

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Fisica. — *Sulla fluorescenza del vapore di sodio* (1). Nota del dott. L. PUCCIANI, presentata dal Socio A. RÖTTI.

1. E. Wiedemann e C. Schmidt in due dei loro lavori (2) sulla fluorescenza dei vapori studiarono il vapore di sodio col metodo seguente. Nel collo di un palloncino di vetro votato d'aria e chiuso alla fiamma era stato posto un po' di sodio metallico il quale col riscaldamento sviluppava vapore che riempiva il palloncino. Su di esso veniva con una lente concentrata la luce solare in un cono che presentava una bella luminosità fluorescente verde, la quale esaminata allo spettroscopio si mostrava composta di una larga banda verde scannellata, di un'altra banda rossa più difficile a risolvere e della riga D (pare che lo spettroscopio da essi usato non scomponesse quest'ultima).

Quanto alla relazione fra la luce emessa e la eccitatrice il cui studio è molto difficile, gli autori da alcune loro esperienze conclusero solo non potervi essere notevoli divergenze dalla regola di Stokes.

Altre ricerche sull'argomento son dovute a R. Wood (3). Dapprima egli sperimentò mediante tubi di vetro o di ferro in cui un po' di sodio veniva riscaldato in corrente di idrogeno e formava una piccola nube di vapore denso sulla quale veniva concentrata la luce. E così ottenne dei risultati simili a quelli di Wiedemann e Schmidt. Egli si occupò anche della questione importante, se la riga D fosse prodotta dalla luce di uguale lunghezza d'onda, nel qual caso si poteva pensare di essere addirittura in presenza delle onde secondarie dei risonatori che producono la riga invertita. È noto che tali onde secondarie non sono mai state osservate in altri modi (4) e che d'altra parte se non si vuol rinunziare ai più universalmente accettati concetti elettromagnetici, anzi ai semplici modelli cinematici per l'assorbimento delle righe spettrali, bisogna pure ammettere che debbano esistere, per quanto la teoria (5) mostri che possono essere molto deboli rispetto alle onde incidenti.

Il Wood tentò adunque di risolvere la questione con schermi colorati interposti sul cammino dei raggi eccitatori. Uno schermo di cianina, il cui

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Superiore di Firenze.

(2) Wiedemann, Ann. 57, 447, 1896. Verhandlungen d. Phys. Gesell. zu Berlin, Jahrg. 16, pag. 37, 1897.

(3) Phil. Mag. (6), 3, 128 e 359, 1902. — Id. id. (6), 6, 362, 1903.

(4) Già nel 1861 Miller aveva con risultato negativo ricercato se una fiamma con sodio emettesse lateralmente luce più intensa quando su di essa cadeva la luce di una lampada ad arco (Rep. Brit. Ass. 1861).

(5) Drude, Lehrbuch der Optik, pag. 492.

assorbimento occupava una regione non molto estesa intorno a D, toglieva solo appunto la riga D dalla luce fluorescente. Ciò potrebbe indurre a pensare che la questione andasse risolta in senso affermativo, se non fosse che d'altra parte il Wood mette in dubbio la perfetta coincidenza della *stretta banda gialla* che egli osserva colla riga D.

Le ricerche che fece poi invece di avvicinarlo lo allontanarono dalla soluzione. Esse sono eseguite con un tubo a forma di Γ in ferro, chiuso alle tre estremità con vetri e votato d'aria. Il sodio era posto nel punto di incontro di due rami, la luce eccitatrice traversava l'apparecchio per il ramo principale e la emessa era osservata per il ramo laterale.

Con questo mezzo il Wood fece un accurato studio del resto dello spettro ma non osservò più la riga D e fu anzi indotto a dubitare delle precedenti esperienze. Veramente la causa della apparente mancanza della riga D era piuttosto da ricercare nel vapore di sodio che necessariamente si espandeva nei rami del tubo, i quali questa volta non contenevano un altro gas.

2. Tale considerazione mi decise a fare nuove esperienze servendomi del metodo di Wiedemann e Schmidt che evita o almeno diminuisce molto questa ultima causa di errore. Chè se i palloncini si alterano rapidamente per azione del sodio sulle pareti di vetro, è agevole farne un gran numero e rinnovarli continuamente per ovviare a tale inconveniente.

La disposizione era in sostanza la stessa di quella usata da Wiedemann e Schmidt: la luce solare mantenuta in direzione costante orizzontale da un'eliostata era fortemente concentrata sul palloncino, la luce emessa lateralmente dal cono di fluorescenza era raccolta da un obiettivo da proiezioni, e concentrata in un'immagine di detto cono sulla fenditura orizzontale di uno spettroscopio convenientemente disposto.

