

11. Leonello PAOLONI. — Sulle soluzioni dei metalli alcalini in ammoniac liquida. — Nota VII. La struttura elettronica delle specie presenti nelle soluzioni di sodio. (*)

Riassunto. — Viene mostrato che nella formazione della struttura monomerica per coordinazione di tre ioni NH_2^- intorno all'atomo neutro Na, l'energia repulsiva tra ioni di egual segno è bilanciata dall'energia dei legami di coordinazione e dalla promozione dell'elettrone metallico su livelli eccitati.

I sette elettroni π , distribuiti su quattro centri, che costituiscono la parte essenziale della struttura elettronica del monomero, sono stati studiati secondo l'approssimazione ASMO, includendo l'interazione tra configurazioni. E' stata esaminata la dipendenza dei livelli energetici dal parametro che caratterizza il legame di coordinazione π e si è trovato che, per valori di tale parametro entro un intervallo definito, la struttura proposta conduce a risultati in completo accordo con le osservazioni spettroscopiche sulle soluzioni diluite.

Viene poi mostrato come lo studio della struttura elettronica del dimero e del solvato si riduca a quello dei due elettroni che effettuano l'accoppiamento Na—Na. Poichè tuttavia la trattazione rigorosa di un tale problema non conduce a risultati attendibili, l'energia del legame Na—Na nelle diverse condizioni è stata valutata con criteri empirici in base al potenziale di ionizzazione ed all'integrale di sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti. E' risultato così che la struttura elettronica del dimero corrisponde all'incontro orientato di due monomeri su una distanza intorno a 8 Å, mentre la struttura del solvato indica come probabile una separazione Na—Na di circa 4 Å.

Summary. — It is shown that in the formation of the monomeric structure by the coordination of three NH_2^- ions around the neutral atom Na, the repulsion between ions of equal sign is balanced by the energy of the coordination bond and the energy of the promotion of the metallic electron on excited levels.

The seven electrons π , distributed on four centers, which constitute the essential part of the electronic structure of the monomer, were studied according to the ASMO approximation, including the configuration interaction. The dependence of the energy levels on the parameter which characterizes the coordination π -bond was examined and it was

(*) Nota I, Gazz. chim. ital., 90: 1682 (1960); Note II a VI, Gazz. chim. ital., 91: pagg. 121, 412, 518, 529, 787 (1961).

found that for the value of the parameter within a definite range, the proposed structure gives results in complete agreement with the spectroscopic observations on dilute solutions.

It is then shown that the study of the electronic structure of the dimer and the solvate reduces itself to that of the two electrons which effect the coupling Na Na. Because the exact solution of the two electrons problem in this case does not give satisfactory results ⁽²¹⁾ the energy of the Na-Na bond in the various states was calculated with empiric criteria based on the ionisation potential and on the overlap integral of the involved atomic orbitals. It hence results that the electronic structure of the dimer corresponds to the oriented encounter of two monomers over a distance of about 8 Å, while the solvate structure indicates a probable separation of the Na-Na of about 4 Å.

MONOMERO: MODELLO E APPROSSIMAZIONI.

Lo schema strutturale della configurazione monomera $\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3$ illustrato nella nota precedente è riducibile ad un problema a tredici elettroni. Questi sono distribuiti in modo da formare, tra quattro centri, tre legami di tipo σ e tre di tipo π ; l'elettrone spaiato viene considerato appartenente alla popolazione degli orbitali π . La distanza $\text{Na} \dots \text{NH}_2^-$ è stata approssimata come somma del raggio atomico del sodio e del raggio ionico di NH_2^- , ossia $(1,86 + 1,54) = 3,4$ Å, valore che, come si è visto in precedenza, conduce a risultati corretti nel calcolo *a priori* della densità delle soluzioni diluite.

Gli orbitali atomici (AO) che vanno a costituire i legami σ sono certi ibridi $u_i = (2s_i, 2p\sigma_i)_N$ dell'azoto, vincolati a giacere nel piano definito dai tre atomi dello ione NH_2^- , ed i seguenti ibridi trigonali dell'atomo di sodio:

$$\begin{aligned} t_1 &= 3^{-1/2}(3s) + (2/3)^{-1/2}(3p_y) \\ t_2 &= 3^{-1/2}(3s) - 6^{-1/2}(3p_y) - 2^{-1/2}(3p_x) \\ t_3 &= 3^{-1/2}(3s) - 6^{-1/2}(3p_y) + 2^{-1/2}(3p_x) \end{aligned} \quad (1)$$

Da essi si ottengono tre orbitali di legame equivalenti

$$\chi_i = (u_i + \lambda t_i) (1 + \lambda^2)^{-1/2}, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2)$$

ciascuno occupato da una coppia di elettroni.

Gli AO da cui si formano i legami π sono, i $2p\pi$ degli atomi di azoto, designati con φ_i , ed il $3p\pi$ dell'atomo di sodio, indicato con ψ . Le notazioni dei vari orbitali ed il sistema di riferimento utilizzato sono riportati nella fig. 1-a.

Applicando metodi noti ⁽¹⁾ la forma degli orbitali molecolari (MO),

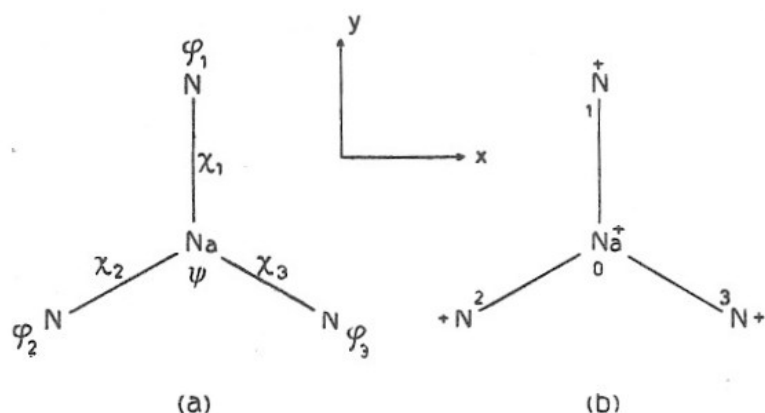


Fig. 1. - Notazioni e sistema di riferimento per la struttura elettronica del monomero. (a) Orbitali dei legami di coordinazione σ e π . (b) Numerazione degli atomi costituenti il *core* (scheletro molecolare su cui sono localizzate le cariche positive dopo estrazione di tutti gli elettroni π).

espressa come combinazione lineare di orbitali atomici (LCAO), risulta determinata dalla simmetria D_{3h} del sistema:

$$\left. \begin{aligned} A_1' \quad \sigma_1 &= 3^{-1/2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) \\ E' \quad \sigma_2 &= 2^{-1/2}(\chi_2 - \chi_3) \\ E' \quad \sigma_3 &= 6^{-1/2}(\chi_2 + \chi_3 - 2\chi_1) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} A_2'' \quad \pi_1 &= \psi \cos\alpha + 3^{-1/2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \sin\alpha \\ E'' \quad \pi_2 &= 2^{-1/2}(\varphi_2 - \varphi_3) \\ E'' \quad \pi_3 &= 6^{-1/2}(\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_1) \\ A_2'' \quad \pi_4 &= \psi \sin\alpha - 3^{-1/2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) \cos\alpha \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

I coefficienti $\sin\alpha$ e $\cos\alpha$ della combinazione lineare sono determinati dalla risoluzione della equazione per gli autovalori relativa al problema in considerazione. Lo schema di occupazione degli MO è indicato nella fig. 2.

La coordinazione di tre ioni negativi intorno ad un atomo neutro richiede che vengano bilanciate azioni repulsive considerevoli. Prima di procedere oltre è quindi necessario discutere la « plausibilità » energe-

tica dell'edificio monomero. Se si assimilano gli ioni NH_2^- a tre cariche negative elementari nel vuoto, si può calcolare dalla legge di Coulomb il limite superiore della energia repulsiva come somma delle repulsioni binarie (1,2), (1,3) e (2,3). Per una distanza mutua di 5,9 Å si trova facilmente $(3 \times 2,45) = 7,35 \text{ ev}$. Questa può essere compensata dalla

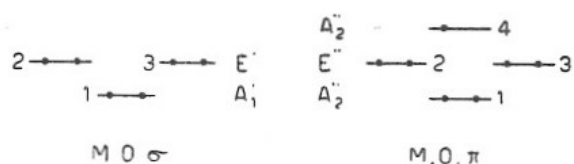


Fig. 2. - Schema di occupazione degli orbitali della coordinazione σ e di quelli della coordinazione π

energia dei legami di coordinazione σ , dalla coniugazione π e dalla promozione dell'elettrone dell'atomo Na su livelli energetici eccitati.

