

研 究 簡 报

原子电負性的一种計算方法\*

高 孟 明

(广西大学化学系)

廿多年来許多作者提出各种計算电負性的方法<sup>[1-10]</sup>, 但所求得的原子的电負性数值, 均不尽一致。不幸的是目前尚无法直接由实验测定电負性, 很难判断那一种計算方法较为合理。此外, 多位作者尚对中性原子的軌道电負性<sup>[11a]</sup>、键的电負性<sup>[11b]</sup>以及自由基的电負性<sup>[12]</sup>、原子团的电負性<sup>[13]</sup>进行計算。

上述各种电負性标度大多由能量观点出发, 本文建議以原子对其价电子的平均有效吸引力  $|\overline{F}(r)|$  作为計算原子电負性  $x$  的标度, 即

$$x = -\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k |\overline{F}(r_i)| \quad (1)$$

其中  $k$  是价电子数, 其中負号“—”表示吸引力,

$$|\overline{F}(r_i)| = -\frac{du(r_i)}{dr_i} = -\int \psi_j^* \frac{z_j^* e_0^2}{r_i^2} \psi_j d\tau_j \quad (2)$$

$z_j^*$  是原子对第  $j$  个价电子的有效核电荷,  $e_0$  是电子电荷,  $\psi_j$  是多电子原子的軌道函数。利用类氢原子的軌道函数作为  $\psi_j$  的零級近似波函数, 将其所含的主量子数  $n$  换成有效主量子数  $n^*$ , 核电荷  $z$  换成有效核电荷  $z^*$ 。这样做是合理的, 因为 Slater 型的多电子原子軌道函数是以类氢原子波函数为基础, 仅  $R_{nl}$  部分取类氢原子波函数中  $R_{nl}$  的  $r$  的最高次幂<sup>[14]</sup>,  $\Psi$  的形式为

$$\Psi_{n^*lm} = (-1)^{n^*-l-1} \frac{2^{n^*}}{n^* n^{*+1} \sqrt{(n^*+l)! (n^*-l-1)!}} \left(\frac{z^*}{a_0}\right)^{n^*+\frac{1}{2}} r^{n^*-1} e^{-\frac{z^*}{n^* a_0} r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$a_0$  为 Bohr 半径。将上式代入(2)式后积分得

$$|\overline{F}(r_i)| = -\frac{e_0^2}{a_0^2} \left(\frac{z_j^*}{n_j^*}\right)^3 \frac{1}{l + \frac{1}{2}}$$

故

$$x = \frac{G}{k} \sum_{i=1}^k \left(\frac{z_j^*}{n_j^*}\right)^3 \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \quad (3)$$

\* 一九六三年十一月二日收到。修訂稿于次年五月卅一日收到。

式中  $G = \frac{e_0^2}{a_0^2}$  是一常数。此式就是本文建議的原子电負性新标度, 其中对价电子  $j$  的有效核电荷  $z_j^*$  和有效主量子数  $n_j^*$  可由 Slater 方法求得<sup>[15]</sup>,  $\Sigma$  是对每一原子所含  $j$  个分布在不同量子态的价电子的求和。

将(3)式与 Pauling 的电負性标度对画有綫性关系, 因此建議用下式

$$x = \frac{0.44}{k} \sum_{j=1}^k \left( \frac{z_j^*}{n_j^*} \right)^3 \frac{1}{l_j + \frac{1}{2}} + 0.7 \quad (4)$$

計算原子的电負性。(4)式是計算原子电負性的一般公式, 原則上对周期表內各族元素均适用。

用(4)式計算时, 还可以作进一步化簡, 例如对于周期表內的 IA 族、VB 族、VIB 族和 VIIIB 族元素, 可近似假定它們在形成化合物时, 分別只有一組价电子(例如  $s$  或  $p$  电子)参加, 而其他价电子看作不参加成鍵作用, 因而对于这些族的元素的原子电負性进行計算时, 可用簡化式

$$x = 0.44 \left( \frac{z^*}{n^*} \right)^3 \frac{1}{l + \frac{1}{2}} + 0.7 \quad (5)$$

求得。例如 IA 族的鋰的电負性: 按照 Slater 方法求得  $z_s^* = 1.3$  和  $n^* = 2$ , 由公式(5)得:

$$x = 0.44 \left( \frac{1.3}{2} \right)^3 \frac{1}{0 + \frac{1}{2}} + 0.7 = 0.94$$

