

NUOVA SERIE

Anno VII - 1930

# IL NUOVO CIMENTO

PERIODICO FONDATA IN PISA DA C. MATTEUCCI E R. PIRIA

ORGANO DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA

DIRETTORI :

O. M. CORBINO - Q. MAJORANA - L. PUCCIANTI



BOLOGNA  
NICOLA ZANICHELLI  
EDITORE

# SUL RAPPORTO DELLE INTENSITÀ NEI DOPPIETTI DEI METALLI ALCALINI

Nota di E. FERMI

**Sunto.** - Secondo le note regole d'intensità, il rapporto delle intensità delle componenti in tutti i doppietti della serie principale degli alcalini dovrebbe essere 2 : 1. I rapporti ottenuti sperimentalmente si scostano molto specialmente per il CESIO, dai valori teorici. In questa Nota si spiega questo disaccordo tra la teoria e l'esperimento.

Secondo le regole di intensità dapprima date da DORGELO e BURGER, poi fondate sulla meccanica quantistica, il rapporto delle intensità delle due componenti per tutti i doppietti della serie principale degli alcalini dovrebbe essere 2 : 1. Per contro i rapporti ottenuti sperimentalmente si scostano moltissimo, in alcuni casi, da questo valore teorico, e di più il rapporto delle intensità anche per le righe dello stesso elemento ha un valore diverso. Gli scostamenti del rapporto osservato dal valore 2 aumentano fortemente col numero atomico dell'elemento e sono quindi più grandi per Cs. Del resto il rapporto del primo doppietto della serie principale è molto diverso da quello degli altri doppietti. Per il primo doppietto si trovano rapporti molto vicini a 2, forse anche minori. Per il secondo doppietto invece quel rapporto è maggiore di 2, e gli scostamenti sono in alcuni casi molto elevati. Per es. RASETTI <sup>(1)</sup> trova per il secondo doppietto del Cs, da misure molto precise secondo il metodo della dispersione anomala, il rapporto d'intensità 3,85. Risultati essenzialmente concordi sono ottenuti anche da altri con metodi diversi. Per es. FÜCHTBAUER e WOLFF <sup>(2)</sup> in una Nota recentemente pubblicata danno i rapporti 3,3 e 4,7 per il secondo ed il terzo doppietto del Cs.

In questa Nota vorrei far vedere come si spiegano teoricamente questi risultati. Si dimostrerà infatti che si ottiene il rapporto di intensità 2, quando si pongano negli integrali, che quantisticamente determinano le intensità, le autofunzioni non perturbate. Se invece

(<sup>1</sup>) F. RASETTI, « Nuovo Cimento », 1, 115, 1924.

(<sup>2</sup>) C. FÜCHTBAUER e H. W. WOLFF, « Ann. d. Phys. », 8, 359, 1929.

si pongono negli stessi integrali le autofunzioni perturbate, si trova il rapporto di intensità in accordo coll'osservazione. In ciò ha la sua ragione il grande scostamento del rapporto di intensità per il secondo doppietto del  $Cs$  (3,85 invece di 2). In tutti i vapori alcalini l'intensità del primo doppietto della serie principale è circa 100 volte maggiore che la intensità del secondo doppietto. Sia ora  $\psi_i$  l'autofunzione non perturbata di un qualsivoglia termine  $i$ ; si può allora notoriamente scrivere l'autofunzione perturbata nella forma

$$\psi_i + \sum' \alpha_{ik} \psi_k,$$

dove gli  $\alpha_{ik}$  sono piccoli coefficienti e la sommatoria deve essere estesa a tutti gli stati dell'atomo, ad eccezione dell' $i$ -esimo. Nelle autofunzioni perturbate del secondo termine  $P$  si ha quindi anche un termine di perturbazione, che consta del prodotto delle autofunzioni del primo termine  $P$  per un piccolo coefficiente. Se si combinano queste autofunzioni perturbate con quelle del termine  $S$ , per calcolare le intensità, tale termine di perturbazione ha una grande influenza, nonostante abbia un piccolo coefficiente, perchè le combinazioni del termine  $S$  col primo termine  $P$  sono molto intense. Questa è la ragione della grande anomalia della intensità.

