化学教学

# LCAO中轨道对称性匹配的两种判别方法

王成云
(昌潍高等师范专科学校化学系 山东潍坊 261043)

关键词 LCAO 轨道对称性 判据

**Key words** LCAO, Orbital symmetry, Critical method

著名分子轨道理论的核心内容是,组成 MO的 AO必须满足三条原则即对称性一致原则,最大重叠原则和能量相近原则。在这三条原则中,对称性一致原则是首要的,它决定着 AO是否能组合成 MO。因此在应用 LCAO-MO理论处理问题时,首先要判别相组合的 AO对称性是否一致。目前文献 [1~5]中,均提出了用对称轴和对称面判别组合轨道的对称性是否一致,但都没有给出完善的判别方法。因此对此问题很有必要进一步研究,以期得到更好的结果。本文在研究 LCAO-MO三原则新推证方法[6]的基础上,提出了对称面和对称轴各自独立判据两接近 AO的对称性是否一致的理论公式,又通过分析得出了完整的判别方法。该法简便实用,并对常见的 $s$、$p$、$d$、$f$ 等 AO的组合进行了判据,结果无一例外。

## 1 LCAO-MO对称性判据的理论公式

当两个 AO相接近时,不管两个 AO的对称性是否一致,都要把组合成的函数 $f$ 视为"整体函数",即

$$f = C_1\psi_1 \pm C_2\psi_2 \tag{1}$$

式中 $f$ 为整体函数,$\psi_1$、$\psi_2$ 为原子轨道,$C_1$、$C_2$ 为组合系数。整体函数 $f$ 的意义是把两个接近的 AO视为一个整体,而不再是孤立的 AO。如果相组合的 AO对称性一致,轨道组合是有效的,$f$ 就是 MO波函数。否则,两个 AO对称性不匹配,组合无效,即不能组合成分子轨道。

AO、MO等波函数本身均具有对称性,它们所具有的对称性是用对称算符[7]来描述的,有旋转、反映、反演(或倒反)、旋转反映及旋转反演等对称算符。将对称算符 $\hat{R}$ 作用到波函数上,波函数形状不变,符号不变,则呈现正对称。若形状不变,符号变了,波函数呈现反对称,即

$$\hat{R}\psi_i = \pm 1\psi_i \tag{2}$$

将对称算符 $\hat{R}$ 作用到 (1)式两边得

$$\hat{R}f = \hat{R}(C_1\psi_1 \pm C_2\psi_2)$$

因 $\hat{R}$ 是线性算符,$C_1$、$C_2$ 是常数,所以

$$\hat{R}f = C_1(\hat{R}\psi_1) \pm C_2(\hat{R}\psi_2) \tag{3}$$

---

王成云 男,45岁,副教授,从事结构化学和配位化学教学与研究。

1999-03-13收稿

又因为
$$\hat{R}\psi_i = \pm 1\psi_i$$
所以,(3)式变为
$$\hat{R} f = C_1(\pm 1\psi_1) \pm C_2(\pm 1\psi_2) \tag{4}$$
若在同一对称算符作用下,组合的两个 AO都呈现正对称,(4)式为
$$\hat{R} f = C_1(+1\psi_1) \pm C_2(+1\psi_2) = +1f \tag{5}$$
同理,若在同一对称算符作用下,组合的两个 AO都呈现反对称,(4)式为
$$\hat{R} f = C_1(-1\psi_1) \pm C_2(-1\psi_2) = -1f \tag{6}$$
当两个 AO呈现不同对称,(4)式变为
$$\left.\begin{aligned} &\hat{R} f = C_1(+1\psi_1) \pm C_2(-1\psi_2) \neq \pm 1f \\ \text{或者}\quad &\hat{R} f = C_1(-1\psi_1) \pm C_2(+1\psi_2) \neq \pm 1f \end{aligned}\right\} \tag{7}$$
(7)式表明,在同一对称算符作用下,一个 AO呈现正对称,另一个 AO呈现反对称,组合的两个 AO对称性不匹配,是不能形成分子轨道的。

