

TEORIA DEI TRIPLETTI P' INCOMPLETI

Nota di ETTORE MAJORANA

Sunto. - *I più noti tripletti anomali posti sopra il limite delle serie normali sono stabili se si trascurano le correzioni relativistiche. La presenza dei momenti magnetici intrinseci determina una leggera instabilità che solo in circostanze eccezionali può assumere importanza quantitativa. Le condizioni a ciò necessarie sono soddisfatte per la componente $j = 2$ dei tripletti anomali di Zn , Cd e Hg ; l'esperienza conferma che la componente 3P_2 di questi tripletti è assente o indebolita.*

Nello spettro del calcio sono noti cinque gruppi ciascuno di sei linee che sono combinazioni del termine $1s2p^3P_{012}$ (numeri correnti empirici) con una successione di tripletti ${}^3P'_{012}$ che si lasciano ordinare in serie; ma il limite di questa serie corrisponde a Ca^+ con l'elettrone esterno nell'orbita $3d$ e non nell'orbita fondamentale $1s$, come accade per le serie normali, e questa ed altre circostanze obbligano ad attribuire ai tripletti P' del calcio la configurazione $3dnd^3P_{012}$ ($n = 3, 4, 5, \dots$). Si tratta dunque di stati con entrambi gli elettroni eccitati. Ciò che vogliamo qui rilevare a proposito di tali termini anomali del calcio, è solo che parte di essi stanno al di sopra del potenziale di ionizzazione, nel campo dello spettro continuo, e ciò nonostante sono stabili, non danno cioè luogo a una ionizzazione spontanea apprezzabile. Questo fatto non ha nulla di strano, poichè sarebbe facile dimostrare che nell'approssimazione non relativistica i detti termini hanno tali caratteri di simmetria che le transizioni allo spettro continuo sono rigorosamente vietate. Ma in altri elementi e precisamente in Zn , Cd e Hg sono conosciuti tripletti P' oltre il potenziale di ionizzazione che dovrebbero essere stabili per le stesse ragioni, ma nei quali manca la componente P'_2 , mentre P'_1 e P'_0 sono state osservate. Questi termini di Zn , Cd e Hg sono analoghi a quelli del calcio ora ricordati, benchè derivino da configurazioni differenti (pp in luogo di dd), e perchè in quelli manchi una componente, e precisamente P'_2 , è quanto qui ci proponiamo di studiare. L'ipotesi affacciata da FOOTE, TAKAMINE e CHENAULT ⁽¹⁾, limitatamente a Cd , e

(1) P. D. FOOTE, T. TAKAMINE e R. L. CHENAULT, « Phys. Rev. », **26**, 174, 1925.

anche per spiegare certe anomalie di intensità, che il termine P'_2 esista, ma sia accidentalmente così prossimo a P'_1 da renderne impossibile la risoluzione, non mi sembra sostenibile, sia perchè di troppo contraddice alle regole dell'accoppiamento normale, sia perchè è smentita dalla mancanza dei termini analoghi, di Zn e Hg . Voglio ancora notare che per Zn , esattamente al posto delle righe mancanti ${}^3P'_2 - {}^3P_2$ e ${}^3P'_2 - {}^3P_1$ SAWYER (1) pose due linee ${}^1D_2 - {}^3P_2$ e ${}^1D_2 - {}^3P_1$ più deboli e di aspetto differente da quello delle quattro linee restanti del gruppo $P P'$, essendo 1D_2 uno degli stati che derivano da due orbite $2p$; secondo la presente teoria le righe di SAWYER sono invece precisamente le righe ${}^3P'_2 - {}^3P_2$ e ${}^3P'_2 - {}^3P_1$ che completano il gruppo $P P'$, indebolite perchè il termine ${}^3P'_2$ è instabile per effetto AUGER, e questo è dovuto all'interazione fra *spin* e orbita; al contrario righe che fanno capo al termine 1D_2 non devono essere osservabili perchè la instabilità di questo termine è assai maggiore, non ostandovi i suoi caratteri di simmetria anche se si prescinde dal momento magnetico degli elettroni.

