



论文

二原子分子和三原子分子的周期表

孔繁敖*, 吴为强

中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, Email: kong@iccas.ac.cn

收稿日期: 2011-03-29; 接受日期: 2011-08-02; 网络版发表日期: 2012-02-20

doi: 10.1007/s11426-012-4495-z

摘要 门捷列夫元素周期表是自然科学中最重要的原则之一。然而, 对于分子而言, 却缺乏类似的表格。本文提出两个分别对应于二原子分子和三原子分子的周期表。这些分子周期表的格式和门捷列夫原子周期表相似。在这些表格中, 分子依照它们各自的族数 G 和周期数 P 分类排列, G 是价电子的数目而 P 则表示分子的尺寸。分子的基本性质, 包括键长、结合能、力常数、电离势、自旋多重度、化学反应活性以及键角等等, 都随着表中的 G 和 P 作周期性的变化。二原子分子和三原子分子的周期性因而被揭示开来。本文还进一步指出这种周期性是源出于分子的壳状电子构型。周期表中不仅包含了游离的分子, 还包含了多原子分子中的“臍”分子。这些周期表可用来从本质上分类分子, 广泛地预言分子的未知性质, 了解在多原子分子中臍分子的作用, 以及开拓新的研究领域, 如芳香族、团簇或纳米微粒的周期性等。因此这些表格不仅能够引起多学科领域中科学工作者的关注, 而且还能引起理科学生们的兴趣。

关键词分子周期性
周期表
二原子分子
三原子分子
分子性质

1 引言

原子的周期性被公认为化学中最为重要的法则。在周期表中, 原子按照它们的电子构型而划分为不同的族, 而原子的性质则有周期性的变化。于是有两个有趣的问题出现了: 分子是否也存在周期性? 是否存在能把分子的性质和分子的电子构型相关联的周期表? 在过去的一个世纪中, 人们为此做过许多努力。早在 20 世纪 30 年代, Clark 把二原子分子划分成不同的族和周期, 组成原子的“周期矩阵”^[1]。然而, 这些矩阵只是元素符号的简单组合而已, 缺乏具体的物理内涵。这是因为当时分子轨道理论还没发展出来。况且那时无无论是实验的还是理论的分子数据都非常短缺^[2], 这种矩阵排列的正确性无法被分子性质的数据所检验。

20 世纪 70 年代以来, Hefferlin 编制过若干小型

的周期表, 包括同核双原子分子周期表, 氧化物和卤化物的周期表, 展现了这些分子的一些特定性质的周期性变化, 例如跃迁矩^[3, 4]、核间距、电离势和解离势等^[5]。然而, 图表中的规律性颇为模糊, 以至于难以肯定分子的周期性的存在。三十年前, 孔繁敖^[6]提出了一个简单的二原子分子周期表, 凭借当时有限数量的实验数据, 指出分子的性质会随该表作周期性的变化。然而, 这张表中所包含的只是游离的分子, 没有涵盖在多原子分子中的“臍”二原子分子。Hefferlin 等^[7, 8]根据群论来分类分子并且运用群动力学去关联分子的性质, 但是其分子结构和分子的性质之间的因果关系不清晰。最近, Kamal 指出对于许多同核二原子分子而言, 所计算出来的若干性质随着组成原子的原子序数呈现出周期性的变化特征^[9]。然而他们未以周期表的形式去总结这些特点, 同时也未涉及到大量的异核双原子分子。

也有很多尝试是从分子中原子的电子构型出发的. 举例来说, Sidgwick^[10]提出 18 电子规则来解释金属有机化合物的周期性. Haas^[11]提出元素位移原则, 把准卤素和过氟元素有机基团关联起来. 最近, Castleman 等人^[12]把 TiO-, ZrO-和 WC-分子离子的光电子能谱和 O 或 C 的等电子超原子的光电子能谱相关起来, 这种关联须在原子周期表中移动了 6 个位置. 然而, 各种关联是经由中心原子的电子构型, 而不是由整个分子的电子轨道. 这些研究只和门捷列夫的原子周期性有关, 而和本文所议的分子周期性无关.

本文提出的两张通用型周期表, 分别适用于二原子分子和三原子分子及其取代的衍生物. 编制这两个表格时借助了简单的分子轨道理论. 显而易见的是分子的性质在这些表中的确作周期性的变化.

2 结果和讨论

2.1 以 G 和 P 划分分子

根据简单的分子轨道理论, 基态的电子构型具有壳状结构. 进一步说, 最外电子壳层或称价壳层主宰了分子的性质. 那些具有相同价电子数目的分子有着相似的电子构型, 因此也有着相似的性质. 换句话说, 分子的性质是由最外壳层中的电子数目所决定的, 这种关系可以用一张类似于原子周期表的表格来表现. 首先把分子按照它们的 G 值分类. G 称为族数, 定义为价壳层中的电子数目. 因此, 对二原子和三原子分子来说, G 分别等于 $g_1 + g_2$ 和 $g_1 + g_2 + g_3$. 此处的 g_1 、 g_2 和 g_3 分别是这些组成原子在原子周期表中的族数. 举例说来, 二原子分子 NO 和三原子分子 CO₂ 分别被划在 $G = 11$ 和 $G = 16$ 族中.

因为分子周期表是建立在分子轨道理论的基础之上, 所以它只适用于共价化合物而不适用于离子化合物. 可以用 $\Delta g = g_1 - g_2$ 来鉴别二原子分子, $\Delta g < 3$ 的分子, 如 N₂ ($\Delta g = 0$) 或 CO ($\Delta g = 2$), 可以看成是共价的分子, 因而包含在这个二原子分子周期表中. 与此相反, 离子化合物的 Δg 值往往大于 3, 例如 BF ($\Delta g = 4$), 便没有包含在分子周期表中. 此外, 氢化物分子, 含有过渡元素的分子以及某些硼化物也不包含在本表之中.

其次, 分子的性质也和分子的尺寸有关. 分子的大小可以粗略地用周期数 P 来表示. P 是组成原子的周期数之和, 对于二原子分子而言, $P = p_1 + p_2$, 此处

p_1 和 p_2 是组成原子在原子周期表中的周期数. 较小的二原子分子如 CN、N₂、NO 或 O₂ 的周期数 $P = 2 + 2 = 4$, 而较大的二原子分子 CP, P₂ 和 PSe 分别属于 $P = 5$ 、6 和 7 周期. 对于三原子分子, 周期数 P 是 p_1 、 p_2 和 p_3 之和, 例如 CO₂ 分子属于 $P = 6$ 的周期.

