DEGLI SPETTRI DI RIGHE.

Rapporto fatto dal Prof. L. Puccianti alla Sezione II della Società Italiana
per il Progresso delle Scienze riunita in Congresso a Parma nel settembre 1907.

Il presente rapporto ha il fine di dare un'idea il più possibile giusta delle ricerche sperimentali e vedute recenti, non di fare la storia, nè riferire minutamente le verità già del tutto stabilite; ciò che sarebbe superfluo, essendo già in buona parte pubblicato l'*Handbuch der Spektroskopie* di H. Kayser. Negli ultimi anni l'orientamento di questa parte della scienza è mutato, e si è come diffusa una nuova luce; ma molte idee hanno per ora un carattere un po' vago, che è bene rispettare in una pubblicazione riassuntiva, per non dare al lettore un concetto falso; fino a quando esperienza di precisione e teoria matematica non riusciranno a concretare meglio e porre in forma rigorosa, o anche epurare e correggere le recenti conquiste.

INTRODUZIONE.

Seguendo l'uso comune, dovrei cominciare col definire che cosa si intenda per *spettro di righe*, e come si distingua dallo spettro continuo o da quello di bande; ma, siccome questa definizione non mi potrebbe riuscire bene qui in principio, forse lascerei nel lettore il dubbio che anche la distinzione sia superficiale e di comodo; o peggio, che al nome di spettro di righe non corrisponda un concetto chiaro e ben determinato.

Avvertimento.

Quindi io preferisco di semplicemente accennare i caratteri differenziali, e poi prendere senz'altro a esporre le proprietà principali di questi spettri e i progressi recenti della Scienza intorno ad essi; i quali appaiono ricchi di interesse filosofico e fecondi di applicazioni.

Spettro continuo.

Lo spettro continuo è assai ben definito dal suo nome, che comprende anche quelli spettri i quali presentano larghe striscie sfumate da ambo i lati, e sono dati per assorbimento da solidi o liquidi. Questi talvolta si dicono di bande, ma è meglio riservare tale denominazione a uno dei tipi discontinui per il quale è adottata da tutti.

Spettri discontinui.

La discontinuità è caratteristica dello stato gassoso, in quanto che non si ottengono discontinuità da solidi e da liquidi, non già che anche i gas e i vapori non possano in certe condizioni dare spettri continui.

Tutti gli spettri discontinui si potrebbero chiamare di righe, perchè effettivamente con bastevole dispersione ci appaiono costituiti da righe.

Spettri di bande.

Ma in alcuni queste si affollano in modo da dare con debole dispersione l'aspetto di striscie terminate da un lato con un contorno netto, e dall'altro sfumate. Questo affollamento è così fatto, che le righe in numero grandissimo (ma finito) si accostano con distanze via via minori ad un limite che viene effettivamente raggiunto. Si ha così ciò che dicesi una *banda*, e il limite, cioè l'ultima delle righe che la costituiscono, si dice il *capo* o il *canto* della banda. Varie bande si aggruppano alla loro volta coi canti disposti regolarmente a formare ciò che dicesi un colonnato, perchè, con mediocre dispersione, dà appunto l'immagine di una fila di colonne illuminate obliquamente.

Spettri di righe.

Altri spettri non presentano quest'aspetto caratteristico: invero si risolvono più facilmente nei loro elementi, e ove un ordine vi è stato riconosciuto, questo è di altra natura, come sarà detto in seguito. A questi è riservato il nome di *spettri di righe*, che ebbero quando la spettroscopia non disponeva ancora di mezzi sperimentali sufficienti per risolvere le bande.

Non tutti gli spettri discontinui però si possono assegnare con piena sicurezza all'una o all'altra di queste categorie.

I due spettri dell'idrogeno.

Lo spettro che dà l'idrogeno reso luminoso da deboli scariche elettriche, è costituito da molte righe non facilmente risolvibili, e fu detto da alcuni spettro di bande; ma come queste righe non presentano l'ordinamento caratteristico delle

bande, esso è detto ora più propriamente spettro a *molte righe*.

Però quest'aggettivo *molte* che in ultima analisi non dice nulla, equivale a una timida riserva; mentre l'altro spettro che si produce dall'idrogeno con forti scariche, e che rivela la presenza di questo elemento nel sole e in molte stelle, è uno spettro di *righe* senz'altro.

Gli spettri di righe non sono mai propri dei composti, ma solo degli elementi chimici.

Gli spettri di righe propri degli elementi chimici.

Ogni elemento ha il suo, o meglio, i suoi spettri di righe, perchè anche le condizioni di produzione modificano lo spettro. Non vi sono righe comuni a più elementi ¹⁾. Dìremo quindi che *l'elemento è individuato dallo spettro che presenta in determinate condizioni*.

Le bande sono date invece, sia dagli elementi, sia dai composti.

Ciò ha fatto in passato attribuire lo spettro di bande delle sostanze elementari alle loro molecole, e quello di righe agli atomi.

Ma tale concetto si è abbandonato, almeno come legge generale, dopo che si è riconosciuto che anche il vapore di mercurio che è monoatomico dà uno spettro di bande ²⁾.

Vedremo inoltre che non si può ammetter che l'atomo non modificato sia capace di dare le righe.

Gli spettri si possono, come è notissimo, produrre per emissione e per assorbimento: nel primo caso abbiamo le righe *chiare*, nell'altro le righe *invertite*. I due fenomeni si combinano tra di loro, come vedremo, perchè le parti del corpo più vicine all'osservatore assorbono le radiazioni delle più lontane.

1) Il Lockyer osservò alcune coincidenze tra righe di diversi elementi, che credette rigorose, e ne concluse l'esistenza di righe comuni che disse *basiche*. Ma esperienze posteriori su preparati più sicuri e con strumenti più potenti hanno mostrato che questo era erroneo.

2) Veramente le condizioni favorevoli alla produzione di queste bande, che è meglio classificare in due spettri che in uno, possono lasciare il dubbio che si tratti di vapore parzialmente associato perchè di recente produzione. (Eder e Valenta, Stark, Pringsheim).

Ipotesi dei vibratorii.

Specialmente questa *inversione* quasi ci costringe a fare per l'origine delle righe, l'ipotesi di sistemi capaci di vibrare con certi periodi. Per l'emissione essi ricevono l'energia dall'esterno sotto forme che possono essere, pare, assai svariate, e la irradiano. Per l'assorbimento essi rispondendo per risonanza a oscillazioni di periodo vicinissimo al loro proprio, che si propaghino nel mezzo, ne prendono l'energia, e quindi le indeboliscono.

Io chiamerò questi sistemi *vibratorii* ¹⁾.

PARTE PRIMA.

La riga spettrale.

Lo studio delle singole righe spettrali considerate in sè si può portare assai avanti prescindendo dal modo come esse si aggruppano a costituire lo spettro.

La larghezza delle righe.

Le righe non sono linee geometriche (nè tali si potrebbero ridurre neanche se fosse possibile fare proprio zero la larghezza della fenditura e infinito il potere risolutivo dello spettroscopio); esse hanno una larghezza, ossia la radiazione che le costituisce non è perfettamente monocromatica.

Nell'intervallo spettrale occupato dalla larghezza della riga, l'intensità può essere variamente distribuita.

La larghezza varia da riga a riga, e più ancora a seconda delle condizioni di produzione.

Le righe che di loro natura non sono molto sottili sono dette *nebulose*. Quelle che possono anche essere sottilissime, quando non lo sono a causa delle particolari condizioni in cui si trova il gas che le emette, si dicono *espansive*.

L'espansione può portare una riga da essere di larghezza inapprezzabile per gli ordinari spettroscopi, a invadere regioni estese dello spettro. L'espansione può essere simmetrica rispetto al massimo d'intensità o no, ma neanche in questo caso non vi è variazione della lunghezza d'onda caratteristica della riga che è quella del massimo di intensità.

1) Il nome Träger (portatori) che usa lo Stark, non esprime il concetto che io voglio più mettere in rilievo.

Le cause che agiscono più visibilmente sulla larghezza della riga determinandone l'espansione sono :

Condizioni fisiche dell'espansione.

1° La densità e quindi la pressione *parziale* del vapore o gas di cui essa è propria.

2° Il modo della eccitazione, e nel caso particolare che questa sia elettrica, la densità della corrente.

Vedremo che queste due cause in ultima analisi si riducono a una sola: la *densità dei vibratori*.

Solo scegliendo le condizioni più favorevoli per riguardo a queste due cause, si può ottenere righe molto sottili, e osservare l'influenza di altre cause degne di una attenta considerazione.

È opportuno ricordare che la larghezza delle righe e la limitata capacità di interferenza sono in ultima analisi la stessa cosa; e quindi per lo studio della larghezza delle righe e della loro costituzione si può usare l'interferometro.

Coll' aiuto di questo strumento Michelson riuscì a scoprire la non omogeneità nelle radiazioni di righe che non mostrano larghezza sensibile agli spettroscopi più potenti.

La più parte di queste inoltre si mostrano doppie, triple ecc.

L' interferometro ci rivela queste particolarità col modo come varia la *visibilità* delle frangie al variare della differenza di cammino tra i due raggi interferenti.

Cioè in un modo indiretto. Risultati più diretti possono attendersi invece dallo *spettroscopio a scalinata*.

Varie ipotesi si possono mettere avanti per spiegare la larghezza delle righe:

Diverse ipotesi.

