

· 基础理论研究 ·

原子轨道杂化的群论处理

李玉玲, 钟黎, 刘雪, 骆定法

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 用群论方法处理了 AB_n 型分子常见构型的原子轨道杂化, 得出了中心原子应采用的杂化形式和可能参加杂化的原子轨道.

关键词: 原子轨道; 杂化; 群论方法

中图分类号: O 641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2003)04-0408-03

杂化轨道理论是价键理论的核心内容之一, 具体确定目标分子的中心原子采用何种杂化形式, 采用哪些轨道进行杂化, 对于构建分子的分子轨道波函数, 进行量子力学处理具有十分重要的意义^[1-3]. 本文用群论方法对 AB_n 型分子的常见构型进行了处理, 得出了中心原子应采用的杂化形式和可能参加杂化的原子轨道.

1 群论处理

AB_n 型分子的中心原子(A)与周围原子(B或称配位原子)成键, 周围原子形成一组等价的方向性轨道, 以这一组等价的方向性轨道为基的表示为该分子点群的可约表示, 该可约表示可分解为该分子点群的不可约表示. 只有中心原子的原子轨道属于与上述可约表示所分解出的不可约表示的基, 才能与周围的那组轨道(群轨道)有效地成键^[4,5], 这样就可得出某种几何构型时中心原子可能取各轨道杂化方式和可能参加杂化的原子轨道. 下面对 AB_n 型分子常见的几种构型进行讨论.

1.1 AB_4 型(正四面体构型)

我们希望知道, 在四面体分子 AB_4 中, 原子A以什么样的原子轨道组成在原子A上4个 σ 轨道的集合, 轨道的瓣指向B原子, 即朝着四面体顶点. 这4个杂化轨道的集合形成分子对称群(即 T_d 群)表示的基.

我们用一个指向适当方向的向量来表示每个杂化轨道(见图1), 用 r_1, r_2, r_3, r_4 标记这些向量.

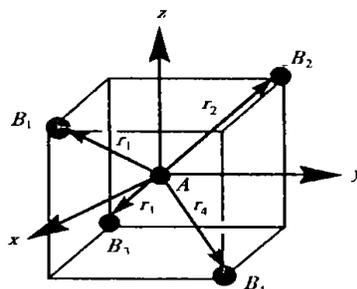


图1 坐标轴及 AB_4 型(正四面体)分子4个杂化轨道标号

Fig 1 Coordinate axis and the signs of four hybrid orbitals of AB_4 type (tetrahedron) molecule

以这4个向量的集合为基的表示的特征标分别为:

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	6σ
$\Gamma_{\text{正四面体}}$	4	1	0	0	2

上表特征标的得出利用如下规则: 把一个对称操作运用到一杂化轨道的集合(或用在代表它们的向量)上去, 某向量保持不变, 则表现在矩阵中对角元素等于1. 然而, 如果一个向量和某一其他向量由于操作而交换, 则两个相应的对角元素等于0, 即特征标等于不被对称操作移位的向量数目.

由 T_d 群的特征标表可得: $\Gamma_{\text{四面体}} = A_1 + T_2$

这说明组成4个杂化轨道的4个原子轨道, 其中必须包括1个 A_1 对称性的原子轨道和属于 T_2 表示的3个原子轨道, 特征标告诉我们, 分属上面2个表示的A原子轨道有:

A_1 : s; T_2 : (p_x, p_y, p_z) 或 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}).

收稿日期: 2003-03-05

作者简介: 李玉玲(1965-), 女, 河南信阳人, 信阳师范学院化学化工学院讲师.

因此, 杂化轨道组可以是 sp^3 或 sd^3 (注意这里 d^3 专指 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , 而不是其它 d 轨道). 从对称性的观点来看, sp^3 和 sd^3 杂化之间是没有差别的.

因为 sp^3 和 sd^3 杂化确实有相同的对称性, 所以四面体 AB_4 分子中的原子 A 不可能采用纯粹的 sp^3 或 sd^3 , 而是这两组的混合. 然而, 在很多情况下, 基于对各种轨道能量因素的考虑, 其中某一组杂化轨道可能贡献很小, 甚至可忽略. 例如碳原子可利用它的 $2s$ 及 $2p$ 轨道形成 sp^3 杂化轨道, 亦可利用 $2s$ 和能量最低的 $3d$ 轨道形成 sd^3 杂化. 然而在碳原子中, $3d$ 轨道在能量上相对 $2p$ 来说是如此之高 ($3d$ 轨道比 $2p$ 轨道能量约高 $961.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 即使部分应用 d 轨道也不会是显著的, 因此我们可正确断定, 碳以及第二周期的从锂以后到氟任何元素将利用 $2s2p^3$ 杂化. 但是应该注意, 这是由于能量原因而不是对称性原因.