Nello sviluppo della teoria ci serviremo del metodo di PAULI per la trattazione dell'elettrone rotante invece di quello di DIRAC. Per il nostro caso l'approssimazione del metodo di PAULI, più semplice, è già sufficiente. Considereremo, come di solito, quale problema non perturbato, un elettrone in un campo a simmetria sferica, trascurando l'effetto del momento proprio dell'elettrone. Con questo effetto si aggiunge l'energia di perturbazione

$$(1) \quad v = \frac{\mu_0}{2mc} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (M, \sigma)$$

dove  $r$  = raggio vettore,  $\mu_0$  = magnetone di BOHR,  $V$  = potenziale elettrico,  $M$  = momento meccanico della traiettoria elettronica,  $\sigma$  è un  $q$ -vettore, le cui componenti sono date dalle matrici

$$(2) \quad \sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Se si tien conto del momento proprio dell'elettrone, l'autofunzione si separa per ogni stato quantico in due funzioni

$$\psi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(x, y, z) \\ \psi_\beta(x, y, z) \end{vmatrix},$$

delle coordinate di posizione  $x, y, z$ . Così per esempio si trovano per il termine  ${}^2S_{1/2}$  doppiamente degenere le due autofunzioni

$$(3) \quad \begin{vmatrix} F(r) \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ F(r) \end{vmatrix}.$$

Quali autofunzioni non perturbate del termine doppiamente degenere  $n^2P_{1/2}$  si ottengono

$$(4) \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r) P_0 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r) P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r) P_{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r) P_0 \end{vmatrix},$$

dove

$$(5) \quad P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \Theta e^{i\varphi}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \Theta, \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \Theta e^{-i\varphi}$$

sono le tre funzioni sferiche di primo ordine.

Pel termine quattro volte degenere  $n^2P_{3/2}$  si trovano le quattro autofunzioni non perturbate:

$$(6) \quad \begin{vmatrix} f_n(r) P_1 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r) P_0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r) P_1 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} f_n(r) P_{-1} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} f_n(r) P_0 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} 0 \\ f_n(r) P_{-1} \end{vmatrix}.$$

L'intensità del passaggio da uno stato coll'autofunzione  $\begin{vmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{vmatrix}$  ad uno stato coll'autofunzione  $\begin{vmatrix} \psi'_\alpha \\ \psi'_\beta \end{vmatrix}$  è data notoriamente da

$$(7) \quad a = \left( \int z \begin{vmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi'_\alpha \\ \psi'_\beta \end{vmatrix} d\tau \right)^2 = \left[ \int z (\bar{\psi}_\alpha \psi'_\alpha + \bar{\psi}_\beta \psi'_\beta) d\tau \right]^2.$$

Applicando questa formola ai passaggi  $n^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$  e  $n^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$ , e ponendo per le autofunzioni le loro espressioni non perturbate (3), (4), (6), se si tien conto che  $z = r \cos \Theta$ , si trova per l'intensità dei due passaggi:

$$(8) \quad \begin{cases} a_{n,1} = \frac{8\pi}{9} \left[ \int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r) dr \right]^2 & \text{per } n^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}, \\ a_{n,2} = \frac{16\pi}{9} \left[ \int_0^\infty r^3 F(r) f_n(r) dr \right]^2 & \text{per } n^2P_{3/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}. \end{cases}$$

