

# LCAO-MO 的对称性匹配原则

刘 范 何伯珩

(华中师范大学化学系 武汉)

对称性匹配原则是 LCAO-MO 的基本原则。一般从 AO 或 MO 的中心对称性出发, 或仅根据一两个对称操作做出判断, 显然是不妥的。也有的用含键轴的全部对称操作逐个地进行考察, 无疑是正确的, 但过于繁琐。本文从两 AO 的重叠积分和 LCAO 的一般原则出发, 提供一个简明而严格的判据<sup>[1]</sup>, 并进一步从理论和算法上讨论、计算了匹配的可能重叠数。关于复杂重叠的讨论, 将有另文介绍。

## 一、对称性匹配的判据

设由 A、B 两原子组成的 A-B 键, 如图 1 所示, 由于双原子分子受圆柱形对称场的制约, 分子取椭球坐标  $(\mu, \nu, \varphi)$ , 两组成原子取球坐标  $(\gamma, \theta, \varphi)$ , 若有一电子位于点 q, 则三者具有相同的  $\varphi$  角—AqB 面与 xz 面之间的夹角, 两 AO 与 MO 的  $\Phi_m(\varphi)$  相同。根据重叠积分  $S = \int \Phi_A^* \Phi_B d\tau$  是否为零的准则, 若将重叠积分写成下式

$$S = S_{R\phi} \cdot S_{\phi} \quad \text{式中} \quad S_{\phi} = \int_0^{2\pi} \Phi_{m_A}(\varphi) \Phi_{m_B}(\varphi) d\varphi$$

则在上述分子中, 仅当  $m_A = m_B$  时,  $S_{\phi} = 1$ , 若  $m_A \neq m_B$ , 则由  $\Phi_m(\varphi)$  的正交性,  $S_{\phi} = 0$ , 所以

$$S_{\phi} = \delta_{m_A m_B}$$

可见  $S_{\phi}$  是确定两 AO 是否对称匹配的决定因素, 而  $S_{R\phi}$  仅决定重叠程度的大小, 即  $S$  值的大小, 它与 MO 理论中最大重叠的要求相关。

由于上面讨论的是复波函数, 实际上不论  $m$  为何值, 都不能得到我们所熟悉的具有  $\sigma$ 、 $\pi$ 、 $\delta$  等图形特点的 MO, 为此, 有必要用实波函数讨论。已知

$$\Phi_{|m|}(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m| \varphi \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m| \varphi & |m| \neq 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & |m| = 0 \end{cases}$$

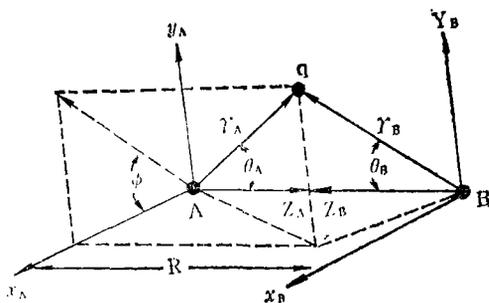


图 1

$$\therefore S_{\phi} = \int_0^{2\pi} \Phi_{|m_A|}(\varphi) \Phi_{|m_B|}(\varphi) d\varphi = \delta \cos \delta_{|m_A||m_B|}$$

即仅当两 AO 具有完全相同的三角函数 (包括相因子) 时, 才具有对称匹配。由此可得出结论: 由实波函数表示的两相邻原子的 AO 重叠时, 具有相同对称性并可组成一定类型 MO 的充要条件, 是它们具有相同的三角函数  $\cos|m|\varphi$  或  $\sin|m|\varphi$  或常数  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ 。

若进一步对三角函数的周期性进行分析, 可直接证明:  $\Phi_{|m|}(\varphi)$  相同的 AO 具有相同的含键轴节面, 且节面数等于  $|m|$ 。

综上所述, 可得出如下结论: 在 LCAO-MO 中, 含键轴的节面守恒\* [2]。因此, 当两 AO 具有相同数目 (包括零在内) 的共同含键轴节面时, 其对称性匹配, 否则对称性不匹配。

这个结论与微分方程本征函数的零点原理 [3] 完全吻合: 在实函数的情况下,  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  有  $l$  条节线, 其中  $l - |m|$  条由  $\theta$  角决定, 另  $|m|$  条由  $\varphi$  角决定。由  $\theta$  角决定的是球面上的纬线, 它们构成垂直于键轴 (Z 轴) 的节面或为以 Z 轴作轴线的锥形节面, 虽然它们对于与轴对称性相关的对称性匹配原则不产生影响, 而另外  $|m|$  条是由  $\varphi$  角决定的球面上的经线, 它们构成含键轴节面, 正是这  $|m|$  个节面, 完全地决定了两 AO 的对称性是否匹配。

