

原子轨道对称性匹配的判据

李国宝

(云南师范大学化学系)

摘要 本文对目前国内外教材和杂志有关原子轨道对称性的判据作了简要讨论, 提出了一种新的判据.

关键词 原子轨道 对称性 对称算符

在 LCAO—MO 理论中, 原子轨道要有效地形成分子轨道必须同时具备三条件, 就是对称性匹配、能量相近和最大重叠, 这三条件是缺一不可的. 所谓对称性匹配、即要求重叠积分 $S_{AB} = \int \varphi_A^* \varphi_B d\tau \neq 0$. 如果重叠积分 $S_{AB} = 0$, 就意味着原子轨道 $\varphi_A^* \varphi_B^*$ 不发生重叠, 或两原子轨道在重叠区域的重叠积分互相抵消, 这样必然导致交换积分 $\beta = H_{ab} = 0$, 于是就不能形成分子轨道. 只有重叠积分 S_{AB} 不等于零, 交换积分 β 才不等于零, 这样就可以形成分子轨道. 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, 重叠积分等于零说明两原子轨道对称性不匹配. 对于能量相近和最大重叠条件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. 所以重叠积分不等于零是对两原子轨道对称性匹配而言的, 重叠积分的数值要求较大, 是对其余二条件—能量相近和最大重叠而言的. 综合考虑可以得出这样的结论, 即两原子轨道要有效地形成分子轨道, 其条件是两原子轨道的重叠积分 S_{AB} 的数值较大, 于是就把上述三条件包含在其中了, 两原子轨道只要重叠积分较大, 就可以形成分子轨道. 重叠积分的数值在 0 到 1 之间, 当核间距为零时 $S_{AB} = 1$, 原子轨道如果满足三条件, 必然有 S_{ab} 不等于零且数值较大. 因此, 原子轨道形成分子轨道, 重叠积分是至关重要的问题, 在数学过程中应抓住这一要害, 原子轨道要有效地形成分子轨道, 实质问题是重叠积分的问题, 对称性匹配是讲的重叠积分不等于零, 能量相近和最大重叠是讲的重叠积分要较大, 三者合并起来就是重叠积分较大, 重叠积分不为零也就包括在其中了.

上面说明了原子轨道有效形成分子轨道的实质是重叠积分的问题, 下面讨论怎样判定两原子轨道对称性是否匹配? 最后提出一种新的判据, 这就是本文要说明的问题.

在现行国内外教材和《化学通报》中, 关于两原子轨道对称性匹配的判据有下列三种:

1 两原子轨道对 C_2 轴 (分子键轴) 的对称性是否一致.

2 两原子轨道在同一对称算符作用下, 对称性是否一致.

3 最多用 l_1+l_2 个包含键轴 x 的对称算符分别作用两原子轨道, 对称性是否同步一致.

上述三种判据作为原子轨道对称性的判据是错误的, 在实际应用中常出现(例外). 下面举例说明. 如原子轨道 p_x 和 d_{yz} , 对称算符 $\hat{c}_2(x)$ 的作用下, 分别是对称的, 两原子轨道对称性相同, 按第一种判据这两原子轨道对称性匹配, 实际上原子轨道 p_x 和 d_{yz} 对称性是不匹配的, 当两原子轨道沿键轴 x 发生重叠时, 其重叠积分为零, 因此, 第一种判据出现错误. 又如原子轨道 s 和 p_y , 用对称算符 $\hat{\sigma}_{xy}$ 分别作用这两个原子轨道, 分别是对称的, 对称性相同, 按第二种判据, 这两个原子轨道对称性匹配, 实际上原子轨道 s 和 p_y 对称性是不匹配的, 重叠积分为零, 第二种判据出现错误. 如果按第三种判据进行判定, s 轨道和 p_y 轨道其角量子数之和是 $0+1=1$, 只要选一个对称算符就可以了, 当选用对称算符 $\hat{\sigma}_{xy}$ 时, 同样出现错误, 把对称性不匹配的原子轨道 s 和 p_y 错判为是对称性匹配的, 第三种判据也出现错判. 象这类的例子还可以举出很多, 在此就不一一列举了. 上述三种判据, 虽然应用时对某些原子轨道是正确的, 如选 x 轴为分子键轴时, 用含 x 轴的对称算符 \hat{c}_2 、 $\hat{\sigma}_{xy}$ 、 $\hat{\sigma}_{xz}$ 对原子轨道 s 和 p_x 分别进行作用时, 用这三种判据进行判定, 都得出这两个原子轨道对称性是匹配的, 这是正确的; 但是应用到另一些原子轨道时就出现错判, 会得出和实际相反的结论. 用上述三种判据必然出现很多例外, 发生错判, 因此这三种判据都不能作为原子轨道对称性的判据. 如何判定两原子轨道的对称性是否匹配? 原子轨道对称性的判据是什么呢? 通过下面的讨论来回答这个问题.

