

**Fisica** (Fisica teorica). — *Reazione pseudopolare fra atomi di idrogeno*. Nota di E. MAIORANA<sup>(1)</sup> presentata dal Socio O. M. CORBINO.

Termini anomali con entrambi gli elettroni eccitati sono da lungo tempo conosciuti in atomi con due elettroni di valenza; notiamo in particolare i seguenti, che sono in parte ben noti in numerosi elementi neutri o ionizzati:  $2p\ 2p\ ^3P_{0,1,2}$ ,  $2p\ 2p\ ^1D$ ,  $2p\ 2p\ ^1S$ . Formalmente analogo a questi ultimi sarebbe, secondo una recente interpretazione<sup>(2)</sup>, il termine X della molecola di idrogeno, a cui spetterebbe precisamente la configurazione  $(2p\sigma)^2\ ^1\Sigma_g$ . Ma l'analogia non sussiste nei riguardi energetici; mentre infatti negli atomi la frequenza della riga  $2p\ 2p \rightarrow 1s\ 2p$  è dello stesso ordine di grandezza della frequenza  $1s\ 2p \rightarrow 1s\ 2s$ , al contrario il termine X è relativamente profondo, poco più alto del termine normale  $1s\sigma\ 2p\sigma\ ^1\Sigma_u$  con cui dà intense combinazioni nell'ultra-rosso, ma il secondo a sua volta è assai più elevato dello stato fondamentale  $(1s\sigma)^2\ ^1\Sigma_g$  (ca. 12 volt.); sorge di qua la difficoltà di giustificare in via teorica la anormale posizione energetica di detto termine anomalo e la sua stessa esistenza. A tale difficoltà Weizel ha cercato di ovviare con una valutazione problematica, fondata su dubbie analogie; noi abbiamo affrontato direttamente la questione, e i nostri calcoli sembrano confermare la presunzione di Weizel che esista un termine profondo  $(2p\sigma)^2\ ^1\Sigma_g$ , benchè la distanza teorica di equilibrio dei nuclei si accordi meglio con il termine K (secondo Weizel  $2p\sigma\ 3p\sigma\ ^1\Sigma_g$ ) che con il termine X.

Risulta peraltro che la qualifica di stato con due elettroni eccitati è puramente formale, e in realtà la designazione dei termini mediante gli stati dei singoli elettroni, se giova alla loro numerazione e al riconoscimento di quei caratteri di simmetria che non sono turbati dall'interazione, non permette da sola di trarre conclusioni attendibili sulla forma effettiva delle autofunzioni; le cose stanno qui ben diversamente che nel caso di campi centrali, dove è in generale possibile astrarre dall'interdipendenza dei movimenti degli elettroni (polarizzazione), senza perder di vista l'essenziale.

Il termine  $(2p\sigma)^2\ ^1\Sigma_g$  di cui ci dobbiamo occupare si può pensare come parzialmente costituito dall'unione  $H^+ + H^-$ , il che non significa che sia un composto polare, poichè per l'uguaglianza dei costituenti il momento elettrico cambia segno con frequenza elevata (frequenza di scambio)

(1) Nella seduta del 4 gennaio 1931.

(2) W. WEIZEL, « Zeitschr. f. Phys. », 65, 456, 1930.

e non è quindi osservabile; in questo senso parliamo di composto pseudopolare.

Tutto ciò vale soltanto in una rozza approssimazione e per una descrizione più accurata, benchè ancora assai schematica, è necessario considerare la reazione  $H^+ + H^-$  insieme con l'altra  $H + H$  che fu da sola esaminata da Heitler e London<sup>(1)</sup>; limitandoci allora ai termini *pari* che ne risultano troviamo: 1) lo stato fondamentale  $(1\sigma)^2 \Sigma_g$  in seconda approssimazione rispetto al metodo di Heitler e London; 2) lo stato anomalo  $(2p\sigma)^2 \Sigma_g$ . Il primo deriva prevalentemente da  $H + H$ , il secondo prevalentemente da  $H^+ + H^-$ .

