

4. Hybridní orbitály

4.1) Orbitály vyjádřené reálnými vlnovými funkcemi

Jednoelektronová vlnová funkce pro elektron v atomu (neuvažujeme-li spin)

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (73)$$

se často nazývá (zvláště v chemických aplikacích) atomovým orbitalem ¹⁾. Další úvahy budeme pro určitost provádět pro atom vodíku; případné modifikace pro víceelektronové atomy budou především důsledkem faktu, že energie elektronů v nich závisí i na kvantovém čísle l .

Lineární superpozicí stavů s touž energií, tj. se stejným kvantovým číslem n , můžeme podle principu superpozice (odst. II.4) vytvořit nový stav, kterému ovšem již nebude obecně příslušet přesně určená hodnota l a m . Takovou lineární kombinací atomových orbitalů se stejným n , ale různými l a m , nazveme hybridním orbitalem. Uvidíme, že hybridní orbital může odpovídat jinému prostorovému rozložení náboje (pravděpodobnosti výskytu elektronu) než výchozí atomové orbitály; to je také hlavní důvod proč je, především pro výklad chemické vazby, zavádíme.

Ve výrazu (73) je $R_{nl}(r)$ funkce reálná. Sférické funkce $Y_l^m(\theta, \varphi)$ však jsou (vyjma pro $m=0$) komplexní. Připomeňme si, že jsou součinem dvou funkcí ($F_l^m(\theta)$ dostaneme porovnáním s (VIII.30))

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = F_l^m(\theta) e^{im\varphi} \quad (74)$$

kde $F_l^m(\theta)$ je reálná funkce proměnné θ .

Atomové orbitály jsou tedy komplexní vlivem součinitele $e^{im\varphi}$.

Superpozicí orbitalů $\psi_{n,l,m}$, $\psi_{n,l,-m}$ můžeme vždy dostat reálný hybridní orbital ²⁾, jehož předností je jednoduchá úhlová závislost, kterou lze znázornit graficky.

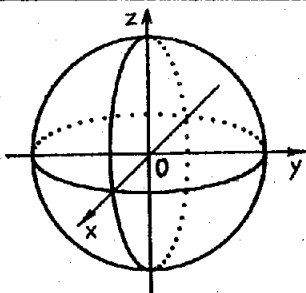
s-orbitály ($l=0$)

jsou reprezentovány vlnovými funkcemi s $l=m=0$, tj. $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$, které jsou reálné. Pro grafické znázornění úhlové závislosti vezmeme pevné r a v příslušném směru θ, φ vyneseme od zvoleného počátku vzdálenost rovnou $\psi_{n00}(r, \theta, \varphi)$. Pro s-orbital obdržíme kulovou plochu, neboť

$$\psi_{n00}(r) = (4\pi)^{-1/2} R_{n0}(r) \quad (75)$$

¹⁾ V (73) neuvažujeme spin. Vlnové funkce $\psi_{n,l,m_1,m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$, zahrnující i stav spinu, se zpravidla nazývají spinorbitály.

²⁾ Připomeňme, že $e^{i\alpha} - e^{-i\alpha} = 2i \sin \alpha$ a $e^{i\alpha} + e^{-i\alpha} = 2 \cos \alpha$



Obr. 37

s-orbital je sféricky symetrický; vlnová funkce nezávisí ani na θ , ani na φ .

p-orbitaly ($l=1$) p_x, p_y, p_z

Se sférickými funkcemi Y_1^0, Y_1^1, Y_1^{-1} z (VIII.34) máme:

$$\psi_{n,1,1}(\vec{r}) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{i\varphi} \quad (76a)$$

$$\psi_{n,1,0}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,1}(r) \cos\theta \quad (76b)$$

$$\psi_{n,1,-1}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin\theta e^{-i\varphi} \quad (76c)$$

