

ETTORE MAJORANA

I PRESUNTI TERMINI ANOMALI  
DELL' ELIO

Estratto dal *Nuovo Cimento*, Anno VIII, N. 2

Febbraio 1931

BOLOGNA  
COOPERATIVA TIPOGRAFICA AZZOGUIDI

1931

**Sunto.** - Due nuove righe dell'elio mettono capo secondo P. GERALD KRÜGER ai termini anomali  $(2p)^3P_{012}$  e  $(2s)^2S_0$ . Il calcolo dell'energia e considerazioni di stabilità parlano a favore della prima interpretazione. La spiegazione della seconda riga è invece certamente erronea per ragioni energetiche, e appare inoltre improbabile che questa riga sia dovuta all'elio atomico.

Un notevole lavoro di KRÜGER <sup>(1)</sup> ha portato alla scoperta di due nuove righe dell'elio,  $\lambda = 320,4\text{Å}$  e  $\lambda = 357,5\text{Å}$ , le quali non sono combinazioni di termini conosciuti. L'autore interpreta la prima come transizione dal termine normale  $1s2p^3P_{012}$  a un termine accentato  $2p2p^3P_{012}$  donde sorgerebbe un vero gruppo  $pp^1$  analogo a quelli noti in *Zn*, *Cd* e *Hg* ma qui di difficile risoluzione perchè troppo serrato; per la seconda suggerisce  $1s2s^1S_0 - 2s2s^1S_0$ . Entrambi questi presunti nuovi termini  $2p2p^3P_{012}$  e  $2s2s^1S_0$  sono assai più alti del limite normale di *He* ed è quindi energeticamente possibile la ionizzazione spontanea (effetto AUGER) di atomi che si trovino in tali stati, liberandosi un elettrone con determinata energia cinetica e cadendo l'altro nell'orbita  $1s$ . Tuttavia non è sempre sufficiente che l'energia di un termine cada nel campo dello spettro continuo perchè abbia luogo l'effetto AUGER, con conseguente riduzione della vita dello stato quantico e indeterminazione dell'energia; possono in certi casi ostare ragioni di simmetria che vietano rigorosamente transizioni da termini *negativi*, cioè più alti del potenziale di ionizzazione a termini dello spettro continuo, se per la conservazione dell'energia si deve richiedere che essi corrispondano a un elettrone libero e allo ione in uno stato *determinato*.

È questo appunto il caso per il termine  $2p2p^3P_{012}$  dell'elio e in genere per la massima parte dei termini anomali negativi fin qui osservati e la cui interpretazione non è controversa. Al contrario il termine  $2s2s^1S_0$  di cui KRÜGER postula l'esistenza, dovrebbe dar

<sup>(1)</sup> P. GERALD KRÜGER; « Phys. Rev. », **36**, 855, 1930.

luogo ad un effetto AUGER assai marcato, il cui ordine di grandezza è stato stimato da WENTZEL <sup>(1)</sup> e particolarmente da FUES <sup>(2)</sup>, e tale da rendere perfettamente osservabile l'allargamento del termine, o meglio estremamente difficile l'individuazione spettroscopica di quest'ultimo. Questa obiezione contro l'osservabilità del termine  $2s2s^1S_0$  dell'elio non è peraltro decisiva; in realtà i due termini  $2s2s^1S_0$ , e  $2p2p^1S_0$ , che hanno gli stessi caratteri di simmetria, non esistono separatamente nell'elio perchè la loro mutua influenza è dell'ordine di grandezza della loro separazione e tale sarebbe in qualunque atomo del tipo elio, anche per  $Z \rightarrow \infty$ . Come combinazione di  $2s2s^1S_0$  e  $2p2p^1S_0$  risultano due termini (nel seguito chiamati  $X$  e  $Y$ ) il più profondo dei quali ( $X$ ) derivando in modo prevalente da  $2s2s^1S_0$  può assai impropriamente indicarsi con lo stesso simbolo; l'interazione dei due elettroni in questo stato è anormalmente piccola poichè anche in approssimazione nulla (per  $Z \rightarrow \infty$ ) essi tendono a stare in posizioni diametralmente opposte rispetto al nucleo, ed è bene possibile che l'effetto AUGER sia qui assai più debole di quello calcolato da FUES per l'inesistente termine  $2s2s^1S_0$ .

