SULLA MECCANICA DELLA LUMINOSITÀ; E WIEDEMANN ¹⁾.

(Sunto).

Mentre sono assai numerose le misure fatte per determinare la posizione delle righe nello spettro, e molti i tentativi fatti per assegnare in esso la distribuzione della luminosità e dell'energia e per rappresentare tutto ciò per mezzo di formule analitiche, pochissime ricerche sono state fatte per riconoscere la meccanica dei fenomeni luminosi. In generale tutto si è limitato alla ricerca dell'intensità dell'illuminazione, senza occuparsi dell'energia delle particelle vibranti che emettono la luce, e dalla quale questa dipende.

Riferendosi a diversi suoi precedenti lavori, il Wiedemann ha stabilito in questo che è qui riassunto molti fatti importanti per la meccanica della luminosità, provando sperimentalmente le deduzioni teoriche e determinando anche i valori numerici delle grandezze che ha avuto luogo di dover considerare.

Generalità. — Produzione di luce.

Secondo i recenti concetti sulla costituzione dei corpi, oltre ai movimenti di traslazione delle molecole col loro centro di gravità, si ammettono dei movimenti rotatorii e oscillatorii attorno al centro di gravità, ritenuto fisso, non solo delle parti materiali delle molecole, ma anche delle atmosfere d'etere da cui esse son circondate. Nei gas i moti di traslazione del centro di gravità producono soltanto debolissima emissione di luce; e lo Stokes ²⁾ ha voluto dedurre da questi lo spettro continuo debolissimo che accompagna quello a righe del sodio. Il Wiedemann ³⁾ dimostrò che i moti rotatorii non posson produrre nè gli spettri a righe nè quelli a colonnato. Come causa della produzione di luce non restano dunque, per i gas, che i moti intermolecolari,

1) *Wied. Ann.* XXXVII, pag. 177-248, 1889.

2) Ved. un lavoro di Schuster, *Phil. Trans. Lond.* pag. 37, 1879.

3) *Wied. Ann.* V, pag. 307, 1878.

sia delle particelle materiali, sia delle atmosfere d'etere; ma sarà più appresso mostrato che soltanto le vibrazioni delle particelle materiali potranno produrre della luce. Nei solidi e nei liquidi la luce può esser prodotta tanto dalle vibrazioni delle intere molecole attorno alla posizione del loro centro di gravità quanto da quelle degli atomi. Le prime darebbero spettri continui uguali per tutti i solidi incandescenti; le altre determinerebbero le differenze nell'emissione della luce dei diversi corpi.

Le considerazioni teoriche che seguono si riferiscono ai concetti della luminosità introdotti dal Wiedemann ¹⁾, e alla separazione che ne risulta di fenomeni affatto diversi, ma che pel passato erano stati in generale fra loro confusi.

Il Wiedemann chiama *luce* l'intero complesso di raggi fra l'estremo infrarosso e l'estremo ultravioletto. I movimenti delle molecole che producono la luminosità sono chiamati, per brevità, *movimenti luminosi*, per distinguerli dalle vibrazioni della luce emessa. Per *intensità* delle vibrazioni s'intenderà quell'*energia*, misurata in piccole calorie al secondo, che è trasportata dalle vibrazioni delle onde luminose emesse dalle molecole del corpo luminoso; per *energia luminosa* (Leuchtenergieinhalt) l'energia di quei movimenti delle molecole, o dei loro atomi, che producono la luce irraggiata. La prima energia dipende dal modo con cui la seconda diminuisce col tempo. Una delle principali ricerche di questo lavoro sarà quella di mostrare come l'energia luminosa si possa dedurre dall'intensità. Per *splendore* s'intenderà l'intensità misurata col fotometro, cioè con mezzi fisiologici.

Secondo la teoria cinetica dei gas, che è posta a fondamento di queste ricerche, a temperatura costante esiste un rapporto ben determinato fra l'energia cinetica dei movimenti traslatorii corrispondenti alla temperatura, e quella dei movimenti intermolecolari, tanto nell'insieme, come per ogni loro specie, e quindi anche fra quella dei movimenti traslatorii e quella dei movimenti luminosi: altrimenti non sarebbe possibile alcuno stato stazionario; e se accadono delle perturbazioni in un senso o in un altro, sia per aumento di moti luminosi, sia invece per la loro diminuzione in seguito all'irraggiamento, il sistema ten-

1) Cfr. N. Cim. 26, pag. 275.

derà a riprendere il valor normale di quel rapporto, con adeguate trasformazioni di una specie di energia nell'altra.

Luminescenza, e temperatura della luminescenza.

In alcuni casi speciali, tuttavia, non esiste un rapporto normale fra i movimenti traslatorii corrispondenti alla temperatura, e i movimenti luminosi; e già in un lavoro precedente ¹⁾ l'A. ha introdotto il nome di *luminescenza* per quei fenomeni luminosi che sono più intensi di quelli che corrispondono alla temperatura considerata. In tutti quei casi nei quali si presenta luminescenza, l'energia del movimento luminoso è maggiore di quella di cui sopra è stato detto che è corrispondente al rapporto determinato soltanto dalla temperatura, e perciò l'A. ha dovuto considerare diverse specie di luminescenza a seconda del modo di eccitazione. Così nella *fotoluminescenza* specialmente, che comprende la fluorescenza e un certo numero di casi di fosforescenza, son compresi quei fenomeni nei quali la luce incidente provoca nell'interno delle molecole delle vibrazioni che determinano direttamente un'emissione di luce; perciò in essa non son compresi i casi nei quali la luce incidente provoca da prima dei fenomeni chimici, che determinano poi secondariamente un'emissione luminosa, casi che rientrano nella luminescenza chimica.

Per *temperatura della luminescenza* è definita qui quella temperatura alla quale bisognerebbe portare un corpo, senza decomporlo, perchè per ogni lunghezza d'onda, da indicarsi caso per caso, producesse luce dello stesso splendore di quella che emette effettivamente in seguito ai processi della luminescenza.

Si può ora intanto notare che la produzione della luce nei fenomeni della luminescenza dei gas non può essere spiegata ammettendo che in conseguenza della diversità delle velocità delle singole molecole, come è ammesso dalla teoria cinetica dei gas, alcune molecole separate posseggano una temperatura molto elevata e perciò diventino luminose. Perchè, se così fosse, alla temperatura dell'incandescenza (e se questa temperatura fosse definita, com'è, dalla grande velocità di traslazione delle mole-

1) Cfr. *N. Cim.* 26, pag. 275.

cole) la maggior parte delle sostanze si decomporrebbe, specialmente le sostanze organiche che sono fluorescenti o fosforescenti allo stato di vapore. Lo stesso vale pei solidi e pei liquidi; soltanto per questi i limiti entro i quali son comprese le velocità delle molecole son più ristretti che pei gas.

*Temperatura della luminescenza,
e la seconda legge della termodinamica.*

In ogni trattazione matematica che si riferisce alla seconda legge della termodinamica, compariscono espressioni dQ/T , che contengono quantità Q di calore, che sono fornite al corpo o ne sono sottratte, divise per la temperatura assoluta T alla quale ciò avviene. Ma se nella comunicazione di energia si presenta luminescenza, la temperatura che corrisponde a quei moti intermolecolari, che saranno in seguito definiti, che determinano la luminescenza, cioè la temperatura della luminescenza, è assai maggiore della temperatura del corpo luminescente misurata col termometro ¹⁾. Dobbiamo perciò in quei casi dividere in due parti le variazioni di energia che si presentano: in una, che corrisponde alla temperatura media dominante, qual'è definita dai movimenti molecolari di traslazione; e in un'altra, che è determinata dai moti intermolecolari. E così l'espressione $\int dQ/T$ deve dividersi nelle due corrispondenti parti. Se la luce della luminescenza non è omogenea, ma si compone di singole linee luminose, o se produce uno spettro continuo, allora si dovrà determinare la temperatura e la corrispondente energia per ogni raggio emesso di determinata lunghezza d'onda. Ogni termine di $\int dQ/T$ prende allora la forma $\sum_x dQ_x/T_x$, ove T_x è la temperatura definita dai moti di traslazione o da quelli interni, e dQ_x la corrispondente quantità di calore. Devesi anche notare

1) L'ipotesi, che si fa nel dedurre la seconda legge, che il calore non possa passar senza lavoro da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura più alta, in seguito alle precedenti considerazioni sulla luminescenza deve essere intesa diversamente, perchè nei fenomeni della luminescenza un tal passaggio può benissimo aver luogo.

che nell'integrale tutti i termini pei quali la temperatura della luminescenza è molto alta, son piccolissimi; mentre essi, secondo il solito modo di calcolo, hanno un valore considerevole.

