

化学中双轨道重叠对称性判据方法综述

王成云*

(潍坊学院 化学系, 山东 潍坊 261043)

摘要:综述了双轨道对称性是否匹配的各种方法,并给出了最新的理论判据公式和完善的判别方法.

关键词:原子轨道;分子轨道;对称性

中图分类号: O64⁺31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-4288(2002)02-0034-03

化学中的三个著名理论:分子轨道理论、轨道对称守恒原理和前线轨道理论.其核心内容是相通的,都要求相互作用的轨道对称性要匹配、能量要相近和最大重叠.其中轨道对称性是否匹配,对接近轨道能否组合成新的轨道,形成化学键,起着首要的决定性作用.因此对它的基础研究工作,从1930年一直持续到今天,目前已提出轨道对称性判据方法有6种之多^[1-6].本文对这些判据方法进行了分析研究,并通过实例说明各方法的不足.给出了正确地判据公式和完善的判断方法.

1 积分 S_{ab} 、 β 判据方法

自1928年开始,在分子光谱实验基础上,用量子力学研究了 H_2^+ 结构,逐步建立了分子轨道理论.应用量子力学处理双原子分子结构,得到了成键分子轨道能级公式

$$E_l = E_b - \frac{1}{2} [\sqrt{(E_a - E_b)^2 + 4\beta^2} - (E_a - E_b)] \quad (1)$$

式中 E_l 一成键分子轨道能量, $E_a > E_b$ 一分别代表组合成分子轨道的AO能量.式中 β 为

$$\beta = \int \phi_a H \phi_b d\tau = E_b S_{ab} \quad (2)$$

H—哈密顿算符, ϕ_a 、 ϕ_b —a、b原子的原子轨道, S_{ab} 为 $S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$ (3)

根据(3)式,当重叠积分 S_{ab} 等于零,表明两个轨道没有重叠或重叠抵消,导致 β 积分为零,使成键分子轨道能量 E_l 与原子轨道能量 E_b 相等,没有生成化学键,因此原子就不能结合成分子.由此可见,轨道接近能否重叠组合成分子轨道,就取决于 S_{ab} 是否为零.因此,就将 S_{ab} 是否为零作为一种判别方法.积分 S_{ab} 、 β 的判据方法是:将轨道的各重叠区域的 S_{ab} 或 β 积分值求和是否为零.相抵消的,求和 S_{ab} 为零,轨道对称性不匹配. S_{ab} 不为零的,对称性一致.

这种利用 S_{ab} 或 β 值是否为零作为判据,虽然直观,意义明确.但必须对所有重叠区域一一观看是否抵消,积分 S_{ab} 为零,这对轨道图形复杂的如 d、f 等参与组合是不易观察的.对于不沿坐标轴方位重叠的轨道, S_{ab} 或 β 也不等于零(见图1),对称性是匹配的.但实际上这类轨道的这种重叠方式,对称性是不匹配的.因此,对这类轨道重叠的对称性是否匹配,用 S_{ab} 或 β 积分值是否为零作为判据,其结论是错误的.因此,需要寻找一种更普遍的判据方法.

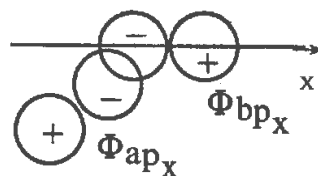


图1 对称性不匹配的轨道重叠

2 用键轴的判据方法

具体方法是:使两轨道绕键轴旋转 180° ,观看轨道的形状和符号是否改变,若两轨道的形状、符号变

* 收稿日期: 2001-06-24

作者简介:王成云(1955—),男,山东五莲县人,潍坊学院化学系教授,主要从事结构化学、配位化学教学与研究.

化相同, 轨道对称性相同, 允许组合成分子轨道。否则, 一个轨道符号不变(对称的), 另一个轨道符号变了(反对称的)。结果轨道对称性不匹配, 轨道重叠无效, 不能组合成分子轨道。这种方法所选对称元素是正确的, 消除了方法 1 中的错误。但由于方法本身不完善, 不符合群论要求, 因此也出现一些错判。举一例说明(见图 2) ϕ_{ap_z} 与 ϕ_{bp_y} 对键轴(x 轴)旋转 180° , 两轨道形状不变, 符号都变了, 因此对称性是匹配的, 允许组合成分子轨道。但判断结果是错误的, 说明用键轴旋转 180° 判据, 方法是不完善的。

