**Trdna snov**
**Hibridizacija orbital**

Gregor Posnjak*
*Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani*
(Dated: 5. marec 2012)

## I. NALOGA

Sestavi $sp_3$ hibridizirane orbitale iz vodikovih orbital in pokaži, da tvorijo tetraeder.

## II. REŠITEV

$Sp_3$ hibridizirane orbitale bomo sestavljali iz $2s$ (n = 2, l = 0) in $2p$ (n = 2, l = 1) orbital. Njihovo obliko najdemo v literaturi:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) \quad .$$

Kjer so:

$$\begin{aligned}
R_{2,0}(r) &= \frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}\left(2-\frac{r}{r_B}\right)e^{-\frac{r}{2r_B}} \quad ,\\
R_{2,1}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}\,(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{r_B}}\frac{r}{2r_B} \quad ,\\
Y_{0,0}(\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad ,\\
Y_{1,0}(\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \quad ,\\
Y_{1,1}(\theta,\phi) &= -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{i\phi} \quad ,\\
Y_{1,-1}(\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\, e^{-i\phi} \quad .
\end{aligned}$$

V literaturi (npr. Strnad: Fizika 3, stran 312) najdemo naslednji recept za tvorjenje sp3 hibridiziranih orbital:

$$\begin{pmatrix} sp_3^{(1)} \\ sp_3^{(2)} \\ sp_3^{(3)} \\ sp_3^{(4)} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \tag{1}$$

Na desni strani te matrične enačbe namesto $p$ orbital z dobrodefinirano $z$ komponento vrtilne količine, ki smo jih vajeni iz kvantne mehanike, nastopajo orbitale, ki se jih uporablja v kemiji za razlago vezi med atomi in so usmerjene v smeri koordinatnih osi ($p_x$ v smeri $x$ osi in tako naprej).

Da bi sestavili $p_i$ orbitale ($i = x, y, z$), najprej zapišimo celotne valovne funkcije standardnih $p_{l,m}$ orbital:

$$\begin{aligned}
\psi_{2,1,0}(r,\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\cos\theta \quad ,\\
\psi_{2,1,-1}(r,\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\\
&\quad (\cos\phi - i\sin\phi)\sin\theta \quad ,\\
\psi_{2,1,1}(r,\theta,\phi) &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\\
&\quad (-\cos\phi - i\sin\phi)\sin\theta \quad .
\end{aligned}$$

Ker vemo, da v krogelnih koordinatah velja:

$$\begin{aligned}
x &= r\cos\phi\sin\theta \quad ,\\
y &= r\sin\phi\sin\theta \quad ,\\
z &= r\cos\theta \quad ,
\end{aligned}$$

vidimo, da $\psi_{2,1,0}$ že ustreza $p_z$, $p_x$ in $p_y$ pa dobimo takole:

$$\begin{aligned}
p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,-1} - \psi_{2,1,1}) \quad ,\\
p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{2,1,-1} + \psi_{2,1,1}) \quad .
\end{aligned}$$

Iz tega sledi, da bomo uporabljali orbitale:

$$\begin{aligned}
s &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\left(2-\frac{r}{r_B}\right) \quad ,\\
p_x &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\cos\phi\sin\theta \quad ,\\
p_y &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\sin\phi\sin\theta \quad ,\\
p_z &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\frac{1}{(2r_B)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r}{2r_B}}\frac{r}{r_B}\cos\theta \quad .
\end{aligned}$$

Ta set orbital je seveda ortonormiran. Ob upoštevanju tega lahko hitro preverimo, da so tudi hibridizirane orbitale, ki jih dobimo iz enačbe (1), ortonormirane. Sedaj sestavimo orbitalo $sp_3^{(1)}$ in poiščimo njeno orientacijo v

*Elektronski naslov: gregor.posnjak@gmail.com

prostoru:

$$sp_3^{(1)} = \frac{1}{2}\left[s + p_x + p_y + p_z\right] \quad \Rightarrow$$

$$sp_3^{(1)} = Ce^{-\frac{r}{2r_B}}\left[2 + \frac{r}{r_B}\left((\cos\phi + \sin\phi)\sin\theta + \cos\theta - 1\right)\right] .$$

Da bi našli orientacijo orbitale, bi načeloma morali izračunati verjetnostno gostoto, ter poiskati pod katerima kotoma $\phi$ in $\theta$ se nahaja njen maksimum. Opazimo lahko, da imajo valovne funkcije $sp_3$ orbital le realni del, kar pomeni, da je verjetnostna gostota kar njihov kvadrat in se njen maksimum nahaja pri istih kotih kot maksimum samih valovnih funkcij. Za naš namen torej zadostuje odvajanje valovnih funkcij po $\phi$ in $\theta$.