Che tali fenomeni di luminescenza si presentino effettivamente, si può dimostrare direttamente in molti casi: così per es. i gas con le scariche elettriche si fanno divenir luminosi senza il corrispondente aumento della temperatura; e altrettanto dicasi dei fenomeni della *luminescenza chimica*, e specialmente in quelli ove meno si aspetta. Le esperienze di W. v. Siemens ¹⁾ hanno mostrato che i gas scaldati molto al di sopra di 1000° non emettono luce, e pure è luminosa la fiamma dell'alcole. Questa emette da prima i raggi ultravioletti; nella combinazione dei componenti dell'alcole coll'ossigeno si devon dunque produrre dei moti interni, pei quali la corrispondente temperatura della luminescenza è molto superiore a quella della fiamma. Analogamente deve avvenire per lo solfo e per il solfuro di carbonio che bruciano e in molti altri casi: per es. nella luminosità del fosforo a bassa temperatura, nell'emissione della luce che si ha quando l'anidride arseniosa cristallizza cambiando disposizione molecolare, ecc.

In questi fenomeni di luminescenza, la produzione di moti interni di temperatura diversa da quella mostrata dal termometro si può riconoscere direttamente coll'occhio, quindi è senza altro evidente la necessità di separare in due parti le quantità di calore; ma processi analoghi si presentano anche in molti altri casi in cui non sono direttamente percettibili, come nella maggior parte dei fenomeni chimici, e per es. quando la luminescenza si limita ai raggi di lunghezza d'onda maggiore o minore di quelle che posson percepirsi dall'occhio.

Oltre questi moti oscillatorii interni, di temperatura diversa dalla media, che producono tal luminescenza, altri possono prodursene anche di natura diversa, come rotatorii, ecc., che non sono in grado di produrre delle onde luminose nell'etere circostante, come può essere il caso nella conduzione elettrica degli elettroliti. Ma di questi l'A. si limita a darne notizia preliminare.

1) *Wied. Ann.* 18, pag. 311, 1883.

Luminescenza e legge di Kirchhoff

La produzione della luce può, secondo quanto è stato sopra osservato, aver luogo o per un aumento di temperatura, o in seguito a luminescenza.

Per la luminosità che resulta dall'aumento di temperatura è valida la legge di Kirchhoff sul rapporto fra l'emissione e l'assorbimento. Su di esso è fondata la nota inversione delle righe dello spettro. La luce provocata dalla luminescenza non obbedisce, invece, a tal legge, com'è mostrato, p. es. dal contegno dei corpi fluorescenti, che emettono luce di refrangibilità diversa da quella della luce assorbita. Provando se la legge di Kirchhoff è valida o no, si può, anzi, spesso distinguere i due fenomeni.

Per trovar le cause per le quali la legge di Kirchhoff vale per i corpi incandescenti e non vale in generale per quelli luminescenti, si posson fare le seguenti considerazioni. Com'è stato detto, a motivo degli urti delle molecole in un gas ha luogo un continuo scambio fra l'energia di traslazione e quella intermolecolare (della quale ultima l'energia luminosa è una parte) e perciò ne resulta uno stato finale medio. Se una molecola qualunque subisce un aumento di energia intermolecolare, per es. per l'assorbimento della luce incidente, essa ne perde altrettanta negli urti immediatamente successivi; e se ha una deficienza di energia intermolecolare, tosto la riacquista. Ora il potere emissivo dipende dalla facilità con la quale parte di questa energia intermolecolare prodotta dagli urti, e corrispondenti all'energia luminosa, è restituita sotto forma di *vibrazioni luminose*, cioè dipende dall'attrito fra le molecole vibranti del corpo e l'etere che le circonda. L'assorbimento dipende dalle stesse quantità, e quindi anch'esso dalla struttura molecolare. Ma poichè da una parte il potere emissivo è tanto maggiore quanto è maggiore quell'attrito, e dall'altra parte il potere assorbente cresce del pari col medesimo attrito, così il potere assorbente e quello emissivo devono procedere ugualmente; e quindi soltanto per tutti i corpi pei quali esiste questa reciprocità vale la legge di Kirchhoff. L'applicabilità della legge di

Kirchhoff ai fenomeni luminosi presuppone dunque una trasmutabilità uniforme dell'energia intramolecolare, specialmente di quella luminosa, in energia di traslazione e viceversa, perchè soltanto in questo caso il rapporto fra l'energia assorbita e quella emessa può esser funzione della lunghezza d'onda.

Ma se le condizioni son tali che l'energia intermolecolare prodotta dall'assorbimento della luce incidente non è convertita dopo pochi urti in energia di traslazione, allora la quantità dell'energia luminosa aumenta gradatamente, e una nuova emissione si aggiungerà a quella dipendente dalla temperatura, cioè si produrrà luminescenza. Che qui non vale più e che non può valere la legge di Kirchhoff è chiaro, perchè la struttura della molecola è tale che la trasformazione uniforme dell'energia luminosa in quella del moto di traslazione, e viceversa, non può allora aver più luogo; anzi, sembrerebbe che la legge di Kirchhoff fosse applicabile soltanto nel caso ideale di un corpo luminoso, in cui l'assorbimento non producesse nessun aumento nei moti luminosi. Quella legge vale dunque soltanto per quella parte del moto luminoso, che non è luminescenza. Del resto la legge stessa non è stata provata vera quantitativamente per i gas luminosi, e tutto si è limitato alla verifica qualitativo-quantitativa di alcune sue conseguenze.

Come dipende la luminescenza dal modo di eccitazione.

La luce luminescente per l'intensità e pel calore dipende in alto grado dal modo di eccitazione.

Nella fotoluminescenza, e specialmente nella fluorescenza e nella fosforescenza, il colore della luce emessa dipende da quello della luce eccitante. Nell'elettroluminescenza, scariche diversamente intense provocano diverse qualità di radiazioni. I limiti delle stratificazioni nei tubi di scarica sono di colori diversi secondo che son rivolti al polo positivo o a quello negativo. Ciò si osserva anche meglio se in un tubo di scarica si mescolano idrogeno e vapor di sodio. Di più la colorazione dell'involucro che circonda il catodo è diversa da quella della luce positiva. I composti dello solfo, che diventano luminosi per luminescenza chimica, danno colori diversi a seconda della loro tem-

peratura. E come l'A. stesso ha fatto notare in una comunicazione successiva (*Wied. Ann.* XXXVIII, pag. 488, 1889) il crown nel fosforoscopio emette luce di un bel verde, mentre sotto l'azione dei raggi catodici dà luce verde-cupa. Il flint e il vetro poco fusibile emettono nel fosforoscopio luce verde, nei raggi catodici luce bleu; cioè i raggi catodici eccitano luce più rifrangibile di quella eccitata dai raggi solari.

Anche l'ordine dell'intensità dell'emissione luminosa può in due corpi esser completamente invertito, secondo il modo di eccitazione. Così se nell'elettroluminescenza un corpo A è luminoso al pari o più di un altro corpo B, non è necessario che lo stesso abbia luogo nell'incandescenza o nella luminescenza chimica. Ne sono esempio il mercurio e il sodio: nella fiamma a gas il primo, portatovi sotto forma di vapore, non è quasi affatto luminoso, mentre emette luce vivissima nei tubi di Geissler; il sodio è invece molto luminoso in ambedue i casi.