2.2 二原子分子周期表

把分子依照 G 和 P 分类之后, 分子的周期表便可以编制而成. 表 1 称为二原子分子周期表. 此表由许多具有不同的 G 和 P 数目的方块组成的. 每个方块中列出一个代表性的分子, 在同一个方块中还包含了几个具有相同的 G 和 P 数目的等电子分子. 这些分子的性质相似, 举例来说, $G = 10$ 和 $P = 4$ 的方块代表性分子是 N₂, 但还包含了它的一个等电子分子 CO. 这些方块是按照 G 的数目从左到右以及 P 的数目自上而下地排列着. 各个方块在表中的顺序编成号码 N , N 叫做分子序数. 这种分子周期表的形式和门捷列夫周期表相似. 短表形式的原子周期表有 8 族, 各个原子分别排在 8 行中. 与此相似, 16 族的二原子分子排在二原子分子周期表的 16 行中.

列在周期表中的分子不仅包括了游离的二原子分子, 而且还包括了在多原子分子中的“赝二原子分子”. 在多原子分子中由化学键束缚在一起的两个相邻的原子可以粗略地看成是一个二原子分子的实体, 在本文中称之为“赝二原子分子”. 作为一个例子, 对应于 NO 这个游离的二原子分子, 有 5 个取代过的分子 NN-H, NN-CH₃, NN-NH₂, NN-OH 和 NN-F, 它们也镶嵌在表 1 中. 每个 NN-H, NN-CH₃, NN-NH₂, NN-OH 或 NN-F 中的 NN-部分自身拥有 10 个价电子, 此外 NN-分子轨道能够从 -H, -CH₃, -NH₂, -OH 或 -F 这些官能团“借用”并共享一个“外加”的电子, 于是在 NN 的附近的价电子总数便成了 11, 等同于游离的 NO 分子. NN-的实体部分被看成是 $G = 11$ 的赝二原子分子, 可以指望, NN-这一赝二原子分子应当具有和游离 NO 分子相似的性质. 我们把这些分子和 NO 一同列在表中的 $G = 11$ 和 $P = 4$ 的这一方块中. 在“补充”材料的表 S1 中列出了一个“扩充”的二原子分子周期表, 它既包含了游离的二原子分子, 也包含了赝二原子分子.

2.3 分子的性质随 N 和 P 的变化

在周期表中各种分子的电子构型有规律地排列

表 1 二原子分子周期表

P	Group number G															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
4	¹ LiNe	² Li ₂	³ LiBe	⁴ Be ₂	⁵ BeB	⁶ B ₂	⁷ BC	⁸ C ₂	⁹ CN	¹⁰ N ₂	¹¹ NO	¹² O ₂	¹³ OF	¹⁴ F ₂	¹⁵ FNe	¹⁶ Ne ₂
5	¹⁷ NaNe	¹⁸ NaLi	¹⁹ NaBe	²⁰ MgBe	²¹ MgB	²² AlB	²³ AlC	²⁴ SiC	²⁵ SiN	²⁶ PN	²⁷ PO	²⁸ OS	²⁹ SF	³⁰ ClF	³¹ ClNe	³² NeAr
6	³³ KNe	³⁴ Na ₂	³⁵ NaMg	³⁶ Mg ₂	³⁷ MgAl	³⁸ Al ₂	³⁹ AlSi	⁴⁰ Si ₂	⁴¹ SiP	⁴² P ₂	⁴³ PS	⁴⁴ S ₂	⁴⁵ SCI	⁴⁶ Cl ₂	⁴⁷ ClAr	⁴⁸ Ar ₂
7	⁴⁹ RbNe	⁵⁰ KNa	⁵¹ KMg	⁵² MgCa	⁵³ AlCa	⁵⁴ AlGa	⁵⁵ GaSi	⁵⁶ GeSi	⁵⁷ GeP	⁵⁸ AsP	⁵⁹ AsS	⁶⁰ SeS	⁶¹ SeCl	⁶² BrCl	⁶³ BrAr	⁶⁴ ArKr
8	⁶⁵ RbAr	⁶⁶ K ₂	⁶⁷ KCa	⁶⁸ Ca ₂	⁶⁹ GaCa	⁷⁰ Ga ₂	⁷¹ GaGe	⁷² Ge ₂	⁷³ GeAs	⁷⁴ As ₂	⁷⁵ AsSe	⁷⁶ Se ₂	⁷⁷ SeBr	⁷⁸ Br ₂	⁷⁹ BrKr	⁸⁰ Kr ₂
9	⁸¹ RbKr	⁸² RbK	⁸³ RbCa	⁸⁴ SrCa	⁸⁵ SrGa	⁸⁶ InGa	⁸⁷ InGe	⁸⁸ GeSn	⁸⁹ SnAs	⁹⁰ AsSb	⁹¹ SbSe	⁹² TeSe	⁹³ TeBr	⁹⁴ Brl	⁹⁵ Krl	⁹⁶ KrXe
10	⁹⁷ RbXe	⁹⁸ Rb ₂	⁹⁹ RbSr	¹⁰⁰ Sr ₂	¹⁰¹ InSr	¹⁰² In ₂	¹⁰³ InSn	¹⁰⁴ Sn ₂	¹⁰⁵ SnSb	¹⁰⁶ Sb ₂	¹⁰⁷ TeSb	¹⁰⁸ Te ₂	¹⁰⁹ Tel	¹¹⁰ I ₂	¹¹¹ Xel	¹¹² Xe ₂

着, 因此可以指望分子的性质也随着周期表作周期性的变化. 我们普查了二原子分子和三原子分子的主要性质, 由于篇幅的限制, 本文只列出了二原子分子的 6 种重要的性质. 这 6 种性质随着分子序数 N 的变化分别显示在图 1 的六张子图中: (a) 键长 L ; (b) 结合能 E_b ; (c) 力常数 k ; (d) 电离势 IP ; (e) 自旋多重度 $2S+1$ 和 (f) 化学惰性 CI (Chemical Inertia). 这些图中的实验数据来自 NIST 数据库 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), 其余的数据则是我们用量子化学方法计算得到的结果. 我们既对在表 1 中所列的游离的二原子分子进行了计算, 也对扩充的二原子分子表中相关的多原子分子进行了计算. 可以看出所有这些分子的性质随分子序数 N 展现出强烈的周期性. 在每一幅子图上, 各有一种相似的图案重复了 7 轮, 对应于 $P = 4 \sim 10$. 二原子分子的周期性因而便显示出来.

