

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX
1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Per verificare ora che la u data dalla (9) è armonica, si ha, derivando ancora le (10) (11) rispettivamente rispetto ad α e a ϱ :

$$(12) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha^2} = \text{p. r.} \quad \frac{\alpha_1^2 e^{a_1(\alpha+2\pi)}}{1 - e^{2\pi a_1}} \frac{1}{\lambda i} \int_{\alpha}^{\alpha+2\pi} \left(\varphi e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} \right) e^{-a_1 \sigma} \partial \sigma +$$

$$+ \frac{\alpha_1}{\lambda i} \left\{ \left(\varphi e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} \right) \right\} + \frac{1}{\lambda i} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho \partial \alpha} \right)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \varrho^2} = \text{p. r.} \quad - a_1^2 \frac{e^{a_1(\alpha+2\pi)}}{1 - e^{2\pi a_1}} \frac{1}{\lambda i} \int_{\alpha}^{\alpha+2\pi} \left(\varphi e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} \right) e^{-a_1 \sigma} \partial \sigma -$$

$$- \frac{a_1}{\lambda i} \left(\varphi e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} \right) - \frac{1}{\lambda i} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha} e^{-i\beta} - \lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \varrho \partial \alpha} \right).$$

Confrontando questa espressione con la (12) si vede che resta verificata la (3). Dunque la (9) è la formula risolutiva del nostro problema.

Se nella (9) si fa tendere λ verso zero (premettendo al passaggio al limite alcune ovvie trasformazioni e cambiando la variabile di integrazione mediante la sostituzione $\sigma - \alpha = \lambda \xi$) si trova, come era da prevedersi, $u = \varphi$: si ricade infatti nel classico problema di Dirichlet.

Fisica. — *Sulla dispersione rotatoria di soluzioni fluorescenti* ⁽¹⁾. Nota del dott. A. CARRELLI, presentata dal Socio M. CANTONE.

In corrispondenza all'ipotesi per cui si spiega dalle moderne teorie la rotazione del piano di polarizzazione della luce nelle sostanze otticamente attive come dipendente dalla simultanea propagazione di due vibrazioni circolari inverse, per i mezzi assorbenti si ammette la presenza nella molecola di centri di risonanza distinti per onde polarizzate circolarmente in sensi opposti. Il Cotton ⁽²⁾ sperimentando su soluzioni di tartrati di cromo e di rame ha potuto dimostrare per primo questo dicroismo circolare, che nel caso da lui studiato si manifestava per radiazioni dello spettro visibile. Egli infatti determinò i coefficienti di assorbimento per $\lambda = 5893$ delle onde con polarizzazione circolare opposta, trovandoli diversi, e in conseguenza di ciò potè dimostrare che un fascio di luce naturale propagantesi in tali soluzioni dicroiche all'uscita dalla soluzione presenta una parziale polarizzazione ellittica ⁽³⁾.

Si consideri ora una soluzione di una sostanza che sia otticamente attiva e nello stesso tempo fluorescente. In molecole di tale sostanza i centri di

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Cotton, C. R., 120, pp. 989, 1044.

⁽³⁾ Le esperienze di Cotton sono state continuate da altri e ultimamente da Bruhat (Ann. de Phys., Mars-Mai, 1915) in maniera molto particolareggiata ed interessante.

assorbimento e di emissione possono essere connessi con l'asimmetria molecolare, ed il problema studiato in questa Nota è di stabilire se esiste una relazione fra i due ordini di centri, o più precisamente se una sostanza che presenta fluorescenza ed attività ottica emette con maggiore intensità radiazioni nello stesso stato di polarizzazione di quella che assorbe più intensamente nella banda di assorbimento che genera l'emissione. Ho cercato pertanto di stabilire se esiste un *dicroismo circolare nell'emissione*.

Nel caso analogo di vibrazioni polarizzate rettilineamente, i cristalli fluorescenti hanno presentato una diversità molto notevole nella luce emessa a seconda della orientazione rispetto agli assi cristallografici del vettore elettrico della luce eccitatrice ⁽¹⁾, e nel caso in esame la questione si presenterebbe in maniera più favorevole se l'indagine potesse condursi su cristalli emiedrici enantiomorfi di una sostanza dotata delle due proprietà, poichè nella massa cristallina le condizioni di regolare struttura sono particolarmente favorevoli per un'emissione di luce polarizzata; ma in mancanza di tale sostanza ho fatto uso di soluzioni, tenendo presente che in base a recenti esperienze, da queste con eccitazione di luce polarizzata si riesce ad ottenere luce con parziale polarizzazione ⁽²⁾.

