

# SULLA FORMAZIONE DELLO IONE MOLECOLARE DI ELIO

Nota di ETTORE MAJORANA

**Sunto.** - *La stabilità dello ione  $He_2$  può essere studiata, anche quantitativamente, con il metodo di HEITLER e LONDON, e i risultati si accordano con i dati sperimentali disponibili. Si riconosce che questo composto è analogo a  $H_2$ , benchè l'elettrone esterno si trovi in uno stato differente, e che gli elettroni interni non hanno solo l'ufficio di schermare le cariche dei nuclei, ma contribuiscono in modo essenziale alla costruzione molecolare.*

Le osservazioni di WEIZEL e PESTEL <sup>(1)</sup>, CURTIS e HARVEY <sup>(2)</sup> e altri sullo spettro di bande dell'elio hanno dimostrato che alcune costanti molecolari (quanto di oscillazione, momento di inerzia) tendono, per gli stati più elevati dell'elettrone luminoso, a limiti determinati che è naturale attribuire alle corrispondenti grandezze dello ione  $He_2^+$ ; di questo è così dimostrata la possibilità di esistenza, almeno nello stato fondamentale, a cui è da ascrivere <sup>(3)</sup> con sicurezza la configurazione  $(1s\sigma)^2 2p\sigma^2 \Sigma$ , e poichè si ha motivo di credere, secondo le più recenti conclusioni di W. WEIZEL <sup>(4)</sup> che la molecola neutra si formi da un atomo nello stato fondamentale e un atomo eccitato, si può presumere che lo ione si dissoci, per quanti di oscillazione elevati, o per un allontanamento adiabatico dei nuclei, se, come vogliamo fare, li riguardiamo come fissi, in un atomo neutro e un atomo ionizzato, entrambi nello stato fondamentale <sup>(5)</sup>. Noi vogliamo qui studiare la reazione  $He + He^+$  dal punto di vista energetico e dimostrare che essa può effettivamente condurre alla formazione dello ione molecolare; un calcolo di prima approssimazione dà anzi in questo caso per la distanza di equilibrio dei nuclei e per il quanto di oscillazione valori che assai bene si accordano con quelli trovati sperimentalmente. Il metodo seguito è quello applicato la prima volta da HEITLER e LONDON <sup>(6)</sup> allo studio della molecola

<sup>(1)</sup> W. WEIZEL e E. PESTEL, « ZS. f. Phys. », **56**, 97, 1929; W. WEIZEL, « ZS. f. Phys. », **56**, 727, 1929.

<sup>(2)</sup> W. E. CURTIS e A. HARVEY, « Proc. of Roy. Soc. », **125**, 484, 1929.

<sup>(3)</sup> W. WEIZEL, « ZS. f. Phys. », **56**, 727, 1929.

<sup>(4)</sup> W. WEIZEL, « ZS. f. Phys. », **59**, 320, 1930.

<sup>(5)</sup> Cfr. F. HUND, « ZS. f. Phys. », **63**, 719, 1930.

<sup>(6)</sup> W. HEITLER e F. LONDON, « ZS. f. Phys. », **44**, 455, 1927.

di idrogeno e consiste nell'assumere, come autofunzioni elettroniche della molecola, determinate combinazioni lineari delle autofunzioni appartenenti agli atomi separati, e nel valutare su di esse il valor medio dell'interazione fra i due atomi; ma è da notare che avendo i nuclei la stessa carica ed essendo uno degli atomi ionizzato, il problema è, come vedremo, meccanicamente affatto diverso da quello esaminato da HEITLER e LONDON, e in genere da quello contemplato dall'ordinaria teoria della valenza omeopolare <sup>(1)</sup>.