进一步来看, 二原子分子的这 6 种性质是由族数 G 或者说由价电子数目所主宰的, 这种关系可以由图 2(a)~(f) 看出. 在图 2 的每个子图中有一种相似的图形重复了 7 次, 对应于 7 个周期 ($P = 4 \sim 10$). 这些图形的特点分别是: 在 (a) 中键长呈 U 形; 在 (b) 和 (c) 中结合能和力常数呈 Λ 形; 在 (d) 中电离势呈 N 形; 在 (e) 和 (f) 中自旋多重度和化学惰性呈反复的折线. 在 (a)、(b) 和 (c) 中的曲线可以用 Lorentz 函数 $Y = Y_1 + a\omega/[4(G-G_c)^2 - \omega^2]$ 去拟合, Y_1 , A , ω 和 G_c 的参数值

列在补充材料的表 S2 中. (d), (e) 和 (f) 的图形用折线连接起来. 这些经验函数可以进一步用来预言分子的未知性质.

在图 2 中这些性质随 G 作变化可以用简单的分子轨道理论进行解释. 这种诠释是基于分子的电子构型有价壳层的特点: 例如 $P = 4$ 的分子的价电子轨道是 $(2s\sigma)^2$, $(2s\sigma^*)^2$, $(2p\sigma)^2$, $(2p\pi)^4$ 和 $(2p\sigma^*)^2$. 对于价电子数逐渐增多的 $G = 5 \sim 10$ 分子来说, 最多可达 6 个价电子顺序填入成键的 $(2p\sigma)^2$ 和 $(2p\pi)^4$ 轨道中. 由图可见, 这些成键电子增强了结合能和力常数, 并且缩短了键长. 与此相反, 对于 $G = 11$ 到 16 的分子来说, 最多有 6 个电子可以陆续填入反键的 $(2p\pi^*)^4$ 和 $(2p\sigma^*)^2$ 轨道中, 这些反键电子却不断削弱化学键的强度. 以上两种效应同时作用便造成了在图 2(a) 中键长的 U 形曲线, (b) 和 (c) 中结合能和力常数的 Λ 形曲线, 其转折点在 $G = 10$ 处, 即这种分子拥有最多的成键电子.

在图 2(d) 中电离势所呈的 N 形也能解释. 移去 $G = 11$ 族分子中的 $2p\pi^*$ 反键电子所需的能量远较移去 $G = 10$ 族分子中的 $2p\pi$ 成键电子所需的能量少. 这就造成了在图 2(d) 中于 $G = 11$ 处 IP 值突然的下降.

未成对的电子数目决定了自旋多重度和化学反应活性这两个重要性质. 除了 $G = 8$ 和 $G = 12$ 之外, 偶数 G 族的价电子是自旋成对的. 举例说来, 对于 Li_2 、

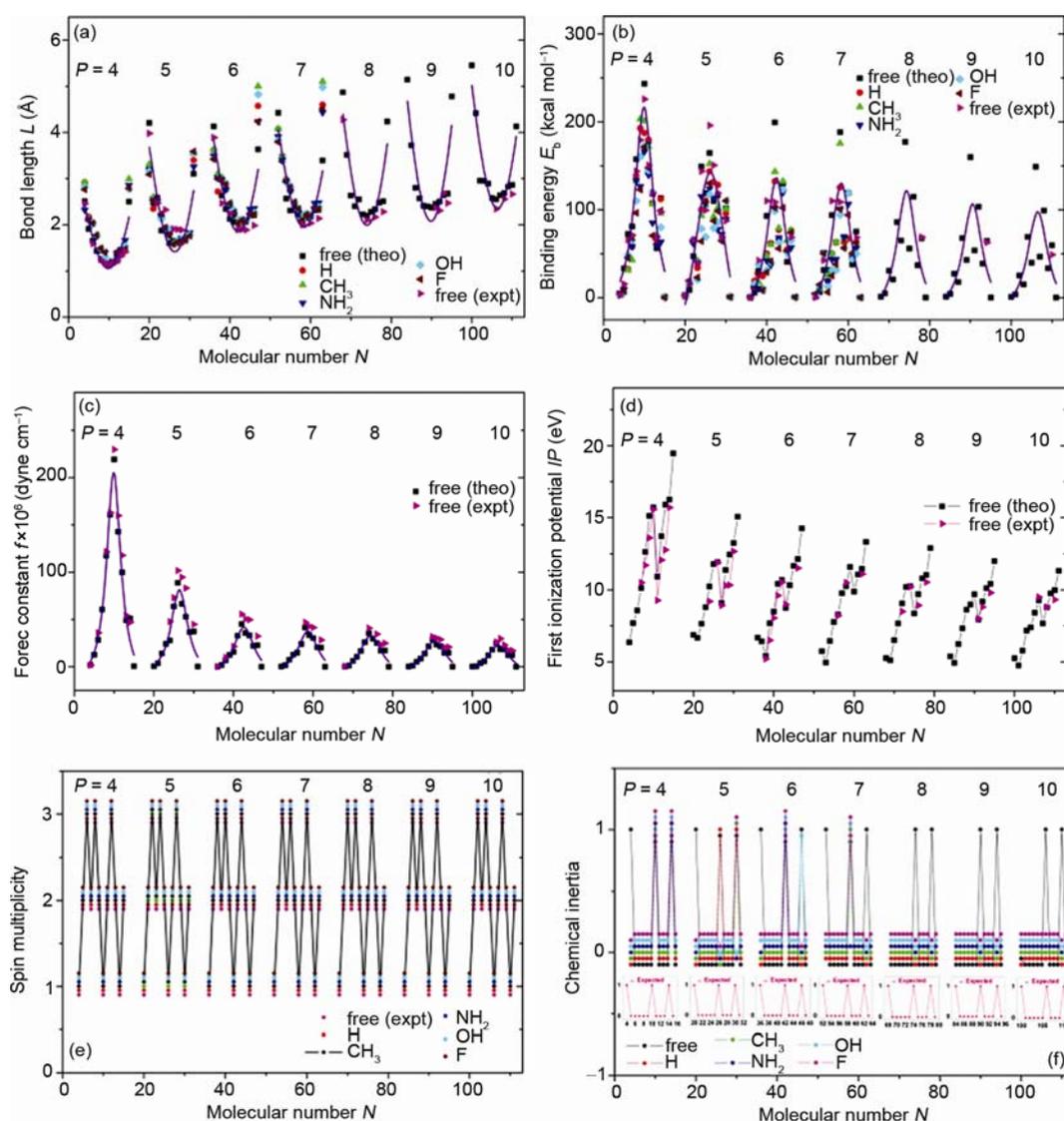


图 1 二原子分子的性质对应于分子序数 N , (a)至(f)中分别显示了 6 种分子的性质随分子序数 N 所作的变化. 在每幅子图中曲线的图案重复了 7 次, 对应于表中的 7 个周期. 在图的顶部标出了周期数 P . 图中的实验数据取自 NIST 表, 其余的数值由量子化学计算获得. 我们既对游离的分子, 也对在表 2 中显示的相关的多原子分子进行了计算. 举例计算了 $\text{H}-\text{NN}$, CH_3-NN , NH_2-NN , $\text{HO}-\text{NN}$ 和 $\text{F}-\text{NN}$ 等分子, 每个分子含有一个和游离的 NO 相似的 $-\text{NN}$ 二原子分子. 所有这些分子都属于第 11 族, 计算头 4 个周期 ($P=4-7$) 分子的方法是 B3LYP/6-311G, 其余 3 个周期, $P=8-11$ 的计算方法是 B3LYP/LanL2DZ