In alcuni casi luminescenza e ignizione si succedono l'una all'altra: per es. nella fiamma una parte del fenomeno luminoso è dovuto certamente alla luminescenza chimica, e un'altra a fenomeni d'ignizione, almeno quando si separano particelle solide. Se in un tubo pieno d'idrogeno si fanno passare scariche di tale intensità che si manifestino appena le righe del suo spettro, l'idrogeno non è scaldato ancora fino all'incandescenza; se invece si adoprano scariche molto energiche, alla luminosità primitiva si aggiunge un forte aumento di temperatura che produce l'incandescenza. Soltanto per i raggi emessi per l'incandescenza l'assorbimento sarà corrispondente alla legge di Kirchhoff; non così per gli altri. E anche le righe di diversa lunghezza, che si osservano quando l'immagine di una fiamma orizzontale è proiettata sulla fenditura verticale di uno spettroscopio, dipendono senza dubbio, in parte almeno, dai differenti processi di luminescenza e di incandescenza; e sono in corso delle ricerche per dedurre da questo fenomeno quali righe dello spettro sien dovute alla luminescenza, e quali all'incandescenza.

Differenze nel modo della produzione e dell' emissione della luce; eccitazione continua e discontinua. — Valore dell' intensità luminosa.

In tutte le ricerche sulla luminosità si devon ben distinguere due classi principali di fenomeni: prima quelli nei quali *sempre le stesse* particelle emetton luce, e poi quelli nei quali i moti luminosi son prodotti da molecole *sempre diverse*.

Il primo caso, del quale soltanto qui sarà trattato, si presenta nei fenomeni ordinari della fluorescenza, dell'elettroluminescenza, ecc.; il secondo si presenta nei fenomeni chimici (come la combustione del fosforo) nella cristallizzazione dell'anidride arseniosa, e nei fenomeni luminosi che offrono i composti fosforescenti dello solfo.

La quantità di energia che si comunica a un corpo e che dà luogo ai movimenti luminosi, subisce continuamente una diminuzione in conseguenza dell'emissione della luce, e lo stato finale del corpo, per quanto si riferisce ai fenomeni luminosi, dipende dalle relazioni fra queste due quantità: se esse, cioè se la somministrazione e la perdita di energia per l'unità di tempo, diverranno uguali, si presenterà uno stato stazionario.

a) La *somministrazione dell'energia* che provoca la luce o può esser continua, o può ripetersi a intervalli più o meno grandi.

Una comunicazione *continua* si ha quando si determina la fluorescenza con la luce incidente, perchè le interruzioni che si osservano nel fosforoscopio non debbono considerarsi affatto, essendo infinitamente lunghe in confronto del periodo di vibrazione. Alla stessa categoria appartengono probabilmente la luminescenza catodica e l'elettroluminescenza.

Eccitazione *discontinua* si ha in molti altri casi, come nei gas incandescenti. Nell'urto di due molecole una parte dell'energia di traslazione è trasformata in energia luminosa, e di questa una porzione è perduta per la radiazione esterna nella traiettoria libera fra due urti.

I due casi devon trattarsi separatamente perchè il modo dell'eccitazione è essenzialmente diverso. Nell'incandescenza

sono le azioni reciproche fra le molecole che si urtano, sieno esse o no della stessa specie, che producono i movimenti cui è dovuta la luce; mentre nella foto- e nella elettroluminescenza la luce è dovuta a un movimento che è comunicato alle particelle dall'esterno.

b) La *diminuzione dell'energia luminosa* può parimente aver più cause. È da prima causata dalle vibrazioni della luce emessa; poi per gli urti di due molecole una parte dell'energia dei moti luminosi può convertirsi in energia di traslazione e quindi aumentare di temperatura; inoltre è da notare che entro ogni molecola gli atomi che posson compiere vibrazioni luminose saranno soltanto quelli associati in un particolar modo (e che qui saranno chiamati atomi *lucigeni*) e un'altra causa di diminuzione consisterà nel potersi i moti di questi comunicare in parte ad altri contigui non lucigeni. Oltre a ciò, secondo la struttura delle molecole, soltanto una specie particolare di vibrazioni potrà essere spenta, mentre altre resteranno inalterate, analogamente a quanto si presenta nelle vibrazioni sonore.

Come esempi possono qui citarsi le soluzioni di fluoresceina e di eosina ¹⁾ nella glicerina, ottenute coll'aggiungere gelatina alle soluzioni di quelle sostanze, e lasciando seccare. Nella luce fluorescente di tali corpi, osservata durante l'illuminazione stessa, lo spettro è continuo dal rosso al verde; in quella fosforescente, che è osservata qualche poco dopo, si ha un minimo quasi affatto oscuro nell'aranciato. Dunque in tali corpi per il complesso dei raggi del ranciato la perdita di energia luminosa è causata non solo dall'emissione, ma anche da un assorbimento avvenuto entro le molecole stesse.

Consideriamo ora le relazioni fra l'intensità della luce emessa da un corpo, studiando separatamente i casi dell'eccitazione continua e di quella discontinua.

A) Se l'eccitazione è continua si può usare la relazione

$$(1) \quad di = (\phi - bi) dt.$$

¹⁾ E. Wiedemann, *Sitzb. d. phys. med. Soc. Erlangen*, luglio 1887, Cfr. *N. Cim.* 21, pag. 258, 1887.

La variazione di dell'intensità che avviene nell'elemento di tempo dt è uguale alla variazione ϕdt dell'intensità prodotta da cause esterne, diminuita della variazione $bi dt$ dovuta alla radiazione, ove si ammetta che la diminuzione dell'intensità sia proporzionale all'intensità esistente nel momento considerato ¹⁾.

Come si vede dalla (1), b è il valor reciproco del tempo nel quale l'unità d'intensità è irraggiata quando lo splendore del corpo raggianti si mantenga uguale all'unità. La diminuzione di splendore può esser qui dovuta tanto alla radiazione quanto all'assorbimento interno.

La funzione ϕ dipende essenzialmente dal modo dell'eccitazione.

Per la fotoluminescenza possiamo ammettere $\phi = AJ$, cioè che ϕ sia proporzionale all'intensità J della luce incidente; allora A è la reciproca del tempo necessario ad eccitare l'unità d'intensità coll'intensità incidente uguale a 1; oppure A rappresenta la frazione dell'intensità incidente che, durante l'unità di tempo, è convertita in intensità irraggiata. Allora

$$di = (A J - bi) dt,$$

e se C è una costante

$$i = 1/b (AJ - Ce^{-bt}).$$

Se $i = 0$ per $t = 0$, si ha $C = AJ$, e quindi

$$(2) \quad i = \frac{AJ}{b} (1 - e^{-bt}).$$

Altre equazioni, diverse dalle (1) e (2), si avranno per altre ipotesi sulla dipendenza di di da i ; ma poichè l'intensità irraggiata deve crescere con quella incidente si avrà sempre un'equazione analoga alla (2). Le conclusioni seguenti saranno quindi essenzialmente sempre valide.

A rigore, per ogni lunghezza d'onda occorrerebbe un'equazione della forma (1), perchè il valore di b può essere ben diverso per raggi di diversa lunghezza d'onda, come lo mostrano le esperienze sopra accennate coll'eosina e colla fluoresceina; e anche il

1) Questa equazione vale per le intensità comunicata e irraggiata; ma se si ammette che l'intensità irraggiata sia proporzionale all'energia luminosa esistente, può applicarsi senz'altro anche alle intensità dei moti luminosi.

valore di A dipende dal colore della luce eccitante, come mostrano molti corpi fluorescenti.

L'intensità i_i della *luce fluorescente*, cioè l'intensità della luce ottenuta con illuminazione continua, è determinata dal valore di i per $t = \infty$; essa è così grande che la perdita è uguale al guadagno, e quindi deve essere $di/dt = 0$; dunque sarà

$$(3) \quad i_i = \frac{A J}{b}.$$

Lo splendore della luce fluorescente dipende dunque dalla frazione dell'energia incidente trasformata in vibrazioni luminose e dalla perdita di energia che è definita da b . La prima quantità dipende a sua volta dall'assorbimento, ecc.; la seconda dell'intensità dell'emissione e dalla perdita d'energia causata sia dall'urto delle molecole, sia dall'attrazione mutua degli atomi costituenti la molecola. Il grande aumento della luce fluorescente che si presenta, se con l'aggiunta di gelatina si fanno più vischiose le soluzioni di corpi fluorescenti, si può riferire alla diminuzione di quella parte di b che corrisponde alla perdita di energia causata dagli urti; perchè per l'aumentato attrito, e quindi per la diminuita mobilità, le molecole si urtano molto più raramente.