Če odvajamo $sp_3^{(1)}$, dobimo:

$$\frac{\partial sp_3^{(1)}}{\partial \phi} = 0 \;\Rightarrow\; (-\sin\phi + \cos\phi)\sin\theta = 0 \quad , \tag{2}$$

$$\frac{\partial sp_3^{(1)}}{\partial \theta} = 0 \;\Rightarrow\; (\cos\phi + \sin\phi)\cos\theta - \sin\theta = 0 \quad . \tag{3}$$

Prvi enačbi je zadoščeno, če velja $\sin\theta = 0$ (torej dobimo za rešitvi $\theta_1 = 0$ in $\theta_2 = 180°$) ali pa $-\sin\phi + \cos\phi = 0$ (temu ustrezata rešitvi $\phi_3 = 45°$ in $\phi_4 = 225°$).

Za prvi in drugi primer ($\sin\theta = 0$) dobimo iz enačbe (2):

$$\cos\phi + \sin\phi = 0 \quad ,$$

iz česar sledi $\phi_1 = 135°$ in $\phi_2 = 315°$.

Za tretji in četrti primer lahko preoblikujemo enačbo (2) v:

$$\tan\theta \;=\; \cos\phi + \sin\phi \quad ,$$

in dobimo:

$$\tan\theta_3 = \sqrt{2} \;\Rightarrow\; \theta_3 = 54,74° \quad ,$$
$$\tan\theta_4 = -\sqrt{2} \;\Rightarrow\; \theta_4 = 125,26° \quad .$$

Iz teh štirih rešitev (iščemo orientacijo orbitale, torej je rešitev par kotov $\theta$ in $\phi$), moramo poiskati tisto, ki ustreza maksimumu valovne funkcije. Če si ogledamo obliko valovne funcije $sp_3^{(1)}$, vidimo, da je od orientacije v prostoru odvisen samo del $(\cos\phi + \sin\phi)\sin\theta + \cos\theta = f(\theta, \phi)$. Da bi poiskali smer maksimuma valovne funkcije, moramo torej primerjati vrednosti $f(\theta_i, \phi_i)$ za $i = 1,2,3,4$.

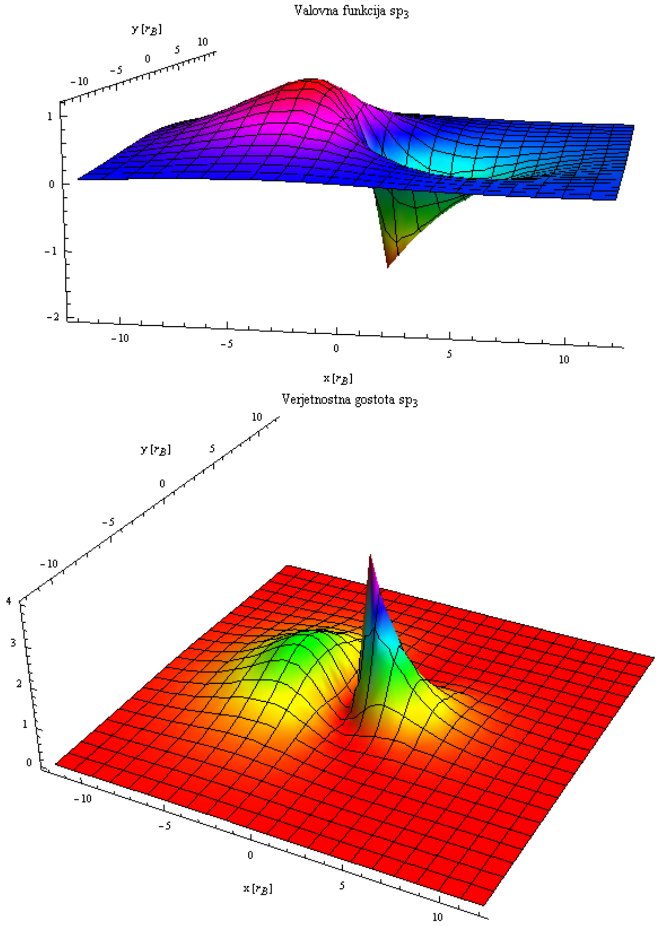
$$f(\theta_1, \phi_1) \;=\; 1 \quad ,$$
$$f(\theta_2, \phi_2) \;=\; -1 \quad ,$$
$$f(\theta_3, \phi_3) \;=\; \sqrt{2} \quad ,$$
$$f(\theta_4, \phi_4) \;=\; -\sqrt{2} \quad .$$

Tukaj smo si pri računanju pomagali z geometrijskima zvezama:

$$\cos\theta \;=\; \pm\frac{1}{\sqrt{1+\tan^2\theta}} \quad ,$$
$$\sin\theta \;=\; \pm\frac{\tan\theta}{\sqrt{1+\tan^2\theta}} \quad .$$

Vidimo, da ima $f(\theta, \phi)$ ekstremno vrednost pri orientacijah 3 in 4. Z razmislekom lahko opazimo tudi, da ti dve orientaciji ležita na isti premici, ki gre skozi izhodišče koordinatnega sistema. Maksimum verjetnostne gostote za $sp_3^{(1)}$ torej leži nekje na tej premici in ta premica predstavlja simetrijsko os orbitale (glej sliko 1).

Slika 1: Graf valovne funkcije in verjetnostne gostote $sp_3$ orbitale. Os $x$ predstavlja simetrijsko os orbitale, os $y$ pa oddaljenost od simetrijske osi.