B_2 、 N_2 或 F_2 这些单重态分子, 其自旋多重度 ($2S+1$) 等于 1. 另一方面, 奇数 G 值的分子有一个未配对的价电子, 其相应的自旋多重度应当是 2, 或者是二重态. 由 C_2 和 O_2 所代表的第 8 族和第 12 族的分子有 2 个未配对的价电子. 这些分子的自旋多重度应当为 3. 上述所预期的多重度在光谱观察中得到了证实. 作为一个例外, 虽然 HNO 是 O_2 分子的等电子分子, 但是它的基态被认为单重态, 和 O_2 的三重态不同. 在

图 2(e) 中的折线表明了二原子分子的真实自旋多重度. 一部分数据取自 NIST 表 (<http://webbook.nist.gov/chemistry>), 其他分子的 ($2S+1$) 值则是在对这些分子进行量子化学计算时程序自动的要求.

化学反应活性也是由分子的电子构型所决定的. 此处引入一个和化学反应活性相对立的概念, 叫化学惰性. CI 可以用一个 δ 函数来表示. $CI = 1$ 的状态表示该物质是化学惰性, 因此可以存在, 甚至可以在

表 2 三原子分子周期表

P	Group number G																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
4	¹ LiH ₂ ²⁺	² LiH ₂ ⁺	³ LiH ₂	⁴ BeH ₂	⁵ BH ₂	⁶ CH ₂	⁷ NH ₂	⁸ H ₂ O	⁹ H ₂ F	¹⁰ H ₂ Ne	¹¹ HHeNe	¹² HeNe													
5	¹³ Li ₂ H ²⁺	¹⁴ Li ₂ H ⁺	¹⁵ Li ₂ H	¹⁶ Li ₂ He	¹⁷ HBe ₂	¹⁸ HBeB	¹⁹ B ₂ H	²⁰ HBC	²¹ C ₂ H	²² HCN	²³ N ₂ H	²⁴ HNO	²⁵ HO ₂	²⁶ HO ₂	²⁷ HF ₂	²⁸ HFNe	²⁹ HNe ₂	³⁰ HeNe ₂							
6	³¹ Li ₃ ²⁺	³² Li ₃ ⁺	³³ Li ₃	³⁴ Li ₂ Be	³⁵ LiBe ₂	³⁶ Be ₃	³⁷ Be ₂ B	³⁸ BeB ₂	³⁹ B ₃	⁴⁰ B ₂ C	⁴¹ C ₂ B	⁴² C ₃	⁴³ C ₂ N	⁴⁴ CN ₂	⁴⁵ N ₃	⁴⁶ N ₂ O	⁴⁷ NO ₂	⁴⁸ O ₃	⁴⁹ FO ₂	⁵⁰ F ₂ O	⁵¹ F ₃	⁵² NeF ₂	⁵³ Ne ₂ F	⁵⁴ Ne ₃	
7	⁵⁵ Li ₂ Na ²⁺	⁵⁶ Li ₂ Na ⁺	⁵⁷ Li ₂ Na	⁵⁸ Li ₂ Mg	⁵⁹ NaBe ₂	⁶⁰ Be ₂ Mg	⁶¹ NaB ₂	⁶² B ₂ Mg	⁶³ B ₂ Al	⁶⁴ B ₂ Si	⁶⁵ AlC ₂	⁶⁶ SiC ₂	⁶⁷ C ₂ P	⁶⁸ SiN ₂	⁶⁹ N ₂ P	⁷⁰ N ₂ S	⁷¹ PO ₂	⁷² SO ₂	⁷³ ClO ₂	⁷⁴ SF ₂	⁷⁵ ClF ₂	⁷⁶ ArF ₂	⁷⁷ Ne ₂ Cl	⁷⁸ Ne ₂ Ar	
8	⁷⁹ Na ₂ Li ²⁺	⁸⁰ Na ₂ Li ⁺	⁸¹ Na ₂ Li	⁸² Na ₂ Be	⁸³ LiMg ₂	⁸⁴ Mg ₂ Be	⁸⁵ Mg ₂ B	⁸⁶ Mg ₂ Al	⁸⁷ Al ₂ B	⁸⁸ Al ₂ C	⁸⁹ Si ₂ B	⁹⁰ Si ₂ C	⁹¹ Si ₂ N	⁹² CP ₂	⁹³ P ₂ N	⁹⁴ P ₂ O	⁹⁵ NS ₂	⁹⁶ S ₂ O	⁹⁷ S ₂ F	⁹⁸ Cl ₂ O	⁹⁹ Cl ₂ F	¹⁰⁰ NeCl ₂	¹⁰¹ Ar ₂ F	¹⁰² Ar ₂ Ne	
9	¹⁰³ Na ₃ ²⁺	¹⁰⁴ Na ₃ ⁺	¹⁰⁵ Na ₃	¹⁰⁶ Na ₂ Mg	¹⁰⁷ NaMg ₂	¹⁰⁸ Mg ₃	¹⁰⁹ Mg ₂ Al	¹¹⁰ MgAl ₂	¹¹¹ Al ₃	¹¹² Al ₂ C	¹¹³ AlSi ₂	¹¹⁴ Al ₂ Si	¹¹⁵ Si ₃	¹¹⁶ SiP ₂	¹¹⁷ P ₃	¹¹⁸ P ₂ S	¹¹⁹ PS ₂	¹²⁰ S ₃	¹²¹ S ₂ Cl	¹²² Cl ₂	¹²³ Cl ₃	¹²⁴ ArCl ₂	¹²⁵ Ar ₂ Cl	¹²⁶ Ar ₃	