L'energia accumulata come eccitazione dell'elettrone può ricavarsi immediatamente. Il potenziale di ionizzazione dell'atomo di sodio in fase vapore è 5,14 ev ⁽²⁾; il potenziale di estrazione dell'elettrone dalle soluzioni del metallo è al più 1,5 ev, benchè nelle soluzioni più diluite esso potrebbe essere vicino a 0,8 ev ⁽³⁾. Si può stimare perciò che l'eccitazione dell'elettrone ha assorbito almeno intorno a 3,6 ev.

L'energia dei legami di coordinazione σ può essere valutata nel modo seguente. Definiti mediante l'hamiltoniana effettiva H gli integrali sugli orbitali di legame (2),

$$(\chi_i | H | \chi_j) = H_{ij} \quad , \quad (3)$$

ed osservato che, per la simmetria, vi sono solo due tipi di integrali distinti: H_{11} per $i = j$, ed H_{12} per $i \neq j$; si può porre

$$X = (H_{11} - E)/H_{12} \quad . \quad (6)$$

e scrivere l'equazione secolare del sistema:

$$\begin{vmatrix} X & 1 & 1 \\ 1 & X & 1 \\ 1 & 1 & X \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

La risoluzione di questa equazione fornisce per i livelli energetici degli MO σ costruiti sugli orbitali di legame:

$$E_1 = H_{11} + 2H_{12} \quad , \quad E_2 = E_3 = H_{11} - H_{12} \quad . \quad (8)$$

Poichè $H_{11} < 0$, mentre $|H_{11}| \gg |H_{12}|$ essendo certamente molto piccola l'interazione tra due legami, si vede che tutti e tre i livelli sono

leganti ed occupati dai sei elettroni, la cui energia totale è $2(E_1 + E_2 + E_3) = 6H_{11}$. Posto in forma esplicita l'integrale H_{11} si trova

$$H_{11} = \{(u_1|H|u_1) + \lambda^2(t_1|H|t_1) + 2\lambda(t_1|H|u_1)\} (1 + \lambda^2)^{-1} \quad (9)$$

In questa espressione il primo integrale corrisponde all'energia di un elettrone sullo ione NH_2^- e può approssimarsi con l'energia del processo $N^-(sp^5, V_2) \rightarrow N(sp^4, V_3)$, che è 1,58 ev ⁽⁴⁾. Il secondo integrale può farsi corrispondere alla affinità elettronica dell'atomo di sodio ^(4, 5), 0,74 ev. Il terzo integrale verrà ricavato come prodotto dell'integrale di sovrapposizione dei due orbitali interessati per la media dei due valori precedenti. Per evitare una eventuale esagerazione dell'energia di legame l'integrale di sovrapposizione è stato preso eguale al suo limite inferiore, in corrispondenza alla scelta $u_1 = 2p\sigma_1$, e risulta ⁽⁶⁾ eguale a 0,20.

Si trovano così i seguenti valori:

$$(u_1|H|u_1) = -1,58, \quad (t_1|H|t_1) = -0,74, \quad (t_1|H|u_1) = -0,23.$$

Resta da determinare λ , ottenibile attraverso la risoluzione del problema bieletronico relativo all'orbitale di legame χ_2 , mediante i valori testè definiti per gli integrali sugli orbitali atomici (*). Il valore risultante, $\lambda = 0,26$, permette di calcolare l'energia totale degli elettroni nei legami σ rispetto a quella degli elettroni sugli orbitali non leganti degli ioni NH_2^- , cioè

$$6\{H_{11} - (u_1|H|u_1)\} = -0,36 \text{ ev.}$$

Rimarrebbero così da bilanciare $7,35 - (3,6 + 0,36) = 3,4$ ev di energia repulsiva. Si vedrà più oltre che la coniugazione π può essere sufficiente allo scopo. Ma anche volendo prescindere da essa per le incertezze implicite nel suo calcolo, il bilancio energetico può essere egualmente raggiunto. Non debbesi dimenticare infatti che i tre ioni NH_2^- , pur essendo stati assimilati a tre cariche negative nel vuoto, non sono affatto tali, poichè nella soluzione sono presenti in egual numero ioni NH_4^+ . La reciproca attrazione tra ioni di segno opposto su una distanza maggiore di quella di legame ed attraverso uno spazio non vuoto, come qui è appunto il caso, provoca una polarizzazione che modifica la repulsione di Coulomb tra ioni di egual segno dalla forma e^2/r a quella $e^2/\kappa r$, dove κ è una appropriata costante dielettrica. Se si prende $\kappa = 1,756$, pari al quadrato dell'indice di rifrazione dell'ammoniaca liquida ⁽⁷⁾ ($n_D = 1,325$

(*) Naturalmente la soluzione del problema relativo ad un legame, in questa approssimazione, conduce ad H_{11} come autovalore dello stato fondamentale. L'orbitale di legame corrispondente è $\chi_1 = 0,968u_1 + 0,252t_1$, e l'energia dei due elettroni di legame risulta $-2(1,64-1,58) = -0,12$ ev.

a 16,5°C), la repulsione interionica totale scende da 7,35 a circa 4,2 *ev*, ed il suo effetto distruttivo sulla configurazione monomerica è praticamente eliminato dalla energia accumulata come eccitazione elettronica e come coordinazione σ .

Da questo punto di vista è opportuno rilevare che la notevole diminuzione della densità delle soluzioni rispetto alla densità dei componenti è esattamente l'effetto che deve attendersi in conseguenza dell'aumento delle interazioni repulsive nell'interno della soluzione rispetto a quelle operanti nell'interno del solvente. E ciò, nel nostro modello, è provocato appunto dalla disposizione ordinata assunta dagli ioni negativi quando vengono coordinati dal metallo disciolto.

MONOMERO: ENERGIA DEGLI ELETTRONI π

Dalle considerazioni precedenti si vede che le proprietà della struttura monomerica dipendono in maniera essenziale dagli elettroni coinvolti nella coniugazione π . Le ragioni di ciò stanno non tanto nel fatto che gli elettroni degli orbitali σ , quasi completamente localizzati, possono assimilarsi ad uno strato completo, quanto nella stabilità conferita al sistema dalla coniugazione π e nella partecipazione ad essa di un elettrone spaiato. Si tratta di sette elettroni che si muovono nel campo di potenziale determinato dal *core* illustrato nella fig. 1-b. Se si fa per essi un calcolo con il metodo convenzionale MO, LCAO, si vede che i livelli π_2 e π_3 hanno da π_4 una separazione assai modesta. Questa circostanza indica che nel sistema attuale la funzione d'onda deve contenere con un peso significativo le configurazioni corrispondenti ad una popolazione completa dell'orbitale π_4 .

Oltre allo stato fondamentale $T_0(^2A_2'')$ devono quindi essere considerate le possibili configurazioni eccitate del monomero, $T_{14}(^2A_2'')$, T_{24} e $T_{34}(^2E'')$, ottenute per eccitazione di un elettrone dagli MO π_1 , π_2 , π_3 , rispettivamente, allo MO π_4 . Con l'hamiltoniana nella forma consueta

$$\mathbb{H} = \sum_i H(i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (10)$$

l'interazione tra le configurazioni conduce alla costruzione delle autofunzioni

$$\begin{aligned} \Psi(^2A_2'') &= a_1 T_0 + a_2 T_{14}, \\ \Psi(^2E'') &= b_1 T_{24} + b_2 T_{34}, \end{aligned} \quad (11)$$

corrispondenti ai diversi stati del sistema. I coefficienti a_i e b_i ed i livelli energetici delle autofunzioni risultano dalla soluzione delle equazioni secolari relative al problema variazionale posto.

Gli integrali di interazione diversi da zero sono i seguenti:

$(T_0||T_0)$, $(T_{14}||T_{14})$, $(T_0||T_{14})$, $(T_{24}||T_{24})$, $(T_{34}||T_{34})$. Preso per convenienza pratica come zero dell'energia il livello $(T_0||T_0)$, applicando procedimenti ben noti ⁽¹⁾, si esprimono questi integrali come combinazione lineare di termini monoelettronici e bielettronici sugli AO. I coefficienti di tale combinazione, ricavati da quelli degli MO (4) nell'ipotesi che sia nulla la sovrapposizione differenziale, sono raccolti nella tabella 1. In essa si è indicato con β l'integrale di risonanza tra gli AO $p\pi$ del sodio e dell'azoto

$$\beta = \int \psi H(i) \varphi_k d\tau_i \quad ; \quad (12)$$

con $(pp|qq)$ gli integrali bielettronici di repulsione, essendo p e q corrispondenti alla numerazione degli AO del *core* indicata nella fig. 1-b, come per esempio:

$$(00|11) = \int \psi(1)\psi(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1(2)\varphi_1(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13)$$

Il termine Δ rappresenta la differenza tra gli integrali monoelettronici monocentrici

$$\Delta = W_{Na} - W_N \quad (14)$$

e P la differenza tra gli integrali del tipo $(A:bb)$,

$$P = 3(N_1:00) - 2(N_2:11) - (Na:11). \quad (15)$$

Quando si sia proceduto al calcolo effettivo degli integrali si possono risolvere immediatamente le equazioni secolari corrispondenti alle funzioni variazionali (11) e determinare così autovalori ed autofunzioni. Usando le notazioni abbreviate indicate nella tabella 1, i livelli energetici del sistema riferiti alle autofunzioni (11) risultano:

$$\Psi (^2A_2''): \varepsilon = \frac{1}{2}H \pm (K^2 + \frac{1}{4}H^2)^{1/2} + (T_0||T_0); \quad \Psi (^2E''): \varepsilon = L + (T_0||T_0). \quad (16)$$

MONOMERO: CALCOLO DEGLI INTEGRALI.

