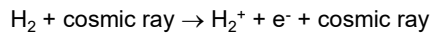


THE HYDROGEN MOLECULE ION

H_2^+ is formed in nature by the interaction of cosmic rays and the H_2 molecule: an electron is knocked off leaving the cation behind.



Cosmic ray particles have enough energy to ionize many molecules before coming to a stop.

In nature the ion is destroyed by reacting with other hydrogen molecules: $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$

protonated molecular hydrogen is one of the most abundant ion in the universe. It is stable in the interstellar medium due to the low temperature and low density of interstellar space

1

THE HYDROGEN MOLECULE ION

The simplest molecule H_2^+ , consists of two protons and one electron.

Adopting the B-O approximation, we hold the nuclei at a fixed distance R and deal with the electronic Schrödinger equation

$$\hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad \hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$$

Recalling:

The potential energy of interaction between two charges separated by a distance r .
 Q_1 and Q_2 in coulombs (C), r in meters, and V in joules.

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad \text{one-particle Hamiltonian operator}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 + V(x_1, \dots, z_n)$$

$$\nabla_1^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad \text{a many-particle system}$$

2

The electronic Hamiltonian including nuclear repulsion for H_2^+ is given by

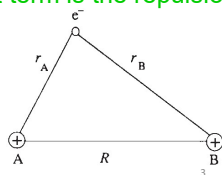
$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

r_A and r_B are the distances from the electron to nuclei A and B and R is the internuclear distance.

The first term on the right side is the operator for the kinetic energy of the electron. The second and third terms are the potential energies of attraction between the electron and the nuclei. The last term is the repulsion between the nuclei.

Since H_2^+ has only one electron, there is no inter-electronic repulsion.

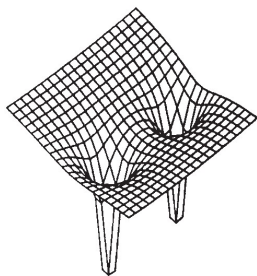
R: Interparticle distances in the H_2^+ molecule



3

Three-dimensional plot of the potential energy of attraction between the electron and the nuclei of H_2^+ in a plane containing the nuclei.

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B}$$



The electronic Schrödinger equation, $\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e$ can be solved exactly for H_2^+ (studying the motion of the electron) but the solutions are complicated. For our purposes, we will consider an approximate treatment.

Teoria degli orbitali molecolari (MO): la funzione d'onda del sistema si estende su tutta la molecola.

Nella teoria degli orbitali molecolari si costruiscono le funzioni d'onde molecolari. Si scelgono diverse funzioni, dette funzioni di prova, che soddisfano le condizioni al contorno del problema, e si applica il metodo variazionale lineare.

Si calcola il valore di W per ciascuna funzione di prova e si sceglie quella a cui corrisponde il valore dell'energia più basso (funzione migliore tra quelle provate).

Si segue un procedimento che consiste nella scelta di una funzione di prova che contiene alcuni parametri arbitrari. Di solito questo calcolo viene fatto con una funzione variazionale lineare, procedimento alla base del metodo della "combinazione lineare degli orbitali atomici" (L.C.A.O.).

- In generale per le molecole occorre costruire orbitali atomici generalizzati che siano cioè adatti a descrivere lo stato di ogni elettrone all'interno di un atomo qualsiasi. Queste funzioni devono riprodurre gli effetti della contemporanea presenza di moti elettronici nell'atomo che porta da un lato ad interazioni coulombiane tra le cariche degli elettroni stessi e dall'altro ad una parziale schermatura della carica nucleare da parte degli elettroni più interni, con una variazione dei potenziali coulombiani elettrone-nucleo.
- Gli orbitali atomici così costruiti non saranno troppo diversi da quelli dell'atomo idrogenoide.

Se un elettrone si può trovare nell'orbitale atomico di A e anche nell'orbitale atomico di B, allora la funzione d'onda complessiva è una sovrapposizione dei due orbitali atomici.

$$\psi_{\pm} = N(A \pm B)$$

$$A = X_{H1sA} \quad B = X_{H1sB}$$

N= fattore di normalizzazione

Si sceglie come funzione di prova un orbitale molecolare ψ , espresso come combinazione lineare del tipo

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

dove χ_i sono orbitali atomici appropriati

c_i sono i coefficienti: sono i parametri da ottimizzare per rendere minima l'energia.

