

34

Prof. GIULIO NATTA

~~72~~

**INTERFERENZE degli ELETTRONI VELOCI
ATTRAVERSO I RETICOLI CRISTALLINI**

1933 - XI

**LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO**

MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

Prof. GIULIO NATTA

**INTERFERENZE degli ELETTRONI VELOCI
ATTRAVERSO I RETICOLI CRISTALLINI**

1933 - XI

**LIBRERIA EDITRICE POLITECNICA
DI CESARE TAMBURINI FU CAMILLO**

MILANO

Via G. Pascoli, 55 - Piazza Cavour, 2

INTERFERENZE DEGLI ELETTRONI VELOCI ATTRAVERSO I RETICOLI CRISTALLINI

INTRODUZIONE

La prima sicura dimostrazione sperimentale della natura ondulatoria di raggi catodici, mediante l'osservazione diretta di fenomeni d'interferenza di elettroni attraverso reticoli cristallini, si deve alle esperienze quasi contemporanee di Davisson e Germer (1) e di G. P. Thomson nel 1927 (2). Quest'ultimo ottenne, prima con dei preparati di celluloidi ed in seguito di platino ed oro dello spessore di qualche decimillesimo di millimetro, attraversati da un sottile fascio di elettroni veloci (accelerati da differenze di potenziale di qualche decina di migliaia di Volts), dei magnifici effetti di interferenza, e dei fotogrammi di aspetto del tutto analogo a quelli ottenibili coi raggi X col metodo Debye-Scherrer.

L'interesse suscitato nel campo fisico e chimico-fisico da questi risultati fu subito notevolissimo e prontamente una larga schiera di sperimentatori si è dedicata a ricerche su questo argomento, che ha rappresentato forse la più importante scoperta della fisica sperimentale nell'ultimo decennio.

La portata teorica nel campo fisico dell'esperienza Davisson e Germer e di Thomson è enorme, in quanto viene dimostrata la natura ondulatoria di raggi sicuramente corpuscolari, quali sono i raggi di elettroni, ed in quanto vengono confermate, a pochi anni dalla loro enunciazione, le ipotesi teoriche di L. De Broglie (3) che tendono, nella definizione quantistica di una natura materiale della luce, a sciogliere il dualismo esistente tra meccanica ondulatoria e quella quantistica.

L'ipotesi di De Broglie, che per le radiazioni luminose viene espressa dalla seguente relazione:

$$m c^2 = h \nu ,$$

dove c è la velocità della luce, ν è la frequenza e h è la costante universale di Plank ($6,54 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.), si deve intendere di una portata del tutto generale ed è estensibile a qualsiasi corpuscolo, avente alla velocità v una massa m , il cui moto viene così caratterizzato da una onda di natura materiale di frequenza ν . La massa m che entra nella espressione di

Deve venire applicata allora la formula corretta :

$$\lambda = \frac{h}{2 m_0 e V \left(1 + \frac{e V}{2 m_0 c^2} \right)}$$

che, sostituendo alle costanti i loro valori numerici, si semplifica nella seguente :

$$\lambda = \frac{12,21}{\sqrt{V}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 9,78 \cdot 10^{-7} V}} \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

dove V è espresso in Volts.

L'esattezza dell'ipotesi di De Broglie venne confermata da Thomson (4) e da Ponte (5) dallo studio delle interferenze prodotte da reticoli cristallini le cui distanze reticolari d erano conosciute. Applicando la nota relazione :

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta/2$$

è stata determinata in base ai valori sperimentali del $\text{sen } \theta/2$ la lunghezza d'onda. I valori di λ , così determinati, concordano con quelli calcolati con la formula di De Broglie entro i limiti di errore sperimentale (0,3%).

Da quanto è stato ora esposto e come è stato confermato dalle ricerche di Kichner, (6) Mark e Wierl (7), Kikuchi (8), Trillat (9), ecc. i metodi di esame delle interferenze dei raggi di elettroni potrebbero venir applicati in sostituzione dei metodi röntgenografici nello studio di problemi strutturalistici o cristallografici. Vedremo in seguito come in certi casi, nei quali i metodi röntgenografici falliscono, possono anche presentare dei vantaggi.

La massima parte delle ricerche, eseguite dagli sperimentatori su accennati, con elettroni veloci, sono limitate però a lamine metalliche esilissime di oro, argento e platino od a veli di sali o di metalli ottenuti per proiezione catodica o per sublimazione nel vuoto.

Le ricerche di Rupp (10) con elettroni lenti esaminano la dispersione selettiva secondo certe direzioni con superficie cristalline, estendendo le ricerche di Davisson e Germer con un metodo analogo a quello di Bragg coi raggi X. Con gli elettroni lenti è difficilmente applicabile il metodo fotografico e non possono notarsi interferenze così nette come con gli elettroni veloci. I metodi sono più delicati e difficili, con essi fu però possibile ottenere altri risultati di notevole interesse fisico, ad es. calcolare il potenziale interno del reticolo. Gli elettroni lenti, avendo inoltre un scarsissimo potere penetrante, agiscono solo alla superficie dei cristalli, rappresentano perciò un metodo di indagine particolarmente adatto per l'esame delle variazioni della struttura superficiale, in relazione coi fenomeni catalitici e dell'assorbimento.

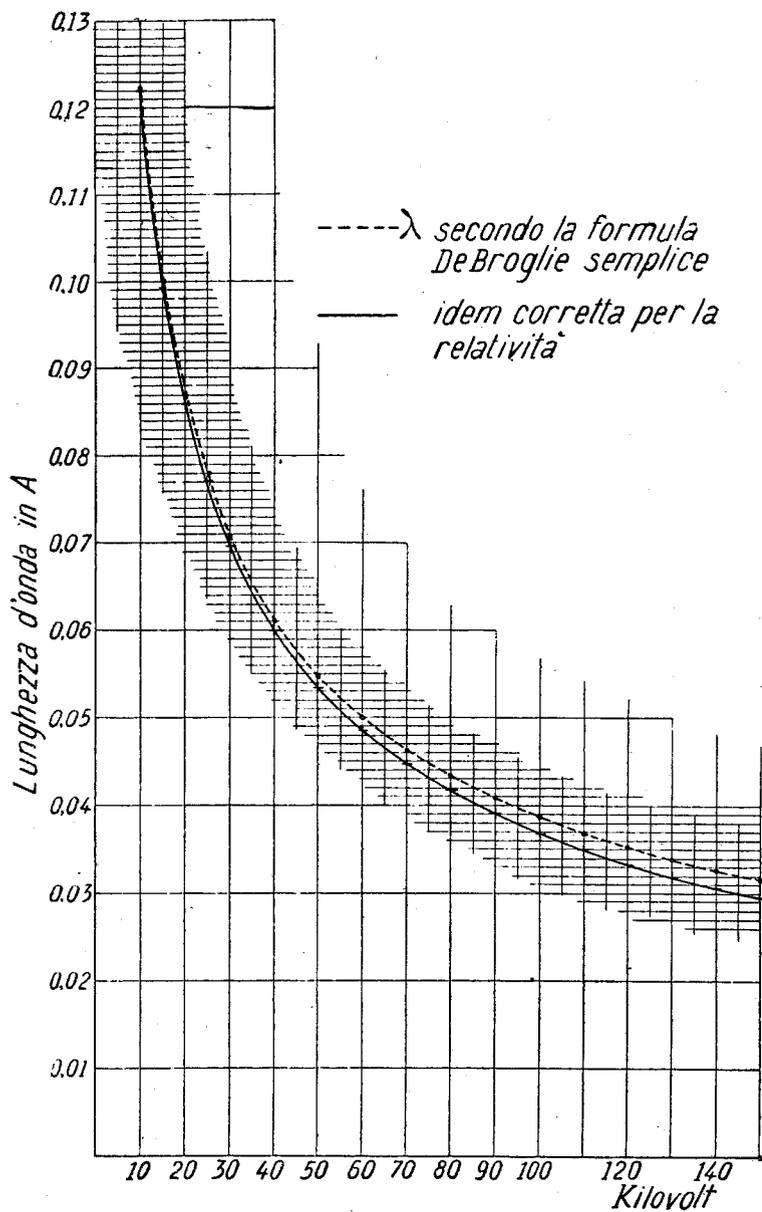


Fig. 1. — Variazione della lunghezza d'onda in Å in funzione della tensione in Kilovolt.