Gli integrali definiti dalle equazioni da (12) a (15) ed elencati nella tabella 1 risultano dalla particolarizzazione della hamiltoniana (10) al

caso del nostro problema. Data la circostanza poco consueta di tre ioni negativi intorno ad un atomo neutro, crediamo opportuno chiarire nei dettagli la procedura seguita.

La parte monoelettronica $H(i)$ di (10) è la somma di un termine cinetico $T(i)$ e di un termine potenziale $U(i)$ che contiene l'azione globale del *core*. Quest'ultima viene espressa come somma dei potenziali dei singoli orbitali atomici, sicchè si ha globalmente

$$H(i) = T(i) + U(i) = T(i) + U\Psi + \sum_{k=1}^3 U_{\varphi k} \quad (17)$$

I potenziali orbitali del *core* sono a loro volta espressi mediante quelli degli atomi e tenendo conto dell'azione repulsiva degli altri elettroni presenti. Nel caso attuale

$$U_{\psi} = U_{Na} - \int \frac{e^2}{r_{i2}} \psi(2)^2 d\tau_2 \quad ; \quad (18)$$

$$U_{\varphi k} = U_{Nk} - 2 \int \frac{e_2}{r_{i2}} \varphi_k(2)^2 d\tau_2 \quad . \quad (19)$$

In queste espressioni U_{Na} è il campo di potenziale cui l'elettrone i^{mo} è sottoposto dall'atomo neutro Na, e da esso traggono origine i consueti integrali di penetrazione. I termini U_{Nk} rappresentano invece il campo di potenziale di uno ione N^- , e gli integrali cui essi danno luogo misurano l'energia di repulsione tra una carica elementare negativa localizzata in N_k e l'elettrone i^{mo} . Gli integrali scritti formalmente ($N_1:00$) ed ($N_2:11$) sono stati quindi calcolati come integrali di attrazione nucleare, salvo a considerare, per il segno, che si tratta di una repulsione.

Con le posizioni fatte sopra risulta inoltre:

$$\{T(i) + U_{\varphi k}\} \varphi_k(i) = W_{N\varphi k}(i) \quad , \quad (20)$$

$$\{T(i) + U_{\psi}\} \psi(i) = W_{Na} \psi(i) \quad , \quad (21)$$

essendo così W_N e W_{Na} l'energia dell'elettrone sull'azoto e sul sodio, presi ambedue nello stato di valenza che essi hanno nel sistema considerato. Per lo ione NH_2^- , in coerenza con la eq. (19), si ricava $W_N = -1,58 \text{ ev}$ dal processo $N^-(sp^5, V_2) \rightarrow N(sp^4, V_3)$ (*) già citato (4). Per l'atomo Na lo stato di valenza attuale implica la promozione



(*) Una diversa soluzione del problema poteva ottenersi considerando l'elettrone i^{mo} sull'atomo N_k neutro ed aggiungendo la repulsione dovuta al secondo elettrone. In questo caso si sarebbe dovuto prendere per W_N il potenziale di ionizzazione del-

cosicchè W_{Na} può ottenersi sottraendo dall'energia di ionizzazione quella necessaria alla promozione suddetta ⁽²⁾: $W_{Na} = -(5,138 - 2,102) = -3,036 \text{ ev}$.

Per l'integrale monoelettronico β definito dalla (12) si è utilizzata l'approssimazione

$$\beta = \frac{1}{2}S(W_N + W_{Na}) \quad (22)$$

dove S è l'integrale di sovrapposizione ($2p\pi$, $3p\pi$), il cui valore sulla distanza 3,41 Å risulta 0,040 (**).

Gli integrali bielettronici monocentrici (00|00) ed (11|11) sono stati calcolati secondo l'approssimazione discussa in un lavoro precedente ⁽⁸⁾, prendendo per Na la differenza tra il potenziale di ionizzazione $-W_{Na}$ e la affinità elettronica ⁽⁵⁾, e per N riferendosi ad una carica efficace 3,90. I due atomi entrano infatti nel *core* come Na^+ ed N^+ . Gli integrali in questione risultano perciò: (00|00) = $3,036 - 0,74 = 2,30 \text{ ev}$; (11|11) = $3,90 \times 3,294 = 12,847 \text{ ev}$.

Per gli integrali bielettronici bicentrici è stata seguita la procedura indicata da C. A. Coulson ⁽⁹⁾, rivelatasi la più spedita nella riduzione del calcolo ai termini ausiliari, utili a loro volta per il calcolo degli integrali (A: bb).

Il valore di tutti gli integrali necessari è indicato nella tabella 1.

A questo punto il calcolo dei livelli energetici (16) dipende dai coefficienti $\sin\alpha$ e $\cos\alpha$ degli MO di partenza (4). Nella trattazione variazionale della interazione tra configurazioni nelle molecole aromatiche è sufficiente subordinare la scelta degli MO di partenza al solo criterio di avere una *base* che soddisfi le proprietà nodali delle autofunzioni vere della molecola considerata ⁽¹⁰⁾. Questa condizione può venir realizzata riferendosi, ad esempio, ad una molecola ipotetica costituita da centri tra loro equivalenti. Applicando un tale criterio si avrebbe nel nostro caso $\sin\alpha = \cos\alpha = (1/2)^{1/2}$. Un procedimento alternativo è quello convenzionale empirico che, basandosi sulle grandezze definite dalle equazioni (20), (21) e (22), fornirebbe $\cos\alpha = 0,993$, $\sin\alpha = 0,115$. Una scelta tra queste od altre soluzioni possibili rimarrebbe però del tutto arbitraria, a meno di non associare al criterio variazionale la ricerca della self-consistenza delle autofunzioni base. Nelle applicazioni alle molecole aromatiche l'incertezza che ne segue nella posizione dei livelli energetici viene in parte corretta grazie alla disponibilità di un parametro (l'integrale

l'azoto $N(sp^4, V_3)$, $-14,49 \text{ ev}$ e calcolare i consueti integrali di penetrazione. La soluzione indicata nel testo ci è apparsa come la più realistica. Vedere la discussione più avanti nel testo.

(**) Questo integrale è stato calcolato con precisione sulla distanza 6,4440 u. a. ed il suo valore è $S = 0,0400262$.

TABELLA 1.

Coefficienti per lo sviluppo degli integrali sulle configurazioni in termini di integrali sugli A.O. e valore di questi integrali in *ev.* (*)

Integrali AO	Valore <i>ev</i>	$\langle T_0 T_0 \rangle$	H	K	L
β	—0,092 ₃	$2\sqrt{3}\sin\alpha\cos\alpha$	$-4\sqrt{3}\sin\alpha\cos\alpha$	$\sqrt{3}(1-2\cos^2\alpha)$	$-2\sqrt{3}\sin\alpha\cos\alpha$
$\Delta + P$	4,69 ₁	—	$1-2\cos^2\alpha$	$\sin\alpha\cos\alpha$	$\sin^2\alpha$
(00 00)	2,30	$\cos^2\alpha$	$1-2\cos^2\alpha$	$-\sin\alpha\cos\alpha$	$\sin^2\alpha$
(11 11)	12,84 ₇	$2 + \sin^2\alpha$	$2\cos^2\alpha - 1$	$\sin\alpha\cos\alpha$	$-\sin^2\alpha$
(00 11)	4,22 ₂	$-6 - \cos^2\alpha$	$2\cos^2\alpha - 1$	$\sin\alpha\cos\alpha$	$-\sin^2\alpha$
(11 22)	2,45 ₃	—12	0	0	$-\cos^2\alpha$
(N ₁ :00)	3,70 ₄	$3 + 3\cos^2\alpha$	—	—	—
(N ₂ :11)	2,43 ₆	$40 + 2\sin^2\alpha$	—	—	—
(Na:11)	0,105	$5 + \sin^2\alpha$	—	—	—
W _{Na}	—3,03 ₆	$1 + \sin^2\alpha$	—	—	—
W _N	—1,58	$5 + \sin^2\alpha$	—	—	—

(*) Per semplificare le notazioni si è posto: $H = \langle T_{14} || T_{14} \rangle - \langle T_0 || T_0 \rangle$; $K = \langle T_0 || T_{14} \rangle - \langle T_0 || T_0 \rangle = \langle T_{34} || T_{34} \rangle - \langle T_0 || T_0 \rangle$.
Dalla tabella si ricava, per esempio: $H = -\beta^4 \sqrt{3} \sin\alpha\cos\alpha + \dots$ ecc.

grale di risonanza), determinato empiricamente e poi utilizzato per diverse molecole. Poichè un ausilio del genere viene a mancare nel caso attuale, ci è sembrato più giusto, ed anche più aderente allo spirito dello studio teorico intrapreso, vedere in che misura la teoria si concilia con la realtà fisica quando i valori di $\cos\alpha$ e $\sin\alpha$ variano entro l'intervallo su riferito ($0^\circ < \alpha \leq 45^\circ$). Questo equivale quindi a ricercare per quali condizioni del legame π tra Na ed NH_2^- è possibile stabilire una corrispondenza tra il modello strutturale del monomero ed i risultati sperimentali.

