



Fizika kondenzirane snovi -1. letnik, II. stopnja

# HIBRIDIZACIJA MOLEKULSKIH ORBITAL

Avtor: Katja Vozel

Ljubljana, februar 2011

## NALOGA

Za molekulo  $C_2$  izračunajmo orbitale in njihove energije. Podatki:

$\varepsilon_s = -17.52 \text{ eV}$  energija 2s orbitale

$\varepsilon_p = -8.97 \text{ eV}$  energija  $2p(x,y,z)$  orbitale

$d = 1.24 \text{ \AA}$  razdalja med atomoma

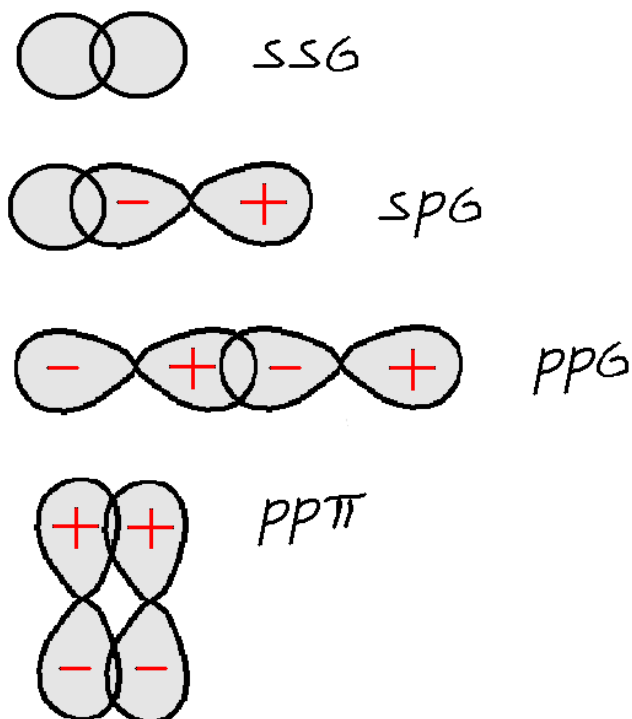
$\hbar/m_e = 7.62 \text{ eV \AA}^2$

$\eta_{ss\sigma} = -1.40 \text{ eV}$

$\eta_{sp\sigma} = 1.84 \text{ eV}$

$\eta_{pp\sigma} = 3.24 \text{ eV}$

$\eta_{pp\pi} = -0.81 \text{ eV}$



Slika 1: Kombinacije z neničelnimi prekrivalnimi integrali.

Prekrivalni integrali so

$$V_{ss\sigma} = \frac{\eta_{ss\sigma} \hbar^2}{m_e d^2}$$

in analogno za  $V_{sp\sigma}$ ,  $V_{pp\sigma}$  in  $V_{pp\pi}$ .

## REŠITEV

Vsak C atom ima 4 valenčne elektrone, skupno imamo torej 8 valenčnih elektronov, ki bodo zasedli 4 orbitale z najnižjo energijo. Splošni nastavek za valovno

funkcijo je

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^8 c_i |i\rangle,$$

kjer je  $|i\rangle$  orbitala iz množice  $\{2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z\}$ .

V splošnem imamo 64 možnih parov orbital enega in drugega atoma, vendar so nekateri prekrivalni integrali ničelni. Iz simetrije je razvidno, da se ne bodo mešale orbitale, ki so pravokotne na zveznico med atomoma.  $x$  os naj kaže v desno,  $y$  v ravnino lista in  $z$  naj kaže gor; če C atoma ležita na osi  $x$ , se na primer  $p_x$  in  $p_y$  orbitali ne mešata. Opazimo, da matrika kombinacij orbital razpade na 3 podmatrike. Indeksa 1 in 2 pomenita elektron na prvem ali na drugem atomu.

	s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub>	p <sub>x1</sub>	p <sub>x2</sub>	p <sub>y1</sub>	p <sub>y2</sub>	p <sub>z1</sub>	p <sub>z2</sub>
s <sub>1</sub>								
s <sub>2</sub>								
p <sub>x1</sub>								
p <sub>x2</sub>								
p <sub>y1</sub>								
p <sub>y2</sub>								
p <sub>z1</sub>								
p <sub>z2</sub>								

Slika 2: Matrika prekrivalnih integralov razpade na tri podmatrike; siva področja so ničelna.