这个结论也与群论的讨论一致。因为这  $|m|$  个节面就是  $|m|$  个对称元素, 依据这些元素进行对称操作所作出的判断是完备的。若将 A-B 键从整个分子中分离出来单独考察, 则按此结论所肯定的满足对称性匹配原则的 AO, 是属于  $C_{\sigma_v}$  或  $D_{\sigma_h}$  群特征标表中同一不可约表示的基。

上述结论有普遍性, 若针对 LCAO-MO 方法, 也可得出同一结论。设 AO 的波函数为  $\chi = X\Phi_{|m|}$  其中  $X = R\theta$ , 则在 LCAO-MO 中, MO 为  $\Psi = C_A X_A \Phi_{|m_A|} + C_B X_B \Phi_{|m_B|}$ 。显然, 仅当  $\Phi_{|m_A|} = \Phi_{|m_B|} = \Phi_{|m|}$  时,  $\Psi$  才是具有一定  $|m|$  值的分子轨道。即: 为要得到  $|m|$  值一定的 MO, AO 必须有相同的  $\Phi_{|m|}(\varphi)$ ; 反之, 若 AO 的  $\Phi_{|m|}(\varphi)$  相同, 则  $\Phi_{|m|}(\varphi)$  就可作为公因子, 从而

$$\phi = (C_A X_A + C_B X_B) \Phi_{|m|}$$

即  $\Psi$  为具有确定  $|m|$  值的属于确定类型的 MO。于是又可得到同一结论: 参与组合的 AO 具有相同的三角函数  $\Phi_m$  (或完全重合的含键轴节面), 是组成一定类型 MO 的充要条件。

上述结论的获得与坐标系的选择无关, 因此在实际作定性判断时, 无需规定 Z 轴为键轴, 也无需考虑具体的波函数及重叠积分, 仅需沿键轴作出两 AO 的示意图, 即可作出判断。

## 二、具体应用

首先, 这个判据能迅速而准确地就对称性是否匹配作出判断, 在有 d、f 轨道参与重叠的复杂情况中, 其优点尤为显著。

例 1 如图 2, 当  $f_y(3x^2 - y^2)$  与  $p_y$  沿 Z 轴互相接近时,  $f_y(3x^2 - y^2)$  有三个含键轴节面,  $p_y$  只有一个, 所以对称性不匹配。与直接用两 AO 的具体波函数求重叠积分或用群论进行分析所得的结果完全相同。

\* AO 和 MO 的含键轴节面应该重合, 或 MO 的量子数  $\lambda$  应与 AO 的量子数  $|m|$  一致, 虽早已见于书刊, 但均未作细致的考察。

其次,本判据不仅可以判断基本重叠,对于多原子分子所对应的复杂重叠也同样适合。对于这种重叠,我们可以通过欧拉变换,使之分解为基本重叠的线性组合<sup>[4]</sup>,并得出正确的、物理图像明显的结果。

### 例2 S-dz<sup>2</sup>重叠

如图3, S和dz<sup>2</sup>都没有含键轴节面,对称性匹配。通过如图所示的变换,可得:

$$S(s, 3dz^2) = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)S(s, d\sigma)$$

显然,当  $\beta = 0$  时,  $S(s, 3dz^2) = S(s, d\sigma)$ ,  $\beta = \frac{\pi}{2}$  时,

$$S(s, 3dz^2) = -\frac{1}{2}S(s, d\sigma), \beta = \pi \text{ 时}, S(s, 3dz^2) = -S(s, d\sigma)$$

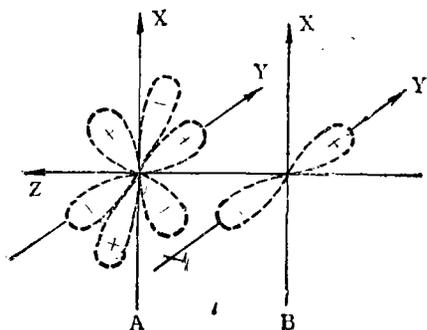


图 2

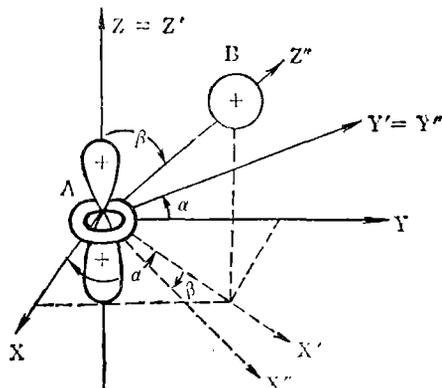


图 3

第三,可以计算两相邻原子的所有AO重叠时,匹配或不匹配的重叠数目和类型。设两原子各提供  $l = 0, 1, \dots, l$  的AO参加重叠,则每个原子提供的AO总数为  $\sum_{l=0}^l (2l+1) = (l+1)^2$  于是两原子的AO的可能重叠方式数为  $T = C_{(l+1)^2}^2 + (l+1)^2 = \frac{1}{2} [l(l+2)+1][l(l+2)+2]$  在上述重叠中,有一些是违背对称性匹配条件的。由上面的判据,可以求得满足对称性匹配原则的重叠数为

$$P = \sum_{|m|=0}^l \frac{g}{2} (l - |m| + 1)(l - |m| + 2)$$

式中  $g$  为简并度,当  $|m|=0$  时,  $g=1$ ; 当  $|m|>0$  时,  $g=2$ 。这是因为:当  $l$  一定时,每个原子都有  $l+1$  种AO参加重叠,其中  $m=0$  的AO  $(l+1)$  个、 $|m|=1$  的AO  $(2l)$  个、 $|m|=2$  的AO  $2(l-1)$  个……。于是可得出  $|m|$  取定值时符合对称性匹配条件的重叠为