MONOMERO: RISULTATI E LORO DISCUSSIONE.

I risultati del calcolo sono stati raccolti in forma grafica nella fig. 3. In essa sono rappresentati, in funzione del parametro α degli MO (4), i livelli energetici relativi a: (I) l'energia dei sette elettroni π nello stato fondamentale, ottenuto per interazione tra le configurazioni T_0 e T_{14} , di classe $^2A_2''$, e avente per autofunzione la prima delle (11); (II) l'energia degli stessi elettroni nello stato eccitato corrispondente alle configurazioni T_{24} e T_{34} , di classe $^2E''$. Quest'ultimo stato è descritto dalle due autofunzioni degeneri ottenute dalla (11) per $b_1=1$, $b_2=0$, oppure $b_1=0$, $b_2=1$. Nella stessa figura è mostrato parallelamente l'andamento dell'indice di legame π , p_{NNa} e la aliquota di elettrone spaiato presente sull'atomo di sodio, $q_{\text{Na}}^{(\uparrow)}$, ambedue riferite allo stato fondamentale, definito dal più basso autovalore dell'autofunzione Ψ ($^2A_2''$). Essi sono stati ricavati dalle relazioni:

$$p_{\text{NNa}} = (3)^{-1/2}(a_1^2 - a_2^2)\sin\alpha\cos\alpha; \quad q_{\text{Na}}^{(\uparrow)} = 1 - a_1^2\cos^2\alpha - a_2^2\sin^2\alpha. \quad (23)$$

La prima cosa che si può rilevare dal grafico è che lo stato fondamentale degli elettroni π della configurazione monomerica corrisponde ad uno stato legato solo per $\alpha > 17\frac{1}{2}^\circ$, ossia quando il contributo della configurazione T_{14} raggiunge circa il 20%. Al di sotto di tale valore i risultati del calcolo possono interpretarsi nel senso che la struttura monomerica soccombe poichè le repulsioni interelettroniche annullano la coniugazione π . L'effetto della agitazione termica ($kT=0,02$ ev a $T=240^\circ$) su un edificio che abbia un'energia di legame di qualche decimo di ev è abbastanza modesto: basti ricordare come esempio le associazioni originate dai più deboli tipi di legame a idrogeno. Pertanto, tenuto conto del modo in cui il monomero è stato definito, la teoria fornisce un limite inferiore per il suo campo di esistenza espresso in termini di situazione del legame π e coerente con le ipotesi fatte. Si è visto in precedenza che

un limite superiore è rappresentato da $\alpha \leq 45^\circ$. Andare oltre tale valore equivarrebbe a supporre che può esservi una migrazione netta di carica dal sodio all'azoto ($\sin^2 \alpha \geq \cos^2 \alpha$), una situazione priva di senso fisico nel modello considerato.

La teoria stabilisce quindi che la coniugazione π contribuisce alla stabilità dell'edificio monomerico per valori del parametro α compresi tra 18 e 45° . Entro questo intervallo l'indice di legame π raggiunge il

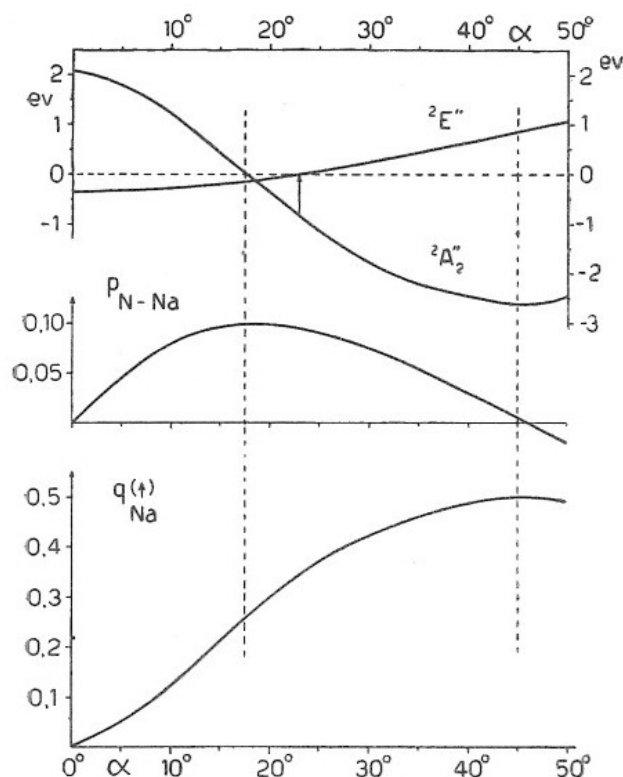


Fig. 3. - Livelli energetici dello stato fondamentale ${}^2A_2''$ e dello stato eccitato ${}^2E''$, indice del legame π tra Na ed NH_2^- , p_{N-Na} , e frazione di elettrone spaiato presente sull'atomo di sodio, $q_{Na}^{(+)}$, in funzione del parametro α degli MO eq. (4), che determina le condizioni della coordinazione π . Le grandezze p_{N-Na} e $q_{Na}^{(+)}$ si riferiscono allo stato fondamentale $\Psi({}^2A_2'') = a_1 T_0 + a_2 T_{14}$

suo valore massimo, 0,10 nell'intorno di $\alpha \approx 20^\circ$. Poichè l'aumentare del contributo antilegante dovuto alla configurazione eccitata T_{14} fa diminuire rapidamente p_{N-Na} (che diventa negativo per $\alpha > 45^\circ$), la teoria indica ancora che la stabilità conferita al monomero dalla coniugazione π va commisurata non solo alla profondità del livello dello stato fondamentale, ma anche alla migrazione elettronica verso l'atomo di sodio. L'incontro di questi due fattori, operanti in senso opposto, determina le condizioni optimum nell'equilibrio dell'edificio. Considerato che in base al concetto di soluzione esposto nella nota precedente, la configurazione *media* invariata intorno al soluto è il risultato di un equilibrio dinamico con il solvente, dipendente dalla temperatura e subordinato alle fluttuazioni dell'energia cinetica media, ci sembra lecito affermare che l'edificio monomerico sussiste come tale per quelle condizioni della coordinazione cui corrisponde, oltre ad una adeguata energia totale, anche un indice di legame π sufficientemente vicino al massimo.

Questo aspetto può venir lumeggiato ulteriormente considerando la energia dello stato fondamentale $^2A_2''$ da un altro punto di vista. Il concorso di tre ioni NH_2^- intorno all'atomo di sodio richiede che venga dissipata l'energia che la repulsione interionica comporta. Questo viene realizzato con l'eccitazione dell'elettrone di valenza del sodio ad uno stato molto vicino al limite di ionizzazione. L'energia repulsiva suddetta, quando si tenga conto degli ioni NH_4^+ presenti in soluzione, è valutabile in circa 4,2 ev. Essa si ritrova nella teoria svolta così suddivisa: 1) come promozione $Na(3s, ^2S) \rightarrow Na(3p, ^2P)$, introdotta nel modello con la scelta dello stato di valenza del sodio ed ammontante a 2,1 ev; 2) come promozione $Na(3p, ^2P) \rightarrow Na(NH_2^-)_3(^2A_2'')$ conseguente alla interazione tra gli elettroni π , il cui importo dipende dal parametro α . Se si prende $\alpha = 23^\circ$ il suo valore è $3,04 - 0,86 = 2,18$ ev, sicchè, in tale condizione, vengono utilizzati $2,1 + 2,18 = 4,3$ ev. In questo senso si può quindi dire che la repulsione interionica promuove e mantiene l'elettrone del metallo sul livello fondamentale del monomero. Per valori di $\alpha > 23^\circ$ l'energia impegnata nella promozione 2) diminuisce (per $\alpha = 28^\circ$ si trova $2,1 + 1,5 = 3,6$ ev) e, oltre un certo limite, l'edificio monomerico soccombe causa le repulsioni interioniche. Per $\alpha < 23^\circ$ l'energia assorbita dalla promozione 2) aumenta, e ciò fino al limite in cui le repulsioni ione-elettrone ed elettrone-elettrone, accresciute dall'accumularsi di carica negativa sull'atomo Na, raggiungono un valore tale che sarebbe compatibile solo con uno ione Na^+ e conducono, per altra via, alla distruzione del monomero. Il valore del parametro α viene così delimitato entro l'intervallo approssimativo $19^\circ \leq \alpha \leq 28^\circ$.