10	¹²⁷ Na ₂ K ²⁺	¹²⁸ Na ₂ K ⁺	¹²⁹ Na ₂ K	¹³⁰ Na ₂ Ca	¹³¹ CaMg ₂	¹³² Mg ₂ Ca	¹³³ Mg ₂ Ga	¹³⁴ CaAl ₂	¹³⁵ Al ₂ Ga	¹³⁶ Al ₂ Ge	¹³⁷ GaSi ₂	¹³⁸ Si ₂ Ge	¹³⁹ Si ₂ As	¹⁴⁰ GeP ₂	¹⁴¹ P ₂ As	¹⁴² P ₂ Se	¹⁴³ AsS ₂	¹⁴⁴ SeS ₂	¹⁴⁵ S ₂ Br	¹⁴⁶ SeCl ₂	¹⁴⁷ BrCl ₂	¹⁴⁸ KrCl ₂	¹⁴⁹ Ar ₂ Br	¹⁵⁰ Ar ₂ Kr	
11	¹⁵¹ NaK ²⁺	¹⁵² NaK ⁺	¹⁵³ NaK	¹⁵⁴ Na ₂ Mg	¹⁵⁵ CaCa ₂	¹⁵⁶ MgCa ₂	¹⁵⁷ Ca ₂ Al	¹⁵⁸ MgGa ₂	¹⁵⁹ AlGa ₂	¹⁶⁰ Ga ₂ Si	¹⁶¹ AlGe ₂	¹⁶² SiGe ₂	¹⁶³ Ge ₂ As	¹⁶⁴ As ₂ P	¹⁶⁵ P ₂ As	¹⁶⁶ As ₂ S	¹⁶⁷ Se ₂ P	¹⁶⁸ Se ₂ S	¹⁶⁹ Se ₂ Cl	¹⁷⁰ SBr ₂	¹⁷¹ Br ₂ Cl	¹⁷² ArBr ₂	¹⁷³ Kr ₂ Cl	¹⁷⁴ ArKr ₂	
12	¹⁷⁵ K ₃ ²⁺	¹⁷⁶ K ₃ ⁺	¹⁷⁷ K ₃	¹⁷⁸ K ₂ Ca	¹⁷⁹ Ca ₂ K	¹⁸⁰ Ca ₃	¹⁸¹ Ca ₂ Ga	¹⁸² CaGa ₂	¹⁸³ Ga ₃	¹⁸⁴ Ga ₂ Ge	¹⁸⁵ GaGe ₂	¹⁸⁶ Ge ₃	¹⁸⁷ Ge ₂ As	¹⁸⁸ As ₂ Ge	¹⁸⁹ As ₃	¹⁹⁰ As ₂ Se	¹⁹¹ As ₂ S	¹⁹² Se ₃	¹⁹³ Se ₂ Br	¹⁹⁴ SeBr ₂	¹⁹⁵ Br ₃	¹⁹⁶ KrBr ₂	¹⁹⁷ Kr ₃	¹⁹⁸ Kr ₃	
13	¹⁹⁹ K ₂ Rb ²⁺	²⁰⁰ K ₂ Rb ⁺	²⁰¹ K ₂ Rb	²⁰² K ₂ Sr	²⁰³ RbCa ₂	²⁰⁴ Ca ₂ Sr	²⁰⁵ Ca ₂ In	²⁰⁶ SrGa ₂	²⁰⁷ Ga ₂ In	²⁰⁸ Ga ₂ Sn	²⁰⁹ InGe ₂	²¹⁰ Se ₂ Sn	²¹¹ Sn ₂ As	²¹² As ₂ Sb	²¹³ As ₂ Te	²¹⁴ As ₂ Te	²¹⁵ SbSe ₂	²¹⁶ Se ₂ Te	²¹⁷ Se ₂ l	²¹⁸ TeBr ₂	²¹⁹ Br ₂ l	²²⁰ XeBr ₂	²²¹ Kr ₂ l	²²² Kr ₂ Xe	
14	²²³ KRb ₂ ²⁺	²²⁴ KRb ₂ ⁺	²²⁵ KRb ₂	²²⁶ Rb ₂ Ca	²²⁷ CaSr ₂	²²⁸ Sr ₂ Ga	²²⁹ CaIn ₂	²³⁰ Galn ₂	²³¹ In ₂ Ge	²³² GaSn ₂	²³³ SeSn ₂	²³⁴ Sn ₂ As	²³⁵ Sn ₂ As	²³⁶ GeSb ₂	²³⁷ AsSb ₂	²³⁸ Sb ₂ Se	²³⁹ AsTe ₂	²⁴⁰ SeTe ₂	²⁴¹ Te ₂ Br	²⁴² Br ₂ l	²⁴³ Br ₂ l	²⁴⁴ Krl ₂	²⁴⁵ Xe ₂ Br	²⁴⁶ KrXe ₂	
15	²⁴⁷ Rb ₃ ²⁺	²⁴⁸ Rb ₃ ⁺	²⁴⁹ Rb ₃	²⁵⁰ Rb ₂ Sr	²⁵¹ Sr ₂ Rb	²⁵² Sr ₃	²⁵³ Sr ₂ In	²⁵⁴ SrIn ₂	²⁵⁵ In ₃	²⁵⁶ SnIn ₂	²⁵⁷ Sn ₂ In	²⁵⁸ Sn ₃	²⁵⁹ Sn ₂ Sb	²⁶⁰ SnSb ₂	²⁶¹ Sb ₃	²⁶² Sb ₂ Te	²⁶³ Te ₃	²⁶⁴ Te ₃	²⁶⁵ Te ₂ l	²⁶⁶ Te ₂ l	²⁶⁷ l ₃	²⁶⁸ Xel ₂	²⁶⁹ Xe ₂ l	²⁷⁰ Xe ₃	