1. Se si divide lo spazio delle configurazioni in quattro regioni *aa*, *ab*, *ba*, *bb*, secondo che ciascuno degli elettroni è più vicino al nucleo *a* o al nucleo *b*, e si prescinde per un momento dall'interazione, le quattro possibilità sono egualmente rappresentate nello stato  $(2p\sigma)^2 \Sigma_g$  ma l'autofunzione è, ad es., positiva in *aa* e *bb*, negativa negli altri due casi; l'interazione accresce la probabilità di trovare il sistema di *aa* e *bb* e diminuisce quella di trovarlo in *ab* e *ba*. Si riconosce facilmente questo comportamento anormale osservando che lo stato  $(2p\sigma)^2 \Sigma_g$  deve essere ortogonale allo stato fondamentale, e in questo, come la riconosciuta applicabilità del metodo di Heitler e London lascia presumere, sono rappresentati in modo preponderante, per nuclei sufficientemente lontani, le regioni *ab* e *ba*; possiamo quindi ritenere che con qualche approssimazione appartiene a  $(2p\sigma)^2 \Sigma_g$  l'autofunzione di  $H^- + H^+$  simmetrizzata nei nuclei; che tale approssimazione sia peraltro insufficiente s'immagina facilmente se si osserva che in tal modo le superficie nodali vanno interamente perdute. Queste ricompaiono se si include nel calcolo di perturbazione l'unione  $H + H$  di due atomi neutri. Indicando con  $\Phi_{12}$  e  $\Psi_{12}$  le autofunzioni elettroniche di  $H^-$  rispettivamente intorno al nucleo *a* e intorno al nucleo *b*, e con  $\varphi$  o  $\psi$  l'autofunzione dell'atomo neutro *a* o *b*, si possono costruire come combinazione delle configurazioni  $H^- + H^+$ ,  $H^+ + H^-$ ,  $H + H$  (quest'ultima doppia per risonanza degli elettroni) due autofunzioni pari appartenenti al sistema dei singoletti:

$$(1) \quad \begin{cases} y_1 = \Phi_{12} + \Psi_{12} \\ y_2 = \varphi_1 \psi_2 + \varphi_2 \psi_1. \end{cases}$$

Degli altri due stati che derivano dalle stesse configurazioni ed hanno simmetria differente non ci occupiamo; essi sono lo stato dispari dei tripletti  $1\sigma 2p\sigma \Sigma_u$ , instabile e già considerato da Heitler e London e, con qualche approssimazione, lo stato  $1\sigma 2p\sigma \Sigma_u$  che appartiene ai singoletti ma è anch'esso dispari. Gli stati  $y_1$  e  $y_2$  dati da (1) non sono ortogonali, ma lo stato fondamentale  $(1\sigma)^2 \Sigma_g$  e lo stato anomalo  $(2p\sigma)^2 \Sigma_g$  devono risul-

(1) W. HEITLER e F. LONDON, «Zeitschr. f. Phys.», 44, 455, 1927.

tare da loro combinazioni ortogonali. L'equazione secolare per la determinazione degli autovalori si scrive:

$$(2) \quad \begin{vmatrix} I_0 + I_1 - (1 + S) E & 2 M - 2 Q E \\ 2 M - 2 Q E & L_0 + L_1 - (1 + R) E \end{vmatrix}$$

essendo, se le autofunzioni sono reali:

$$(3) \quad \begin{cases} I_0 = \int \varphi_1 \psi_2 H \varphi_1 \psi_2 d\tau \\ I_1 = \int \varphi_2 \psi_1 H \varphi_1 \psi_2 d\tau \\ L_0 = \int \Phi_{12} H \Phi_{12} d\tau \\ L_1 = \int \Phi_{12} H \Psi_{12} d\tau \\ M = \int \varphi_1 \psi_2 H \Phi_{12} d\tau \\ S = \int \varphi_1 \psi_1 \varphi_2 \psi_2 d\tau \\ R = \int \Phi_{12} \Psi_{12} d\tau \\ Q = \int \varphi_1 \psi_2 \Phi_{12} d\tau \end{cases}$$

Se si assume come zero dell'energia quella, ad es., degli atomi neutri separati si può riguardare  $H$  come perturbazione; la differenza delle energie di  $H^+ + H^-$  e  $H + H$  figura allora naturalmente come perturbazione quando  $H$  è applicato a  $\Phi_{12}$  o a  $\Psi_{12}$ .