Per la specie H_2^+

si assume che ψ sia una combinazione lineare:

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Dove $1s_A$ e $1s_B$ sono gli orbitali atomici dell'idrogeno centrati rispettivamente sui nuclei A e B di orbitali $1s$ dell'atomo di idrogeno. Quindi le funzioni sono mono-elettroniche

Questa funzione è chiamata "combinazione lineare di orbitali atomici" (L.C.A.O.) ed il corrispondente orbitale molecolare è chiamato: LCAO-MO.

Per calcolare l'energia associata alla funzione ψ , riprendiamo l'integrale variazionale:

$$W = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle C_A 1s_A + C_B 1s_B | \hat{H} | C_A 1s_A + C_B 1s_B \rangle}{\langle C_A 1s_A + C_B 1s_B | C_A 1s_A + C_B 1s_B \rangle}$$

Dato che dobbiamo ricercare i valori dei coefficienti della funzione di prova che rendono minimo il valore di W, cioè differenziando W rispetto ai due coefficienti e ponendo il risultato uguale a zero,

$$\frac{\partial W}{\partial c_A} = 0 = \frac{\partial W}{\partial c_B}$$

esprimiamo i due integrali in funzione dei coefficienti

$$W = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle C_A 1s_A + C_B 1s_B | \hat{H} | C_A 1s_A + C_B 1s_B \rangle}{\langle C_A 1s_A + C_B 1s_B | C_A 1s_A + C_B 1s_B \rangle}$$

svolgendo i calcoli otteniamo

$$W = \frac{C_A^2 \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle + C_B^2 \langle 1s_B | \hat{H} | 1s_B \rangle + C_A C_B \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle + C_A C_B \langle 1s_B | \hat{H} | 1s_A \rangle}{C_A^2 \langle 1s_A | 1s_A \rangle + C_B^2 \langle 1s_B | 1s_B \rangle + C_A C_B \langle 1s_A | 1s_B \rangle + C_A C_B \langle 1s_B | 1s_A \rangle}$$

$\langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | \hat{H} | 1s_B \rangle$
 $\langle 1s_A | 1s_A \rangle = \langle 1s_B | 1s_B \rangle = 1$
 $\langle 1s_A | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | 1s_A \rangle = S$

per la proprietà degli operatori hermitiani $\langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle = \langle 1s_B | \hat{H} | 1s_A \rangle$

introduciamo una simbologia più compatta:

$\langle 1s_A \hat{H} 1s_A \rangle = H_{AA}$	$\langle 1s_B 1s_A \rangle = S_{AB} = S$	$\langle 1s_B \hat{H} 1s_A \rangle = H_{AB}$
Integrale di Coulomb	Integrale di sovrapposizione	Integrale di risonanza

$$W = \frac{(C_A^2 + C_B^2)H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB}}{C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S_{AB}}$$

Il suo minimo si trova differenziando rispetto ai due coeff. e ponendo il risultato = 0

Svolgendo i calcoli otteniamo due equazioni chiamate equazioni secolari.

$$(H_{AA} - W)C_A + (H_{AB} - WS)C_B = 0$$

$$(H_{AB} - WS)C_A + (H_{BB} - W)C_B = 0$$

Un insieme di equazioni lineari che mancano del termine noto ammette soluzioni diverse da zero solo quando il determinante dei coefficienti, detto determinante secolare, è nullo.

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - SW \\ H_{AB} - SW & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{AA} - W)(H_{BB} - W) - (H_{AB} - SW)^2 = 0$$

$$(H_{AA} - W)^2 - (H_{AB} - SW)^2 = 0$$

In generale: Utilizzando una funzione L.C.A.O. formata da n orbitali atomici ed applicando il principio variazionale si ottengono n equazioni secolari, che ammettono soluzioni non nulle soltanto se il determinante secolare è nullo. Il determinante ha dimensioni $n \times n$.

La soluzione del determinante secolare porta ad una equazione caratteristica che è un polinomio di grado n in W . Questa equazione caratteristica ha n radici, la più bassa delle quali è il limite superiore dell'energia dell'orbitale molecolare più basso. Le altre radici, in ordine crescente, rappresentano i limiti superiori delle energie degli orbitali di energia maggiore.