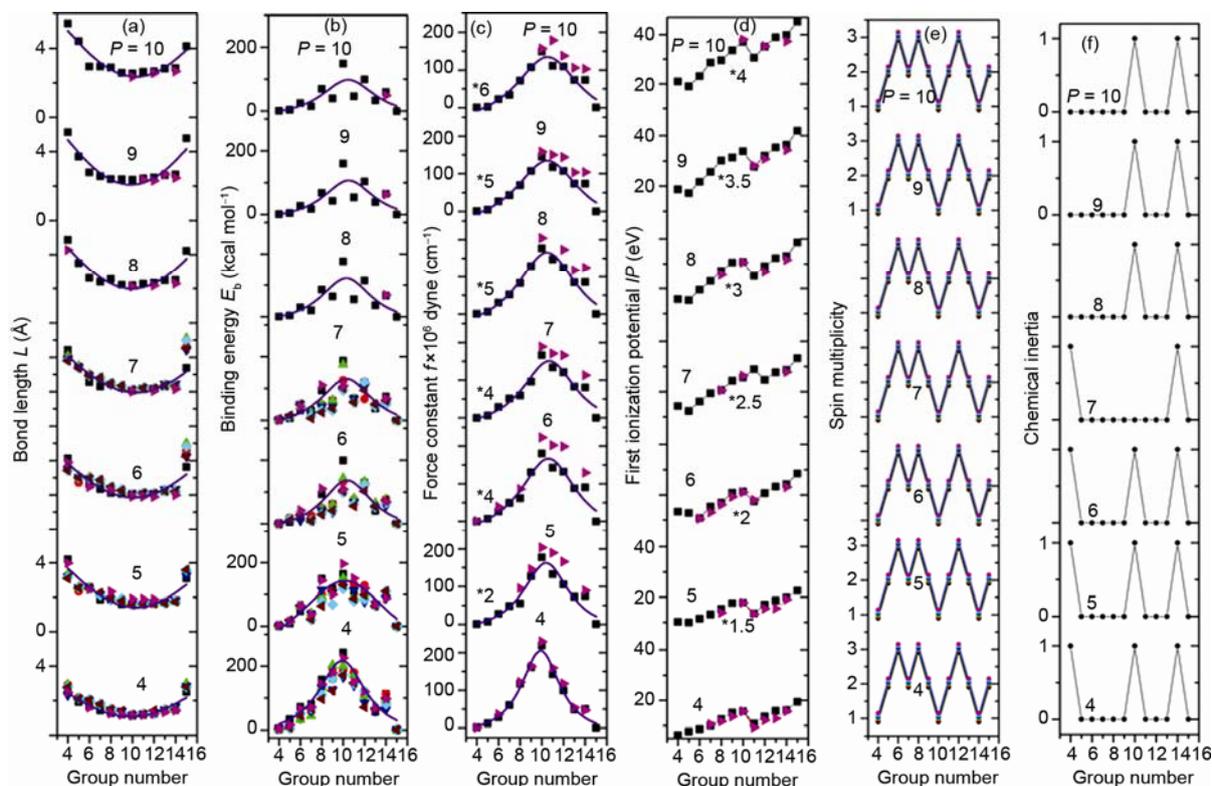


图 2 二原子分子的性质对应于族数 G . (a)~(f) 中显示了 6 种分子的性质随族数 G 的变化. 分子的性质主要由族数 G 决定. 图中的符号和颜色和图 1 相同. (a) 键长 L : 每个周期显现出一个 U 型曲线, 我们用 Lorentz 函数 $L = L_0 + A\omega/[4(G-G_0)^2 + \omega^2]$ 来拟合. (b) 结合能 E_b : 每个周期显示了一个倒 U 型曲线. 二原子分子的结合能指的是该二原子的解离能. 我们用 Lorentz 函数 $E_b = E_{b0} + A\omega/[4(G-G_0)^2 + \omega^2]$ 表示. (c) 力常数 k 是基态分子基频振动的力常数, 只讨论游离的二原子分子, 也用 Lorentz 函数 $k = k_0 + A\omega/[4(G-G_0)^2 + \omega^2]$ 拟合. (d) 游离二原子分子的第一电离势 IP , 每个周期显示出一个 N 型的折线. (e) 自旋多重度 $2S+1$, 每个周期显示了相似形状的折线, 表明了它们的多重度具有相同的奇偶交替性. 这些多重度的数据或者是 NIST 表中光谱观测的结果, 或者是进行量子化计算时输入程序的要求. (f) 化学惰性 CI : 纵坐标 CI 为 1 的物种是化学惰性的, 因而可以存在于自然界, 并因此可在常用手册中查到. 与此相反, 那些化学惰性 CI 为 0 的物种无化学惰性, 或者是很容易起化学反应的物种. 它们在常用化学手册中便无法查到. (f) 中显示了游离二原子分子的化学惰性, 此处有两个分子 NO 和 O_2 是例外, 它们虽然在手册中能查到, 但却是很活泼的物种

实验室中合成出来. 这些物质因而列在常用的手册上^[13]. 另一方面, 分子 CI 值为 0 的分子非常活泼, 例如自由基. 它们不能在自然界中存在, 因而也不会列在常用的手册上, 其代表性分子是 $LiNe$ 、 $LiBe$ 、 BeB 、 BC 、 CN 、 NO 、 OF 或 NeF . 在图 2(f)中, 这些分子 CI 值都是 0. 至于第 8 族和第 12 族的分子有两个未配对电子. 这些三重态的分子叫做卡宾, 在化学中是极为活泼的双自由基. 它们 CI 值也必然是 0. 图 2(f)的上部表现了根据该物质是否出现在手册中而定义的 CI 的状态. 图的下部是根据电子构型预期的化学惰性. 对照图 2(f)的上下两个部分可以看出, 真实的化学惰性和所希冀的化学惰性符合得很好, 这种吻合表明对于二原子分子来说, 化学反应惰性的周期性确实存在.

2.4 三原子分子的周期表

周期性不仅仅存在于二原子分子中, 而且也存在于多原子分子中. 我们在表 2 中展示一幅三原子分子的简明周期表. 表中有 24 行, 包容了 24 族三原子分子. 族数 G 是该分子的价电子总数 $G = g_1 + g_2 + g_3$. 表中周期数 P 定义为组成原子在原子周期表中周期数之和, $P = p_1 + p_2 + p_3$. 分子在表中的排序数 N 叫做分子序数 N .

为了发掘三原子分子的周期性, 我们调查研究了一些游离的三原子分子和在多原子分子中的膺三原子分子. 所研究的分子属 $G = 13\sim 23$ 和 $P = 4\sim 7$. 我们用量子化学计算方法来研究了这些分子的键角和键长, 图 3(a)和(b)分别表示了键角和键长随分子序