Vytvoříme nyní 3 lineární kombinace:

$$|np_x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) - \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77a)$$

$$|np_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,1,1}(r) + \psi_{n,1,-1}(r)] \quad (77b)$$

$$|np_z\rangle = \psi_{n,1,0}(r) \quad (77c)$$

Po dosazení z (76) a z transformačních vztahů (VIII.4) pro přechod od kartézských souřadnic ke sférickým, získáme výrazy

$$|np_x\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x}{r} \quad (78a)$$

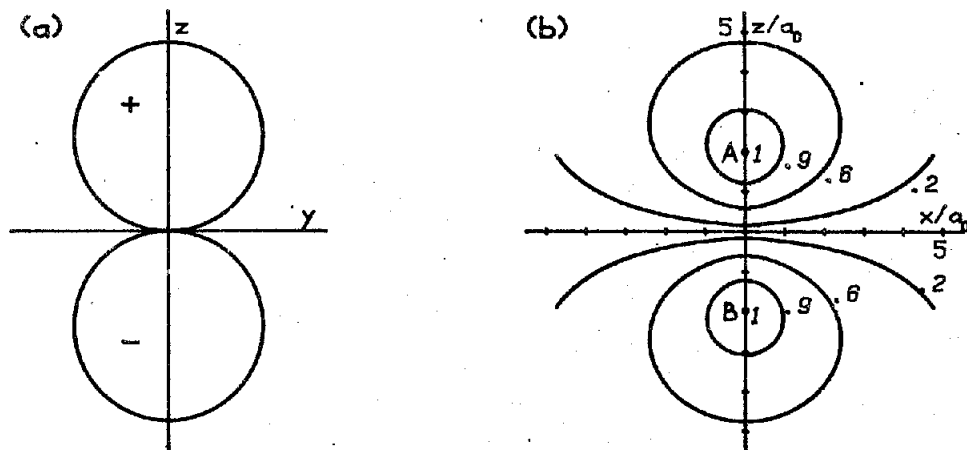
$$|np_y\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{y}{r} \quad (78b)$$

$$|np_z\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{z}{r} \quad (78c)$$

Tyto tři reálné orbitaly se nazývají p_x, p_y, p_z orbitaly. Pro jejich grafické znázornění se nabízejí dvě možnosti:

a) Jestliže nás zajímá úhlová závislost orbitalu, vynášíme při pevném r ve směrech určených úhly θ, φ , body vzdálené od počátku o $|\psi(r, \theta, \varphi)|$ (vynášíme absolutní hodnotu, znaménko se vyznačí v grafu).

Tak např. pro orbital $\psi = |2p_z\rangle$ je úhlová závislost $z/r = \cos \theta$. Pro $\psi \in \langle 0, 2\pi \rangle$ a $\theta \in \langle 0, \pi \rangle$ leží body vynášené popsaným způsobem na dvou kulových plochách se středy na ose z ; rovina xOy je k nim tečná a současně je rovinou symetrie (pro absolutní hodnoty $|2p_z\rangle$) (obr.38(a)).



Obr.38

Dvě možnosti zobrazení $|np_z\rangle$ orbitalu.

(a) Úhlová závislost. Pro pevné r vynášíme ve všech směrech (určených θ, φ) velikost $|\psi_{n10}(r, \theta, \varphi)|$; znaménka $+, -$ značí znaménko funkce v příslušné oblasti. Plocha je rotačně symetrická kolem osy z , zobrazen je řez rovinou yOz .

(b) Řezy ploch $||2p_z\rangle| = \text{const}$ rovinou xOz pro $\text{const} = 0.2, 0.6, 0.9 \times \text{max.hodnota } |\psi|$ v bodě A, resp. B.

Na rozdíl od zobrazení (a), závisí tyto grafy na radiální části orbitalu (zde to je $R_{21}(r)$).

b) Druhý způsob spočívá v zobrazení skupiny ploch, z nichž každá odpovídá nějaké hodnotě $|\psi(r, \theta, \varphi)|$. Tyto plochy jsou geometrickým místem bodů se stejnou pravděpodobností výskytu, rovnou $|\psi(r, \theta, \varphi)|^2$. V obr.38(b) jsou řezy několika takovými plochami pro $\psi = |2p_z\rangle$.