对于周期表中的 IIA 族、IIIB 族和 IVB 族元素在形成化学鍵时, 其价电子状态并非处于基态, 这些原子的价电子层結構分別为  $sp$ ,  $sp^2$  和  $sp^3$ 。簡言之, 这些原子在成鍵时有兩組价电子( $s$  和  $p$  組)参加, 其电負性需由(2)式求出, 例如鎂有两个价电子, 在基态时均处于  $s$  亚层, 但是当成鍵时, 由于微扰作用, 其中一个价电子受激发, 而处于  $p$  亚层, 另一个价电子仍在  $s$  亚层, 利用 Slater 方法求得鎂的有效核电荷与有效主量子数分別为:  $z_{3s}^* = z_{3p}^* = 2.85$ ,  $n^* = 3$ , 由式(2)得:

$$x = \frac{0.44}{2} \left[ \left( \frac{2.85}{3} \right)^3 \frac{1}{\frac{1}{2}} + \left( \frac{2.85}{3} \right)^3 \frac{1}{1 + \frac{1}{2}} \right] + 0.7 = 1.2$$

由(2)式和(3)式求得各元素的(除过渡元素及鐳系元素外)原子电負性的数值与已发表的数据对照列在表 1 內, 而过渡元素(包括鐳系元素)原子的电負性值与已发表的数据列在表 2 內。

根据平均有效力的概念, 利用(2)式和(3)式, 一般不需求助于任何实验数据, 可以直接求得周期表中各种元素的原子电負性值, 并且大多数与已发表的数据相符或接近, 仅有少数数据相差較大。同时, 用原子对价电子的平均有效力解释分子中电子的偏离, 也較易于理解。

表 1

元 素	$\chi_{\text{本文}}$	$\chi_{\text{高}}^{[10]}$	$\chi_{\text{A}}^{[8]}$	$\chi_{\text{M}}^{[3]}$	$\chi_{\text{P}}^{[1a]}$	$\chi_{\text{李}}^{[6c]}$	$\chi_{\text{G}_1}^{[7a]}$	$\chi_{\text{G}_2}^{[8]}$
Li	0.94 <sub>s</sub>	0.93	0.97	0.94 <sub>s</sub>	1.0	1.0	0.96	1.0
Be	1.21 <sub>s p</sub>	1.32	1.47	1.46 <sub>s p</sub>	1.5	1.5	1.38	1.45
B	1.8 <sub>s p^2</sub>	1.79	2.01	2.01 <sub>s p^2</sub>	2.0	2.0	1.91	1.90
C	2.59 <sub>s p^3</sub>	2.43	2.50	2.63 <sub>s p^3</sub>	2.5	2.5	2.68	2.75
N	2.90 <sub>p</sub>	2.92	3.07	2.33 <sub>p</sub>	3.0	3.0	3.01	3.0
O	4.13 <sub>p</sub>	3.61	3.50	3.17 <sub>p</sub>	3.5	3.5	3.47	3.45
F	5.8 <sub>p</sub>	4.44	4.10	3.91 <sub>p</sub>	4.0	4.0	3.94	3.95
Na	1.0 <sub>s</sub>	0.91	1.01	0.93 <sub>s</sub>	0.9	0.9	0.9	0.9
Mg	1.2 <sub>s p</sub>	1.17	1.23	—	1.2	1.14	1.16	1.12
Al	1.6 <sub>s p^2</sub>	1.48	1.47	1.81 <sub>s p^2</sub>	1.5	1.41	1.48	1.50
Si	1.85 <sub>s p^3</sub>	1.85	1.74	2.44 <sub>s p^3</sub>	1.8	1.75	1.81	1.80
P	1.9 <sub>p</sub>	2.12	2.06	1.81 <sub>p</sub>	2.1	2.07	2.19	2.1
S	2.5 <sub>p</sub>	2.58	2.44	2.4 <sub>p</sub>	2.6	2.5	2.56	2.53
Cl	3.16 <sub>p</sub>	3.07	2.83	3.00 <sub>p</sub>	3.0	3.22	3.0	2.97
K	0.89 <sub>s</sub>	0.86	0.91	0.8 <sub>s</sub>	0.8	0.82	0.82	0.8
Ca	0.97 <sub>s p</sub>	1.08	1.04	—	1.0	0.96	1.03	1.0
Ga	1.91 <sub>s p^3</sub>	1.62	1.82	1.95 <sub>s p^3</sub>	—	1.67	1.48	1.4
Ge	2.26 <sub>s p^3</sub>	1.96	2.02	—	—	1.93	1.77	1.7
As	2.15 <sub>p</sub>	2.00	2.20	1.75	2.0	2.2	2.04	2.0
Se	2.6 <sub>p</sub>	2.52	2.48	2.23 <sub>p</sub>	2.4	2.54	2.35	2.4
Br	3.03 <sub>p</sub>	2.83	2.74	2.76 <sub>p</sub>	2.8	2.90	2.68	2.75
Rb	0.84 <sub>s</sub>	0.84	0.89	—	0.74	0.8	0.79	0.78
Sr	0.92 <sub>s p</sub>	1.03	0.99	—	1.0	0.92	0.98	1.0
In	1.62 <sub>s p^2</sub>	1.53	1.49	1.80 <sub>s p^2</sub>	—	1.40	1.36	1.40
Sn	1.92 <sub>s p^3</sub>	1.83	1.72	—	1.7	1.62	1.6	1.7
Sb	1.84 <sub>p</sub>	1.87	1.82	1.65 <sub>p</sub>	1.8	1.86	1.8	1.82
Te	2.24 <sub>p</sub>	2.46	2.01	2.1 <sub>p</sub>	2.1	2.13	2.08	2.1
I	2.7 <sub>p</sub>	2.68	2.21	2.56 <sub>p</sub>	2.4	2.41	2.45	2.68
Cs	0.82 <sub>s</sub>	0.83	0.86	—	0.7	0.78	0.78	0.75
Ba	0.88 <sub>s p</sub>	1.00	0.97	—	0.9	0.87	0.9	0.93
Tl	1.49 <sub>s p^2</sub>	1.49	1.44	—	—	—	1.34	1.5
Pb	1.76 <sub>s p^3</sub>	1.79	1.55	1.81 <sub>s p^3</sub>	—	1.51	1.56	1.60
Bi	1.69 <sub>p</sub>	1.78	1.67	—	—	1.73	1.80	1.7
Po	1.36 <sub>p</sub>	1.75	1.76	—	—	—	—	—
At	2.4 <sub>p</sub>	1.35	1.96	—	—	—	—	—