1. Da due orbite $2p$ equivalenti derivano senza elettrone rotante i termini 1D , 3P e 1S (gli indici di molteplicità indicano solo simmetria o antisimmetria delle autofunzioni dei baricentri) la cui separazione dipende in prima approssimazione da un unico parametro e può calcolarsi con il metodo di SLATER (2); si trova che 3P è il più profondo, 1S il più alto, e che la distanza ${}^1S - {}^1D$ vale $\frac{3}{2}$ della distanza ${}^1D - {}^3P$. Per ciò che riguarda il valore assoluto della separazione, possiamo stimarne l'ordine di grandezza, usando autofunzioni approssimate. I risultati di questo metodo si accordano bene con quanto si osserva, ad es., nei termini profondi del silicio; ma vi sono dei casi in cui la prima approssimazione è insufficiente, e citiamo il magnesio dove sono conosciuti il termine $(2p)^{23}P_{012}$ e, se un'interpretazione di SAWYER (3) è corretta, anche il termine $(2p)^{21}D_2$. Qui il termine 1D_2 è effettivamente più alto di ${}^3P_{012}$ come vuole il metodo di SLATER, ma la separazione è solo di alcune centinaia di cm^{-1} non di alcune migliaia come quel metodo farebbe prevedere; l'anomalia può forse essere spiegata con l'influenza prevalente dello spettro continuo, specie dello « stato virtuale » $(3d)^{21}D_2$ sul termine $(2p)^{21}D_2$. Ragioni analoghe possono valere per i termini $(2p)^{23}P_{012}$ e $(2p)^{21}D_2$

(1) R. A. SAWYER, « Journ. Opt. Soc. », **13**, 431, 1926.

(2) J. C. SLATER, « Phys. Rev. », **34**, 1293, 1929.

(3) R. A. SAWYER, loc. cit..

di Zn , Cd e Hg , ma qui si tratta di termini che sono sopra il limite di ionizzazione, e non considerando il momento magnetico dell'elettrone, solo il primo è stabile, perchè è un termine *riflesso* ⁽¹⁾ mentre gli stati dello spettro continuo appartenenti alla stessa energia hanno simmetria normale; $(2p)^{21}D_2$ è al contrario esso stesso uno « stato virtuale » nel senso di BECK ⁽²⁾, e la sua energia, non esattamente definita, è poco maggiore di quella di $(2p)^{23}P_{012}$. L'interazione fra momento intrinseco e orbitale di ciascuno dei due elettroni stabilisce però una mutua influenza fra lo stato virtuale $(2p)^{21}D_2$ e quella componente di $(2p)^{23}P_{012}$ che appartiene allo stesso valore del quanto interno ($j = 2$); e la conseguenza è che anche 3P_2 diviene instabile, potendo dar luogo a una ionizzazione spontanea che significa passaggio *senza radiazione* da tripletti a singoletti. La vicinanza di uno stato virtuale con opportuni caratteri di simmetria è necessaria solo perchè l'effetto Auger assuma importanza quantitativa, ma anche quando quello manca come per la componente 3P_1 , o è abbastanza lontana, come lo stato virtuale $(2p)^{21}S_0$ per la componente 3P_0 , dobbiamo aspettarci una leggera instabilità, e questo può spiegare le anomalie di intensità osservate nelle righe superstiti del gruppo PP' . Premettiamo pertanto alcune considerazioni generali sull'influenza dei momenti magnetici intrinseci in tutti gli stati 1D_2 , 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1S_0 che derivano da due orbite $2p$. Trascurando, come è lecito per numeri atomici sufficientemente alti, l'interazione magnetica fra i due elettroni, e solo pertanto in conto l'interazione fra il campo elettrico costante dovuto al resto atomico e i momenti magnetici degli elettroni in movimento, cioè il cosiddetto accoppiamento fra *spin* e orbita, la perturbazione si può far dipendere dalla hamiltoniana:

$$(1) \quad H = f(r_1)(s_1, M_1) + f(r_2)(s_2, M_2)$$

essendo s_1 , s_2 e M_1 , M_2 i momenti intrinseci e orbitali dei due elettroni, che per semplicità supporremo misurati in unità $\frac{h}{2\pi}$, e $f(r)$ una funzione del raggio proporzionale a $\frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$. Scegliamo come sistema di coordinate quello in cui l'energia imperturbata è diagonale e ammettiamo ancora che con sufficiente approssimazione le autofunzioni imperturbate possano essere espresse come combinazioni lineari di prodotti di autofunzioni dei singoli elettroni, rappresentanti stati stazionarii individuali in un conveniente campo centrale. Giova allora

(1) E. WIGNER, **43**, 624, 1927.