反之, 如 $MnO_4^-, MnO_4^{2-}, CrO_4^{2-}$ 等中的锰、铬形成的 4 个 σ 键, sd^3 杂化不是主要的, 也是重要的. 这里最低可利用的 d 轨道是 $3d$, 而最低可利用的 p 轨道是 $4p$, 而且 $3d$ 轨道比 $4p$ 轨道能量低一些^[6].

1.2 AB_5 型(三角双锥构型)

用 r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 标记 5 个杂化轨道向量(见图 2):

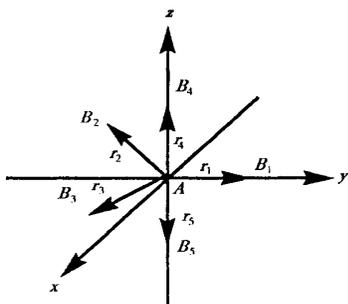


图 2 坐标轴及 AB_5 型分子 5 个杂化轨道标号

Fig 2 Coordinate axis and the signs of five hybrid orbitals of AB_5 type molecule

以这 5 个向量的集合为基的特征标为:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{三角双锥}}$	5	2	1	3	0	3

由 D_{3h} 的特征标表: $\Gamma_{\text{三角双锥}} = 2A_1 + A_2 + E$, 分属上述表示的 A 原子轨道为:

A₁: s, dz^2 ; A₂: p_z ; E: $(p_x, p_y), (d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

故可利用的杂化轨道可能是:

$$\left\{ \begin{array}{l} (1) ns, (n+1)s, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases} \\ (2) nd^2, (n+1)d^2, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases} \\ (3) s, dz^2, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases} \end{array} \right.$$

由于能量原因, 组合 (1) (2) 不应被采用, 所以 AB_5 型(三角双锥)中心 A 原子的常见杂化形式为 dsp^3 (d 专指 dz^2) 或 d^3sp (d^3 专指 $dz^2, d_{xy}, d_{x^2-y^2}, p$ 专指 p_z).

例 PF_5 , 一般采用 dsp^3 ; 而 $MoCl_5$, 一般采用组合 dsp^3 与 d^3sp , 这是因为 Mo 的 $4d$ 轨道与 $5p$ 轨道能量差不多.

1.3 其他 AB_n 型分子

同样的讨论, 可得出 AB_5 型(四方锥体), AB_3 型(平面三角形), AB_4 型(平面正方形), AB_6 型(正八面体)等中心 A 原子杂化形式, 结果如下:

1.3.1 AB_5 型(四方锥体)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_h$
$\Gamma_{\text{四方锥体}}$	5	1	1	3	1

$$\Gamma_{\text{四方锥}} = 2A_1 + B_1 + E,$$

分属上述表示 A 原子轨道为:

A₁: s, p_z, dz^2 ; B₁: $d_{x^2-y^2}$; E: (p_x, p_y) 或 (d_{xz}, d_{yz}) .

A 原子可能采用的杂化形式是: $dsp^3, sd^4, spd^3, sd^2p^2, pd^4, p^3d^2$ 共 6 种杂化方案, 由于能量原因, 一般采用 dsp^3 (这里 d 专指 $d_{x^2-y^2}$) 杂化^[7].

由此可见, 同是 dsp^3 杂化, 若 d 轨道为 dz^2 为三角双锥构型(见 2.2); 若 d 轨道为 $d_{x^2-y^2}$ 为四方锥构型.

1.3.2 AB_3 型(平面三角形)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{平面三角形}}$	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma_{\text{平面三角形}} = A_1 + E$$

分属上述表示的 A 原子轨道为:

A₁: s, dz^2 ; E: $(p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$.

A 原子可能采用的杂化形式是: sp^2 (p^2 专指 p_x, p_y), sd^2 (d^2 专指 $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$), dp^2 (d 专指 dz^2, p^2 专指 p_x, p_y), d^3 (d^3 专指 $d_{xy}, d_{x^2-y^2}, dz^2$)

1.3.3 AB_4 型(平面正方形)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{正方形}}$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

$$\Gamma_{\text{平面正方形}} = A_{1g} + B_{1g} + E_u,$$

分属上述表示的 A 原子轨道为:

$A_{1g}: s, d_z^2; B_{1g}: d_x^2 - y^2; E_u: (p_x, p_y)$.

