

I RAGGI RÖNTGEN.

Nota del Dott. ENRICO FERMI.

Notazioni.

e = carica elettronica (u. e. s.).

m = massa elettronica.

c = velocità della luce.

h = quanto di azione di Planck.

N = numero di Avogadro.

Z = numero atomico.

A = peso atomico.

λ = lunghezza d'onda.

ν = frequenza.

d = distanza tra i piani di un reticolato atomico.

n = ordine degli spettri.

§ 1. — *La scoperta e le prime proprietà.* — I raggi Röntgen o raggi X furono scoperti nel 1895 da W. C. Röntgen, che osservò che le parti del vetro di un tubo duro a raggi catodici che erano colpite da questi, emettevano a loro volta dei raggi che traversavano le pareti del tubo e molti corpi opachi alla luce visibile, impressionavano le lastre fotografiche e rendevano fluorescenti schermi di platinocianuro di bario e di altre sostanze.

Alla scoperta seguirono presto numerose ricerche atte a metterne in evidenza le prime proprietà; principalmente che i nuovi raggi si propagavano in linea retta senza subire nè riflessioni nè rifrazioni e che ionizzavano i gas attraversandoli. Questa seconda proprietà, importantissima di per sè, permise anche un modo di rivelazione sensibile e quantitativo dei nuovi raggi. Basta infatti far passare il fascio dei raggi in esame

tra due piastre metalliche mantenute a potenziale differente, che la corrente di ionizzazione che tra di esse si stabilirà, e che si potrà misurare con un elettroscopio o con un elettrometro, ci darà la misura dell'energia del fascio, purchè naturalmente esso sia totalmente assorbito dal gas tra le due piastre, ciò che in pratica si ottiene usando secondo i casi SO_2 , oppure CH_4 , J. Tale metodo di rivelazione, detto della camera di ionizzazione, può subire naturalmente numerose modificazioni, ed è l'unico che si presti a misure quantitative dell'intensità dei raggi X; esso è perciò in molti casi da preferirsi al metodo fotografico, nonostante la minore comodità.

Contemporaneamente a queste prime scoperte, si perfezionò anche la tecnica della produzione dei raggi. Attualmente i tubi a raggi X consistono essenzialmente in un'ampolla di vetro per lo più sferica, contenente un catodo concavo, che concentra i suoi raggi catodici sopra una piastra metallica ad alto punto di fusione, l'anticatodo, che emette i raggi X. Da anodo può servire lo stesso antikatodo oppure un elettrodo posto in un punto qualunque del tubo. Volendo una sorgente di raggi X molto intensa, è spesso necessario raffreddare l'anticatodo con una corrente d'acqua, per evitare che sia fuso dal bombardamento catodico. Quando poi si vogliano aver parecchio intense quelle specie di raggi che sono fortemente assorbite dal vetro dell'ampolla, conviene munire quest'ultima di una finestra di alluminio o di vetro al litio. Varie case costruttrici poi forniscono tubi con disposizioni particolari, atte a dar sorgenti di raggi di particolar costanza e intensità, sulle quali non ci fermiamo.

§ 2. — *La natura dei raggi Röntgen.* — Sulla natura dei raggi X si presentavano in principio spontanee tre ipotesi:

- a) che essi fossero costituiti da una proiezione di corpuscoli elettrizzati analoga ai raggi catodici o ai raggi canale,
- b) che essi fossero una proiezione di corpuscoli elettricamente neutri,

c) che essi fossero una propagazione di onde elettromagnetiche differenti dalla luce visibile soltanto per la lunghezza d'onda.

L'ipotesi a) fu subito scartata essendosi fin dai primi tempi dimostrato che i raggi X non subivano alcuna deviazione per effetto di campi elettrici o magnetici. Nel caso che fosse stata vera l'ipotesi c) i nuovi raggi avrebbero dovuto aver lunghezza d'onda estremamente piccola, perchè solo così poteva spiegarsi l'assenza completa dei fenomeni di riflessione e di rifrazione. A verifica di questa ipotesi Walter e Pohl ¹⁾ tentarono un'esperienza di diffrazione attraverso ad una sottilissima fenditura. Tali esperienze non diedero alcun risultato chiaro. Se ne concluse tuttavia che, semmai, la lunghezza d'onda non poteva essere superiore a pochi Å (10^{-8} cm.). Frattanto Barkla con una serie di ricerche che descriveremo tra poco, dimostrava che i raggi X emessi dagli ordinari tubi sono costituiti da varie specie di raggi, dipendenti dall'anticatodo, distinti per il loro coefficiente di assorbimento, di modo che si cominciò a parlare di una « criptocrosi » dei raggi Röntgen. La dimostrazione però della completa analogia tra i raggi X e la luce fu data solo nel 1912 da M. Laue. Già da una cinquantina d'anni aveva credito nella cristallografia l'ipotesi reticolare di Bravais, secondo la quale i cristalli sarebbero stati costituiti da reticolati tridimensionali di particelle, atomi o molecole, tali che le loro mutue distanze, valutate in base al numero di Avogadro, risultavano dell'ordine di grandezza di qualche Å. L'idea di Laue fu la seguente: Se i raggi Röntgen sono effettivamente, come risulterebbe dalle esperienze di Walter e Pohl, delle onde elettromagnetiche di piccolissima lunghezza d'onda, non è certamente possibile costruire artificialmente dei reticoli tanto fini da poterli diffrangere; se però è vera l'ipotesi reticolare di Bravais tali reticoli li troviamo naturalmente nei cristalli. Laue sviluppò

¹⁾ Walter e Pohl, *Ann. d. Phys.*, 25, p. 715; 1908.

allora matematicamente la teoria di questi reticoli a tre dimensioni, in modo non essenzialmente diverso dalla ordinaria teoria dei reticoli di diffrazione e concluse che se una sottile lamina cristallina si faceva attraversare da un sottile pennello di raggi Röntgen sopra una lastra fotografica posta dalla parte opposta, si sarebbe dovuto raccogliere oltre all'impressione dei raggi primari anche una serie di macchie di diffrazione disposte attorno alla macchia primaria, con una simmetria subordinata a quella della lamina cristallina. L'esperienza, eseguita materialmente nel 1912 da Friedrich e Knipping ¹⁾ verificò nei più piccoli dettagli le previsioni teoriche di Laue, fornendo insieme la prova sperimentale della natura ondulatoria dei raggi X e della struttura reticolare dei cristalli e tracciando la via ad uno studio accurato degli uni e degli altri. Il dispositivo di Laue per l'osservazione dei nuovi fenomeni di diffrazione non era particolarmente adatto ad uno studio sistematico di questi, avendo il difetto di fornire tutti gli elementi in una sola volta in condizioni da poter solo con gravi difficoltà essere sciverati. W e W. L. Bragg ²⁾ perciò un anno dopo, partendo dalla stessa idea di Laue, idearono un dispositivo assai superiore a quello primitivo. Ne esponiamo rapidamente il principio. Consideriamo in un reticolato cristallino un piano reticolare, cioè un piano parallelo ad una faccia possibile del cristallo, e che contenga molti atomi. Siccome ognuno di tali atomi agisce come centro di diffrazione rispetto ad un treno d'onde incidenti, tutto il piano rifletterà una parte di tali onde. Ora il cristallo si può considerare costituito dalla sovrapposizione di tanti piani reticolari spaziati di intervalli uguali, d ; così che un treno d'onde incidente verrà riflesso sopra ognuno di essi dando origine a tanti treni

¹⁾ Friedrich, Knipping e Laue. *Ann. d. Phys.*, 41, p. 971; 1913.