Di grande importanza pratica, nel confronto colle interferenze prodotte dai reticoli cristallini sui raggi X, ed in favore dei nuovi metodi che impiegano i raggi di elettroni, è la più elevata resa del processo di diffrazione. Il rapporto tra l'intensità dei raggi di elettroni diffratti in modo elastico dal reticolo cristallino e quella primaria può risultare, soprattutto per gli elettroni veloci, maggiore di diversi ordini di grandezza (circa 10^4) di quanto avviene coi raggi X, cosicchè le linee di interferenza possono essere direttamente visibili ad occhio nudo su di uno schermo fluorescente. Bastano, per una intensità della corrente di alimentazione del tubo generatore minore di un milliampère e con diaframmi di qualche decimo di millimetro, esposizioni di secondo o di frazioni di secondo per ottenere ottimi fotogrammi.

Il fatto, che un fenomeno di così grande importanza e portata e così appariscente sia stato osservato per la prima volta solo pochi anni or sono, è da attribuirsi alle maggiori difficoltà sperimentali del nuovo metodo ed allo scarso potere penetrante dei raggi di elettroni. Solo preparati, aventi spessori dell'ordine di grandezza di 10^{-5} - 10^{-6} cm., possono essere attraversati dai raggi di elettroni rapidi, senza che questi vengano in gran parte diffusi in modo non elastico.

I raggi di elettroni lenti vengono invece rallentati o respinti, ed in gran parte in modo non elastico, da strati metallici aventi uno spessore corrispondente a soli pochi Å , e quindi da barriere dello spessore di pochi atomi.

Se per ora ben poche nuove strutture sono state scoperte con questi nuovi metodi (esclusi i lavori di Thomson sul nichelio esagonale e su di una nuova modificazione del rame) lo si deve al fatto che i metodi elettronici sono giunti con oltre un decennio di ritardo rispetto a quelli röntgenografici. Tutte le più importanti strutture ad elevata simmetria erano già state precedentemente studiate coi raggi X. Lo studio delle interferenze degli elettroni richiede inoltre una apparecchiatura più delicata. Meno semplice è ottenere radiazioni monocromatiche.

Mentre nello studio delle interferenze dei raggi X è facile produrre con anticatodi costituiti da metalli a numero atomico con molto elevato delle radiazioni aventi lunghezze d'onda ben determinate e costanti, lo stesso non si verifica così facilmente per i raggi catodici, la cui lunghezza d'onda, come si è visto, è funzione continua della differenza di potenziale V .

La monocromaticità dei raggi di elettroni è vincolata alla costanza della tensione. Variando questa ad es. 10.000 a 100.000 Volts la lunghezza d'onda varia da 0,122 a 0,037 Å , secondo la curva rappresentata in figura, che è stata calcolata secondo la formula relativistica di De Broglie.

DISPOSITIVO SPERIMENTALE.

Si è applicato nelle presenti ricerche, iniziate nel Røgen-Laboratorium del Dr. Seemann a Freiburg, un tubo universale per raggi X « Seemann », adattato per lo studio delle interferenze dei raggi di elettroni, introducendo al posto di un comune anticatodo, un anodo forato collegato con una speciale camera cilindrica lunga circa 38 cm. L'apparecchiatura Seemann presenta alcuni perfezionamenti rispetto a quella simile usata da Mark e Wierl (11). Un dispositivo permette dei piccoli spostamenti del catodo in modo da poter affacciare verso la finestrina quella parte del filamento che emette un più intenso getto di elettroni. E' così possibile applicare catodi ad incandescenza e lavorare in un vuoto più spinto di quanto sia possibile con i tubi ad ioni. Un dispositivo molto pratico permette la rotazione del preparato attorno ad un asse orizzonte e ad un asse verticale e lo spostamento del preparato verticalmente.

Due fori delle dimensioni di circa 0,02-0,03 mm. servono per isolare un fascio sottilissimo di raggi catodici. All'estremità del tubo cilindrico viene posto lo schermo fluorescente che può essere sostituito con una film radiografica.

Tutto il dispositivo, costruito in materiale non magnetico, viene evacuato con una pompa a vapori di mercurio a 4 stadi. Ultimamente, per evitare la perdita di tempo occorrente per la sostituzione dello schermo fluorescente con la film e per la evacuazione completa dell'apparecchio, si è applicata una camera speciale, che permette di eseguire quattro fotogrammi consecutivi mantenendo sempre il tubo nel vuoto catodico. Tale camera, di forma prismatica, contiene 4 film su quattro supporti, che normalmente si adagiano ciascuno sulla superficie di una delle quattro faccie del prisma. Volendo eseguire il fotogramma, interrotto con un otturatore il fascio dei raggi, si può mediante una rotazione di 90° portare una qualsiasi delle film normalmente all'asse della camera, sempre operando sotto vuoto catodico.

Per avere una radiazione praticamente monocromatica, quale è richiesta nello studio delle interferenze, occorre una tensione continua e costante, (in pratica è sufficiente una oscillazione non superiore all'1 %), che può essere ottenuta facilmente disponendo di corrente alternata ad alta tensione, mediante un raddrizzamento a valvole, inserendo condensatori di sufficiente capacità e limitando la corrente di scarica ad un milliampère o meglio a frazioni di milliampères.

Essenziale per ottenere una tensione costante e per evitare noiosi fenomeni di risonanza è l'introduzione di forti resistenze di circa 1.000.000 di Ohms in serie sulle linee di alimentazione del tubo a raggi catodici.

Per lo studio delle interferenze degli elettroni abbiamo ritenuto preferibile impiegare radiazioni molto penetranti, quali quelle corrispondenti a λ di 0,03-0,05 Å, ottenibili con tensioni di 50.000-150.000 Volts.

È però sempre necessario per fotogrammi non istantanei sorvegliare accuratamente la costanza della tensione, che può essere pregiudicata o da variazione della corrente stradale, che alimenta i trasformatori, o da una variazione della resistenza interna del tubo, che produce i raggi catodici, prodotta ad esempio da un surriscaldamento locale della spirulina arroventata, che emette gli elettroni. Come verrà esposto in seguito, notevoli risultati abbiamo ottenuto impiegando elettroni velocissimi aventi lunghezze d'onde di circa $0,035 \text{ \AA}$, emessi a tensioni superiori a 100.000 Volt.

PRECEDENTI RISULTATI SPERIMENTALI NEL CAMPO STRUTTISTICO.

Una delle difficoltà sperimentali che limitava sin'ora la applicazione generale dei metodi dei raggi di elettroni è la estrema sottigliezza del preparato, necessaria affinché esso sia attraversato dai raggi di elettroni. Le prime ricerche di Thomson, Kirchner, Mark e Wierl, ecc. (loc. cit.) si limitano all'esame di lamine dello spessore di 10^{-5} – 10^{-6} cm. di metalli nobili o di nichelio ottenuti per proiezione catodica o per sublimazione nel vuoto oppure, per l'oro, per corrosione di sottili foglie mediante soluzioni di cianuro potassico. Mark riesce ad ottenere anche sottili lamine di alluminio, Kirchner (loc. cit.) estende le ricerche ad alcuni sali facilmente sublimabili ($\text{NH}_4 \text{ Cl}$, Cd J_2 , $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$, ecc.) che ottiene in veli esili su di un supporto di collodio o di celluloidi mediante sublimazione nel vuoto.

Le film di collodio dello spessore di 10^{-5} cm. sono ottenibili lasciando distendere su di uno specchio di acqua distillata qualche goccia di una soluzione eterea diluitissima di colloidi.

Ponte (12) e Trendelenburg (13), Muto e Yamaguti (14) riescono anche ad ottenere dei fotogrammi di polveri soffiate su dei suposti sottili di colloidi o di ragnatela o sui bordi di una fenditura e riescono così ad esaminare gli ossidi di magnesio, zinco, la grafite ed alcuni carboni amorfi. Questi metodi presentano però alcune difficoltà perchè non è facile così ottenere dei preparati di uno spessore uniforme. Potendo però spostare, durante l'esame, il supporto impolverato ed esaminando sullo schermo fluorescente le interferenze prodotte da parti diverse del preparato, è possibile talvolta individuare delle zone adatte che danno effetti di interferenza visibili.

Mark e Wierl (15) hanno esteso il metodo all'esame dei gas a molecole poliatomiche che forniscono delle larghe bande di diffrazione, prodotte dalle singole molecole, di aspetto analogo a quelle delle sostanze amorfe. Soprattutto le molecole a forma simmetrica come il C Cl_4 , hanno fornito delle bande abbastanza nette, dalle quali fu possibile calcolare le distanze tra i centri degli atomi nella molecola.

