. L. Hughes e A. A. Dixon (1917) hanno trovato  $V_i = 10,2$  volt, e F. M. Bishop (1917) 10,27 volt. Abbiamo anche appreso del metodo di ricerca che hanno immaginato, più o meno nello stesso periodo, vari studiosi, tra cui G. Franck e P. Knipping. In questo procedimento si ottiene, rappresentata graficamente, la relazione tra l'intensità della corrente misurata con il galvanometro e la differenza di potenziale agente. La curva che rappresenta questa relazione presenta una serie di flessi che corrispondono ai potenziali critici ricercati  $V_r$ ,  $V_k$  e  $V_i$ . Con questo procedimento J. Franck ed E. Einsporn (1920) hanno effettuato ricerche sui vapori di mercurio a varie pressioni. La figura 53 mostra una delle curve ottenute. Le ordinate esprimono l'intensità di corrente, per le ascisse (tensioni) ci sono due scale. La scala superiore, da 4 a 10 volt, è relativa alla curva media I; l'inferiore, da 7 a 10 volt, è relativa alle due curve II che stanno ai lati della prima e rappresentano in parte il prolungamento ed in parte la ripetizione della curva I. Per maggiore comodità abbiamo scritto in tutti i punti di flesso i valori corrispondenti dell'ascissa, cioè i potenziali  $V$  o le velocità degli elettroni. Con la formula  $eV = h\nu$  si possono calcolare le frequenze  $\nu$ , poi le lunghezze d'onda  $\lambda$  dei raggi che devono essere emessi dalla caduta nell'orbita normale dell'elettrone che era stato sollevato. Gli autori hanno fornito una correzione per la velocità con cui gli elettroni sfuggono dal filo scaldato al rosso.

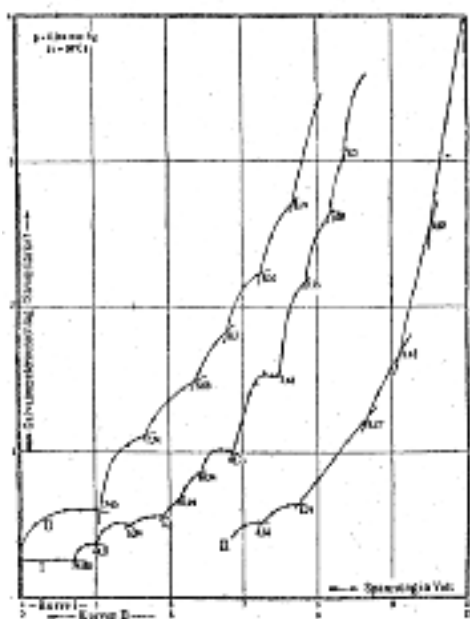


fig. 53

Per comprendere la posizione dei raggi  $\lambda$ , osservati così indirettamente nella serie spettrale del mercurio a noi nota, bisogna tener conto delle seguenti raccomandazioni; manterremo le designazioni di Paschen. Il mercurio ha un sistema di tripletti, di cui conosciamo la prima e la seconda serie secondaria e anche la serie dei tripletti di Bergmann (vedi capitolo V, § 1 e 2). Della serie principale di tripletti che si ottengono dalle cadute sull'orbita normale dell'elettrone nell'atomo non perturbato si conosce solo la serie del termine medio del tripletto. Poiché Paschen indica l'orbita normale con  $1,5S$  la formula di questa serie è  $1,5S - mp_2$ , dove  $p_2$  è la media dei tre simboli  $p_1, p_2, p_3$  del tripletto. La prima riga di questa serie media è anche la riga di

risonanza  $2536,7 \text{ \AA}$ , alla quale corrisponde il potenziale  $V_r$  e una velocità degli elettroni incidenti uguali a  $4,9$  volt; la riga limite  $1,5S$  di questa serie, di lunghezza d'onda  $1188 \text{ \AA}$ , corrisponde al potenziale di ionizzazione  $V_i$  (e alla velocità degli elettroni) di  $10,3$  volt. Oltre alla serie di tripletti, vi è ancora un sistema di serie unilineari, con la serie principale  $1,5S - mP$ . La sua prima riga  $\lambda = 1849 \text{ \AA}$  è ben nota e corrisponde al potenziale  $6,7$  volt, misurati la prima volta da B. Davies e F. D. Goucher e che, essendo la prima serie, deve essere detta una riga di risonanza. Il limite di questa serie unilineare si trova anche a  $1,5S$ , cioè a  $1188 \text{ \AA}$ , che corrisponde al potenziale di ionizzazione  $V_i = 10,3$  volt. Hertz e Einspörn pensano che tutti i potenziali critici da loro esaminati possano corrispondere solo a righe di serie il cui limite è  $1,5S$ ; ciò significa che tutti gli urti elettronici possono agire solo su atomi neutri, perché la durata dell'esistenza nello stato perturbato ( $10^{-8}$  secondi) è troppo piccola per ammettere la probabilità di un secondo urto. Essi considerano tutto quanto esposto al § 3 sulle perturbazioni secondarie inapplicabile all'impostazione della loro esperienza. Su 18 potenziali critici trovati hanno saputo indicare per 13 la formula seriale della riga corrispondente. Hanno trovato righe delle serie già note  $1,5S - mP$  e  $1,5S - mp_2$ ; ma hanno fissato inoltre anche le prime righe delle serie  $1,5S - mp_1$  e  $1,5S - mp_3$  che finora erano otticamente sconosciute.

Di seguito riportiamo una tabella delle serie di potenziali critici. Nella prima colonna è indicato il numero della riga, quando si prendono tutte le 18 righe; nella seconda si inserisce il valore in volt del potenziale critico osservato; nella terza, le lunghezze d'onda in angstrom dei raggi che, avendo una determinata formula seriale, corrispondono, come sembra, al potenziale  $V$ ; nella quarta il numero di onde; nella quinta la formula seriale scelta, e nella sesta il potenziale critico, calcolato dalla  $\lambda$  scelta. Il confronto della seconda colonna con la quinta mostra con quale grado di correzione sono state scelte le righe seriali che devono corrispondere ai potenziali critici osservati. In alcuni casi due righe di serie diverse sono così vicine tra loro che non è possibile separarle con il metodo che è stato spiegato. Non abbiamo incluso nella nostra tabella queste righe, né quelle che non soddisfano una formula seriale.

N	V (oss)	$\lambda (\text{\AA})$	N. d'onda	Formula seriale	V (calc)
1	4,69	2656,5	37643,25	$1,5S - 2p_3$	4,66
2	4,9	2536,7	39410,44	$1,5S - 2p_2$	4,86
4	5,47	2270,6	44040,75	$1,5S - 2p_2$	5,43
5	5,76	2150	46533,53	$2p_3$	5,73
8	6,73	1849,6	54064,48	$1,5S - 2P$	6,67
11	7,73	1603,93	62347,46	$1,5S - 1,5s$	7,69
13	8,64	1435,61	69657,8	$1,5S - 3p_2$	8,58
17	7,79	1268,9	78809,9	$1,5S - 4P$	9,73
18	10,38	1187,88	84176,78	$1,5S$	10,39

Il potenziale n. 5 corrisponde al passaggio dell'elettrone dal livello  $2p_3$  al limite dell'atomo. La sua comparsa si spiega così: I passaggi n. 1 a  $4,68$  volt e n. 4 a  $5,47$  volt corrispondono esattamente alle righe  $1,5S - 2p_3$  e  $1,5S - 2p_1$  che non si osservano neanche otticamente negli spettri di emissione o negli spettri di assorbimento, perché questi passaggi non obbediscono al principio di selezione. Ma sappiamo che questo principio cessa di agire in campi elettrici intensi. Un tale campo si produce quando un elettrone incidente arriva vicino a un atomo dove uno degli elettroni viene proiettato dalla normale orbita  $1,5S$  a una delle orbite  $2p_3$  o  $2p_1$ . Tuttavia, non può più tornare all'orbita  $1,5S$ ; cosa ne sarà di lui? La risposta è data dal salto N. 5 osservato a  $5,76$  volt, che è molto vicino ai salti N. 18 a  $10,39$  di  $1,5S$  al limite dell'atomo e al salto N. 1 a  $4,66$  volt da  $1,5S$  all'orbita  $2p_3$  poiché  $10,39 - 4,66 = 5,73$  volt. L'elettrone innalzato da  $1,5S$  a  $2p_3$  è lanciato da un nuovo urto dal lato dell'elettrone avente la velocità di  $5,73$  volt, oltre il limite dell'atomo.