²⁾ Per i lavori di W. H. e W. L. Bragg si consulti il loro ormai classico libro « *X - Rays and Crystal Structure* ». Bell and Sons, London 1918. Un altro importante trattato sopra questi argomenti è: Ledoux, Lebard. *La Physique des Rayons X*. Gauthier Villars. Paris, 1921.

d'onde riflessi paralleli che interferiranno tra di loro. I Bragg dimostrarono che questi treni d'onda si trovavano in fase sommandosi solo quando fosse verificata la seguente relazione (relazione di Bragg):

$$(1) \quad n\lambda = 2d \cos \theta$$

essendo θ l'angolo di incidenza ed n un numero intero detto « ordine della riflessione ». Quando questa relazione non è verificata, i vari treni d'onda riflessi si distruggono per interferenza. Torneremo in seguito con più accuratezza sulla teoria di questa riflessione, ma per ora è sufficiente questo accenno. Supponiamo che un fascio monocromatico di raggi X caschi sopra una lamina cristallina montata su un cerchio graduato in modo da poter far variare l'angolo di incidenza θ . Essendo così fissati λ e d la (1) sarà soddisfatta solo per certi valori di θ , corrispondenti ai diversi valori dell'intero n ; si avrà dunque una sensibile riflessione dei raggi incidenti per valori particolari di θ . Se osserviamo i raggi riflessi per mezzo di una camera di ionizzazione come fecero i Bragg, oppure fotograficamente come fecero De Broglie e Moseley, possiamo trovare i valori di θ e quindi, dalla (1) il rapporto $\lambda:d$. Otteniamo così dei veri spettri dei raggi X di vari ordini corrispondentemente ai vari valori che può prendere n . Si capisce che se la radiazione incidente non è monocromatica, si ottengono varie righe corrispondentemente ad ogni radiazione monocromatica in essa contenuta. Possiamo in questo modo ottenere degli spettri di una radiazione Röntgen del tutto analoghi a quelli della spettroscopia ordinaria. Torneremo del resto in seguito con più particolari sopra i dispositivi per ottenerli.

La (1) fornendoci così il rapporto $\lambda:d$ si presta a due modi di sfruttamento:

A) Tener costante d e far variare λ ; studiare cioè le riflessioni di varie specie di raggi sopra una stessa faccia cristallina, in modo da poterle confrontare tra di loro.

B) Si tiene costante λ facendo variare d ; ossia si studiano le riflessioni di una stessa radiazione monocromatica sopra le varie faccie di uno stesso cristallo, o sopra faccie di cristalli diversi. Questi studii furono con particolare successo seguiti dai Bragg. È chiaro come la conoscenza dei d , fornendoci elementi intimamente legati alla struttura del cristallo possa, almeno in casi semplici, condurre alla completa determinazione del reticolato cristallino, ciò che per parecchi cristalli fu effettivamente fatto per opera dei Bragg e di altri. Riservando al seguito i particolari di queste ricerche, ci limitiamo ad osservare che, una volta conosciuto il reticolato cristallino, la conoscenza del numero di Avogadro ci permette di avere d , e quindi anche λ in misura assoluta. Naturalmente in queste misure assolute si ha l'incertezza del numero di Avogadro, che non c'è invece in quelle relative. Vogliamo ora esaminare i risultati del metodo A). Si trovò intanto subito che lo spettro della radiazione Röntgen è costituito da un fondo continuo intenso, sul quale emergono delle righe molto nettamente definite, le cui lunghezze d'onda dipendono solo dal materiale di cui è fatto l'anticatodo e non dalla forma del tubo o dal modo di eccitazione.

Inoltre questi spettri Röntgen, o di alta frequenza costituiscono una proprietà atomica, nel senso che ogni elemento dà lo stesso spettro Röntgen, sia che si trovi nell'anticatodo allo stato elementare, o in qualunque combinazione chimica o che sia comunque soggetto alle più energiche azioni fisiche o chimiche.

Tale proprietà, praticamente assai importante, perchè permette l'analisi spettrografica di elementi liquidi o gassosi, ha una vasta portata teorica in quanto dimostra che l'origine dei raggi X è nelle parti profonde dell'atomo che sono poco o nulla influenzate dalle circostanze esterne. E ciò costituisce una profonda differenza tra gli spettri d'alta frequenza e gli spettri ordinarii, i quali hanno origine nelle regioni corticali dell'atomo, e spiega come i primi abbiano

una struttura assai più semplice e decifrabile che non i secondi.

Una notevole differenza di origine esisterebbe tra i raggi costituenti il fondo continuo e quelli costituenti le radiazioni caratteristiche, in quanto che questi ultimi si interpretano come dovuti alle perturbazioni causate nell'atomo dall'urto di un elettrone catodico, mentre i primi sarebbero invece onde di accelerazione, in questo caso negativa, emananti dall'elettrone catodico quando questo viene fermato dall'urto contro l'anticatodo. Cominciamo con l'esame delle radiazioni caratteristiche: Lo spettro Röntgen di un qualsiasi elemento è costituito da varie linee, raggruppabili in serie assai distanziate che, in ordine di lunghezza d'onda crescente o, come si dice, di durezza decrescente, si chiamano, con una denominazione di Barkla, che le aveva scoperte, nel suo studio sopra l'assorbimento, assai prima delle esperienze di Laue, serie K, L, M,.... La durezza di una stessa serie, per esempio della serie K cresce da elemento a elemento col numero atomico, così che per gli elementi leggeri è osservabile soltanto la serie K, siccome L ed M sono troppo molli per poter essere studiate, mentre per gli elementi pesanti la K diventa troppo dura e restano osservabili soltanto L ed M. Ogni serie è costituita da alcune righe di cui qualcuna doppia; le elencheremo parlando della loro teoria. Una relazione importantissima passa tra la lunghezza d'onda delle righe Röntgen e il numero atomico dell'elemento emittente. Consideriamo per esempio la K_α che è la più intensa riga della serie K. Moseley ¹⁾ nel 1913 misurò le frequenze ν della K_α di 10 elementi presi in fila nel sistema periodico dal Ca al Cu e trovò verificata la seguente relazione:

$$(2) \quad \nu = \frac{3}{4} R (Z - 1)^2$$

(¹⁾ Moseley, *Phil. Mag.* 26, p. 1024, 1913.

essendo R il numero di Ridberg. Tale relazione ci fornisce un criterio assai più sicuro che non il peso atomico, per determinare il numero atomico di un elemento, e basandosi su di essa si evitano le inversioni che si presentano nel sistema periodico tra Ni e Co, A e K etc.

La relazione di Moseley non è più rigorosamente soddisfatta per grossi numeri atomici. In genere anche per ogni altra riga si hanno relazioni approssimativamente lineari tra $\sqrt{\nu}$ e Z . Elementi isotopi, corrispondendo allo stesso numero atomico hanno anche le stesse righe. Parleremo in particolare di tali proprietà esponendo la teoria degli spettri, al quale proposito mostreremo anche la spiegazione delle divergenze tra le formule analoghe a quella di Moseley e l'esperienza.

Il fondo continuo, detto anche per la sua origine « Bremsstrahlung », è costituito da una radiazione di intensità piuttosto debole e di frequenza variabile con continuità da zero fino ad un certo massimo ν_m che si calcola con la formula di Planck-Einstein:

$$h \nu_m = e V$$

essendo V il potenziale di eccitazione. La formula è verificata molto bene, tanto che fornisce un metodo abbastanza preciso per la determinazione di h . In genere con un potenziale di eccitazione V non si possono produrre radiazioni di frequenza superiore a ν_m nè nella Bremsstrahlung nè nello spettro di righe; anzi per eccitare una determinata riga non basta il potenziale $\frac{h \nu}{e}$, perchè facendo crescere il potenziale

tutte le righe di una stessa serie compaiono in una volta sola quando il potenziale ha raggiunto il valore capace di eccitare il limite di questa serie, che ha frequenza maggiore di tutte le righe della serie. A questo proposito notiamo che mentre la serie R ha un solo limite, la serie L ne ha invece due, e le sue righe compaiono in due gruppi via via che questi due limiti vengono raggiunti.