两个接近的 AO对称性是否一致,需要用对称算符进行判别。因此要找出用来判别轨道对称性的对称算符和正确的判别方法。令两个 AO $\psi_1$和 $\psi_2$沿 $z$ 轴方向接近,有
$$f(r,\theta,\varphi) = C_1\psi_1(r_1,\theta_1,\varphi_1) \pm C_2\psi_2(r_2,\theta_2,\varphi_2)$$
因为
$$\psi_i(r_i,\theta_i,\varphi_i) = R_i(r_i)\Theta_i(\theta_i)\Phi_i(\varphi_i)$$
所以
$$\begin{aligned} f(r,\theta,\varphi) = &C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)\Phi_1(\varphi_1) \\ &\pm C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)\Phi_2(\varphi_2) \end{aligned} \tag{8}$$
要判断两接近的 AO的对称性是否一致,必须选择两个 AO共同有的对称元素,包含键轴的对称面和对称轴就是它们共同有的对称元素。将包含键轴的反映算符(或旋转算符)$\hat{R}_z$作用于(8)式得
$$\begin{aligned} \hat{R}_z f(r,\theta,\varphi) = &\hat{R}_z C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)\Phi_1(\varphi_1) \\ &\pm \hat{R}_z C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)\Phi_2(\varphi_2) \end{aligned} \tag{9}$$
因绕键轴对两个 AO施行对称操作,$r_i$、$\theta_i$均不变,$R_i(r_i)$、$\Theta_i(\theta_i)$可视为常数,故(9)式变为
$$\begin{aligned} \hat{R}_z f(r,\theta,\varphi) = &C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)\hat{R}_z\Phi_1(\varphi_1) \\ &\pm C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)\hat{R}_z\Phi_2(\varphi_2) \end{aligned} \tag{10}$$
将对称算符作用到某函数,其实质就是作用到该函数的坐标上,因此(10)式成为
$$\begin{aligned} f(r,\theta,\hat{R}_z\varphi) = &C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)\Phi_1(\hat{R}_z\varphi_1) \\ &\pm C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)\Phi_2(\hat{R}_z\varphi_2) \end{aligned} \tag{11}$$
从(11)式可看到两点,一点是反映算符(或旋转算符)作用的坐标 $\varphi$,它的变化范围是从 0到 $2\pi$,即绕键轴一周。在绕键轴从 0到 $2\pi$ 之间,两个 AO必有 $m$ 个共同的对称操作。一点是在绕键轴对两个 AO施行 $m$ 个对称操作,其中每次对称操作,AO所呈现的对称性与 $\varphi$角密切相关,即 $\varphi$角不同,AO呈现的对称性不同。因此,在判别两接近 AO的对称性是否一致时,必须在对称算符作用的坐标 $\varphi$相同的条件下进行,即
$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$$
否则,就没有把组合的两个 AO视为一个整体函数,不是判别两个组合 AO的对称性是否一致,而是在讨论单个 AO的对称性。考虑到这两点,得到下列两个公式
$$f(r,\theta,\hat{C}_z^m\varphi) = C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)\Phi_1(\hat{C}_z^m\varphi)$$

$$\pm\ C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)H_2(\hat{e}_{nz}^{\ m}h) \tag{12}$$

和

$$f(r,\theta,\hat{C}_{nz}^{\ m}h)= C_1R_1(r_1)\Theta_1(\theta_1)H_1(\hat{C}_{nz}^{\ m}h)$$
$$\pm\ C_2R_2(r_2)\Theta_2(\theta_2)H_2(\hat{C}_{nz}^{\ m}h) \tag{13}$$

(12)式中的 $\hat{e}_z^{\ m}$ 代表含 $z$ 轴的 $m$ 个反映操作,(13)式中的 $\hat{C}_{nz}^{\ m}$ 代表含 $z$ 轴(键轴)的 $n$ 重旋转轴的 $m$ 次旋转操作。根据(13)式,用旋转操作判别两 AO对称性是否一致时,除了旋转的角度 h相等,开始旋转的角度 $h_{始}$ 应在两个 AO的同一位置,完成每次旋转操作的 $h_{终}$ 也在同一位置,只有这样在相同的条件下,才能比较判别两个 AO的对称性是否一致,其结论才是正确的(见例 2)。