II. *Elementi del secondo gruppo.* — Dopo il mercurio è naturale considerare i metalli alcalino-terrosi. Si può sperare che per loro come per il mercurio, con la formula  $eV = h\nu$ , il potenziale di risonanza  $V_r$  è determinato dalla lunghezza d'onda della prima riga della serie spettrale  $1,5S - mp_2$  e  $1,5S - mP$ , e il potenziale di ionizzazione  $V_i$ , dalla lunghezza d'onda del limite di quella serie  $1,5S$ . Non dobbiamo perdere vista del fatto che molti autori non mantengono le designazioni di Paschen e scrivono  $S$  invece di  $1,5S$ . Se questa ipotesi è vera, si può dalla formula indicata calcolare  $V_r$  e  $V_i$  se le righe seriali sono note.

Per il magnesio si ottiene  $V_r = 4,33$  volt per  $\lambda = 2853,00 \text{ Å}$ ; Mac Lennan trovò per primo una perturbazione da urti elettronici verso  $V = 5$  volt. Il calcolo dà:

	Ba	Sr	Ca
$1,5S(\lambda_\infty)$	2408,0	2177,5	2028,2 Å
$V_i$	5,19	5,67	6,12 volt

Per Sr e Ba non si hanno ricerche sperimentali. Per Mg, Ca, Zn e Cd si hanno lavori di P. Foote e dei suoi collaboratori F. Mohler, W. Megger, J. Tate e Stimson. Noi loro risultati nella tabella seguente.

	Pot. di risonanza		$1,5S - 2p_21,5S -$	Pot. di risonanza $V_i$		Limite della serie $1,5S$
	Osservata	Calcolata		Osservata	Calcolata	
Mg	2,65	2,7	24572,65 Å	7,75	7,61	1621,7 Å
	4,42	4,33	2853,00			
Ca	1,90	1,88	6574,50	6,01	6,09	2027,56
	2,85	2,92	4227,9			
Zn	4,18	4,01	3076,88	9,4	9,35	1319,98
	5,65	5,77	2139,33			
Cd	3,95	3,78	3262,09	8,96	8,95	1378,69
	5,35	5,39	2288,79			

III. *Metalli alcalini.* — Per il litio non esistono misure; il calcolo dà  $V_r = 1,84$  volt,  $V_i = 5,36$  volt, rispettivamente  $\lambda = 6707,8 \text{ Å}$  e  $\lambda = 2299,7 \text{ Å}$ . Per Na, K, Rb e Cs abbiamo le osservazioni di P. Foote e dei suoi collaboratori F. Mohler, J. Tate e Rognley. Diamo i loro risultati:

	Pot. di risonanza		$1,5S - 2p_jj = 1$	Pot. di risonanza $V_i$		Limite della serie $1,5S$
	Osservata	Calcolata		Osservata	Calcolata	
Na	2,13	2,092	5895,94 Å	5,13	5,11	2412,13 Å
		2,094	5879,97			
K	1,55	1,602	7699,01	4,1	4,32	2856,7
		1,609	7664,04			
Rb	1,6	1,55	7947,6	4,1	4,15	2968,4
		1,58	7800,3			
Cs	1,48	1,38	8943,5	3,9	3,87	3184,3
		1,45	8521,1			

Nella formula  $1,5S - 2p_j$ , l'indice  $j = 1$  e  $2$ , conformemente ai doppietti di cui è composta questa serie spettrale; per Na abbiamo le righe  $D_1$  e  $D_2$ . Queste così come le righe dei doppietti di K e Rb, sono troppo vicine tra loro perché le si possa separare con il metodo di osservazione dei loro potenziali di risonanza. Per il Cs il doppietto è già abbastanza distanziato perché la

separazione appaia possibile, ma Foote, Rognley e Mohler (1919) hanno osservato un solo valore  $V_r = 1,48$ , corrispondente, apparentemente, al valore calcolato  $V_r = 1,45$ .

IV. *Tallio e piombo*. — Foote e Mohler hanno determinato i potenziali di risonanza  $V_r$  e di ionizzazione  $V_i$  per il tallio (III gruppo di elementi) e Foote, Mohler e Stimson per il piombo (IV gruppo). Gli spettri di questi metalli non sono ancora sufficientemente studiati perché si possano indicare le corrispondenti formule seriali, ecco i loro risultati:

	$V_r$	$V_i$
Tl	1,07 volt	7,3 volt
Pb	1,26	7,93 volt

B. *Gas nobili*. — Tra questi, l'elio è quello più spesso studiato.

I. *Elio*. — La questione dei potenziali critici dell'elio appare molto complessa e non è possibile effettuare un esame dettagliato di tutti i risultati ottenuti, né della loro spiegazione teorica. La difficoltà deriva dal fatto che lo spettro dell'elio è composto da due spettri alquanto sovrapposti. Uno di essi è attribuito al parelio l'altro all'ortoelio. Si suppone che queste due varietà dell'atomo di elio si distinguano per la posizione delle orbite dei due elettroni che circondano il nucleo dell'atomo. Nel parelio i piani delle orbite formano tra loro un angolo che, secondo alcune ipotesi, sarebbe uguale a  $120^\circ$ . Nell'ortoelio le due orbite sono "complanari". Ciascuno dei due spettri ha le sue serie e combinazioni di righe. Ma non esiste alcuna combinazione di righe tra le serie del parelio e dell'ortoelio. Ciò è comprensibile, perché non si può parlare del passaggio di un elettrone da una delle possibili orbite del parelio ad una possibile orbita dell'ortoelio, o viceversa. I termini del parelio sono indicati con le lettere maiuscole (1S, 2S, ecc.); i termini ortoelio con le lettere minuscole (1s, 2s, ecc.). Per l'ortoelio non esiste un termine; la formula per la serie principale dell'ortoelio ha la forma  $2s - mp$ . Per il parelio 1S è un'orbita fondamentale, stabile; per l'ortoelio 2s è un orbitale fondamentale, ma la posizione dell'elettrone su di esso è metastabile. Attualmente non esiste alcun modello dell'atomo di elio che possa essere considerato ammissibile, in quanto non in contraddizione con nessuno dei dati sperimentali. Vedremo infatti che il potenziale di ionizzazione  $V_i$  dell'elio è

$$V_i = 24,5 \text{ volt} \quad (12)$$

Mentre, come indica Sommerfeld, il modello iniziale di Bohr (due elettroni nella stessa orbita circolare alle due estremità dello stesso diametro) dà  $V_i = 28,75$  volt; il modello del parelio sopra descritto fornisce  $V_i = 20,7$  volt. Il valore vero (12) appare posizionato circa nel mezzo. Questa è ovviamente la ragione che ha costretto Sommerfeld a proporre il suo nuovo modello, di cui si è parlato nel capitolo IV, § 2, IV. È necessario rivolgere l'attenzione alla circostanza seguente. I valori del potenziale di ionizzazione dell'elio trovati da Franck e Knipping (1919) e anche da Horton e dai suoi collaboratori Ann Davies e Doris Bailey (1920) danno in media circa  $V_i = 25,3$  volt. Ma nel 1922 J. Franck ha trovato un errore nell'introduzione di una delle correzioni, a seguito della quale tutti i potenziali critici riscontrati per l'elio devono essere abbassati di circa 0,7 volt. Daremo i valori corretti in seguito, come tutti gli autori che hanno scritto dopo il 1922 (Sommerfeld, Gerbach, ecc.). Ma per il lettore la discrepanza tra i numeri forniti da un gran numero di libri e memorie scritte prima e dopo le memorie di Franck (1922) può sollevare difficoltà.