B). Consideriamo ora il secondo caso, nel quale per una causa qualunque l'energia è portata ad un valore costante, e quindi al tempo $t = 0$ il corpo irraggiante è lasciato a se stesso e si toglie la causa eccitante. Si ammetterà che la perdita di energia avvenga soltanto per l'irraggiamento e non per l'assorbimento, e che durante l'irraggiamento la quantità di energia luminosa contenuta in una particella non sia aumentata da processi che avvengano nell'interno della molecola, nè da urti di altre molecole.

Se, allora, i è l'intensità misurata con un'unità qualunque, cioè l'energia emessa per unità di tempo al tempo t , b la costante di cui sopra, durante il tempo dt il corpo irraggiante perde una quantità di energia luminosa

$$di = - bi \, dt.$$

Integrando da 0 a ∞ si ottiene la quantità totale dell'energia luminosa delle particelle vibranti, perchè in un tempo ∞

tutta l'energia deve essere emessa; dunque la quantità totale L di energia che si ottiene è:

$$L = \int_0^{\infty} i \, dt = \int_0^{\infty} i_0 e^{-bt} \, dt = \frac{i_0}{b}.$$

Se si conosce l'intensità i_0 per $t=0$, e la costante b , quest'equazione ci dà, nelle precedenti ipotesi, l'energia luminosa del corpo studiato.

Potere emissivo totale e vero.

L'energia emessa dall'unità di peso di un corpo nell'unità di tempo, che è contenuta nei raggi compresi in una piccola regione dello spettro fra le lunghezze d'onda λ e $\lambda + d\lambda$, si può indicare con $s_\lambda d\lambda$, se s_λ è l'energia contenuta nella regione fra λ e $\lambda + 1$, e se in quella regione si trova in ciascun punto la stessa energia come nel punto λ ; s_λ si può dunque chiamare il *potere emissivo vero* al punto λ , riferito all'unità di peso. Lo spessore dello strato irraggiante è qui supposto tanto sottile, che si possa trascurare in esso l'assorbimento dei raggi emessi; e l'energia si suppone misurata in unità termiche.

Se la regione considerata dello spettro si estende da λ_1 a λ_2 , l'energia emessa è

$$S_\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} s_\lambda \, d\lambda.$$

S_λ è il *potere emissivo totale* dell'unità di peso fra le lunghezze d'onda λ_1 e λ_2 , e rappresenta l'energia emessa nell'unità di tempo dall'unità di peso del corpo considerato, per tutti i raggi compresi fra λ_1 e λ_2 .

Si deve notare che S_λ e s_λ non erano mai stati trovati sperimentalmente, e che per l'innanzi l'emissione non era riferita a una quantità determinata del corpo raggiante, ma soltanto alla sua unità di superficie. Moltiplicando s_λ e S_λ pel peso molecolare del corpo, si ottengono i poteri emissivi molecolari.

Per la determinazione sperimentale dei due poteri emissivi nello spettro visibile, espressi in misura termica, devonsi determinare per un dato corpo (e meglio sarebbe per uno affatto nero)

l'irraggiamento in misura termica, e, col metodo che sarà qui sotto indicato, confrontare e rendere uguale il suo splendore con quello del corpo da studiarsi; poichè, a splendore uguale, anche l'energia, relativa alla stessa regione dello spettro, che arriva all'occhio è la stessa. Dovrà dunque esser da prima stabilito il rapporto delle energie ricevute dall'apparecchio, le quali sono proporzionali ai poteri emissivi delle due sorgenti luminose e dipendono dalla distanza del corpo luminoso, dallo spessore dello strato irraggiante, ecc.; inoltre dovrà tenersi conto della dispersione.

Andamento delle determinazioni sperimentali.

Poichè in tutte le misure di cui qui si tratta si doveva determinare il potere emissivo in misura termica, cioè in piccole calorie al secondo, occorreva ridurre prima in misure assolute le misure fatte per una certa distanza dalla fenditura del fotometro, colla lampada all'acetato di amile che serviva come sorgente di confronto. Ciò fu ottenuto mediante il confronto coll'irraggiamento di un filo di platino incandescente, pel quale fu trovata tanto l'energia irraggiata da 1 g. di Pt, espressa in piccole calorie al sec., quanto il rapporto fra l'energia totale e quella corrispondente a una data regione dello spettro, p. es. al giallo. Poi fu confrontato lo splendore totale di una fiamma luminosa a gas colorata dal sodio, con lo splendore della fiamma all'acetato di amile, e quindi fu dedotto il potere emissivo in piccole calorie al sec. per un grammo e per una molecola di sodio. Infine fu determinata la costante b , e coll'aiuto del suo valore così trovato, fu determinato il valore dell'energia luminosa L e perciò quello dell'energia cinetica dei movimenti luminosi.

Le misure furon fatte da prima per la linea D, e come lampada di confronto servì sempre quella all'acetato di amile.

La disposizione sperimentale adottata nella determinazione in misura assoluta dello splendore della lampada campione, fu la seguente. A una determinata distanza della fenditura del collimatore del fotometro di Glan e sul prolungamento del suo asse, fu situato un filo d di platino col suo asse parallelo alla fenditura, e per mezzo di una corrente elettrica fu portato all'incan-

uescenza. Davanti al prisma di confronto fu posta l'altra sorgente luminosa. Il filo di platino si trovava nel vuoto perchè la perdita della sua energia fosse determinata soltanto dall'irraggiamento, e non dalle correnti di convezione, e poichè il filo nel riscaldarsi si dilata, per impedire che s'incurvasse era tenuto sempre teso con un peso opportunamente disposto.

Il prisma a doppia immagine del fotometro fu disposto in modo che i quadrati delle cotangenti degli angoli di deviazione fossero proporzionali allo splendore J del filo di platino. L'apparecchio usato differiva da quello descritto dal Glan soltanto per una rotazione di 180° fatta subire al prisma di Wollaston.

La quantità E d'energia perduta in un secondo dal filo di platino per illuminazione costante, in unità termiche, è proporzionale al prodotto della resistenza w del filo pel quadrato dell'intensità i della corrente; e se w e i son misurati in ohm e in ampere, si ha

$$E = 0,24 wi^2$$

ove 0,24 è il fattore necessario a ridurre l'energia misurata in ohm-amp. a energia misurata in piccole calorie al secondo.

La misura di w fu ottenuta con un ponte di Wheatstone, che in uno dei rami conteneva il filo di platino d , e in uno dei rami adiacenti un galvanometro destinato a misurare l'intensità della corrente i . Il coefficiente di riduzione di tal galvanometro era determinato spesso per mezzo di un voltmetro a miscuglio esplosivo.

Fu da prima ricercato in qual modo l'intensità della luce nel giallo cresce al crescere della temperatura. Se si indicano con w_{15} e con w_t i valori di w alle temperature di 15° e di t° , con i l'intensità della corrente e con J lo splendore nel giallo, fu trovato:

$w_{15} =$	0,2555				
w_t	0,6314	0,6609	0,6923	0,7274	0,7336
i	1,997	2,195	2,478	2,843	3,383
w_t/w_{15}	2,471	2,587	2,709	2,847	3,028
$w_t i^2$	2,518	3,184	4,251	5,879	8,854
J	0,025	0,0935	0,189	0,455	1,761

Secondo W. Siemens ¹⁾ il rapporto $w/w_{15} = 2,471$ corrisponderebbe circa a 700° c., quello $= 3,028$ à circa 1000° c.; quindi in quest'intervallo di temperatura il valore di J cresce di circa 70 volte, in concordanza con ciò che trovò Violle ²⁾, secondo il quale per la linea D fra 775 e 1045° c. crescerebbe di 72 volte.