Allo stato attuale i metodi risultavano però, per quanto riguarda l'esame dei solidi, di portata molto limitata ed applicabili solo a particolari sostanze.

Eccettuato un lavoro di Thomsom sulla modificazione esagonale del nichelio, ottenuto per proiezioni catodica e su di una nuova modificazione del rame, si può dire che sinora nessuna altra nuova struttura è stata studiata coi raggi di elettroni, ma solo sostanze la cui struttura reticolare era già stata determinata coi raggi X.

Le mie ricerche attuali sono state iniziate allo scopo di estendere o modificare i metodi, in modo da renderli generali ed applicabili a qualsiasi sostanza solida. Inoltre ho cercato di applicare l'esame delle interferenze dei raggi di elettroni allo studio di sostanze apparentemente amorfe o colloidali, che coi raggi X non forniscono che bande molto sfumate e difficilmente calcolabili, per le quali i raggi di elettroni, per la loro piccolissima lunghezza d'onda e per l'elevata resa del processo di diffrazione, possono ancora fornire interferenze nette, anche quando la dimensione dei singoli granuli cristallini è dell'ordine di grandezza di 10^{-7} cm.

METODO GENERALE PER L'ESAME DI SOSTANZE SOLUBILI.

Evaporando delle soluzioni alle pressione ordinaria si ottengono per lo più, soprattutto nel caso di sali molto solubili, dei cristalli di dimensioni troppo grandi per poter essere esaminati direttamente coi raggi di elettroni. Si potrebbe macinarli ulteriormente e polverizzarli su supporti adatti, secondo il metodo adoperato da Ponte e da Trendelenburg (loc. cit.) ma noi abbiamo ottenuto in questo modo risultati ben poco soddisfacenti.

Ottimi risultati abbiamo invece ottenuto facendo evaporare nel vuoto (a pressioni di qualche centesimo di millimetro) delle soluzioni molto diluite, con le quali si era bagnata una sola delle due superficie di una film di collodio dello spessore di meno di 10^{-5} cm. Per la rapida evaporazione dovuta alla bassa pressione e per il raffreddamento che ne consegue, si ha, nel caso delle soluzioni acquose il congelamento istantaneo del solvente e successivamente la sublimazione del ghiaccio. In queste condizioni il sale disciolto si separa in una forma molto finemente suddivisa e per opportune concentrazioni della soluzione (qualche unità o frazione di unità per mille), si ottengono dei veli cristallini dello spessore, abbastanza uniforme, adatto per ottenere buoni risultati.

Questo metodo è risultato di applicazione del tutto generale ed è stato provato con ottimi risultati soprattutto nell'esame di sali solubili in acqua. I fotogrammi ottenuti con gli alogenuri alcalini sono della stessa chiarezza di quelli ottenuti da Kirchner per i sublimati.

Mentre però la sublimazione è applicabile solo ad un limitato numero di sostanze, il metodo ora proposto è di più vasta applicabilità.

Nelle figure sono riprodotti fotogrammi di bromuro, di cloruro e di fluoruro sodico, ottenuti con elettroni veloci, con una intensità di 0,5 Milliamp, diaframmi di 0,02 mm., tempi di esposizione di 8-10 secondi.

ESAME DI PREPARATI OTTENUTI PER PRECIPITAZIONE.

La difficoltà sperimentale nell'ottenere strati sottili ed uniformi di composti non solubili o valatili è stata risolta provocando la formazione del composto che si vuol esaminare per precipitazione da soluzioni diluitissime, sullo stesso supporto impiegato nell'esame.

Come supporto si è usato per lo più una sottile membrana di collodio, ottenuta per evaporazione di una goccia di soluzione diluitissima in acetato di amile, lasciata prima distendere su di una larga superficie di acqua.

Le membrane di collodio devono essere tanto sottili da non essere visibili ad occhio o risultare appena percettibili, con una leggera tinta azzurrognola, se guardata sotto un angolo di 10-15°, perchè solo per piccoli angoli di incidenza data la loro estrema sottigliezza, possono ancora riflettere o interferire la luce. Queste lamine sono estremamente fragili e spesso si rompono nell'asciugare o per un lieve spostamento d'aria.

Tali lamine vengono estratte dall'acqua mediante un supporto costituito da una lastra metallica sottile, avente fori di circa 1-2 mm. La precipitazione viene eseguita posando su di una superficie della lastrina così preparata successivamente due gocce di soluzioni molto diluite dei reattivi, che danno per precipitazione la sostanza che si vuole esaminare. Il precipitato aderisce per lo più in parte alla superficie del collodio e non viene che parzialmente asportato se si effettuano con molta cura dei lavaggi successivi con gocce di acqua distillata, che si tolgono, volta per volta, assorbendole per capillarità con il bordo lacerato di una carta da filtro.

Abbiamo potuto in questo modo esaminare i tre alogenuri di argento, cloruro, bromuro, ed ioduro, ottenuti precipitando soluzioni di alogenuri alcalini con nitrato di argento. I fotogrammi così ottenuti sono risultati ottimi. Anche per esposizioni di qualche minuto primo, non si notano nei fotogrammi che le linee dell'alogenuro di argento e nessuna linea dell'argento metallico. Un fotogramma di bromuro di argento è riprodotto in figura.

Bellissimi fotogrammi sono stati ottenuti per precipitazione di metalli poco elettropositivi, quali l'oro e l'argento, mediante riducenti, quale la formaldeide.

Nella figura N. 2 sono paragonati un fotogramma di oro ottenuto per precipitazione, e quello di una foglia d'oro, ottenuta per laminazione e poi corrosa con cianuro potassico.

Mentre il preparato laminato risulta costituito da cristalli orientati, lo stesso non si verifica per l'oro precipitato, che risulta costituito da cristallini più piccoli e completamente disorientati.

Nella figura stessa è rappresentato anche un fotogramma, ottenuto deviando con un campo magnetico i raggi di elettroni dopo che hanno attraversato il reticolo cristallino. I coni di interferenza a sezione normale circolare si sono deformati in coni a sezione quasi elittica. Il fotogramma è stato ripro-

dotto per la sua chiarezza, come esempio dimostrativo del fatto che le interferenze osservate sono realmente dovute a raggi di elettroni e non da radiazioni di altra natura, ad es. raggi X prodotti dall'urto degli elettroni sul preparato in esame. Tale prova fu data già da C. P. Thomson precedentemente, (16) ma siccome il fotogramma pubblicato da questi era poco chiaro ho creduto interessante riportarne uno migliore.

In figura è pure rappresentato un fotogramma di un preparato di argento precipitato, costituito anch'esso da cristalli minutissimi disorientati.

Pure con il metodo esposto si sono potuti esaminare numerosi solfuri ottenuti per precipitazione sia in soluzione acida che in soluzione neutra o ammoniacale. Per il solfuro di zinco, ad es., e per quello di manganese rosa si è affettuata la precipitazione sullo stesso supporto impiegato nell'esame. Per altri solfuri, come il solfuro di manganese verde, che deve essere precipitato a caldo, si è portato il precipitato, ottenuto a parte e già lavato più volte per decantazione con molta acqua, sopra il supporto di collodio sospendendolo in una goccia di acqua. Il precipitato, che dopo la evaporazione dell'acqua resta aderente alla membrana di collodio, deve essere ulteriormente lavato con alcune gocce di acqua che vengono asportate assorbendole per capillarità con carta bibula.

Il polimorfismo del solfuro di manganese appare evidente dai fotogrammi riprodotti in figura. Il solfuro di manganese rosa, precipitato a freddo con H_2S in soluzioni poco ammoniacali, appare cubico come il solfuro di zinco, col quale appare isomorfo. I granuli cristallini sono estremamente piccoli, cosicchè le linee appaiono notevolmente allargate.

Il solfuro di manganese verde è invece nettamente cristallino. La relativamente notevole grossezza dei singoli cristalli è la causa dell'aspetto punteggiato dei fotogrammi. È da notarsi che per la maggiore resa del processo di diffrazione e per il piccolo diametro del fascio incidente solo un numero limitato di cristalli, tutti minutissimi, partecipa alla produzione di interferenze. Preparati perciò, che ai raggi X appaiono quasi amorfi, possono apparire come costituiti da grossi cristalli se esaminati coi raggi di elettroni.

Un ottimo fotogramma ha pure fornito il solfuro di piombo precipitato in soluzione acida.

IL METODO DEI RAGGI LAMBENTI DUE SUPERFICI PIANE AFFACCIAATE.