Pro orbitály p_x, p_y dostaneme stejné zobrazení, pouze osou symetrie bude Ox , resp. Oy .

Lineární superpozicí orbitalů p_x, p_y, p_z můžeme získat orbital stejného tvaru, avšak s osou symetrie v libovolném směru \vec{u} :

$$|np_u\rangle = \cos\alpha |np_x\rangle + \cos\beta |np_y\rangle + \cos\gamma |np_z\rangle \quad (79)$$

kde $\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma$ jsou směrové kosiny vektoru \vec{u} , pro něž platí

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (80)$$

Užitím vzorců (78) je možné orbital psát

$$|np_u\rangle = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{x \cos\alpha + y \cos\beta + z \cos\gamma}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \frac{u}{r} \quad (81a)$$

V (81a) značí

$$u = x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma, \quad (81b)$$

což je projekce polohového vektoru $\vec{r}=(x,y,z)$ na osu určenou vektorem \vec{u} .

Orbitaly pro $l > 1$

Postup použitý pro p-orbitaly ($l=1$) je možné užít i pro $l > 1$. Z výrazu (VIII.30) pro sférické funkce plyne platnost relace

$$[Y_l^m(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_l^{-m}(\theta, \varphi) \quad (82)$$

Z ní je bezprostředně zřejmé, že pro $m \neq 0$ je vždy možné místo dvou vlnových funkcí $\psi_{nlm}(\vec{r})$, $\psi_{n,l,-m}(\vec{r})$ brát dvě reálné ortonormální funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) + (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n,l,m}(\vec{r}) - (-1)^m \psi_{n,l,-m}(\vec{r})] \quad (83b)$$

Tak např. pro $l=2$ můžeme zkonstruovat 5 reálných d-orbitalů

$$|nd_{3z^2-r^2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (84a)$$

$$|nd_{zx}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi \quad (84b)$$

$$|nd_{zy}\rangle = \sqrt{6} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot \sin \varphi \quad (84c)$$

$$|nd_{x^2-y^2}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi \quad (84d)$$

$$|nd_{xy}\rangle = \sqrt{\frac{3}{2}} \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi \quad (84e)$$

Jejich tvar je komplikovanější než pro s-, resp. p-, orbitaly, nicméně je možné s nimi provádět konstrukce zcela obdobné těm, které nyní provedeme pro s- a p-orbitaly.

4.2) sp hybridizace

V atomu vodíku patří čtyři vlnové funkce (orbitaly) $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$ stavům se stejnou energií $E_n^{(1)}$. Lineární superpozicí ns a np orbitalů lze vytvářet nové (reálné) orbitaly, které mají vlastnosti užitečné především pro teorii chemické vazby.

¹⁾ Uvedené funkce je možné vzít za ortonormální bázi podprostoru v prostoru stavových vektorů. Z jejich lineárních kombinací lze vytvářet jiné ortonormální báze v tomto podprostoru.

Začneme lineární kombinací ns a np_z orbitalů. To znamená, že místo dvojice $|ns\rangle, |np_z\rangle$ vezmeme dvě jiné ortonormální funkce

$$\cos\alpha |ns\rangle + \sin\alpha |np_z\rangle \quad (85a)$$

$$\sin\alpha |ns\rangle - \cos\alpha |np_z\rangle \quad (85b)$$

Ortonormalitu jsme zajistili tím, že jsme koeficienty lineární kombinace vyjádřili jako $\cos\alpha$ a $\sin\alpha$ (příčemž úhel α může být libovolný). Jestliže navíc budeme požadovat, aby geometrický tvar obou orbitalů (85) byl shodný, musíme zajistit, aby zastoupení s - a p -orbitalů bylo v lineárních kombinacích stejné. V našem případě to znamená požadovat $\cos\alpha = \sin\alpha$, což znamená $\alpha = \pi/4$.

