

略谈分离原子符号

管仕斌

(一)

从增加两个核之间的距离 R 至无穷大来观察同核双原子分子的分子轨道变化的极限情况的观点叫做“分离原子”观点。根据分离原子观点,当 R 逐渐增加时,电子云重叠逐渐减小,分子轨道最终变成能量相等的两个原子轨道。因此,人们又将它倒推,近似地认为该分子轨道就是由这两个原子轨道逐步接近而重叠形成的。于是,人们就将分子轨道根据其来源(即原子轨道)进行标记,这样的标记符合就叫做“分离原子符号”。

从各教材来看,分离原子轨道大致有四种表示形式,其对应关系如表一所示。

表一 分离原子符号及其对应关系

序号	分 离 原 子 符 号								参考文献
(1)	$\sigma 1S$	$\sigma^* 1S$	$\sigma 2S$	$\sigma^* 2S$	$\sigma 2P_x$ ($\sigma 2P$)	$\Pi 2P_y, \Pi 2P_z$ ($\Pi 2P$)	$\Pi^* 2P_y, \Pi^* 2P_z$ ($\Pi^* 2P$)	$\sigma^* 2P_x$ ($\sigma^* 2P$)	[1, 2]
(2)	$\sigma 1S$	$\sigma^* 1S$	$\sigma 2S$	$\sigma^* 2S$	$\sigma 2P$	$\Pi_y 2P, \Pi_z 2P$ ($\Pi 2P$)	$\Pi_y^* 2P, \Pi_z^* 2P$ ($\Pi^* 2P$)	$\sigma^* 2P$	[3, 4, 5]
(3)	$\sigma_g 1S$	$\sigma_u^* 1S$	$\sigma_g 2S$	$\sigma_u^* 2S$	$\sigma_g 2P_x$ ($\sigma_g 2P$)	$\Pi_u 2P_y, \Pi_u 2P_z$ ($\Pi_u 2P$)	$\Pi_g^* 2P_y, \Pi_g^* 2P_z$ ($\Pi_g^* 2P$)	$\sigma_u^* 2P_x$ ($\sigma_u^* 2P$)	[1]
(4)	$\sigma_g 1S$	$\sigma_u^* 1S$	$\sigma_g 2S$	$\sigma_u^* 2S$	$\sigma_g 2P_x$ ($\sigma_g 2P$)	$\Pi_u 2P_y, \Pi_u 2P_z$ ($\Pi_u 2P$)	$\Pi_g^* 2P_y, \Pi_g^* 2P_z$ ($\Pi_g^* 2P$)	$\sigma_u^* 2P_x$ ($\sigma_u^* 2P$)	[4, 6]

(二)

第(1)和(2)两套符号都表示了分子轨道的来源,分子轨道是对键轴呈圆筒形对称(即 σ 型)还是对包含键轴的节面呈反对称(即 π 型)、以及它们是成键的还是反键的(用“*”表示之)。这两套符号实质上是一致的,只不过在表示由P轨道所形成的分子轨道的形式上有点差别而已,第(1)套符号在表示由P所形成的 σ 型分子轨道时常记为 $\sigma n P_x$ (假定键轴方向就是X轴方向),表示由P所形成的 π 型分子轨道时则记为 $\Pi n P_y$ 、 $\Pi n P_z$;而第(2)套符号在表示由P形成的 σ 型分子轨道时则不脚注X从而标为 $\sigma n P$,在表示由P所形成的 π 型分子轨道时则脚注Y、Z记在 Π 之下。除此之外,(1)和(2)没有任何差别。如果我们对于(1)和(2)两套符号,都采用圆括号()中的表示时,则它们完全一致。所以对于(1)和(2),我们完全可以认为纯属一套符号,不妨合记为(I)。

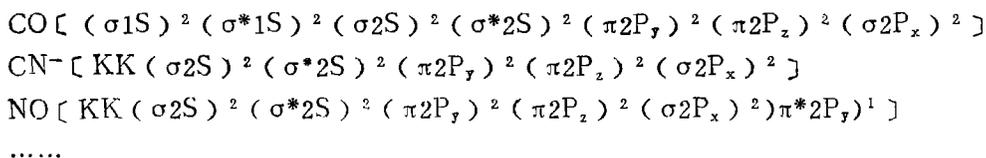
第(3)套符号表示了分子轨道的来源、分子轨道属 σ 型还是 Π 型、以及它们对于分子中心(即键轴的中点)的对称性,对称者以脚注g〔德文gerade(偶)〕表示,反对称者则以脚注u〔德文ungrade(奇)〕表示。