## 2 用对称面、对称轴的判别方法

根据对称面和对称轴比较判别两个 AO对称性是否一致的公式(12式和 13式),在实际应用中,必须考查两个接近 AO共同具有的 $m$ 个对称操作。在 $m$ 次对称操作中,每施行一次对称操作,两个 AO要么都是正对称的,要么都是反对称的,则组合的两个 AO对称性一致。否则,只要有一次对称操作,一个 AO呈现正对称或反对称,而另一个 AO没有呈现相同的对称性,则轨道对称性不一致,不能组合成分子轨道。下面举两个简单的典型例子,也是易判错的例子,以说明对称面和对称轴的判别方法。

例 1 用对称面判别 $Q_{ap_x}$ 与 $Q_{bp_z}$ 两 AO沿 $z$ 轴方向接近(见图 1)的对称性是否匹配。

从图 1看到,$Q_{ap_x}$ 与 $Q_{bp_z}$ 有两个共同的对称面 $e_{xz}$ 和 $e_{yz}$。用 $\hat{e}_{xz}$ 作用得

$$\hat{e}_{xz}Q_{ap_x} = +1Q_{ap_x}\ (正对称)$$
$$\hat{e}_{xz}Q_{bp_z} = +1Q_{bp_z}\ (正对称)$$

则

$$(+1Q_{ap_x})\pm(+1Q_{bp_z}) = +1f$$

沿 $z$ 轴接近的两 AO对 $\hat{e}_{xz}$ 都呈现正对称,但千万不能就此判为两 AO对称性匹配。第二个反映算符 $\hat{e}_{yz}$ 作用得

$$\hat{e}_{yz}Q_{ap_x} = -1Q_{ap_x}\ (反对称)$$
$$\hat{e}_{yz}Q_{bp_z} = +1Q_{bp_z}\ (正对称)$$

则

$$(-1Q_{ap_x})\pm(+1Q_{bp_z})\neq\pm1f$$

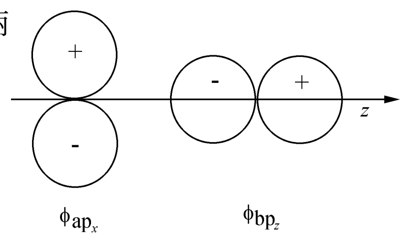


图 1 $\phi_{ap_x}$ 与 $\phi_{bp_z}$ 接近

在 $\hat{e}_{yz}$ 作用下,两 AO的对称性不同,因此不能组合成 MO。由此例看出,只有分析包含键轴的全部反映操作,才能得出正确结论。

例 2 用 $\hat{C}_z$ 判别 $Q_{ap_x}$ 与 $Q_{bp_y}$ 沿 $z$ 轴接近(见图 2)的对称性是否一致。

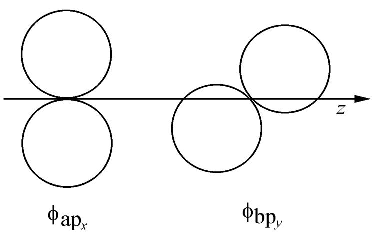


图 2 $\phi_{ap_x}$ 与 $\phi_{bp_y}$ 接近

将 $\hat{C}_{2z}$ 作用到 $Q_{ap_x}$ 和 $Q_{bp_y}$ 轨道上,两 AO都表现为反对称,但 $Q_{ap_x}$ 与 $Q_{bp_y}$ 所产生等价图形的方位不同,前者在坐标 $x$ 方向上,后者在坐标 $y$ 方向上。这种差别在单独讨论 $Q_{ap_x}$ 和 $Q_{bp_y}$ 的对称性时,是不考虑的,即都是反对称。如果要比较判别两个 AO的对称性是否相同,只有在相同的条件下,判据的结果才是可靠的。相同条件,就是对组合的两 AO,施行 $\hat{C}_{2z}$ 操作,观看比较在同一坐标方向上所表现的对称性,这个条件在(13)式中是用 h表示的。对 $Q_{ap_x}$ 和 $Q_{bp_y}$ 两 AO施行 $\hat{C}_{2z}$ 操作,令开始旋转的角度 $h_{始}$ 在坐标 $x$ 轴上,完成 180℃的旋

