

σ 杂化轨道与群论初步*

游东宏

(宁德师专化学系 352100)

摘要 本文从分子对称性的角度论述群论在 σ 杂化轨道的分子中一些具体应用。

关键词 杂化轨道, 群论, 分子对称性, 点群, 对称性, 对称操作, 特征标, 可约表示, 不可约表示。

群论是近代数学的一个分支, 它是研究群的结构、表示及其应用的数学理论。在化学中群论的应用是与分子对称性紧密相连的。由于化学中的某些物质具有一定的对称性, 分子体系就必然具有相应的性质。分子对称性是考虑原子在其平衡位置的排列情况, 它可以使我们直接获得有关分子性质的定性知识, 从而预测分子中的轨道杂化方式、类型, 进而确定分子结构。因此群论方法多用于对杂化轨道理论、分子轨道理论、振动光谱、晶体场理论等一系列问题的研究。可以说化学中的群论可以引导人们了解分子内部的运动情况, 从而实现从宏观到微观的探索。

群论应用于分子结构的问题, 是基于分子外形的对称性与分子的结构有着内在的联系, 而其联系的桥梁是分子的波函数。它可以作为分子所点群的不可约表示的基。杂化轨道理论主要是研究分子的几何构型, 而构型和杂化的原子轨道在空间的分布和方向有密切联系。由于在微观世界中, 分子都具有一定的对称性, 对称性不同, 则其分子的构型也必然不同, 因此分子的对称性就与杂化轨道有着内在的联系。应用群论的方法则可以了解在具有一定形状 of 分子化学成键中, 中心原子采用的杂化形式。现分别对一些 AB_n 型分子构型进行讨论。

1 具有 D_{3h} 对称性的 AB_3 型分子

例 1 求 BF_3 分子中B原子 σ 杂化轨道组成。

具有 D_{3h} 对称性的 AB_3 型分子的构型是平面三角形, A位于三角形中心, 三个B原子分别位于三个顶点。如 BF_3 , NO_3^- , SO_3 , CO_3^{2-} 等, 其中心原子A是以三个等同的 σ 杂化轨道与B原子形成 σ 键的。它的坐标和特征标表如图1和表1。

从不被操作移位的向量数可以求出可约表示的特征标 Γ (列于 D_{3h} 特征标表1最后一行)。

知道了可约表示的特征标, 可以用利 $n = \frac{1}{h} \sum_R X(R) X(R) \cdot N$ 来求出不可约表示:

* 收稿日期: 1994年4月

表 1

D_{3h}	E	$2L_z$	$3L_z$	M_h	$2\bar{L}_z$	$3M_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(xz, yz)
Γ	3	0	1	3	0	1	$(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$

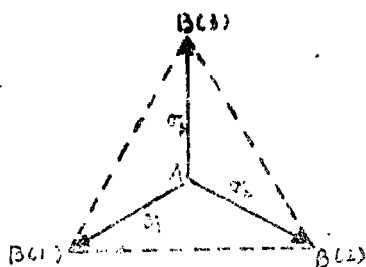


图 1

$$n_{A_1'} = \frac{1}{12} [1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 3 + 3 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times 1] = 1$$

$$n_{A_2'} = \frac{1}{12} [1 \times 1 \times 3 + 2 \times 1 \times 0 + 3 \times (-1) \times 1 + 1 \times 1 \times 3 + 3 \times 1 \times 0 + 3 \times 1 \times (-1)] = 0$$

.....

$$n_{E'} = \frac{1}{12} [1 \times 2 \times 3 + 2 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1 + 1 \times 2 \times 3 + 3 \times (-1) \times 0 + 3 \times 0 \times 1] = 1$$

.....

$$\Gamma = 1 A_1 + 1 E'$$

从特征标表中可以知道S, d_{z^2} 属于 A_1' ; P_x , P_y , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} 属于 E' , 因此一共可得四种组合成杂化轨道的方式

$$(1) \quad S, P_x, P_y (SP^2) \quad (2) \quad S, d_{x^2-y^2}, d_{xy} (Sd^2)$$

$$(3) \quad d_{z^2}, P_x, P_y (dP^2) \quad (4) \quad d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, (d^3)$$

对于具有 D_{3h} 对称性的 AB_3 型分子来说, 群论只能说明中心原子A的上述四种杂化都是可能的。究竟采取哪种方式杂化, 则还需要考虑轨道能量的高低等, 这就需要作量子化学计算, 而群论对此无能为力。所以单独用群论解决问题是有局限性的。

2 具有 T_d 对称性的 AB_4 型分子

CH_4 , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} 等这些 AB_4 型分子属 T_d 群。 T_d 群有24个元素, 分为5类, 有5个不等价不可约表示。以 CH_4 为例, 它的坐标轴和特征标表如图2和表2。

碳原子的四个杂化轨道指向四面体顶点, 以向量 σ_1 , σ_2 , σ_3 , σ_4 代表四个杂化轨道, 当 T_d 的群元素作用于四个杂化轨道时, 从不被操作移位的向量数可以求出可约表示的特征标(见特征标表2)。