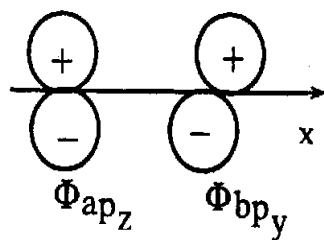


图 2 Φ_{ap_z} 与 Φ_{bp_y} 沿 x 轴重叠

3 对称面判据方法

具体步骤是: 首先选择一个两个轨道共同的且包含键轴的对称面, 然后进行反映操作。当两轨道都是对称的或者都是反对称的, 判断结果是对称性匹配。否则一个轨道是对称的, 而另一个轨道是反对称的, 说明两轨道对称性不匹配, 不能组合成分子轨道, 轨道禁阻。如所选键轴为 x 轴的对称面为 xy 平面, 反映操作 σ_{xy} , 作用到沿 x 轴重叠的 ϕ_{ap_z} 与 $\phi_{bd_{xz}}$ 双轨道上, 有

$$\sigma_{xy}\phi_{ap_z} = +\phi_{ap_z} \text{ (对称的)}$$

$$\sigma_{xy}\phi_{bd_{xz}} = -\phi_{bd_{xz}} \text{ (反对称的)}$$

对称性不一致, 表征降低能量值的积分 β 为零。有

$$\sigma_{xy}\beta = \beta$$

$$\sigma_{xy}\beta = \sigma_{xy} \int \phi_{ap_z} H \phi_{bd_{xz}} d\tau = -\beta$$

对比以上两式得

$$2\beta = 0, \quad \beta = 0$$

根据(1)式, $E_a = E_b$, 表明两轨道没有相互作用生成分子轨道, 判断结果是正确的。但这种方法, 对另一类轨道对称性是否匹配做出的判断结果是错误的。如 ϕ_{ap_z} 与 $\phi_{bd_{yz}}$ 沿键轴 x 方向靠近重叠将对称算符 σ_{xy} 作用到两轨道上有

$$\sigma_{xy}\phi_{ap_z} = -\phi_{ap_z} \text{ (反对称)}$$

$$\sigma_{xy}\phi_{bd_{yz}} = -\phi_{bd_{yz}} \text{ (反对称)}$$

得出对称性匹配的错误结果, 因此该判据方法也是存有问题的。

4 节面判据方法

该方法是根据方法 1 中的重叠积分

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b d\tau$$

是否为零作为基础, 通过推演得出的, 因

$$\phi = R(r) \Phi(\varphi)$$

所以重叠积分 S_{ab} 可写成下式

$$S_{ab} = S_{R\Phi} \circ S_{\Phi}$$

式中

$$S_{\Phi} = \int_0^{2\pi} \Phi_a \Phi_b d\varphi \quad (4)$$

由此可见, S_{ab} 是否为零, 就取决于 S_{Φ} 是否为零。化学上采用的是实波函数, 即

$$\Phi_{|m|}(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & |m| = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m| \varphi & \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m| \varphi & \end{cases} \quad (5)$$

结合(4)、(5)两式, 具有相同的 $\Phi_{|m|}(\varphi)$ 函数, 两轨道对称性匹配, 可组成分子轨道。当对 $\Phi_{|m|}(\varphi)$ 函数的周期性进行分析, 可得出在 LCAO-MO 中, 含键轴的节面守恒, 因此当两轨道相靠近重叠, 含键轴的节面相同时, 对称性匹配, 否则对称性无匹配。由于该法是从方法 1 推演得出的, 因此方法 1 不能判断的, 该法也不能判断(可参图 1 实例)