Un dato importante nel confronto tra teoria ed esperienza è costituito dallo spettro di assorbimento. Come si è visto nella nota IV, le soluzioni di sodio presentano un massimo di assorbimento a circa 6800 cm^{-1} (0,84 ev), la cui intensità cala rapidamente dal lato delle minori energie, mentre dal lato opposto vi è una lunga « coda » che si prolunga con intensità apprezzabile fino a circa 20000 cm^{-1} . E' molto probabile che questa parte dello spettro sia un continuo, risultante da una transizione dell'elettrone dallo stato fondamentale ad uno stato non legato o dissociato. Questa situazione trova nella teoria un interessante riscontro: l'eccitazione al livello $^2E''$ conduce il monomero ad uno stato in cui l'energia degli elettroni π è ≥ 0 per $\alpha \geq 23^\circ$. A quest'ultimo valore di α la transizione $^2A_2'' \rightarrow ^2E''$ richiede una energia di 0,86 ev, praticamente identica a quella del massimo sperimentale: le transizioni di energia inferiore conducono ad uno stato legato, con energia totale negativa, mentre per energie di eccitazione più elevate il sistema π è distrutto dal prevalere delle repulsioni.

La intensità teorica della transizione, calcolata secondo il procedi-

mento di R. S. MULLIKEN e C. RIECKE ⁽¹¹⁾, è misurata dal quadrato del vettore

$$\vec{Q} = \int \Psi(^2A_2'')(x \vec{+} y) \Psi(^2E'')d\tau$$

$$\approx (2)^{-1/2} \{1/2 S(a_1 \sin \alpha + a_2 \cos \alpha)(3)^{1/2} - (a_1 \cos \alpha - a_2 \sin \alpha)\} \vec{l}, \quad (24)$$

essendo l la distanza Na...NH₂⁻, 3,4 Å, ed $S = 0,040$ l'integrale di sovrapposizione. Per $\alpha = 23^\circ$ si trova $(a_1/a_2) = -1,6034$, e da tale espressione si calcola $f = 0,87$, in buon accordo con i valori 0,65-0,75 misurati per integrazione grafica sull'intero spettro ⁽¹²⁾. La teoria svolta sembra quindi descrivere con sufficiente attendibilità la struttura e lo spettro di assorbimento della specie monomerica.

Un altro elemento importante per il confronto del nostro modello con i risultati sperimentali è dato dalla densità di probabilità di trovare l'elettrone spaiato sui nuclei Na, N, ed H. Deduzioni pertinenti a tali informazioni sono state ottenute dalla misura del cosiddetto spostamento di Knight, ossia dalla variazione ΔH del campo magnetico necessario per ottenere la risonanza dei nuclei ad una frequenza fissata in presenza dell'elettrone spaiato. Secondo l'analisi fatta da H. M. McCONNELL e H. C. HOLM ⁽¹³⁾ l'origine dello spostamento ΔH è essenzialmente dovuto alla interazione iperfina di contatto ⁽¹⁴⁾ elettrone-nucleo, proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone nello stesso posto del nucleo. Una siffatta interazione richiede perciò che l'elettrone si trovi in uno stato s , ed anzi la entità della interazione può essere presa come una misura diretta del carattere s della funzione d'onda che descrive il moto dell'elettrone sul nucleo considerato.

Nel modello da noi proposto l'elettrone spaiato del monomero appartiene ad orbitali π ; e poichè questi hanno come piano nodale quello su cui giacciono i nuclei, l'interazione di contatto sopra considerata dovrebbe essere nulla. Questa difficoltà è tuttavia solo apparente: infatti è sperimentalmente accertato e teoricamente chiarito che la natura π dell'orbitale molecolare popolato dall'elettrone spaiato non impedisce l'osservazione di una struttura iperfina, dipendente dalla interazione di contatto con lo spin del protone, nello spettro di risonanza paramagnetica dei radicali aromatici ⁽¹⁵⁾. Inoltre la struttura iperfina supplementare prodotta nello spettro dalla presenza dell'isotopo C¹³ nello scheletro dei radicali stessi, prova che la densità dello spin elettronico sul nucleo dell'atomo di carbonio in tali radicali è diversa da zero (*).

(*) Ad esempio: Naftalina ione negativo, C₁₀H₈⁻ con C¹³ in α ⁽¹⁶⁾; Stesso C₁₀H₈⁻ con C¹³ in β ⁽¹⁷⁾; Radicale trifenil-metile, (C₆H₅)₃C¹³, in soluzione solida ⁽¹⁸⁾.

Il meccanismo attraverso cui l'interazione iperfina di contatto si manifesta in un radicale π è l'accoppiamento di scambio tra gli elettroni π e gli elettroni σ . La teoria degli stati π - σ per i radicali con elettroni π è stata formulata da vari autori; la trattazione dell'interazione di scambio π - σ come perturbazione del primo ordine è stata messa recentemente in forma abbastanza generale da H. M. McCONNELL e D. B. CHESNUT ⁽¹⁹⁾. Nel caso del modello da noi studiato, in cui gli atomi H non sono considerati esplicitamente, la teoria citata ⁽¹⁹⁾ condurrebbe ad un problema a tredici elettroni, che salirebbero a venticinque se il calcolo comprendesse anche i legami N—H. Date le difficoltà pratiche insite in un tale problema, non si è ritenuto proficuo trattarne la soluzione nel contesto di questo lavoro (*). E' tuttavia chiaro dalle considerazioni svolte sopra, che il modello proposto rende conto, almeno qualitativamente, delle osservazioni sperimentali ed offre una precisa risposta alla richiesta sottolineata da McCONNELL e HOLM ⁽¹³⁾ di «...una qualche interazione *chimica* tra elettroni spaiati ed atomi di azoto».

Tornando ai risultati del calcolo, nell'intervallo del parametro α tra 20° e 23° la distribuzione degli elettroni π sui quattro orbitali p degli atomi costituenti è la seguente:

$$\begin{array}{llllll} \alpha = 20^\circ & q_{Na} = -0,702 & q_N = -0,766 & q_{Na}^{(\uparrow)} = 0,298 & q_N^{(\uparrow)} = 0,234 & ; \\ \alpha = 23^\circ & q_{Na} = -0,658 & q_N = -0,781 & q_{Na}^{(\uparrow)} = 0,342 & q_N^{(\uparrow)} = 0,219 & . \end{array}$$

(*) L'applicazione della teoria di McCONNELL e CHESNUT ⁽¹⁹⁾ al nostro problema, limitatamente ai tredici elettroni dei legami di coordinamento σ e π , può essere così delineata. Le autofunzioni dello stato fondamentale e dello stato eccitato doppietto A_2'' degli elettroni π sono:

$\Psi_1 = a_1 T_0 + a_2 T_{14}$; $\Psi_2 = a_2 T_0 - a_1 T_{14}$. Le corrispondenti autofunzioni singoletto A_1' degli elettroni σ sono: $V_1 = b_1 v_1 + b_2 v_2$; $V_2 = b_2 v_1 - b_1 v_2$, dove è $v_1 = (6!)^{-1/2} \Sigma P (-1)^P P(\chi_1 \alpha \chi_1 \beta \chi_2 \alpha \chi_2 \beta \chi_3 \alpha \chi_3 \beta)$ ecc... Da queste si può costruire una autofunzione dello stato fondamentale doppietto π - σ , della forma $\Psi_G = \Psi_1 V_1 + + \eta_1 \Psi_1 V_2 + \eta_2 \Psi_2 V_1 + \eta_3 \Psi_2 V_2$ dove $\Psi_1 V_1$ rappresenta lo stato fondamentale senza interazione π - σ . Ammettendo per semplificare il calcolo che $\eta_2 = \eta_3 = 0$ e che $b_1^2 > b_2^2$, per ricavare η_1 come una perturbazione del primo ordine si dovranno calcolare quattro integrali $(T_i v_j || T_k v_l)$. Da questi, oltre agli integrali già calcolati sulle configurazioni T_0 e T_{14} , si ottengono dieci distinti integrali bielettronici sugli orbitali π_i e χ_i , che a loro volta si spezzano in integrali bielettronici sugli orbitali atomici ϕ , φ_i , t_i ed u_i . Per questi ultimi occorrerà precisare il parametro di ibridazione che fissa la percentuale di carattere s del doppietto di NH_2 - partecipante alla coordinazione σ . Inoltre si devono ortogonalizzare gli AO di uno stesso centro ed ottenere infine gli integrali di repulsione con calcolo teorico diretto, ammettendo che questo sia adeguato alla trattazione semiempirica del problema.