1° — L' esistenza *ab initio* d' innumerevoli periodi compresi in un piccolo intervallo spettrale, prodotti da innumerevoli vibratori poco diversi tra loro. Ma questa ipotesi non ha nessun credito, come quella che non ci farebbe fare un passo verso l' unità ideale, cioè non spiegherebbe nulla.

2° — Esistenza di un sol periodo, cioè di una sola specie di vibratori, ma che compiano oscillazioni smorzate.

3° — Oscillatori di una sola specie, ciascuno dei quali compia gruppi di oscillazioni successivi senza relazione di fase tra loro. Tale concetto è suggerito dalla teoria cinetica

dei gas: invero si può ammettere che le vibrazioni si succedano regolarmente durante il cammino libero delle molecole mono o pluriatomiche (alle quali allora si attribuisce l'ufficio di vibrator), e siano interrotte per dar luogo a un'altra serie indipendente all'atto di ciascuna collisione.

Confronto tra l'ipotesi dello smorzamento e quella delle collisioni.

È interessante osservare (come Lorentz ha mostrato coll'analisi matematica per l'assorbimento) che la seconda e la terza ipotesi si equivalgono quasi perfettamente quanto all'effetto. E per l'emissione, la cosa deve andare in modo simile, come sarà detto in seguito.

La differenza tra le due ipotesi sarebbe solo la seguente: Quella dello smorzamento condurrebbe a ciò, che se questo cresce rimanendo fisso il resto, si dovrebbe avere insieme con l'espansione un leggero spostamento del massimo verso il rosso.

Quella delle collisioni non conduce a questa conseguenza.

L'esperienza poi non pare accordarsi facilmente con nessuna delle due teorie.

E veramente il non essere l'espansione accompagnata da spostamento darebbe la preferenza alla teoria delle collisioni, ma questa porterebbe (almeno senza aggiunta di altre ipotesi) a far dipendere soprattutto la larghezza della riga dalla densità totale, e non dalla parziale, e quindi dalla pressione, la quale invece produce uno spostamento verso il rosso ¹⁾.

Effetto della pressione.

Effetto della temperatura.

4° I movimenti traslatorii delle molecole (considerate ancora come centri di vibrazione) devono per l'effetto di Doppler produrre spostamenti indifferentemente verso il rosso e verso il violetto, variabili colla grandezza e con la inclinazione della velocità sulla linea di osservazione, e quindi una espansione, che però essendo assai piccola si dovrà potere osservare solo quando le condizioni siano scelte in modo da render minime le altre cause di espansione

1) La lunghezza d'onda delle righe non varia che colla pressione, se si eccettuino alcune variazioni osservate da Eder e Valenta nello spettro dell'argo, variando le condizioni della scarica; variazioni che sono ancora discusse.

La teoria matematica secondo questo concetto prima abbozzata dall'Ebert fu svolta esaurientemente da Lord Rayleigh, e i risultati si accordano abbastanza all'esperienza fatta col l'interferometro da Michelson.

Il più interessante si è che in condizioni simili, e quindi a parità di temperatura, la teoria prevede e l'esperienza conferma, che è maggiore la capacità di interferire delle righe date da elementi con maggior peso atomico; e propriamente la larghezza della riga è inversamente proporzionale alla radice quadrata di questo.

Queste esperienze sono uno dei più forti argomenti che si possono addurre in favore della origine di luminescenza per l'emissione dei gas, perchè le temperature, ossia le forze vive medie molecolari, quali si calcolano dalla visibilità delle frangie, sono assai basse. Ma veramente provano un po' troppo, perchè dimostrerebbero che nei tubi di scarica la temperatura potrebbe essere assai inferiore a quella dell'ambiente.

E non voglio passare sotto silenzio che Lord Rayleigh ha mostrato come anche le rotazioni delle molecole dovrebbero produrre un'espansione che l'esperienza non conferma.

Una difficoltà teorica.

Per evitare queste difficoltà e quelle ricordate sopra, siamo condotti a modificare l'ipotesi fondamentale, cioè a non attribuire altrimenti alle molecole o agli atomi non modificati l'ufficio di vibratori, ma concludere che questi debbono avere sfere d'azione e forse anche masse e velocità diverse dalle molecole *mono* o *pluri atomiche* del gas.

I vibratori non sono atomi o molecole inalterati.

La condizione della emissione di righe è cioè una particolare e parziale modificazione dell'elemento.

RADIAZIONE DI TEMPERATURA O LUMINESCENZA? Per radiazione di temperatura si intende quella che un corpo emette o riceve semplicemente come trasformazione della sua energia termica, e quindi è soggetta alle leggi della termodinamica.

Radiazione di temperatura.

L'emissione di righe non può certo pensarsi come una conseguenza diretta del movimento di traslazione delle molecole (o in generale delle particelle) il quale non ha carattere periodico, ma si della loro energia interna, e questa è naturale ammettere che provenga dalla trasformazione di quello al-

l'atto delle collisioni. Così si può concepire un'emissione di temperatura di un corpo gassoso.

Luminescenza.

Per luminescenza si intende ogni radiazione che rappresenti la trasformazione di un'altra forma di energia chimica, meccanica ¹⁾ elettrica o anche di altra specie. Per questa non può valere l'applicazione diretta della termodinamica.

È quindi importante, e in passato parve capitale, la questione a quale delle due categorie dovesse ascriversi la radiazione dei gas e in ispecial modo quella a righe.

Valore e storia della questione.

La questione è stata molto agitata: ai tempi di Kirchhoff, senza negare la possibilità della luminescenza, (alla quale non si dava allora questo nome) si riteneva che il caso più comune fosse la emissione di temperatura. Poi, specialmente per opera di Pringsheim si andò all'estremo, anzi forse all'eccesso opposto; la luminescenza parva caso comune, e si negò perfino la possibilità di una emissione di righe per temperatura. Certo è che in parecchi casi la luminescenza non si può mettere in dubbio, ma in altri la temperatura pare sufficiente a spiegare i fenomeni. D'altra parte nessuno sperimentatore ha mai ottenuto col riscaldamento una emissione di righe in condizioni tali da escludere il sospetto che potesse intervenire una luminescenza chimica. Mentre la questione attende ancora di essere risolta, si trasforma, o piuttosto nel suo significato primo perde interesse.

Stato attuale.

Da un lato alcuni, e specialmente il Lockyer, conservano la parola *temperatura* mutandone la significazione, a indicare qualcosa di più generico e indeterminato, che io preferisco chiamare: *grado di eccitazione*.

Da un'altro lato gli studi e le teorie recenti sui fenomeni elettrici dei gas, l'ionizzazione ecc, mentre determinano alquanto il concetto di luminescenza, mostrano tra esso e quello di temperatura un nesso imprevisto. In questo campo molto dobbiamo a J. Stark, e ciò apparirà meglio, quando il tempo porterà più di ordine e di armonia nella sua opera. Il punto degno di maggiore attenzione è il concetto della tem-

1) Il più facile esempio di luminescenza meccanica, si dà sfregando fra loro due pezzi di zucchero.

peratura degli ioni o temperatura elettrica di cui ecco un breve cenno.

Se si considera un miscuglio di molecole e di ioni sottoposto a un campo elettrico, si vede che questi acquisteranno per effetto del campo velocità che potranno superare di molto quelle dovute al movimento termico. Avremo dunque qualcosa di simile al miscuglio di due gas di diversa temperatura (ammettendo per un momento che tale miscuglio possa sussistere permanentemente) colla differenza che le velocità degli ioni hanno una direzione prevalente, quella del campo, o la opposta secondo che sono positivi o negativi.

Temperatura elettrica.

Allora, seguendo lo Stark, chiameremo *temperatura elettrica* quella che corrisponde alla forza viva media degli ioni.

Le collisioni di molecole con ioni, o di ioni tra di loro trasformeranno in energia vibratoria un'energia di traslazione prodotta dal campo elettrico. L'ipotesi più semplice è che le vibrazioni così prodotte dipendano dalla forza viva delle particelle collidenti nello stesso modo che per la emissione di temperatura.

E la legge di Kirchhoff che dice il potere emissivo essere eguale a quello assorbente moltiplicato per il potere emissivo del *corpo nero* alla stessa temperatura, sarebbe ancora applicabile, salvo che questa temperatura avrebbe, dirò così, un valore virtuale.

Temperatura virtuale.

Lo Smithells aveva già mostrato come anche per le fiamme si possa fare qualcosa di simile cioè considerare una temperatura parziale dei prodotti della reazione, e a questa ascrivere la emissione; così tutte le emissioni potrebbero essere ricondotte a emissioni termiche.

Non è superfluo avvertire che oltre agli effetti della temperatura virtuale, si avranno, o almeno si potranno avere quelli della ordinaria temperatura. Ma questi spesso sono trascurabili rispetto ai primi.

L'INVERSIONE si può dedurre dalla legge di Kirchhoff se, come si soleva in passato, si ammette che questa sia direttamente applicabile cioè che l'emissione sia di temperatura, o se si accetta il modo di vedere detto sopra, che si potrebbe chiamare della *temperatura virtuale*.

Concetto termodinamico.

Ma da tali restrizioni o ripieghi, ormai necessari per le considerazioni termodinamiche sono esenti quelle cinetiche.

Concetto cinetico.

Le oscillazioni libere dei vibratorî danno l'emissione; esse sono determinate dalla *costituzione* che si rappresenta matematicamente *nelle equazioni del movimento*, e dalla eccitazione che determina le *condizioni iniziali*.