Dva nové orbitály, které takto dostaneme, jsou:

$$|nsp_z\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle + |np_z\rangle) \quad (86a)$$

$$|nsp_z\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|ns\rangle - |np_z\rangle) \quad (86b)$$

Abychom zjistili úhlovou závislost těchto sp -hybridů, zvolíme nějaké pevné r_0 a položíme

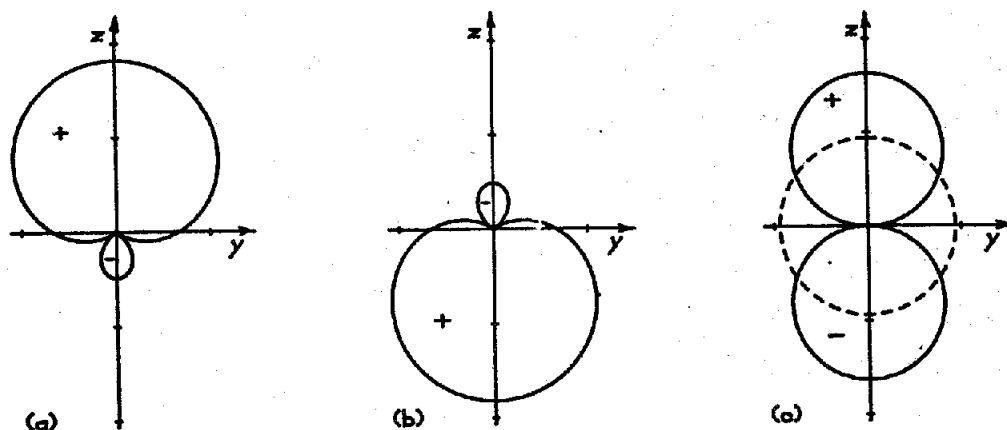
$$A = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{n0}(r_0) \quad , \quad B = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r_0) \quad (87)$$

Formule (78) spolu s (86) pak dají pro úhlové závislosti funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (A + B \cos\theta) \quad , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (A - B \cos\theta) \quad , \quad (88)$$

kteří můžeme graficky znázornit způsobem popsaným u obr.38a: ve směru θ, φ vyneseme úsečku délky $|A+B\cos\theta|/\sqrt{2}$ nebo $|A-B\cos\theta|/\sqrt{2}$; koncové body těchto úseček pro všechna θ, φ vyplní hledanou plochu (znaménkem opět vyznačíme znaménko funkce v příslušné oblasti). Řezy těmito plochami jsou v obr.39.

"Protažení" sp -orbitalů v určitém směru má základní význam v teorii chemické vazby. Nesmíme však zapomínat, za jakou cenu jsme toho dosáhli. Vytváření nejhrůznějších hybridních orbitalů nám dovoluje princip superpozice (viz odst.II.4). Získané sp -hybridy jsou podle něho možnými stavy elektronu v atomu H; nepřislují jim však už nejen určité kvantové číslo m , ale ani určité kvantové číslo l (určitá velikost momentu hybnosti), které může být se stejnou pravděpodobností rovno 0 nebo 1. Jestliže vytvoříme sp -orbital z $|ns\rangle$ a $|np_z\rangle$ orbitalů víceelektronových atomů, v nichž i energie závisí na kvantovém čísle l , nebuďte stavu $|nsp_z\rangle$ příslušet již ani jedna určitá energie. Totéž platí i pro sp^2 a sp^3 orbitály (a ovšem obecně i jiné) o nichž se nyní krátce zmíníme.



Obr.39

Úhlová závislost pro sp -orbital: (a) $|nsp_z\rangle_+$, (b) $|nsp_z\rangle_-$.

