Trdna snov
Hibridizacija orbital

Gregor Posnjak
gregor.posnjak@gmail.com
Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani
(Dated: 18. januar 2008)

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:

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

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

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

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:

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

Iz tega sledi, da bomo uporabljali orbitale:

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

Sedaj sestavimo orbitalo $sp_3^{(1)}$ in poiščimo njeno orientacijo v prostoru.

$$\begin{aligned}
sp_3^{(1)} &= \frac{1}{2}\left[s + p_x + p_y + p_z\right] \quad \Rightarrow \\
sp_3^{(1)} &= Ce^{-\frac{r}{2r_B}}\left[2 + \frac{r}{r_B}\left((\cos\phi + \sin\phi)\sin\theta + \cos\theta - 1\right)\right] \quad .
\end{aligned}$$

Da bi našli orientacijo orbitale, bi načeloma morali izračunati verjetnostno gostoto, ter poiskati pod katerima kotoma ϕ in θ 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 ϕ in θ.

Če odvajamo $sp_3^{(1)}$, dobimo:

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

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 θ in ϕ), 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.

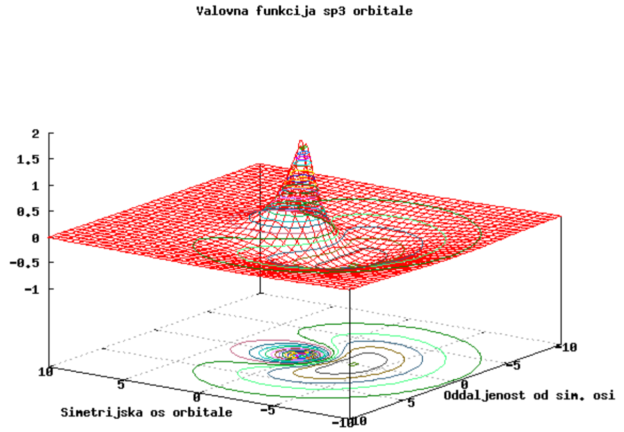
$$\begin{aligned} f(\theta_1, \phi_1) &= 1 \quad , \\ f(\theta_2, \phi_2) &= -1 \quad , \\ f(\theta_3, \phi_3) &= \sqrt{2} \quad , \\ f(\theta_4, \phi_4) &= -\sqrt{2} \quad . \end{aligned}$$

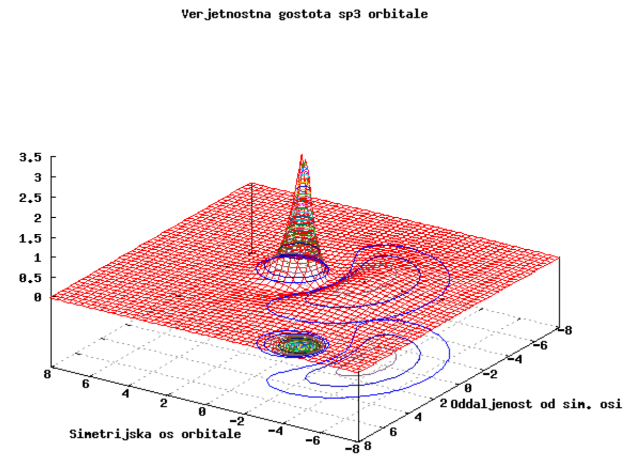
Tukaj smo si pri računanju pomagali z geometrijskima zvezama:

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \pm\frac{1}{\sqrt{1+\tan^2\theta}} \quad , \\ \sin\theta &= \pm\frac{\tan\theta}{\sqrt{1+\tan^2\theta}} \quad . \end{aligned}$$

Vidimo, da ima $f(\theta, \phi)$ ekstremno vrednost pri orientacijah 3 in 4. Z razmislekom lahko opazimo tudi, da ti

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





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).

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

$sp_3^{(j)}$	θ_j	ϕ_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.