Le oscillazioni forzate prodotte da una radiazione esterna avranno ampiezza apprezzabile solo nel caso che, essendovi coincidenza approssimata tra il periodo della radiazione e quello proprio dei vibratorî si abbia la risonanza. Allora una quantità notevole di energia passerà dalla radiazione ai vibratorî. Così si spiega l'assorbimento cioè le righe invertite.

Le cause che rendono limitata la capacità di interferire delle radiazioni e quindi espanse le righe chiare, rendono multipla la risonanza e quindi espanse le righe invertite.

Onde secondarie.

Da questo modo di concepire i fenomeni di emissione e di assorbimento discende come conseguenza necessaria che i vibratorî i quali compiono oscillazioni forzate sotto l'azione di una radiazione, debbono alla lor volta emettere *onde secondarie*.

La fluorescenza del vapore di sodio.

Veramente il vapore di sodio presenta per fluorescenza la doppia riga D, e la luce eccitatrice è appunto quella della doppia riga D, ed è ragionevole pensare che si abbia in ciò appunto un caso di onde secondarie (Wiedemann e Schmidt, Puccianti, Wood). Quest'ipotesi concorda colle particolarità osservate, ma per accettarla definitivamente o rigettarla bisognerebbe portare l'esperienza sopra altre sue conseguenze.

Le esperienze bellissime di Wood relative allo spettro a colonnato di fluorescenza del sodio non rientrano nel nostro argomento, ma potrebbero dare un'utile analogia a chi volesse trattare esaurientemente questo punto, che è a mio avviso di molto interesse; anche perchè esso può, come indicarono i primi che lo trattarono, essere fecondo di applicazioni allo studio della cromosfera e della corona, e forse di altri fenomeni celesti.

Dispersione anomala.

LA DISPERSIONE ANOMALA. — Essa secondo le teorie che sono molte e svariate, ma in linea generale concordanti, e secondo l'esperienza, accompagna l'assorbimento.

Lo studio della dispersione anomala nell'intorno delle righe fu iniziato da Kundt e Kohlrausch che la osservarono casualmente con la solita disposizione per mostrare in iscuola la riga invertita del sodio nella fiamma del bruciatore bunsen. Essendo la fiamma di spessore o densità disuguali a varie altezze, essi avevano involontariamente formata la disposizione dei prismi incrociati. Questa fu poi adottata da varii sperimentatori, specialmente quando le esperienze del Righi, Macaluso e Corbino sul fenomeno di Zeeman richiamarono l'attenzione dei fisici sulla dispersione anomala in vicinanza delle righe.

Metodo dei prismi incrociati.

Io ho usato invece un metodo interferenziale, che mi ha permesso di estendere alquanto le cognizioni in proposito. Di questo metodo si può trovare un germe in una vecchia esperienza di Mach (1875), nella quale questi, coll'aiuto di un refrattometro e di un prisma, mostrava qualitativamente la dispersione anomala della fucsina.

Metodo interferenziale.

Soltanto ora questa esperienza è venuta a mia cognizione, anzi pare veramente che fosse da tutti dimenticata.

Attualmente si è osservata la dispersione anomala (Winkelmann, Becquerel, Ebert, Wood, Puccianti, Lemann) per circa 130 righe appartenenti al ferro, calcio, stronzio, bario, magnesio, alluminio, sodio, litio, ma per cavarne qualche induzione importante sarà necessario estendere ancora assai le esperienze. Per ora si può dire che essa si presenta più facilmente per quelle righe che sono più facilmente invertibili; e pare, ciò che era da prevedere, che essa sia più che con la intensità delle righe chiare, da riconnettere con la densità corrispondente dei vibratori.

Resultati.

E ora un'osservazione sul valore di queste esperienze in rapporto a quelle di emissione.

Lo spettro di emissione ci mostra l'esistenza dei vibratori in quanto che essi sono eccitati, e si può sempre pensare che ve ne siano altri esistenti nel vapore o gas, ma per le particolari condizioni non ricevano l'energia necessaria a vibrare. Esso dipende cioè, secondo quanto è detto sopra, e dall'*equazioni del movimento* e dalle *condizioni iniziali*

Relazione tra le esperienze di emissione, inversione, dispersione anomala e loro diverso significato.

(Garbasso) (iniziali s'intende rispetto al moto dei vibratori, cioè sempre ripetentisi, perchè questo vien sempre rieccitato).

Le esperienze di inversione e di dispersione anomala mostrano invece la presenza senz'altro dei vibratori, e ci danno ancora, specie le ultime, in certo modo la misura della loro densità. Queste sole possono assicurarci dell'assenza di certe specie di vibratori. Si può dire cioè che rivelano più direttamente la *costituzione* del corpo studiato in quanto non dipendono che dalle equazioni del movimento. Ma la eccitazione non solo produce le vibrazioni, ma può anche alterare, produrre o disfare i vibratori, ossia modificare la costituzione.

Ciò premesso esaminiamo questa bella esperienza di Li-veing e Dewar.

La luce del capillare di un tubo di Plucker osservato longitudinalmente, giunge allo spettroscopio traversando la parte larga; anzi sulla fenditura è proiettata l'immagine in prospettiva del tubo, e si vedono nello spettroscopio le righe dell'idrogeno enormemente espanse prodotte dal capillare, che prendono l'aspetto di tratti continui dello spettro, e sopra e sotto le righe più sottili date dalla parte larga, e in corrispondenza di queste le righe espanse si mostrano autoinvertite.

L'importanza di questa esperienza è capitale; essa ci insegna:

1° — Che la larghezza della riga prodotta elettricamente dipende dalla densità della corrente che la produce.

2° — Che l'idrogeno assorbe le radiazioni che emette quando è nelle condizioni in cui le emette; mentre nelle condizioni ordinarie, neanche con spessori e densità enormemente maggiori appare traccia di righe di assorbimento ¹⁾.

Dunque la scarica non solo produce le vibrazioni, ma anche i vibratori; e ciò conferma direttamente che un ele-

1) Ciò può anche servire alla spiegazione di una difficoltà che s'incontra nella spettroscopia solare, che cioè le righe di Fraunhofer sono più sottili delle righe che si possono ottenere in laboratorio per effetto dell'assorbimento di vapori con spessore e densità incomparabilmente più piccoli di quelli che hanno nello strato invertente del sole, ma questa esperienza c' insegna che altra cosa è la densità del gas altra è quella dei vibratori.

mento quando dà le righe è in una sua modificazione particolare.

Nè si deve credere che basti pensare alla scissione delle molecole d'idrogeno in atomi liberi, perchè anche l'elio che è monoatomico si comporta allo stesso modo. (Runge e Paschen).

Dunque i vibratorii debbono essere qualcosa di diverso dalle molecole e dagli atomi ordinarii.

PARTE SECONDA.

La regolarità degli spettri di righe.

La tendenza prima dello spirito scientifico, che consiste nel ricercare l'unità nel molteplice cogliendo i rapporti numerici semplici, ha trovato un oggetto vastissimo e quasi inesauribile negli spettri di righe; ed effettivamente sono già state acquistate alla scienza moltissime relazioni interessanti tra i numeri di oscillazioni delle diverse righe di un elemento.

Generalità.

Due sono i tipi principali di queste regolarità che ci raffigureremo più facilmente, se immaginiamo di riferirci non allo spettro normale, ma ad uno spettro le cui ascisse misurino appunto i numeri di oscillazione nell'unità di tempo, o se si vuole, le inverse delle lunghezze d'onda. Qui non voglio far altro che fissare i punti principali, rimandando il lettore che desideri familiarizzarsi con le regolarità degli spettri agli scritti di Kayser e di Ridberg.

Due tipi di regolarità.

PRIMO TIPO - SERIE. Serie spettrale si dice una successione illimitata e regolare di righe che vadano (progredendo sulla nostra scala in frequenze nel verso rosso-violetto) indebolendosi e avvicinandosi, e tendano a un limite finito.

Ognuno vede la analogia colla serie dei suoni armonici e anche la diversità, poichè la frequenza di questi ha per limite ∞ .

SECONDO TIPO - DIFFERENZE DI FREQUENZA RIPETUTE. Sulla nostra scala si mostrerebbero alcuni gruppi di righe uguali fra loro, ossia capaci di esser portati a coincidere con ispostamenti lungo la scala stessa. Si può poi indifferentemente considerare tutto l'insieme di queste righe come la ripetizione n volte

di un gruppo di m , o la ripetizione m volte di un gruppo di n .

Vedremo come i due tipi di regolarità si possono combinare insieme nelle SERIE DI DOPPIE e DI TRIPLE.

La prima serie conosciuta è quella che comprende le righe dell'idrogeno detta serie di Balmer, da colui che ne scoprì la legge, la quale si può rappresentare essendo N la frequenza, colla formula:

$$N = A - \frac{4A}{n^2}$$

dove n prende tutti i valori interi da 3 in poi.

Calcolando la costante A dal primo termine $n = 3$ (che è la C di Fraunhofer) essa soddisfa perfettamente le 26 righe dell'idrogeno che sono state osservate nel laboratorio, e coincidono con righe stellari. Ma nelle stelle la serie si estende sempre in perfetto accordo con la formula fino al 31^{esimo} termine.