Dalle cifre su riportate si vede che la radiazione J nella parte visibile cresce assai più rapidamente di quella totale E (misurata da wi^2); perchè mentre la prima diviene 70 volte maggiore, la seconda non lo diviene che $3\frac{1}{2}$ volte. Risultati analoghi si hanno dalle ricerche di Violle per le altre porzioni dello spettro visibile; ma al crescere della temperatura l'intensità cresce più lentamente per i raggi meno rifrangibili che per gli altri. Ora è da notare che nella radiazione totale sono anzi tutto contenuti i raggi infrarossi, il cui aumento è più lento di quello che è dato dai numeri sopra riportati; ma contemporaneamente si vede che anche per le più elevate temperature la radiazione nell'infrarosso dà il contributo prevalente alla radiazione totale. Perchè, l'aumento straordinariamente rapido della radiazione nella parte visibile dello spettro non serve a compensare quello tanto più lento dell'infrarosso.

Risultati analoghi furono ottenuti dallo Schnebeli ³⁾ nelle sue ricerche con una lampada Swan.

*Determinazioni numeriche dell'irraggiamento
pel platino, pel sodio, ecc.*

Dalle misure fatte nel modo anzi detto, e dai calcoli che per brevità si tralascia di riportare, il Wiedemann trovò che 1 cm². della superficie del filo di platino scaldato a circa 1000° irraggia 4,7 piccole calorie al secondo. Il valore così trovato è maggiore di quello indicato dal Bottomley ⁴⁾, forse per la maggior temperatura adoprata dal Wiedemann; per l'ordine di grandezza esso concorda con quello che il Tumlirz ⁵⁾ trovò nelle sue ricerche sull'equivalente meccanico della luce.

1) *Proc. R. Soc. Lond.* 35, pag. 166, 1883; *Beibl.* 7, pag. 769.

2) *Compt. Rend.* 92, pag. 866 e 1204, 1881.

3) *Wied. Ann.* 22, pag. 433, 1884.

4) *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 118, pag. 429, 1887.

5) *Wien. Ber.* 95 e 97, 1888.

Se d è lo spessore dello strato irraggiante, s il peso specifico del platino, il peso dello strato irraggiante che ha l'unità di superficie è $\gamma = sd$. Prendendo col Wien ¹⁾ $d = 10^{-5}$ cm., ed essendo $s = 21,5$, il peso dello strato irraggiante è $2,15 \cdot 10^{-4}$ g., e un grammo di platino alla temperatura di 1000° circa emette al secondo un'energia totale misurata da $2,2 \cdot 10^4$ piccole calorie.

Se per il peso assoluto di un atomo d'idrogeno si ammette il valore $7,5 \cdot 10^{-23}$ g., che si deduce dalle ricerche di Van der Waals, e si prende $= 194$ il peso atomico del platino, il peso di 1 atomo di platino è $15 \cdot 10^{-21}$ g.; e perciò 1 atomo di platino, allo stato solido e alla temperatura di circa 1000° emette un'energia data da $2,2 \cdot 10^4 \cdot 15 \cdot 10^{-21} = 3,3 \cdot 10^{-16}$ piccole calorie al secondo.

Poichè, secondo Violle, occorrono circa 38 calorie per inalzare da 0 a 1000° la temperatura di 1 grammo di platino, e poichè per scaldare ugualmente lo strato superficiale irraggiante occorrono $2 \cdot 10^{-4} \cdot 38 = 7,6 \cdot 10^{-3}$ calorie, si vede che l'energia irraggiata in un secondo dal platino a 1000° è circa 600 volte più grande di quella, che occorre per scaldare la stessa quantità di platino da 0 a 1000° .

Se si ha un filo di platino di raggio r cm. lungo 1 cm. l'energia M prodotta in 1 sec. per l'irraggiamento a 1000° e quella W comunicata per scaldarlo da 0 a 1000° son date da

$$M = 2\pi r \cdot 4,7 \quad W = \pi r^2 \cdot 21,5 \cdot 38,$$

quindi

$$W/M = 87 r.$$

Si vede dunque che per un filo dello spessore di circa $\frac{1}{100}$ di cm. l'energia irraggiata al secondo e quella comunicata per scaldarlo da 0 a quella temperatura sono presso che uguali. Per fili più sottili la seconda diminuisce molto rapidamente in confronto della prima.

I numeri indicati in queste ricerche per le temperature sono soltanto approssimati, perchè la resistenza elettrica misurata è la media di quelle che si hanno alle diverse temperature nei vari strati del filo.

Dopo le misure qui riportate, l'A. confrontò la lampada

1) *Wied. Ann.* 35, pag. 57, 1888.

all'acetato d'amile col filo di platino incandescente, e tenendo conto del fatto che il filo di platino è una sorgente luminosa lineare, mentre la fiamma è una superficie, trovò che l'energia E' dell'unità di superficie della fiamma stessa, espresso per quella E del filo incandescente di platino, è nel giallo

$$E' = 0,13 E.$$

Con misure analoghe alle precedenti, e col metodo sopra indicato, valutando la quantità di sodio che era volatilizzata nel bruciatore adoprato, l'A. trovò che il potere emissivo totale del sodio, cioè l'energia irraggiata da 1 grammo di sodio nelle due linee gialle, è di $3,2 \cdot 10^3$ picc. calorie al sec.; e quindi, nell'ipotesi (certamente non vera) che ambedue le linee abbian lo stesso splendore, a ciascuna di esse corrispondono 1600 picc. calorie al sec. Un atomo di sodio, che pesa $1,7 \cdot 10^{-21}$ g., emette dunque $5,5 \cdot 10^{-4}$ picc. calorie al sec.; ma poichè oltre a quelle direttamente osservate, bisognerebbe tener conto anche delle radiazioni infrarosse, i numeri così trovati sono al di sotto del vero.

Se l'anzidetta energia si divide per la larghezza di una linea del sodio, che è $\frac{1}{4}$ della distanza fra le due righe gialle del sodio stesso, e quindi $0,15 \mu\mu$, se per unità di lunghezza si prende $1 \mu\mu$ pel potere emissivo vero del sodio si ha

$$s_{Na} = \frac{1600}{0,15} = 10700.$$

Se ora si confronta questo con quello del platino, si trova:

$$s_{Na} / s_{Pt} = 5 \cdot 10^3;$$

quello del sodio è dunque assai maggiore di quello del platino.

Uno strato di platino di 1 cm^2 di superficie e dello spessore di 10^{-4} cm . che contiene $2 \cdot 10^{-4}$ g. di platino, è quasi affatto opaco. Secondo la legge di Kirchhoff adunque, uno strato di vapore di sodio che, a motivo del maggior potere emissivo dei suoi raggi, contiene minor quantità di sostanza, dovrebbe esser anch'esso opaco; dovrebbe cioè essere opaco uno strato che per cm^2 contenesse

$$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^3} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ g. di Na}$$

Nelle fiamme adoperate in queste ricerche, in uno strato di 1 cm^2 di superficie si trovavano $6,9 \cdot 10^{-7} \text{ g.}$ di Na, cioè quasi 20 volte più di quello che sarebbe necessario per produrre una opacità uguale a quella del platino. Se la legge di Kirchhoff valesse qui, la fiamma avrebbe dunque dovuto esser affatto opaca per i raggi gialli. L'esperienza mostra che per una tal fiamma si ha infatti un'inversione delle righe, cioè nel mezzo di ciascuna delle due linee gialle del sodio se ne presenta una nera, se la fiamma è attraversata da un fascio di luce bianca; ma l'assorbimento non è così grande come esigerebbe la legge di Kirchhoff, poichè la linea nera è limitata al centro. Quindi sembra che nella fiamma del sodio insieme ai fenomeni luminosi ordinari si presentino anche dei fenomeni di luminescenza. E infatti questa fiamma è sede di fenomeni chimici molto complicati, che richiedono uno studio accurato.

I poteri emissivi del sodio e del platino furono anche confrontati direttamente, tenendo il filo di platino teso nella fiamma a gas che serviva a bruciare il sodio: quando si voleva misurare la luce emessa dal platino, la fiamma era resa oscura spolverandovi dell'acqua; quando invece si colorava col sodio, il platino era allontanato dall'asse del fotometro. I risultati così ottenuti per i poteri emissivi totali concordano con quelli trovati col metodo precedente. Per i poteri emissivi veri non si ha, dal confronto diretto, lo stesso accordo; forse perchè la distribuzione dell'intensità luminosa è diversa da quella che è stata supposta nelle deduzioni teoriche.