5 $l_1 + l_2$ 个对称算符判据方法

l 是角量子数, $l_1 + l_2$ 是两个原子轨道角量子数之和。任意两 AO 靠近重叠, 找出 $l_1 + l_2$ 个对称算符, 逐一运用包含键轴的 $l_1 + l_2$ 对称算符, 考察参与组合的轨道对称性是否一致。只要有一个对称算符使两轨道对称性不一致, 两轨道对称性就不匹配, 不能组成分子轨道。使用该方法, 虽然经验证明尚未发现例外情况, 但理论依据不足, 因此存在下面几个问题: a、象 ϕ_{p_x} 与 $\phi_{b_{p_x}}$ (x 轴重叠)、 $\phi_{a_{p_z}}$ - $\phi_{b_{p_z}}$ (z 轴) 等, 需要 $l_1 + l_2 = 1 + 1 = 2$ 个对对称算符, 实际上 1 个即可。b、如 $\phi_{a_{d_{xz}}}$ 与 $\phi_{b_{d_{xz}}}$ 在 xz 平面上沿 x 轴重叠, 有 $l_1 + l_2 = 2 + 2 = 4$ 个对称算符, 而实际上只有 3 个对称算符 ($C_2(x)$ 、 $\hat{\sigma}_{xz}$ 和 $\hat{\sigma}_{xy}$), 可见是不相符合的。c、对 3 个或 3 个以上轨道组合 (如配合物) $l_1 + l_2$ 又如何确定, 如 $P_z - d_{xz} - P_z$ (x 轴), $l_1 + l_2 = ?$ 假若该式可推到了原子轨道组合, $l_1 + l_2 + l_3 = 1 + 2 + 1 = 4$, 实际上只有 3 个对称算符 ($C_2(x)$ 、 $\hat{\sigma}_{xz}$ 和 $\hat{\sigma}_{xy}$)。可见 $l_1 + l_2$ 规则, 对 3 个以上轨道组合是难适用的。

6 最新的判据方法^[6]

凡“正确判据方法”, 总该是充分必要的判断依据。既要有理论方面的驻明, 又要经过实践的检验。因而只需找出一个违背判据例子, 至少可证明判据是不完善的。因此上述各判据方法是不足的, 不是普遍的判据方法。

最新判断依据的方法, 是把两个或两上以上的轨道组合的函数 f 视为“整体函数”, 即

$$f = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n \quad (6)$$

式中 f 为整体函数, ϕ_1, ϕ_2 为原子轨道, c_1, c_2 为组合系数。将对称算符作用到分子轨道理论的源头公式 (6) 上, 并经过严密的数学推证, 得到了两个理论判据公式

$$f(r, \theta, \sigma_z^m \varphi) = C_1 R_1(r_1) \hat{H}_1(\theta_1) \Phi_1(\sigma_z^m \varphi) \pm C_2 R_2(r_2) \hat{H}_2(\theta_2) \Phi_2(\sigma_z^m \varphi) \quad (7)$$

和
$$f(r, \theta, C_{nz}^m \varphi) = C_1 R_1(r_1) \hat{H}_1(\theta_1) \Phi_1(C_{nz}^m \varphi) \pm C_2 R_2(r_2) \hat{H}_2(\theta_2) \Phi_2(C_{nz}^m \varphi) \quad (8)$$

上式 σ_z^m 一含键轴 (z 轴) 的 m 个反映操作, C_{nz}^m 一含 z 轴 (键轴) 的 n 重旋转的 m 次旋转操作。从 (7)、(8) 两式得到的正确的判断方法可概括为 3 点。a、找出包含键轴的实际存在的全部反映操作 (或旋转操作)。b、对每一次对称操作, 必须使 φ 角相同。c、在 m 个对称操作中, 只要有一次对称操作, 组合轨道没有呈现相同的对称性, 轨道对称性就是不匹配, 不能组成新轨道。这一方法对分子轨道与分子轨道、原子轨道与分子轨道也是适用的。该判别方法理论可靠, 使用简便、结论可靠。对常见的 S、P、d、f 及 π 、 π^* 等各轨道间的组合进行判据, 结果无一例外, 因此比上述 5 种方法更为完善。到目前为止尚未发现更新更完善的方法。

参考文献:

[1] 谢有畅, 邵美成. 结构化学 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1979. 95
 [2] 何福城, 朱正和. 结构化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1980. 116
 [3] 潘道皓, 赵成大, 郑载兴. 物质结构 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 180
 [4] 刘范. LCAO—MO 的对称性匹配性原则 [J]. 大学化学, 1988(1): 38
 [5] 周伟良. 轨道对称性的判据 [J]. 化学通报, 1983(11): 40
 [6] 王成云. LCAO 中轨道对称性匹配的两种新判别方法 [J]. 化学通报, 2000(6): 59

Critical methods of matching for orbital symmetry in chemistry

WANG Cheng-yun

(Weifang University, Weifang 261043, China)

Abstract: Some methods of matching for orbital symmetry in LCAO—MO are overviewed, New theory formulas and perfect critical method are presented in this paper.

Key words: Atomic Orbital; Molecular Orbital; Symmetry

责任编辑: 谭 坤