Nessuna altra regolarità così perfetta è stata riconosciuta per gli altri elementi, e le relazioni scoperte in essi sono rappresentate da formule solo approssimativamente, ma in generale con ottima approssimazione.

Se non fosse il grado altissimo di precisione che possono avere le misure di lunghezze d'onda, si potrebbero credere leggi esatte. In ogni modo il numero dei parametri delle formule è sempre piccolo, e quello delle coincidenze grandissimo; inoltre le classificazioni che delle righe si fanno per tal via corrispondono a quelle suggerite dalle condizioni di produzione e dalle proprietà fisiche; talchè non solo è indubitabile che le regolarità corrispondano a qualche cosa di obiettivo, ma anche si capisce che questo qualcosa debba attenere alla più intima costituzione della materia.

Le serie che si rinvennero negli spettri degli elementi si uniscono in *gruppi* di due o tre serie di cui i termini si corrispondono tra loro, cosicchè si può egualmente parlare di *gruppi* di *due* o *tre serie* (nomenclatura del Ridberg) o di serie di righe *doppie* e *triple*. (Nomenclatura del Kayser).

Un caso semplice.

Le regolarità sono approssimate.

Due nomenclature.

In linea generale si può dire che gli elementi a valenza dispari diano le serie di doppie, e quelli a valenza pari diano quelli di triple ¹⁾.

SERIE PRINCIPALE si dice quella che comprende le righe più forti o più facili a prodursi dell'elemento. Si conoscono poche di queste serie appartenenti ai metalli alcalini e all'elio. Le doppie che le costituiscono presentano differenze di frequenza da termine a termine rapidamente decrescenti, in modo che non vi sono due limiti ma un limite solo.

Classificazione delle serie.

Secondo la nomenclatura di Ridberg si avrà il *gruppo principale* formato da due (e teoricamente comprendendo la possibilità di serie di triple aggiungeremo: o da tre) serie aventi lo stesso limite.

LA PRIMA SERIE ACCESSORIA. Le sue righe per intensità e importanza vengono subito dopo quelle della principale, se c'è. È costituita da doppie o triple le cui differenze di frequenza rimangono costanti da un termine all'altro tendendo così ad una doppia o tripla limite. Ridberg, avendo riguardo all'aspetto delle righe e seguendo la sua nomenclatura, parla di un *gruppo nebuloso* costituito da due o tre *serie* simili aventi due o tre limiti distinti.

LA SECONDA SERIE ACCESSORIA. È di doppie o triple aventi differenze uguali a quelle della prima accessoria, e tende alla stessa doppia o tripla limite. Ridberg usa la nomenclatura, *gruppo stretto*, costituito di due o tre serie che hanno i limiti comuni con le serie del gruppo *nebuloso*.

Oltre a quelli elementi di cui si conosce la serie principale, molti altri presentano le due serie accessorie, e quindi a questa categoria va ascritto il maggior numero delle serie.

COSTITUZIONE DELLE DOPPIE E DELLE TRIPLE. Le doppie della serie principale hanno la loro componente più rifrangibile, più intensa dell'altra. Il rovescio avviene per quelle delle serie accessorie. Le triple delle serie accessorie presentano pure nelle loro componenti intensità decrescente col cre-

1) Le righe del litio fanno eccezione, o almeno non sono state ancora risolte in doppie, quelle dell'idrogeno che all'interferometro si rivelano doppie, presentano altre difficoltà a rientrare in questa regola.

scere della rifrangibilità. La differenza di frequenza tra la prima componente (la più forte) e la media è approssimativamente doppia di quella tra la media e l'ultima.

Nelle prime accessorie si è inoltre riconosciuto che la prima di ogni doppia è alla sua volta una doppia assai serrata, e la prima di ogni tripla è tripla, la seconda è doppia.

Formule delle serie.

FORMULE DELLE SERIE. Sono estensioni di quella di Balmer che contengono alcune costanti e un parametro che varia per valori interi da 2 o 3 fino a ∞ .

Naturalmente, quante più costanti contengono, e meglio concordano con i risultati della esperienza, ma perdono in semplicità cioè in applicabilità e in significato. Per questo mi limiterò alle due più semplici che pure si possono considerare come buone, anzi ottime approssimazioni.

Quella di Ridberg:

$$N = N_{\infty} - \frac{M}{(n + \mu)^2}$$

che si riduce a quella di Balmer facendovi $\mu = 1$ e $M = 4 N_{\infty}$ e cambiando $n + 1$ in n .

Quella di Kayser e Runge:

$$N = A - \frac{B}{n^2} - \frac{C}{n^4}$$

oppure

$$N = A - \frac{B}{n^2} - \frac{C}{n^3}$$

che si riduce a quella di Balmer per $B = 4A$ e $C = 0$. Manifestamente l' A di Kayser non è che N_{∞} di Ridberg cioè il limite della serie.

Nella *principale* avremo due o tre valori di B e C o M e un solo di A o N_{∞} ; nelle *accessorie*, che sono di doppie e triple uguali, avremo due o tre valori per A o per N_{∞} e un solo per B e C , o per M e μ . La formula di Ridberg è chiusa, e quella di Kayser è una serie di cui si prendono i primi tre termini. Del resto la seconda forma di quella di Kayser non è che lo sviluppo binomiale di quella di Ridberg.

Questa, se corrispondesse esattamente alla esperienza, sarebbe una vera e propria legge. Sarà dunque una legge approssimata, o una legge limite di un fenomeno perturbato?

Quella di Kayser, nella forma più modesta di sviluppo in serie, confessa la ignoranza della vera legge, e lascia libero il campo a rappresentare con maggior precisione i risultati dell'esperienza.

Vi sono poi relazioni tra le varie serie di uno stesso spettro, che permisero al Ridberg di rappresentarle tutte con un numero di costanti ridotto, e che hanno avuto una interessante applicazione allo spettro stellare dell'idrogeno. La serie di Balmer è nelle stelle accompagnata da un'altra che tende allo stesso limite, cosicché si è riconosciuto che esse sono le due accessorie, e si è potuto anche calcolare il primo termine della principale, che si trova pure in alcune stelle. (Pickering, Kayser). Così con una induzione ardita si è potuto arricchire lo spettro di un elemento con righe che gli appartengono, ma che non sappiamo produrre nei nostri laboratori.

Cenno delle relazioni tra le serie.

Lo spettro dell'idrogeno completo nelle stelle.

E l'analisi spettrale non si fa ormai più per sole coincidenze di singole righe, che potrebbero talora essere false, ossia fortuite quasi coincidenze, che lo strumento non arrivi a distinguere, ma si col sussidio di un grande e multiplo sistema di corrispondenze.

Importanza delle regolarità.

Le costanti della formula di Ridberg per diversi elementi presentano inoltre relazioni col loro peso atomico, cosicché si intravede una sintesi completa che permetta di dare una espressione generale comprendente tutte le forme della materia.

Ma non bisogna credere che questa prima e più importante specie di regolarità abbracci tutte le righe conosciute.

Si è a questo proposito osservato che gli elementi a basso punto di ebullizione danno spettri più ricchi di serie di quelli a punto di ebullizione alto, e ciò fa pensare che il presentarsi di esse corrisponda a uno stato gassoso assai lontano da quello liquido, non per tutti i corpi semplici facilmente raggiungibile; e che pur vi abbia a essere una particolare condizione della materia tutta, caratterizzata dalla capacità di emettere spettri di serie.

Ma, per le osservazioni di cui ora si può disporre, molti elementi vi sono con spettri in cui solo piccola parte delle righe è ordinata in serie, e molti con ispettri in cui serie non si presentano, o almeno non si conoscono.

Difficoltà e tentativi.

La seconda specie di regolarità permette ancora di porre in essi un qualche ordine, ma in parecchi casi la ricerca stessa delle regolarità è resa difficile dal numero enorme delle righe, che (per esempio nello spettro del ferro) si succedono con un apparente disordine in tutte le regioni esplorate.

Ma lo scenziato non può arrestarsi alla osservazione del disordine e della meravigliosa molteplicità, e cercando prima di classificare le righe con altri criteri, che faranno argomento della parte terza, tende ad allargare sempre più il dominio dell'ordine e dei rapporti numerici semplici.

PARTE TERZA.

La molteplicità degli spettri di righe.

Generalità.

Non solo un elemento allo stato gassoso può presentare, a seconda delle condizioni, i diversi tipi di spettro che abbiamo detto da principio, ma anche rimanendo nel campo delli spettri di righe, vi è una molteplicità tale che ha reso necessario avvertire fin da principio ogni elemento esser individuato dallo spettro di righe che esso dà in *determinate condizioni*. È quasi superfluo ripetere che non si tratta di variazioni di lunghezza d'onda delle singole righe, ma di comparire o scomparire, variare l'intensità relativa, espandersi, assottigliarsi ecc. delle varie righe, fino al punto che gli spettri ottenuti dallo stesso elemento in condizioni diverse possono avere poco o niente a comune.

E non solo diversi spettri si ottengono variando il modo di produzione, fiamme, arco, scariche ecc., ma anche per ciascun modo e per ciascuna sorgente, dalle diverse parti, o, se si tratta di fenomeni periodici, come l'arco alternato e le scariche oscillanti, dalle diverse fasi.

Esperienze vecchie e nuove.