Allo scopo di trovare un metodo del tutto generale da applicarsi alle polveri di qualsiasi solido cristallino viene esaminato qui un nuovo metodo, che chiameremo della doppia superficie piana, e che è un perfezionamento di un metodo, già precedentemente applicato, consistente nel far lambire dai raggi di elettroni una superficie piana.

Già Thomson (17) Nisbikava e Kikuchi (18) ed in seguito Kirchner (19), avevano infatti osservato delle interferenze facendo incidere un fascio di raggi di elettroni con un angolo vicinissimo a zero su di una larga superficie piana di un cristallo od anche su di una superficie metallica o di quarzo, sulla quale era fatto aderire un velo uniforme della sostanza in esame.

È necessario con tale metodo che la superficie sia perfettamente piana e che l'angolo di incidenza sia estremamente piccolo, affinché una notevole superficie del preparato venga lambita dal fascio elettronico, e possano così aversi degli effetti di interferenza percettibili.

Nello studio delle interferenze dei raggi di elettroni soprattutto con raggi lambenti bisogna tener sempre presente, che si tratta di effetti puramente superficiali, che per lo più interessano solo spessori del preparato di pochi Å o decine di Å . Un raggio di elettroni, che incida con un forte angolo su di una superficie solida qualsiasi di un preparato di notevole spessore, viene quasi totalmente assorbito o diffuso, e solo una percentuale piccolissima della intensità incidente viene riflessa elasticamente. Solo con un angolo di incidenza vicinissimo a zero si possono ottenere delle bande di interferenze, per lo più poco nette e poco visibili nei fotogrammi per il notevole annerimento diffuso.

Per ridurre tale annerimento diffuso della film si può leggermente aumentare l'angolo di incidenza dei raggi primari, sino a qualche grado, ma spesso in tale caso vengono a mancare le linee a più bassi indici.

Per evitare questi inconvenienti e cioè ridurre l'annerimento diffuso e diminuire il tempo di posa e conseguentemente ottenere fotogrammi più nitidi, si è escogitato un nuovo metodo, consistente nel fare aderire uno strato di una fine polvere cristallina alle superfici affacciate di due blocchetti metallici, che vengono fissati ad un speciale supporto, in modo che le due superfici piane, rivestite dal preparato, si incontrino tra di loro con un angolo piccolissimo e secondo una linea parallela alla direzione dei raggi di elettroni incidenti.

La larghezza della superficie lambita dai raggi di elettroni misurata secondo tale direzione è di 4-5 mm.

È utile che le superfici piane del preparato non siano ruvide, ma nemmeno troppo fortemente compresse o lisce e siano lievemente arrotondate agli spigoli terminali. È necessario che il supporto dei due blocchetti possieda due libertà di rotazione secondo un'asse verticale ed uno orizzontale e possa venire spostato verticalmente.

È possibile così, a tentativi, trovare la posizione più adatta per l'esame.

I migliori risultati si ottengono spostando il preparato in modo che il fascio di raggi lambisca le due superfici parallelamente alla loro linea di tangenza e vicino ad essa. La radiazione primaria può risultare quasi inte-

ramente assorbita. Sullo schermo non si riesce che raramente a vedere le bande di interferenza, ma solo una lieve zona lievemente fluorescente parallela alla fenditura.

Eseguendo però dei fotogrammi di 5-10 minuti primi (invece dei pochi secondi richiesti per l'esame dei preparati per trasparenza) si possono osservare sulla film degli archi di cerchio, corrispondenti alla traccia di settori dei coni di interferenza con la film.

Con questo metodo abbiamo esaminato alcuni neri fumi ottenendo risultati ottimi, che pubblicheremo a parte, volendo estendere la ricerca sistematicamente a numerosi tipi di neri fumi ottenuti per via diversa. Annuncerò soltanto che già sin d'ora si è potuto dividere i neri fumi in diverse categorie a seconda della grossezza dei singoli cristalli e quindi a seconda della sottigliezza delle linee interferenze dei raggi di elettroni.

Tra i neri studiati il nero di acetilene ha fornito i migliori fotogrammi. Delle numerose linee solo alcune sembrano coincidere come posizione con quelle della grafite. Desidero però fare ulteriori prove prima di decidere se si tratta di una diversa struttura reticolare o soltanto di anomalie dovute a fenomeni di orientamento.

Ho esteso anche questo metodo all'esame di alcuni catalizzatori costituiti da ossido di zinco impiegati nella sintesi dell'alcool metilico.

Catalizzatori come quelli $ZnO - Cr_2O_3$, ottenuti a bassa temperatura (400) che coi raggi X erano risultati completamente amorfi, hanno mostrato coi raggi di elettroni alcune linee intense dell'ossido di zinco oltre ad alcune linee supplementari.

Un fotogramma di un preparato di ossido di zinco, molto attivo come catalizzatore nella sintesi dell'alcool metilico, ottenuto per calcinazione a 400° del carbonato neutro minerale di zinco (smithsonite) è rappresentato in figura. Coi raggi X lo stesso preparato ha fornito fotogrammi dello stesso tipo di quelli forniti da preparati costituiti da polveri finissime. Coi raggi di elettroni le linee Debye risultano punteggiate come se il preparato fosse costituito di grossi cristalli.

Questa esperienza dimostra anche la diversa applicabilità dei metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni in confronto a quelli dei raggi X, e la maggiore sensibilità dei primi verso sostanze comunemente ritenute amorfe, anche rispetto ai metodi röntgenografici. In questo campo, che può comprendere anche ricerche sulla struttura dei colloidi, è da prevedere che l'applicazione dei metodi elettronici possa essere particolarmente feconda.

Intensità delle linee Debye nella diffrazione dei raggi di elettroni.

Sebbene i primi fotogrammi di film metalliche, ottenute dai precedenti sperimentatori, coi raggi di elettroni veloci, presentino ripartizioni delle intensità identiche a quelle delle linee Debye, ottenute coi raggi X monocro-

matici, ciò non di meno era già stato teoricamente riconosciuto, che si hanno notevoli differenze nel meccanismo dei due diversi processi di diffrazione.

La diffrazione dei raggi X è dovuta all'azione della carica degli elettroni extranucleari, mentre la diffrazione degli elettroni è dovuta all'influenza del potenziale interno dell'atomo diffrangente sull'onda di natura materiale dell'elettrone in moto.

In conseguenza di ciò il fattore di struttura è per i raggi X proporzionale al numero degli elettroni extranucleari dell'atomo, mentre invece per i raggi di elettroni è funzione del numero atomico.

Per i metalli costituiti da atomi neutri non vi dovrebbero essere quindi differenze sostanziali nelle ripartizioni delle intensità delle linee di interferenza nei due processi (a parte la presenza di linee dovute alle radiazioni β nei fotogrammi con Raggi X). Per i reticoli ionici invece il fattore di struttura dei singoli ioni risulta, soprattutto per atomi leggeri sensibilmente diverso nei due casi.

Nell'ossido di magnesio ad esempio il numero di elettroni dell'ione ossigeno è eguale a 10, come per l'ione magnesio, mentre i numeri atomici sono diversi: 8 e 12. Coi raggi X manca la riflessione del piano reticolare (111), che possiede un fattore eguale a zero, essendo i piani (111) costituiti alternativamente tutti da ioni Mg^{++} o da ioni O^{--} . Tale riflessione si presenta invece per i raggi di elettroni, rispetto ai quali possiede, per il diverso numero atomico del magnesio e dell'ossigeno, un fattore di struttura notevolmente diverso da zero.

Ponte (22) e Kirchner (23) hanno infatti osservato sperimentalmente intensità per la riflessione (111) nell'ossido di magnesio e nel fluoruro sodico, che mancano completamente nei fotogrammi röntgenografici.

Inoltre alquanto diversa è la variazione delle intensità in funzione dell'angolo di riflessione. Per i raggi di elettroni le intensità diffratte secondo le diverse direzioni si avvicinano a quelle calcolate secondo la relazione di Rutherford per una diffrazione dovuta puramente al nucleo:

$$J = k \frac{Z^2}{\text{sen}^4 \theta/2}$$

Una più esatta calcolazione si può eseguire secondo la teoria dinamica di Bethe (20) sulla diffrazione degli elettroni. La diffrazione di un atomo in funzione dell'angolo θ viene definita allora dalla relazione:

$$J = K \frac{(Z - F)^2}{\text{sen}^4 \theta/2}$$

dove Z è il numero atomico e F viene calcolato dalla formula di Thomas (21).