§ 3. — *L'assorbimento.* — I fenomeni or ora descritti trovano il loro riscontro nei fenomeni dell'assorbimento dei raggi X per parte dei materiali da essi traversati. Lo studio di questi fu in gran parte fatto da Barkla assai prima della scoperta di Laue. Cominciamo con l'osservare che l'assorbimento dei raggi X avviene per due ragioni essenzialmente diverse, in quanto che un corpo irradiato da raggi Röntgen emette a sua volta dei raggi Röntgen a spese dell'energia del fascio irradiante; ma questi raggi sono costituiti da una parte di lunghezza d'onda eguale a quella della radiazione primaria (raggi diffusi) e da una parte di lunghezza d'onda diversa (raggi di fluorescenza); studieremo perciò separatamente i due fenomeni.

Diffusione. — Si chiama coefficiente di diffusione (σ) il rapporto tra l'energia dei raggi diffusi dall'unità di volume e l'intensità della radiazione primaria. Se ρ è la densità del materiale $\frac{\sigma}{\rho}$ sarà il coefficiente di diffusione relativo all'unità di massa, o coefficiente massico di diffusione. Barkla e Crowther¹⁾ osservarono che, per una stessa radiazione primaria i coefficienti massici di diffusione sono per molti elementi leggeri press'a poco eguali tra di loro, salvo per l'idrogeno per il quale si trova un valore quasi doppio che per gli altri. Tutto ciò si accorda bene con la teoria della diffusione di Thomson²⁾. Secondo Thomson il meccanismo della diffusione è il seguente: sotto l'azione del campo elettrico oscillante prodotto dalla radiazione primaria, un elettrone del corpo diffondente si mette a vibrare e conseguentemente irradia energia della stessa frequenza. Le note formule di elettrodinamica danno, con un calcolo facilissimo che l'energia diffusa da un solo elettrone sotto l'azione dell'intensità primaria I è: $\frac{8\pi}{3} \frac{e^2}{m^2 c^4}$. D'altra parte in un grammo di so-

¹⁾ Barkla e Crowther — *Phyl. Mag.* 7, p. 543; 1904-14, p. 653; 1917.

²⁾ J. J. Thomson — *Conduction of electricity through Gases.*

stanza si trovano $\frac{NZ}{A}$ elettroni; il coefficiente di dispersione massico è dunque: $\frac{8\pi N}{3} \frac{e^4}{m^2 c^2} \frac{Z}{A}$. Esso risulta dunque indipendente dalla lunghezza d'onda e variando l'elemento disperdente varia come $\frac{Z}{A}$; ora è noto che $\frac{Z}{A}$ è press'a poco $= \frac{1}{2}$ per tutti gli elementi, salvo per l'idrogeno, per il quale è $= 1$. Con ciò si spiegano dunque completamente i risultati di Barkla e Crowther; anche il valore teorico del coefficiente coincide abbastanza bene con quello sperimentale. Vediamo ora invece i punti nei quali si ha divergenza tra questa teoria e l'esperienza. In primo luogo la teoria di Thomson oltre a dar il modo di calcolare l'energia totale diffusa, permette anche di calcolarne la distribuzione e prevede precisamente che l'energia sia diffusa simmetricamente rispetto a un piano perpendicolare alla radiazione primaria e passante per il corpo diffondente. Sperimentalmente invece Barkla¹⁾, Owen²⁾ ed altri trovarono risultati, invero discordi tra loro, che però concordavano nel trovar maggiore l'energia diffusa in senso concorde ai raggi primarii, che non quella in senso opposto. Wilson e Debye³⁾ cercarono di interpretar tale fatto con anomalie prodotte da fenomeni di diffrazione che avessero luogo o nei reticolati di microcristalli contenuti nel corpo disperdente, o addirittura nei reticolati atomici di cui son costituite le molecole.

Un'altra divergenza ben più grave tra la teoria di Thomson e l'esperienza consiste in ciò, che mentre la teoria prevede il coefficiente indipendente dall'elemento disperdente e dalla lunghezza d'onda, l'esperienza verifica questa proprietà solo per elementi leggeri e per lunghezze d'onda in-

¹⁾ Barkla — *Phil. Mag.* 15, p. 228; 1908.

²⁾ Owen — *Proc. Camb. Soc.* 16, p. 161; 1911.

³⁾ Debye — *Ann. d. Phys.* 46, p. 809, 1915.

termie. In genere per lunghezze d'onda estremamente piccole il coefficiente ha valore minore di quello che avrebbe secondo la teoria, e tende a zero insieme a λ . Mentre per λ grande $\frac{\sigma}{\rho}$ cresce assai rapidamente. Teoricamente Debye¹⁾

spiegò i grandi valori di $\frac{\sigma}{\rho}$ per elementi pesanti e grandi lunghezze d'onda con l'osservazione che in tale caso molti elettroni vengono in certo modo a vibrare in blocco esercitando perciò un'azione proporzionale al quadrato del loro numero invece che al loro numero.

Più misteriosa si presenta invece la decrescita di $\frac{\sigma}{\rho}$ per piccole lunghezze d'onda. Compton cercò di spiegarla ammettendo un elettrone anulare, invece che sferico, di raggio 185×10^{-10} cm. La stessa stranezza di tale ipotesi mostra quanto lontani siamo da una spiegazione. Probabilmente ci troviamo di fronte ad uno di quei casi in cui finisce la validità dell'elettrodinamica classica per cedere il posto alla teoria dei quanti.

Fluorescenza. — Quando un elemento è irradiato da una radiazione primaria Röntgen emette, oltre ad una radiazione diffusa, di frequenza eguale a quella primaria, anche delle radiazioni con le proprie frequenze caratteristiche per fluorescenza, quando almeno la radiazione primaria abbia durezza sufficiente. Si chiama coefficiente di fluorescenza (τ) il rapporto dell'energia emessa per fluorescenza dall'unità di volume di un elemento all'intensità della radiazione primaria. Come nel caso della diffusione $\frac{\tau}{\rho}$ si chiama coefficiente massico di fluorescenza. Il fenomeno della fluorescenza è in molte particolarità analogo alla emissione di raggi Röntgen sotto l'azione di un bombardamento catodico. Teniamo presente che per mezzo della costante h di Planck si ha tra

¹⁾ Debye — *Ann. d. Phys.* 46, p. 809, 1915.

quanto di energia ε , e frequenza ν , la relazione $\varepsilon = h \nu$. Ora abbiamo visto a suo luogo che per eccitare una riga Röntgen, p. es. la K_α non bastava che la particella catodica avesse energia $\varepsilon = e V = h \nu_{K_\alpha}$, ma occorreva un'energia maggiore, equivalente almeno alla frequenza del limite della serie K. In modo in tutto analogo per eccitare per fluorescenza l'emissione della K_α , non basta che la radiazione primaria abbia frequenza superiore alla riga da eccitare, ma deve aver frequenza almeno eguale al limite della serie K.