Le energie trovate vengono sostituite una per volta nelle equazioni secolari per determinare i coefficienti della funzione L.C.A.O. che caratterizzano la funzione d'onda associata a quella particolare energia.

The lowest electronic state of H_2^+ will dissociate to a ground-state (1s) H atom and a proton as R goes to infinity.

Suppose the electron in H_2^+ is close to nucleus A and rather far from nucleus B. The H_2^+ electronic wave function should then resemble a ground-state H-atom wave function for atom A; that is, Ψ_e will be approximately given by the function

orbitale occupato dello stato fondamentale, $n=1$

$$1s_A \equiv (1/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-r_A/a_0}$$

the Bohr radius a_0 is used since the nuclei are fixed. Similarly, when the electron is close to nucleus B, Ψ_e can be roughly approximated by

$$1s_B \equiv (1/a_0)^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-r_B/a_0}$$

$$a_0 = 52.9 \text{ pm}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

This suggests as an approximate wave function for the H_2^+ ground electronic state:

$$\psi \equiv c_A 1s_A + c_B 1s_B = a_0^{-3/2} \pi^{-1/2} (c_A e^{-r_A/a_0} + c_B e^{-r_B/a_0}) \quad (4)$$

a linear combination of the $1s_A$ and $1s_B$ atomic orbitals.

When the electron is very close to nucleus A, then r_A is much less than r_B and

$$e^{-r_A/a_0} \gg e^{-r_B/a_0}$$

Hence, the $1s_A$ term dominates, and the wave function resembles that of an H atom at nucleus A, as it should. Similarly for the electron close to nucleus B.

The complete approximate wave function is given by multiplying the spatial function of eq. 4 by a spin function (either α or β).

$$\psi \equiv c_A 1s_A + c_B 1s_B = a_0^{-3/2} \pi^{-1/2} (c_A e^{-r_A/a_0} + c_B e^{-r_B/a_0})$$

can be regarded as a variation function and the constants c_A and c_B chosen to minimize the variational integral

$$W = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

The function is a linear combination of two functions.

The conditions $\frac{\partial W}{\partial c_A} = 0 = \frac{\partial W}{\partial c_B}$ will be satisfied by two

sets of values of c_A and c_B . These sets will yield approximate wave functions and energies for the lowest two electronic states of H_2^+ .

Since the nuclei are identical the electron probability density is the same on each side of the molecule.

Considerando solo la funzione variazionale reale, la densità di probabilità dell'elettrone è proporzionale a Ψ^2 :

$$\psi^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_B^2 (1s_B)^2 + 2c_A c_B 1s_A 1s_B$$

Probabilità quando l'elettrone è confinato sull'atomo A

Probabilità quando l'elettrone è confinato sull'atomo B

Contributo extra: rappresenta un aumento della probabilità di trovare l'elettrone nella regione internucleare.

Ciascun orbitale atomico presenta una ampiezza positiva nella regione internucleare per cui l'ampiezza totale è maggiore di quella dell'elettrone confinato su un solo orbitale atomico

L'aumento è riconducibile alla interferenza costruttiva dei due atomi che in questa regione è positiva.

16

- I quadrati dei coefficienti danno le relative proporzioni degli orbitali atomici che contribuiscono all'orbitale molecolare. Nella molecola H_2^+ (biatomica omonucleare) un elettrone può occupare con uguale probabilità l'orbitale A o l'orbitale B, quindi i *quadrati* dei coefficienti devono essere uguali. Questo implica che $c_A = \pm c_B$

17

$$\psi^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_B^2 (1s_B)^2 + 2c_A c_B 1s_A 1s_B$$

ψ^2 is the same at corresponding points on each side of the molecule, if $c_B = c_A$ or $c_B = -c_A$.