Il numero delle osservazioni è, come in quasi tutti i campi della spettroscopia, stragrande. I più antichi sperimentatori variavano a caso le condizioni per trovare nuove righe,

e accumulare sempre nuovi elementi per l'analisi, spettrale; poi si prese a operare con un po' più d'ordine, e a vedere la relazione empirica tra i mezzi adoprati e i risultati ottenuti. Ma solo recentemente si è cominciato a connettere la misura spettroscopica colla misura degli altri elementi fisici che determinano le condizioni del vapore luminoso; e viceversa si è interpretato lo spettro non solo come un indizio della presenza di un elemento, ma anche delle condizioni in cui l'elemento si trova.

Si può dire dunque che siamo poco più che al principio di questo studio importante, e che gran parte del materiale accumulato ha scarso valore per esso.

Ordinariamente per i metalli si considerano tre spettri: Metalli.
quello di fiamma, quello d'arco, e quello di scintilla. Ma in ciascuno di questi tre tipi, principalmente nel primo e nell'ultimo, si ha una estesissima varietà.

Per le fiamme lo spettro dipende da varie circostanze; Fiamme.
dalla natura del processo chimico, dalla vivacità di questo, e dal modo come il metallo è introdotto. Per esempio, se nella fiamma del bruciatore di Bunsen è introdotta una perla di sale di sodio, non si hanno che le righe della serie principale, ma se il sale è invece introdotto in soluzione finamente polverizzata, compaiono anche quelle della prima accessoria ¹⁾, (Gony, de Watteville). Simili risultati si ottengono alimentando un bruciatore col gas misto ad aria che sia stata traversata da scariche elettriche tra elettrodi del metallo in esame (Hemsalech e De Watteville). Il caso delle fiamme è il più complicato, e io credo, quello che ha più bisogno di studio. Come per l'arco e le scintille si determinano gli elementi elettrici, così per queste bisognerebbe determinare bene quelli chimici.

L'arco elettrico a corrente continua dà necessariamente Arco continuo.
fenomeni meno vari, e per questa ragione e per la ricchezza

1) Dalla memoria del De Watteville (*Thèses Présentées à la faculté des sciences de Paris n.° 1184*, anno 1904) apparirebbe che sia la seconda accessoria ma si tratta di un errore forse di stampa, che il valore numerico delle lunghezze d'onda permette di correggere.

grande del suo spettro e per la intensità della sua radiazione che permette d'utilizzare facilmente gli strumenti più potenti, esso serve meglio degli altri mezzi di campione e di tipo; ed è preferito nella spettroscopia di misura.

Non però che nel suo spettro non si possano produrre variazioni cambiando, sia il modo di introdurvi l'elemento studiato, sia la natura degli elettrodi, il che porta naturalmente una variazione sugli elementi elettrici, i quali si possono anche far variare direttamente e variando la distanza tra i carboni.

Arco alternativo

L'arco a corrente alternata invece presenta durante un periodo una successione di spettri, che variano largamente, e che si possono riconnettere in modo sicuro e facile a tutte le circostanze di produzione, e sebbene esso sia stato per ora studiato da pochi, promette di divenire uno dei più sicuri ed efficaci mezzi di ricerca per questo campo. (De Watteville, Crew e Baker, Puccianti).

Scintille.

Ma le più ampie variazioni dello spettro si ottengono dalla scintilla, variando gli elementi elettrici del circuito di scarica: capacità, resistenza, autoinduzione. (Schuster, Hemsalech ed altri). Qui le esperienze, condotte da concetto veramente scientifico, sono abbastanza numerose perchè si possa dire che questo caso di molteplicità è il meglio conosciuto.

Altri mezzi di produzione.

Per la produzione degli spettri dei metalli sono stati usati, oltre a questi tre principali, altri mezzi svariatiissimi, termici, elettrici, chimici ecc.; i risultati talora possono essere riconnessi tra loro e con gli altri ricordati sopra, e ciò al solito quando sono state meglio determinate le condizioni di produzione. (Le esperienze più importanti sono quelle di Liveing e Dewar). Forse il più esteso, certo il più grandioso esempio di molteplicità spettrale, lo danno gli spettri stellari, i quali però non possono essere studiati, e in molti casi bisogna dire decifrati, che con l'aiuto di una estesa conoscenza delli spettri prodotti con mezzi fisici. È questo il campo ove si è svolta l'opera insigne, anche se in qualche parte non invulnerabile alla critica, di N. Lockyer.

Righe lunghe e corte.

A lui si deve per la maggior parte lo studio della molteplicità nelle diverse regioni di una stessa sorgente, col suo metodo (detto anche delle righe lunghe e corte) che consiste

nel proiettare sulla fenditura una immagine reale della sorgente. Metodo che egli stesso aveva già applicato allo studio dei corpi celesti.

È interessante osservare come i procedimenti della spettroscopia fisica seguono quelli della spettroscopia astronomica. Già da molti anni era nell'uso comune degli astronomi, seguendo il Lockyer stesso ed il Janssen, dopo proiettata l'immagine del sole sulla fenditura dello spettroscopio e portata questa tangente al lembo per osservare lo spettro di righe chiare, di allargarla, per scorgere la forma delle protuberanze; quando questo stesso procedimento fu introdotto nel laboratorio di fisica dal Lenard, e applicato con felicissimo successo all'arco elettrico.

Cenno storico.

In seguito gli astronomi già da qualche anno avevano per le osservazioni dell'eclisse semplificato questo procedimento, abolendo la fenditura, e sostituendola con la falce di cromosfera solare che rimane scoperta immediatamente dopo il secondo contatto, e immediatamente prima del terzo: quando la stessa semplificazione alla disposizione del Lenard fu fatta dal professor Garbasso¹⁾. Con questi ultimi metodi non si ha più la riga, ma al suo posto una immagine della sorgente che permette di riconoscere come l'emissione corrispondente è distribuita in essa.

Immagini monocromatiche.

I gas si studiano quasi esclusivamente colle scariche elettriche, e il più spesso con piccola pressione, (tubi a vuoto) e danno esempi di molteplicità interessantissimi.

I gas.

1) Seguendo questa imitazione dei metodi astronomici, io ho ultimamente composto una disposizione simile a quella dello spettro eliografo. Un primo obiettivo fotografico forma un'immagine dell'arco sopra la fenditura di uno spettroscopio a visione diretta. A questo è tolto l'oculare, e posta in sua vece una seconda fenditura nel piano focale del telescopio, la quale è collocata in modo da lasciar passare, volta per volta una sola riga, di cui un secondo obiettivo proietta un'immagine sulla lastra fotografica. Quando lo spettroscopio si fa scorrere trasversalmente con moto uniforme, su'la lastra rimane l'immagine dell'arco ottenuta con luce monocromatica corrispondente volta per volta alla riga scelta. Questa disposizione presenta sopra quella dello spettroscopio senza fenditura il vantaggio che la larghezza delle righe non deforma le immagini dell'arco, e che i carboni in luogo di dare due spettri continui, danno anch'essi la loro immagine, di modo che riman più facile vedere la relazione di posizione tra vapori ed elettrodi.

L'apparire o il predominare di certe o certe altre righe dipende sopra tutto dagli elementi elettrici della scarica; nella maggior parte dei casi pare che la densità della corrente abbia un'importanza capitale, ma secondo Trowbridge e Richards si tratterebbe principalmente dell'essere la scarica oscillante o no. Bisogna osservare che la specie della scarica influisce sopra la resistenza del tubo e viceversa; quindi non è così facile separare i diversi elementi. Quanto alla molteplicità degli spettri dei gas, è bene dir subito che uno dei casi più tipici di un doppio spettro di righe è presentato dall'argo che è un gas monoatomico: quindi non si può pensare neanche in questo caso a una scissione della molecola in atomi liberi.

Fatta così una rapida rassegna dei metodi sperimentali per lo studio della molteplicità, dirò in sintesi dei risultati.

Gli spettri di fiamme sono i più semplici ossia più poveri di righe; il numero di queste aumenta attivando maggiormente il processo di combustione; così le serie accessorie del sodio che mancano nello spettro del becco bunsen, compaiono in quello della fiamma alimentata da un soffio di ossigeno. Lo spettro d'arco è ancora più ricco, e in esso sono sviluppate le serie fino a termini assai elevati. Lo spettro della scintilla di un condensatore di grande capacità con piccolissima autoinduzione e resistenza nel circuito, mostra altre righe che si aggiungono a quelle dell'arco, e presenta notevoli variazioni di intensità relativa: si dicono *rafforzate* quelle righe che l'arco presenta deboli e la scintilla forti, e si possono chiamare indebolite quelle che subiscono il cambiamento opposto.

I cambiamenti ottenuti passando dalla fiamma del becco-bunsen a quella con soffio di ossigeno, proseguono nello stesso senso, passando da questa all'arco, e ancora passando dall'arco alla scintilla, di guisa che questi quattro modi di produzione si posson considerare come quattro gradi di una scala. Nè da questa scala si esce quando si varino le condizioni dell'arco e della scintilla.

Per esempio, coll'arco a corrente alternata si ottiene nelle diverse fasi una serie di spettri che gradatamente pas-

Gas monoatomici.

Risultati delle esperienze a pressione ordinaria.

La scala delle molteplicità.

sano da quelli della fiamma, che si hanno nella fase di corrente nulla, al più alto gradino che si possa raggiungere coll'arco. Variando le condizioni del circuito di scarica, li spettri delle scintille percorrono pure la stessa scala, e da esser simili a quelli di fiamma per scariche oscillatorie ottenute con grande autoinduzione, attraversano i gradi dell'arco e li oltrepassano quando sia molto piccola l'autoinduzione, e grande la capacità. L'Hemsalech è riuscito con una elegante disposizione a confrontare gli spettri prodotti negli istanti successivi da una scarica oscillatoria, ed ha visto che si aveva ancora la stessa scala di spettri.