Zakresleny jsou řezy rovinou yOz (srov. obr.38a; plochy získané popsaným postupem jsou rotačně symetrické vzhledem k ose Oz , neboť (83) nezávisí na φ). V (c) jsou pro srovnání vyneseny s a p_z orbitály, z nichž jsou případy (a), (b) složeny. Srovnáním (a), (b) s (c) je zřejmé, že sp -hybridy mají v určitém směru "větší dosah" (hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu) než původní s -, p -orbitály. ($A=1/\sqrt{4\pi}$, $B=\sqrt{3/4\pi}$; 1 dílek=0,3)

4.3) sp^2 hybridizace

Vraťme se ke čtyřem orbitalům $|ns\rangle, |np_x\rangle, |np_y\rangle, |np_z\rangle$ a nahraďme první tři následujícími lineárními kombinacemi:

$$|nsp_{xy}\rangle_1 = a_1|ns\rangle + b_1|np_x\rangle + c_1|np_y\rangle \quad (89a)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_2 = a_2|ns\rangle + b_2|np_x\rangle + c_2|np_y\rangle \quad (89b)$$

$$|nsp_{xy}\rangle_3 = a_3|ns\rangle + b_3|np_x\rangle + c_3|np_y\rangle \quad (89c)$$

Požadujeme nyní, aby tyto 3 funkce byly ekvivalentní v tom smyslu, že při rotacích kolem osy Oz o úhly $120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$ by přecházely v sebe (žádáme aby osa Oz byla 3-četnou osou symetrie). Protože $|ns\rangle$ orbital je kulově symetrický, musí být ve všech třech sp^2 orbitalech (89) zastoupen zřejmě stejnou měrou, tj. musí být

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad (90)$$

Dále je vždy možné zvolit orientaci souřadnic tak, aby rovina xOz byla rovinou symetrie orbitalu $|nsp_{xy}\rangle_1$; to nám dovolí položit

$$c_1 = 0 \quad (91)$$

Nakonec pak požadavek, aby orbitály (89) byly normalizované a vzájemně ortogonální dá 6 rovnic pro 6 koeficientů $a_1, b_1, b_2, b_3, c_2, c_3$ (znaménka a_1, b_1, c_2 mohou být libovolná).

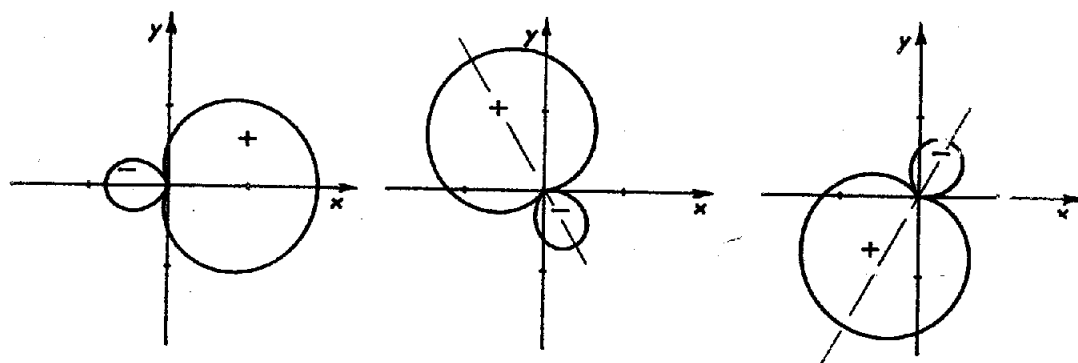
Jednoduchý výpočet dá tři výsledné sp^2 -hybridy:

$$|nsp_xp_y\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|np_x\rangle \quad (92a)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92b)$$

$$|nsp_xp_y\rangle_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}|ns\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|np_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|np_y\rangle \quad (92c)$$

Pro jejich grafické znázornění použijeme již známý postup (obr.40).



Obr.40

Úhlová závislost tří ortonormálních sp^2 hybridních orbitalů (92).