$c_B = c_A$, we have

$$\psi = c_A (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi^2 = c_A^2 (1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 \times 1s_A 1s_B)$$

$c_B = -c_A$

$$\psi' = c_A' (1s_A - 1s_B)$$

$$\psi'^2 = c_A'^2 (1s_A^2 + 1s_B^2 - 2 \times 1s_A 1s_B)$$

Le costanti c_A and c_A' possono essere determinate applicando la condizione di normalizzazione per ψ e ψ'

Condizione di normalizzazione: E' necessario trovare il fattore N tale che

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1$$

$$1 = \int \psi^2 d\tau = c_A^2 \left(\int 1s_A^2 d\tau + \int 1s_B^2 d\tau + 2 \int 1s_A 1s_B d\tau \right)$$

$$\int 1s_A^2 d\tau = \int 1s_B^2 d\tau = 1$$

Gli orbitali atomici sono individualmente normalizzati

Indicando con $S_{AB} = \int 1s_A 1s_B d\tau$

$$1 = c_A^2 (2 + 2S_{AB}) \rightarrow c_A = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} \text{ and } c'_A = (2 - 2S_{AB})^{-1/2}$$

Affinchè l'integrale sia uguale a 1 è necessario che

$$N = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

19

Normalizzazione

$\psi_+ = N(A + B)$ Dobbiamo trovare il fattore N per cui:

$$\int \Psi^* \Psi dt = 1$$

Sostituiamo la combinazione di orbitali atomici considerando che gli orb. atomici sono normalizzati individualmente

$$\int \Psi^* \Psi dt = N^2 \left[\int A^2 dt + \int B^2 dt + 2 \int AB dt \right] = N^2 (1 + 1 + 2S) =$$

$$= N^2 2(1+S) \quad S = \int AB dt$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Affinchè l'integrale sia = 1

Per H_2^+ $S = 0.59$; $N = 0.56$

20

Quindi otteniamo che le funzioni d'onda approssimate per gli stati elettronici più bassi della molecola H_2^+ sono

$$\psi = c_A (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi' = c'_A (1s_A - 1s_B)$$

$$N = \frac{1}{[2(1+S)]^{1/2}}$$

$$\psi = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi' = (2 - 2S_{AB})^{-1/2} (1s_A - 1s_B)$$

Ogni funzione dovrà poi essere moltiplicata per la funzione di spin, α or β .

21

Applicando il metodo variazionale otteniamo :

$$\psi = (2 + 2S_{AB})^{-1/2} (1s_A + 1s_B) \quad W = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}}$$

(orbitale di legame)

$$\psi' = (2 - 2S_{AB})^{-1/2} (1s_A - 1s_B) \quad W' = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

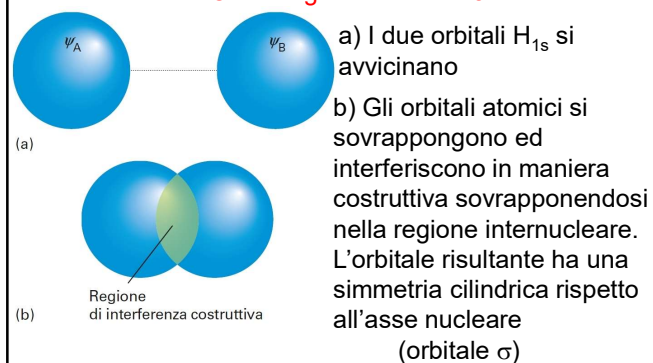
(orbitale di antilegame)

$$H_{AA} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle \quad H_{AB} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle \quad S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

Per studiare le proprietà dell'orbitale ψ (orbitale di legame) e dell'orbitale ψ' (orbitale di antilegame) ed i valori delle energie ad essi associati, occorre calcolare i valori degli integrali