转操作的角度 $h_{\text{终}}$ 也在 $x$ 轴上,有

$$\hat{C}_{2z}\Omega_{ap_x} = -1\Omega_{ap_x}$$

对 $\Omega_{bp_y}$来说,此轴($x$)正是 $\Omega_{bp_y}$轨道的节面(是波函数整体的重要组成部分),因此

$$\hat{C}_{2z}\Omega_{bp_y} = \hat{C}_{2z}0 = 0$$

得

$$(-1\Omega_{ap_x}) \pm 0 \neq \pm 1f$$

同理,若 $h_{\text{始}}$ 和 $h_{\text{终}}$都在 $y$ 轴上,有

$$0 \pm (-1\Omega_{bp_y}) \neq \pm 1f$$

可见在 $\hat{C}_{2z}$作用下,其中一个 AO呈现反对称,而另一个 AO没有呈现出相同的对称性—反对称,因此 $\Omega_{ap_x}$与 $\Omega_{bp_y}$两轨道沿 z轴接近,对称性不一致,不能组合成分子轨道。

## 3 结束语

本文给出了 LCAO-MO对称性是否一致的两个判别公式(12式和 13式)和判别方法。理论与实践证明,对称面和对称轴均可独立的判别轨道对称性是否匹配,其判别方法简便,使用方便,结论可靠。正确的判别方法可概括为 3点。1.找出包含键轴的全部反映操作(或旋转操作),2.每一次对称操作,必须有全同的 φ 角,3.在 $m$ 个对称操作中,只要有一次对称操作,两个 AO没有呈现相同的对称性,轨道对称性就是不匹配的,不能组合成 MO。

在实际判据中,只要画出两个接近 AO的示意图,就可立即找出含键轴($z$轴或其它轴均可)的全部反映操作(或旋转操作),快速、准确地对 LCAO-MO的对称性是否一致作出判断。

### 参 考 文 献

[1] 何福城,朱正和.结构化学.北京:人民教育出版社,1980.116.
[2] 李宗和.结构化学.北京:北京师范大学出版社,1988.99.
[3] 潘道皑,赵成大,郑载兴.物质结构.第二版,北京:高等教育出版社,1989.179.
[4] 邓存,刘怡春.结构化学基础.第二版,北京:高等教育出版社,1995.109.
[5] 周伟良.轨道对称性的判据.化学通报,1983,(11):40~42.
[6] 王成云.LCAO-MO三原则的简明推证方法.大学化学,1999,14(3):52~54.
[7] 曹阳.量子化学引论.上海:人民教育出版社,1980.39.
[8] Ira N. Levine,宁世光等译.量子化学.北京:人民教育出版社,1980.30~33.

---

[CJI论文摘要](Vol.02 No.5 Page023 http://www.chemistrymag.org/cji/2000/025023ne.htm)

共振光散射及平衡透析研究 **I⁻** 与 **HSA**或 **BSA**的结合平衡

沈星灿,梁 宏,蒋治良,何锡文[#],申泮文[#]
(广西师范大学生物无机研究所·化学化工系 541004 桂林;[#] 南开大学化学学院 300071 天津)

摘 要 首次采用共振光散射、荧光光谱并结合平衡透析法研究了 $I^-$与人血清白蛋白(human serum albumin,简称 HSA)或牛血清白蛋白(Bovine Serum Albumin,简称 BSA)结合平衡。首次观测到 $I^-$对 HSA和 BSA的共振光散射有增强效应,却导致 350和 700nm处的荧光淬灭。平衡透析的结果表明:$I^-$与 HSA或 BSA的结合平衡不适合用 Scatchard模型处理,却能较好地符合相平衡分配规律,表观相分配常数数量级为 $10^4$。$Cl^-$很可能是通过改变溶液的离子强度影响 $I^-$的结合。根据不同的 pH条件下的透析结果,推测 $I^-$是与白蛋白上质子化的碱性氨基酸残基结合。

关键词 血清白蛋白,碘离子,共振瑞利散射,平衡透析,相平衡