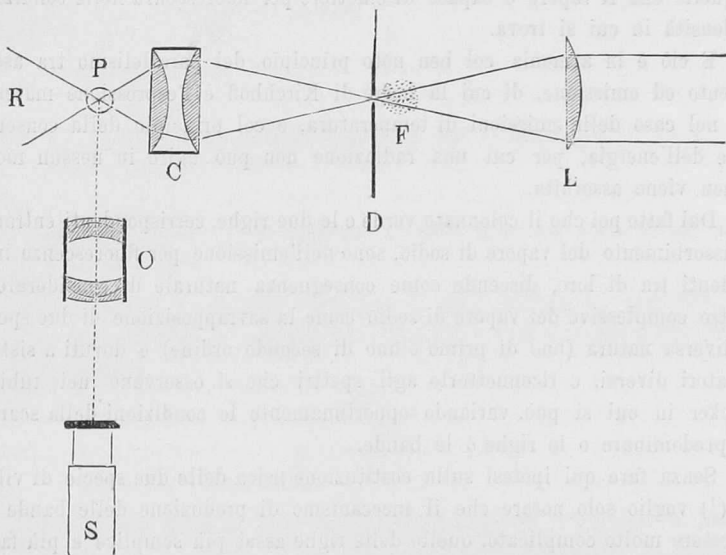
Usai successivamente tre apparecchi spettrali. Prima uno piccolo di Kirchhoff e Bunsen a un sol prisma molto luminoso e di limitata dispersione, che mi servì per le esperienze di orientamento. Poi uno spettrometro di Steinheil, munito di un prisma composto, che separava distintamente le due righe D_1 , D_2 .

Se si scalda gradatamente il palloncino (è quasi superfluo il dire che si rimane però sempre assai al disotto della temperatura capace di produrre essa una emissione luminosa) la densità del vapore di sodio cresce gradatamente e allo spettroscopio comparisce e si sviluppa lo spettro di fluorescenza; prima le righe D_1 , D_2 fini e nette, poi il colonnato verde, e intanto le righe si espandono, si invertono e anche si indeboliscono per l'assorbimento del vapore, quando esso è molto denso; così che si osservano meglio con vapore poco denso.

Io non ho nelle mie esperienze vista la banda rossa, nè veramente ho cercato in modo speciale di ottenerla, perchè il mio obiettivo principale erano le righe D_1 , D_2 . Non ho mancato di assicurarmi che queste non provengono dalla fiamma che serve a scaldare il palloncino, ma dal vapore contenutovi.

3. Per ricercare se le righe $D_1 D_2$ sieno prodotte da luce uguale ad esse o no, ricorsi all'artificio di togliere dalla luce eccitatrice queste righe mediante una fiamma invertente ben carica. Osservo che le righe oscure solari sono sottili e la loro *ombra* contiene ancora luce assai intensa, come sempre le righe di Fraunhofer, mentre una fiamma può dare righe di assorbimento assai più larghe e che (se il fondo continuo è molto intenso, quale quello fornito dalla luce solare) si possono considerare come del tutto oscure.

Usai prima una piccola fiamma di gas illuminante fatto passare su sodio fortemente riscaldato; poi come più comoda una fiamma Bunsen caricata di



vapore di sodio per mezzo di una docetta di platino contenente il bromuro o il cloruro. Con questa feci la maggior parte delle osservazioni. Perché tutta la luce traversasse la fiamma e questa non disturbasse colla sua radiazione, disposi gli apparecchi come indica la figura.

La luce solare mantenuta in direzione costante da un'eliostata veniva dalla lente L concentrata nell'apertura del diaframma D, immediatamente prima del quale si trovava la fiamma invertente F, e poi divergeva ma veniva di nuovo e più fortemente fatta convergere dalla doppia lente collettiva C sul palloncino P. L'obiettivo O contrava la luce di fluorescenza sulla fenditura S dello spettroscopio.

Se le righe $D_1 D_2$ di fluorescenza erano sottili in modo da non uscire dalle due piccole regioni spettrali assorbite, dalla fiamma si osservava che accendendo questa esse sparivano nettamente e ricomparivano subito spengendola.

Se esse invece (a causa della elevata densità) erano espanse in modo da estendersi assai più delle invertite prodotte dalla fiamma, accendendo questa si indebolivano notevolmente, ma ne rimaneva ancora traccia.

Sulla luce verde del colonnato la fiamma invertente non aveva alcuna azione.