La funzione d'onda così ottenuta può essere usata come punto di partenza per una stima approssimata della popolazione di spin degli orbitali 2s e 3s di N e di Na. E' chiaro che, considerato lo stato attuale dei fatti sperimentali, il modesto valore di un tale risultato non vale il lavoro richiesto per ottenerlo. Vedere in proposito JEMIA H. B. e LEFEBVRE R. ⁽²⁰⁾.

Come si vede si ha una leggera prevalenza della carica negativa sugli orbitali dell'azoto, ma nel complesso la popolazione elettronica e di spin sui quattro atomi dell'edificio monomerico appare abbastanza uniforme. Il modello proposto fissa inoltre una relazione tra la popolazione dell'elettrone spaiato sugli orbitali p di Na e di N:

$$q_{\text{Na}}^{(\uparrow)} = 1 - 3q_{\text{N}}^{(\uparrow)} ;$$

un controllo sperimentale di essa sarebbe utile al fine di accertare la validità del nostro modello.

Prima di terminare occorre ancora vedere brevemente fino a che punto i risultati ottenuti dipendono dalle approssimazioni implicite nel calcolo. E' noto che la scelta di valori alquanto diversi per i parametri empirici W e (pp/pp) non altera in misura significativa le conclusioni qualitative. Dal punto di vista quantitativo l'accordo poteva essere leggermente migliorato introducendo qualche correzione giustificabile nei valori scelti. Questo non sarebbe tuttavia servito a conferire alla teoria una migliore validità.

E' stato accennato in precedenza che era possibile una differente soluzione per calcolare l'energia dello stato fondamentale risolvendo in altro modo gli integrali del *core* (*). Secondo il criterio seguito i sei elettroni π che circondano l'atomo di sodio sono stati trattati come elettroni degli ioni NH_2^- . La considerazione formale del *core* consentiva tuttavia di introdurre *dall'esterno* (separatamente) le repulsioni ione-ione e quelle ione-elettrone. In un calcolo che non comporti l'uso di parametri empirici le due vie sono equivalenti. Nel nostro caso, tuttavia, qualora avessimo scelto la seconda soluzione, allora il valore $W_{\text{N}} = -14,49 \text{ ev}$ e le altre modifiche conseguenti [$\beta = -0,305 \text{ ev}$, $(\text{N}_1:00)$ ed $(\text{N}_2:11)$, ora veri integrali di penetrazione, inferiori a $0,1 \text{ ev}$] avrebbero esagerato la frazione attrattiva dell'energia a discapito di quella repulsiva, facendo apparire lo stato fondamentale del monomero ad un livello notevolmente più negativo. In questa maniera l'energia repulsiva dei tre ioni NH_2^- avrebbe potuto considerarsi largamente bilanciata dalla *sola* coniugazione π . Inoltre l'andamento dei livelli energetici sarebbe stato qualitativamente eguale a quello della fig. 3, con il punto di intersezione tra $^2\text{A}_2''$ e $^2\text{E}''$ situato in prossimità di $\alpha \simeq 7^\circ$.

Si può quindi concludere che la teoria svolta ha un margine di validità sufficiente a giustificare il modello proposto, malgrado le limitazioni quantitative implicite nei procedimenti del calcolo.

(*) Vedi nota a pag. 183.

DIMERO e SOLVATO: MECCANISMO DI FORMAZIONE E STRUTTURA ELETTRONICA.

L'evoluzione del monomero verso la configurazione dimerica ha luogo quando l'aumento di concentrazione riduce la distanza media tra gli atomi metallici in soluzione. Questo può accadere sia che la diminuita disponibilità degli ioni NH_2^- faccia aumentare la aliquota di molecole Na_2 che si solvatano direttamente (vedi fig. 2 della nota VI), sia che il reciproco orientamento di due monomeri sufficientemente vicini permetta l'accoppiamento tra i rispettivi elettroni spaiati. Questo incontro orientato tra due monomeri, da cui segue nello schema proposto la decomposizione spontanea delle soluzioni, può essere facilitato da impurezze catalitiche o dalle stesse pareti del recipiente, e ci sembra un fattore importante nell'equilibrio complessivo delle specie disciolte. La struttura che è stata descritta come $\{\text{Na}(\text{NH}_2^-)_3\}_2$ e chiamata *dimero* viene quindi a rappresentare tale stato transitorio tra due monomeri orientati a distanza ravvicinata. Le notevoli repulsioni interelettroniche dipendenti dagli ioni NH_2^- che circondano gli atomi metallici provocano l'evoluzione verso situazioni più stabili.

Nello schema di equilibrio ciclico considerato nella nota precedente sono state prese in considerazione due possibilità: (I) espulsione di un elettrone e sua cattura da parte di uno degli ioni positivi presenti nella soluzione; (II) neutralizzazione degli ioni NH_2^- da parte degli ioni NH_4^+ e quindi solvatazione della molecola Na_2 . Quest'ultimo processo permette al solvente il recupero degli ioni NH_2^- impegnati inizialmente nel monomero e porta ad equilibrare le accresciute repulsioni che l'aumento della concentrazione altrimenti comporterebbe, mediante la eliminazione di una aliquota degli ioni negativi coordinati dal metallo.

L'evoluzione strutturale del dimero verso il solvato $(\text{NH}_3)_3\text{Na}-\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ ci sembra perciò la naturale conseguenza della situazione degli ioni NH_2^- . I legami di coordinazione σ tra metallo e ioni NH_2^- sono infatti costretti dalle repulsioni interne del dimero ad abbandonare la conformazione piana per una piramidale. L'annullarsi della coordinazione π ha come conseguenza la scomparsa della popolazione radicalare degli ioni NH_2^- che era al tempo stesso conseguenza della coniugazione e concausa del legame. La nuova situazione rende possibile agli ioni NH_2^- il recupero del protone, sicchè in definitiva i due atomi di sodio accoppiati si trovano circondati da sei molecole di ammoniaca. Queste sono coordinate dal metallo non più tramite orbitali sp ad ibridazione trigonale, ma tetraedrica o quasi. In pari tempo l'orbitale p del metallo, originariamente popolato dall'elettrone spaiato, acquista una aliquota di carattere s che stabilizza il legame tra i due atomi, pur attenuato dalla distanza che è maggiore in soluzione che non nella molecola libera.

Il processo descritto è illustrato nella fig. 4 attraverso il diagramma di correlazione tra i livelli energetici del monomero, del dimer e del solvato. La designazione degli orbitali è quella delle eq. (3) e (4), salvo l'aggiunta degli indici a e b per distinguere i due monomeri. Il passaggio $\cos\alpha = 0$ corrisponde alla fine della coordinazione π e riporta i dodici elettroni degli ioni NH_2^- ai rispettivi orbitali atomici, in forma di coppie non leganti. Contemporaneamente i due elettroni degli AO ϕ_a e ϕ_b vanno a formare il legame tra i due atomi metallici nell'orbitale $(2)^{-1/2}(\phi_a + \phi_b)$, costituendo insieme agli MO $(2)^{-1/2}(\sigma_i^a \pm \sigma_i^b)$ lo stato fondamentale ${}^1A_{1g}$ (D_{3d}) del solvato.

DIMERO E SOLVATO: CONSIDERAZIONI ENERGETICHE.

E' ragionevole considerare gli elettroni dei legami di coordinazione tra Na ed NH_3 più fortemente legati degli elettroni del legame Na—Na. Infatti l'eccitazione dall'orbitale molecolare più alto occupato A_{1g} a quello non occupato A_{2u} , nei quali prevale la partecipazione degli orbitali atomici ϕ_a e ϕ_b , richiede una energia minore che non l'eccitazione dai livelli degeneri E_u od E_g (fig. 4). Il problema della struttura elettronica del solvato può così venir ridotto, in prima approssimazione, alla considerazione di due soli elettroni, cioè al caso di una molecola biatomica omonucleare.

E' evidente che la stessa riduzione può farsi anche per il dimer, poichè ora gli elettroni degli ioni NH_2^- vengono a costituire praticamente un sistema a legami localizzati.