Lo stesso accade naturalmente anche per le altre serie, soltanto che per esse i limiti possono essere più d'uno. Vedremo a suo tempo come questi fatti si interpretino teoricamente. Esaminiamo intanto la variazione del coefficiente di fluorescenza in funzione della lunghezza d'onda. C'è intanto da aspettarsi che esso presenti delle discontinuità per le lunghezze d'onda corrispondenti ai limiti delle serie del corpo fluorescente. Nel tratto tra due limiti di assorbimento esso varia, secondo le misure di Glocker ¹⁾, come $\lambda^{2,8}$; cresce dunque rapidamente con λ . Esso cresce poi rapidissimamente col numero atomico dell'elemento fluorescente, essendo press'a poco proporzionale a Z^4 . Se λ_A è la lunghezza d'onda del limite della serie K si ha, secondo Glocker:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\tau}{\rho} = 22,8 \cdot 10^{-6} Z^{4,28} \lambda^{2,8} & \text{per } \lambda > \lambda_A \\ \frac{\tau}{\rho} = 1120 \cdot 10^{-6} Z^{3,72} \lambda^{2,8} & \text{per } \lambda < \lambda_A \end{array} \right.$$

I fenomeni ora descritti spiegano bene il seguente fatto osservato da Barkla: se si misurano i coefficienti di assorbimento della radiazione emessa da un anticatodo di numero atomico Z per parte di elementi di numero atomico via via crescente, si trova che tale coefficiente presenta una brusca

¹⁾ Glocker — *Phys. Zeits.* 19, p. 66; 1918.

diminuzione tra i numeri atomici dell'elemento assorbente $Z - 2$ e $Z - 1$. Ciò dipende dal fatto che la K_α che è la più intensa radiazione dell'elemento ha frequenza compresa tra i limiti della serie K degli elementi di numero atomico $Z - 2$ e $Z - 1$, ed è quindi capace di eccitare per fluorescenza soltanto la serie K di elementi di numero atomico $\leq Z - 2$.

Di questi fenomeni ci si vale anche nei misuratori di durezza usati nella pratica medica. Quello di Wehnelt per es. è costituito da un cuneo di alluminio posto accanto ad una lamina uniforme di argento. Si confrontano su uno schermo di platinocianuro di bario le intensità della radiazione da esaminare dopo che ha traversato l'apparecchio, e si cerca quale spessore di alluminio deve essere traversato per assorbire quanto la lamina d'argento. La durezza è maggiore quanto più grande è questo spessore.

Sulle leggi dell'assorbimento sono pure fondate le celebri esperienze di Barkla che lo condussero alla scoperta delle serie K ed L assai prima dei lavori di Laue. Consideriamo un fascio monocromatico di raggi X. Sia $\mu = \sigma + \tau$ il suo coefficiente complessivo di assorbimento in un certo materiale. Allora se W_0 è la sua energia iniziale, dopo aver traversato lo spessore l del materiale assorbente, essa si ridurrà a :

$$(5) \quad W = W_0 e^{-\mu l}.$$

Se in ascisse portiamo l e in ordinate W troviamo dunque una curva esponenziale. Tale conclusione cessa di essere valida se il fascio in esame non è monocromatico. Supponiamolo per esempio costituito da due radiazioni monocromatiche di energie iniziali $W_0^{(1)}$ e $W_0^{(2)}$ e di coefficienti di assorbimento rispettivamente μ_1 e μ_2 . L'intensità dopo attraversato lo spessore l sarà :

$$(6) \quad W = W_0^{(1)} e^{-\mu_1 l} + W_0^{(2)} e^{-\mu_2 l}.$$

La nostra grafica (l, W) non sarà dunque più un'esponenziale e da essa potranno facilmente rilevarsi μ_1 e μ_2 . Infatti

da 4 suoi punti sostituendo in (6) le loro coordinate ricaviamo 4 equazioni dalle quali otteniamo le 4 incognite $W_0^{(1)}$, $W_0^{(2)}$, μ_1 , μ_2 . Si capisce che in pratica questa risoluzione può spesso farsi in modo assai più semplice.

Se per esempio μ_1 è abbastanza più grande di μ_2 avverrà che per l abbastanza grande il primo termine del secondo membro di (6) diventerà trascurabile di fronte al secondo e la grafica diventerà un'esponenziale dalla quale si ricaveranno subito $W_0^{(2)}$ e μ_2 . Fisicamente l'essersi annullato il primo termine significa che sono stati completamente assorbiti i raggi di coefficiente μ_1 , che cioè sono stati « filtrati » i raggi più penetranti. Tale metodo di analisi per filtrazione, che può evidentemente applicarsi anche a fasci comunque complessi, permise a Barkla di separare la serie K dalla L che è meno penetrante, ed è ancora da raccomandarsi per ottenere dei fasci approssimativamente omogenei.

Nelle ricerche sperimentali sopra l'assorbimento si può procedere in due modi. Quando non interessi distinguere tra coefficiente di diffusione e di fluorescenza si possono misurare, a mezzo di una camera di ionizzazione le intensità di un fascio di raggi prima e dopo che questo ha traversato uno spessore l della sostanza da esaminare. Se I_0 ed I sono queste intensità si avrà $\frac{I}{I_0} = e^{-(\sigma + \tau)l}$, da cui si ricavava $\sigma + \tau$. Se invece si desidera distinguere la diffusione dalla fluorescenza converrà esaminare in una qualunque direzione la radiazione uscente dal corpo colpito dai raggi primarii, mediante una camera di ionizzazione. Questa radiazione è costituita da una parte dovuta a fluorescenza, e da un'altra naturalmente più dura, dovuta alla diffusione. Queste due parti posson quindi separarsi per filtrazione attraverso opportune sostanze assorbenti; e così si ottengono separatamente σ e τ .

Prima di abbandonar l'argomento dell'assorbimento citiamo ancora un altro fenomeno che si presenta sempre ad accom-

pagnare l'emissione per fluorescenza, ed è del tutto analogo all'effetto fotoelettrico.

Esso consiste nella emissione di elettroni per parte di un corpo colpito da raggi X. Anche questo fenomeno è regolato dalla relazione quantistica $\varepsilon = h\nu$, ε è l'energia cinetica dell'elettrone emesso, aumentata dell'energia necessaria a liberarlo dall'atomo in cui è contenuto. In questo fenomeno è da cercarsi la causa della ionizzazione dei gas per parte dei raggi X che li attraversano.

§ 4. — *La polarizzazione dei raggi Röntgen.* — Come la luce ordinaria anche i raggi X possono esser polarizzati; anzi i raggi emessi dagli ordinarii tubi lo sono per lo più parzialmente. Barkla ¹⁾ lo ha potuto dimostrare al modo seguente: un fascio di raggi X emesso da un tubo ordinario in direzione perpendicolare a quella dei raggi catodici, colpiva un corpo diffondente e si esaminava l'intensità della radiazione diffusa nelle varie direzioni perpendicolari ai raggi primarii; Barkla osservò che era maggiore l'intensità diffusa in direzione perpendicolare al piano del fascio primario e dei raggi catodici che non quella in direzione parallela al fascio catodico. Ciò, interpretato secondo la teoria di Thomson, significa che gli elettroni del corpo diffondente vibrano prevalentemente in senso parallelo ai raggi catodici, e quindi che il piano di polarizzazione dei raggi primarii è perpendicolare al fascio catodico. Questo si accorda bene con la teoria di Stokes e Wiechert secondo la quale la Bremsstrahlung è dovuta alle accelerazioni degli elettroni catodici al momento dell'urto; perchè in questo caso appunto il campo magnetico dell'onda elettromagnetica emessa deve essere perpendicolare alle direzioni dei raggi catodici.

¹⁾ Barkla. — *Phil. Mag.* dal 1906 in poi.