4. Questa esperienza mette fuori di dubbio che la luce eccitatrice che produce le righe D_1 , D_2 è appunto quella delle righe D_1 , D_2 ugualmente espanse. E precisamente perchè si abbiano le due righe fluorescenti, bisogna e basta che la luce eccitatrice contenga vibrazioni uguali in periodo ad alcune almeno di quelle che il vapore è capace di emettere per fluorescenza nelle condizioni di densità in cui si trova.

È ciò è in armonia col ben noto principio del parallelismo tra assorbimento ed emissione, di cui la legge di Kirchhoff è l'espressione matematica nel caso delle emissioni di temperatura, e col principio della conservazione dell'energia, per cui una radiazione non può agire in nessun modo, se non viene assorbita.

Dal fatto poi che il colonnato verde e le due righe, corrispondenti entrambi all'assorbimento del vapore di sodio, sono nell'emissione per fluorescenza indipendenti fra di loro, discende come conseguenza naturale di considerare lo spettro complessivo del vapore di sodio come la sovrapposizione di due spettri di diversa natura (uno di primo e uno di secondo ordine) e dovuti a sistemi vibratorii diversi, e riconnetterlo agli spettri che si osservano nei tubi di Plücker in cui si può, variando opportunamente le condizioni della scarica, far predominare o le righe o le bande.

Senza fare qui ipotesi sulla costituzione fisica delle due specie di vibratorii⁽¹⁾ voglio solo notare che il meccanismo di produzione delle bande ha da essere molto complicato, quello delle righe assai più semplice e più facile a conoscere in qualche modo.

5. Dopo avere adunque espressa, come è detto sopra, la relazione tra i fenomeni da me osservati e i principi accettati universalmente, mi è parso interessante di cercare di essi un modello cinematico nel concetto della risonanza con produzione di onde secondarie, partendo dalle leggi delle oscillazioni libere e forzate quali sono esposte nel libro di Lord Rayleigh: *The Theory of Sound* ⁽²⁾.

Consideriamo adunque il vapore di sodio come costituito da un numero grandissimo di risonatori di due specie corrispondenti alle due righe.

⁽¹⁾ In questo riguardo sono interessanti i lavori di Stark: *Ueber die Entstehung der elektrischen Gasspektren*, Ann. d. Phys. 14, 506, 1904; *Versuche über die Entstehung des Banden- und Linienspektrums*, Nachrichten v. d. Königl. Gesell. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Klasse 1904, Heft 3, pag. 205.

⁽²⁾ Chapter III, pag. 43.

L'equazione del movimento di uno qualunque di essi sarà

$$(1) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + k \frac{du}{dt} + n^2u = E \cos pt$$

dove u è lo spostamento al tempo t , k il coefficiente di smorzamento per attrito e per irradiazione, il periodo dell'oscillazione libera se non ci fosse lo smorzamento sarebbe $\frac{2\pi}{n}$, $E \cos pt$ rappresenta la forza impressa al sistema dalle oscillazioni incidenti di periodo $\frac{2\pi}{p}$.

L'integrale della (1) è

$$u = \frac{E}{\pm \sqrt{(n^2 - p^2)^2 + k^2 p^2}} \left\{ \cos(pt - \varepsilon) + A e^{-\frac{1}{2}kt} \cos\left(\sqrt{n^2 - \frac{1}{4}k^2} \cdot t - \alpha\right) \right\}$$

dove: $\tan \varepsilon = \frac{kp}{n^2 - p^2}$ e il radicale si deve prendere collo stesso segno di $n^2 - p^2$.

Il movimento è adunque risultante di due oscillazioni pendolari, una sincrona della eccitatrice (oscillazione *forzata*) e l'altra (oscillazione *libera*) avente il periodo

$$\frac{2\pi}{\sqrt{n^2 - \frac{1}{4}k^2}}$$

A ed α sono definite dalle condizioni iniziali; se si suppone di partire dalla quiete nella posizione di equilibrio con p poco diverso da n e k piccolo, le condizioni saranno con grande approssimazione soddisfatte da

$$(2) \quad u = \frac{E}{\pm \sqrt{(n^2 - p^2)^2 + k^2 p^2}} \left\{ \cos(pt - \varepsilon) - e^{-\frac{1}{2}kt} \cos\left(\sqrt{n^2 - \frac{1}{4}k^2} \cdot t - \varepsilon\right) \right\}$$

Il secondo termine entro parentesi dopo un tempo sufficientemente lungo diviene trascurabile e le oscillazioni compiute dal sistema sono soltanto le forzate.