1. Supponiamo gli atomi separati e a grande distanza; se prescindiamo per un momento dal fatto che stati in cui il primo atomo è neutro e il secondo ionizzato, e stati in cui il primo atomo è ionizzato e il secondo neutro, hanno la stessa energia e vanno quindi considerati insieme nel calcolo di perturbazione, e riguardiamo invece il *primo* atomo come neutro e il *secondo* come ionizzato, abbiamo un problema meccanicamente simile a quello della reazione <sup>(2)</sup>  $He + H$ , e poichè a  $He$  appartiene un anello elettronico chiuso, il modo di reazione è unico, cioè non ha luogo per l'interazione dei due atomi una separazione di termini (soddisfacenti al principio di PAULI) e inoltre le forze di risonanza sono certamente repulsive. Vero è che le forze attrattive di polarizzazione sono nel nostro caso di natura diversa da quelle che agiscono fra atomi neutri, perchè mentre le prime dipendono da un potenziale che diminuisce a grande distanza come  $R^{-4}$  le seconde si annullano più rapidamente, dipendendo da un potenziale che varia come  $R^{-6}$ , ma è da osservare che la polarizzabilità dell'atomo neutro  $He$  è assai piccola e perciò in nessun modo le forze di polarizzazione possono da sole dare origine ad uno stabile legame. Per spiegare la affinità chimica fra  $He$  e  $He^+$  dobbiamo invece togliere la restrizione posta e lasciare libero l'atomo neutro, di ceder quando voglia, un elettrone all'atomo ionizzato e di assumerne quindi le veci. Questo ha per effetto di sdoppiare il termine risultante dall'unione dei due atomi, press'a poco senza alterarne il valor medio; e lo sdoppiamento dipende non più dalla risonanza degli elettroni, ma dal comportamento delle autofunzioni di fronte alla riflessione nel centro della molecola, potendo esse restare inalterate per la detta *inversione*, e si dicono *pari*, oppure

(1) F. LONDON, « ZS. f. Phys. », **46**, 455, 1927; **50**, 24, 1928. W. HEITLER, « ZS. f. Phys. », **46**, 47, 1927; **47**, 835, 1928. Per una visione di insieme, W. HEITLER, « Phys. ZS. », **31**, 185, 1930. E. A. HYLLEAAS ha incontrato l'ulteriore degenerazione derivante dall'uguaglianza dei nuclei nello studio della reazione fra atomi di idrogeno diversamente eccitati, « ZS. f. Phys. », **51**, 150, 1928.

(2) Cfr. G. GENTILE, « ZS. f. Phys. », **63**, 795, 1930.

mutare segno, e si dicono *dispari*. Si potrebbe parlare di *risonanza* dei nuclei, ma solo per metafora, non già nel senso proprio, che è differente, poichè qui consideriamo soltanto le autofunzioni elettroniche. La separazione del termine dovuta alla sua parità o disparità è di un'ordine di grandezza maggiore dell'energia dovuta alle forze repulsive di *valenza*; dobbiamo quindi ritenere che uno dei modi di reazione corrisponde a repulsione e non dà luogo a legame chimico, mentre l'altro dà origine a forze attrattive e conduce alla formazione dello ione molecolare. Possiamo riconoscere i due modi di reazione con le considerazioni seguenti. Poichè abbiamo a che fare con tre elettroni, si può pretendere che due di essi, e siano l'elettrone 1, e l'elettrone 2, abbiano lo *spin* parallelo; l'autofunzione deve allora essere antisimmetrica nelle coordinate dei due primi elettroni, così che per nuclei molto lontani essi stanno certamente l'uno in vicinanza di un nucleo (a), e l'altro in vicinanza dell'altro nucleo (b) e possono cambiar di sede solo contemporaneamente; e l'autofunzione, in quanto dipendente dai primi due elettroni, cambia allora di segno. Segue che gli elettroni 1 e 2 danno luogo insieme ad un termine dispari descritto da un'autofunzione che cambia segno per inversione; ma i soli stati individuali che vengono in considerazione sono quelli che derivano dagli stati  $1s$  degli atomi separati e cioè  $1s\sigma$  e  $2p\sigma$ , il primo pari ed il secondo dispari, e gli elettroni 1 e 2 sono quindi un elettrone  $1s\sigma$  e uno  $2p\sigma$  (o viceversa).