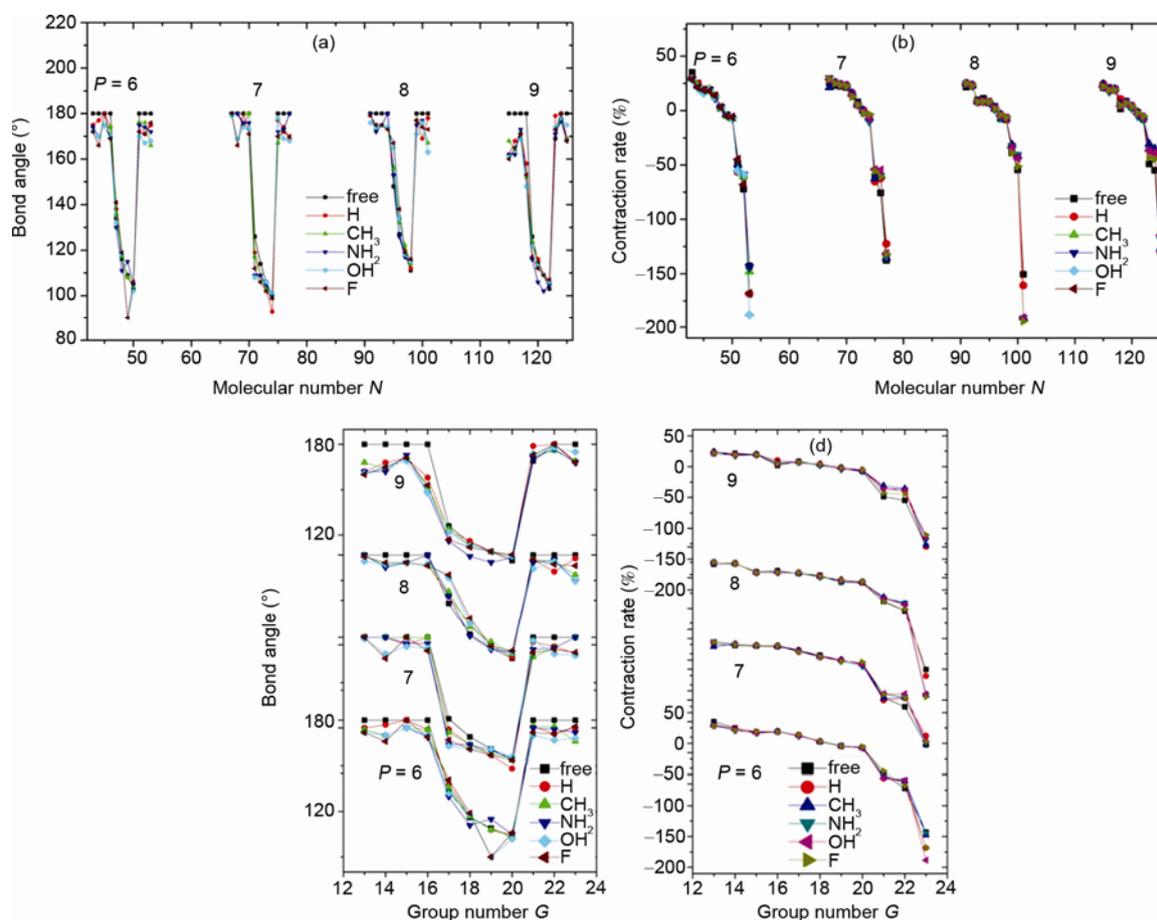


图 3 三原子分子的性质对应于 N 和 G . (a)和(b)分别表明键角和键长随着分子序数 N 而周期性的变化. (a)中的 U 型曲线表明直线形的三原子分子先行弯曲, 后又重新绷直. (b)表明两个键长的收缩率, $C = (R_{co} - R_{sum})/R_{co}$. (c)和(d)分别表示键角和键长对应于族数 G 的变化, $G = 17\sim 21$ 的分子是弯曲型的. (d)中的倾斜曲线表明对于逐渐填入反键电子 $G > 20$ 的分子键长渐渐的拉长了. 图中的数值是用量子化学方法计算 $G = 13\sim 23$ 和 $P = 6\sim 9$ 的三原子分子的结果

数 N 所作的变化. 在每张子图中各有一个相似的图形反复出现 4 次. 这种结果清楚地显示了在三原子分子中周期性也同样存在. 同时这种结果也说明表 2 是表达三原子分子的周期性的恰当形式.

图 3(c)显示了键角随 G 的依赖关系. 这条曲线具有 V 形图案. 当 G 值增加时直线的分子先变弯曲, 然后又伸直成线形分子. $G < 17$ 的三原子分子是线型的, 从 $G = 17$ 开始分子变弯, 并且在 $G = 21$ 后又伸直. 这种变化是由于电子构型的变化, 可以用分子轨道理论中的 Walsh 图来诠释^[14].

我们也研究了三原子分子的键长. 分子中两个键长的总收缩量用来度量键的长度. 我们把计算所得的原子 a 和 b 及 b 和 c 的核间距和 R_{sum} 去和正常的共价键距 R_{CO} 作比较, $R_{\text{CO}} = (r_a + 2r_b + r_c)$. 此处 r_a , r_b 和 r_c 分别是原子 a, b 和 c 的标准共价半径. 键长的相对收缩量定义为 $C = (R_{\text{CO}} - R_{\text{sum}})/R_{\text{CO}}$. 键长收缩得越多, 表明化学结合力越强. 图 3(b)显示了这些相对收缩量. C 随分子序数 N 作周期性变化. 这些曲线表明三原子分子化学键的收缩量也在作周期性的变化, 进一步印证了三原子分子中也存在着周期性.

2.5 讨论

本周表也能用来预估未知的分子性质. 举例说来, 此处预言了 $P = 11$ 族的 12 个二原子分子的 6 种性质. 这些分子是 SrBa, BaIn, InTl, TlSn, SnPb, PbSb, SbBi, BiTe, TePo, PoI, IAt 和 AtRn. 因为这些分子稀少而不稳定, 又有多重电子壳层, 有的还有放射性, 所以无论从理论上或实验上研究这些重分子的性质都不容易. 可是它们的性质却可以很方便地用二原子分子周期表粗略估计出来. 所预言的数据表达在图 4(a), (b)和(c)中的曲线上以及(d), (e)和(f)中的折线上. 这些曲线是 Lorentz 函数型, 其中参数值列在补充材料表 S2 中. 这些参数是通过外推 $P = 4 \sim 10$ 的数据而得到的. 图 4(d)~(f)中的折线则几乎是图 1(d)~(f)的翻版.

根据等电子原理, 分子离子性质的周期性也能知晓. 阴离子的价电子数比中性分子多一个, 其性质便和周期表中右端相邻的中性分子的性质相似. 与此相反, 阳离子的性质则是和其左邻的中性分子相似. 在补充材料的图 S1 中显示了 $P = 4$ 的中性二原子分子和分子离子的计算键长的比较. 可以看出如所预期的那样, 在把阳离子和阴离子分别作了右移和左移之后, 它们的键长便和中性分子的键长一致了.