选 X 轴为双原子分子的键轴, 用 $\hat{c}_2(x)$ 和包含分子键轴 X 的 $\hat{\sigma}_{xy}$ 两个对称算符, 分别作用十六个原子轨道的角度分布图(其中 s 、 p 、 d 等原子轨道的角度分布图较常见, f 轨道的角度分布图请参看【7】中“一般组”图), 通过对称性变化的规律, 就可以知道原子轨道对称性匹配的情况. 两个对称算符作用十六个原子轨道后, 将对称性相同的原子轨道各分成一组, 共分成四个组, 通过对称性变化的规律即可抽象出原子轨道对称性的判据.

对称算符 $\hat{c}_2(x)$ 和 $\hat{\sigma}_{xy}$ 作用于十六个原子轨道后, 对称性变化如下表:

	I 组 (σ 型轨道)						II 组 (π_y 型轨道)	
	S	P_x	dx^2-y^2	dz^2	$fx(5z^2-r^2)$	$fx(x^2-3y^2)$	p_y	d_{xy}
$\hat{c}_2(x)$	对称	对称	对称	对称	对称	对称	反对称	反对称
$\hat{\sigma}_{xy}$	对称	对称	对称	对称	对称	对称	对称	对称

	II 组 (π_y 型轨道)		III 组 (π_z 型轨道)				IV 组 (δ 型轨道)	
	$f_y(5z^2-r^2)$	$f_y(3x^2-y^2)$	p_z	d_{xz}	$f_z(5z^2-3r^2)$	$f_z(x^2-y^2)$	f_{xyz}	d_{yz}
$\hat{c}_2(x)$	反对称	反对称	反对称	反对称	反对称	反对称	对称	对称
$\hat{\sigma}_{xy}$	对称	对称	反对称	反对称	反对称	反对称	反对称	反对称

如上表, 两个对称算符 $\hat{c}_2(x)$ 和 $\hat{\sigma}_{xy}$ 分别作用十六个原子轨道后, 按对称性变化规律分成四个组: 在两个对称算符作用下都是对称的, 是 σ 型轨道为第一组; 在两对称算符作用下是反对称和对称是 π_y 型为第二组; 在两对称算符作用下都是反对称是 π_z 型轨道; 在两对称算符作用下是对称和反对称是 δ 型轨道为第四组. 每组内各原子轨道是对称性匹配的, 各组间原子轨道对称性不匹配的. 当选定两对称算符, 分子键轴是 X 轴时, 用这两个对称算符分别作用十六个原子轨道后, 原子轨道的对称性就一目了然了, 不但知道各原子轨道对称性匹配的情况, 而且还知道各原子轨道的类型, 即各原子轨道可以形成什么类型的分子轨道, 如第一组原子轨道可以形成 σ 分子轨道, 第二、三组原子轨道可以形成 π 分子轨道, 第四组原子轨道可以形成 δ 分子轨道. 当不考虑 f 轨道时可以形成十四分子轨道. 通过两对称算符作用十六个原子轨道的对称性变化规律, 就可以提出原子轨道对称性的判据.