Al terzo elettrone potremo assegnare un'autofunzione pari ( $1s\sigma$ ) o una dispari ( $2p\sigma$ ) che si formano rispettivamente per somma o differenza dalle autofunzioni degli atomi separati; nel primo caso otteniamo come configurazione complessiva  $(1s\sigma)^2 2p\sigma^2 \Sigma$ , quella cioè che appartiene allo stato fondamentale di  $He_2^+$  e corrisponde effettivamente ad attrazione dei due atomi, nel secondo caso troveremo invece la configurazione  $1s\sigma (2p\sigma)^2 {}^2\Sigma$  che appartiene a un livello eccitato, probabilmente instabile di  $He_2^+$ , e dà luogo all'altro modo di reazione, quello cioè che corrisponde a repulsione. Vediamo di qui che la causa essenziale della stabilità di  $He_2^+$  è quella stessa che provvede alla stabilità dello ione molecolare di idrogeno.

2. Se con  $\Phi$  e  $\varphi$  indichiamo le autofunzioni dell'atomo (a), rispettivamente neutro o ionizzato, e con  $\Psi$  e  $\psi$  quelle analoghe dell'atomo (b), come autofunzioni imperturbate degli atomi separati dovremo considerare le sei seguenti che derivano l'una dall'altra per permutazione degli elettroni e scambio dei nuclei.

$$(1) \quad \begin{cases} A_1 = \varphi_1 \Psi_{23}, & B_1 = \phi_1 \Phi_{23}, \\ A_2 = \varphi_2 \Psi_{31}, & B_2 = \psi_2 \Phi_{31}, \\ A_3 = \varphi_3 \Psi_{12}, & B_3 = \phi_3 \Phi_{12}. \end{cases}$$

L'interazione degli atomi, spezza il termine multiplo sei volte separando le autofunzioni corrette di approssimazione nulla secondo i caratteri di simmetria <sup>(1)</sup> negli elettroni e secondo il comportamento rispetto all'inversione. Indicando con un segno + i termini pari e con un segno - i termini dispari, le sole simmetrie che si presentano sono le seguenti:

$$(\overline{123})^+, (\overline{123})^-, (\underline{123})^+, (\underline{123})^-,$$

e si hanno in corrispondenza quattro termini, di cui i primi due sono semplici e gli ultimi due doppi, per degenerazione nascosta; e poichè i primi due sono esclusi dal principio di PAULI, essendo simmetrici nei tre elettroni, rimangono in campo il terzo, che a causa della sua parità corrisponde alla configurazione  $1s\sigma (2p\sigma)^2 {}^2\Sigma$ , e il quarto che è per noi il più interessante, poichè porta alla formazione di  $He_2^+$  e quindi alla configurazione  $(1s\sigma)^2 2p\sigma^2\Sigma$ . Le autofunzioni dei quattro termini sono, a meno di un fattore di normalizzazione:

$$(2) \quad \begin{cases} (\overline{123})^+ & y_1 = A_1 + A_2 + A_3 + B_1 + B_2 + B_3, \\ (\overline{123})^- & y_2 = A_1 + A_2 + A_3 - B_1 - B_2 - B_3, \\ (\underline{123})^+ & y_3 = A_1 - A_2 + B_1 - B_2, \\ (\underline{123})^- & y_4 = A_1 - A_2 - B_1 + B_2, \end{cases}$$

essendosi scelta per il terzo e il quarto l'autofunzione antisimmetrica in 1 e 2. La funzione di perturbazione è naturalmente differente secondo che si considera l'uno o l'altro degli stati imperturbati (1), poichè gli elettroni non figurano simmetricamente nell'Hamiltoniana degli atomi astrattamente separati, e abbiamo allora sei Hamiltoniane differenti, secondo la configurazione degli elettroni, per gli atomi separati e una sola, simmetrica, per gli atomi riuniti. Nella configurazione  $A_1$  l'energia di perturbazione sarà espressa, ad es., da

$$H = \frac{4e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{13}} - \frac{2e^2}{r_{1b}} - \frac{2e^2}{r_{2a}} - \frac{2e^2}{r_{3a}},$$

essendo  $R$ ,  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{1b}$ ,  $r_{2a}$ ,  $r_{3a}$ , le distanze del nucleo e dell'elettrone del primo atomo dal nucleo e dagli elettroni del secondo. La variazione di un generico autovalore si otterrà in prima approssimazione dall'espressione simbolica

$$(3) \quad E_i = \frac{\int \bar{y}_i H y_i d\tau}{\int \bar{y}_i y_i d\tau} \quad (i=1, 2, 3, 4)$$