Della differenza che passa fra il potere emissivo vero e quello totale, è da tenersi conto in molti casi, e specialmente nel confronto degli spettri a righe con quelli a colonnato. In ambedue il potere emissivo totale è lo stesso, o quasi; mentre quello vero per ciascuna regione dello spettro è maggiore assai negli spettri a righe che in quelli a colonnato. Di questa differenza devonsi tener conto specialmente nelle inversioni degli spettri; perchè l'assorbimento corrisponde all'emissione vera e non a quella totale.

Determinazione della quantità d'energia luminosa.

Secondo l'equazione $L = i_0 / b$ sopra stabilita, poichè ad i_0

si deve sostituire E_0 , cioè l'energia irraggiata nell'unità di tempo, purchè lo stato del corpo resti costante come al principio; e poichè E_0 è stato determinato colle precedenti misure, per trovare L non resta che determinare b , che dipende dalla velocità con la quale cessa di esser luminoso un corpo che è sottratto all'azione che provoca la luce.

Se J_t e J_0 sono le intensità cui son proporzionali le energie emesse ai tempi t e 0 , si ha

$$J_t = J_0 e^{-bt}, \quad \text{quindi} \quad b = (\log J_0 / J_t) / t \log e.$$

Per questi calcoli non si possono evidentemente adoperare le quantità ricavate da quei fenomeni nei quali, avendosi pure una diminuzione graduale dell'emissione luminosa, la diminuzione dello splendore è determinata non solo dalla diminuzione dei movimenti luminosi, ma l'energia luminosa è in parte sostituita da altri processi. Ciò si presenta nei corpi resi incandescenti per un aumento di temperatura, e che si raffreddano gradatamente per irraggiamento; poichè nel raffreddarsi, mentre le molecole perdono per irraggiamento una parte dell'energia dei loro moti luminosi, se l'energia del moto luminoso diminuisce al di sotto di ciò che corrisponderebbe alla temperatura dominante, una parte di essa è ristorata dagli urti molecolari a spese dell'energia di traslazione.

Se, inoltre, il corpo assorbe molta luce, e se lo strato usato è così spesso che tutte le sue molecole non possano emettere raggi luminosi, allora una porzione dell'energia delle parti più interne, più calde e non irraggianti, è trasmessa per conduzione agli altri strati esterni che si raffreddano per irraggiamento. In tali casi, perciò, il corpo perde non solo energia *sotto forma di movimenti luminosi*, ma perde anche la quantità totale di calore che gli era stata comunicata per riscaldarlo dalla temperatura dell'ambiente a una temperatura più elevata. Le misure del tempo impiegato nel raffreddamento dal calor bianco all'oscurità, non posson quindi impiegarsi nella determinazione di b .

Ricerche sul color luminoso di Balmain.

Nei fenomeni della fosforescenza non si presentano le cause secondarie sopra accennate. La sostanza adoprata in queste ricer-

che fu il colore luminoso di Ballmaain, che fu ridotto in strati sottili sciogliendolo nella gelatina e facendone seccare piccoli strati sopra lastre di vetro. Dalle misure fatte con opportuni apparecchi risultò che i tempi impiegati a passare da un determinato splendore all'oscurità dipende, per uno strato di quella sostanza, dal tempo che è durata l'illuminazione precedente. Se questo è brevissimo, per es. 1 sec., quel passaggio è molto più rapido di quando l'illuminazione è durata più a lungo. Perciò le misure fatte con quel colore, o con sostanze analoghe, non possono adoprarsi per trovare il valore di b .

Per spiegare questi fenomeni si può ammettere che la luce incidente provochi, nei corpi fosforescenti, delle modificazioni chimiche, che poi agiscono in senso opposto e producono perciò a loro volta della luce. La porzione più superficiale, che per prima subisce l'azione chimica, trasmetterà oltre quei raggi che erano assorbiti nella prima modificazione, e così strati sempre più interni subiranno l'azione chimica; accadrà cioè come nell'ioduro di mercurio, nel quale la modificazione gialla è trasparente per tutti quei raggi pei quali non lo è la modificazione rossa, e viceversa. Casi analoghi si presentano nelle diverse modificazioni del fosforo, del selenio, ecc.

Per quello che si riferisce alle modificazioni chimiche, si vede che è molto verosimile che le sostanze fosforescenti consistano di due modificazioni, una A stabile e l'altra B instabile, e che la modificazione A si trasformi nella B per l'assorbimento di certe radiazioni, la quale, per l'emissione della luce, si ritraformi nella modificazione A. Si avrebbe così analogia completa coi fenomeni della dissociazione provocata dal calore, nei quali l'aumento e la diminuzione di temperatura corrisponderebbero alla comunicazione e all'emissione della luce. Quest'ipotesi spiegherebbe anche perchè alcuni raggi dello spettro provocano per i primi una fosforescenza vivace, ma che dura meno: sarebbero, cioè, i raggi assorbiti dalla modificazione B, che eccitando appunto le molecole di B affretterebbero la loro trasformazione, con produzione di luce assai viva. La medesima ipotesi spiegherebbe anche un fenomeno osservato da Becquerel ¹⁾ nella fosfo-

1) *Compt. rend.* 90, pag. 1353, (1880).

rescenza dei solfuri delle terre alcaline; nonchè la triboluminescenza dei chetoni preparati dal Kraft ¹⁾, i quali emettono luce quando sono spezzati, o quando son mossi in una camera oscura.

Metodi per determinare il valore di b .

Se il colore di Bailmain non si presta per le ragioni anzi dette, altri fenomeni si conoscono che posson servire a determinare l'ordine di grandezza del valore di b .

a) Dalle osservazioni fatte da Michelson e Morley ²⁾ sulle frange d'interferenza con grande differenza di fase, risulta che colla luce del sodio sono visibili delle frange con una differenza corrispondente a 200000 lunghezze d'onda; quindi possiamo concludere che dopo un tempo uguale a quello che è necessario per compiere 200000 vibrazioni della luce del sodio, l'energia non è ancora nelle molecole vibranti ridotte alla metà; perchè altrimenti la differenza d'intensità dei due fasci che interferiscono sarebbe troppo grande, alla fine di quel tempo, per produrre delle frange d'interferenza visibili. Che un gran numero di vibrazioni possano aver luogo inalterate o senza grande diminuzione d'intensità, è dimostrato anche dal presentarsi di righe spettrali molto sottili, perchè le vibrazioni che le producono possono aver luogo soltanto nella traiettoria libera fra due urti, dacchè dal momento che le molecole si trovano entro la sfera dell'azione reciproca, le loro vibrazioni divengono irregolari. Dalle ricerche di Ebert ³⁾ si deduce che l'aumento del numero delle particelle luminose nell'unità di volume è quasi la sola causa dell'allargamento delle righe, segno sicuro che i modi di vibrazione divengono più complicati in seguito agli urti delle molecole della stessa specie.

Se si prende la lunghezza d'onda del sodio uguale a 0,0006 mm. il periodo d'oscillazione è $1/(5 \cdot 10^{14})$ sec., e si ha

$$J_1 = \frac{1}{2} J_0 = J_0 e^{-b \frac{200000}{5 \cdot 10^{14}}} = J_0 e^{-4 \cdot 10^{-10} b}$$

1) *Chem. Ber.* XXI 1888, pag. 2265.

2) *Sill Journ.* (3), 34, pag. 421, 1887.

3) *Wied. Ann.* 34, pag. 85, 1888.

da cui

$$b = 1.74 \cdot 10^9$$

Il valore esatto è certamente minore, perchè è certo che si compiono più di 200000 vibrazioni prima che sia $J_t = \frac{1}{2} J_0$.

b) Con uno specchio girante Feddersen ha osservato delle scariche oscillanti che sono separate da spazi perfettamente oscuri. La durata delle oscillazioni era $100 \cdot 10^{-7}$ sec. L'intervallo oscuro che corrisponde al passaggio da un'intensità elevata a un'altra piccolissima, per es. $\frac{1}{10000}$ del valore primitivo, è circa $\frac{1}{10}$ del periodo di oscillazione, cioè 10^{-6} sec.; quindi

$$J_t = J_0 / 10000 = J_0 e^{-b \cdot 10^{-6}}; b = 10^7.$$

Il valor vero è certamente maggiore.

c) Le scariche elettriche nei tubi di Geissler appariscono spesso così serrate fra loro negli specchi rotanti, che si seguono l'una all'altra a intervalli di $\frac{1}{10000}$ di sec., e son separate pur nonostante da intervalli quasi affatto oscuri.