§ 5. — *La teoria delle radiazioni caratteristiche* ¹⁾. — La teoria delle righe d'alta frequenza, che ha permesso di rendersi conto con una precisione che difficilmente si sarebbe sperata, della struttura degli spettri Röntgen è basata sul modello atomico di Rutherford-Bohr che brevemente richiamiamo. Sono note le celebri esperienze di Rutherford sopra la diffusione delle particelle α che lo indussero ad ammettere contro il vecchio concetto di Thomson, che la parte elettricamente positiva dell'atomo occupasse un nucleo di dimensioni estremamente piccole rispetto a quelle di tutto l'atomo, e che avesse carica complessiva eguale al numero atomico dell'elemento, moltiplicato per la carica elettronica, e racchiudesse in sè praticamente tutta la massa dell'atomo. Secondo questa rappresentazione l'atomo sarebbe come una specie di sistema planetario in cui il Sole è rappresentato dal nucleo positivo e i pianeti dagli elettroni, che sono in numero eguale al numero atomico, o più, o meno secondo che l'atomo è neutro o ionizzato negativamente o positivamente. Se a questo sistema planetario si applicano le leggi della elettrodinamica classica, si trovano dei risultati che non hanno nulla a che vedere coi risultati sperimentali. Fu nel 1913 che N. Bohr diede le leggi che regolano il moto dei sistemi atomici.

L'idea fondamentale di tali leggi è la seguente: calcoliamo secondo le solite leggi meccaniche ed elettrodinamiche le orbite meccanicamente possibili del nostro sistema, trascurando l'irradiazione. Secondo Bohr non tutte queste orbite possono effettivamente esser descritte dagli elettroni, ma solo alcune, orbite statiche, formanti una successione discreta da scegliersi con una legge che diremo tra poco. Finchè il sistema si trova sopra un'orbita statica, non irradia energia. Ogni tanto accade

¹⁾ L'esposizione di queste teorie si può trovare, assai per disteso nel libro di Sommerfeld. « *Atombau und Spektrallinien* » Braunschweig, Vieweg, 1921.

però che esso salta da un'orbita statica a un'altra, ed allora si ha emissione di tanta energia quanta è la differenza tra le energie W_1 e W_2 delle due orbite. Secondo Bohr poi questa energia viene emessa in un solo quanto. Se quindi ν è la frequenza di emissione si ha:

$$(7) \quad h\nu = W_1 - W_2$$

Questa formula, una volta calcolate tutte le orbite statiche, e quindi le loro energie, permette di calcolare le frequenze di tutte le righe del nostro atomo.

Le leggi per la scelta delle orbite statiche da tutte quelle meccanicamente possibili sono alquanto complicate e furono formulate solo nel 1916 da Sommerfeld.

Ma per noi non occorre tale formulazione completa che serve solo per la considerazione delle orbite ellittiche. Limitandosi alle sole orbite circolari esse si riducono a richiedere che la quantità di moto areale di ogni elettrone sia un multiplo intero di $\frac{h}{2\pi}$. Descriviamo quali siano le orbite statiche nel caso dell'idrogeno perchè, benchè tale elemento non dia propriamente uno spettro Röntgen, esso costituisce tuttavia un modello analogamente al quale sono costruiti gli atomi più complessi. L'atomo di idrogeno è costituito dal nucleo e da un solo elettrone che meccanicamente potrà descrivere le ellissi kepleriane; limitiamoci dunque dapprima alle sole orbite circolari.

Un facile calcolo, in base alle leggi accennate, mostra che vi sono infinite orbite statiche circolari di raggi crescenti come i quadrati dei numeri interi, e di energie:

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \frac{1}{n^2},$$

dove n è il numero d'ordine dell'orbita. L'applicazione della formula (7) ci dà ora:

$$(8) \quad \nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

con n ed m numeri interi qualunque, come frequenze di tutte le righe dell'idrogeno. Facendo $n = 2$: $m = 3, 4, 5, \dots$ si ha la serie di Balmer; facendo $n = 1$, $m = 2, 3, \dots$ si ha la serie ultravioletta di Lyman; facendo $n = 3$, $m = 4, 5, \dots$ si ha la serie infrarossa di Paschen. Il coefficiente $\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$ coincide, entro i limiti dell'errore sperimentale col numero R di Rydberg.

Chiamiamo i successivi anelli K, L, M, \dots . Se accanto alle orbite circolari si considerano anche quelle ellittiche, si trova che ad ogni orbita statica circolare ne corrispondono alcune ellittiche, di varie eccentricità, le quali hanno però eguale energia che le corrispondenti circolari, per modo che non danno luogo a nuove righe oltre quelle comprese nella formula (8). In generale l'energia W_n si ha nell' n^{esimo} cerchio e in $n - 1$ orbite ellittiche. Così che l'energia W_1 si ha nel solo cerchio K ; l'energia W_2 nel cerchio L ed in una orbita ellittica e così via.

Le cose non vanno così semplicemente se nel calcolo delle orbite si tiene conto della variabilità della massa, prevista dalla teoria della relatività. Tenendo conto di questo si trova infatti che le energie di un'orbita circolare e delle corrispondenti ellittiche non sono rigorosamente eguali. Da ciò deriva che al posto di una semplice riga della formula (8) compaiono dei gruppi di righe vicinissime (Feinstruktur). La verifica quantitativa di queste previsioni teoriche costituisce insieme una brillante conferma della teoria di Bohr e di quella della relatività.

Sulla linea tracciata dal modello dell'atomo di idrogeno vediamo ora come si concepiscano i modelli almeno delle parti più interne degli atomi più complessi. Si ha intanto un nucleo positivo di carica Ze , attorno al quale girano Z elettroni disposti in anelli concentrici, denominati ordinatamente K, L, M, \dots . Cominciamo a considerare gli elettroni dell'anello K . Essi risentono naturalmente poco l'azione degli elettroni

degli anelli esterni e son soggetti principalmente all'attrazione del nucleo e alla repulsione tra di loro. Il risultato di queste due azioni è che si può considerare soltanto l'azione del nucleo, purchè invece che la carica eZ gli si attribuisca la carica $e(Z - z)$, dove z dipende dal numero di elettroni di cui si pensa costituito l'anello. L'energia dell' n^{esimo} anello che per l'idrogeno era $\frac{hR}{n^2}$ risulta ora $\frac{hR}{n^2} (Z - z)^2$. Già da questa rappresentazione piuttosto semplicistica possiamo ricavare dei risultati interessanti.

Invero la formula analoga alla (8) si scrive ora:

$$(9) \quad \nu = R(Z - z)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Secondo che in questa facciamo $n = 1, 2, 3, \dots$ troviamo righe delle serie K, L, M....: la prima riga della serie K, la K_α si ha facendo $n = 1, m = 2$. Si ha dunque:

$$\nu_{\alpha} = (Z - z)^2 R \frac{3}{4}$$

se l'anello K si pensa occupato da tre elettroni si ha press'a poco $z = 1$, e quindi:

$$\nu_{\alpha} = \frac{3}{4} R (Z - 1)^2$$

che è la relazione di Moseley; ed analogamente si ha la spiegazione delle relazioni approssimativamente lineari, che passano tra la radice quadrata della frequenza di una riga qualunque, ed il numero atomico. Attenendosi al modello ora esposto, si troverebbero però meno righe di quelle che effettivamente si osservano e si avrebbe una approssimazione assai grossolana della loro frequenza. Le differenze spariscono in buona parte se si tien conto della variabilità nella massa prevista dalla teoria della relatività.

Tale correzione è per gli atomi pesanti assai più importante che per l'idrogeno, perchè le orbite degli atomi pesanti

sono descritte con velocità assai maggiore. Così che mentre le *Feinstrukturen* » delle righe dell'idrogeno sono soltanto osservabili con mezzi di alta risoluzione, quelle degli spettri di alta frequenza sono per lo più bene osservabili in condizioni ordinarie. Per effetto relativistico l'anello K resta semplice, quello L si sdoppia in due L, L' ecc..... Possiamo ora dare un elenco delle righe dello spettro d'alta frequenza di qualunque elemento.