Tako računamo vsako podmatriko posebej. Prvi del je

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_s & V_{ss\sigma} & 0 & V_{sp\sigma} \\ V_{ss\sigma} & \varepsilon_s & -V_{sp\sigma} & 0 \\ 0 & -V_{sp\sigma} & \varepsilon_p & V_{pp\sigma} \\ V_{sp\sigma} & 0 & V_{pp\sigma} & \varepsilon_p \end{bmatrix}$$

Treba je najti lastne energije in lastne vektorje, ki nam bodo dali kombinacije orbital. Vemo, da je potencial dveh atomov simetričen glede na ravnino, pravokotno na središče zveznice med atomoma. Kadar imamo simetričen potencial, so lastne valovne funkcije lahko le sode ali lihe. Tako sestavimo nove bazne funkcije, kjer z indeksom  $g$  označimo sodost, z indeksom  $u$  pa lihost:

$$|s_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s_1\rangle + |s_2\rangle)$$

$$|s_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|s_1\rangle - |s_2\rangle)$$

$$|p_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_1\rangle - |p_2\rangle)$$

$$|p_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_1\rangle + |p_2\rangle)$$

Simetrična funkcija  $s$  orbital je vsota orbital na atomih, simetrična funkcija  $p$  orbital pa je zaradi oblike in polarnosti razlika orbital obeh atomov.

Valovno funkcijo iščemo v obliki

$$|\psi\rangle = v_1|s_g\rangle + v_2|p_g\rangle + v_3|s_u\rangle + v_4|p_u\rangle$$

(izpustili smo indeks osi  $x$ ).

Glede na nove bazne funkcije dobimo novo matriko, ki je bločna; vsebuje dva neničelna bloka  $2 \times 2$ , saj so matrični koeficienti, ki predstavljajo prekrivalne integrale med sodimi in lihimi funkcijami, ničelni.

Matrične koeficiente izračunamo:

$$\begin{aligned} \langle s_g|H|s_g\rangle &= \frac{1}{2}(\langle s_1|H|s_1\rangle + \langle s_1|H|s_2\rangle + \langle s_2|H|s_1\rangle + \langle s_2|H|s_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}(2\varepsilon_s + 2V_{ss\sigma}) = \varepsilon_s + V_{ss\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle s_u|H|s_u\rangle &= \frac{1}{2}(\langle s_1|H|s_1\rangle - \langle s_1|H|s_2\rangle - \langle s_2|H|s_1\rangle + \langle s_2|H|s_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}(2\varepsilon_s - 2V_{ss\sigma}) = \varepsilon_s - V_{ss\sigma} \end{aligned}$$

$$\langle p_g|H|p_g\rangle = \varepsilon_p - V_{pp\sigma}$$

$$\langle p_u|H|p_u\rangle = \varepsilon_p + V_{pp\sigma}$$

$$\begin{aligned} \langle s_g|H|p_g\rangle &= \frac{1}{2}(\langle s_1|H|p_1\rangle - \langle s_1|H|p_2\rangle + \langle s_2|H|p_1\rangle - \langle s_2|H|p_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}(2 \cdot 0 - 2V_{sp\sigma}) = -V_{sp\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle s_u|H|p_u\rangle &= \frac{1}{2}(\langle s_1|H|p_1\rangle + \langle s_1|H|p_2\rangle - \langle s_2|H|p_1\rangle - \langle s_2|H|p_2\rangle) = \\ &= \frac{1}{2}(2 \cdot 0 + 2V_{sp\sigma}) = V_{sp\sigma} \end{aligned}$$

Iščemo lastne vrednosti nove matrike, torej računamo determinanto

$$\det \begin{bmatrix} \varepsilon_s + V_{ss\sigma} - E & -V_{sp\sigma} & 0 & 0 \\ -V_{sp\sigma} & \varepsilon_p - V_{pp\sigma} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_s - V_{ss\sigma} - E & V_{sp\sigma} \\ 0 & 0 & V_{sp\sigma} & \varepsilon_p + V_{pp\sigma} - E \end{bmatrix}$$

Obravnavamo lahko vsak blok posebej; prvi ima za bazne vektorje sode kombinacije, drugi pa lihe.