Possiamo perciò supporre che durante $\frac{1}{100000}$ di sec. lo splendore sia ridotto almeno a $\frac{1}{10}$, e quindi

$$J_t = J_0 / 10 = J_0 e^{-b \cdot 10^{-5}}; b = 2,3 \cdot 10^5.$$

d) Nel fosforoscopio i liquidi fluorescenti non emettono più luce già dopo $\frac{1}{1000}$ di secondo; possiamo dunque porre

$$J_t = J_0 / 100 = J_0 e^{-b \cdot 10^{-4}}; b = 5 \cdot 10^4;$$

ma b è certamente maggiore, perchè così non si può determinare esattamente, non conoscendo nessun liquido che sia anche fosforescente, e per t non si può assegnare che un limite superiore.

e) Da esperienze fatte con corpi fosforescenti solidi, come per es. col nitrato d'uranio, si deduce $b = 10^3$.

f) Dal tempo necessario a un filo di platino per passare dal calor bianco all'oscurità, e che fu trovato uguale a 8 sec. si

dedurrebbe $b = 100$ circa; ma il tempo indicato è certamente troppo grande, perchè, come fu già notato, una parte dell'energia irraggiata è restituita dai moti di traslazione; il valore di b è dunque certamente maggiore di quello così ottenuto.

Valutazione della quantità di energia luminosa.

Secondo l'equazione sopra stabilita, per la quantità L dell'energia luminosa si ha $L = E_0/b$ in piccole calorie, ove E_0 si riferisce all'unità di peso. Ora si è trovato:

pel sodio $E_0 = 3,2 \cdot 10^8$; pel platino $E_0 = 2,2 \cdot 10^8$.

Ponendo da prima per ambedue $b = 10^8$, si avrebbe

pel sodio $L = 3,2 \cdot 10^{-8}$; pel platino $L = 2,2 \cdot 10^{-8}$

Se pel Pt si pone $b = 10^8$, ciò che dovrebbe esser più prossimo al vero, trattandosi di un corpo solido, si avrebbe pel platino $L = 22$ picc. calorie al sec.

Questi numeri rappresentano in misura calorimetrica l'energia cinetica effettiva dei movimenti intermolecolari che determinano l'emissione della luce nelle indicate condizioni della luminescenza. Si ha così per la prima volta un sicuro apprezzamento dell'ordine di grandezza dell'energia di tali movimenti, e siamo così posti in grado di ottenere nozioni più precise su quei movimenti medesimi.

Prova che le molecole materiali sono quelle che contengono l'energia luminosa. — Applicazione agli spettri.

Vediamo ora se le atmosfere d'etere delle molecole, o se le loro parti materiali son quelle che compiono i moti, che determinano l'energia luminosa. Quest'energia col decorrer del tempo viene emessa sotto forma di luce, e originariamente è presente sotto forma di vibrazioni, la cui forza viva massima è appunto uguale a quell'energia. L'ipotesi che da prima essa esistesse sotto forma di energia potenziale presenterebbe grandi difficoltà, specialmente pei gas monatomici.

Se v è la velocità con la quale le molecole vibranti passano per la loro posizione d'equilibrio, a l'ampiezza, T la durata d'oscillazione, il valore di v è dato com'è noto, dal massimo di

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(a \sin 2\pi \frac{t}{T} \right) = \frac{2\pi a}{T} \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

cioè

$$v = \frac{2\pi a}{T}.$$

Se m è la massa delle particelle vibranti, $\frac{1}{2}mv^2$ è l'energia luminosa che esse contengono; perchè qui, come quando si calcola l'energia delle oscillazioni di un pendolo, non si deve prendere il valor medio durante un'oscillazione, ma la forza viva che corrisponde alla velocità massima. L'energia totale determinata dal moto oscillatorio è irraggiata gradatamente, in modo del tutto indipendente dal fatto che in momenti diversi da quello in cui la particella passa per la sua posizione d'equilibrio, si componeva di energia potenziale e cinetica.

Se G è il peso della massa vibrante, che è contenuta in 1 grammo della sostanza luminosa, g l'accelerazione della gravità, 430 l'equivalente meccanico del calore, deve essere

$$430 \frac{E_0}{v} = \frac{1}{2} \frac{Gv^2}{g} = \frac{1}{2} \frac{G}{g} \frac{2^2 \cdot \pi^2 a^2}{T^2}.$$

Poniamo $g = 10 \text{ m}$, $T = \frac{1}{\alpha \cdot 10^{14}}$, ove $\alpha \cdot 10^{14}$ è il numero delle vibrazioni al secondo dell'etere pel raggio considerato; allora:

$$\alpha^2 = \frac{2 \cdot 10 \cdot 430}{2^2 \cdot \pi^2 \cdot 10^{28}} \frac{E_0}{\alpha^2 G b} = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 G b} \text{ (metri)}^2$$

Circa il peso G della massa vibrante, possiamo fare due ipotesi estreme:

1) Ammettiamo che sieno le particelle stesse che vibrano e che producono l'emissione della luce: allora $G = 1$.

2) Ammettiamo che oscilli l'etere che circonda la molecola. Il peso dell'etere vibrante si trova come appresso. Il peso

di una molecola d'idrogeno è, secondo la teoria cinetica dei gas, $15 \cdot 10^{-23}$ g. e il suo volume $4 \cdot 10^{-25}$ cm³. La densità dell'etere rispetto all'acqua è 10^{-17} , il peso dell'etere contenuto nel volume di una molecola d'idrogeno è quindi dell'ordine di grandezza di

$$4 \cdot 10^{-25} \cdot 10^{-17} = 4 \cdot 10^{-42} \text{ g.}$$

In ciò che precede si è supposto che l'etere occupi tutto il volume della molecola materiale e che entro i corpi abbia la stessa densità che ha nel vuoto; ma anche se la densità dell'etere si prende diversa, come lo mostrano gl'indici di refrazione, e se si suppone che formi soltanto un involucro attorno alla molecola, l'ordine di grandezza del valore ottenuta per G non è alterato.

1) Se dunque vibrano le particelle materiali, si ha

$$a_K^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b} (\text{metri})^2$$

2) Se vibrano le particelle dell'etere, si ha

$$a_A^2 = \frac{1}{4,6 \cdot 10^{25}} \frac{E_0}{\alpha^2 b \cdot 2,6 \cdot 10^{-10}} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^6} \frac{E_0}{\alpha^2 b} (\text{metri})^2.$$

Calcoliamo ora a_K e a_A pel sodio e pel platino.

Pel *Sodio* è: $E_0 = 3,2 \cdot 10^3$ picc. cal., $b = 10^8$, $\alpha = 5$, e quindi sostituendo il millimetro al metro si ha:

$$a_K = 1,7 \cdot 10^{-13} \text{ mm.} \quad a_A = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mm.}$$

Pel *platino*, ponendo $E_0 = 2,2 \cdot 10^3$, $b = 10^8$, $\alpha = 2$ si trova

$$a_K = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mm.} \quad a_A = 2,1 \text{ mm.}$$

Se anche si ponesse $b = 10^6$, si avrebbe

$$a_K = 1,1 \cdot 10^{-12} \quad a_A = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm.}$$

Se confrontiamo ora i valori così trovati di a_K e a_A col diame-

tro delle molecole, che dalla teoria cinetica dei gas sappiamo essere dell'ordine di 10^{-7} mm., si hanno i risultati seguenti:

Se nel platino l'energia luminosa è dovuta alle vibrazioni dell'etere, le ampiezze di vibrazione dell'etere dovrebbero esser di $\frac{1}{100}$ di mm. o più, ciò che è affatto impossibile a immaginarsi; dunque le vibrazioni devon esser compiute dalle molecole materiali. Lo stesso vale anche pel sodio, perchè anche per esso le ampiezze di vibrazione dovrebbero esser migliaia di volte maggiori del diametro delle molecole.