La loro ampiezza sarà tanto maggiore quanto più p si avvicina ad n ; cioè quanto più il periodo dell'oscillazione eccitatrice si avvicina a quello che avrebbe l'oscillazione propria se non fosse smorzata; e l'effetto sarà tanto più pronunziato quanto minore è k . E ammettendo, come si suole, che k cresca colla densità del vapore, diremo che quanto più il vapore è denso, tanto più largo sarà l'intervallo in cui può variare p al di qua e al di là di n , mantenendosi n sensibilmente grande. Ciò spiega, come è noto, l'allar-

gamento della riga di assorbimento del vapore coll'aumento della densità. Ma le particelle vibranti diventano nuovi centri di emissione di onde secondarie che daranno allo spettroscopio una riga la quale pure si allargherà aumentando la densità del vapore. E ciò è in perfetto accordo colle esperienze qui descritte. Ma se dalla luce eccitatrice vengono tolte le lunghezze d'onda corrispondenti a un piccolo intervallo, più piccolo di quello occupato dalla riga di fluorescenza e posto nel mezzo di essa, siccome le oscillazioni forzate e quindi le onde secondarie devono essere esattamente sincrone colle eccitatrici, la riga di fluorescenza dovrebbe divenire oscura nel mezzo (come autoinvertita) mantenendo la stessa intensità ai due lati. Anzi un sottile centro oscuro si dovrebbe avere in ogni caso quando la fluorescenza del vapor di sodio è prodotta dalla luce solare, a causa delle righe D_1 , D_2 di Fraunhofer.

6. Per verificare questa conseguenza della teoria, mi occorreva una dispersione maggiore che per le precedenti esperienze. Ho quindi composto un terzo spettroscopio, munendo un grande apparecchio di Kirchhoff di due eccellenti prismi a solfuro di carbonio, e di un cannocchiale di mediocre ingrandimento a fine di ottenere una chiarezza sufficiente. Questo apparecchio mi permetteva di vedere distintamente la riga del nikelio tra le due D solari. Con tale apparecchio ero obbligato a usare la fenditura verticale, e quindi proiettavo su di essa trasversalmente l'immagine del cono di fluorescenza in modo da utilizzare i raggi emessi da tal sezione di esso, che il loro cammino e quello dei raggi eccitatori nell'interno del palloncino fosse il più piccolo possibile (1).

Orbene, con mediocre densità le righe brillanti di fluorescenza non presentavano nessun centro oscuro. Solo per grandi densità si aveva l'autoinversione, dipendente senza dubbio dall'assorbimento del vapore nel palloncino stesso.

Ho voluto sperimentare ancora l'azione della fiamma invertente, che presentava il vantaggio di dare due righe più larghe e scure delle solari e di permettere prova e controprova.

In questo caso bisognava però cercare di ottenere le righe di fluorescenza molto più larghe e non autoinvertite, e anche il più possibile intense per potere stringere la fenditura. A tal fine si prestano bene dei palloncini muniti di due rientri in corrispondenza dell'ingresso della luce eccitatrice e dell'uscita della luce di fluorescenza che viene poi esaminata allo spettroscopio. Con tal mezzo diminuivo molto lo spessore *nocivo* del vapore di sodio traversato dalla luce eccitatrice prima di giungere al punto esaminato e della luce fluorescente da questo emessa.

(1) In queste esperienze per apprezzare la densità del vapore di sodio contenuto nel palloncino, osservavo quanto erano espanse le righe di assorbimento D_1 , D_2 presentate dalla luce trasmessa; la quale era a tal fine ricevuta in R nella fenditura di un piccolo spettroscopio munito di un reticolo piano di diffrazione, che dava nel 3° e 4° spettro una forte dispersione. Questo reticolo costruito dal Rutherford (7201 linee; 8640 spazi per pollice) è stato gentilmente donato a questo gabinetto dal prof. Antonio Abetti direttore del R. Osservatorio Astronomico di Arcetri.

Così potei provare l'azione della fiamma invertente sopra righe fluorescenti non ancora autoinvertite eppure tanto espanse da unirsi l'una all'altra. Essa non vi produceva centro oscuro almeno in modo notevole, chè qualche volta mi parve di osservarne una pallida traccia. Ad ogni modo anche i lati delle righe si indebolivano notevolmente e questo indebolimento era pronunziatissimo perfino verso il mezzo dell'intervallo $D_1 D_2$, cioè molto al di fuori della regione di penombra delle righe date dalla fiamma.

Dunque non può trattarsi delle sole onde secondarie prodotte dalle oscillazioni forzate (nel qual caso si dovrebbe avere una corrispondenza lunghezza d'onda per lunghezza d'onda), ma bisogna ammettere l'esistenza anche di oscillazioni libere e smorzate, che come è noto corrispondono a una riga espansa, la quale avrebbe mascherato del tutto o quasi il centro nero e fatta risentire la sua influenza anche sopra posizioni spettrali relativamente lontane dalle due posizioni caratteristiche.