Oltre al potenziale di ionizzazione di 24,5 volt, per l'elio gioca il ruolo più importante un altro potenziale critico  $V_r$  che F. Horton e Ann Davies hanno trovato (erroneamente) uguale a 20,4 volt, e Franck e Knipping uguale a 20,45 volt. Dopo la correzione è stato dimostrato che era uguale a

$$V_t = 19,75 \text{ volt} \quad (13)$$

È opportuno chiamarlo *potenziale di trasformazione* (da qui l'indice t). Corrisponde alla trasformazione dell'elio ordinario, che lo si deve considerare come parelio, in ortoelio. L'elettrone che si trova sull'orbita fondamentale 1S (denominazione Sommerfeld) del parelio viene lanciato dall'urto sull'orbita 2s dell'ortoelio, cosa che in altre circostanze è impossibile. L'elettrone che si trova nell'orbita 2s non può ritornare sull'orbita 1S se non per un percorso tortuoso; urti successivi o altre cause possono lanciare l'atomo oltre i limiti dell'atomo di ortoelio, dopo di che può, secondo i gradi dell'atomo di parelio, ritornare nell'orbita 1S. In questo modo il passaggio 1S — 2s provocato dal potenziale  $V_i = 19,75$  volt non può essere accompagnato da radiazione. L'elettrone nell'orbita 2s dell'ortoelio è in uno stato metastabile, e questo spiega perché abbiamo anche chiamato metastabile l'orbita 2s.

Vediamo che l'orbita fondamentale 2s dell'ortoelio è di 19,75 volt più alta dell'orbita fondamentale 1S del parelio; il limite di entrambi gli atomi è di 24,5 volt più elevato di questa orbita 1S. La differenza  $24,5 - 19,75 = 4,75$  volt: essa è proprio uguale al limite della serie principale dell'ortoelio, cioè alla riga 2s (2s — mp per  $m = \infty$ ). Nel capitolo VIII, § 1, abbiamo visto che Lyman ha esteso lo spettro ultravioletto. Tra le altre ha scoperto le righe  $584,4 \text{ \AA}$  —  $537,1 \text{ \AA}$  e  $515,7 \text{ \AA}$  che appartengono sicuramente alla serie principale 1S — mP dell'elio (parelio); inoltre ha trovato un debole riga  $606,5 \text{ \AA}$ , la cui provenienza non è ancora stabilita. Lyman confrontò le lunghezze d'onda trovate per quattro righe con le velocità degli elettroni, espresse in volt, per le quali furono trovati dei flessi della curva, cioè con i potenziali critici osservati. Ha trovato che otterrebbe un accordo perfetto se di diminuissero tutti questi potenziali di circa 0,8 volt.

Abbiamo visto che questa è proprio la correzione introdotta da J. Franck (1922). Per quanto riguarda il potenziale critico di 19,75 volt, Lyman afferma di non riuscire a trovare alcuna riga spettrale che gli corrisponda. Ciò è comprensibile perché, come è stato detto, "questo potenziale corrisponde al passaggio 1S - 2s, dal quale non può derivare alcuna radiazione. Solo ora daremo i risultati (corretti) delle misure. Nella prima colonna sono inserite le lunghezze d'onda delle righe scoperte da Lyman; nella seconda le designazioni seriali (secondo Sommerfeld) di queste righe; nella terza i potenziali calcolati sommando al numero 17,75 volt le grandezze ottenute in base a formule seriali. Infine nella quarta colonna sono riportati i potenziali critici trovati sperimentalmente da Franck e Knipping e che differiscono poco da quelli ottenuti da F. Horton e Ann Davies (dopo la loro riduzione di 0,7 volt).

Lungh. d'onda (Lyman)	Formula seriale	Pot. critico calcolato	Pot. critico osservato
	1S - 2s	19,75	19,75 Pot. di trasformazione
606,5 Å	1S - 2S	20,55	20,55
684,4 Å	1S - 2P	21,12	21,02
537,1 Å	1S - 3P	22,97	22,9
522,3 Å	1S - 4P	22,97	—
515,7 Å	1S - 5P	23,92	—
(502 Å) calc.	1S	24,5	24,6 Pot. di ionizzazione

L'accordo è effettivamente completo. Al potenziale di trasformazione di 19,75 volt non corrispondono righe nello spettro di Lyman, poiché il passaggio 2s — 1S è assolutamente impossibile. Il secondo potenziale, 20,55 volt, presenta pure un certo interesse; il trasporto dell'elettrone da 1S a 2S, dove il suo stato è pure metastabile, poiché il passaggio inverso 2S-1S è proibito dal principio di selezione. Ma questa interdizione non è assoluta, e in certe condizioni (campo elettrico) il passaggio può avvenire. Così si spiega la debolezza della riga  $606,5 \text{ \AA}$  nelle osservazioni di Lyman, Assai più spesso, l'elettrone innalzato da un urto ad un'altezza enorme (20,55 volt) da 1S a 2S, si alza per un nuovo urto o per un'altra causa fino al livello 2P, dal quale è libero di ritornare al livello 1S (riga  $584,4 \text{ \AA}$ ).

Il ruolo di riga di risonanza è svolto dalla  $2s - 2p$ , per la quale  $\lambda = 10830 \text{ \AA}$  (circa  $1\mu$ ), poiché l'elettrone innalzato all'orbita  $2p$  ha solo una via di ritorno  $2p-2s$ . Ciò è confermato dalle osservazioni di F. Paschen (1914). il quale ha trovato che se si illumina l'elio con raggi  $\lambda = 1\mu$ , si verifica una risonanza completa, vale a dire che tutta l'energia viene nuovamente irradiata dall'elio. L'analoga riga  $2S - 2P$  non è una riga di risonanza, poiché l'elettrone può passare dall'orbita  $2P$  a una qualunque delle orbite  $1S$  o  $2S$ . Ancora Paschen ha riconosciuto che se si illumina l'elio con dei raggi  $\lambda = 2\mu$ , una parte soltanto dell'energia è irradiata da una lunghezza d'onda  $\lambda = 2\mu$ .

Il primo urto non elastico nell'elio a 19,75 volt (corretto) è stato trovato da V. J. Pavlof (1914), C.B. Bazzoni (1916), J. M. Benade (1917) e G. Dejaridin. Per innalzare il secondo elettrone all'elio ionizzato  $He^+$ , serve un lavoro che è 4 volte maggiore del lavoro necessario ad innalzare l'elettrone dell'atomo di idrogeno. Quest'ultimo lavoro, come vedremo, è uguale a 13,5 volt. Così si ottiene

$$24,5 + 4 \cdot 13,5 = 78,5 \text{ volt}$$

L'elettrone che ha una velocità di 78,5 volt può provocare contemporaneamente la doppia ionizzazione dell'elio. Le osservazioni di Franck e Knipping e anche quelle di F. Horton hanno infatti rivelato un potenziale critico intorno a 79 volt.

II. *Neon, argon, cripto e xeno.* — J. Franck e G. Hertz hanno trovato un potenziale critico a 16 volt per il neon e a 12 volt per l'argon. Confrontando le sue misure con quelle di altri scienziati, Horton e A. Davies ma anche Rentschiler, J. Franck fornisce la seguente tabella per il neon

	Perturbazione	Pot. di ionizzazione
16 volt	—	Franck e Hertz
17,8 volt	22,8 volt	Horton e Davies
—	21 volt	Rentschiller

Risultati più esatti sono dati da un nuovo lavoro di G. Hertz (1923) effettuato con un procedimento perfezionato. La presenza di urti non elastici era determinata dalla comparsa dell'elettrone avente una velocità nulla. Questi risultati sono i seguenti:

	Perturbazione	Pot. di ionizzazione
Neon	16,65 volt	21,5 volt
	18,45 volt	
	11,35 volt	
Argon	13,0 volt	15,3 volt
	14,0 volt	

Lo spettro del neon fu, come abbiamo visto, suddiviso in serie da Paschen. G. Hertz mostra che la perturbazione per 16,65 volt corrisponde ad un gruppo di quattro righe del tipo  $1s - 2s$ , e la perturbazione per 18,45 volt, a un gruppo del tipo  $1s - 2p$ . Molto interessante è il seguente fenomeno che G. Hertz è riuscito a osservare. Questo scienziato ha studiato lo spettro emesso dal neon sotto l'azione di urti di elettroni che si muovono con una velocità quanto più costante possibile. Egli riuscì ad ottenere questo risultato che, per un determinato valore di questa velocità, compaiono le righe rosse  $6402 \text{ \AA}$  e  $6143 \text{ \AA}$  ed alcune righe rosse più deboli del tipo  $1s - 2p_1$ , ma la linea gialla  $5852 \text{ \AA}$  era assente, che in condizioni normali è la più intensa dello spettro del neon. Aumentando di qualche decimo di volt la velocità degli elettroni la riga gialla appare intensa. Dal calcolo risulta che per l'eccitazione della riga gialla sono necessari solo 0,4 volt in più rispetto all'eccitazione delle due righe rosse. Per l'argon il confronto con lo spettro



è ancora impossibile. Nel 1924 apparve un nuovo lavoro di G. Hertz in cui vengono fornite immagini di spettri prodotti da urti elettronici aventi varie velocità rigorosamente determinate: per Hg, velocità di 8,7 e 9,7 volt; per He, 23,6 e 24,4 volt; per neon, 18,7—18,9—19,2—19,6 e 20 volt. Estremamente interessante è l'aumento graduale del numero di righe per un incremento di velocità di 0,2 volt.