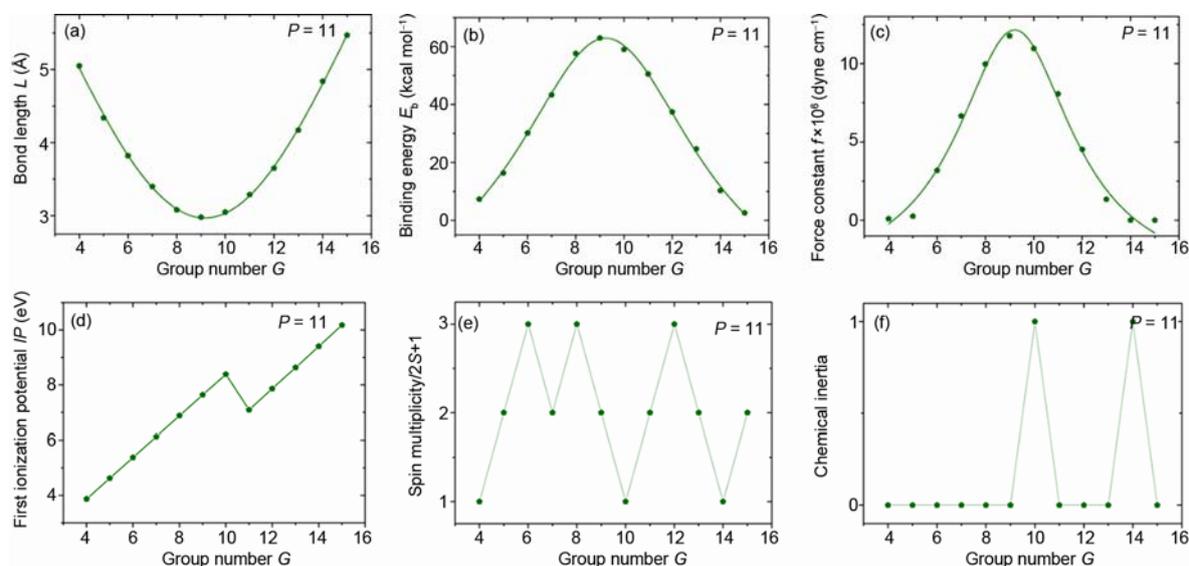


图 4 预言 $P = 11$ 的二原子分子的性质. 对较长的($P = 11$)二原子分子的 6 种未知性质做了预言. 它是根据 $P = 4 \sim 10$ 这些较小分子的已知性质外推而得出的. (a)、(b)和(c)中的 3 条曲线分别显示了 3 种预言的性质, 即键长 L 、结合能 E_b 和力常数 k . 这些曲线是 Lorentz 函数 $Y = Y_0 + A\omega/[4(G-G_c)^2 + \omega^2]$, Y_0 , A , ω , G_c 这些参数的外推数值列在补充材料表 S2 的最后一行里. (d) 中, 所预言不同 G 的分子的电离势 IP 呈现 N 型折线, 和 $P = 4 \sim 10$ 分子相似. (e)和(f)中, $P = 11$ 分子的自旋多重度 $2S+1$ 和化学惰性 CI 也预言成像在 2(e)和(f)可能呈现相似形状的折线

致谢 刘坤辉博士在编排本文的电子版时给予我们很多的帮助, 谨此致谢. 承 Hefferlin R. 教授的多番鼓励, 我们在此亦表谢意.

参考文献

- 1 Clark CH. The periodic groups of non-hydride di-atoms. *Trans Faraday Soc*, 1935, 31: 1017–1036
- 2 Hefferlin R. Systematics of diatomic molecular transition moments: Encouraging progress – II. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1979, 16: 1101–1108
- 3 Hefferlin R, Campbell R. Periodic table for diatomic-molecules. *Bull Am Phys Soc*, 1978, 23: 143–143
- 4 Hefferlin R, Kuzner M. Systematics of ground-state potential minima between two main-group atoms of ions. *J Chem Phys*, 1981, 75: 1035–1036
- 5 Hefferlin R, Innis W. The differential coefficient $(dp/dn)|_n$ e for properties of diatomic molecules and atoms. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1983, 29: 97–112
- 6 Kong F. The periodicity of diatomic molecules. *J Molec Struct*, 1982, 90: 17–28
- 7 Carlson CM, Cavanaugh RJ, Hefferlin RA, Zhuvikin GV. Periodic systems of molecular states from the boson group dynamics of $SO(3) \times SU(2)$ s. *J Chem Inf Comp Sci*, 1996, 36: 396–398
- 8 Hefferlin R, Sepman A, Zhuvinkin G. Molecular multiplets of alkaline atoms. *J Chem Inf Comput Sci*, 1996, 36: 399–401
- 9 Kamal C, Banerjee A, Ghanty TK, Chakrabarti A. Interesting periodic variations in physical and chemical properties of homonuclear diatomic molecules. *Int J Quant Chem*, 2011, 112: 1097–1106
- 10 Sidgwick NV. The nature of the non-polar link. *Trans Faraday Soc*, 1923, 19: 469–475
- 11 Haas A. Periodic system of functional groups: Formalism only or heuristic principles. *Pure Appl Chem*, 1991, 63: 1577–1590
- 12 Peppernick KD, Gunaratne KD, Castleman AW. Superatom spectroscopy and the electronic state correlation between elements and isoelectronic molecular counterparts. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 975–980
- 13 Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. Boca Raton: CRC Press, 1991
- 14 Walsh AD. The electronic orbitals, shapes, and spectra of polyatomic molecules. Part III. HAB and HAAH molecules. *J Chem Soc*, 1953, 2288

Periodic tables of diatomic and triatomic molecules

KONG FanAo*, WU WeiQiang

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: kong@iccas.ac.cn)

Abstract: The Mendeleev periodic table of atoms is one of the most important principles in natural science. However, there is shortage of analog for molecules. Here we propose two periodic tables, one for diatomic molecules and one for triatomic molecules. The form of the molecular periodic tables is analogous to that of Mendeleev periodic table of atoms. In the table, molecules are classified and arranged by their group number G , which is the number of valence electrons, and the periodic number P , which represents the size of the molecules. The basic molecular properties, including bond length, binding energy, force constant, ionization potential, spin multiplicity, chemical reactivity, and bond angle, change periodically within the tables. The periodicities of diatomic and triatomic molecules are thus revealed. We also demonstrate that the periodicity originates from the shell-like electronic configurations of the molecules. The periodic tables not only contain free molecules, but also the “virtual” molecules present in polyatomic molecules. The periodic tables can be used to classify molecules, to predict unknown molecular properties, to understand the role of virtual molecules in polyatomic molecules, and to initiate new research fields, such as the periodicities of aromatic species, clusters, or nanoparticles. The tables should be of interest not only to scientists in a variety of disciplines, but also to undergraduates studying natural sciences.

Keywords: molecular periodicity, periodic table, diatomic molecules, triatomic molecules, molecular property