È quindi necessario (se si vuole mantenere la data interpretazione) l'ammettere che anche il secondo termine tra parentesi della (2) abbia importanza.

Ciò del resto non è affatto irragionevole, perchè i vibratorii si devono concepire, oltre che dalle vibrazioni, animati da movimenti rapidissimi e disordinati che li portano a frequenti collisioni. Ciascuna di queste troncherebbe la serie delle oscillazioni dei due vibratorii che si urtano, lasciandoli senza vibrazione (poichè il sodio non è scaldato al punto di emettere per temperatura) e per un tempo non molto breve dopo ciascuna collisione il secondo termine sarebbe ragguardevole quasi quanto il primo.

Il modello del vapore assorbente fin qui discusso ha diversi punti in comune con quello discusso dal Lommel⁽¹⁾.

7. Ma io preferisco un modello alquanto diverso in cui ammetto lo smorzamento costante e piccolissimo (e invero non vedo ragione perchè questo debba aumentare colla densità), e lascio la parte principale alle collisioni le quali sono certo più frequenti con densità maggiori.

Trascurando anzi addirittura k , l'equazione del movimento (1) diviene:

$$(1') \quad \frac{d^2u}{dt^2} + n^2u = E \cos pt$$

e la (2):

$$(2') \quad u = \frac{E}{n^2 - p^2} (\cos pt - \cos nt)$$

e per $n = p$:

$$u = \frac{E}{2n} t \sin nt.$$

Quest'ultima ci dice che nel caso della coincidenza dei periodi si ha una serie di oscillazioni uniformemente rinforzate. E si potrebbe credere che esse

(1) Wied. Ann. 3, 1878.

potessero divenire sensibili sebbene attingano l'energia solo da una regione infinitamente sottile dello spettro.

Ma la collisione che prima o poi avviene, le ferma, e quindi in ultima analisi il caso limite non ha effetto sensibile sulla luce di fluorescenza. Questa sarebbe data dall'insieme delle infinite n date dalla u per tutti i valori di p non molto diversi da n .

Si hanno cioè per ogni valore di p due oscillazioni pendolari, l'una *libera* e l'altra *forzata* della stessa ampiezza $\frac{E}{n^2 - p^2}$, cioè tanto maggiore quanto più la luce eccitatrice ha periodo vicino a quello caratteristico.

Allo spettroscopio si dovrebbero quindi osservare due righe, infinitamente sottili, una nella posizione caratteristica corrispondente ad n ed una nella posizione della luce eccitatrice corrispondente a p . Ma le collisioni troncano dopo un tempo più o meno breve queste oscillazioni, e quindi le due righe corrispondenti a ciascuna oscillazione semplice della luce eccitatrice si espandono tanto più quanto maggiore è la densità ⁽¹⁾.

Non è difficile riconoscere che le collisioni diminuiscono l'importanza degli elementi per cui n è estremamente vicino a p rispetto a quelli per cui n e p sono sensibilmente diversi, perchè impediscono ai primi di raggiungere il valore massimo di u . E ciò insieme coll'effetto precedente spiega l'allargamento delle righe di fluorescenza coll'aumento della densità.

Secondo questo modello non si avrebbe affatto la autoinversione apparente intercalando la fiamma sul cammino della luce eccitatrice e con grandi densità si può avere benissimo un'azione di questa anche in posizioni spettrali esterne alle due righe nere che essa produce.

In questo secondo modello noi abbiamo trascurato lo smorzamento, ma a rigore esso non può mai esser nullo, non fosse altro perchè i vibratorii perdono energia irraggiando. Così che forse un'immagine abbastanza fedele si potrebbe avere combinando i due modelli.

8. Riassumendo, nella presente Nota :

ho messo fuori di dubbio l'esistenza delle righe D_1, D_2 nello spettro di fluorescenza del vapore di sodio;

ho mostrato che la luce eccitatrice da cui provengono è appunto quella delle righe stesse ugualmente larghe, ma che nel piccolo intervallo spettrale occupato da ciascuna di esse, la luce di una data lunghezza d'onda può eccitare l'emissione anche di lunghezze d'onda diverse

in fine ho indicato come sia possibile farsi un modello dei fenomeni nel concetto di onde secondarie considerando lo smorzamento o le collisioni dei vibratorii.

Esprimo i più vivi ringraziamenti al prof. Antonio Roiti che ha messo largamente a mia disposizione i mezzi del suo Laboratorio.

(1) Cfr. Drude, Lehrbuch der Optik, pag. 498.