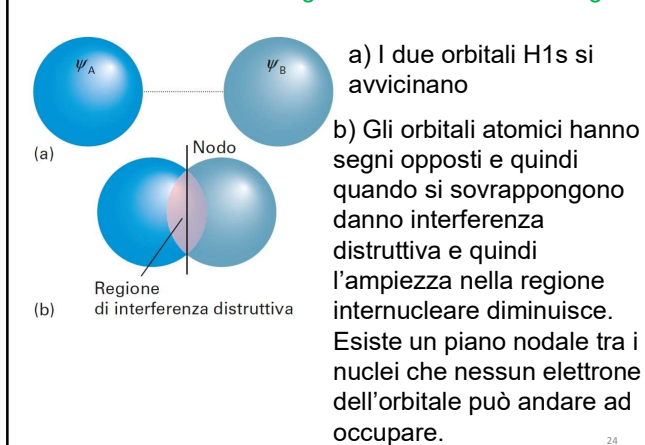
$$S_{AB}, H_{AA} \text{ e } H_{AB}.$$

Formazione di un OM di legame: orbitale σ



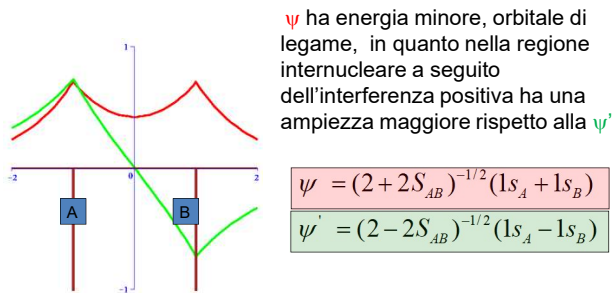
l'orbitale di legame σ ha energia minore rispetto a quello di antilegame σ^*

Formazione di un OM di legame: orbitale σ^* di antilegame



ψ ground state (orbitale di legame)
 ψ' first excited state H_2^+ approximate wave functions:

The symmetric and anti-symmetric wavefunctions



Funzioni d'onda degli orbitali molecolari di legame ed antilegame lungo l'asse internucleare

$$H_{AA} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_A \rangle \quad H_{AB} = \langle 1s_A | \hat{H} | 1s_B \rangle \quad S_{AB} = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$$

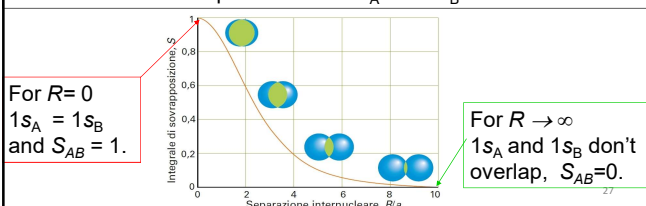
H_{AA} , H_{AB} sono negativi

- L'integrale H_{AA} = integrale coulombiano; rappresenta l'energia di un elettrone in un orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno a cui si deve aggiungere l'energia di attrazione dell'elettrone da parte del nucleo B.
- H_{AB} = integrale di risonanza e rende conto del fatto che l'elettrone non è vincolato all'orbitale di uno dei due atomi ma può scambiare la posizione tra i due orbitali. Rappresenta l'energia della carica elettronica di sovrapposizione soggetta all'attrazione elettrostatica da parte dei nuclei; è nullo se i due orbitali atomici non si sovrappongono.
- Poichè H_{AA} e H_{AB} sono negativi, W è l'energia più bassa (energia di legame), mentre W' è l'energia più alta (energia di antilegame).

$$W = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S_{AB}} \quad W' = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S_{AB}}$$

The value of the overlap integral $S_{AB} = \int 1s_A 1s_B d\tau$ depends on how much the functions $1s_A$ and $1s_B$ overlap each other. Only regions of space where both $1s_A$ and $1s_B$ are of significant magnitude will contribute substantially to S_{AB} : the main contribution to S_{AB} comes from the region between the nuclei. The value of S clearly depends on the internuclear distance R .

For R between 0 and ∞ , S_{AB} is between 1 and 0 and is easily evaluated from the expressions for $1s_A$ and $1s_B$.



The probability density ψ^2 can be written as

$$\psi^2 = c_A^2(1s_A^2 + 1s_B^2) + 2c_A^2 1s_A 1s_B$$

$(1s_A^2 + 1s_B^2)$ is proportional to the probability density due to two separate non interacting 1s H-atoms.

$2c_A^2 1s_A 1s_B$ is large only in regions where both $1s_A$ and $1s_B$ are reasonably large. This term therefore increases the electron probability density in the region between the nuclei.

The buildup of probability density between the nuclei (at the expense of regions outside the internuclear region) causes the electron to feel the attractions of both nuclei at once, thereby lowering its average potential energy and providing a stable covalent bond (orbitale di legame).