Zakresleny jsou opět řezy ploch rotačně symetrických kolem vyznačených os, rovinou xOy . (V (92): $|ns\rangle = 1/\sqrt{4\pi}$, $|np_x\rangle = \sqrt{3/4\pi} \cos\varphi$, $|np_y\rangle = \sqrt{3/4\pi} \sin\varphi$)

4.4 sp^3 hybridizace

Superpozici (89) můžeme rozšířit na všechny čtyři orbitály $|ns\rangle$, $|np_x\rangle$, $|np_y\rangle$, $|np_z\rangle$:

$$|nsp_xp_y p_z\rangle_j = a_j|ns\rangle + b_j|np_x\rangle + c_j|np_y\rangle + d_j|np_z\rangle \quad (93)$$

(pro $j = 1, 2, 3, 4$)

Znovu budeme požadovat, aby všechny čtyři hybridní orbitály (93) měly stejný geometrický tvar, což opět přivede k relaci

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4 \quad (94)$$

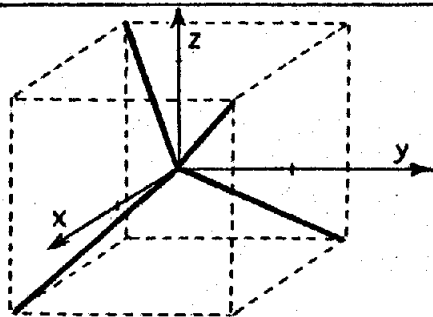
Skutečnost, že osu symetrie jednoho orbitalu můžeme zvolit libovolně a potom též rovinu obsahující tuto osu a osu symetrie druhého orbitalu (osy symetrie dvou orbitalů leží v této rovině), sníží, spolu s (94), počet neurčených koeficientů v (93) na 10; určit je můžeme opět z podmínek ortonormality hybridů (93).

Jeden z možných výsledků (ostatní se získají rotací kolem počátku) je:

$$\begin{aligned} a_1 = b_1 = c_1 = d_1 = 1/2, \quad a_2 = -b_2 = -c_2 = d_2 = 1/2 \\ a_3 = -b_3 = c_3 = -d_3 = 1/2, \quad a_4 = b_4 = -c_4 = -d_4 = 1/2 \end{aligned} \quad (94)$$

Geometrický tvar orbitalů je shodný s sp , resp. sp^2 , orbitaly, osy symetrie sp^3 orbitalů (93) s koeficienty (94) však jsou v prostoru určeny vektory (obr.41)

$(1,1,1)$, $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$, $(1,-1,-1)$.



Obr.41

Směry os symetrie sp^3 orbitalů. Orbitály jsou rotačně symetrické kolem těchto os a jejich geometrický tvar je shodný s sp nebo sp^2 orbitaly.

Obdobně můžeme vytvářet hybridní orbitaly i z ostatních atomových vlnových funkcí. Kombinujeme je přitom tak, aby výsledné hybridní orbitaly měly prostorové rozložení potřebné pro výklad chemické vazby v té které molekule nebo jiné chemické struktuře.

V souvislosti s uvedeným postupem může vzniknout otázka, proč elektrony v atomu přecházejí do stavů reprezentovaných hybridními orbitaly, které se na první pohled zdají energeticky méně výhodné (např. $E_{2s} < E_{2p}$ v atomech se $Z > 1$, takže přechod elektronu z s-stavu do p-stavu vyžaduje dodání energie). Nesmíme však opomenout, že ve chvíli kdy se tvoří z atomů molekula, je každý z elektronů v jednotlivých atomech nejen v poli jádra vlastního atomu, ale i v poli nábojů z ostatních atomů. To samozřejmě modifikuje řešení získané pro izolovaný atom a energie potřebná k excitaci do energeticky vyšších stavů zastoupených v hybridním orbitalu, je nejen plně kompenzována, ale je zde i přebytek určující stabilitu molekuly. Jinými slovy: vlastní stavy elektronu v izolovaném atomu nejsou vlastními stavy elektronu v poli vlastního jádra a okolních elektronů a jader. Vytvářením hybridních orbitalů z atomových vlnových funkcí pouze využíváme možnosti, které nám aparát kvantové mechaniky (jmenovitě princip superpozice) dává k aproximativnímu vyjádření nových vlnových funkcí pro elektron v molekule. S obdobným postupem jsme se ostatně již seznámili v odst. V.2.