Serie K. — Costituita dalle righe che vengono emesse nel salto di un elettrone da un anello qualunque, sopra l'anello K. Ne diamo i nomi, secondo Sommerfeld, e le origini in ordine di durezza crescente: α' (L' — K), α (L — K), α_3 (? — K), α_4 (? — K), β (M — K), γ (N — K). Le righe più intense sono la doppia $\alpha\alpha'$; α_3 ed α_4 si osservano solo negli elementi più leggeri. La serie K si è potuta osservare a misurare solo per gli elementi tra il Sodio ($Z = 11$) e il Neodimio ($Z = 60$).

Prima del Na è troppo poco penetrante; dopo il Neodimio è troppo dura per poter essere eccitata.

Serie L. — Essa è conosciuta per gli elementi dallo Zn ($Z = 30$) fino all'Uranio. I nomi e le origini delle sue righe più importanti sono: α' (M' — L), α (M — L), α_3 (?), β (M' — L'), γ (N — L), δ (N — L'), ε (? — L), η (? — L). A proposito della serie L notiamo che, oltre ai due anelli L, L', si ha anche traccia di un terzo anello L, forse dovuto a perturbazioni tra gli anelli L e K.

Serie M. — È conosciuta per gli elementi dal Disprosio ($Z = 66$) all'Uranio. Le sue righe principali sono, secondo Stenström: α' (N' — M), α (N — M), β (N' — M'). In generale possiamo osservare che le serie L ed M sono più complicate e indecifrabili della K, fatto di cui ci si rende facilmente conto tenendo presente che si vengono via via considerando sistemi con maggior numero di elettroni ai quali le semplificazioni introdotte sono sempre meno strettamente applicabili.

Notiamo ancora che in qualche caso è stata osservata ¹⁾ una serie J, più dura della K, osservabile solo per elementi molto leggeri.

Il meccanismo dell'eccitazione dei raggi X per parte di un bombardamento catodico, o per fluorescenza, si pensa che sia il seguente. Un elettrone da un anello interno viene proiettato fuori dell'atomo a spese dell'energia della particella o dei raggi primarii; mentre è riassorbito, salta da un anello all'altro emettendo le righe. Con questa rappresentazione ci si spiega il comparire simultaneo di tutte le righe di una serie quando viene raggiunto il suo limite di eccitazione. Le frequenze di tali limiti infatti a meno del fattore $— h$, coincidono con le energie dei vari anelli, così per esempio solo quando i raggi catodici hanno energia sufficiente a liberare un elettrone dell'anello K posson cominciare a comparire le righe della serie K.

§ 6. — *Spettri dei raggi γ* . — Questi raggi sono, come è noto, di natura analoga ai raggi X, dai quali si distinguono solo per la molto maggiore durezza. Ciò rende assai difficile la loro analisi spettrale che fu eseguita da Rutherford e Andrade ²⁾ con un metodo particolare che non descriviamo. Il risultato fu che essi sono costituiti da una radiazione molto penetrante, che per estrapolazione si ritiene esser la serie K dell'elemento radio-attivo, da radiazioni più penetranti non analizzabili, e forse da un fondo continuo.

§ 7. — *Spettrografi a raggi Röntgen*. — Nello spettrografo più comune, a cristallo girante, il cristallo è montato sopra un asse, mosso da un movimento a orologeria e la registrazione è fatta sopra una pellicola fotografica avvolta a cilindro, con per asse l'asse di rotazione.

¹⁾ Barkla Bakerian Lecture (1914). Ledoux e Lebard. *C. R.* 163, p. 608, 1919.

²⁾ Rutherford e Andrade. — *Phyl. Mag.* 27, p. 855, 1919.

Da fenditura si fa spesso servire lo stesso anticatodo, che in tale caso, invece che a becco di flauto, come nei tubi ordinari è tagliato quasi perpendicolarmente a raggi catodici e viene osservato in direzione normale a questi, di modo che si presenta come una strettissima ellisse. È importante che l'anticatodo, oppure, se v'è, la fenditura distino dal cristallo quanto la pellicola fotografica, perchè tale condizione, come osservano i Bragg, è necessaria per ottenere delle righe sottili anche usando un fascio aperto, il che è opportuno per utilizzare tutta la faccia cristallina e diminuire quindi il tempo di posa. Se invece che del metodo fotografico ci si vuol servire di quello della camera di ionizzazione, che è più raccomandabile specialmente nelle ricerche di analisi cristallina, per le quali occorre un confronto quantitativo delle intensità delle riflessioni dei vari ordini, sia il cristallo che la camera di ionizzazione si montano sopra un cerchio quadrato e si fa una serie di letture girando sempre il cristallo di un certo angolo e la camera dell'angolo doppio. Questo è il metodo usato dai Bragg nelle loro classiche ricerche sulla struttura dei cristalli.

Quando si voglia ottenere rapidamente tutto lo spettro di un certo anticatodo senza bisogno di una particolare esattezza si può usare come cristallo riflettente una lamina di mica curvata a cilindro che viene tutta investita dal fascio da analizzare, per modo che l'angolo di incidenza varia da punto a punto. Si ha naturalmente la riflessione solo nei punti per i quali è verificata la relazione (1) di Bragg, ed i raggi riflessi vengono raccolti sopra una lastra fotografica. Questo metodo è dovuto a De Broglie ⁴⁾. La signa Brunetti ottenne con esso buoni risultati sostituendo alla mica una lamina di salgemma curvata a caldo.

I metodi fin qui descritti non si prestano spesso all'analisi cristallina, essendo per essi necessario che i cristalli ab-

⁴⁾ De Broglie — *Journal de Phys.* 4, p. 265, 1914.

biano facce un po' sviluppate. Debye e Scherrer¹⁾ hanno perciò escogitato un importante metodo che permette l'analisi anche di polveri cristalline. Un sottile fascio di raggi X vien fatto cadere sopra un tubetto contenente la polvere cristallina. In essa si trovano naturalmente tutte le facce cristalline in tutte le possibili orientazioni, ve ne saranno perciò sempre di quelle che si troveranno sotto un angolo adatto a riflettere in raggi incidenti; ed i raggi riflessi segneranno, sopra una lastra posta perpendicolarmente ai raggi primari dei cerchi concentrici. Questo metodo certamente prezioso per ricerche mineralogiche, non si presterebbe naturalmente a ricerche spettrometriche per le quali è necessario ottenere righe fini. Una comoda variante di questo metodo è descritta da Bohlin²⁾. Per misure spettrometriche di grandi lunghezze d'onda, che sono assorbite da pochi mm. di aria è necessario operare nel vuoto interponendo sul passaggio dei raggi solo qualche sottile diaframma di alluminio. È pure importante osservare che dalla formula di Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$ si ricava $\lambda < 2d$.

Per studiare le grandi lunghezze d'onda conviene dunque scegliere dei cristalli con d molto grande, quali il gesso ($2d = 15,2 \text{ \AA}$), la mica ($2d = 20,2 \text{ \AA}$). Il cristallo che presenta la maggior costante conosciuta è secondo Stenström il sale sodico del dietilglicolato di argento ($2d = 38 \text{ \AA}$). Misure spettrometriche sulle grandi lunghezze d'onda furono fatte per la prima volta da Moseley, e poi sistematicamente da Siegbahn³⁾ e dai suoi scolari. A questo proposito accenniamo anche, ad una importante serie di ricerche, in buona parte tutt'ora in corso, destinate ad esplorare la regione dello spettro tra i raggi Röntgen più molli e l'estremo ultravioletto.