Per i raggi X invece l'intensità è funzione del quadrato del fattore di struttura röntgenografica e dell'angolo θ secondo la relazione:

$$J = K S^2 \frac{\cos \theta/2}{2 \sin \theta}$$

Malgrado questa diversa ripartizione delle intensità in funzione dell'angolo di riflessione, le intensità relative delle riflessioni ottenute coi raggi di elettroni o coi raggi X col metodo delle polveri risultano molto simili, perchè, per la maggiore distanza (circa 10 volte maggiore) della film dal preparato e per la minore lunghezza d'onda, col metodo degli elettroni veloci si raccolgono sulla film soltanto le riflessioni che hanno luogo entro angoli piccolissimi ($< 2^\circ$).

Una ulteriore differenza tra i metodi röntgenografici e quelli degli elettroni è dovuta al fatto, che la quantità di sostanza che partecipa al fenomeno di diffrazione è nel secondo caso molto più piccola e così possono più facilmente essere visibili dei fenomeni locali di orientamento.

INTERFERENZE ANOMALE CON ELETTRONI VELOCI.

Già Thomson (24) e Rupp (25) avevano osservato col metodo degli elettroni lenti delle riflessioni anomale, ad es. la (100) del salgemma, che non dovrebbe presentarsi per una struttura a faccie centrate.

Durante le ricerche eseguite da noi ultimamente con radiazioni a brevissima lunghezza d'onda = 0,05 — 0,03 Å si è osservato che, con preparati di spessore piccolissimo, ottenuti per precipitazione, apparivano delle ulteriori riflessioni che non si presentano invece per lunghezze d'onda maggiore e con preparati più spessi

In figura si vede appunto, che in un preparato di oro, ottenuto per precipitazione, si presentano alcune linee, non presenti nel fotogramma di una lamina di oro, preparata per corrosione di una lamina più spessa ottenuta per laminazione.

Dal calcolo del fotogramma ottenuto a circa 115 KV ($\lambda = 0,034 \text{ \AA}$) risulta che tali interferenze anormali corrispondono a faccie ad indici misti. Infatti si sono trovate le riflessioni (211) e (221), che non dovrebbero presentarsi per una struttura, faccie centrate.

Un numero notevole di riflessioni ad indici misti ho osservato pure in un fotogramma ottenuto con un λ di 0,54 ($V=50.000$), su di un preparato di cloruro di argento ottenuto per precipitazione.

Si sono osservate le linee (100), (110), (310), (211), ad indici misti, che non si osservano nei fotogrammi ottenuti coi raggi X, perchè il cloruro di argento appartiene al gruppo spaziale O_h^5 . Avevo attribuito in un primo

tempo la presenza di queste interferenze anomale per il cloruro di argento ad una modificazione della struttura per reazione fotochimica della intensa radiazione incidente.

Per i preparati di oro la presenza di riflessioni ad indici misti non può essere certamente attribuita a tale causa. La linea (211) nel fotogramma di oro ottenuto a 115 KV è visibile chiaramente ad occhio nel fotogramma riprodotto in figura, la terza curva a partire dal centro, malgrado la minor chiarezza della riproduzione rispetto all'originale.

Il preparato di oro, ottenuto per precipitazione del cloruro d'oro con formaldeide e poi lavato, era naturalmente molto puro e non poteva contenere altri metalli, come si verifica per le lamine di oro del commercio (ad. es. quelle esaminate da Trillat, che contengono argento e rame in soluzione solida). La presenza di impurezze solubili in una lega può essere causa di inomogeneità, o di soluzioni solide a distribuzione regolare, che possono fornire riflessioni anomale. Ciò non può verificarsi per l'oro precipitato per via chimica.

Non si è potuto ancora stabilire la sicura causa di queste riflessioni anomale.

Secondo una prima ipotesi ho attribuito la presenza delle riflessioni dovute a faccine ad indici misti alla presenza di granuli cristallini estremamente piccoli. Esse si osservano infatti nell'oro precipitato e non in quello in lamina.

Supponiamo che la radiazione considerata, riflessa secondo una direzione proibita, da dei piani reticolari ($h k l$), ripetentesi a distanza d , interferisca con la radiazione, riflessa in opposizione di fase, da m piani paralleli alternantesi a distanza $d/2$ dai primi. Per esempio secondo la (100) dell'oro abbiamo alternativamente a distanza di $d/2 = 2 \text{ \AA}$ dei piani di atomi, che per un λ ed un angolo $\theta/2$ che soddisfino alla seguente relazione:

$$\lambda = 2 d \sin \theta/2$$

si trovano in opposizione di fase.

Se $m=n$ e se il numero di atomi nei piani m è eguale a quello dei piani n , non potremo avere nessuna riflessione.

In generale potrà essere $m=n$, oppure $m=n - 1$ oppure $m=n + 1$.

Per cristalli più grossi $\frac{n - m}{m + n}$ è in ogni caso praticamente eguale a ze-

ro, ma può non esserlo per cristalli piccolissimi. Supposto, per cristalli che non presentano polarità, che la probabilità, che $n+m$ sia pari o dispari,

sia la stessa, noi avremo che una frazione eguale ad $\frac{1}{2(m+n)}$ degli ato-

mi totali può riflettere secondo la direzione considerata, senza che esista un corrispondente numero di atomi in opposizione di fase.

Per i raggi di elettroni a brevissima lunghezza d'onda questa condizione può presentarsi più facilmente che con i raggi X a maggiore lunghezza d'onda. Raccogliendosi le riflessioni coi raggi di elettroni solo entro angoli di pochi gradi, un elettrone, che incida secondo un angolo tale che sod-

disfi alla relazione: $\text{sen } \theta/2 = \frac{\lambda}{2d}$, già per cristalli di qualche centinaio

di \AA può attraversare al massimo 3 o 4 dei piani reticolari considerati.

Una seconda ipotesi, forse più attendibile, che può spiegare la esistenza di riflessioni ad indici misti, può essere presa in considerazione, se si ammette che durante la formazione dei germi cristallini in seno ad un liquido, possano prodursi dei reticoli non compatti, che presentino dei vuoti dell'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche. Possiamo immaginare molto facilmente, come nella precipitazione in seno ad un liquido possano formarsi, o per occlusione del liquido o per veloci accrescimenti irregolari, delle specie di tremie di dimensioni di un ordine di grandezza eguale a quello delle celle elementari.

Si può immaginare pure, che i vuoti possano succedersi secondo un ordine regolare, che, ad esempio, ogni atomo di oro, deponendosi alla superficie limite del cristallo, trascini con se delle molecole del solvente, ma che pertanto tenda a disporsi egualmente secondo le linee direttrici nella architettura reticolare. Per la presenza delle molecole aderenti di solvente, l'atomo vicino non potrà disporsi ad una distanza $2R$ (dove R è il raggio atomico dell'oro) ma a distanza multipla, ad es. doppia, se vorrà pur sempre continuare l'accrescimento del reticolo nelle direzioni concesse dal tipo di struttura.

Si viene così ad avere un alternarsi di atomi a distanze multiple di quella, che corrisponde alla distanza minima.

Rispetto ai fenomeni di diffrazione ci si troverebbe in un caso analogo a quello che si verifica in certe leghe, per soluzioni solide a distribuzione regolare, che consentono la presenza di riflessioni anomale, corrispondenti a celle elementari multiple.

Mentre per le leghe il fenomeno è dovuto alla sostituzione di atomi con altri a peso atomico diverso, in questo caso si ha addirittura al posto di certi atomi degli spazi liberi od occupati da molecole assorbite del solvente.

È naturale che questo tipo di reticolo sia instabile e venga ad essere facilmente distrutto, con formazione di un reticolo normale compatto, per azioni meccaniche e termiche e per invecchiamento.

Alla ipotesi, fatta precedentemente, che attribuiva le riflessioni anomale soltanto alla piccolezza dei granuli, si oppongono diverse considerazio-

ni teoriche, oltre che il fatto, che veli sottilissimi, ottenuti per sublimazione da Kirchner, non forniscono riflessioni anomale.

La seconda ipotesi, invece, permette di spiegare, come nella precipitazione si abbiano le condizioni più favorevoli per il verificarsi di tale fenomeno, che non si osserva invece per le polveri ultramacinate o per le lamine corrose od i veli sublimati per proiezione catodica.

In questo ultimo caso operando nel vuoto ed effettuandosi la proiezione con notevole velocità non possono restare dei vuoti nel reticolo per opera di molecole gassose o liquide occluse.