原子轨道对称性匹配的判据是: 在两对称算符作用下都具有相同对称性的原子轨道是对称性匹配的, 如对称性不一致就是不匹配. 如 s 轨道和 p_x 轨道在这两个对称算符作用下, 都是对称的, 故这两个原子轨道对称性匹配. 又如 s 轨道和 p_y 轨道, s 轨道在两个对称算符作用下是对称和对称, p_y 轨道是反对称和对称, 对称性不同步一致, 即不相同, 故这两个原子轨道对称性不匹配. 判定原子轨道对称性是否匹配, 我们是选择两个对称算符, 这样较合理. 选一个对称算符作为判据不合适的原因是, 对于实际上对称性匹配的原子轨道, 总可以找到一个对称算符作用后对称性是一致的, 这样就会把本来对称性不匹配的原子轨道错判为对称性是匹配的, 因此, 目前国内外教材有关原子轨道对称性匹配的判据只用一个对称算符作为判据是错误的, 同理用更多的对称性算符作为判据也是错误的, 对称算符选得多, 如选 l_1+l_2 个对称算符, 前面已讲过会发生错判, 再是当判定 f 轨道和 f 轨道时, 要六个对称算符, 既找不到包含键轴的六个对称算符, 也无法得出对称性变化的规律, 就无法判定原子轨道的对称性.

在应用时可以用上述判据, 也可以利用上面的表就可以确定原子轨道对称性匹配的情况. 值得注意的是, 当分子键轴选择不同, 原子轨道的对称性变化就会发生改变. 原子轨道形成分子轨道必须同时具备三个条件, 上述表中, 对于 d_{z^2} 、 $f_x(sz^2-r^2)$ 和 $f_y(sz^2-r^2)$ 原子轨道, 按对称性的要求, 前两个轨道可以分别和第一组的其它轨道形成 σ 分子轨道, 后一个轨道可以和第二组的各轨道形成 π_y 分子轨道, 但是由于它们和其它原子轨道形成分子轨道时, 即使能量相近和最大重叠两条件也满足, 重叠积分仍很小, 形成的化学键极弱, 可以近似认为这三个原子轨道不能和同组的原子轨道形成较稳定的分子轨道. 因此, 这三个原子轨道在使用时要注意, 它们不能和同组的其它原子轨道形成分子轨道. 如果选 z 轴为分子键轴, 这三个原子轨道就可以和有关原子轨道形成分子轨道了. 再是通过上述原子轨道对称性判据的讨论可以得出这样的结论: 原子轨道形成分子轨道对称性守恒. 也就是说, 原子轨道和分子轨道必须具有相同的对称性, 或者说, 分子轨道保存了原子轨道的对称性. 如当我们选 x 轴作为分子键轴时, s 和 p_x 原子轨道可能形成 σ 分子轨道, 两原子轨道和 σ 分子轨道都具有对 x 轴呈园柱形对称的性质, 没有包含键轴的节面, 原子轨道和分子轨道具有相同的对称性质, 可以说成轨道对称守恒. 从轨道对称守恒也可以判定原子轨道对称性是否匹配? 这里就不讨论了, 拟作另文报导.

参 考 文 献

- 1 徐光宪,《物质结构(上册)》,人民教育出版社,1961;265.
- 2 谢有畅、邵美成,《结构化学》,人民教育出版社,1979;95.
- 3 吉林大学等编,《物理化学基本原理(下册)》,人民教育出版社,1976;488.
- 4 何福城、朱正和,《结构化学》,人民教育出版社,1979;115.
- 5 潘道皐、赵成大、郑载兴《物质结构》,人民教育出版社,1983;182.
- 6 周伟良,化学通报,(11) 1983;40.
- 7 熊慧龄,化学通报,(5) 1981;59.

CRITERION OF SYMMETRY MATCHING FOR ATOMIC ORBITALS

Li Guo bao

(Department of chemistry, Yunna Teacher's University)

ABSTRACT The criteria of symmetry matching for atomic orbitals given in textbooks and journals both at home and abroad were discussed and a new Criterion was proposed by the author.

KEY WORDS Atomic orbital Symmetry Symmetry operator