Il cripto e lo xeno furono studiati per la prima volta da Mme H. Sponer, che trovò per il cripto perturbazioni a 8,4 e 9,6 volt e un potenziale di ionizzazione compreso tra 12 e 13 volt; per lo xeno la perturbazione è compresa tra 8,0 e 8,8 volt e il potenziale di ionizzazione è compreso tra 11 e 12 volt.

Verso la fine del 1924 apparve una comunicazione preliminare di G. Hertz (e del suo collaboratore R. K. Kloefers) che studiò con precisione il cripto e lo xeno, ed inoltre (con J. C. Scharp de Visser come collaboratore) di nuovo il neon. Hertz fornisce la seguente tabella per i gas nobili.

	Perturbazione	Ionizzazione
He	19,77 - 20,55	24,5
Ne	16,6 - 18,5	21,5
Ar	11,5 - 13,0 - 13,9	15,4
Kr	9,9 - 10,5 - 11,5 - 12,1	13,3
Xe	8,3 - 9,9 - 11,0	11,5

## 5. Risultati. Altre sostanze

Nel §4 abbiamo considerato vapori metallici e gas nobili, cioè sostanze che non hanno affinità elettronica. Si trattava di collisioni degli elettroni con gli atomi; ora presenteremo i risultati della ricerca sui gas biatomici e poliatomici, e anche su alcune altre sostanze.

*Gas biatomici.* — Qui si tratta di collisioni con le molecole. Questo fenomeno è molto più complesso di quello delle collisioni con gli atomi. Gli urti non sono mai perfettamente elastici; anche per velocità degli elettroni per le quali non si può parlare di trasporto di energia quantistica, si verifica una certa perdita di energia degli elettroni, che è tanto maggiore quanto aumenta l'affinità delle molecole per gli elettroni. La misura di questa affinità sarà il lavoro di dissociazione dello ione negativo, in una molecola neutra e un elettrone. Inoltre, la collisione degli elettroni può provocare fenomeni chimici, ad esempio la dissociazione delle molecole; non è noto se questi fenomeni siano soggetti a condizioni quantistiche. Un'altra difficoltà sperimentale è che sugli elettrodi si formano facilmente doppi strati elettrici a causa dell'assorbimento di ioni negativi. Questi strati rendono difficile determinare la velocità degli elettroni. A ciò va aggiunto che non conosciamo la struttura di una singola molecola. I risultati degli esperimenti, come vedremo, non concordano con quelli del calcolo basato sui vari ipotetici modelli proposti per la struttura delle molecole. Ricordiamo ancora che i gas non monoatomici danno spettri di banda, per cui qui il confronto, che ha avuto un ruolo così importante nel § 4, dei potenziali critici con le corrispondenti righe spettrali fallisce.

Esamineremo innanzitutto l'idrogeno, la cui preminenza consiste nel fatto che la sua affinità per l'elettrone è insignificante.

I. *Idrogeno.* — La serie spettrale ultravioletta dell'atomo di idrogeno, scoperta da Lyman, ha, come abbiamo visto, la formula

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\} \quad (14)$$

dove  $\nu$  è la frequenza delle vibrazioni e  $R = 3,29 \cdot 10^{15}$ , la costante di Rydberg. Per la prima riga di questa serie ( $m = 2$ ) abbiamo  $\nu = \frac{3}{4}R$ , da cui dalla formula  $eV = h\nu$ , si ottiene

$$V = 10 \text{ volt} \quad (14, a)$$

come primo potenziale critico. Il limite di questa serie è  $\nu = R$  e ciò dà per il potenziale di ionizzazione  $V_i$  dell'atomo di idrogeno

$$V_i = 13,6 \text{ volt} \quad (14, b)$$

Ora gli esperimenti vengono condotti non sull'idrogeno atomico, ma sull'idrogeno molecolare (tranne un lavoro del 1924; vedi sotto), e allora sorge la questione dell'esistenza della ionizzazione della molecola  $H^2$ . Siamo venuti a conoscenza del primo modello proposto da Bohr: due elettroni si muovono su un'orbita circolare il cui piano è perpendicolare alla linea che congiunge i due nuclei e la interseca a metà. Se ammettiamo che la ionizzazione consiste solo nella rimozione di uno degli elettroni e che l'altro continua a muoversi sullo stesso piano su un'orbita quantistica, il calcolo dà  $V_i = 17,9$  volt.

Ma Bohr ha mostrato che il restante sistema formato da due nuclei e un elettrone si troverebbe in uno stato instabile. Egli ritiene che la ionizzazione delle molecole debba essere accompagnata da una dissociazione, per cui nel risultato di un urto ionizzante devono esserci un atomo di idrogeno neutro, un elettrone libero e uno ione idrogeno positivo, in altre parole, un protone. Per una tale scomposizione occorrerebbero 15,3 volt. Sottraendo questa quantità da 17,9 volt, otteniamo 2,6 volt, spesi per la dissociazione della molecola, mentre, secondo i calcoli termochimici di Langmuir, il lavoro di dissociazione sarebbe pari a 3,5 volt. Quindi neanche la proposta di Bohr può corrispondere alla realtà. Questa è una delle cause, ma non l'unica, che in genere ci costringe a rifiutare il modello della molecola di idrogeno, proposto da Bohr.

Secondo le osservazioni concordi di molti scienziati, la prima perturbazione dell'idrogeno  $H^2$  avviene per un potenziale  $V = 11$  volt. Questo è il numero trovato da Franck e Hertz, V. J. Pavlof, F. Mayer, F. M. Bishop, F. S. Goucher, B. Davis e F. S. Goucher. Bishop ha trovato un secondo potenziale critico a 15,7 volt. B. Davis e F. S. Goucher, utilizzando il loro processo per separare l'azione delle radiazioni e degli urti elettronici l'uno dall'altro, hanno ottenuto:

Ionizzazione per urto e per irraggiamento	10,8 volt
Radiazione	13,6 volt
Ionizzazione	15,8 volt

L'ultimo numero coincide quali con quello di Bishop. Diamo ancora i risultati di alcune altre ricerche.

	Perturbazione dell'atomo		Ionizzazione	Ionizzazione
Foote e Mohler	10,6	—	16,4	13,1
Horton e Davies	10,5	13,9	16,9	14,1
Found	—	—	15,8	—
Compton e Olmstead	10,5	13,4	15,8	11

Sembra che i migliori risultati siano stati dati da Thea Krüger (1921):

	Non corretto	Corretto
1. Debole ionizzazione e debole irraggiamento ultravioletto	11,5 volt	—
2. Irraggiamento intenso (numero assoluto secondo Davis e Goucher)	13,6 volt	12,9 volt
3. Prima ionizzazione forte	17,1 volt	16,4 volt
4. Seconda ionizzazione forte	30,4 volt	29,7 volt

I numeri nella prima colonna sono stati forniti dalla stessa Thea Krüger: quelle della seconda sono date da Sommerfeld, sottraendo 0,7 volt, secondo la correzione introdotta da J. Franck nel 1922. Ma Thea Krüger determinò tutti i suoi valori partendo dal numero 13,6 che avevano dato Davis e Goucher, per cui dalle sue stesse osservazioni non riuscì a stabilirlo con precisione. Resta incerto se sia necessario introdurre la correzione nel numero di Davis e Goucher. Tralasciando la questione della struttura della molecola  $H^2$ , Thea Krüger fornisce la seguente tabella delle possibili variazioni di questa molecola quando è sottoposta a urti elettronici.