A 原子可能采用的形式是: dsp^2 (d 专指 $d_x^2 - y^2$; p^2 专指 p_x, p_y), d^2p^2 (d^2 专指 $d_z^2, d_x^2 - y^2$; p^2 专指 p_x, p_y)

1.3.4 AB_6 型(八面体)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_v$
Γ 八面体	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$\Gamma_{八面体} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$,

分属上述表示的 A 原子轨道为:

$A_{1g}: s; E_g: (d_z^2, d_x^2 - y^2); T_{1u}: (p_x, p_y, p_z)$,

A 原子可利用的杂化形式是: d^2sp^3 (d^2 专指 $d_z^2, d_x^2 - y^2$)

1.3.5 AB_2 型

对 AB_2 型分子, 当分子为直线形时, 中心原子的杂化类型可为 sp (s, p_z) 或 pd (p_z, d_z^2)^[7]; 当分子为角形时, 中心原子的杂化类型可为 sp (s, p_y)、 sd (s, d_{yz})、 p^2 (p_y, p_z)、 pd (p_z, d_{yz} 或 p_y, d_z^2)、 d^2 (d_{yz}, d_z^2) .

2 结论

用群论方法处理了 AB_n 型分子常见的几种构型, 得出了中心原子可能采用的杂化方式和可能参加杂化的原子轨道, 见表 1. 可以看出:

- (1) 分子构型不同, 中心原子所采用的杂化形式不同 .
- (2) 同一构型分子, 中心原子可采用不同形式的杂化 .
- (3) 同一杂化形式, 因参加杂化所取原子轨道

不同, 构型不同 . 如同是 dsp^3 杂化, 当参加杂化的 d 轨道为 d_z^2 时为三角双锥构型, 而 d 轨道为 $d_x^2 - y^2$ 时为四方锥构型 .

表 1 分子常见的几何构型与轨道杂化

Tab 1 Geometric configuration and hybrid orbitals

配位数	几何构型	杂化类型	参与杂化原子轨道	实例
	直线形($D_{\infty h}$)	sp	s, p_z	BeF_2, CO_2
		pd	p_z, d_z^2	$Re_2Cl_8^{2-}$
2	角形分子(C_{2v})	sp	p_y	
		sd	s, d_{yz}	
		p^2	p_y, p_z	
		pd	p_z, d_{yz} 或 p_y, d_z^2	
		d^2	d_z^2, d_{yz}	
3	正三角形(D_{3h})	sp^2	s, p_x, p_y	BCl_3
		sd^2	$s, d_{xy}, d_x^2 - y^2$	
		dp^2	p_x, p_y, d_z^2	
		d^3	$d_{xy}, d_z^2, d_x^2 - y^2$	
4	正四面体(T_d)	sp^3	s, p_x, p_y, p_z	CH_4, SO_4^{2-}
		sd^3	$s, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$	MnO_4^-
4	正方形(D_{4h})	dsp^2	$s, p_x, p_y, d_x^2 - y^2$	PCl_4^-
		d^2p^2	$p_x, p_y, d_z^2, d_x^2 - y^2$	
5	三角双锥(D_{3h})	dsp^3	s, p_x, p_y, p_z, d_z^2	PF_5
		d^3sp	$s, p_z, d_{xy}, d_z^2, d_x^2 - y^2$	$MoCl_5$
	四方锥(C_{4v})	dsp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_x^2 - y^2$	$Ni(PEt_3)_3Br$
6	正八面体(O_h)	d^2sp^3	$s, p_x, p_y, p_z, d_z^2, d_x^2 - y^2$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}, SF_6$
		三角棱柱(D_{3h})	d^4sp	$s, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_x^2 - y^2$

注: 主轴为 z 轴; 所举例子中, 有些例子是同一几何构型两种杂化方案的混合 .

参考文献:

- [1] SHRMERDF, ATKNSP, LANGFORDCH. *Inorganic Chemistry* [M]. 2nd ed. New York: W. H. Freeman and Company, 1994. 88.
- [2] ALBERTYRA, SLBEYRJ. *Physical Chemistry* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1992. 404.
- [3] 江元生. 结构化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997. 126-152.
- [4] F. A. 科顿著; 刘春万, 游效曾, 赖伍江译. 群论在化学中的应用[M]. 第 3 版. 福州: 福建科技出版社, 1999. 147-175.
- [5] DAVDM. 毕晓普著; 新民, 胡文海, 等译. 群论与化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984. 265-271.
- [6] F. A. 科顿著; 刘春万, 游效曾, 赖伍江译. 群论在化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1975. 202.
- [7] 徐光宪, 王祥云. 物质结构[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1987. 213.

Treatment of atomic orbits hybrid with method of group theory

LIYU-ling, ZHONGLI, LIUXUE, LUODING-fa

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: The atomic orbits hybrids of AB_n type was treated with the method of group theory. The probable orbital hybrid type of the central atom and hybridized atomic orbit were predicted

Key words: atomic orbital; hybrid; method of group theory

责任编辑: 张建安

