

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1923

dalla quale si ha subito

$$\frac{ds'}{ds} = 1 - \frac{\varepsilon \psi}{ds^2} = 1 - \frac{c \psi}{ds^2} dx.$$

Sostituendo nella (1) si ricava:

$$\chi = - \frac{c \psi}{ds}.$$

Questa formula ci dice che la forma quadratica ψ rappresenta, a meno del fattore $\frac{-ds}{c}$ la velocità mutua d'allontanamento di due punti otticamente fermi, a distanza ds .

Di qui segue anche facilmente la seguente caratterizzazione fisica delle *direzioni principali* e delle *direzioni asintotiche* dello spazio; se intorno a un punto otticamente fermo P si porta, in ciascuna direzione, un segmento (infinitesimo) inversamente proporzionale alla radice quadrata della velocità con cui si allontana da P quel punto otticamente fermo Q, che si trova in quella direzione alla distanza (fissata) ds , si ottiene una quadrica, col centro in P, i cui assi indicano le direzioni principali, mentre il cono asintotico (se esiste) fornisce le direzioni asintotiche dello spazio.

Se la V è una ipersuperficie geodetica, la ψ è identicamente nulla, e viceversa; in tal caso $\chi = 0$, e quindi il mezzo otticamente fermo appare animato solamente da un moto d'insieme.

Fisica. — *Sulla emissione termoionica.* Nota di A. PONTRE-MOLI, presentata dal Socio O. M. CORBINO (1).

Il Dushman (2), partendo dalla seconda legge della termodinamica e considerando l'emissione termoionica come equivalente alla evaporazione di un gas monoatomico, è recentemente riuscito a dimostrare la nota relazione di Richardson secondo cui l'intensità della corrente termoionica di saturazione I è data da

$$I = AT^2 e^{-\frac{b_0}{T}}$$

dove T è la temperatura assoluta, A e b_0 sono costanti di evidente significato fisico ma determinabili per ogni metallo solo con l'esperienza.

Il Dushman è inoltre pervenuto, come conseguenza della sua teoria, a fissare che A è uguale per tutti gli elementi, funzione di costanti univer-

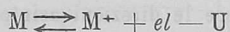
(1) Pervenuta all'Accademia il 24 settembre 1923.

(2) Dushman, Phys. Rev., 21, pag. 623. 1923; vedi ivi anche Note bibliografiche sul problema.

sali e calcolabile numericamente. Egli non ha peraltro ancora esplicitato l'altra costante b_0 , che risulterebbe proporzionale al calore di vaporizzazione di una molecola grammo di elettroni allo zero assoluto, ma è riuscito a determinare con nuove esperienze che b_0 varia da corpo a corpo ed è tanto più piccolo quanto più grande è il raggio atomico dell'elemento considerato: per i nove elementi esaminati (Ca, Y, Zr, Mo, Ce, Ta, Wo, Th, U), b_0 ha un valore dell'ordine di 10^4 .

C'è sembrato che il significato di b_0 sarebbe apparso evidente considerando questo problema dal punto di vista, in cui già ebbe a mettersi il Meg Nad Saha (1) nella sua teoria della ionizzazione di equilibrio per effetto della temperatura nel caso dei gas o vapori metallici. Il Meg Nad Saha, infatti, partendo dai lavori di Sackur (2), Tetrode (3), Nernst, Eggert (4) e introducendo un concetto di energia di ionizzazione consono allo stato attuale delle teorie sulla struttura atomica, ha recentemente ottenuto una equazione per l'isobara di reazione nel caso dell'equilibrio gassoso applicabile ai fenomeni in cui intervenga una ionizzazione in luogo di una decomposizione chimica, qualora si considerino gli elettroni come un gas monoatomico.

Si abbia un processo di ionizzazione



ove M sta a indicare una molecola elettropositiva, M^+ il ione da essa risultante per la emissione di un elettrone el , U l'energia di ionizzazione di M. Osserviamo che M e M^+ essendo allo stato solido, la reazione sarà analoga a quella chimica in un sistema eterogeneo solido-gas (ad es. $CO_3Ca \rightleftharpoons CaO + CO_2$) in cui, come è noto, si assumono costanti le concentrazioni dei componenti allo stato solido. La costante di equilibrio K diviene allora semplicemente eguale alla pressione di equilibrio degli p_e elettroni in presenza di M e M^+ . Pertanto, ponendo $U = N_0 e V$, dove N_0 è il numero di Avogadro, e la carica dell'elettrone, V il potenziale di ionizzazione di M, la formula applicata dal Meg Nad Saha diviene semplicemente

$$(I) \quad K = p_e = \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} k^{5/2} T^{5/2} e^{-\frac{eV}{kT}}$$

essendo k la costante dei gas riferita ad una sola molecola, h la costante di Planck, m la massa dell'elettrone, T la temperatura assoluta.