Nè diversa è la scala che si ottiene confrontando col metodo delle righe lunghe e corte le varie parti di una stessa sorgente: così le parti più esterne dell'arco corrispondono ai gradi più bassi, e le parti più interne ai più alti, e la scintilla di un grande condensatore tra elettrodi metallici è avvolta da una aureola che presenta le righe corrispondenti ai gradi più bassi, e dà quelle corrispondenti ai gradi più alti, cioè le righe rafforzate soltanto nella sua linea assiale.

Ma bisogna osservare che nel percorrere dal basso all'alto questa scala, non solo compaiono delle righe nuove, rinforzandosi gradatamente, ma si perdono pure gradatamente le vecchie; di modo che ogni riga sussiste soltanto in un certo intervallo della scala. Questo non appare subito dalla maggior parte delle esperienze, perchè non è facile evitare che le parti più esterne della sorgente presentino sempre i gradi più bassi. Per ciò il Lockyer confronta lo spettro di arco con quello di scintilla, e rileva da questo le righe rafforzate, tralasciando le altre, e compone così una tavola che corrisponde al più alto grado di eccitazione da lui raggiunto, e gli serve per l'analisi spettrale delle stelle bianche. Ma ultimamente il Goldstein è riuscito a produrre lo spettro di alcuni metalli alcalini in modo da ottenere sole le righe di più alta eccitazione. Questo spettro non ha nulla a comune con quello che si osserva ordinariamente.

Col concetto classico che l'emissione sia termica, si sono fatti corrispondere i gradi di questa scala a gradi diversi di temperatura, e si son chiamate righe di bassa temperatura

Un sol parametro.

quelle di fiamma, ossia le righe lunghe, di media temperatura quelle che dominano nell'arco, di alta temperatura le righe più corte nell'arco, le rafforzate e quelle proprie della scintilla di capacità.

Ma abbiamo visto quanto si sia discusso sulla emissione di temperatura. Quindi per non adoprare parole che pregiudichino una quistione non risolta, e forse non risolubile, è meglio adoprare la parola *eccitazione* che lascia il campo libero ad ogni ipotesi.

Ma qui va richiamato ciò che è detto nella prima parte riguardo alla *temperatura elettrica* di Stark e alle temperature parziali di Smithells.

In quelle ipotesi è faci e trovare la spiegazione del fatto che tutti questi risultati si possono ordinare in funzione di un sol parametro, il quale potrebbe essere la temperatura vera e propria nel caso dell' emissione termica, la temperatura parziale nel caso delle fiamme, la temperatura elettrica nel caso dell' arco e della scintilla.

Apparenti difficoltà.

Qui però bisogna osservare che non in tutti i casi la cosa è così semplice, e vi sono altri elementi di cui bisogna tener conto. Liveing e Dewar hanno mostrato con un seguito di bellissime esperienze l' influenza che esercita sulle righe dei metalli nell' arco la presenza di un altro elemento, e ciò ha fatto pensare al Pringsheim che la luminescenza chimica abbia una parte importante nella luminosità dell' arco. Ma veramente le modificazioni osservate dagli spettroscopisti inglesi mi pare che si possano riferire semplicemente a una variazione di densità del vapore luminoso, o per esser più precisi, a una variazione di densità dei vibratorii. Infatti siccome l' arco è sottoposto all' azione ossidante dell' atmosfera, è naturale pensare che l' aggiungere a un metallo un altro metallo o un gas riducente possa aumentare la densità del vapore del primo, proteggendolo, per dir così, dalla ossidazione dell' aria, e invece l' introduzione di un gas ossidante possa diminuirne la densità. Ma non si può escludere che queste alterazioni chimiche mutino anche il grado di eccitazione dell' arco; e sarebbe opportuno anche qui fare misure dell' energia elettrica spesa, per avere di ciò un indizio diretto.

Insomma l'insieme dei risultati sopra descritti e quelli ancora ottenuti con altri mezzi, ma sempre alla pressione atmosferica, sono, almeno per ora, ordinabili secondo le variazioni di un solo parametro (oltre la densità, si capisce).

Ma non potrei contraddire il Pringshein quando afferma che ciò non sia possibile per la luminosità elettrica dei gas e vapori rarefatti.

Gas e vapori rarefatti.

E non deve parere strana questa distinzione: anzi si può scorgere facilmente alcuna ragione che la giustifichi. In un gas che si trovi a una certa pressione non piccola, per esempio quella dell'atmosfera, nel quale cioè il cammino libero degli ioni non possa esser che breve, l'energia elettrica subisce tutte le sue trasformazioni, fino a quella ultima in energia radiante, luogo per luogo: e non è quindi assurdo pensare che le condizioni in ciascun luogo dipendano da un sol parametro, ciò equivalendo a dire che vi sia tra temperatura termica ed elettrica, una relazione che rimanga la stessa finchè rimane costante la pressione. Ma si può intanto pensare che tale relazione vari appunto colla pressione, e ciò equivale a introdurre un secondo parametro. Quando poi questa divenga estremamente piccola, allora la cosa si complica anche più: un gas fortemente rarefatto in ciascun luogo è sottoposto alle collisioni degli ioni provenienti da un altro luogo relativamente lontano; di modo che è naturale pensare le condizioni determinate almeno da due parametri, l'uno corrispondente al luogo di emissione, l'altro agli ioni provenienti dall'esterno ¹⁾.

Più di un parametro.

1) Per chiarire questo concetto si consideri l'energia emessa p. e. dalla parete di vetro di un tubo di Crookes in faccia al catodo. Essa è calda, ed emette per questo delle onde lunghe che non raggiungono il limite rosso dello spettro visibile, e che costituiscono una radiazione puramente termica, e la temperatura del vetro sarebbe il parametro locale. Ma emette ancora una luce verde di fluorescenza che dipende principalmente dal parametro esterno, cioè dalla temperatura elettrica dei raggi catodici. La sua emissione totale si può quindi considerare come funzione di due parametri, che in questo caso è facile scindere col pensiero, e colla esperienza far variare separatamente.

Un altro esempio di radiazione che dipenda da due parametri è quella di una sostanza fluorescente esposta alle radiazioni di una lampadina a incandescenza; i due parametri sono la temperatura della sostanza e quella del filamento di carbone.

Così gli effetti della temperatura termica e di quella elettrica possono essere non solo diversi, ma senza una relazione costante tra loro.

Parmi che questa sia la via più logica di connettere i risultati numerosissimi a pressione ordinaria, che nel loro insieme alcuni ordinano ancora secondo il concetto della scala di temperatura, con quelli certo più complessi dei gas rarefatti.

Ma lasciamo queste sottigliezze teoriche, e torniamo alle esperienze.

Queste insegnano, oltre le cose già esposte, che vi è un' intima connessione tra la regolarità e la molteplicità. Per esempio, i diversi elementi delle doppie e delle triple appaiono e scompaiono insieme e con intensità sempre proporzionali, e colle stesse variazioni di aspetto. E così gli elementi di ciascuna serie variano di pari passo. Comportamento diverso hanno invece le righe delle diverse serie; quelle della serie principale corrispondono a gradi di eccitazione più bassi; si presentano quindi come righe lunghe col metodo di Lockyer, poi vengono le righe della prima serie accessoria, e infine quelle della seconda serie accessoria. E ciò da un lato conferma il valore obiettivo delle regolarità spettrali, dall' altro aiuta nella ricerca di queste, indicando quali sono le righe, i cui numeri di vibrazione possono essere provati per le serie o per le differenze costanti. Riguardo alle righe che non fanno parte della serie, ve ne sono poi di quelle corrispondenti a gradi di eccitazione più elevati, oppure a gradi di eccitazione inferiori; e ciò collima con quanto è stato detto nella seconda parte, che cioè le serie corrispondono a un certo stadio della materia.

Interessantissime sono poi le esperienze iniziate da Leonard col metodo detto sopra dello spettroscopio senza fenditura. Esse ci rivelano addirittura la forma delle regioni della sorgente corrispondenti ai diversi gradi della scala. Le immagini date dai due elementi di una doppia, e anche dai diversi elementi di una stessa serie sono uguali fra di loro; più grandi sono quelle della serie principale, poi viene la prima, poi la seconda accessoria, e in generale vanno impiccolendo col crescere del

Relazione tra regola-
rità e molteplicità.

Esperienze di forma.

grado di eccitazione: il che era da aspettarsi secondo le esperienze col metodo delle righe lunghe e brevi. Ma ciò che questo metodo non aveva ancora lasciato osservare, è che le immagini sono più deboli nel centro, rivelando la forma cava della sorgente luminosa (Lenard, Garbasso, Puccianti); ciò che si spiega facilmente ammettendo che nella parte centrale regni un grado di eccitazione così elevato, da oltrepassare il limite superiore di produzione di quella riga particolare ¹⁾.

E qui si presenta subito il problema di determinare sperimentalmente la relazione fra queste forme e questi diversi gradi di eccitazione e la corrente elettrica che li produce più o meno direttamente. A ciò si presta meglio l'arco alternato; esso in effetto ci mostra doppiamente la scala di molteplicità colle sue varie fasi e coi suoi vari involucri concentrici. (Puccianti).