1. Un elettrone è strappato alla molecola:  $H^2 = H_e^{2+} + e$ .
2. La molecola si scompone in un atomo neutro e un atomo perturbato; non vi è ionizzazione. Se  $V_r$  è il potenziale di risonanza e  $D$  il lavoro di dissociazione, l'energia spesa è  $D + V_r$ .
3. Si ha una dissociazione della molecola e la ionizzazione di uno dei due atomi; se  $V_i$  è il potenziale di ionizzazione, l'energia spesa è  $D + V_i$ .
4. La molecola si scompone in un atomo perturbato e un atomo ionizzato. L'energia spesa è  $D + V_r + V_i$ .
5. La molecola si scompone in due atomi perturbati; energia =  $D + 2V_r$ .
6. La molecola si scompone in due atomi ionizzati; energia =  $D + 2V_i$ .

Thea Krüger pensa che i numeri da lei trovati, 17,1 e 30,4 volt corrispondono ai casi 3 e 5. Se così è abbiamo:

$$D + V_i = 17,1 \quad D + 2V_i = 30,4$$

dove  $V_i = 13,3$  volt e  $D = 3,8$ ; ma essa ammette  $V_i = 13,5$  volt (dal lavoro di Bohr) e trova

$$D = 3,5 \pm 0,3 \text{ volt}$$

in accordo con il valore di J. Langmuir, 3,6 volt (T. Isnardi trova  $D = 4,1$  volt e F. Herzfeld,  $D = 4,5$  volt; W. Nernst ammette il valore 4,3 volt). Thea Krüger considera il numero 13,6 volt, quale ha trovato, come corrispondente al secondo caso, cioè ammette  $D + V_r = 13,6$  volt, da cui  $V_r = 10,1$  volt. Per 3,5 volt non si osservano perdite di energia per gli elettroni, da cui segue che l'urto degli elettroni non produce la dissociazione delle molecole di idrogeno. Infine essa attribuisce la debole ionizzazione per 11,5 volt alla formazione di uno ione molecolare  $H^{2+}$ . W. Aich (1922) ha trovato che per la prima ionizzazione (17,1 volt, corretto 16,4 volt) si formano effettivamente nuclei liberi dell'idrogeno  $H^+$ .

La supposizione che per 11,5 v. (corr. 10,8 v.) si formano molecole  $H^{2+}$  non può essere considerata accurata. J. Franck ritiene che attorno a 11 volt è eccitato uno spettro di bande ultraviolette (vicino a  $\lambda = 100 \text{ Å}$ ). W. Pauli e K. W. Niessen ha scoperto teoricamente che il potenziale di ionizzazione per il quale si forma  $H^{2+}$  deve essere intorno a 23,7 v. Come si vede nella tabella precedente, K. T. Compton e P. S. Olmstead hanno trovato per 10,8 v. molecole perturbate con un irraggiamento. A risultati del tutto diversi è giunto H. D. Smith (1923), che unisce il metodo degli urti elettronici ai metodi di deviazione magnetica. Trova: 1° che per 16,4 v. si formano molecole  $H^{2+}$ ; 2° che gli ioni  $H^+$  compaiono solo per  $V$  più grande di 20,6 v.; 3° che per una pressione molto bassa  $H^+$  appare anche al di sotto di 20,6 v., come ha osservato W. Aich.

J. Langmuir (1920) ha proposto un nuovo modello della molecola di idrogeno; non lo descriveremo, perché non dà risultati migliori del modello Bohr. Considerando tutto quanto appena esposto, dobbiamo dire che la questione dei potenziali critici della molecola di idrogeno è lungi dall'essere risolta in maniera soddisfacente. I valori di questi potenziali sono noti approssimativamente, sebbene la precisione della loro misura non superi alcuni decimi di volt. Ma il loro significato fisico non è ancora stabilito.

Segnaliamo infine il notevole lavoro di P. S. Olmstead e P. T. Compton (1923), che sono riusciti a misurare tutta una serie di potenziali di radiazione dell'atomo di idrogeno. Hanno utilizzato un forno cilindrico (4 cm. di lunghezza e 1 cm. di diametro) formato da una lamina

di tungsteno arrotolata. Il forno era a 2800°; conteneva idrogeno a una pressione di pochi centesimi di millimetro; in queste condizioni il 99% di idrogeno era dissociato. All'interno del primo c'era un secondo cilindro di tungsteno, ma pieno; questi due cilindri, uniti per le loro basi, erano allo stesso potenziale comune. Come sorgente di elettroni si è preso un filo di platino appiattito ad un'estremità e ricoperto da un ossido; questo filo era all'interno del forno e ne veniva riscaldato. Spostandolo lungo l'asse del forno era possibile variare la temperatura dell'estremità del filo e, di conseguenza, l'intensità del flusso di elettroni: tra il filo e il cilindro interno c'è una tensione  $V$  che accelera gli elettroni. La radiazione che si origina, cadendo su una lastra esterna al forno, è misurata dall'effetto fotografico che produce. Affinché le molecole elettrizzate positivamente o negativamente non possano cadere dal forno sulla lastra, tra le due si sono creati dei campi elettrici che tengono lontane queste particelle. La curva che rappresenta il rapporto tra l'intensità della corrente fotoelettrica e la tensione  $V$  presenta una serie di flessi simili a quelli delle curve di fig. 53. Con questi flessi sono definiti i potenziali di radiazione 10,15 – 12,05 – 12,70 – 13,00 – 13,17 – 16,54 volt. Entro i limiti degli errori di osservazione ( $< 0,05$  volt) essi coincidono con quelli calcolati per l'atomo di idrogeno sulla base della teoria di Bohr. Effettivamente, nel cap. III, §2, 11, abbiamo la formula (6,a) per la serie ultravioletta (di Lyman) dell'idrogeno

$$\nu = R \left\{ \frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right\}$$

La sua prima riga, quella di testa, si trova a  $\lambda = 1215,7 \text{ \AA}$ , e la sua linea estrema a  $\lambda = 911,75 \text{ \AA}$ . Se nella formula (2)

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12340}{V (\text{volt})}$$

si introducono i potenziali di radiazione trovati da Olmstead e Compton, si ottengono appunto le lunghezze d'onda delle righe della serie di Lyman. Da notare che il numero 12340 non è del tutto esatto, ma lo terremo, come fece Sommerfeld nella 4a edizione di A.u.S., per il motivo che è facilmente ricordabile.

II. *Ossigeno e azoto*. - Questi gas sono stati studiati dagli stessi scienziati incontrati in precedenza; si possono aggiungere i nomi di H. D. Smith (1919), Karrer e E. Brandt (1921).

Diamo i valori trovati per l'ossigeno (VI gruppo del sistema periodico):

	Perturbazione	Ionizzazione
Franck e Hertz	9 volt	—
F. Mayer	9,5	—
Hughes e Dixon	9,2	—
Bishop	9,0	—
EFoote e Mohler	7,91	15,5 volt

È impossibile indicare per le  $\lambda$  corrispondenti la loro posizione nella serie spettrale.

Per l'azoto (V gruppo del sistema periodico) esistono recenti ricerche di Erich Brandt (1921), di cui parleremo più avanti.

	Perturbazione	Ionizzazione
Franck e Hertz	7,5 volt	—
F. Mayer	11,8	—
Hughes e Dixon	7,7	—
Bishop	7,5	—
Davis e Goucher	7,4 e 9	circa 18 volt
H. D. Smith	7,4	—
Footte e Mohler	8,18	16,9
E. Brandt	7,2 e 8,5	17,7 25,4 30,7 volt
Found	—	circa 16

Erich Brandt mescolava all'azoto, per confronto, dell'elio, di cui prendeva il potenziale di ionizzazione uguale a 20,05 volt. Oltre alla prima ionizzazione a 17,75 volt, data anche da altri sperimentatori, egli ha scoperto due livelli di ionizzazione più elevati, a 25,4 e 30,7 VOLT. Grande interesse suscita la ricerca che E. Brandt ha condotto con il procedimento di Franck e Einsporn e che ha dato loro per il mercurio la curva rappresentata in fig. 53. Entro limiti ben determinati, 7,5 e 8,2 volt, misurò il rapporto tra l'intensità della corrente fotoelettrica e la tensione, e questo per ogni 0,01 volt; trasformò in lunghezza d'onda con la formula (2), questo intervallo corrisponde ai raggi da 1505 Å a 1645 Å. Il risultato è mostrato in fig. 54; qui si vede la lunga serie di flessi, ciascuno dei quali corrisponde ad una specifica riga spettrale. In un ulteriore schema è mostrata la parte fittizia dello spettro ultravioletto che corrisponde all'intera curva, e in cui la larghezza delle linee corrisponde alla dimensione delle inflessioni della curva. Il confronto con lo spettro di bande dell'azoto studiato otticamente mostra una successione perfettamente analoga di bordi a distanze tra loro del tutto simili.