Se invece si ammette che le vibrazioni sieno compiute dalle molecole stesse, le loro vibrazioni dovrebbero essere in ambedue i casi piccole frazioni del diametro delle molecole, e ciò è incomparabilmente assai più probabile.

E se, per riprova, si calcola quali valori dovrebbe aver b , perchè le vibrazioni delle atmosfere d'etere nel platino incandescente avessero un'ampiezza uguale al diametro molecolare, cioè 10^{-7} mm. si troverebbe $\frac{1}{b} = 2,4 \cdot 10^{-18}$, e quindi in un tempo uguale a $2,4 \cdot 10^{-18}$ di sec. l'intensità si sarebbe ridotta a $\frac{1}{10}$ di quella iniziale (perchè $t = \frac{1}{b}$ è appunto il tempo necessario affinchè nell'ipotesi $i_t = i_0 e^{-bt}$ divenga $i_t = \frac{1}{10} i_0$); in altre parole basterebbero $\frac{1}{1000}$ del periodo di vibrazione per ridurre l'intensità a $\frac{1}{10}$ del valore iniziale, e ciò è assurdo. Lo stesso si trova pel sodio; dunque si può concludere: *l'energia luminosa è dovuta alle vibrazioni delle particelle materiali, e non a quelle dell'etere luminifero.*

La diversa specie degli spettri delle diverse sostanze deriva dunque dalla diversa struttura delle molecole dei corpi, e non dall'involucro d'etere che le circonda.

Per gli *atomi* luminosi, che si muovono liberamente nello spazio, e che producono spettri a righe, quelle vibrazioni posson consistere soltanto in cambiamenti opposti di posizione delle parti costituenti di un atomo materiale, che perciò non può avere una forma assolutamente fissa: sono dunque del tutto analoghe alle vibrazioni di una sfera deformata. Ciò serve di appoggio a quelle vedute teoriche che cercano di dedurre moti oscillatorii speciali per ogni corpo dalle equazioni che valgono per i corpi elastici.

Per i *composti* luminosi indecomposti, (che anche per le

massime dispersioni danno spettri a colonnato non riducibili a righe) la luminosità è dovuta agli spostamenti reciproci degli interi atomi separati che formano una molecola. Poichè le ampiezze sono piccolissime in confronto dei diametri delle molecole, esse posson benissimo aver luogo senza che i singoli atomi escano dalla sfera dell'azione scambievole, cioè senza che accada decomposizione.

La natura degli spettri dipende dunque da quella delle forze da cui dipendono le vibrazioni; e poichè nel caso degli atomi liberi sono analoghe alle forze elastiche e nel caso delle molecole vibranti sono forze scambievoli, è evidente che anche gli spettri relativi devono essere affatto diversi.

Energia luminosa e calore specifico dei gas monatomici.

La determinazione numerica dell'energia luminosa ci pone in grado di spiegare ciò che fu trovato da Kundt e Warburg ¹⁾ secondo i quali il vapor di mercurio rispetto al suo calore specifico si comporta come un gas monatomico, cioè col riscaldamento cresce in esso soltanto la velocità traslatoria delle molecole, ma non si produce alcun'energia interna in ogni atomo. Con ciò contraddice il fatto che il mercurio dà un bellissimo spettro a righe, che può derivare soltanto da moti intramolecolari.

Non conoscendo ancora i dati per calcolare l'energia luminosa del mercurio, per spiegare questa contraddizione ci serviremo dei risultati ottenuti pel sodio, il cui vapore si deve comportare, alla temperatura della fiamma, come un gas monatomico, com'è sicuramente mostrato dal suo spettro a righe ²⁾.

Se si pone il calore atomico del vapor di sodio uguale a 3,0 come quello del vapor di mercurio, il suo calore specifico è 0,13. La quantità totale W di calore che devesi somministrare a un grammo di vapore di sodio per riscaldarlo dallo zero della

1) *Pogg. Ann.* 154, pag. 353, 1875.

2) Cfr. H. v. Helmholtz in un lavoro di Moser, *Pogg. Ann.* 160, 1877; ed E. Wiedemann, *Wied. Ann.* 5. pag. 501, 1878.

temperatura assoluta a 1000° c., è quindi

$$W = 0,18 \times 1273 = 165,5 \text{ calorie};$$

ma l'energia luminosa è soltanto

$$L = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ calorie},$$

cioè

$$L/W = 2 \cdot 10^{-7} \text{ circa.}$$

L'energia luminosa è dunque soltanto una piccolissima frazione dell'energia totale, e nelle ricerche sul calore specifico è affatto trascurabile. Lo stesso varrebbe anche se, com'è forse il caso, esistessero pel sodio delle righe separate nell'infrarosso.

Le cose sono diverse, se si confronta W con L pel platino incandescente.

Ponendo il calore specifico medio del platino fra -273 e 1000° c. alquanto più piccolo di quello fra 0 e 1000 , cioè prendendolo $= 0,037$, si ha

$$W = 1273 \cdot 0,037 = 47,1.$$

Per L abbiamo trovato, nel caso del platino, i valori $L = 2,3 \cdot 10^{-4}$ e $L = 22$, e perciò si hanno i due rapporti

$$L/W = 4,88 \cdot 10^{-6} \quad \text{e} \quad L/W = 4,88 \cdot 10^{-1}.$$

L'energia luminosa nel 1° caso è anche qui una piccola frazione di quella totale; ma nel 2° ne è una frazione considerevole. Non è quindi impossibile che nei solidi i moti di traslazione del centro di gravità, che qui consistono in vibrazioni attorno la posizione d'equilibrio delle molecole, diano luogo alla produzione delle vibrazioni luminose. Che il centro di gravità non può spostarsi molto dalla sua posizione media di equilibrio si deduce dal presentarsi delle frange d'interferenza con grande differenza di fase nella luce emessa dai corpi solidi incandescenti ¹⁾.

1) E. Wiedemann, *Phys. med. Soc. Erlangen*, 1887.

Energia luminosa dei corpi fotoluminescenti.

Anche per la luce fosforescente ottenuta con un vetro di nitrato d'uranio, cioè anche nei fenomeni puramente luminescenti, l'A. ha riconosciuto con opportune misure che l'energia luminosa è dello stesso ordine di grandezza di quella che si ha nella fiamma Bunsen colorata col sodio; e da alcune discussioni che non son riportate, egli ha dedotto che la temperatura della luminescenza del nitrato d'uranio è assai elevata. Tali discussioni, e una determinazione più esatta dei singoli valori numerici, formeranno oggetto di ulteriori comunicazioni.

DI ALCUNE CIRCOSTANZE CHE INFLUISCONO SULLA MAGNETIZZAZIONE
OPERATA DALLE SCARICHE DEI CONDENSATORI; NOTA DEL PROF.
ABDÈNAGO MARIANINI.

Quando si voglia col re-elettrometro valutare l'intensità delle correnti elettriche prodotte dalle scariche dei condensatori, oltre agli inconvenienti di cui ho già parlato nella mia tesi di Laurea ¹⁾, se ne presentano altri due e sono:

- 1.° La troppo breve durata di tali correnti;
- 2.° Le correnti d'induzione alternativamente in senso contrario che vengono generate nel circuito dalla corrente prodotta dalla scarica del condensatore.

Per convincersi del primo, basta notare che se si fa passare una corrente continua per l'elica che circonda un ferro, questo, per quanto appare, acquista tosto un momento magnetico che si conserva costante finchè la corrente conserva la stessa intensità; e che tuttavia è a ritenersi che (anche prescindendo dalle variazioni che la corrente avrà nel suo principio e dagli effetti da esse derivanti) si richieda un certo tempo perchè quel ferro sotto l'azione di quella corrente acquisti tutto il momento ma-

1) Intitolata: *Considerazioni sull'uso del re-elettrometro per la esplorazione delle correnti elettriche, specialmente di brevissima durata*, Modena 1886.