Ho scelto come sostanze tre sali di chinino, solfato, bisolfato e cloridrato, aventi in modo cospicuo le due proprietà richieste ed ho preparato soluzioni in acqua ed in alcool etilico, eccitando la fluorescenza con lampada a vapori di mercurio.

Il fascio luminoso veniva concentrato mediante lente sulla parete di una vaschetta contenente la soluzione acquosa di solfato di chinina; fra la lente e la vaschetta veniva interposto un nicol e quindi una bilamina di mica quarto d'onda, convenientemente orientata, in modo da fornire due fasci con polarizzazione ellittica e di varia ellitticità per le varie frequenze ⁽³⁾ in sensi opposti. Disposti così gli apparecchi se in corrispondenza ad un diverso coefficiente di assorbimento per onde polarizzate in sensi opposti ci fosse stata una diversa capacità nell'emissione, si sarebbe dovuta notare una differenza d'intensità fra i due pennacchi luminosi che individuavano il percorso dei raggi eccitatori nell'interno della vaschetta, ma non si è riscontrata alcuna differenza apprezzabile.

Si è quindi pensato a far ricorso al doppio filtro di Stokes, osservando in direzione longitudinale se si riscontrava differenza nei due campi; ma per azione dei due filtri l'intensità della luce emessa che giungeva all'occhio era tanto debole da non permettere una analisi sicura sul suo stato di polarizzazione. Ho pensato quindi di usufruire solo della luce *epipollica*, che è molto più intensa, eliminando qualunque altro mezzo assorbente che non

⁽¹⁾ Wood. Phys., opt., pag. 437; Pochettino, N. C., 3^a ser., tom. 8^o, pag. 438.

⁽²⁾ Weigert e Schmidt, Phys. Zeit., 33, 232, 1922.

⁽³⁾ Ciò dipendeva dal fatto che la bilamina era quarto d'onda per luce di sodio.

sia il sistema polarizzante, nicol e bilamina, con l'illuminare dall'alto la soluzione.

L'osservazione dei due campi si faceva lateralmente, e neanche in tal modo fu notata differenza.

Come ultimi tentativi di esperienze di questo tipo ho attuato due dispositivi, che sarebbero propriamente i meglio adatti per realizzare nel caso della emissione le esperienze di Cotton relative all'assorbimento. Come sorgente ho adoperato l'arco tra elettrodi di ferro, che si è presentato particolarmente indicato per l'eccitazione della fluorescenza di queste sostanze.

Il fascio reso parallelo da una lente di quarzo veniva fatto cadere mediante uno specchio sulla superficie libera della soluzione, dopo il passaggio attraverso il nicol, e l'osservazione della luce epipolica veniva fatta mediante una lente diecrica. Se le due vibrazioni circolari di sensi opposti, coesistenti nel fascio a polarizzazione rettilinea, che cadeva sulla superficie libera della soluzione producevano una emissione di intensità diversa ed in parziale polarizzazione dello stesso tipo, ruotando la lente attorno al suo asse si sarebbe dovuta notare una variazione d'intensità nei due campi, ma non si verificò alcun effetto di tal natura.

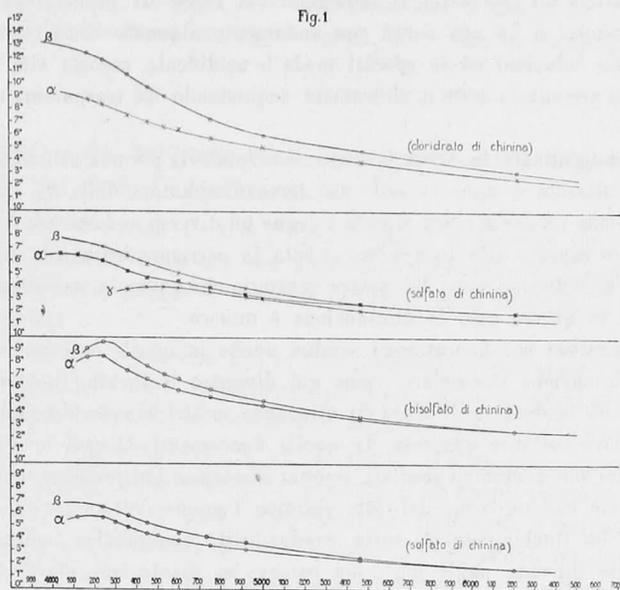
Compiuti questi tentativi aventi principalmente un carattere sintetico, ho fatto ricorso alla determinazione della curva di dispersione rotatoria, potendosi così porre in luce con metodo più preciso ed in modo completo il comportamento delle sostanze scelte, riguardo alla propagazione delle onde polarizzate circolarmente nella zona di emissione.