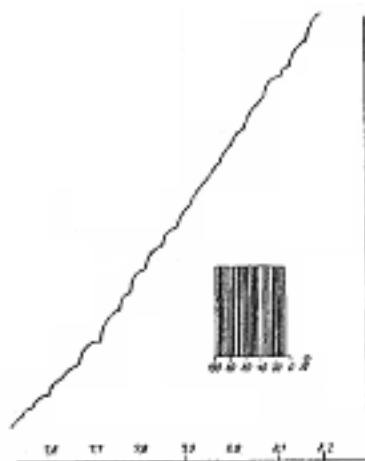


fig. 54

K. T. Compton (1922) ha reso noto il lavoro di Duffendack che per primo ha trovato una ionizzazione dell'azoto a 16,15 volt. A 70 volt le righe cominciano ad apparire nella parte visibile dello spettro. L'autore ammette l'esistenza di una molecola di  $N^{2+}$  ionizzata.

III. *Iodio, fosforo, arsenico e zolfo*. - C. G. Found (1920) ha trovato per lo iodio il potenziale di ionizzazione  $V_i = 8,5$  v; Mohler e Footte,  $V_i = 10,1$  v, e anche una perturbazione per 2,34 v. K. T. Compton e H. D. Smyth (1920) hanno osservato a temperatura normale una ionizzazione debole a 8 volt e una forte a 9,4 v.; qui una piccola parte del vapore di iodio potrebbe dissociarsi per la presenza del filo al rosso; per questo motivo hanno cercato di studiare il vapore di iodio ad una temperatura sufficientemente elevata da poter considerare questo vapore quasi completamente dissociato. Si è scoperto che la ionizzazione a 8 volt era potenziata e la ionizzazione a 9,4 volt diminuita all'aumentare della temperatura. Ecco perché gli autori

ritengono che a 8 volt avvenga una ionizzazione dell'atomo I, cioè la formazione dello ione positivo  $I^+$ , mentre a 9,4 volt si forma la molecola  $I^2$ , che si dissocerebbe e uno dei due atomi si ionizzerebbe:  $I^2 = I + I^+ + e$ . La differenza  $9,4 - 8,0 = 1,4$  v, definisce il lavoro di dissociazione della molecola di iodio. Inoltre, Compton e Smyth hanno scoperto che per il vapore di iodio fluorescente il potenziale di ionizzazione diminuisce da 9,4 v. a 6,8 v.

Per i vapori di fosforo, arsenico e zolfo, si sono trovati i seguenti valori.

	Perturbazione	Ionizzazione
<i>Fosforo</i> . Foote e Mohler (1920)	5,8 volt	13,3 volt
<i>Arsenico</i> . Foote e Mohler e Rognley (1919)	4,7	11,5
Zolfo. Foote e Mohler (1920)	4,78	12,2

IV. *Diversi gas e vapori poliatomici*. - Prima del 1919 erano stati determinati i seguenti numeri che, a quel tempo, erano considerati potenziali di ionizzazione; infatti, nella maggior parte dei casi sembra che si tratti di potenziali di radiazione.

	F. Mayer	Hughes e Dixon	Bishop
NO	—	9,3 volt	7,5
CO	14,5 volt	7,2	—
$CO^2$	12,5	10,0	—
$Cl^2$	—	8,2	—
$Br^2$	—	10,0	—
$HCl$	—	9,5	—
$CH^4$	13,5	9,5	—
$C^2H^2$	—	9,9	—
$C^2H^4$	—	9,9	—
$C^2H^6$	—	10,0	—

Inoltre, ha trovato i potenziali di ionizzazione

HCl	Foote e Mohler (1920)	13,7 volt
CO	Found (1920)	15,0
	Stead e Gossling (1920)	14,5
	Foote e Mohler (1921)	10,1 e 14,3 volt

Inoltre, Foote e Mohler (1921) hanno trovato le perturbazioni di CO per

$$6,4 - 12,1 - 13,6 - 19,1 - 21,9 e 24,6 \text{ volt}$$

e i potenziali di ionizzazione:

	Zinco-etile	Cloruro di Zinco	Cloruro di mercurio
	12 volt	12,9 volt	12,1 volt
Potenziale di risonanza	7	—	—

Nel 1919 apparve una serie di lavori di M. Born e K. Fajans. La ricerca teorica di Born riguarda la teoria dei tre reticoli spaziali nei quali cristallizzano NaCl e KCl. L'ulteriore sviluppo delle deduzioni iniziali gli diede la possibilità di calcolare i potenziali di ionizzazione  $V_i$  degli acidi alogeni. Ha ottenuto i seguenti risultati.

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{HCl} & & \text{HBr} & & \text{HI} \\
 V_i = & 13,9 \text{ volt} & & 13,5 & & 13,1 \text{ volt}
 \end{array}$$

Abbiamo visto che Foote e Mohler (1920) avevano trovato per HCl  $V_i = 13,7$  v., che è abbastanza vicino al numero dato da Born. È interessante notare che per queste tre sostanze  $V_i$  ha approssimativamente lo stesso valore coincidente con il potenziale di ionizzazione dell'atomo di idrogeno. Ciò indica che il lavoro di separazione di tale molecola in  $H^+$  (nucleo, protone) e  $Cl^-$  è lo stesso del lavoro di ionizzazione dell'atomo di idrogeno secondo la formula  $H = H^+ + e$ . Da ciò segue che il legame tra il nucleo  $H^+$  dell'atomo di idrogeno e l'elettrone nell'atomo neutro e il legame tra lo stesso nucleo e lo ione di alogeno, ad esempio  $Cl^-$ , hanno lo stesso grado di solidità; questo risultato è senza dubbio molto interessante. Fajans, utilizzando la teoria di Born, calcola l'affinità elettronica di Cl, Br e I, esprimendola con le grandi calorie per grammo-atomo di questi elementi, che vengono rilasciate quando tutti gli atomi neutri del grammo-atomo si uniscono ciascuno con un elettrone. Ottiene i seguenti numeri:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Cl} & \text{Br} & & \text{I} & \\
 116 & 87 & 84 & \frac{g\cdot cal}{at\cdot g} & (17)
 \end{array}$$

Per i potenziali di ionizzazione di HCl, ecc, ha calcolato i seguenti numeri, che differiscono di poco da quelli di Born (16)

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{HCl} & & \text{HBr} & & \text{HI} \\
 V_i = & 14,0 & & 13,4 & & 10,0 \text{ volt}
 \end{array} \quad (18)$$

I potenziali di ionizzazione degli atomi di Cl, Br e I sono identici ai numeri (17), dai quali li si ricava in volt:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Cl} & \text{Br} & & \text{I} & \\
 5,1 & 3,7 & 3,5 & \text{volt} & (19)
 \end{array}$$

Successivamente P. Knipping, avvalendosi delle considerazioni termochimiche di F. Heber, eseguì calcoli teorici e sottopose HCl, HBr, HI ed anche HCN a nuove ricerche sperimentali. Trovò i potenziali di ionizzazione:

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{HCl} & & \text{HBr} & & \text{HI} & & \text{HCN} \\
 V_i = & 14,4 & & 13,8 & & 12,4 & & 15,5
 \end{array} \quad (20)$$

Questi numeri sono vicini alla (16) e alla (18). Per l'affinità elettronica, trova:

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Cl} & \text{Br} & & \text{I} & \\
 98 & 68 & 61 & \frac{g\cdot cal}{at\cdot g} & (21)
 \end{array}$$

Questi numeri differiscono notevolmente da quelli forniti da Fajans (vedi (17)). Per i potenziali di ionizzazione degli atomi di Cl, Br e I espressi in volt, si ha

$$\begin{array}{ccccc}
 & \text{Cl} & & \text{Br} & & \text{I} \\
 V_i = & 4,26 & & 2,96 & & 2,64 \text{ volt}
 \end{array}$$

V. Kondratoff e N. Semenov (Pietrogrado) studiarono (1924) i vapori di  $HgCl^2$  e  $Hgl^2$ . I loro esperimenti hanno mostrato che nella ionizzazione di questi vapori si separa uno ione alogeno negativo univalente, cioè  $Cl^-$  e  $I^-$ . Il potenziale di ionizzazione è uguale a circa 11 volt.

