

## 原子轨道和分子轨道的对称性

对称性是物质的一种基本属性，研究对称性不仅可以了解各种物质间的联系，还有助于掌握其性质及变化规律。例如， $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 是三种聚集状态不同、性质各异的物质。根据对称性的研究，可以设想通过 $\text{BeCl}_2$ 中的 $\text{Be}$ 原子核和 $\text{CO}_2$ 中的 $\text{C}$ 原子核，分别有一垂直于核间连线的轴，如图3.1所示。



图 3.1  $\text{BeCl}_2$  和  $\text{CO}_2$  的  $\text{C}_2$  对称轴

绕此轴旋转  $180^\circ$ ，分子可得“重现”，即恢复未旋转前的样子，通常以  $\text{C}_2$  符号表示， $\text{C}$  表示旋转， $2$  表示旋转  $360^\circ$  情况下可有两次“重现”，此轴称为  $\text{C}_2$  旋转轴，简称  $\text{C}_2$  轴。在  $\text{H}_2\text{O}$  中也有这样的  $\text{C}_2$  轴，如图 3.2 所示。它通过的是  $\text{O}$  原子核和键角  $\angle\text{HOH}$  的平分线。虽然以上三种化合物的性质差别很大，但都具有  $\text{C}_2$  轴对称轴。

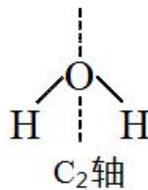


图 3.2  $\text{H}_2\text{O}$  分子的  $\text{C}_2$  对称轴

又如， $\text{BF}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{NH}_3$ ，它们的空间构型如图 3.3 所示。在  $\text{BF}_3$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  中分别通过  $\text{B}$  和  $\text{C}$  原子核，设想有一垂直于这个分子和离子平面的轴，它是  $\text{C}_3$  轴。绕此轴旋转  $360^\circ$ ，可使它们得到三次“重现”。而在  $\text{NH}_3$  中这样的  $\text{C}_3$  轴则是通过  $\text{N}$  原子核垂直于三角锥底面。

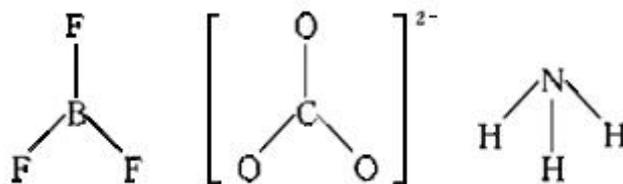


图 3.3  $\text{BF}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{NH}_3$  分子空间构型

这样的对称性不仅分子或离子有，原子轨道和分子轨道也有。例如， $\text{P}_x$  轨道，若取  $x$  轴为旋转轴，旋转  $180^\circ$  后，在同一平面上波函数  $\psi$  的数值和符号均未变，如图 3.4 所示，这种对称叫做  $\sigma$  对称，显然， $s$  轨道同样是  $\sigma$  对称的。



图 3.4  $\text{P}_x$  轨道的  $\text{C}_2$  对称轴

对于  $P_z$ (或  $P_y$ )轨道来说, 如仍取  $x$  轴作旋转轴, 虽然每旋转  $180^\circ$ 后波函数 $\psi$ 的数值恢复, 但符号却相反, 如图 3.5 所示, 这种对称叫做反对称, 又称 $\pi$ 对称。

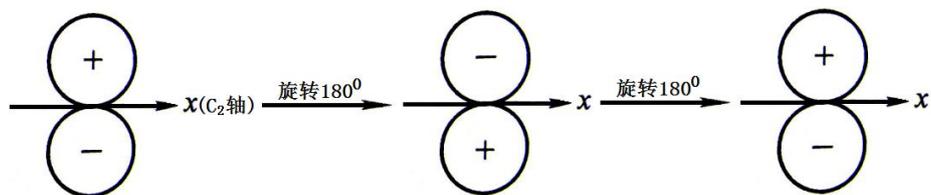


图 3.5  $P_z(P_y)$ 轨道与旋转轴

同理,  $d$  轨道也有这样的 $\sigma$ 对称和 $\pi$ 对称之分。例如,  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$ 均取  $x$  轴作旋转轴, 如图 3.6 所示,  $d_{x^2-y^2}$  有 $\sigma$ 对称,  $d_{xy}$ 有 $\pi$ 对称, 同理可知  $d_{z^2}$  是 $\sigma$ 对称的,  $d_{yz}$  和  $d_{xz}$  是 $\pi$ 对称。