第(4)套符号一方面表示了(I)和(3)所表示了的共同部分,即分子轨道的来源以及它们的所属型式(σ 型或 Π 型),另一方面又表示了(I)和(3)中各自所表示了的部分,即(I)中的成键或反键,(3)中的关于分子中心的对称性。

初看起来,第(4)套符号似乎完美无缺,而(I)、(3)则各有不足。按道理,(4)应受到重用,而(I)、(3)则完全可以抛弃。可是实际上,(4)反而用得很少,这是因为关于中心的对称性与“成”“反”键之间有着一种固定的关系:对于 σ 轨道,中心对称(用 σ_g 表示)者必是成键轨道,中心反对称(用 σ_u 表示)者必是反键轨道;反之,对于 Π 轨道,中心对称(用 Π_g 表示)者必是反键轨道,中心反对称(用 Π_u 表示)者必是成键轨道。故此,第(4)套符号就显得是个累赘,是多余的。在实际使用中只要(I)和(3)就足够了。

符号(I)侧重体现了“成键”和“反键”(上标“*”), (3)侧重体现了“中心对称”(脚标g)和“中心反对称”(脚注u)。但从上述分析可以看出,它们又是相通的,如记为 σ^*2S 和记为 σ_u2S 是等同的。因此,读写中只需使用其中的一套符号。

在符号(I)和(3)的使用上,人们习惯上更喜欢使用(I),这是由于(I)不仅用于同核双原子分子时表达了(3)的含义,而且它还能用于CO、CN⁻、NO、...这一类简单的同周期异核双原子分子结构的表示:



而(3)虽可对同核双原子分子表达出符号(I)的含义,但它不能用于表示异核双原子分子的结构,因为g和u的符号只能适用于同核双原子分子,可异核双原子分子的分子轨道对于中心既不是对称的,又不是反对称的,而是非对称的,因而不能用g和u来表示。

现在再回过头来观察(I)中的两个实质相同而形式稍有差异的(1)、(2)两套符号。基于上述与第(3)套符号的关系,我们能够很清楚地看出,(1)和(3)之间存在着必然的联系,(3)是在(1)的 σ 或 π 之下脚注g或u而去掉表示反键的“*”号构成的,或者反过来说(1)是(3)去掉脚注g和u而对于反键轨道添加“*”号构成的。但(2)本身在 π 之下脚注了Y或Z,在表示上与(3)不能发生这种直接联系。所以,在(1)和(2)之间,宜选用(1)来作为分子轨道的表示符号。

(三)

通过上述分析,我们可以按下列原则统一地选择分离原子符号:

1. 对于表一中的四套符号,只需保留第(I)和(3)〔表二记为(A)和(B)〕

两套符号。现列于表二。

表 二

(A)	σ_{1S}	σ^*_{1S}	σ_{2S}	σ^*_{2S}	σ_{2P_x} (σ_{2P})	Π_{2P_y}, Π_{2P_z} (Π_{2P})	$\Pi^*_{2P_y}, \Pi^*_{2P_z}$ (Π^*_{2P})	$\sigma^*_{2P_x}$ (σ^*_{2P})
(B)	σ_{g1S}	σ_{u1S}	σ_{g2S}	σ_{u2S}	σ_{g2P_x} (σ_{g2P})	Π_{u2P_y}, Π_{u2P_z} (Π_{u2P})	Π_{g2P_y}, Π_{g2P_z} (Π_{g2P})	σ_{u2P_x} (σ_{u2P})

2. 在一般情况下, 宜用符号(A), 只有在特别强调分子对于中心的对称性时才使用符号(B)。

3. 对于某些简单的同周期异核双原子分子, 为表示其结构, 在不引起误解的情况下, 也可采用符号(A)进行表示。

参 考 文 献

- [1] 华东师范大学等校编, 《物质结构》, 人民教育出版社, P189, (1982)。
- [2] 谢有畅、邵美成编, 《结构化学》(上册), 人民教育出版社, P97—102, (1979),
- [3] 何福城、朱正和编, 《结构化学》, 人民教育出版社, P119, (1979)。
- [4] 董南, 吴念慈、蒋寅宾编, 《结构化学原理与题解》, 浙江科学技术出版社, P136, (1984)
- [5] 徐光宪编著, 《物质结构》(上册), 人民教育出版社, P275, (1961)。
- [6] 曹阳编, 《量子化学引论》, 人民教育出版社, P320, (1980)。