## 6. Questioni varie. Conclusione

Considereremo qui una serie di questioni che non rientrano nel quadro dei paragrafi precedenti.

1. *Perturbazione nelle miscele gassose.* - Alla fine del § 3 siamo venuti a conoscenza delle idee di O. Klein e S. Rosseland (1921) sugli urti elettronici del secondo tipo, in cui l'elettrone acquista energia dall'atomo perturbato, per cui questo ritorna ad uno stato meno perturbato o addirittura allo stato neutro. Tali urti del secondo genere possono essere prodotti anche dalla collisione di un atomo perturbato con una molecola neutra, e allora l'energia passa dall'atomo la cui perturbazione diminuisce o scompare alla molecola, provocando la scomposizione di questa o aumentandone l'energia termica. Quello che abbiamo appena detto, spiega l'enorme importanza delle miscele nei fenomeni di ionizzazione. La causa ionizzante o perturbatrice può non agire sul gas, ma provocare la perturbazione degli atomi della miscela, che nelle collisioni restituiranno agli atomi del gas l'energia che avevano accumulato. Abbiamo un caso del genere negli esperimenti di J. Franck e F. Cario (1922) di cui parleremo, sebbene la perturbazione non sia causata da urti elettronici, ma da raggi di determinata lunghezza d'onda. Qui ci avviciniamo completamente al gruppo dei fenomeni di sensibilizzazione nelle reazioni fotochimiche e ai fenomeni di fluorescenza e fosforescenza, che devono essere considerati separatamente. Franck e Cario presero come gas fondamentale l'idrogeno, la cui dissociazione non è in nessun caso causata da raggi la cui lunghezza d'onda è maggiore di  $1200 \text{ \AA}$ ; questi raggi non vengono assorbiti dall'idrogeno. I raggi  $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$  non esercitano alcuna azione sull'idrogeno puro; ma abbiamo visto che questi raggi, o i loro equivalenti, gli urti degli elettroni aventi velocità  $V = 4,9$  volt (vedi (9) il potenziale di risonanza del mercurio), causano la perturbazione degli atomi di mercurio. Franck e Cario mescolarono vapori di mercurio con idrogeno e illuminarono questa miscela con la riga di risonanza  $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$  del mercurio. Si osservò che si aveva una dissociazione delle molecole di idrogeno e che erano creati atomi liberi. Il mercurio ha svolto qui il ruolo di sensibilizzatore. La presenza di atomi di idrogeno è stata dimostrata dalla riduzione dell'ossido di rame in polvere, nonché dal triossido di tungsteno giallo chiaro, che sotto l'influenza degli atomi di idrogeno assume una tinta blu scuro, quasi nera. Si noti che il lavoro di dissociazione della molecola  $H^2$  corrisponde approssimativamente alla lunghezza d'onda  $\lambda = 3200 \text{ \AA}$ . H. Senftleben (1924) ha misurato la conducibilità termica di una miscela di idrogeno e di vapore di mercurio, con il procedimento di Schleiermacher e ha trovato un netto aumento di questa grandezza quando la miscela era illuminata da raggi ultravioletti. Questo fenomeno scompare quando si allontana il mercurio raffreddandolo in aria liquida, oppure se nel percorso dei raggi si interpone un vaso contenente vapore di mercurio che assorbe i raggi che devono perturbare il vapore di mercurio mescolato all'idrogeno. Non si osserva alcun cambiamento nella conducibilità termica quando l'idrogeno viene sostituito da uno dei gas nobili; ma d'altro canto si nota un certo innalzamento della temperatura in conseguenza della trasformazione, durante gli urti, dell'energia degli atomi di mercurio perturbati in energia di movimento degli atomi di gas.

II. *Ionizzazione dei gas da parte degli elettroni che si muovono ad alta velocità.* - Nel 1923 apparve un lavoro di I. I. Loukirsky, che aveva studiato la ionizzazione dell'aria da parte di elettroni la cui velocità era compresa tra 200 e 1000 volt. R. Whiddington ha scoperto che con il passaggio di elettroni attraverso sottili strati di metalli, le loro velocità variano secondo la legge

$$v_x^4 - v_0^4 = ax \quad (22)$$

dove  $v_0$  è la velocità iniziale,  $v_x$  la velocità dopo aver attraversato uno strato di spessore  $x$ ;  $a$  è una costante che dipende dalla natura del metallo. Ammettendo che una tale legge valga anche per i gas e determinando il percorso più lungo degli elettroni nell'aria, Whiddington ha trovato per aria  $a = 2 \cdot 10^{10}$ . Ammettendo che la formula (22) sia applicabile all'aria e che  $a$  abbia il valore indicato, e utilizzando i risultati di S. Bloch e altri scienziati che determinarono il numero di coppie ioniche formate sul suo percorso da un elettrone di data velocità, Loukirsky calcola



l'energia media spesa nell'aria per la ionizzazione da parte degli elettroni a varie velocità. Ha trovato che tra limiti di velocità molto ampi, da 25000 a 238000 volt, per la ionizzazione viene spesa la stessa quantità di energia, pari in media a

$$V_i = 69,8 \text{ volt} \quad (23)$$

Loukirsky ha determinato sperimentalmente questo stesso lavoro per velocità da 200 a 1000 volt. A questo scopo ha costruito un dispositivo nel quale, mediante il procedimento ordinario, imprimeva una determinata velocità agli elettroni emessi da un filo fortemente riscaldato, i quali attraversavano sotto forma di un sottile fascio una colonna di gas (pressione da 0,001 a 0,02 mm.) le cui molecole erano sottoposte a ionizzazione. Il numero di elettroni che attraversavano il gas veniva misurato dall'intensità della corrente quando venivano deviati verso la terra. Le condizioni sono state scelte in modo che la dispersione degli elettroni nel gas fosse molto piccola. Il numero di ioni formati era determinato dalla loro deflessione verso una delle armature di un condensatore in cui un campo magnetico perpendicolare al campo elettrico non permetteva agli elettroni di deviare dalla linea retta. La distribuzione delle velocità tra gli elettroni dopo il loro passaggio attraverso il gas è stata determinata con il metodo ordinario mediante un campo ritardatore. Da lì si può determinare l'energia media persa da un elettrone nel suo passaggio attraverso il gas (aria) e infine la perdita di energia per ionizzazione. I risultati sono riportati nella tabella seguente. Nella prima colonna vengono inserite le velocità iniziali  $V$  degli elettroni espresse in volt; nella seconda, il numero  $N$  di ioni formati su un percorso di 1 cm alla pressione di 0,001 mm; nella terza, lo stesso secondo le osservazioni di Kossel, e infine nella quarta, la perdita di energia in una ionizzazione.

$V$	$N$		
	Loukirsky	Kossel	
200 volt	0,102	0,10	52,7 volt
300	0,096	0,093	65,2
400	0,072	0,073	68,9
600	0,040	0,042	69,2
1000	0,0345	0,033	70,1

Per ogni  $V$  le misure sono state effettuate a diverse pressioni dell'aria. *Per tutte le velocità  $V$  da 400 a 1000 volt si è ottenuto quasi la stessa perla di energia.* Da notare che essa è molto vicina alla quantità (23) calcolata sulla base del lavoro di Whiddington per velocità molto elevate. Se si ammette che l'energia dell'elettrone persa in una collisione viene spesa principalmente per la ionizzazione, si deve ammettere che a causa delle alte velocità degli elettroni incidenti l'elettrone viene strappato non dallo strato esterno ma da uno degli strati interni. La diminuzione della perdita di energia nel caso di velocità inferiori (200 e 300 v.) si spiega perché, per tali velocità, gli elettroni producono ionizzazione sia negli anelli elettronici interni che in quelli esterni, spendendo per i primi 69 volt e per i secondi 18 volt, per cui la perdita media di energia deve essere inferiore a 69 volt.