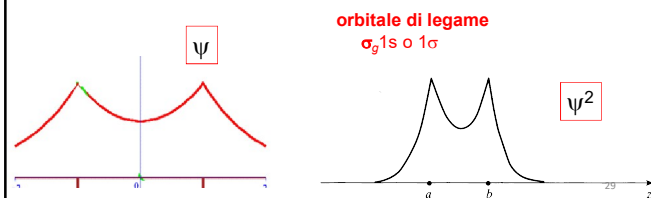
The bonding is due to the overlap of the atomic orbitals $1s_A$ and $1s_B$.

28

Il contributo

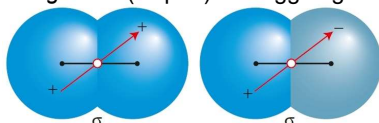
$$2 \times 1s_A 1s_B$$

è quindi fondamentale, perché rappresenta un aumento di probabilità di trovare l'elettrone nella regione internucleare. L'aumento è dovuto all'interferenza costruttiva dei due orbitali atomici, che hanno nella regione tra i nuclei lo stesso segno (positivo). La probabilità di trovare l'elettrone aumenta, rispetto alla situazione in cui è confinato in un solo orbitale atomico.



L'orbitale descritto presenta simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare : **orbitale σ** . Vedremo al corso di Chimica Fisica che un altro modo per distinguere gli orbitali è basato sulla loro simmetria rispetto al punto medio tra i due nuclei .

Per molecole biatomiche omonucleari, se per effetto dell'inversione rispetto al punto medio tra i due nuclei l'orbitale non cambia segno, esso si indica come *gerade* (pari in tedesco), e si aggiunge la lettera g come pedice dell'orbitale. Altrimenti se la funzione cambia di segno, essa si indica come *ungerade* (dispari) e si aggiunge il pedice u.

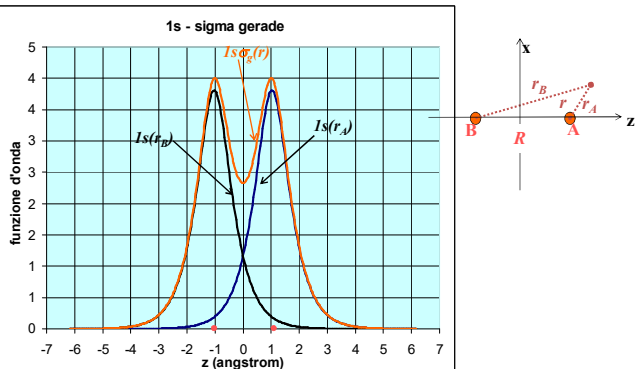


In questo caso l'orbitale si indicano $\sigma_g 1s$ o più semplicemente 1σ . Poiché la molecola di H_2^+ è formata da un solo elettrone, la sua configurazione si indicherà con $(\sigma_g 1s)^1$.

30

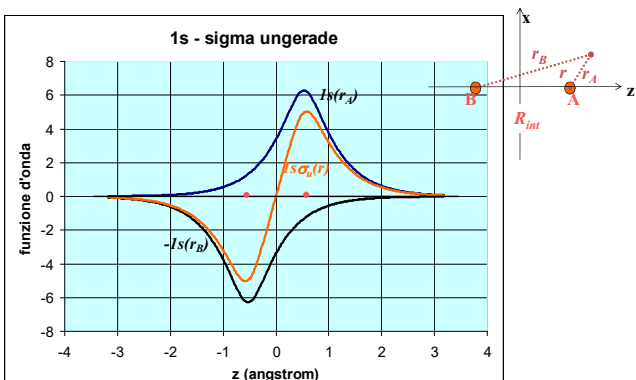
molecola ione-idrogeno: funzione d'onda "gerade"