2. Parte degli integrali (3) si trovano in Heitler e London<sup>(1)</sup> e Sugiura<sup>(2)</sup>; per valutare gli altri dobbiamo procurarci una espressione approssimata di  $\Phi_{12}$ . Questa autofunzione, che descrive lo ione  $H^-$ , non è esattamente conosciuta, ma il suo autovalore, che è legato all'affinità elettronica dell'idrogeno, è stato calcolato con estrema precisione da vari autori<sup>(3)</sup>; questo semplifica la valutazione degli integrali (3) poichè  $H$  si riduce ad un operatore finito. Come espressione di  $\Phi_{12}$  possiamo assumere con una certa approssimazione il prodotto  $\Phi_1 \Phi_2$  di due autofunzioni dipendenti dai singoli elettroni; la soluzione migliore, nel senso della minima energia, è allora, come è noto, quella fornita dal metodo di Hartree, che nel nostro caso è con grande approssimazione:

$$\Phi_1 = \frac{c}{r_1} \left( e^{-0,29 \frac{r_1}{a_0}} - e^{-1,68 \frac{r_1}{a_0}} \right)$$

(1) W. HEITLER e F. LONDON, loc. cit.

(2) Y. SUGIURA, « Zeitschr. f. Phys. », 45, 484, 1927.

(3) H. BETHE, « Zeitschr. f. Phys. », 57, 815, 1929; E. A. HYLLEAAS, *ivi*, 60, 624, 1930; P. STARODUBROSKI, *ivi*, 65, 806, 1930.

è analogamente per  $\Phi_2$ , ma benchè sia possibile eseguire tutti i calcoli con questa autofunzione, la complicazione è eccessiva e abbiamo preferito l'espressione più semplice

$$\Phi_1 = c e^{-\frac{11}{16} \frac{r_1}{a_0}}$$

che è stata usata da Hylleraas nella sua teoria dell'idrite di litio solida (1). L'uso dell'autofunzione approssimata  $\Phi_{12}$  e il modo convenzionale d'intendere  $H \Phi_{12}$  fornisce per  $M$  due valori differenti:

$$M = \int \varphi_1 \psi_2 H \Phi_{12} d\tau \quad \text{e} \quad M = \int \Phi_{12} H \varphi_1 \psi_2 d\tau.$$

Abbiamo preferito la prima espressione che è più semplice e forse più esatta, ma come la seconda non si presta al calcolo, il controllo non ci è stato possibile, salvo che in casi limiti. Il più alto degli autovalori di (2) che appartiene a  $(2p\sigma)^{21}\Sigma_g$  diviene minimo a una distanza che male si accorda con la distanza d'equilibrio del termine X (circa 2 Å in luogo di 1,35), ma l'energia risulta allora di 7.5 volt al di sopra di quella degli atomi neutri separati e nello stato fondamentale, cioè circa 27000  $\text{cm}^{-1}$  sotto il limite normale di  $\text{H}_2$  (sperimentalmente per il termine X: 22000  $\text{cm}^{-1}$ ) e questo risultato è anche troppo favorevole, poichè per il metodo seguito era da aspettarsi un valore notevolmente minore del vero. Benchè non possiamo escludere in modo assoluto che l'interpretazione di Weizel sia falsa e che il termine  $(2p\sigma)^{21}\Sigma_g$ , certamente stabile e relativamente profondo, non sia il termine X ma, o il termine K, o altro termine non ancora osservato, si può forse attribuire l'errore nella determinazione della posizione di equilibrio e il risultato troppo favorevole del calcolo dell'energia all'uso di una autofunzione poco corretta per  $\text{H}^-$ ; una valutazione quantitativa è difficile, ma sembra certo che quella approssimazione tende a produrre errori nel senso stesso delle divergenze constatate fra calcolo ed esperienza.

(1) E. A. HYLLEAAS, « Zeitschr. f. Phys. », 63, 771, 1930.