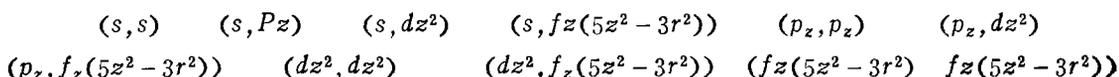
$$P_{|m|} = g \left[ \frac{(l+1-|m|)(l-|m|)}{2} + (l+1-|m|) \right] = \frac{g}{2} (l+1-|m|) (l+2-|m|)$$

$$\therefore P = \sum_{|m|=0}^l \frac{g}{2} (l - |m| + 1)(l - |m| + 2)$$

由上式可见,当  $|m|=l$  时,  $P_{|m|} = 2$ , 即当两原子以最大  $l$  值的AO重叠时,能够形成的  $|m|$  值最大的MO只有两个。

例3 两原子以  $s, p, d, f$  的所有AO参加重叠。此时  $l_{max} = 3$ , 得到可能重叠方式数,

$T = 136$ , 再求出符合对称性匹配条件的重叠数  $P = 30$ , 即10个  $\sigma$  轨道、12个  $\pi$  轨道、6个  $\delta$  轨道、2个  $\varphi$  轨道。若以 Z 轴为键轴, 其中的  $\sigma$  重叠具体分配如下:



### 参 考 文 献

- [1] 刘范; 第9届结构量化教研会论文集(安徽 屯溪, 1984)
- [2] ①Karplus M. and Porter, R.N., *Atoms and Molecules* 330 (1970)  
②Bishop, D.M., *Group Theory and Chemistry* 229 (1973)
- [3] Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., *Quantum Mechanics* 91 (1977)
- [4] McGlynn, S.P., Vanquickenborne, L.G., Kinoshita M. and Carroll, D.G.,  
《Introduction to Applied Quantum Chemistry》 chap.2 (1972)

## 读者来信

### 我们系学生的科技活动

《大学化学》编辑部:

自从我担任华东师大化学系科技协会会长以来,已一年多了,想借贵刊向兄弟院校同学介绍我们的一些活动,以达到相互交流的目的。

我系科技协会的宗旨是培养同学对专业、对化学的兴趣和爱好,培养同学的独立工作能力、实验操作能力、独立思维能力,以及辅助教师搞好科研,为四化培养合格人才。协会设有机、无机、分析、环化、高分子五个组,共六十多人。各组人员按各年级所学课程进行组织,各组人数不等,每年有所变动。各组有组长,与辅导老师联系。

有机组成立快,成员多,近二十人。拟定了“合成试剂”、“再论烷基电子效应”、“亲电加成速度”、“正碳离子稳定性”、“亲电取代定位效应”、“有机金属化合物”、“实验改进”七个课题,由各人自选组合小组。请有机教研室杨莉萍老师辅导。暑假回家的同学,假前先到阅览室查找资料,复印后带回家研究、探讨。留校同学在校做实验、合成试剂。一开学,小组就开展活动,交换各自的见解,交流各自的论文、成果。对合成的试剂进行定性分析,对理论性研究进行更进一步的探讨。活动中还邀请校内外教授、研究员与同学们座谈,开阔同学们的思路。

无机组起步最早,以实验为主,主要对一些无机物的合成方法和一些反应条件进行探讨。高分子组制出了一些有趣的高分子产品。环化组、分析组协助老师搞科研。

所有这些活动,为同学们独立工作创造了有利条件,对学过的知识起到了巩固作用。同学们反映:“从课堂到阅览室,到实验室,又回到课堂,不仅懂得了一些课堂上难以弄懂的问题,而且还学到了课堂上没有讲或根本学不到的东西。”“要不是在协会中学会查阅文献,这次有机设计实验考查肯定有麻烦”,“我的实验能力强多了,这些仪器我都用过了”,“我以前觉得无事可做,现在总想往阅览室、实验室跑”,“我以前对化学无兴趣,参加协会一年,不知不觉地对化学发生了兴趣”。同学们都有所收获和受益。

以前,我们与兄弟院校的横向联系太少。今后,希望兄弟院校的学生科技协会能和我们经常传递信息,交流经验,把协会办得更好。

华东师范大学化学系83级学生 曹明华