III. *Ionizzazione per urto tra ioni positivi e particelle  $\alpha$ .* J. S. Townsend ha dedicato molta attenzione alla questione della ionizzazione da parte degli ioni positivi. Questi lavori sono strettamente legati a quelli trattati nel T. V (vedi anche l'inizio del § 1 di questo capitolo).

J. J. Thomson ha mostrato che gli ioni che si muovono lentamente, che nei tubi di Crookes si muovono in direzione opposta ai raggi catodici, espellono più di un elettrone attraverso le collisioni di atomi di specie diverse. Così, ad esempio, ionizzano l'atomo di mercurio rimuovendo sia uno sia otto elettroni. R. A. Millikan e i suoi collaboratori, Gottschalk e Kelly hanno studiato la ionizzazione degli atomi da parte di particelle, che possono essere considerate come ioni positivi di elio con velocità molto elevate e, inoltre, due volte ionizzati. Questi scienziati hanno utilizzato

il metodo Millikan descritto nel capitolo 1, §§ 1 e 2. Una goccia (d'olio) era mantenuta immobile tra le armature orizzontali di un condensatore con quella superiore elettrizzata negativamente. Le particelle  $\alpha$  emesse da  $RaBr^2$  posto vicino e di conseguenza dotate di una grande velocità. Le particelle del gas o del vapore ionizzate dalle particelle  $\alpha$  poste proprio sotto la goccia venivano dirette verso l'alto dal campo elettrico e arrivavano sulla goccia, che veniva notata dal movimento di quest'ultima verso l'alto. La carica assunta dalla goccia è determinata come descritto nel capitolo 1, §§ 1 e 2. Si è studiato l'aria, l'anidride carbonica, il tetracloruro di carbonio  $CCl_4$ , l'ioduro di metile  $CH_3I$  e il mercurio-metile  $Hg(CH_3)_2$ , in cui le particelle  $\alpha$  incontrarono gli atomi H, C, O, N, Cl, I e Hg. In totale, sono stati osservati 2200 casi di collisioni tra lo ione e la goccia. Si è trovato che in 2195 casi la molecola ha perso un solo elettrone a causa dell'urto della particella; in cinque casi sembra che fossero stati strappati due elettroni; ma questi casi (1/4%) sono dubbi. Si è così ottenuto questo importante risultato: le particelle veloci rimuovono solo un singolo elettrone dalla molecola. Qualche tempo dopo R. A. Millikan e J. K. Wilkins hanno studiato la ionizzazione mediante particelle  $\alpha$  aventi solo una piccola velocità utilizzando lo stesso metodo; la differenza era che il materiale radioattivo (polonio) veniva posto ad una certa distanza dalla goccia, in modo che la fine del percorso della particella si trovasse sotto la goccia. In questo caso gli ioni che si depositano sulla goccia sono prodotti dall'azione di particelle aventi solo una velocità relativamente bassa. In tutte queste sostanze, eccetto l'elio, e in tutte queste condizioni, si osservò solo la semplice ionizzazione, cioè l'espulsione di un singolo elettrone. Per l'elio si è osservato che nel 16% dei casi si verifica una doppia ionizzazione; l'atomo di elio perde i suoi due elettroni, cioè nel suo incontro con una particella  $\alpha$  esso stesso si trasforma in una particella  $\alpha$ . È utile ricordare che lo spettro della scintilla è senza dubbio emesso da atomi due volte ionizzati.

IV. *Questioni teoriche.* - Ricorderemo solo alcuni dei numerosi lavori teorici dedicati alle questioni esaminate in questo capitolo.

N. Semenov e A. Valter (1923) hanno studiato il campo elettrico attorno ad un reticolo metallica e determinato la forma e la posizione delle superfici equipotenziali. Sulla base dei risultati ottenuti, N. Semenov (1923) ha mostrato che l'uso di un reticolo può introdurre un errore nel risultato della misura dei potenziali critici. In queste misure si suppone che gli elettroni hanno una velocità determinata dal potenziale del reticolo. Ma certe superfici di livello avvolgono strettamente i fili del reticolo, ed è per questo che gli elettroni che attraversano gli ambienti vuoti non attraversano queste superfici e acquistano solo una velocità inferiore a quella ipotizzata. Quando si misurano potenziali critici ciò può causare un errore di pochi decimi di volt.

Oltre alla teoria Townsend studiata nel Vol. V, esiste ancora la teoria di Bergen Davis (1907) e K. T. Compton (1916), ma nelle quali non sono ancora considerato i risultati delle misure sperimentali dei potenziali critici. Nel 1924 sono apparse due nuove teorie sulla ionizzazione per urto. La prima, molto complicata, appartiene a L. Heis, il quale, a differenza di quella di Townsend, tiene conto degli urti elastici e suppone che la ionizzazione dell'atomo avvenga solo nel caso in cui l'energia cinetica dell'elettrone incidente sia maggiore prima dell'urto dell'energia media richiesta dalla ionizzazione. Si ammette inoltre che l'elettrone emesso non abbia energia cinetica. Se l'energia degli elettroni incidenti è inferiore alla quantità voluta, solo una parte degli urti è accompagnata da un trasporto di energia dall'elettrone all'atomo. I risultati della teoria concordano con gli esperimenti di Townsend e con il carattere generale dei risultati degli esperimenti di Franck e Hertz e di altri scienziati. G. Joos e H. Kulenkampff ha tenuto conto che nell'urto non solo si deve conservare la somma dell'energia, ma anche che la somma delle quantità di moto. Questa condizione introduce una certa correzione nelle formule generali, che però è molto piccola nel caso dell'urto di un elettrone. Ma quando si tratta dell'urto di uno ione o di una particella  $\alpha$ , la correzione diventa importante.

V. *Altri casi di ionizzazione.* - Abbiamo dedicato l'intero capitolo alla questione della ionizzazione dei gas mediante urto elettronico e abbiamo esaminato solo brevemente il caso

della ionizzazione mediante ioni positivi e particelle  $\alpha$ . Abbiamo completamente trascurato la questione della ionizzazione da parte dei raggi visibili e dei raggi ultravioletti, perché è meglio considerare questa questione nel suo rapporto con l'attuale teoria della fluorescenza, della fosforescenza e dei fenomeni fotochimici, sebbene certe ricerche, ad esempio, quella della sensibilizzazione della fluorescenza, è strettamente correlata a quanto considerato sopra. Poco si sa della ionizzazione tramite raggi  $\beta$ ; Millikan ne parla nel suo noto libro "L'elettrone".<sup>1</sup>

VI. *Conclusione.* - L'enorme importanza della misura dei potenziali critici risulta dal profondo legame che essa ha con le questioni sulla struttura dell'atomo e sulle serie spettrali. I risultati di queste misure sono la conferma più brillante della teoria Bohr. J. Franck e G. Hertz (1919) e poi J. Franck (1921) hanno esposto l'importanza della misura dei potenziali critici da cui prendiamo in prestito alcune parti. Le possibili perturbazioni negli urti elettronici di un atomo neutro corrispondono alle righe dello spettro di assorbimento di un dato gas. Il potenziale di ionizzazione corrisponde al limite della serie spettrale dell'ultravioletto. Lo studio degli urti anelastici e della radiazione da essi prodotta dà la possibilità della distribuzione delle righe spettrali in serie. Tutte le misure dei potenziali critici effettuate dà la possibilità di determinare il valore numerico della costante  $h$  di Planck. Queste misure sono servite per la scoperta delle righe spettrali in aree dello spettro inaccessibili (o che a quel tempo lo erano) ai metodi puramente ottici. Hanno risolto la questione dell'accuratezza dei modelli di atomi e molecole (atomo di elio, molecola di idrogeno). Infine, hanno dimostrato l'esistenza di un legame tra la ionizzazione e la dissociazione delle molecole. Aggiungiamo che esse hanno messo in luce la questione dell'affinità elettronica.

---

<sup>1</sup>Si veda "L'Electron", trad. fr. di A. Lepaff, p. 164.



# Indice

1	Cap. - La carica e la massa dell'elettrone	3
2	Teoria quantistica	19
3	La struttura dell'atomo	37
4	La struttura dell'atomo con $Z > 1$	75
5	Studio degli spettri di righe	95
6	I raggi X	133
7	Spettri di bande	183
8	Raggi ultravioletti e infrarossi	199
9	Eccitazione e ionizzazione dei gas da urti di elettroni	211