¹⁾ Debye e Scherrer — *Phys. Zeits.* 17, p. 277, 1916.

²⁾ Bohlin — *Ann. d. Phys.* 61, p. 421, 1920.

³⁾ Per queste e per le altre misure spettrometriche sistematiche dell'Istituto fisico di Lund vedi i lavori di Siegbahn, Friman e Stenström nel *Phyl. Mag.* dal 1916 in poi.

La produzione di questi raggi si può fare con della specie di tubi Röntgen con catodo rovente, che possono così lavorare sotto voltaggi bassissimi, anche poche decine di volt.

La analisi si fa dall'estremo ultravioletto dei raggi così detti di Schuhmann ($\lambda = 1000 \text{ \AA}$) fino a 300 o 400 \AA con dei reticoli artificiali; in tutto l'intervallo poi da 300 a 15 \AA non si può disgraziatamente ricorrere che a metodi di filtrazione analoghi a quelli descritti usati da Barkla, che non permettono naturalmente la misura delle lunghezze d'onda.

Nelle misure su piccole lunghezze d'onda invece, anche usando cristalli di costante molto piccola quali il salgemma ($d = 2,814$) o la calcite ci si trova sempre di fronte alla difficoltà prodotta dalla scarsa deviazione dei raggi riflessi. È interessante a questo proposito il metodo escogitato da Rutherford e Andrade ¹⁾ nella loro analisi dei raggi γ .

Generalmente in uno spettro si nota una rapida diminuzione di intensità col crescere dell'ordine. Tale diminuzione è dovuta in parte all'imperfezione del cristallo e in parte all'irregolarità prodotta nel reticolato cristallino dall'agitazione termica. L'effetto di quest'ultima fu studiato per la prima volta da Debye ²⁾ che dimostrò che col crescere della temperatura dovevano decrescere le intensità delle righe, almeno per quelle di ordine elevato, senza che si avesse diminuzione del potere risolutivo.

Queste previsioni teoriche furono confermate dall'esperienza; per il salgemma per esempio già a 300° sparisce ogni fenomeno di diffrazione.

Facciamo un'ultima osservazione riguardo al potere risolutivo. A prima vista potrebbe sembrare che questo fosse enorme; è enorme infatti il numero degli elementi diffrangenti (qualche milione per mm. di spessore). Contro questo

¹⁾ Rutherford e Andrade — *Phil. Mag.* 27, p. 854; 1914.

²⁾ P. Debye. — *Ann. d. Phys.*

però vi sono molte ragioni che producono un allargamento delle righe.

In primo luogo l'impossibilità di usar fenditure molto strette; secondo il fatto di operare con onde sferiche invece che piane, che impedisce che possano interferire tra loro atomi un po' lontani; terzo l'irregolarità naturale del cristallo e quarto infine lo spessore del cristallo. Il complesso di queste cause impedisce di raggiungere praticamente un potere risolutivo molto superiore all' 1 per 1000.

§ 8. — *La analisi dei cristalli.* — Passiamo da ultimo all'esame dell'applicazione dei fenomeni di diffrazione dei raggi X all'analisi cristallina. Ricordiamo perciò come il concetto moderno di molecola di un cristallo differisca notevolmente dal concetto di molecola in un liquido o in un gas. Invero in un fluido, nel quale le molecole, per effetto dell'agitazione termica si allontanano via via dalla posizione iniziale, esse possono definirsi come le più grosse particelle che restano unite nel movimento termico. In un corpo solido invece i moti termici consistono come è noto in vibrazioni attorno a posizioni medie di equilibrio; la nozione precedente viene perciò in questo caso a perdere ogni significato. Per i cristalli non è tuttavia difficile trovare una definizione soddisfacente. Teniamo presente perciò che in qualunque reticolato cristallino possono sempre trovarsi tre traslazioni non complanari tali che per effetto di ciascuna di esse il reticolato venga a ricoprirsi. Il complesso di tutti i punti che con una successione qualunque di tali traslazioni si deducono da solo punto assegnato è quel che si dice un reticolato semplice di Bravais. Esso non è altro dunque che il complesso delle intersezioni di tre famiglie di piani paralleli ed equidistanti, che non siano parallele a una stessa retta. Ma per la proprietà detta, che il cristallo si ricopra per ciascuna delle tre traslazioni fondamentali, esso verrà ad esser costituito da un certo numero di reticolati semplici. Chiameremo molecola il

complesso degli atomi, i reticolati semplici dei quali costituiscono tutto il cristallo. Naturalmente in questo concetto resta ancora alquanto arbitrarietà, che può in parte togliersi, scegliendo la molecola con criterii di semplicità, ma in genere non si può eliminare completamente. Per esempio nel salgemma, che è fatto da un reticolato di cubi coi vertici occupati alternativamente da atomi di cloro e di sodio, per modo che ogni atomo di cloro è circondato da sei di sodio, e viceversa, si intenderà naturalmente la molecola costituita da un atomo di cloro e da uno dei sei atomi di sodio circostanti; manca però evidentemente ogni criterio per scegliere quali tra questi sei debba prendersi.

Da tutto questo risulta che il compito dell'analisi cristallina si divide naturalmente in due parti: la ricerca del reticolo semplice, ossia delle tre traslazioni fondamentali, e la ricerca della molecola, ossia di quel complesso di atomi che con le tre traslazioni fondamentali generano tutto il cristallo.

La risoluzione del primo problema è abbastanza facile; Bravais e Schönflies hanno infatti dimostrato che per ogni particolare simmetria cristallina esistono soltanto pochi tipi di reticolati semplici; precisamente indicando con a, b, c le lunghezze delle traslazioni fondamentali, e con $\widehat{bc}, \widehat{ca}, \widehat{ab}$ gli angoli tra di esse compresi le caratteristiche di questi tipi sono date dalla seguente tabella:

	Sistema cristallino
1. ^a Reticolato più generale	trielino.
2. ^a $a = b \quad \widehat{ac} = \widehat{bc}$ }	monoclinico.
3. ^a $ab = ac = \frac{\pi}{2}$ }	
4. ^a $a = b \quad \widehat{ac} = \widehat{bc} = \frac{\pi}{2}$	trimetrico.
5. ^a id. con un punto nel centro di ogni parallelepipedo elementare	
6. ^a $\widehat{ab} = \widehat{bc} = \widehat{ca} = \frac{\pi}{2}$	
7. ^a id. con un punto nel centro di ogni parallelepipedo elementare	
8. ^a $a = b = c \quad \widehat{ab} = \widehat{bc} = \widehat{ca}$	trigonale.
9. ^a $a = b \quad \widehat{ab} = \frac{\pi}{6} \quad \widehat{ac} = \widehat{bc} = \frac{\pi}{2}$	esagonale.
10. ^a $a = b \quad \widehat{ab} = \widehat{bc} = \widehat{ca} = \frac{\pi}{2}$	dimetrico.
11. ^a id. con un punto nel centro di ogni parallelepipedo elementare	
12. ^a $a = b = c \quad \widehat{ab} = \widehat{bc} = \widehat{ca} = \frac{\pi}{2}$	monometrico.
13. ^a id. con un punto nel centro di ogni cubo elementare	
4. ^a come la 12. ^a con un punto nel centro di ogni faccia del cubo elementare	

Data questa tabella la scelta è già limitata tra pochi casi possibili, una volta che dalla cristallografia già conosciamo il

sistema al quale il cristallo in esame appartiene. Per decidere completamente basta la misura dei d di due o tre delle sue faccie.