(2) G. BECK, « *ZS. f. Phys.* », **62**, 331, 1930.

rappresentare la matrice di H come somma di prodotti delle matrici $f(r_1)$ e $f(r_2)$, facilmente valutabili mediante quadrature, per le matrici (s_1, M_1) e (s_2, M_2) , le quali ultime sono in detta approssimazione matrici costanti, che legano cioè solo stati con uguale energia, poichè tali sono separatamente s_1, M_1, s_2 e M_2 ; ma è da notare che funzioni dipendenti dalle coordinate di *un solo* elettrone, quali $f(r_1), s_1, M_1$, etc. non sono grandezze fisiche, e possono formalmente riguardarsi come tali, ed esprimersi con matrici, solo se si rinunzia al principio di PAULI e si considerano anche autofunzioni complete non antisimmetriche. La complicazione che ne risulta non è eccessiva nel caso di due soli elettroni, poichè qui un solo carattere di simmetria non Paulistico resta da considerare: quello delle autofunzioni simmetriche. Ai termini già indicati dobbiamo ancora, ad es., aggiungere i seguenti che derivano da due orbite $2p$, e che chiudo in parentesi per indicare che non soddisfano al principio di PAULI (${}^3D_{123}$) (1P_1) (3S_1). In tutto per i singoli valori di j troviamo:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} j = 3: ({}^3D_3) \\ j = 2: ({}^1D_2, {}^3P_2, ({}^3D_2) \\ j = 1: ({}^3P_1, ({}^3D_1), ({}^1P_1), ({}^3S_1) \\ j = 0: ({}^3P_0, {}^1S_0. \end{array} \right.$$

Poichè ognuno di questi stati è degenerato $(2j + 1)$ volte abbiamo in tutto naturalmente 36 stati, ogni elettrone potendo essere in 3 (degenerazione orbitale) \times 2 (degenerazione intrinseca) = 6 stati differenti, e il principio di esclusione è inattivo. Le matrici (s_1, M_1) e (s_2, M_2) che legano fra loro, e in prima approssimazione soltanto fra loro, gli stati (2), si costruiscono direttamente con artifici su cui lo spazio mi vieta di fermarmi. Se riferiamo righe e colonne ai vari stati nello stesso ordine in cui questi sono riportati in (2), tali matrici sono

$$j = 3 \quad (s_1, M_1) = (s_2, M_2) = \frac{1}{2}$$

$$j = 2 \quad (s_1, M_1) = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{vmatrix} \quad (s_2, M_2) = \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} \\ \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{1}{4} \end{vmatrix}$$

$$j=1 \quad (s_1, M_1) = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}} & \frac{1}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \end{vmatrix}$$

$$(s_2, M_2) = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{5}{4\sqrt{3}} & -\frac{3}{4} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} & 0 \\ -\frac{1}{2\sqrt{2}} & \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \end{vmatrix}$$

$$j=0 \quad (s_1, M_1) = (s_2, M_2) = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}$$

Queste equazioni devono intendersi ripetute per ogni valore permesso del quanto magnetico. Deduciamo le seguenti espressioni di $H\psi$ per le componenti del tripletto P' :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} H^3 P_2 = \frac{f(r_1) + f(r_2)}{4} {}^3P_2 + \frac{f(r_1) + f(r_2)}{2\sqrt{2}} {}^1D_2 + \sqrt{3} \frac{f(r_1) - f(r_2)}{4} ({}^3D_2) \\ H^3 P_1 = -\frac{f(r_1) + f(r_2)}{4} {}^3P_1 + \sqrt{5} \frac{f(r_1) - f(r_2)}{4\sqrt{3}} ({}^3D_1) + \\ \quad + \frac{f(r_1) - f(r_2)}{2\sqrt{2}} ({}^3P_1) - \frac{f(r_1) - f(r_2)}{\sqrt{3}} ({}^3S_1) \\ H^3 P_0 = -\frac{f(r_1) + f(r_2)}{2} {}^3P_0 + \frac{f(r_1) + f(r_2)}{\sqrt{2}} {}^1S_0. \end{array} \right.$$