In questo modo dimer e solvato sono ricondotti ad un unico schema, mentre l'effetto della coordinazione intorno al metallo si traduce in una modifica degli orbitali atomici ϕ_a e ϕ_b , da cui si costruiscono gli MO. Il problema a due elettroni così posto può apparire molto semplice. Esso contiene come caso limite quello della molecola Na_2 isolata, già studiato da altri autori. Il lavoro più recente sull'argomento ⁽²¹⁾ ha messo tuttavia in evidenza che la trattazione della molecola di sodio come un problema bieletronico conduce a risultati poco attendibili, perchè dipendenti in maniera critica dalle approssimazioni del metodo. In particolare, per esempio, l'energia dello stato eccitato ${}^1\Sigma_u^+$, alla distanza internucleare sperimentale, risulta più bassa di quella dello stato fondamentale. Ritenendo che nel nostro caso il problema fosse alquanto diverso, sia per l'uso di orbitali ibridi sp , sia per la distanza, abbiamo tentato un calcolo analogo. L'applicazione rigorosa del metodo MO, ASMO, conduce alla stessa difficoltà. La localizzazione qualitativamente

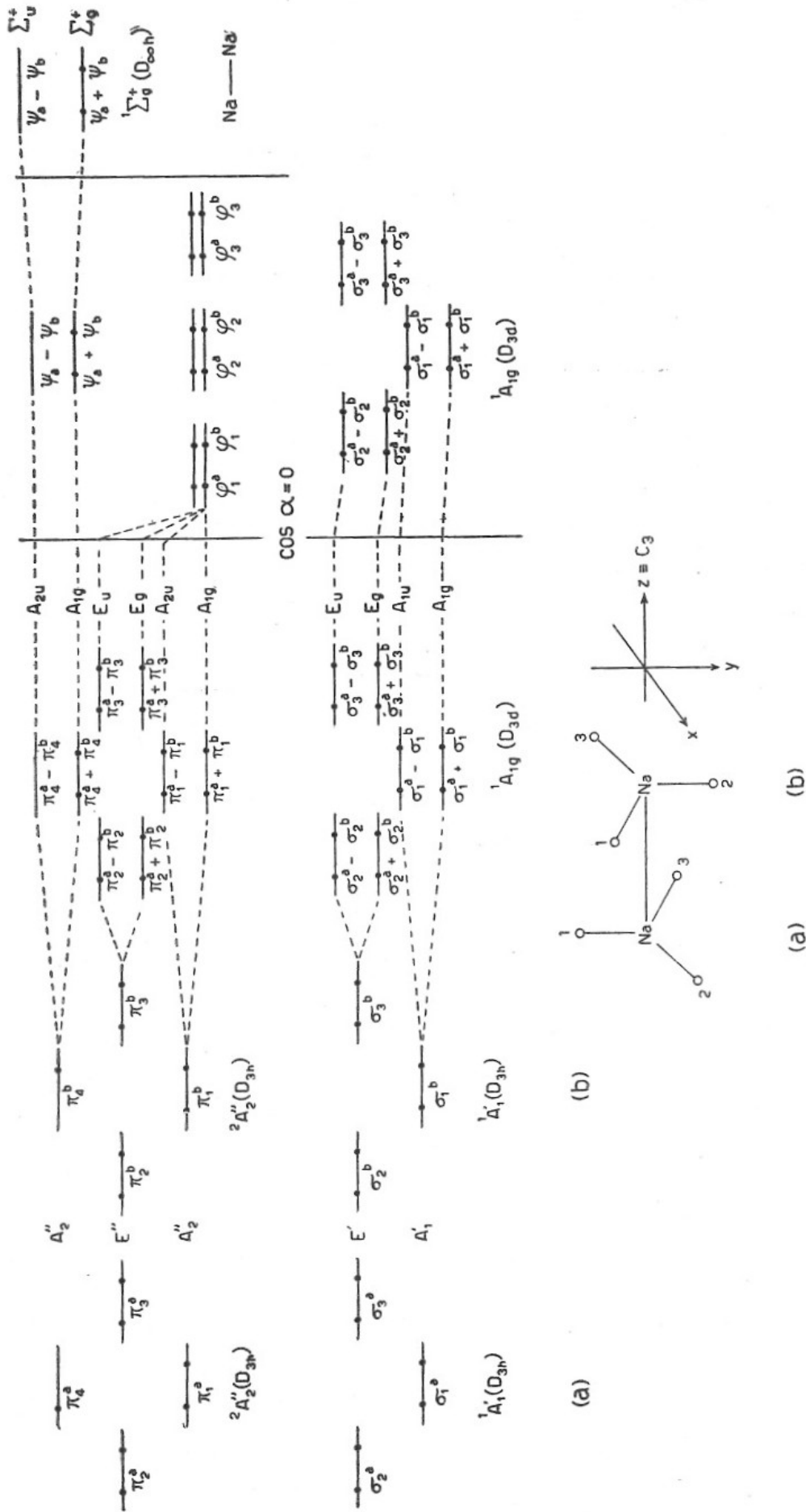


Fig. 4. - Diagramma di correlazione tra i livelli energetici del monomero, del dimero e del solvato. La designazione degli MO è quella delle eq. (3) e (4), con aggiunti gli indici a e b per distinguere i due atomi Na.

corretta del livello eccitato è possibile solo adottando la approssimazione semiempirica che trascura la sovrapposizione differenziale e per valori della distanza interatomica di 6 Å ed oltre, quando cioè gli integrali di repulsione ($aa|bb$) possono calcolarsi mediante espressioni asintotiche. A distanze più piccole il rapido aumento di tali integrali provoca un abbassamento del livello eccitato molto più rapido di quello dello stato fondamentale e conduce all'inversione dei livelli sopra riferita. In queste condizioni ci è sembrato che un calcolo semiempirico cui mancano

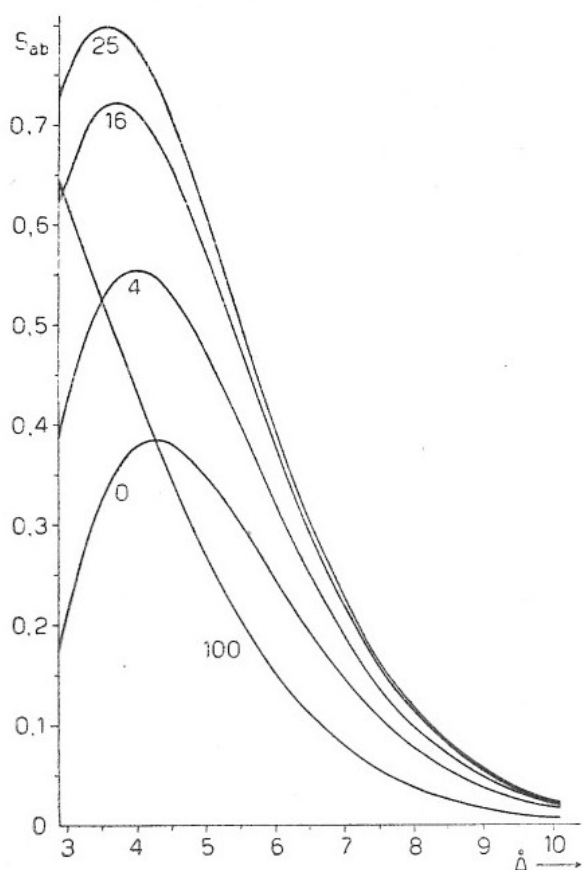


Fig. 3. - Integrale di sovrapposizione S_{ab} tra gli ibridi $\Psi_a = (3s_a, 3p\sigma_a)$ e $\Psi_b = (3s_b, 3p\sigma_b)$ di due atomi di sodio ($Z_{eff} = 2,20$), con 0, 4, 16, 25 e 100% di carattere s, in funzione della distanza interatomica

sicuri dati sperimentali di raffronto sia di ben scarso significato, ed i tentativi di cui sopra non sono stati continuati.

Per avere dalla teoria almeno una indicazione della distanza alla quale l'interazione tra due atomi di sodio disciolti e solvatati può assomigliarsi ad un legame, ci è parso utile uno studio dell'integrale di sovrapposizione

$$S_{ab} = \int \psi_a \psi_b d\tau$$

tra i due orbitali atomici costituenti il legame. Il suo valore (*) per dif-

(*) Y. AOKI ⁽²²⁾ ha tabellato questi integrali per valori che nel caso attuale coprono una distanza di circa 7 Å. I suoi valori sono stati controllati ed estesi. Le formule esplicite possono trovarsi in una nota di COULSON ⁽⁹⁾ come integrali K_{16} , K_{17} e K_{18} .

ferenti percentuali di carattere s negli orbitali è riportato in forma grafica nella fig. 5. Il massimo si ha per una distanza intorno a 4 Å, valore che è stato utilizzato nella nota precedente come separazione interatomica per il modello strutturale del solvato. In queste condizioni il legame Na—Na può essere dotato di energia e stabilità elevate grazie appunto alla coordinazione di molecole neutre NH_3 , che contribuisce a localizzare gli elettroni nell'orbitale molecole Σ_g^+ .