ESAME DI POLIMERI ELEVATI.

Già diversi sperimentatori (Thomson, Kirchner, ecc.) avevano osservato con i raggi di elettroni alcune bande di interferenza con lamine sottili di collodio, cellulose. Alcune zone limitatissime di tali lamine, in qualche raro caso, hanno anche fornito delle linee nettissime, che per la cellulose erano state in un primo tempo erroneamente attribuite a cristalli di canfora. La natura dei cristalli, che forniscono tali interferenze, osservate da Kirchner ed anche in un caso da noi, su lamine di collodio, non è ancora chiarita.

Noi abbiamo esaminato recentemente numerosi altri polimeri elevati. Tutte le sostanze osservate hanno dato delle bande di interferenza più o meno nette.

Anche l'ebanite e la gomma, che coi raggi X non danno col metodo delle polveri che un annerimento diffuso, hanno fornito coi raggi di elettroni delle bande di interferenza. È noto che la gomma appare coi raggi X orientata solo se tesa, coi raggi di elettroni invece anche in condizioni normali.

Su questo argomento, sul quale ha in corso un lavoro in collaborazione col Prof. Bruni, verrà riferito da quest'ultimo in altra sede.

Voglio qui brevemente accennare alle ricerche eseguite su di una serie di polistiroli a peso molecolare crescente, avuti cortesemente dal prof. Staudinger. Tutti i polistiroli esaminati hanno fornito numerose bande di interferenza, la cui posizione è indipendente dal grado di polimerizzazione.

È da osservare che gli stessi preparati coi raggi X non diedero nessuna linea. Il migliore fotogramma lo ho ottenuto con dello stirolo di Kahlbaum, in parte spontaneamente polimerizzato e di aspetto molto vischioso. Le film ottenute per evaporazione di una soluzione benzolica, lasciata stendere su di uno specchio di acqua, dopo evaporazione del solvente e dello stirolo non polimerizzato, hanno fornito fotogrammi ricchissimi di linee, di cui uno è riprodotto in figura.

Dal calcolo (vedi tabella allegata) risulta una cella elementare apparen-

te molto piccola, le cui costanti sono probabilmente un sottomultiplo dei periodi di identità dei polimeri.

Si è calcolata una cella esagonale avente un lato di $3,97 \text{ \AA}$ e un'altezza di $5,16 \text{ \AA}$ ed un rapporto assiale 1,30. Tale cella apparente conterebbe mezza molecola $C_8 H_8$. Probabilmente il polistirolo possiede una struttura fibrosa i cui periodi di identità corrispondono a multipli delle costanti su indicate.

Anche su questo argomento riferirò in seguito più dettagliatamente. Basti per ora far notare come per le sostanze a struttura fibrosa, per quelle imperfettamente cristallizzate od a granuli cristallini estremamente piccoli, i metodi basati sull'impiego dei raggi di elettroni possono risultare di grande importanza a completamento dei dati röntgenografici ed in qualche caso, in cui questi ultimi falliscono, fornire importanti risultati sperimentali. Anche nello studio dei colloidi la loro applicazione dovrebbe risultare feconda di risultati, come già lo lasciano prevedere i nostri risultati sull'oro ed argento precipitati che hanno fornito così interessanti interferenze anomali.

Ringrazio il Dott. H. Seemann, presso il cui Röntgen-Laboratorium a Freiburg (Baden) iniziai queste mie ricerche, ed il Dott. Ing. R. Rigamonti per la sua attiva collaborazione nelle ultime esperienze eseguite a Milano.

TABELLA I.
CLORURO D'ARGENTO PRECIPITATO

$$\lambda = 0,054$$

Distanza del preparato dalla film = 37,2 cm.
r = raggio dei cerchi di riflessione sul fotogramma

2 r	Sen $\theta/2$	Int.	d	(h k l)	a
12,8	0,00860	dd	3,14	(1 1 1)	5,44
14,5	0,0097 ₅	f	2,77	(2 0 0)	5,54
17,8	0,0119 ₆	dd	2,26	(2 1 1)	5,54
20,7	0,0139 ₀	ff	1,94 ₄	(2 0 2)	5,50
25,3	0,0169 ₉	d	1,29	(2 2 2)	5,51
29,0	0,0194 ₇	dd	1,38 ₅	(4 0 0)	5,54
32,4	0,0217 ₆	d	1,24	(4 0 2)	5,54
35,6	0,0239 ₀	d	1,13	(4 2 2)	5,54
43,4	0,0291 ₂	ddd	0,92 ₇	(4 4 2)	5,56

TABELLA II.
ORO PRECIPITATO

$$\lambda = 0,034$$

Distanza del preparato dalla film = 37,2 cm.

2 r	J	Sen $\theta/2$	(h K l)	d trovato	d trovato
10,8	ff	0,00726	(1 1 1)	2,37	2,35
12,2	f	0,00821	(2 0 0)	2,07	2,04
15,0	md	0,01008	(2 1 1)	1,68	1,66
18,1	f	0,01210	(2 2 0)	1,40	1,44
19,2	dd	0,01290	(3 0 1)	1,31	1,29
20,3	f	0,01362	(3 1 1)	1,24	1,23
21,7	m	0,01457	(2 2 2)	1,17	1,17

TABELLA III.

OSSIDO DI ZINCO

dal carbonato neutro (smithsonite)

$$\lambda = 0,051 \text{ \AA}$$

Distanza della film del preparato = 37.2 cm.

(Fotogramma ottenuto col metodo dei raggi lambenti due superfici affacciate)

2 r	l	Sen 0/2	d	h k l	a
13,6	f	0,00904	2,82	1 0 0	3,26
15,3	ff	0,01028	2,48	1 0 1	3,26
19,7	f	0,01323	1,92	1 0 2	3,27
23,2	f	0,01557	1,64	1 1 0	3,28
25,8	f	0,01732	1,47	1 0 3	3,24
27,3	f	0,01833	1,39	2 0 0	3,21
30,5	d	0,02074	1,24 ₆	2 0 2	3,27
32,6	d	0,02189	1,16 ₅	1 0 4	3,21
35,6	m	0,02390	1,06 ₇	2 1 0	3,26
36,2	m	0,02467	1,03 ₄	2 1 1	3,23
38,9	mf	0,02611	0,97 ₇	2 1 2	3,23
41,8	m	0,02805	0,90 ₉	2 1 3	3,26

TABELLA IV.

POLISTIROLO

Sistema esagonale c/a = 1.30

$$\lambda = 0,035$$

Distanza del preparato della film = 42,5 cm.

2 r	intensità	d	(h k l)	a
10,4	ff	2,86	(1 0 1)	3,96
11,7	f	2,54	(1 0 2)	3,91
14,4	dd	2,07	(1 0 2)	3,98
17,2	m	1,73	(2 0 0) — (0 0 3)	3,99
18,1	ddd	1,64	(2 0 1)	3,99
19,3	md	1,54	(1 0 3)	3,98
21,0	d	1,42	(2 0 2)	3,94
22,9	dd	1,30	{ (1 2 0) — (1 0 3) (0 0 4)	3,97
			{ (1 0 4)	4,00
24,6	dd	1,21	{ (2 0 3)	3,97
			{ (1 2 2)	3,95
25,7	dd	1,16	{ (3 0 0)	3,97
			{ (3 0 2)	4,02
28,4	ddd	1,05	{ (1 2 3)	3,98
				4,01

TAVOLE

TAVOLA I.

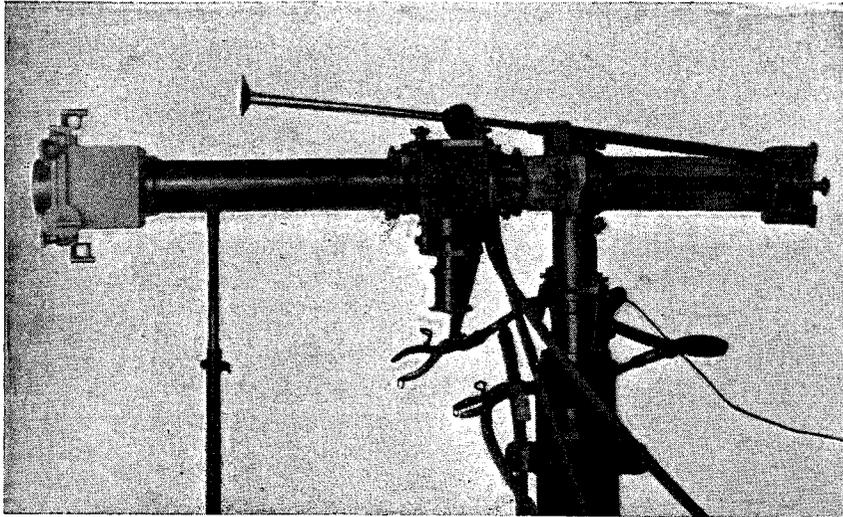


Fig. 2. — Apparecchio Seemann per l'esame di solidi coi raggi di elettroni, mediante camera fotografica a quattro lastre.