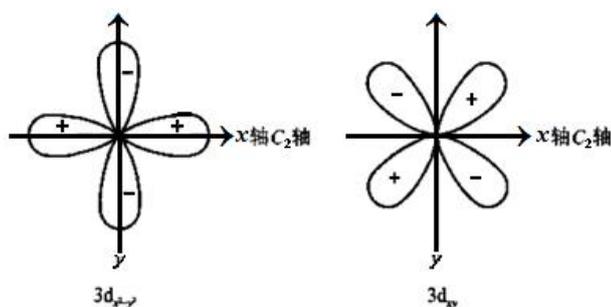


图 3.6  $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{xy}$  轨道与旋转轴

下面讨论分子轨道的对称性, 对 $\sigma$ 分子轨道和 $\pi$ 分子轨道, 取核间连线为旋转轴, 其为  $C_2$  轴, 图 3.7 中三种分子轨道 ( $\sigma_s$ 、 $\sigma_{p_x}$ 、 $\pi_{p_y(z)}$ ) 的对称性如下。

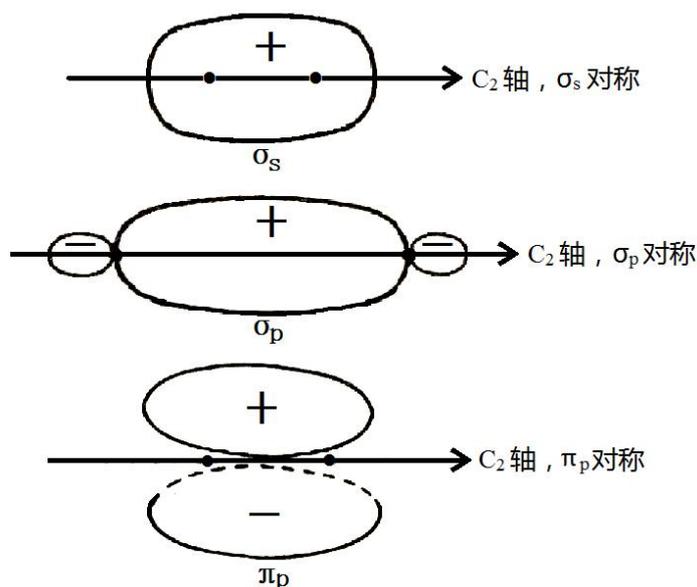


图 3.7 三种分子轨道的对称性示意图

所以, 分子轨道理论中提到的 $\sigma$ 轨道或 $\pi$ 轨道, 实质上指的是具有 $\sigma$ 对称或 $\pi$ 对称的分子轨道。前面讨论过的形式分子轨道的三原则中所说的对称性匹配就是指原子轨道的这种对称性匹配,  $\sigma$ 与 $\sigma$ 匹

配,  $\pi$ 与 $\pi$ 匹配, 反之, 则不能成键。例如, HF 分子中  $1s$  与  $2p_x$  属于 $\sigma$ 与 $\sigma$ 匹配成键, 而  $1s$  和  $2p_y$  (或  $2p_z$ ) 则属于 $\sigma$ 与 $\pi$ 不匹配, 不能成键。

旋转轴只是对称性研究的一个内容, 另外还有对称中心。对称中心以  $i$  表示。在  $\text{BeCl}_2$  中存在这种  $i$  对称性,  $i$  在  $\text{Be}$  原子核上, 当  $\text{Cl}$  经过  $\text{Be}$  中心向相反方向作直线等距离延伸可找到另一个  $\text{Cl}$  (“重现”)。在  $\text{BF}_3$  中却不存在  $i$  对称性, 因为  $\text{F}$  经过  $\text{B}$  向相反方向作直线等距离延伸时找不到另一个  $\text{F}$  (不“重现”)。

原子轨道以原子核为对称中心  $i$ , 在  $i$  的两边  $\psi$  符号相同时叫做中心对称或  $g$  对称。另一种是中心反对称的, 在  $i$  的两边符号相反, 又称  $u$  对称。s 和 d 轨道都是  $g$  对称的, p 轨道则是  $u$  对称。

对于分子轨道, 如果是同核双原子分子, 可取核间联线的中点作为对称中心  $i$ , 对照分子轨道图形可以看出 $\sigma$ 成键轨道都是  $g$  对称的,  $\sigma^*$ 反键轨道则为  $u$  对称,  $\pi$ 轨道则反之, 即 $\pi$ 成键轨道为  $u$  对称,  $\pi^*$ 反键轨道为  $g$  对称。至于异核双原子分子, 不存在对称中心  $i$ , 当然也无  $g$ 、 $u$  之分。

关于  $C_2$  和  $i$  的对称性, 可归纳如下:

操 作	对 称	反 对 称
$C_2$ 绕轴旋转 $180^\circ$	$\sigma$	$\pi$
$i$ 向相反方向作直线等距离延伸	$g$	$u$