Una interazione abbastanza elevata, e tale da risultare in un effetto legante può aver luogo tuttavia anche a distanze maggiori. Si vede che a circa 8 Å la sovrapposizione tra orbitali aventi appena il 4% di carattere s supera 0,1. Se si prende come misura dell'energia di interazione a grande distanza il prodotto del potenziale di ionizzazione W_{Na} per S_{ab} , si ottengono per essa da 0,3 a 0,5 ev, valori tipici delle associazioni in soluzione, tanto più significativi se si considera che l'energia di legame della molecola Na_2 in fase vapore è 0,77 ev (²³). Ci sembra quindi lecito presumere che gli elettroni spaiati di due atomi metallici che si trovino a distanza di 8 o 9 Å possano dar luogo ad un accoppiamento assai simile ad un legame associativo, e capace di sopravvivere, *in media*, alla agitazione termica. Questo valga a precisare ancora meglio in che senso il dimero è stato definito come risultante di due monomeri, ed il significato attribuito alle interazioni lontane chiamate in causa nella discussione dei risultati delle misure di suscettività paramagnetica (Nota III). Una situazione di questo genere può agevolmente realizzarsi in soluzioni mediamente concentrate. Un semplice calcolo mostra infatti che in una soluzione satura la *distanza media* tra gli atomi di sodio disciolti è circa 7 Å (*). La teoria suggerisce quindi che nelle soluzioni diamagnetiche deve prevalere l'accoppiamento tra gli atomi metallici e la coordinazione di molecole del solvente.

La presenza di forze orientate a largo raggio d'azione costruisce entro la soluzione strutture notevolmente ordinate, caratterizzate da zone di differente densità elettronica, nelle quali vengono a mancare quelle fluttuazioni a breve raggio della distribuzione radiale che sono tipiche delle soluzioni non associate (regolari o con una piccola entropia di mescolamento). In queste condizioni sono possibili, e prevedibili, interazioni cooperative a grande distanza simili a quelle osservate in alcune categorie di solidi (²⁴). In particolare, per esempio, la modificazione della

(*) Ricordando che V_N è il volume in cui è disciolto un equivalente di metallo, si può considerare ogni atomo Na al centro di un cubo il cui volume elementare è $(V_N/6,024) \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Il lato di tale cubo corrisponde al valore medio della distanza tra gli atomi Na in soluzione. Per $n = 0,0341$ (soluzioni ancora debolmente paramagnetiche a -33°) è $V_N = 798 \text{ cm}^3$ e la distanza media risulta circa 11 Å; per la soluzione satura $V_N = 201,5 \text{ cm}^3$ e tale valore scende a circa 7 Å. Per l'origine dei dati numerici vedere la Nota I.

densità elettronica intorno a due atomi di sodio legati, conseguente la eccitazione $^3\Sigma_u +$ oppure $^1\Sigma_u +$ accoppiata con stati vibrazionali adatti (ad es. l'inversione a_{2u} del solvato), può trasportare la transizione antilegante a notevole distanza dal centro che ha assorbito il fotone, attraverso la concatenazione di più unità strutturali. Queste considerazioni sono in accordo con le proprietà conduttrici e fotoconduttrici descritte nelle note II e IV, e verranno riprese nella nota conclusiva. L'evoluzione dell'equilibrio di dissoluzione verso il solvato, con la conseguente progressiva scomparsa degli elettroni debolmente legati del monomero al crescere della concentrazione, è in accordo con lo spostamento ipsocromo dello spettro di assorbimento rivelato dal viraggio del colore bleu verso il giallo bronzio delle soluzioni concentrate e sature. Al di là di questa rappresentazione intuitiva è però difficile dare una valutazione dell'effetto della solvatazione sugli elettroni del legame Na—Na. La loro distinzione dagli elettroni della coordinazione Na—NH₃ può trovare una giustificazione energetica nel fatto che il potenziale di ionizzazione dell'ammoniaca, 10,45 ev (²⁵), è il doppio di quello dell'atomo di sodio. Ma si deve sottolineare che il fine della distinzione suddetta era meramente strumentale, diretto a semplificare il calcolo dei livelli energetici della struttura considerata. Noi riteniamo che la interazione tra elettroni del legame Na—Na ed elettroni della coordinazione Na—NH₃ sia tale da avere conseguenze importanti sulle proprietà delle soluzioni. Il solvato si presenta infatti come una struttura compatta, con almeno due elettroni su livelli energetici molto elevati. E benchè la *localizzazione orbitale* di questi sia *interna* rispetto a quella degli altri, la funzione d'onda, a giudicare dagli orbitali atomici che la costituiscono, ha un modulo abbastanza elevato anche molto lontano dai nuclei, sicchè la interazione elettronica deve essere marcata. Questa, assieme alle interazioni cooperative a grande distanza accennate più sopra, porta ad una elevata mobilità degli elettroni in quanto li rende capaci di popolare una vera e propria banda di conduzione di tipo metallico. E questo è in accordo con tutte le proprietà delle soluzioni concentrate vicine alla saturazione.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Chimica.

BIBLIOGRAFIA

- (1) EYRING H., WALTER J. e KIMBALL G. E. - « Chimica Quantistica », Sansoni Ed., Firenze (1953) Cap. XIII.
- (2) MOORE C. E. - « Atomic Energy Levels ». Circular 467. Nat. Bur. Stand., Washington D.C. (1949-1952).
- (3) HÄSING J. - Ann. Phys. [5], 37: 509 (1940); Ogg R. A. - J. chem. Phys., 14: 293 (1946); ed anche la discussione di questi risultati nella Nota IV.

- (⁴) SKINNER H. A. e PRITCHARD H. O. - Trans. Faraday Soc., 49: 1254 (1953).
 - (⁵) GLOCKLER G. - J. chem. Phys., 32: 708 (1960).
 - (⁶) MULLIKEN R. S., RIECKE C. A., ORLOFF D. e ORLOFF H. - J. chem. Phys., 17: 1248 (1949), ivi tabelle XIV e XVII.
 - (⁷) PASCAL P. - « Chimie Minérale », Masson & C. Editeurs, Paris, 10: 92 (1956).
 - (⁸) PAOLONI L. - Nuovo Cim., 4: 410 (1956); JULG A. - J. chim. Phys., 56: 235 (1959).
 - (⁹) COULSON C. A. - Proc. Camb. phil. Soc., 38: 210 (1942).
 - (¹⁰) Vedere per es.: DEWAR M. J. S. e PAOLONI L. - Trans. Faraday Soc., 53: 261 (1957); PAOLONI L. - Gazz. chim. ital., 87: 313 (1957).
 - (¹¹) MULLIKEN R. S. e RIECKE C. - Rep. Progr. Phys., 8: 231 (1944).
 - (¹²) CLARK H. C., HORSFIELD M. C. e SYMONS M. C. R. - J. chem. Soc., 1959: 2478; DOUTHIT R. C. e DYE J. L. - J. am. chem. Soc., 82: 4472 (1960); vedere anche Nota IV.
 - (¹³) MCCONNELL H. M. e HOLM H. C. - J. chem. Phys., 26: 1517 (1957). Vedere tuttavia anche la discussione di questi risultati fatta nella Nota III, ed il recente lavoro di POLLAK V. L. - J. chem. Phys., 34: 864 (1961).
 - (¹⁴) WEISSMAN S. I. - J. chem. Phys., 22: 1378 (1954).
 - (¹⁵) Per esempio: BERSOHN R. - J. chem. Phys., 24: 1066 (1956); MCCONNELL H. M. - J. chem. Phys., 24: 632, 764 (1956); VENKATARAMAN B. e FRAENKEL - J. chem. Phys., 24: 737 (1956); e letteratura ivi citata.
 - (¹⁶) TUTTLE T. R. e WEISSMAN S. I. - J. chem. Phys., 25: 189 (1956).
 - (¹⁷) TUTTLE T. R. - J. chem. Phys., 32: 1579 (1960).
 - (¹⁸) ADAM F. C. e WEISSMAN S. I. - J. am. chem. Soc., 80: 2037 (1958).
 - (¹⁹) MCCONNELL H. M. e CHESNUT D. B. - J. chem. Phys., 28: 107 (1958). Vedere anche MCCONNELL H. M., ibidem, 28: 1188 (1958).
 - (²⁰) JEMIA H. B. e LEFEBVRE R. - J. chim. Phys., 58: 306 (1961).
 - (²¹) DAVIES D. W. - Trans. Faraday Soc., 54: 1429 (1958).
 - (²²) AOKI Y. - J. phys. Soc. (Japan), 7: 451 (1952).
 - (²³) GAYDON A. G. - « Dissociation Energies », Chapman & Hall, London (1947), pag. 204.
 - (²⁴) PINES D. - Canad. J. Phys., 34: 1379 (1956); SOBELMAN I. I. e FEINBERG E. L. - J. exp. theor. Phys. USSR, 34: 339 (1958); (Consulant Bureau Translation).
 - (²⁵) WATANABE K. e MOTT J. R. - J. chem. Phys., 26: 1773 (1957).
-