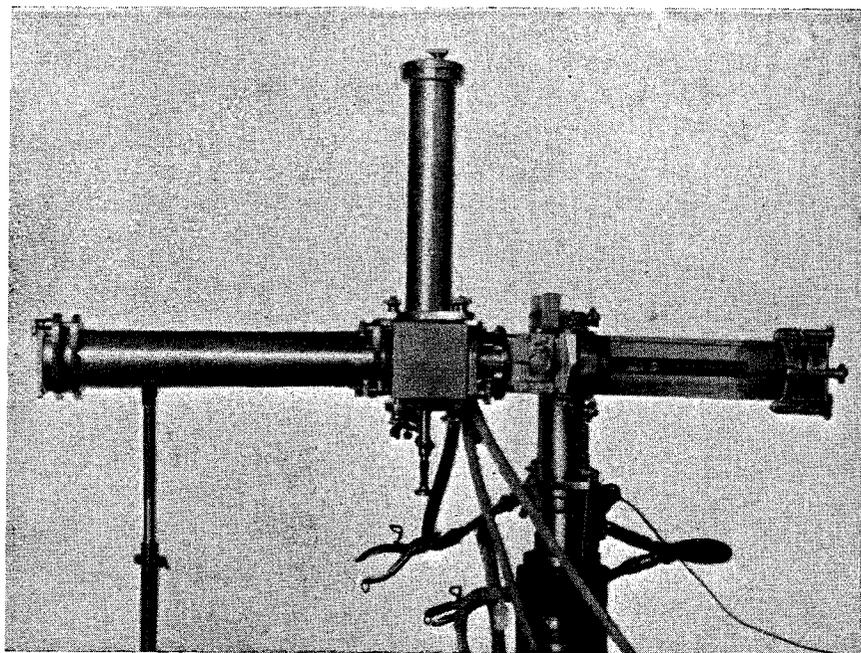


Fig. 3. — Apparecchio Seemann per l'esame dei gas coi raggi di elettroni.

TAVOLA II.

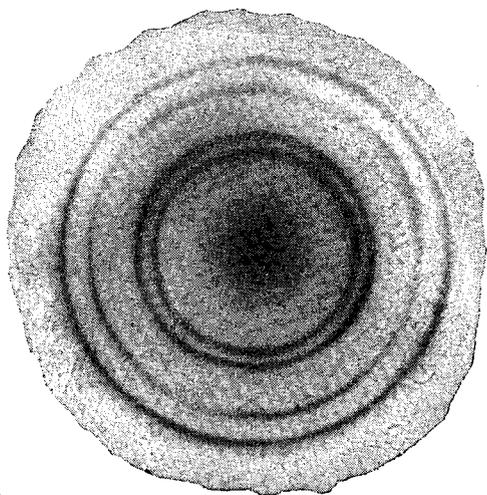


Fig. 4. — ORO. Lamina sottile corrosa con cianuro potassico.

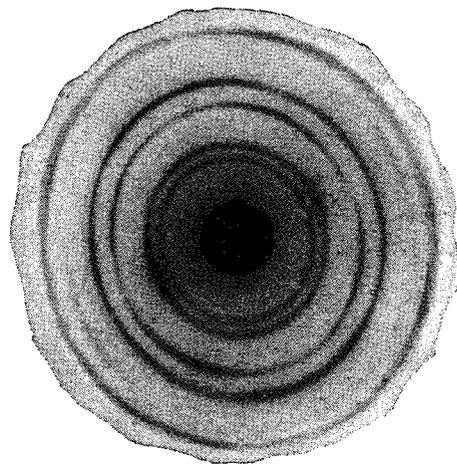


Fig. 5. — Lamina sottile di ORO come in fig. 4. Riflessioni deviate con un campo magnetico.

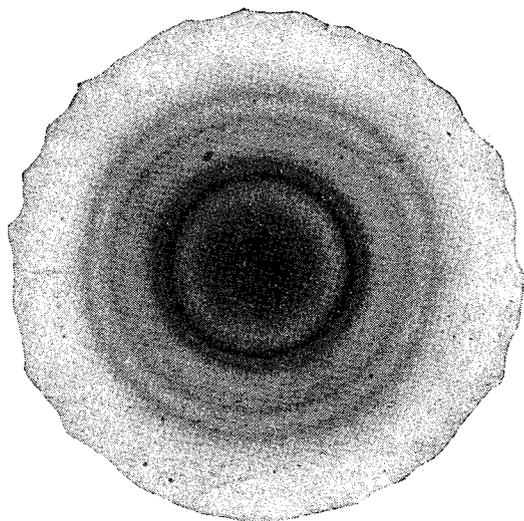


Fig. 6. — ORO precipitato.

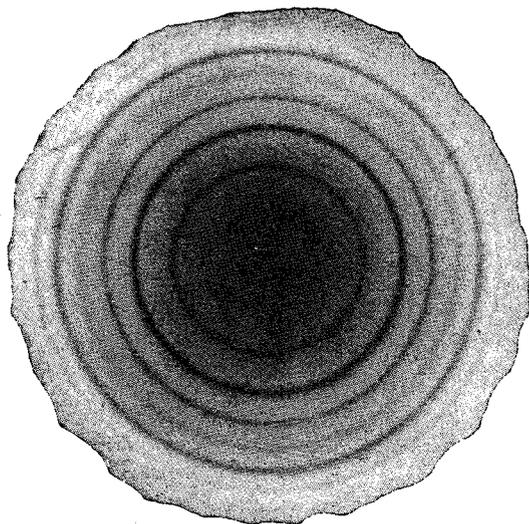


Fig. 7. — FLUORURO SODICO ottenuto per evaporazione nel vuoto della soluzione acquosa.

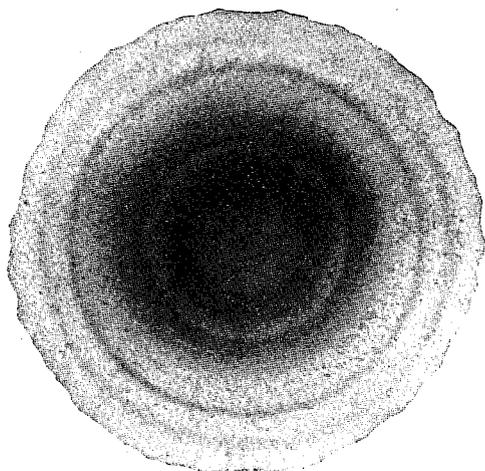


Fig. 8. — ARGENTO precipitato.

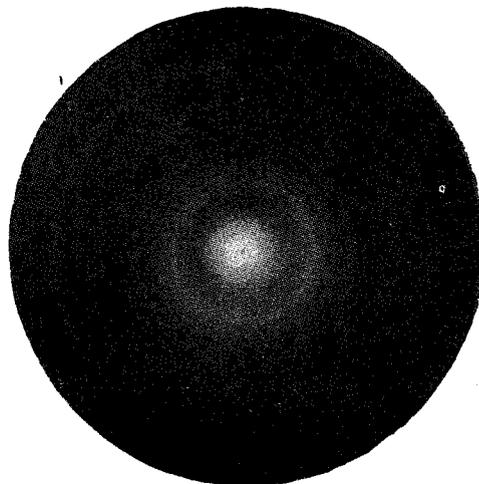


Fig. 9. — CLORURO SODICO su supporto di collodio, ottenuto per evaporazione della soluzione.

TAVOLA III.

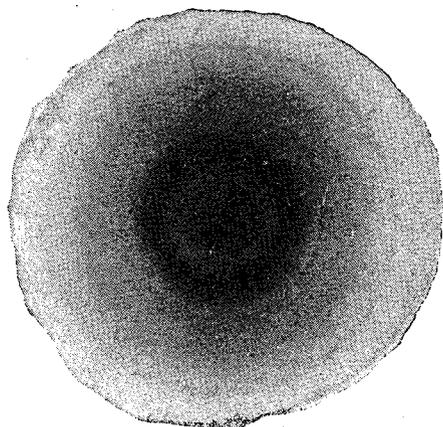


Fig. 10. — BROMURO SODICO ottenuto per evaporazione della soluzione.