I due valori  $a$  stanno quindi in questo caso nel rapporto 2 : 1. Vogliamo ora calcolare le autofunzioni perturbate per i due stati  $n^2P_{1/2}$  e  $n^2P_{3/2}$ , per determinare di nuovo, per mezzo di esse, il rapporto delle intensità. Ci serviamo pertanto della nota formola di perturbazione

$$\psi_{\text{pert.}} = \psi_i - \sum'_k \psi_k \frac{\int \bar{\psi}_k v \psi_i d\tau}{E_i - E_k},$$

dove si deve introdurre per  $v$  l'espressione (1) quale operatore ed estendere la somma a tutti i valori di  $k$ , escluso  $k = i$ . Con un calcolo, che non offre difficoltà, si trovano quali autofunzioni perturbate

$$\begin{aligned} \text{per } n^2P_{1/2}: & \left\{ \begin{array}{l} \left| \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r) P_0 \right|, \quad \left| -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r) P_{-1} \right| \\ \left| \sqrt{\frac{2}{3}} f_n'(r) P_1 \right|, \quad \left| \frac{1}{\sqrt{3}} f_n'(r) P_0 \right| \end{array} \right\}, \\ \text{per } n^2P_{3/2}: & \left\{ \begin{array}{l} \left| f_n''(r) P_0 \right|, \quad \left| -\sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r) P_0 \right|, \quad \left| \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r) P_{-1} \right|, \quad \left| 0 \right| \\ \left| 0 \right|, \quad \left| \frac{1}{\sqrt{3}} f_n''(r) P_1 \right|, \quad \left| \sqrt{\frac{2}{3}} f_n''(r) P_0 \right|, \quad \left| f_n''(r) P_{-1} \right| \end{array} \right\}, \end{aligned}$$

dove

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_n'(r) = f_n(r) - \frac{h\mu_0}{2\pi mc} \sum'_m \frac{\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m dr}{E_n - E_m} f_m(r), \\ f_n''(r) = f_n(r) + \frac{h\mu_0}{4\pi mc} \sum'_m \frac{\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m dr}{E_n - E_m} f_m(r). \end{array} \right.$$

Le sommatorie sono estese a tutti gli  $m$ , ad eccezione di  $m = n$ .

Gli integrali che compaiono in (9), possono essere calcolati col seguente metodo, anche senza una precisa conoscenza delle autofunzioni. Notoriamente la separazione del doppietto del termine  $n^2P$  è espressa da

$$(10) \quad \Delta_n = - \frac{3\mu_0 h}{4\pi mc} \int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n^2(r) dr.$$

Le funzioni  $f_n(r)$  per  $r$  piccolo sono proporzionali tra loro e differiscono l'una dall'altra sono per  $r$  grande. Ma poichè per la valuta-

zione degli integrali che compaiono in (9) e (10) il campo di variabilità che interessa consta solo dei valori di  $r$  assai piccoli, possiamo porre per questo campo  $f_m(r) = k_{mn}f_n(r)$ , dove  $k_{mn}$  è un fattore di proporzionalità costante.

Dalla (10) si trova

$$k_{mn} = \sqrt{\frac{\Delta_m}{\Delta_n}}$$

Abbiamo quindi

$$-\int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n f_m dr = -k_{mn} \int_0^\infty r \frac{dV}{dr} f_n^2 dr = k_{mn} \frac{4\pi mc}{3\mu_0 h} \Delta_n = \frac{4\pi mc}{3\mu_0 h} \sqrt{\Delta_n \Delta_m}$$

Ponendo queste espressioni in (9), troviamo:

$$(11) \quad \begin{cases} f_n'(r) = f_n(r) - \frac{2}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r), \\ f_n''(r) = f_n(r) + \frac{1}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} f_m(r). \end{cases}$$

Possiamo ora calcolare le intensità colle formule (8), dove però dobbiamo porre per i passaggi  $n^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ ,  $f_n'(r)$  invece di  $f_n(r)$ , e per i passaggi  $n^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ ,  $f_n''(r)$  invece di  $f_n(r)$ .