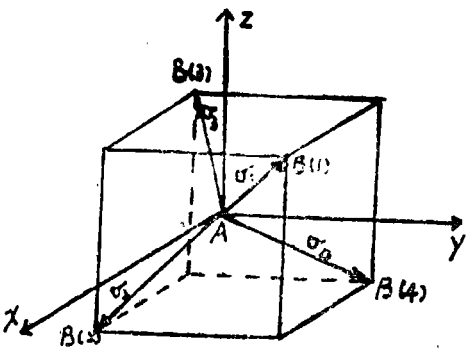
将可约表示的特征标与特征标表作比较, 可以看出 $\Gamma = A_1 + T_2$ (也可用 $n = \frac{1}{h} \sum_R$

$X(R)X_i(R)N$ 计算)。

从特征标表中可以知道, 属于 A_1 的只有S轨道, 属于 T_2 的有两组(P_x , P_y , P_z)和

(dx_{yz} , dxz , dyz) 因此可有两种组成杂化轨道的方式

表 2



T_d	E	$8L_3$	$3L_2$	$6\bar{L}_4$	$6M_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	(z^2, x^2-y^2)
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (xy, xz, yz)$
Γ	4	1	0	0	2	$(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$

图2 正四面体型的 AB_4 型分子

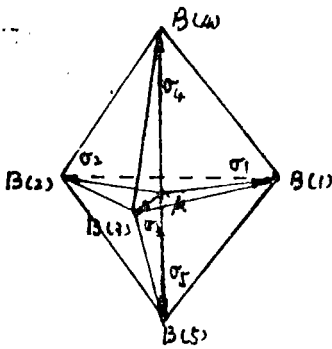
- (1) S, P_x, P_y, P_z
- (2) $S, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$

如 CH_4 就是采用 sp^3 杂化, MnO_4^- 属 sd^3 杂化。

3 具有 D_{3h} 对称性的 AB_5 型分子

这种分子的几何构型为三棱双锥。如 Pd_5 , 它虽与 BF_5 等分子具有相同的对称性, 但因其杂化轨道数目不同, 因而其结果也不相同,

表 3



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(T_x, T_y) (x^2-y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	T_z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
Γ	5	2	1	3	0	3	

图3 $AB_5 (D_{3h})$ 型分子

Γ 可分解为 $\Gamma = 2A'_1 + A'_2 + E'$ 。属于这些不可约表示的原子轨道是

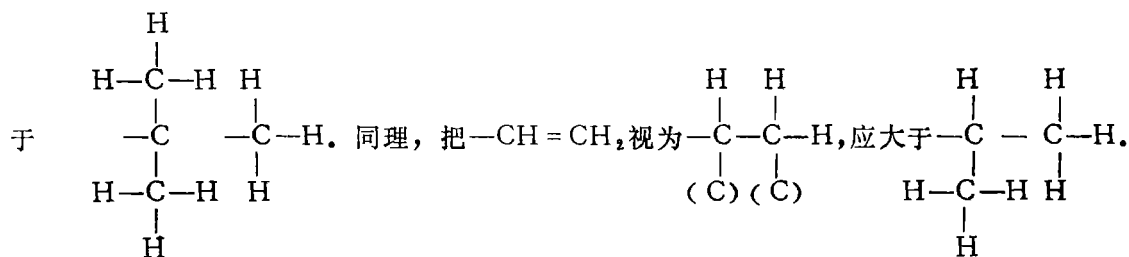
- A'_1 : S, d_{z^2}
- A'_2 : P_z
- E' : $(P_x, P_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

因此可组成两种杂化轨道

- (1) $S, d_{z^2}, P_z, P_x, P_y \xrightarrow{\text{组合}} dsp^3$ 杂化
- (2) $S, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, P_z \xrightarrow{\text{组合}} d^3sp$ 杂化

由于 Γ 中含有 2 个不可约表示的 A'_1 , 因此所组成的杂化轨道中必须含有 2 个属于 A'_1 的原子轨道。

(下转第29页)



我们是应用这个次序进行工作的。即前述所列的第3个次序是正确的。建议我国高教研究中心及中国化学会等有关权威机构能以适当的方式统一有机基团的次序, 以防发生混淆。

参 考 文 献

- 1 叶秀林. 立体化学. 北京: 高等教育出版社, 1980. 76
- 2 汪巩. 有机化合物的命名. 北京: 高等教育出版社, 1984. 300
- 3 河南师范大学等校. 有机化学. 开封: 河南大学出版社, 1987. 133
- 4 东北师范大学等五院校. 有机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1988. 147
- 5 邢其毅等. 基础有机化学: 上册. 北京: 人民教育出版社, 1982. 249
- 6 Milton Orchin, etc. The Vacnbulary of Organic Chemistry, New York, 1980. 126

(上接第24页)

群论在化学方面的应用很广。在应用于分子结构问题上, 它不能回答分子的所有结构问题, 只能在一定程度上解决与分子对称性有关的那一部分问题。解决一些其它问题, 还需要其它多方面的知识。

参 考 文 献

- 1 项斯芬. 无机化学新兴领域导论. 北京: 北京大学出版社, 1988. 31~32
- 2 Bishop D M. 群论与化学. 北京: 高等教育出版社, 1983. 259~270
- 3 蒋栋成, 郭用猷. 群论与化学基础. 长春: 吉林科学技术出版社, 1987. 133~146
- 4 周宏立. 群论与现代化学入门. 北京: 化学工业出版社, 1988. 84~88, 193~208