Il polarimetro usato era un Laurent, che ho trasformato mediante un piccolo nicol posto immediatamente dopo il nicol polarizzante in un apparecchio a penombra del tipo Lippich per tutte le radiazioni (¹); uno spettroscopio con una seconda fenditura nel piano focale del cannocchiale senza l'oculare era disposto avanti il polarimetro, in modo che illuminando con sorgente appropriata la fenditura del collimatore si poteva inviare nel polarimetro luce di determinata frequenza, mediante opportuni spostamenti del cannocchiale dello spettroscopio. Ho usato come sorgenti la lampada a vapori di mercurio e l'arco tra elettrodi di ferro. La sensibilità raggiunta con il polarimetro usato non è molto grande poichè mediante il nonio si poteva apprezzare solo il 1'.

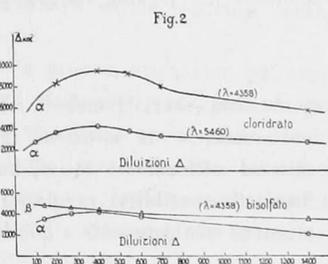
Gli scarti massimi si riscontrano nel violetto dove raggiungono i 30', ed ho cercato di ovviare a tale inconveniente facendo un maggior numero di misure e d'altra parte il maggior valore della rotazione in tale zona rende l'errore relativo più piccolo. Ho fatto uso di soluzioni alcoliche poichè la maggiore solubilità dei sali in alcool etilico rispetto all'acqua permetteva di ottenere rotazioni più grandi. I risultati ottenuti possono osservarsi nella fig. 1 che riproduce le curve di dispersione rotatoria delle soluzioni studiate.

(¹) Cfr. Bruhat, loc. cit.

Esse mostrano tutte un andamento normale nella zona in cui queste sostanze emettono e ciò specie per le soluzioni acidificate con poche gocce di acido solforico (curve β), le quali presentano una grande esaltazione del po-



tere fluorescente. Al di là della zona di emissione e cioè nel violetto estremo si nota l'andamento anomalo, dipendente dal dicroismo circolare nell'assorbi-



mento. Se però l'acidificazione non esalta in modo da renderlo misurabile con i mezzi impiegati un dicroismo circolare nell'emissione, un'azione dipendente dall'acido è però non dubbia. Si verifica infatti, curva β , un aumento del potere rotatorio e non uguale per tutte le frequenze, in maniera che l'acidificazione sembra produrre lo stesso effetto di un aumento di concentrazione. Ho determinato l'angolo α di rotazione del piano di polarizzazione per λ costante in funzione della diluizione D , relativamente ad una soluzione acidificata e ad un'altra neutra di bisolfato. Nella fig. 2 è tracciata la curva re-

lativa ad $\alpha \cdot D$ in funzione di D , ed infine l'andamento del prodotto $\alpha \cdot D$ relativamente ad una soluzione di cloridrato per due lunghezze di onda diverse. Come si vede nella fig. 2, in ciascuno dei due casi invece di una retta parallela all'asse della D indicante una legge di proporzionalità alla concentrazione, si ha una curva con andamento alquanto complesso.

Queste soluzioni ed in special modo le acidificate, esposte alla luce solare hanno presentato delle modificazioni acquistando da trasparenti una tinta giallastra.

Ho determinato la curva di dispersione rotatoria per una soluzione di solfato così alterata e come si vede dal terzo diagramma della fig. 1 (curva γ) la dispersione rotatoria è più piccola e segue un diverso andamento. Anche per il bisolfato esposto alla luce solare si nota in corrispondenza alla variazione di tinta, una diminuzione del potere rotatorio che aumenta dal rosso al violetto, ma in questo caso la diminuzione è minore.