Otteniamo quindi

$$a_{n,1} = \frac{8\pi}{9} \left( B_n - \frac{2}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} B_m \right)^2,$$

$$a_{n,2} = \frac{16\pi}{9} \left( B_n + \frac{1}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} B_m \right)^2,$$

in cui si è posto

$$B_n = \int_0^\infty r^2 F(r) f_n(r) dr.$$

Come rapporto d'intensità troviamo quindi invece di 2

$$(12) \quad \frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2 \left( \frac{1 + \frac{1}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \frac{B_m}{B_n}}{1 - \frac{2}{3} \sum_m' \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \frac{B_m}{B_n}} \right)^2.$$

Restano ora da determinare soltanto i rapporti dei  $B$ . Dalla defi-

nizione (12) segue che  $\frac{B_m}{B_n}$  è uguale alla radice del rapporto delle intensità  $\frac{J_m}{J_n}$  dei due passaggi  $m^2P \rightarrow {}^2S$  e  $n^2P \rightarrow {}^2S$  (senza tener conto della separazione del doppietto). Perciò

$$\frac{B_m}{B_n} = \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}.$$

Come formula finale troviamo quindi il rapporto di intensità

$$(13) \quad \frac{a_{n,2}}{a_{n,1}} = 2 \left( \frac{1 + \frac{1}{3} \sum'_m \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}}{1 - \frac{2}{3} \sum'_m \frac{\sqrt{\Delta_n \Delta_m}}{E_n - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_n}}} \right)^2,$$

dove tutte le grandezze al secondo membro sono direttamente osservabili.

Come esempio calcoliamo il rapporto delle intensità delle due componenti il secondo doppietto del  $Cs$ ,  $7^2P \rightarrow 6^2S$ . Abbiamo

$$\begin{array}{ll} \Delta_6 = 554 & E_6 = -19951 \\ \Delta_7 = 181 & E_7 = -9551 \\ \Delta_8 = 80 & E_8 = -5659 \\ \Delta_9 = 43 & E_9 = -3747. \end{array}$$

Quindi

$$\sum'_m \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0,032 \sqrt{\frac{J_6}{J_7}} - 0,031 \sqrt{\frac{J_8}{J_7}} - 0,010 \sqrt{\frac{J_9}{J_7}} - \dots$$

Praticamente è importante soltanto il termine che proviene dalla perturbazione dei termini  $6P$ . Il rapporto corrispondente è circa 200 per il potassio <sup>(1)</sup>, e 120 per il sodio <sup>(2)</sup>. Teoricamente da GENTILE e MAJORANA <sup>(3)</sup> fu valutato il rapporto  $\frac{J_6}{J_7}$  per  $Cs$ ; essi trovano  $\frac{J_6}{J_7} = 125$ . Qui ci siamo serviti di questo valore. Troviamo allora:

$$\sum'_m \frac{\sqrt{\Delta_m \Delta_7}}{E_7 - E_m} \sqrt{\frac{J_m}{J_7}} = 0,032 \sqrt{125} = 0,36.$$

<sup>(1)</sup> W. PROKOFJEW e G. GAMOW, (« ZS. f. Phys. », **44**, 887, 1927) danno 111 quale rapporto dei numeri degli elettroni di dispersione: quindi si calcola il valore dato.

<sup>(2)</sup> A. FILIPPOV e W. PROKOFJEW, « ZS. f. Phys. », **56**, 458, 1929.

<sup>(3)</sup> G. GENTILE ed E. MAJORANA, « Rend. Lincei », **8**, 229, 1928. Vedi anche sùnto « Nuovo Cimento », 1929, pag. xcvi.

Dalla (13) otteniamo dunque

$$\frac{a_{7,2}}{a_{7,1}} = 2 \left( \frac{1,12}{0,76} \right)^2.$$

Questo rapporto è un po' maggiore del rapporto osservato 3,85. La differenza è però spiegabile molto bene, se si pensa che abbiamo qui eseguita soltanto la prima approssimazione della teoria delle perturbazioni. Per il secondo doppietto del potassio si trova in modo analogo il rapporto 2,16. Anche per questo caso il valore teorico è un po' maggiore del valore 2,10 dato dal RASSETTI. Per il primo doppietto della serie principale si trovano rapporti teorici, un po' minori di 2. La differenza è però troppo esigua, per poter essere osservata.

In conclusione possiamo dire che i grandi scostamenti del rapporto di intensità da 2 sono spiegati dalla teoria sviluppata sopra nel loro giusto ordine di grandezza.