$$1s\sigma_g(r) = N(1s(r_A) + 1s(r_B))$$

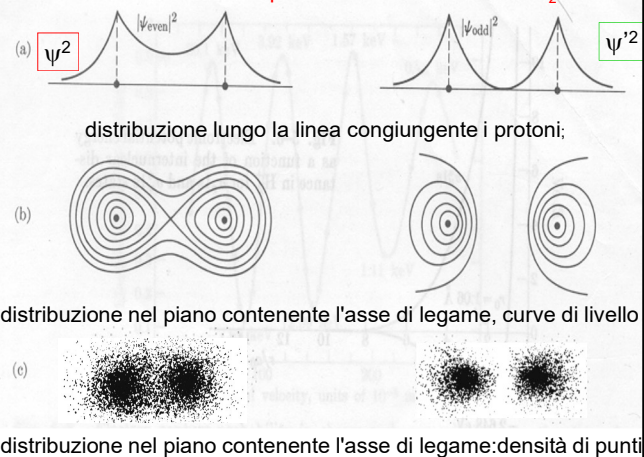


molecola ione-idrogeno: funzione d'onda "ungerade"

$$1s\sigma_u^*(r) = N(1s(r_A) - 1s(r_B))$$

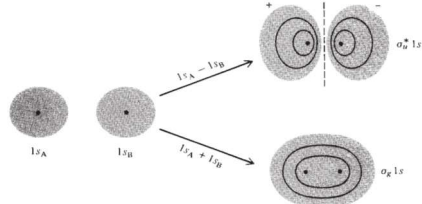


Densità di probabilità dell'elettrone di H_2^+



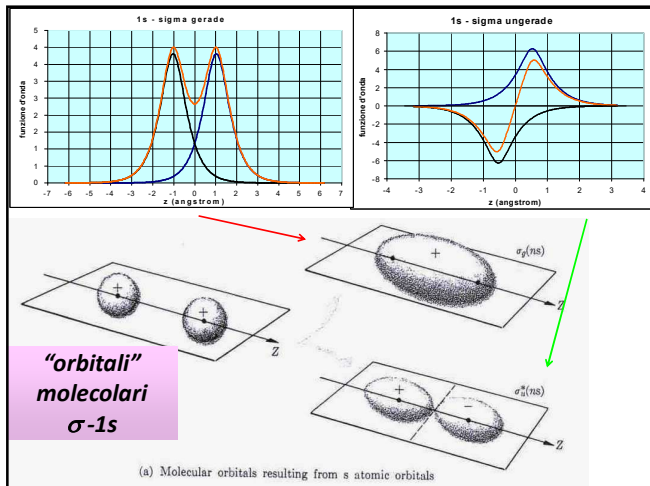
The built MOs are linear combinations of atomic orbitals and so are called LCAO MOs.

Since the functions $1s_A$ and $1s_B$ are both positive in the internuclear region, the function $1s_A + 1s_B$ shows a buildup of probability density between the nuclei, whereas the linear combination $1s_A - 1s_B$ has a nodal plane between the nuclei.



Formation of homonuclear diatomic MOs from 1s AOs.
The dashed line indicates a nodal plane.

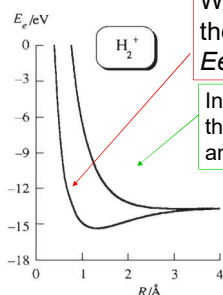
34



The functions ψ and ψ' depend on the internuclear distance R , since r_A and r_B in $1s_A$ and $1s_B$ depend on R

$$\hat{H} = \cancel{\hat{K}_N} + \hat{K}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \cancel{\hat{V}_{ee}}$$

The variational integral W is therefore a function of R .



When W is evaluated for ψ the electronic energy curve $W(R) \equiv E_e(R)$ has a minimum (bound)

In contrast, for the function ψ' there is no minimum, indicating an unbound electronic state.

36

I valori ricavati tramite il metodo L.C.A.O. sono

$D_e = 1,76 \text{ eV}$ e $R_{AB} = 1,32 \text{ \AA}$

I valori sperimentali sono:

$D_e = 2,79 \text{ eV}$ e $R_{AB} = 1,06 \text{ \AA}$

- Quindi l'accordo fra i valori per la distanza di equilibrio e l'energia di dissociazione calcolati con il metodo LCAO ed i valori sperimentali è **discreto**, anche se non del tutto soddisfacente.

The situation is more complicated for molecules than for atoms, in that the number of nuclei varies from molecule to molecule. Whereas hydrogen like orbitals with effective nuclear charges are useful for all many-electron atoms, the H_2^+ -like orbitals with effective nuclear charges are directly applicable only to molecules with two identical nuclei: **homonuclear** diatomic molecules.