Če ta postopek ponovimo še za ostale $sp_3$ orbitale, bomo za njihove orientacije dobili:

| $sp_3^{(j)}$ | $\theta_j$ | $\phi_j$ |
|---|---|---|
| $sp_3^{(1)}$ | 54.74° | 45° |
| $sp_3^{(2)}$ | 125.26° | 315° |
| $sp_3^{(3)}$ | 54.74° | 225° |
| $sp_3^{(4)}$ | 125.26° | 135° |

Vse, kar nam še ostane je, da preverimo, kakšni so koti med orbitalami. Za ta namen bomo potrebovali enotske vektorje, ki kažejo v smeri vsake izmed orbital:

$$\hat{e}_j = \begin{pmatrix} \cos\phi_j \sin\theta_j \\ \sin\phi_j \sin\theta_j \\ \cos\theta_j \end{pmatrix}$$

Tako dobimo:

$$[\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3, \hat{e}_4] = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}$$

Da bi izračunali kote med pari orbital, uporabimo skalarni produkt:

$$\cos\alpha_{j,k} = \hat{e}_j \cdot \hat{e}_k \quad .$$

Če izračunamo vrednost tega izraza za vse pare orbital, vidimo, da v vseh primerih velja $\cos\alpha = -\frac{1}{3}$, kar ustreza kotu $\alpha = 109.5°$. Ta kot ustreza tetraederskemu.

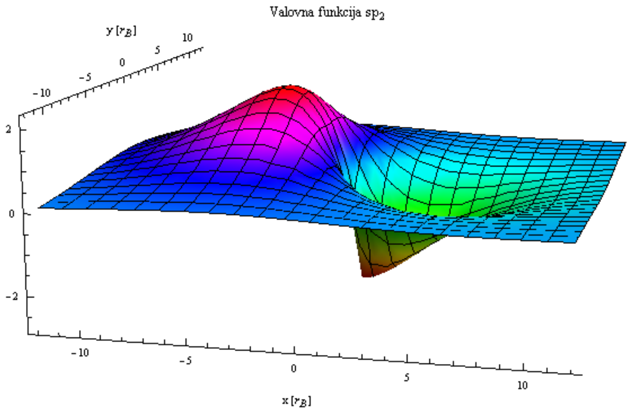
## DODATEK

Izračunajmo še $sp_2$ orbitale in določimo kote med njimi. Pri tem bomo uporabili $2s$ ter dve $2p$ orbitali ($2p_x$ in $2p_y$), ki smo jih zapisali v prejšnjem razdelku. Recept za sestavljanje hibridiziranih orbital ponovno dobimo v literaturi (npr. Housecroft, Sharpe: *Inorganic Chemistry*):

$$\begin{pmatrix} sp_2^{(1)} \\ sp_2^{(2)} \\ sp_2^{(3)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 2 & \\ \sqrt{2} & -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{2} & -1 & -\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} , \qquad \text{(A.1)}$$

Ob upoštevanju ortonormiranosti orbital $s$, $p_x$ ter $p_y$ lahko podobno kot prej preverimo ortonormiranost dobljenih $sp_2$ orbital.

Slika 2: Graf valovne funkcije $sp_2$ orbitale. Os $x$ predstavlja simetrijsko os orbitale, $y$ pa oddaljenost od simetrijske osi.




Tako kot prej moramo najprej po receptu (A.1) sestaviti hibridizirane orbitale in nato z odvajanjem po kotih določiti njihovo orientacijo. Za orbitalo $sp_2^{(1)}$ dobimo:

$$sp_2^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[\sqrt{2}s + 2p_x\right] \quad \Rightarrow$$

$$sp_2^{(1)} = Ce^{-\frac{r}{2r_B}} \left[2\sqrt{2} + \frac{r}{r_B}\left(2\cos\phi\sin\theta - \sqrt{2}\right)\right] .$$

Iz enačb ki jih dobimo z odvajanjem te orbitale po kotih, lahko podobno kot v primeru $sp_3^{(1)}$ izračunamo, da leži njena simetrijska os v smeri $\phi = 0°$, $\theta = 90°$. Če postopek ponovimo še za ostali dve orbitali, dobimo orientacije:

| $sp_2^{(j)}$ | $\theta_j$ | $\phi_j$ |
|---|---|---|
| $sp_2^{(1)}$ | 90° | 0° |
| $sp_2^{(2)}$ | 90° | 120° |
| $sp_2^{(3)}$ | 90° | 240° |

Vidimo lahko, da simetrijske osi vseh treh $sp_2$ orbital ležijo v ravnini $xy$ in da je kot med njimi 120°. Na slikah 2 in 3 lahko vidimo vrednost valovne funkcije in verjetnostno gostoto $sp_2$ orbitale v ravnini $\theta = 90°$, os $x$ pa predstavlja simetrijsko os orbitale.

Slika 3: Graf verjetnostne gostote $sp_2$ orbitale. Os $x$ predstavlja simetrijsko os orbitale, $y$ pa oddaljenost od simetrijske osi.