L'emissione per fluorescenza sembra anche in questi casi connessa con una trasformazione molecolare, come già dimostrò il Perrin⁽¹⁾, e come ultimamente ha confermato il Wood⁽²⁾ ottenendo spettri di assorbimento distinti per le nuove sostanze generate da quelle fluorescenti. Questa modificazione nel caso dei sali di chinina studiati, sembra diminuire l'asimmetria molecolare.

Per ciò che riguarda dal lato chimico l'azione dell'acido da ricerche compiute da Buckingham⁽³⁾ sulla conducibilità elettrolitica risulta che la fluorescenza dipende dagli ioni; ma poichè ho potuto constatare che nello stato solido mentre il bisolfato è energicamente fluorescente gli altri due sali, il solfato ed il cloridrato, nelle stesse condizioni di eccitazione sono quasi del tutto non luminosi: si vede che dipende da una speciale instabilità molecolare che è dipendente dal legame del gruppo acido combinato con la chinina.

Concludendo:

1°) ricerche compiute con svariati metodi ed infine con la determinazione della dispersione rotatoria di soluzioni in alcool etilico di tre sali di chinina, fluorescenti ed otticamente attivi, hanno portato al risultato che almeno nell'ambito della sensibilità raggiunta non comparisce un di-croismo circolare nella emissione analogamente a quello dimostrato da Cotton nell'assorbimento;

2°) per le sostanze predette l'acidificazione con acido solforico produce, oltre al noto aumento della fluorescenza, anche un aumento del potere rotatorio;

(1) Perrin, Ann. de Phys., Sept.-Oct. 1918.

(2) Wood, Phil. Mag.-Avril 1922.

(3) Zeit. phys. chim. 14-129, 1894.

3°) la diversità del legame chimico di questi tre sali, cloridrato, solfato e bisolfato, si riscontra anche in alcune particolarità da questi presentate;

4°) in questi composti la fluorescenza sembra collegata, in accordo con la teoria di Perrin, ad una modificazione molecolare prodotta dall'azione della luce.

Fisica. — *Sul neutrone del Rutherford.* Nota di A. PONTREMOLI, presentata dal Socio O. M. CORBINO.

Nella sua Bakerian Lecture (1) pel 1920, il Rutherford accenna alla possibile esistenza di particelle con dimensioni dell'ordine di grandezza dei nuclei e carica zero (dove il nome di neutroni) cui si addirebbero ben singolari proprietà.

Estremamente penetranti per la loro piccolezza e per avere un campo esterno praticamente nullo (eccetto che per punti molto prossimi al nucleo), questi neutroni muoverebbero liberamente attraverso alla materia e sarebbero quindi difficilmente trattenibili in un recipiente. D'altra parte riuscendo un neutrone a penetrare nella costituzione nucleare di un atomo, potrebbe trasformarlo in un isotopo se vi fosse completamente trattenuto, o nell'atomo di un altro elemento, a numero atomico diverso, se l'azione dell'intenso campo elettrico esistente nel nucleo lo disintegrasse provocando l'espulsione di una carica o più. La struttura di tali neutroni consentirebbe perciò una ipotesi sulla sintesi degli elementi pesanti, energeticamente più accettabile di quella in cui il passaggio da un elemento ad un'altro si suppone causato dall'ingresso nel nucleo di una nuova carica elettrica, contro l'azione del campo delle cariche ivi preesistenti.

Il Rutherford ferma la propria attenzione sul neutrone costituito da un nucleo d'idrogeno e da un elettrone: una specie di atomo di idrogeno di dimensioni molto piccole rispetto a quello abituale e che naturalmente di esso non possederebbe alcuna proprietà. Non essendo presumibile, per la grande stabilità di tale sistema di cariche, il metterle in evidenza per via spettroscopica, recentemente il Glasson (2) ha eseguito delle esperienze per vedere se era possibile rivelarne la presenza in un tubo di scarica a raggi positivi di idrogeno, ove (sussistendovi una notevole quantità di nuclei H e di elettroni liberi) potrebbero essere facilitate le circostanze di formazione di questi neutroni. Il Glasson basò le proprie esperienze sull'ipotesi che avvenendo una intima collisione fra un neutrone ed un nucleo di un atomo pesante, si avrebbe una rottura o una redistribuzione nella configurazione

(1) Rutherford, Proc. Roy. Soc. XCVIII A, 396 (1920).

(2) Glasson, Phil. Mag. 42, pag. 596 (1921).