Za lastne energije dobimo

$$E_1 = -33.87 \text{ eV},$$

$$E_2 = -15.62 \text{ eV},$$

$$E_3 = -14.44 \text{ eV}$$

in

$$E_4 = 10.95 \text{ eV}.$$

Ustrezni lastni vektorji so po vrsti

$$0.70|s_g\rangle + 0.72|p_g\rangle,$$

$$-0.72|s_g\rangle + 0.70|p_g\rangle,$$

$$-0.92|s_u\rangle + 0.39|p_u\rangle$$

in

$$0.39|s_u\rangle + 0.92|p_u\rangle.$$

Nadaljujmo na podmatriki za  $p_y$  orbitale. Bazni funkciji sta sedaj  $|p_{y1}\rangle$  in  $|p_{y2}\rangle$ . Računamo determinanto

$$\det \begin{bmatrix} \varepsilon_p - E & V_{pp\pi} \\ V_{pp\pi} & \varepsilon_p - E \end{bmatrix}$$

Lastni energiji sta

$$E_5 = -12.98 \text{ eV},$$

in

$$E_6 = -4.96 \text{ eV},$$

ustrezna lastna vektorja pa

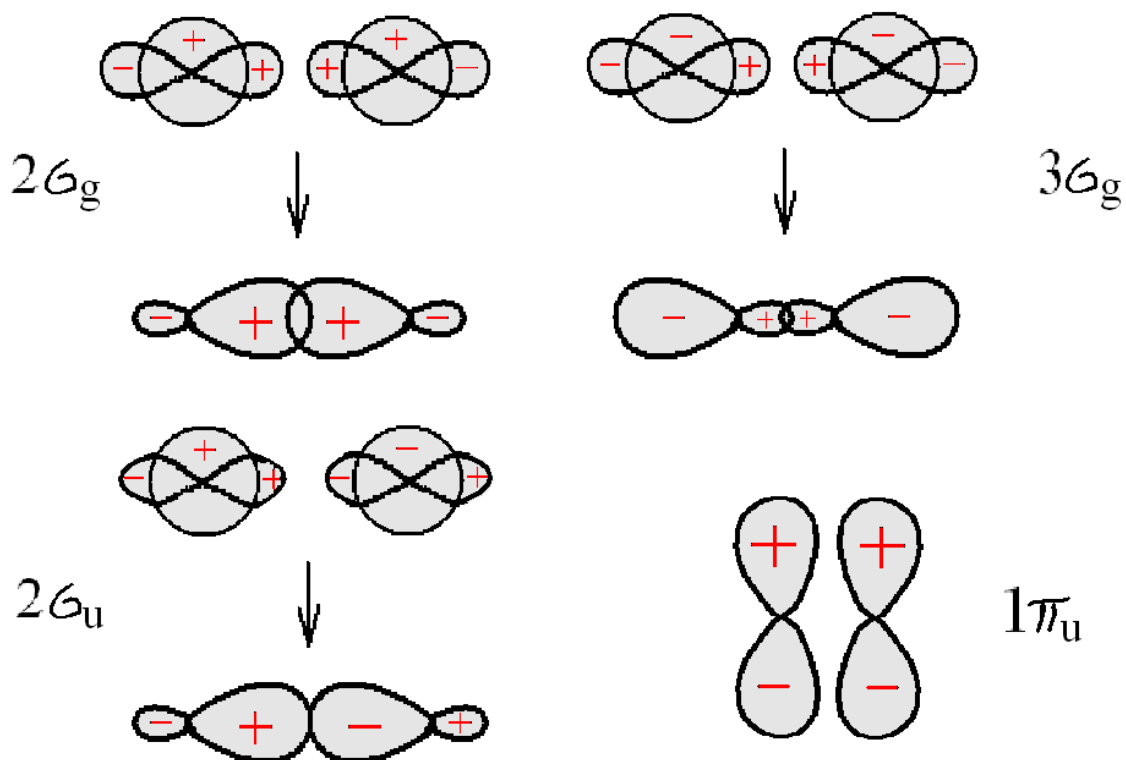
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_{y1}\rangle + |p_{y2}\rangle)$$

in

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|p_{y1}\rangle - |p_{y2}\rangle).$$

Za  $p_{yz}$  orbitale zaradi simetrije dobimo enako, kar pomeni da sta energiji  $E_5$  in  $E_6$  dvakrat degenerirani.

Sedaj izberemo štiri orbitale z najnižjimi energijami, to so  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  in  $E_5$ . Nazadnje le še narišimo te štiri hibridizirane orbitale, v katerih se nahajajo valenčni elektroni molekule  $C_2$ .



Slika 3: Hibridizirane orbitale. Skica levo zgoraj ustreza energiji  $E_1$  in ustreznemu lastnemu vektorju, skica desno zgoraj ustreza energiji  $E_2$ , levo spodaj energiji  $E_3$  in desno spodaj energiji  $E_5$ .