Ma contro l'interpretazione proposta da KRÜGER per la riga  $\lambda = 375,5$  stanno obiezioni di altra natura; le considerazioni che seguono tendono anzi ad escludere che questa riga sia dovuta all'elio atomico, poichè la spiegazione  $1s2s^1S_0 - 2s2s^1S_0$  è inammissibile per ragioni energetiche, e le altre poche che si possono immaginare compatibilmente con la frequenza della riga sono inverosimili per diverse ragioni. Al contrario nessuna obiezione può muoversi all'interpretazione della  $\lambda = 320,4$  come  $1s2p^3P_{012} - 2p2p^3P_{012}$ ; anche il valore teorico dell'energia di  $2p2p^3P_{012}$  che si calcola facilmente con un errore stimato dell'1% si accorda perfettamente con quello sperimentale.

1. - Se si trascura l'interazione e le correzioni di relatività e si prescinde dalle variabili di *spin*, da due orbite di quanto totale 2 deriva in campo coulombiano un termine multiplo 16 volte, poichè ogni elettrone può porsi nelle orbite  $2s$  o  $2pm$  ( $m = 1, 0, -1$ ); la matrice di perturbazione dovuta all'interazione si lascia spezzare in matrici di grado 1 e 2, poichè possiamo separare a priori stati con simmetria differente. Si possono così costruire razionalmente come combinazione delle autofunzioni imperturbate quelle degli stati  $2s2p^3P$ ,  $2s2p^1P$ ,  $2p2p^1D$ ,  $2p2p^3P$ ,  $2p2p^1S$ ,  $2s2s^1S$  e per tutti i valori

<sup>(1)</sup> G. WENTZEL, « ZS. f. Phys. », **43**, 524, 1927.

<sup>(2)</sup> E. FUES, « ZS. f. Phys. », **43**, 726, 1927.

permessi del quanto magnetico; ad eccezione degli ultimi due tutti questi stati hanno qualche carattere di simmetria diverso rispetto allo scambio degli elettroni (singoletti e tripletti) o alle rotazioni spaziali (quanto azimutale) o assiali (quanto magnetico) o alla riflessione nel centro di forza (termini pari e dispari).

Gli ultimi due,  $2p2p^1S$  e  $2s2s^1S$  hanno invece la stessa simmetria. Corrispondentemente si otterranno da un'equazione quadratica le autofunzioni corrette e gli autovalori di prima approssimazione di due stati  $X$  e  $Y$  che sono combinazioni lineari di  $2s2s^1S$  e  $2p2p^1S$  mentre gli autovalori degli altri stati sono esprimibili razionalmente mediante gli elementi della matrice di perturbazione.

Per un atomo di numero  $Z$  con due soli elettroni nelle orbite suddette l'energia è in approssimazione nulla:  $\frac{W}{R\hbar} = -2 \frac{Z^2}{2^2} = -\frac{Z^2}{2}$ , in prima approssimazione sarà  $\frac{W}{R\hbar} = -\frac{Z^2}{2} + aZ$  poichè l'interazione cresce come  $Z$ . La seconda approssimazione può in parte valutarsi con il metodo della variazione dell'unità di lunghezza <sup>(1)</sup> che è qui equivalente all'assunzione di autofunzioni del tipo idrogeno con un opportuno  $Z^*$ ; con questo metodo otteniamo in generale per i termini che ci interessano, in luogo di  $\frac{W}{R\hbar} = -\frac{Z^2}{2} + aZ$  l'espressione più corretta:

$$(1) \quad \frac{W}{R\hbar} = -\frac{Z^2}{2} + aZ - \frac{a^2}{2},$$

che corrisponde a  $Z^* = Z - a$ . I valori di  $a$  e i termini calcolati secondo la (1) per l'elio e riferiti all'atomo doppiamente ionizzato sono:

	$a$	$\nu \text{ cm}^{-1}$
(2) $\left\{ \begin{array}{l} Y^1S \\ 2s2p^1P \\ 2p2p^1D \\ 2p2p^3P \\ 2s2p^3P \\ X^1S \end{array} \right.$	$\frac{47 + \sqrt{241}}{128}$ $\frac{49}{128}$ $\frac{237}{640}$ $\frac{21}{64}$ $\frac{17}{64}$ $\frac{47 - \sqrt{241}}{128}$	125300 143500 145700 153300 165000 168800.