Ed ora veniamo a un problema teorico assai importante perchè ha un significato più chiaro e una relazione coll'esperienza più diretta di quelli incontrati fino a questo punto.

La interpretazione della molteplicità.

Abbiamo già detto che le righe si pensano come prodotte dal movimento di ipotetici *vibratori*, che saranno sistemi più o meno complessi di cui ciascuno corrisponderà a una riga o anche a più righe, e probabilmente a una intera serie, come una corda sonora dà l'intera serie delle note armoniche.

Orbene, della molteplicità si offrono alla mente due interpretazioni, e si tratta di scegliere tra esse. Il Prof. Garbasso mise ben chiaro il loro diverso significato.

I^a Sono sempre presenti tutti i vibratorî, ma in certe condizioni altri sono eccitati altri no. Ossia la differenza non è nelle equazioni del movimento, ma nelle costanti di integrazione.

Sola variazione della eccitazione.

II^a Si hanno diversi vibratorî nei diversi stadii; ossia cambiano le equazioni del movimento.

Variazione di costituzione.

1) Veramente queste esperienze hanno trovato un oppositore nel Professor Kayser: ma nonostante la sua grande autorità, io anche per le esperienze fatte personalmente, seguo in questo il Lenard e il Garbasso.

In queste due ipotesi, in forma moderna e con significato matematico preciso, sono formulati due vecchi modi di vedere opposti; nella prima quello che va anche sotto il nome di *ipotesi della campana*, nella seconda, opportunatamente sfrondata, la *ipotesi della dissociazione di N. Lockyer*.

Richiamando quanto è detto alla fine della prima parte, si scorge subito che la chiave della quistione è nelle esperienze di inversione e di dispersione anomala.

Responso della esperienza.

Le prime, specialmente quelle classiche di Liveing e Dewar, quelle della autoinversione che è presentata massimamente dalle righe lunghe ecc., riprese in considerazione da questo punto di vista, si accordano bene colla seconda ipotesi e male colla prima, ma l'intralcarsi dei fenomeni di emissione e di assorbimento, la diversità di aspetto e di invertibilità delle righe tolgono alquanto di chiarezza all'interpretazione di queste esperienze.

Più chiaramente parlano per alcune righe del calcio, dello stronzio e del sodio le esperienze di dispersione anomala condotte sull'arco alternato. (Puccianti). La prima ipotesi è dunque insufficiente, ed è necessario per spiegare la molteplicità, ammettere una variazione di costituzione.

Se ci si riferisce alla legge di Kirchhoff, che qualitativamente non è mai stata posta in contraddizione coi fatti,

$$E = A \epsilon$$

bisognerà ammettere che non solo varii ϵ il potere emissivo del *corpo nero*, funzione della lunghezza d'onda e della temperatura, ma anche A , potere assorbente del corpo, varii colle varie condizioni.

Bisogna avvertire che la seconda ipotesi non esclude la prima; si può pensare benissimo che in due diverse condizioni si abbiano gli stessi vibratorii colla stessa densità, cioè la stessa costituzione, ma pure l'energia delle loro vibrazioni sia diversa. Del resto queste differenze dipendenti dalla sola eccitazione non possono essere di grande importanza. Invero soltanto nel caso di vapori metallici a temperatura poco elevata per es. di vapori di sodio in un palloncino di vetro, si può osservare la riga per assorbimento e non per emissione. Quando

invece la somministrazione dell' energia in una o in altra forma è sufficientemente attiva, cioè con tutti i modi ordinari di produzione dei vapori luminosi, non si osservano righe invertite senza le corrispondenti righe chiare, anzi è sempre più sensibile ai mezzi di osservazione la riga chiara della corrispondente invertita. Ciò significa che, se anche una differenza relativa alla sola eccitazione vi può essere, questa non può fare che, almeno qualitativamente, lo spettro invertito non sia compreso in quello di emissione.

Queste conclusioni sono di grande importanza per la spettroscopia celeste, la quale anzi vi è stata fondata sopra dai ricercatori, in parte inconsapevolmente. Se esse si negassero, tutto ciò che si è scoperto mediante il confronto delle righe oscure solari e stellari colle righe chiare prodotte nel laboratorio, si ridurrebbe a coincidenze di lunghezze d' onda, che potrebbero provare tutt' al più la semplice presenza di certi elementi nel sole e nelle stelle. Qui è da richiamare ed estendere ciò che è detto verso la fine della seconda parte (pag. 17). Se si ammette che la molteplicità dello spettro invertito corrisponda a quella dello spettro di emissione, la analisi spettrale acquista un gran numero di corrispondenze e riprove, entro le regolarità e fuori di esse, e quel che è più, ci rivela il grado di eccitazione o lo stadio costitutivo della materia negli astri. Anzi mentre nelle sorgenti dei nostri laboratori non riusciamo che difficilmente e per via di artifici ad avere una sola porzione limitata della scala, liberandoci dai gradi più bassi, ciò invece si presenta naturalmente in molti spettri stellari. Onde N. Lockyer ebbe a dire con espressione singolarmente immaginosa: « per
« molto tempo ho desiderato di avere una fiala incandescente, in
« cui poter raccogliere ciò che si produce nel centro della
« scintilla; e finalmente questa fiala mi è stata data dalle
« stelle ».

Applicazioni alla spettroscopia celeste.

La molteplicità degli spettri stellari.

PARTE QUARTA.

! Vibratori.

Ho già notato le insormontabili difficoltà di fatto contro cui si urta volendo attribuire senz'altro l' ufficio di vibratore

I vibratori non sono gli atomi.

all'atomo, e la necessità di ammettere il sopravvenire in esso di un'alterazione, perchè divenga capace di emettere o assorbire le oscillazioni luminose, le quali costituiscono lo spettro di righe. Ora voglio aggiungere che se si immagina un gas monoatomico che emetta per temperatura, si cade in una contraddizione di natura teorica.

Infatti un gas monoatomico è un gas in cui l'energia interna variabile, sia tutta forza viva molecolare; ma allora quale può essere la fonte dell'energia delle vibrazioni che danno l'emissione? Evidentemente non vi è risposta possibile. Dunque anche per questa via siamo condotti ad ammettere che l'atomo non sia capace di produrre vibrazioni luminose, se non subisce prima una alterazione, e neanche ad assorbirle.

Un numero grandissimo di fatti convalidano l'ipotesi che i vibratorii degli spettri di righe sono ioni positivi, (Stark). L'alterazione che l'atomo deve subire per esser capace di produrre le vibrazioni corrispondenti a una riga, è dunque la perdita di uno o più elettroni negativi.

Citerò sommariamente i principali fatti che comprovano questa tesi. Primo di tutti è da ricordare quello assai conosciuto che l'emissione delle righe va di pari passo colla conducibilità elettrica. Il mezzo che meglio si presta ad osservarlo è l'arco elettrico: se si caricano progressivamente i carboni di sali metallici, si osserva che da un lato lo spettro si arricchisce di righe via via più espanse, e dall'altro la differenza di potenziale tra i carboni diminuisce notevolmente.

Ma più evidenti sono le esperienze che mostrano nel vapore di sodio l'effetto della dispersione anomala variare di pari passo colla conducibilità elettrica.

La esperienza di Liveing e Dewar sull'autoinversione delle righe dell'idrogeno si illustra facilmente in questo concetto: la scarica produce gli ioni positivi, e il loro numero aumenta con la densità della corrente. Un gas non ionizzato, non può presentare le righe. Non pare facile produrle per assorbimento a temperatura e pressione ordinaria con uno dei soliti mezzi di ionizzazione che producono ioni complessi.

Ipotesi che i vibratorii
sieno ioni positivi.

Fatti che confermano
tali ipotesi.

Così sebbene l'atmosfera terrestre specialmente nelle alte regioni, sia ionizzata, si capisce come le *righe* dei suoi gas non compaiono come righe telluriche nello spettro solare; quelle che compaiono sono di bande.

Le righe telluriche.

Le protuberanze solari si spiegano facilmente come regioni di ionizzazione dell'atmosfera solare. E della grande variabilità, della possibilità di formarsi separate dal globo fotosferico, delle forme capricciose e pittoresche, ci si può rendere conto facilmente.

Le protuberanze solari.

Niente di più facile a spiegare dell'espansione delle righe metalliche in vicinanza del carbone negativo dell'arco, se si pensano prodotte da ioni positivi.

Tendenza delle righe metalliche di portarsi al catodo.

Ma anche nella scarica per flusso di una pila ad alta tensione, si osserva una tendenza della luminosità dei metalli introdotti colla perla di sali, a portarsi verso il polo negativo (Riecke e Stark). L'esperienza è ben visibile adoprando un sale di litio che dà luce rossa.

Resultati simili si hanno colle scariche elettriche nei gas rarefatti e colle scintille (Garbasso).

Lo Stark ha ancora provato il contegno nel campo elettrico, dei vapori di Mercurio che emettono le righe, facendo passare un pennello luminoso dal tubo in cui si stabiliva l'arco nel vuoto in un tubo laterale, nel quale si trovavano due altri elettrodi; ed ha verificato che questi vapori luminosi hanno una carica positiva.

Vapori di mercurio.

Ma le più notevoli esperienze in proposito sono quelle iniziate appunto dallo Stark sopra i raggi positivi che, traducendo male la denominazione del Goldstein *Canalstrahlen*, si sogliono chiamare anche in italiano raggi canali.