<sup>(1)</sup> F. HUND, « ZS. f. Phys. », 43, 788, 1927.

badando che  $H$  opera diversamente, come si è detto, sui vari termini da cui ogni  $y_i$  risulta costituita a norma di (2). Esplicitando la (3) troviamo

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} E_1 &= \frac{I_0 + 2I_1 + 2I_2 + I_3}{1 + 2S_1 + 2S_2 + S_3}, \\ E_2 &= \frac{I_0 - 2I_1 + 2I_2 - I_3}{1 - 2S_1 + 2S_2 - S_3}, \\ E_3 &= \frac{I_0 - I_1 - I_2 + I_3}{1 - S_1 - S_2 + S_3}, \\ E_4 &= \frac{I_0 + I_1 - I_2 - I_3}{1 + S_1 - S_2 - S_3}, \end{aligned} \right.$$

essendo

$$(5) \quad S_1 = \int B_2 A_1 d\tau; \quad S_2 = \int A_2 A_1 d\tau; \quad S_3 = \int B_1 A_1 d\tau;$$

$$(6) \quad I_0 = \int A_1 H A_1 d\tau; \quad I_1 = \int B_2 H A_1 d\tau; \quad I_2 = \int A_2 H A_1 d\tau; \\ I_3 = \int B_1 H A_1 d\tau.$$

Per nuclei abbastanza lontani (ma non eccessivamente) tutti gli integrali  $I$  sono negativi e gli  $S$  positivi e per l'ordine di grandezza si ha

$$-I_1 > -I_2 > -I_3, \\ S_1 > S_2 > S_3.$$

Prescindendo nelle (4) dalle variazioni dei denominatori, che a distanza sufficientemente grande sono prossimi all'unità, e trascurando  $I_3$  l'energia risulta essenzialmente costituita dalla « energia elettrostatica »  $I_0$ , che è comune a tutti i termini, anche non paulistici, e si può trascurare a causa della sua piccolezza, e da combinazioni della « energia di scambio »  $I_2$ , che corrisponde alle forze di valenza, e della energia  $I_1$ , che è preponderante e nasce dalla simmetria del termine rispetto alla inversione. Limitandoci alle soluzioni  $y_3$  e  $y_4$  che sole hanno senso fisico, e badando all'ordine di grandezza e al segno di  $I_1$  e  $I_2$ , troviamo confermato che  $y_3$  dà luogo a repulsione mentre  $I_4$  conduce alla formazione molecolare.

Di quest'ultima ormai ci occuperemo esclusivamente.

3. La valutazione di  $E_4$  in funzione della distanza, cioè la determinazione della così detta curva potenziale della molecola  $He_2^+$ , richiede la valutazione degli integrali (5) e (6), ma poichè la autofunzione dell'atomo neutro di elio nello stato fondamentale, pur

essendo stata numericamente calcolata con notevole esattezza <sup>(1)</sup> non è suscettibile di semplice espressione analitica, dobbiamo di necessità operare con autofunzioni imperturbate alquanto schematizzate. Potremmo ad esempio, secondo l'uso, assumere come stato fondamentale di *He* il prodotto di due autofunzioni del tipo idrogeno con uno *Z* efficace pari a  $1,6 \div 1,7$ , secondo il criterio a cui si ricorre per la determinazione; così se si vuole che l'energia media abbia il valore migliore (minimo) bisogna porre  $Z = 2 - \frac{5}{16} = 1,6875$ , se invece si vuole che la costante diamagnetica si accordi, così con il valore sperimentale, come con quello fornito da accurate valutazioni <sup>(2)</sup> teoriche, bisogna assumere  $Z = 1,60$ . Ma incertezze di maggiore gravità sono insite nella natura del metodo, il quale non è atto a fornire che una prima alquanto rozza approssimazione. Il metodo di HEITLER e LONDON dà infatti indicazioni inattendibili per atomi molto lontani, e non solo perchè trascura le forze di polarizzazione <sup>(3)</sup>, che qui sono preponderanti, ma anche perchè dà errate, nell'ordine di grandezza e *nel segno* le forze di risonanza. Nel caso, ad esempio, della molecola di idrogeno, trattato da HEITLER e LONDON, l'energia di scambio diviene positiva a grandissima distanza, poichè allora l'integrale di SUGIURA <sup>(4)</sup> prevale su tutti gli altri, ciò che porterebbe a credere che la soluzione antisimmetrica sia più profonda di quella simmetrica. Ma questo è da escludere in base a teoremi generali <sup>(5)</sup>, e l'apparenza contraria indica solo imperfezione del metodo. Per distanze poi dell'ordine della distanza di equilibrio è verosimile che le autofunzioni perturbate differiscano assai sensibilmente da quelle imperturbate, cosicchè la prima approssimazione non può avere che un valore indicativo. Per queste ragioni abbiamo creduto di procedere ad una schematizzazione che può parere eccessiva, e che si potrebbe infatti diminuire, ma con calcoli laboriosi e di non certa utilità. Abbiamo quindi assunto come autofunzioni dei singoli atomi, autofunzioni del tipo idrogeno, ma con uno stesso  $Z = 1,8$ , così per l'atomo neutro, come per lo ione. Gli integrali (5) e (6) si riducono allora a integrali elementari ben conosciuti, fra cui quello già ricordato di SUGIURA. Si trova così che la curva potenziale, presenta un minimo quando la distanza