Considerando l'insieme di elettroni come un gas monoatomico e trascurando, in prima approssimazione, le azioni repulsive di carattere elettrostatico

(1) Meg Nad Saha, Phil. Mag, 40, pp. 478, 809, 1920; *ibid.*, 41, pag. 267, 1921.

(2) Sackur, Ann. d. Phys., 36, pag. 598, 1911; *ibid.*, 40, pag. 67, 1913.

(3) Tetrode, Ann. d. Phys., 38, pag. 434, 1912.

(4) Eggert, Phys. Zeit., 20, pag. 570, 1919.

essendo piccola la concentrazione n degli elettroni, potremo anche porre $p_e = nkT$, con che la (I) diventa

$$(II) \quad n = \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} T^{3/2} e^{-\frac{eV}{kT}}$$

La concentrazione degli elettroni liberi nel metallo è funzione quindi soltanto di costanti universali, della temperatura assoluta e del potenziale di ionizzazione della molecola considerata. Questa formula non differisce da quella trovata dal Herzfeld (1), partendo dai lavori dello Stern (2), che per l'introduzione di un termine proporzionale al potenziale di ionizzazione della molecola anziché al calore di vaporizzazione degli elettroni: il che porta però, come vedremo, ad una importante differenza concettuale.

Alla formula del Dushman si giunge subito, perchè per la teoria cinetica dei gas, se supponiamo un'atmosfera di elettroni in equilibrio con il metallo, il numero di elettroni emessi nell'unità di tempo dall'unità di area è eguale al numero N di quelli che la raggiungono nello stesso intervallo ed è dato da $N = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$, donde per la (II)

$$N = \frac{2\pi mk^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{eV}{kT}}$$

e ricordando che $I = Ne$

$$I = \frac{2\pi me k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{eV}{kT}}$$

Il fattore costante è identico a quello del Dushman ed è stato da lui calcolato in 60,2 amp./cm.² gradi².

Esaminando l'esponenziale si vede che il fattore b_0 del Dushman è dato da

$$b_0 = \frac{eV}{k},$$

il che giustifica le sue osservazioni sperimentali, perchè il potenziale di ionizzazione diminuisce coll'aumentare del raggio atomico e perchè risulta

$$b_0 = 1,16 \cdot 10^4 \cdot V \text{ volta}$$

ossia dello stesso ordine di grandezza che le sue esperienze determinano.

(1) Herzfeld, Phys. Zeit., 14, pag. 1119, 1913.

(2) Stern, Phys. Zeit., 14, pag. 629, 1913.

Una identificazione più completa non sembra per ora effettuabile, perchè i potenziali di ionizzazione che conosciamo si riferiscono a molecole allo stato gassoso e debbono quindi essere indubbiamente più alti di quelli relativi allo stato solido, ove, data la vicinanza delle molecole, potrà bastare il passaggio ad una delle prime orbite quantiche perchè l'elettrone, sotto le mutue azioni, si possa ritenere e sia libero. Di ciò si ha già qualche prova sperimentale nel fatto che il limite della sensibilità fotoelettrica di un metallo per le grandi lunghezze d'onda è maggiore allo stato solido che a quello di vapore⁽¹⁾. Per il problema attuale, applicando i valori dei potenziali di ionizzazione allo stato gassoso, risulta troppo alto b_0 , pur essendo dello stesso ordine di grandezza, come si è detto, in confronto dell'esperienza: per es. per il Ca è $b_0 = 7.10^4$ anzichè $2,6.10^4$ come trova il Dushman; se si assumesse per V il valore dei potenziali di risonanza si avrebbe già $2,2.10^4$ o $3,3.10^4$.

Supponendo, come abbiamo fatto, che gli elettroni liberi nel metallo siano in equilibrio termodinamico con molecole neutre e ioni, scompare il significato abituale di doppio strato, perchè il lavoro necessario a strappare gli elettroni dal metallo si identifica col lavoro di ionizzazione delle molecole. Il numero di elettroni liberi in un corpo solido, ad una data temperatura, dipenderebbe così solo dal potenziale di ionizzazione delle sue molecole e l'emissione termoionica dall'equilibrio dell'atmosfera di elettroni col corpo stesso: varierà quindi da elemento ad elemento e, se questo non si trova nel vuoto, colla natura del gas che lo circonda, in virtù dei mutui scambi degli elettroni liberi, componente comune alle rispettive reazioni di ionizzazione del metallo e del gas.

Riteniamo inoltre che converrà indagare su questa via i fenomeni della conduzione metallica e gassosa, della termoelettricità e della elettricità di contatto, ponendo però mente che nel trattare il presente problema il teorema di Nernst è stato dal Meg Nad Saha e da noi applicato, come era lecito, solo in prima approssimazione, per quanto riguarda la dipendenza fra la variazione totale di energia per la ionizzazione alla temperatura assoluta T e la temperatura stessa.

(1) Compton, Phys. Rev., 13, pag 295, 1919.