<sup>(1)</sup> Cfr. V. FOCK, « ZS. f. Phys. », 63, 855, 1930.

Prima di discutere la precisione di questo metodo dobbiamo premettere alcune considerazioni sulla stabilità dei termini, poichè termini instabili non appartengono a livelli energetici esattamente determinati. Negli atomi complessi i termini possono dividersi in due classi da tempo riconosciute sperimentalmente, poichè per i passaggi radiativi fra termini appartenenti alla stessa classe vale la regola di selezione  $\Delta L = \pm 1$ , mentre per le intercombinazioni  $\Delta L = 0$  (regola di LAPORTE nel caso di accoppiamento normale). I termini della prima classe (termini *normali* nel senso di WIGNER <sup>(1)</sup>) sono pari o dispari (cioè non cambiano o cambiano segno per riflessione nel nucleo) secondo che  $L$  è pari o dispari; i termini della seconda (termini *riflessi*, secondo WIGNER) sono pari con quanto azimutale dispari o dispari con quanto azimutale pari. Nell'idrogeno o in atomi con più elettroni, se tutti ad eccezione di uno si trovano in orbite  $s$ , sono presenti soltanto termini *normali* nel senso spiegato. I termini della tabella (2) se sono instabili devono dar luogo a transizioni spontanee a stati con un elettrone in un'orbita iperbolica e l'altro nello stato fondamentale  $1s$  e quindi a stati con simmetria normale; e poichè senza intervento della radiazione i caratteri di simmetria sono inalterabili dipendendo da costanti del movimento, concludiamo che dei termini (2) sono stabili i termini riflessi, instabili per effetto AUGER i termini normali, almeno nell'approssimazione non relativistica.

Ora il solo termine riflesso fra quelli riportati nella tabella è il termine  $2p2p^3P$  che è pari e ha quanto azimutale dispari, e in conseguenza è il solo che abbia un'energia rigorosamente determinata, sempre a prescindere dall'accoppiamento con il campo di radiazione; tutti gli altri termini hanno una larghezza apprezzabile dell'ordine presumibile di alcune centinaia di  $\text{cm}^{-1}$ .

2. - La precisione della (1) è differente per i vari termini considerati. Per il termine  $2p2p^3P$  che è il più profondo dei termini riflessi, la determinazione dell'energia con metodi variazionali è un problema di minimo assoluto se le funzioni approssimanti hanno la giusta simmetria; segue che il valore del termine riportato in (2) rappresenta un limite inferiore e possiamo presumere che l'errore relativo non sia molto diverso da quello che si commette calcolando con lo stesso metodo il termine fondamentale  $1s1s^1S$ , poichè si tratta di entrambi i casi di due elettroni in orbite equivalenti di quanto radiale nullo e inoltre il valore relativo dell'interazione rispetto alla

(<sup>1</sup>) E. WIGNER, « ZS. f. Phys. », **48**, 624, 1927.

grandezza del termine e conseguentemente la correzione relativa dovuta alla variazione dell'unità di lunghezza sono nei due casi poco diversi. Ora per lo stato fondamentale si trova con questo metodo

$$-\frac{W}{R\hbar} = \frac{729}{128} = 5,695 \quad \text{mentre empiricamente, e anche teoricamente}$$

secondo i calcoli di HYLLERAAS,  $-\frac{W}{R\hbar} = 5,807$  con una differenza

di meno del 2%; ammettendo nel nostro caso un errore relativo identico troviamo come valore probabile del termine  $2p2p^3P$ :  $156350 \text{ cm}^{-1}$  sotto il limite di  $He^+$ , cifra effettivamente assai prossima al dato sperimentale se l'interpretazione della  $\lambda = 320,4$  è corretta ( $156000 \text{ cm}^{-1}$ ).

