

分子轨道中的“对称性匹配原则”

分子轨道理论认为：分子轨道的形成是以原子轨道发生重叠为前提，这个前提需要对称性允许。即原子轨道组成分子轨道时，首先要满足对称性匹配原则。所谓对称性匹配原则，就是组成分子轨道的原子轨道要相互匹配，以保证轨道的重叠积分值不为零，即要求重叠积分 $S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau \neq 0$ 。如果 $S_{AB}=0$ ，则意味着原子轨道 ψ_A 和 ψ_B 电子云不发生重叠，或两个重叠部分相互抵消，这样不能形成稳定的分子轨道。所以，对称性匹配条件是和重叠积分直接相关，重叠积分不等于零，说明两原子轨道对称性匹配，重叠积分等于零，轨道对称性不匹配。对于形成分子轨道要求的另外两条规则，即能量相近和最大重叠原则是间接和重叠积分有关。因为如果能量差别较大，其重叠积分近似为零，如果两原子轨道不能最大重叠，其重叠积分就很小或近似为零。所以，原子轨道要有效地形成分子轨道，其条件是原子轨道的重叠积分 S_{AB} 的数值要大。因此，对称性匹配原则保证重叠积分不为零，而能量相近和最大重叠原则使重叠积分尽量的大，则形成的分子轨道稳定性就高。

群论观点指出，对称性匹配的原子轨道可组成分子轨道——成键轨道和反键轨道，对称性不匹配的原子轨道只能组成非键分子轨道。所谓对称性匹配是指中心原子轨道与配体群轨道在所属分子对称群中，具有相同的不可约表示。现代分子轨道理论运用群论观点明确指出：

- (1)并非分子中原子的任意原子轨道都能有效地组合成分子轨道，只有在分子点群中对称性一致的，即属于同一不可约表示的原子轨道才能有效地进行线性组合形成分子轨道；
- (2)原子轨道对称性匹配与否是由不可约表示决定的，而不是由波函数正负值及波函数的位相叠加所决定；
- (3)对称性匹配的原子轨道不仅可组成成键分子轨道，而且同样可组成反键分子轨道；
- (4)对称性不同的原子轨道组合只能形成非键分子轨道。

如何判断原子轨道是否满足对称性匹配条件？以键轴为2次轴和以包含键轴的原子轨道的节面（如果有的话）为对称面进行二次对称操作，如果原子轨道均具有相同的对称性，则为对称性匹配，凡对同一对称操作出现对称性不一致的，则为对称性不匹配。提出这种判据有两点理论依据：

- (1)分子轨道按对称性分类有三种，对键轴呈圆柱型对称的分子轨道为 σ 分子轨道；有一个包含键轴的节面的分子轨道为 π 分子轨道；有两个包含键轴的节面的分子轨道为 δ 分子轨道。这说明各种 σ 类型的分子轨道均具有2次轴（键轴）对称性或反对称性， π 、 δ 分子轨道有包含键轴的节面的反对称。
- (2)原子轨道线性组合成分子轨道时，分子轨道的对称性与原子轨道的对称性保持一致。具有 σ 或 π 对称性的分子轨道必须和具有相同对称性的原子轨道相关联。由此推断分子轨道中包含键轴的节面必然是从原子轨道中保留而来。因此键轴的二次对称性或反对称性及包含键轴的节面反对称性是体现分子轨道形成过程的特征对称性，可以用来判断组成分子轨道的原子轨道的对称性是否匹配。