Per esempio per il sistema monometrico ci troviamo nel caso 12, 13, 14 secondo che il rapporto dei d dei piani (010), (110) (111) è $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$, $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \sqrt{3}$, $1 : \sqrt{2} : \frac{\sqrt{3}}{2}$; con tre misure spettrometriche si può dunque decidere la questione. Nel caso degli altri sistemi si procederebbe con criterii analoghi. Determinato così il reticolato fondamentale, che possiamo per esempio intender costituito coi centri di gravità delle molecole, resta ancora da risolvere il problema più difficile; precisamente quale sia la distribuzione degli atomi attorno al centro della loro molecola. Per risolverla mancano criteri generali e bisogna volta per volta procedere con artifici speciali, tanto che finora non si è potuto riuscirvi che in un limitato numero di casi semplici. Per lo più la ricerca si conduce così: se il cristallo fosse costituito da un solo reticolato semplice tutti i piani reticolari paralleli sarebbero tra di loro eguali. Ciò non accadrà in genere più se il reticolato non è semplice ed una serie di piani paralleli sarà costituita da una successione di piani, diversi per densità e distanza tra di loro, ripetentesi con un certo periodo. Il primo punto da risolvere è di determinare le distanze intercedenti tra i piani di uno di questi periodi, e le densità dei vari piani. Questo primo problema può spesso risolversi con un metodo generale che andiamo ad illustrare in un caso particolare facilmente generalizzabile. Supporremo precisamente che il periodo della successione di piani che vogliamo analizzare sia costituito da due soli piani di densità K e K' . Se θ è l'angolo di incidenza si vede subito che la differenza di fase tra l'onda riflessa sul primo piano e quella riflessa sopra un piano a profondità p è $2\pi \frac{2p \cos \theta}{\lambda}$. Ora per i piani di densità K si ha $p = md$, (m intero), per quelli di densità K' , $p = md + \delta$ (d e δ rap-

presentano le distanze da un qualunque piano K, risp. del successivo piano K e del piano K' dello stesso periodo).

Per quanto si è visto a proposito della diffusione dei raggi questa è approssimativamente proporzionale alla densità del materiale diffondente. L'onda riflessa sul piano K avrà dunque ampiezza proporzionale alla parte reale di

$$\sqrt{K} e^{2\pi i \left(\nu t - \frac{2md \cos \theta}{\lambda} \right)}$$

quella riflessa nel piano K' a:

$$\sqrt{K'} e^{2\pi i \left(\nu' t - \frac{2(md+\delta) \cos \theta}{\lambda} \right)}.$$

Se N è il numero degli strati l'ampiezza risultante è:

$$\left(\sqrt{K} + \sqrt{K'} e^{-2\pi i \frac{2\delta \cos \theta}{\lambda}} \right) e^{2\pi i \nu t} \sum_{0}^{N-1} e^{-2\pi i \frac{2nd \cos \theta}{\lambda}}$$

o calcolando la somma, come progressione geometrica:

$$\left(\sqrt{K} + \sqrt{K'} e^{-2\pi i \frac{2\delta \cos \theta}{\lambda}} \right) e^{2\pi i \nu t} \frac{1 - e^{-2\pi i \frac{2Nd \cos \theta}{\lambda}}}{1 - e^{-2\pi i \frac{2d \cos \theta}{\lambda}}}$$

e passando dall'ampiezza all'intensità col liberarsi dagli immaginari, si trova l'intensità proporzionale a:

$$(9) \quad \left\{ K + K' + 2\sqrt{KK'} \cos \frac{4\pi\delta \cos \theta}{\lambda} \right\} \frac{\sin^2 \frac{2\pi Nd \cos \theta}{\lambda}}{\sin^2 \frac{2\pi d \cos \theta}{\lambda}}.$$

Perchè questa intensità sia considerevolmente grande occorre che il denominatore sia nullo, cioè che

$$n\lambda = 2d \cos \theta \quad (n = \text{intero})$$

che è la relazione di Bragg. Soddisfatta questa, l'intensità varia da ordine a ordine come il primo fattore di (9) che può ora scriversi:

$$(10) \quad K + K' + 2\sqrt{KK'} \cos 2\pi n \frac{\delta}{d}.$$

Basta dunque confrontare tra di loro le intensità dei vari ordini, fare cioè in (10) $n = 1, 2, 3, \dots$ per ricavare dal loro confronto i rapporti $\frac{K'}{K}$ e $\frac{\delta}{d}$. Si intende che in questa teoria semplicistica abbiamo trascurato l'irregolarità del cristallo e i moti termici. Queste cause, come altrove dicemmo provocano un regolare decremento di intensità col crescere dell'ordine dello spettro, e nel confronto delle intensità bisognerà naturalmente, prima di applicare le (10), aver riguardo a questo decremento, ciò che in pratica si fa moltiplicando, prima di confrontarle, le intensità quali si ottengono dalla misura diretta, per 1 il primo ordine, per 5 il secondo, per 14 il terzo ecc. Supponiamo per esempio che sia $K = K'$; $d = 2\delta$. Allora (10) si annulla per $n = 1, 3, 5, \dots$ Spariranno cioè gli spettri di ordine dispari. Questo caso si presenta per esempio nel KCl, i cui piani (010) sono costituiti da una successione di piani equidistanti alternativamente di K e di Cl che, siccome K e Cl hanno peso atomico quasi eguale, hanno presso a poco la stessa densità. In queste riflessioni restano assai indeboliti gli spettri d'ordine dispari. Se invece, pure avendosi $K = K'$, si avesse $d = 4\delta$ le intensità dei successivi ordini starebbero tra di loro come :

$$\frac{1}{2} : 1 : \frac{1}{2} : 0 : \frac{1}{2} : \dots$$

È evidente come il metodo esposto di analisi delle serie di piani sia, almeno teoricamente, applicabile anche quando i piani del periodo sono più di due. Si capisce però anche come in casi appena un po' complicati l'imprecisione stessa delle misure, e sopra tutto l'incertezza dovuta al naturale decremento di intensità di ordine in ordine, siano tali da renderne impossibile l'applicazione.

Una volta determinata al modo descritto la struttura del maggior numero di serie di piani, ciò che richiede naturalmente l'applicazione del metodo quantitativo della camera di

ionizzazione, conviene procedere, puramente per tentativi, alla ricerca di un reticolato cristallino, col quale si spieghino le modalità di riflessione sopra le varie faccie. Questa ricerca, oltremodo penosa e difficile, non può naturalmente condursi a termine che in casi molto semplici, e fa meraviglia che si sia riusciti a determinare la struttura di cristalli di molecola alquanto complicata, come la calcite (Bragg).

È pur vero però che, nonostante numerosi sforzi restano ancora ignote le strutture di cristalli chimicamente assai semplici, quali il quarzo e lo zolfo.

Inoltre i metodi precedenti hanno l'inconveniente di non potersi applicare altro che a cristalli con facce di una certa estensione. Per l'analisi di minerali a struttura micro o cripto-cristallina si applica perciò il metodo di Debye e Scherrer.

Naturalmente non si può in questo caso pensare ad una analisi troppo accurata, perchè i varii elementi vengono dati troppo mescolati tra di loro; tuttavia si possono sempre ottenere dei dati interessanti per lo studio di qualche minerale. Inoltre questo metodo dà anche qualche risultato interessante nella metallografia, mostrando chiaramente il cambiamento della struttura di un metallo nel passaggio da crudo a ricotto. Si osserva infatti in generale che il metallo crudo dà luogo a fenomeni di diffrazione assai più intensi e marcati rivelando l'esistenza di particelle cristalline molto più grosse e numerose che non il metallo ricotto.