Per quanto riguarda gli altri termini (2) la loro determinazione non è un problema di minimo assoluto poichè esistono infiniti stati più profondi e infiniti più elevati aventi gli stessi caratteri di simmetria; per questo può aver luogo una parziale compensazione di errori; oltre a ciò questi termini sono « ottusi » non hanno cioè una energia esattamente determinata e il loro calcolo, come quello che ho tentato per il termine  $X$  e che ricorderò più avanti, ha senso solo se non si spinge troppo oltre l'approssimazione. Ritengo che i valori dei termini riportati in (2) oltre a quello di  $2p2p^3P$  non siano più errati di qualche migliaio di  $\text{cm}^{-1}$  per i più profondi ( $X$  e  $2s2p^3P$ ) e di non molte migliaia per i più alti. Stando così le cose l'attribuzione della  $\lambda = 357,5$  all'elio diventa problematica. Secondo l'interpretazione proposta da KRÜGER il termine  $2s2s^4S$  o meglio il termine  $X$  starebbe circa  $191000 \text{ cm}^{-1}$  sotto il limite di  $He^+$  e questo valore è esageratamente lontano da quello teorico (1). A fine di esaminare le altre possibili interpretazioni, osserviamo che questa riga per la sua posizione dovrebbe risultare dalla combinazione di un termine ordinario dell'elio neutro e di un termine anomalo; d'altra parte lo spettro discreto dell'elio neutro, escluso lo stato fondamentale che non può entrare in gioco, sta fra circa  $439000$  e  $470000 \text{ cm}^{-1}$  sotto il limite di  $He^+$  e poichè la frequenza della riga discussa è di circa  $280000 \text{ cm}^{-1}$  dovrebbe esserne responsabile un termine anomalo posto fra  $159000$  e  $197000 \text{ cm}^{-1}$  sotto il solito limite. Ora i soli che soddisfino a questa condizione fra i termini ricordati, e non è il caso di prenderne in esame altri che derivino da orbite differenti e sono certamente troppo piccoli, sono il termine  $X$  e il termine  $2s2p^3P$ . Che la riga  $\lambda = 357,5$  sia combinazione del termine  $2s2p^3P$  e di un termine

(1) Una diversa valutazione riferita dall'Autore non sembra corretta.

normale è ben poco probabile, poichè l'ultimo dovrebbe avere almeno quanto totale 4 e sarebbe strano che combinazioni con termini più profondi non fossero stati osservate; mi limito ad indicare come possibile questa interpretazione se sicuri indizi sorgeranno che questa riga sia dovuta all'elio atomico. Quanto al termine  $X$ , esso potrebbe fornire per la spiegazione della  $\lambda = 357.5$  una combinazione con un termine normale di quanto totale 3 e la più probabile, perchè la sola che soddisfa alle regole di selezione, sarebbe  $X - 1s3p^1P$ ; in questa ipotesi il valore del termine  $X$  sarebbe di circa  $171300 \text{ cm}^{-1}$  cioè non eccessivamente discosto da quello indicato nella tabella. Assumendo come autofunzione per lo stato  $X$ :

$$[\alpha + \beta(r_1 + r_2) + \gamma r_1 r_2 + \delta(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2)] e^{-\epsilon(r_1 + r_2)}$$

che si riduce all'autofunzione imperturbata per certi valori delle costanti, e determinando invece queste con il metodo variazionale, il valore del termine  $X$  risulta di circa  $168500 \text{ cm}^{-1}$  cioè ben poco diverso da quello calcolato mediante la (1), benchè il numero di parametri sottoposti a variazione sia ora notevolmente maggiore, e ancor meno in accordo con l'ipotesi  $1s3p^1P - X$ . E poichè questa è per suo conto scarsamente verosimile anche per l'assenza della riga  $1s2p^1P - X$  e le altre possibili interpretazioni non esaminate partitamente sono anche più decisamente da rigettare, concludiamo che l'attribuzione della riga  $\lambda = 357.5$  all'elio è ancora dubbia benchè gli accorgimenti sperimentati sembrano garantirla; e non può sostenersi senza ulteriori ricerche.