Le esperienze di Goldstein stesso e di Wien hanno mostrato che questi raggi sono costituiti da particelle cariche positivamente, e che il rapporto della carica alla massa è dell'ordine stesso di quello della elettrolisi; anzi con accurate esperienze per l'idrogeno è stato trovato addirittura uguale. E la velocità, variabile con la caduta di potenziale catodica, è dell'ordine dei millesimi di quella della luce. Orbene, secondo l'ipotesi che i vibratori siano appunto gli *atomi* *ioni*, era da aspettarsi che lo spettro di questi raggi canali

Raggi canali.

presentasse uno spostamento dovuto all'effetto di Doppler, e precisamente verso le onde lunghe se i raggi si avvicinano all'osservatore, in senso contrario, se se ne allontanano, e in generale lo spostamento dovesse essere proporzionale al coseno dell'angolo formato dalla direzione dei raggi con quella della visuale. Queste previsioni sono state pienamente verificate dalle esperienze fatte da Stark e altri sopra l'idrogeno, l'elio, il mercurio. Ma insieme si sono manifestate altre particolarità che non possono essere passate sotto silenzio.

Lo spettro dei raggi canali si presenta piuttosto complicato. In esso si posson vedere le bande del gas contenuto nel tubo, e queste non danno traccia dell'effetto di Doppler, mostrando che i vibratori dello spettro di bande non sono gli ioni positivi che costituiscono i raggi, ma particelle relativamente in quiete le quali vengono eccitate a vibrare per urto dai raggi canali. A lato delle righe spostate si trovano anche le righe ferme, che sono divise dalle spostate mediante un intervallo relativamente oscuro. Queste righe ferme mostrano che oltre i vibratori in movimento, ve ne sono altri compagni in quiete, i quali non fanno parte dei raggi, ma del gas che questi attraversano: inoltre la riga spostata ha una certa larghezza che indica non essere tutti i vibratori animati dalla stessa velocità.

Velocità massima.

La presenza di velocità minori della massima non deve meravigliare, perchè può bastare a spiegarla anche la semplice resistenza che i raggi incontrano nella loro propagazione. La velocità massima dovrebbe corrispondere alla forza viva degli ioni, che essi acquistano movendosi davanti al catodo, e che si può uguagliare al lavoro della forza elettrica. Per calcolare questo lo Stark ammette che gli ioni si formino nella luminosità catodica, e che traversino con moto accelerato il secondo spazio oscuro detto spazio di Crookes, e lo spazio luminoso più vicino al catodo (primo strato catodico), e poi proseguano per inerzia attraverso il canale e dietro il catodo ove il campo elettrico è trascurabile. Di più come egli mette l'anodo in posizione tale che si trovi a contatto della luminosità catodica, pone senz'altro uguale la differenza di

potenziale tra questa e il catodo (caduta catodica) a quella misurata con l'elettrometro tra gli elettrodi del tubo. Manifestamente egli adotta per la caduta catodica, e quindi anche per la differenza di potenziale percorsa dagli ioni, un limite superiore. Chiamando E questa differenza di potenziale, ϵ la carica, μ la massa, v la velocità finale dell'ione sarà:

$$\frac{\mu v^2}{2} = E \epsilon$$

ed il valore del rapporto ϵ/μ che di qui si ricava, non potrà essere che un limite inferiore. E veramente esso risulta alquanto più piccolo di quello determinato con mezzi elettromagnetici che, come abbiamo detto, corrisponde assai bene a quello dell'elettrolisi. Fin qui dunque nessuna grave difficoltà, ma essa sorge quando ci si voglia rendere ragione perfettamente delle velocità inferiori alla massima e dell'intervallo oscuro che separa la striscia spostata dalla riga ferma.

Le velocità inferiori alla massima.

Secondo lo Stark vi sarebbero tutte quante le velocità da zero alla massima, ma le più piccole non darebbero l'emissione.

Egli è condotto ad ammettere che quando un ione si muove nell'etere, esso, per effetto soltanto di questa traslazione, debba emettere luce, e l'intensità di questa debba esser proporzionale alla seconda potenza del rapporto tra la velocità di traslazione e la velocità della luce, quindi essere insensibile per piccoli valori della velocità, e crescere notevolmente con questa.

Relazione tra velocità ed emissione.

Ma queste sue vedute teoriche sono state contraddette da G. A. Schott, che svolgendo minutamente la teoria matematica elettromagnetica secondo un metodo del Lorentz, giunge alla conclusione che il movimento relativo all'etere può solo aumentare leggermente, per velocità dell'ordine di quelle in questione, l'emissione del vibratore; quindi egli preferisce di ammettere che nei raggi canali non vi siano ioni animati da piccole velocità, ma che queste siano comprese entro due li-

Teoria elettro-magnetica di Schott.

miti, uno massimo, e uno minimo non molto lontani. I vibratori formatisi nella luminosità catodica, cadrebbero attravverso lo spazio oscuro giungendo al catodo tutti presso a poco colla stessa velocità, la quale poi verrebbe ridotta di un ammontare tra il 20 e 50 per cento per effetto delle collisioni.

Queste ci potrebbero anche dare la spiegazione della energia emessa.

Senza pretendere di decidere la quistione, voglio notare che questo modo di vedere armonizza meglio con quanto si sa sulla luminescenza elettrica, e specialmente colle prime vedute così felici dello Stark stesso, che attribuiscono questa alle collisioni.

Valenza degli ioni.

Per quanto le determinazioni del rapporto ε/μ per ora riescano grossolanamente approssimate e per difetto, pure hanno dato modo allo Stark di poter riconoscere la valenza degli ioni corrispondenti alle righe, e trovare monovalenti quelli della serie di Balmer, monovalenti pure quelli delle righe del mercurio che si ordinano in serie di doppie, ma bivalenti quelli di altre righe del mercurio che formano triple. E ciò è in armonia con quanto è detto a proposito della regolarità che le doppie dominano negli spettri di elementi a valenza dispari, e le triple in quelli di elementi a valenza pari (pag. 15). I vari vibratorii corrispondenti alle diverse righe o serie di righe sono dunque ioni di diversa valenza, e ciò in linea generale concorda con quello che aveva intuito parecchi anni avanti il Lenard.

Ancora la molteplicità.

La chiave della molteplicità spettrale pare dunque trovata, e con essa un nesso nuovo fra i fenomeni ottici ed elettrici che per importanza va confrontato con il fenomeno di Zeemann. Che se con questo si riconobbe che le parti vibranti erano gli elettroni negativi aggruppati in un edificio complesso, ora si vede che questo edificio è l'ione positivo, cioè l'insieme di molti elettroni associati a una carica positiva leggermente superiore alla somma delle loro cariche negative. Nessuna contraddizione dunque, anzi alcune analogie che potrebbero esser riferite qui, se non avessi deliberatamente escluso il fenomeno di Zeemann dai limiti di questo rapporto.

Senza dilungarmi sopra molti pure interessanti particolari di queste esperienze dello Stark, dirò che la sua contribuzione alla fisica è ricca e grandemente feconda. Ciò a cui si arrivava faticosamente per via di induzioni, ora appare accessibile alla esperienza diretta. Gl' ipotetici vibratori che nella prima parte di questo scritto dovevano sembrare al lettore così indeterminati e quasi inconsistenti, e che poi coll'esperienza di molteplicità, inversione e dispersione anomala hanno preso valore matematico di un sistema ancora indeterminato di equazioni differenziali, ora prendono corpo per effetto di queste esperienze dello Stark, e si mostra finalmente che essi appunto eran già stati oggetto di studio sotto un altro rispetto.

La via in cui si è incamminata la spettroscopia sperimentale è dunque la seguente :

Ordinare le righe col criterio delle regolarità e della molteplicità, e ricercare le varie specie dei vibratori, cioè dei varii ioni positivi, che si possono ottenere dall'atomo.

Ciò rimanendo nel campo della fisica generale, porta a conoscere meglio la conduzione elettrica dei gas, e a fare avanzare per tal via il problema centrale della costituzione della materia.

Per le applicazioni astrofisiche è manifesto come una conoscenza completa e non più empirica della molteplicità è indispensabile ad approfondire lo studio non solo delle specie di materia, ma anche degli stadii in cui essa si trova nei corpi celesti, e determinare su fondamenti fisici sempre più stabili le fasi della loro evoluzione.

Quanto alla spettroscopia matematica, sebbene essa non rientri nei limiti di questo rapporto, voglio avvertire come ad essa si presentano due problemi.

I.^o Tradurre in linguaggio analitico la incapacità a radiare e ad assorbire dell'atomo neutro, e la capacità a far ciò dell'ione positivo ¹⁾.

1) Ciò è cosa diversa dal problema trattato da G. A. Schott (Phil. Mag. Vol. XIII, 6^a serie, pag 189, 1907) in cui l'ionizzazione viene considerata semplicemente come origine dell'energia delle vibrazioni.

II.° Riprendere lo studio della espansione delle righe fondandosi sulla teoria cinetica, ma introducendo l'ipotesi che i vibratorî non sieno molecole o atomi neutri ma ioni, cioè particelle elettrizzate aventi quindi un raggio di azione maggiore ¹⁾.

1) Già lo Stark ha considerato il campo degli ioni come causa della espansione delle righe, ma solo per azione diretta sulle oscillazioni, esercitata dagli ioni vicini.