(1) I. C. SLATER, « Phys. Rev. », **32**, 349, 1928; E. HYLLEAAS, « ZS. f. Phys. », **54**, 347, 1929.

(2) I. C. SLATER, loc. cit.

(3) R. EISENSCHITZ e F. LONDON, « ZS. f. Phys. », **60**, 491, 1930.

(4) Y. SUGIURA, « ZS. f. Phys. », **45**, 484, 1927.

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

dei nuclei ha il valore

$$d = 1,16$$

mentre sperimentalmente <sup>(1)</sup>  $d = 1,087\text{\AA}$ . È probabile che una più esatta valutazione degli integrali (5) e (6) migliori il già notevole accordo fra i due valori. L'energia corrispondente risulta:

$$E_{min} = -1,41V = -32500 \text{ cal.}$$

Mancano in proposito dati sperimentali, e dobbiamo riguardare il valore ora citato della affinità chimica come un limite inferiore. Raccogliendo tutti gli errori del metodo nelle parole « forze di polarizzazione » si trova che queste dipendono per nuclei molto lontani dal potenziale

$$- \alpha \frac{e^2}{2R^4}$$

essendo  $\alpha = 0,20 \cdot 10^{-24}$  la polarizzabilità dell'atomo neutro di elio, e se ammettiamo che tale espressione sia ancora press'a poco valida alla distanza (vera) di equilibrio, ciò che è assai dubbio, troviamo come valore presumibile dell'affinità chimica:

$$- E = 2,4V = 55000 \text{ cal.}$$

Possiamo infine calcolare il quanto iniziale d'oscillazione da

$$n = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{1}{M_r} \left( \frac{d^2 E}{dR^2} \right)_0}$$

essendo  $M_r = \frac{1}{2} M_{He} = 3,30 \cdot 10^{-24}$  la massa ridotta dell'oscillatore, e  $\left( \frac{d^2 E}{dR^2} \right)_0$  la derivata seconda della curva potenziale nel punto di equilibrio.

Poichè il calcolo dà  $\left( \frac{d^2 E}{dR^2} \right)_0 = 3,03 \cdot 10^8 \text{ erg./cm.}^2$  troviamo

$$n = 1610 \text{ cm.}^{-1}$$

in accordo casualmente perfetto con il valore determinato sperimentalmente <sup>(2)</sup>,  $n = 1628 \text{ cm.}^{-1}$ , del primo quanto di oscillazione.

Ringrazio vivamente il Prof. E. Fermi che mi è stato largo di preziosi consigli e aiuti. Ringrazio anche il Dott. G. Gentile per l'interesse con cui ha seguito questo lavoro.

<sup>(1)</sup> W. E. CURTIS e A. HARVEY, loc. cit.

<sup>(2)</sup> W. WEIZEL, « ZS. f. Phys. », 56, 727, 1929. W. E. CURTIS e A. HARVEY, loc. cit.