I quadrati dei coefficienti dello sviluppo di $H\psi$ che si riferiscono a stati dello spettro continuo aventi la stessa energia di ψ sono pro-

porzionali, in valore assoluto e in *prima approssimazione*, alla probabilità di ionizzazione spontanea, secondo la formula di WENTZEL (1). I vari addendi nei secondi membri di (3) sono funzioni *pari* e quelli che appartengono a $L=l$ sono ortogonali agli stati dello spettro continuo aventi l'energia del tripletto P' , perchè tali stati risultano da un elettrone $1s$ e uno in un'orbita iperbolica e possono essere, o pari con $L=0, 2, 4, \dots$, o dispari con $L=1, 3, 5, \dots$. Gli altri termini nei secondi membri di (3) sono *normalmente* quasi ortogonali agli stessi stati dello spettro continuo, a causa della diversa dipendenza angolare, e lo sarebbero esattamente trascurando la polarizzazione; oltre a ciò portano a fattore $f(r)$ che è dell'ordine degli effetti relativistici, e poichè l'effetto AUGER dipende dal quadrato delle componenti utili di H , concludiamo che esso è *ordinariamente* assai debole per termini del nostro tipo. Le cose cambiano se è presente uno stato virtuale con energia poco diversa, come 1D_2 per la componente 3P_2 . Anche 1S_0 è uno stato virtuale che potrebbe influire sulla stabilità di 3P_0 , ma è troppo lontano e la distanza è accresciuta dagli effetti relativistici. Tornando a 1D_2 questo stato può essere descritto con una autofunzione la cui dipendenza dal tempo è della forma
$$e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} E_0 t} e^{-\frac{t}{2T}} = e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} Et}$$
 essendo $E = E_0 + \frac{\hbar}{4\pi iT}$ un autovalore *complesso*; questa espressione di ψ vale naturalmente solo se entrambi gli elettroni si trovano in una regione dell'ordine delle dimensioni atomiche. Supponiamo ora che l'indeterminazione $a = \frac{\hbar}{4\pi T}$ dell'energia di 3P_2 e la distanza d fra E_0 e l'energia di 3P_2 (incluso il termine diagonale della perturbazione H) siano piccoli rispetto al valore (negativo) del termine; introduciamo ancora $\Delta = \frac{3}{2} \overline{f(r)}$, essendo il valore medio $\overline{f(r)}$ preso su un'orbita $2p$, che rappresenta la separazione energetica fra le componenti estreme del tripletto normale $1s2p{}^3P_{012}$ o, ciò che in prima approssimazione è lo stesso, la separazione del tripletto anomalo $(2p)^{23}P_{012}$. Supponiamo ancora Δ piccolo nello stesso senso. Allora si può usare un formalismo assai semplice, la cui giustificazione non sarebbe difficile fondare sulle proprietà di quelle soluzioni periodiche appartenenti a una stretta regione dello spettro continuo, secondo cui lo stato virtuale 1D_2 arbitrariamente limitato è praticamente sviluppabile; lo studio dell'influenza

(1) G. WENTZEL, « ZS. f. Phys. », 43, 524, 1927.

di 1D_2 su 3P_2 è ridotto ad un ordinario problema di perturbazione, e si tratta di trovare gli autovalori (complessi) e gli autovettori (non ortogonali) della matrice:

$$\begin{array}{l} {}^1D_2 \\ {}^3P_2 \end{array} \left| \begin{array}{cc} d - ai & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta & 0 \end{array} \right|.$$

Il coefficiente dell'immaginario nell'autovalore perturbato di 3P_2 misura con il suo valore assoluto l'indeterminazione dell'energia (semilarghezza) di questo stato, e diviso per $\frac{h}{4\pi}$ dà la probabilità di ionizzazione spontanea nell'unità di tempo. Se Δ è abbastanza piccolo di fronte a $\sqrt{d^2 + a^2}$, e questo potrebbe anche non essere il caso reale, la semilarghezza del termine 3P_2 vale $\frac{2}{9} \frac{\Delta^2}{d^2 + a^2} a^2$; per $a \rightarrow 0$ questa formola è evidente perchè indica che per avere la probabilità di ionizzazione di 3P_2 basta moltiplicare quella di 1D_2 per il rapporto in cui 1D_2 entra in 3P_2 perturbato, secondo la comune teoria delle perturbazioni. Per grandi valori di a , cioè per grande instabilità di 1D_2 , l'instabilità indotta in 3P_2 torna a diminuire dopo aver toccato un massimo, e questo è da intendere nel senso che uno stato 1D_2 eccessivamente instabile cessa di essere « uno stato virtuale », la cui presenza è in ogni caso necessaria perchè l'effetto AUGER del termine $(2p) {}^3P_2$ assuma importanza quantitativa.