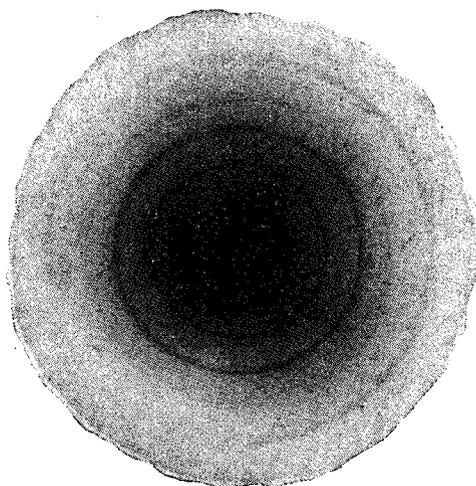


Fig. 11. — CLORURO DI ARGENTO precipitato.



Fig. 12. — BROMURO DI ARGENTO precipitato.

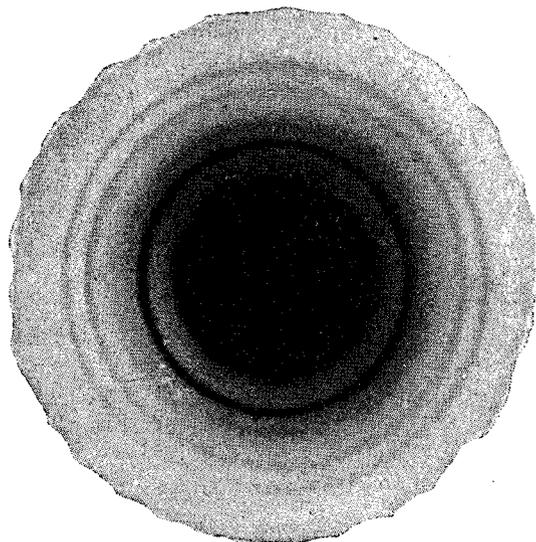


Fig. 13. — SOLFURO DI PIOMBO precipitato.

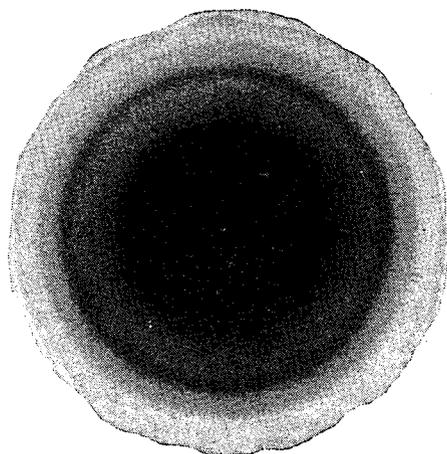


Fig. 14. — SOLFURO DI MANGANESE ROSA.

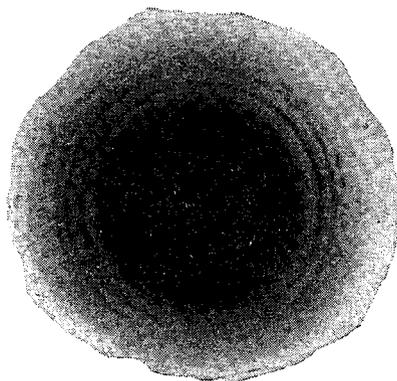


Fig. 15. — SOLFURO DI MANGANESE VERDE.

TAVOLA IV.



Fig. 16. — POLISTIROLO. Lamina sottile ottenuta per evaporazione della soluzione benzolica.



Fig. 17. — OSSIDO DI ZINCO. Metodo dei raggi lambenti due superfici piane.

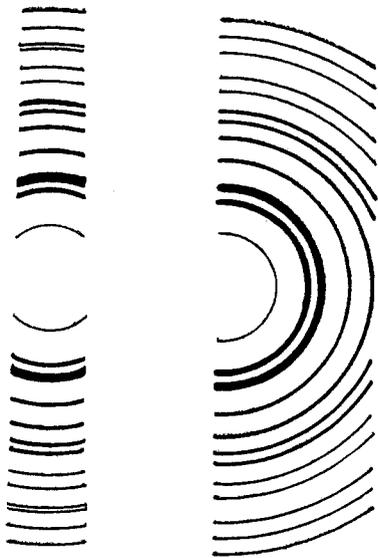


Fig. 18. — Riproduzione schematica dei fotogrammi ottenuti per l'ossido di zinco col nuovo metodo dei raggi lambenti, a seconda della distanza relativa delle due superfici opposte.



Fig. 19. — OSSIDO DI ZINCO ottenuto dal carbonato neutro. Fotogramma col metodo dei raggi lambenti due superfici piane affacciate.

BIBLIOGRAFIA

- (1) C. J. DAVISSON E L. H. GERMER, *Nature*, 119, 538 (1927); *Phys. Rev.* 30, 705 (1927); 33, 292 (1929); *Proc. Nat. Acad. Sci.* 14, 317 (1928).
- (2) G. P. THOMSON E A. REID, *Nature*, 119, 890 (1927) - G. P. THOMSON, *Nature*, 120, 802 (1927).
- (3) L. DE BROGLIE, *Ann. d. Phys.*, 3, 22 (1925); *Comptes Rend.* 185, 1118 (1927).
- (4) G. P. THOMSON, *Proc. Roy. Soc.* 119, 651 (1928).
- (5) M. PONTE, *Ann. d. Phys.* 13, 395 (1930).
- (6) F. KIRCHNER, *Naturwiss.*, 18, 707 (1930); 19, 463 (1931) *Phys. Zeitsch.* 31, 1025 (1930); *Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften* 11, 64 (1932).
- (7) H. MARK E R. WIERL, *Zschr. f. Phys.* 60, 741 (1930); *Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung. Fortschritte d. Chemie, Physik u. Phys. Ch. Serie B*, vol. 21, fasc. 4, Borntraeger, Berlino, 1931.
- (8) S. KIKUCHI, *Proc. Imp. Acad.* 4, 271, 275, 354, 471 (1928). *Jap. Journ. of Phys.* 5, 83 (1928).
- (9) J. TRILLAT E TH. V. HIRSCH, *Zeitschr. f. Phys.* 75, 784 (1932).
- (10) E. RUPP, *Ann. d. Phys.* 85, 981 (1928); *Ann. d. Phys.* 1, 801 (1929); 3, 497 (1929); 5, 453 (1930); *Phys. Zeitschr.* 30, 935 (1929); *Zeitschr. f. Phys.* 52, 8 (1929), 53, 548 (1929) 58, 145, 766 (1929); 61, 158, 587 (1930) *Naturwiss.* 17, 365 (1929); 18, 207, 880 (1930); *Fortschritte der Röntgenforschung*, 53 Akademische Verlagges. Lipsia (1931).
- (11) R. WIERL, *Ann. d. Phys.* 8, 521 (1931).
- (12) M. PONTE, *Comptes Rend.* 188, 244, 909 (1929).
- (13) F. TRENDELENBURG, *Naturwissenschaften* 21, 173 (1933).
- (14) T. MUTO E T. YAMOGUTI, *Proc. Imp. Acad.* 5, 122 (1927).
- (15) H. MARK E R. WIERL, *Naturwissenschaften*, 18, 205 (1930) - R. WIERL, *Elektroneninterferenzen an freien Molekülen*. Leipziger Vortraege, Verlag Hirzel (1930); *Ann. d. Phys.* 8, 521 (1931).
- (16) G. P. THOMSON, *Beyond the Electron.*, Cambridge 1928.
- (17) G. P. THOMSON, *Proc. Roy. Soc. London*, 128, 649 (1930), 133, 1 (1931).
- (18) S. NISHIKAVA E S. KIKUCHI, *Nature*, 122, 726 (1928), *Proc. Imp. Acad.* 5, 122 (1929).
- (19) F. KIRCHNER, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, 11, 64 (1932).
- (20) H. BETHE, *Ann. d. Phys.* 87, 55 (1928).
- (21) L. H. THOMAS, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 23, 542 (1926).
- (22) M. PONTE, *Ann. de Phys.* 13, 395 (1930).
- (23) F. KIRCHNER, *Physik, Zeitschr.* 31, 772 (1930).
- (24) G. P. THOMSON, *Nature* 126, 55 (1930).
- (25) E. RUPP, *Ann. d. Phys.* 4, 1097 (1930).