表 2

元 素	$\chi_{\text{本文}}$	$\chi_{\text{高}}^{[10]}$	$\chi_{\text{A}}^{[9]}$	$\chi_{\text{H}}^{[16]}$	$\chi_{\text{G}_1}^{[7a]}$
Sc	1.05	1.25	1.20	—	1.3
Ti	1.06	1.55	1.32	—	1.6
V(III)	1.32	1.62	1.45	1.35	1.4
Cr(II)	1.1	1.88	1.56	1.5	1.3
Mn(II)	1.51	1.40	1.60	1.4	1.3
Mn(III)	1.82	2.08	—	1.5	1.5
Fe(II)	1.62	1.25	1.64	1.65	—
Co(II)	1.73	1.29	1.70	1.7	—
Ni(II)	1.84	1.33	1.75	1.7	—
Cu(I)	1.58	1.09	1.75	1.8	—
Zn(II)	1.65 <sub>s,p</sub>	1.46	1.66	1.5	—
Y	0.98	1.19	1.11	1.2	1.21
Zr	0.98	1.44	1.22	1.4	1.48
Ag(I)	1.4 <sub>s</sub>	1.08	1.42	1.8	—
Cd(II)	1.45	1.32	1.46	1.5	—
La	0.94	1.13	1.03	—	1.2
Yb	0.98	—	1.06	—	1.1
Lu	0.96	—	1.14	—	1.2
Hf	0.97	1.42	1.23	—	1.4
Ta	1.05	1.11	1.33	—	1.3
Ir(III)	1.45	2.20	1.55	—	—
Pt(II)	1.32	—	—	—	—
Pt(IV)	1.5	1.37	1.44	—	—
Au(II)	1.52 <sub>s</sub>	3.83	1.42	2.3	1.78 <sub>s</sub> <sup>[2]</sup>
Hg	1.35 <sub>s,p</sub>	1.30	1.44	1.9	—

志謝: 承郑建宜教授热情关怀, 候德彭同志提出宝贵意见, 作者谨致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] L. Pauling, (a) "The Nature of Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960; (b) *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).
- [2] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **2**, 782 (1934).
- [3] H. A. Skinner and H. C. Pritchard, *Chem. Revs.* **55**, 745 (1955).
- [4] 刘遵宪, 中国化学会志 **9**, 119 (1942)。
- [5] 孙承霖, 同上 **10**, 77 (1943)。
- [6] 李世璠, (a) 同上 **10**, 167 (1943); (b) **23**, 234 (1957); (c) 华东化工学院学报 **1**, 39 (1957)。
- [7] W. Gordy, (a) *Phys. Rev.* **69**, 604 (1946); (b) *J. Chem. Phys.* **14**, 305 (1946).
- [8] W. Gordy and W. J. O. Thomas, *J. Chem. Phys.* **24**, 439 (1956).
- [9] A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
- [10] 高孝恢, 化学学报 **27**, 190 (1961); **29**, 284 (1963)。
- [11] J. Hinze *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* (a) **84**, 540 (1962); (b) **85**, 148 (1963).
- [12] J. K. Wilmsburt, *J. Chem. Phys.* **27**, 1129 (1957).
- [13] A. F. Clifford, *ibid.* **63**, 1227 (1959).
- [14] W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", pp. 332—333, Academic Press, New York, 1957.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [16] M. Haissinsky, *J. Phys. Radium* **7**, 7 (1946).

## A METHOD FOR CALCULATING THE ATOMIC ELECTRONEGATIVITIES

GAO MONG-MING

*(Department of Chemistry, Kwangsi University)*

### ABSTRACT

In this paper, it is suggested to use the mean effective attraction force exerted on the valence electrons by the atoms as a basis for the calculation of electronegativity. Taking the orbital function of hydrogen-like atom as the zeroth-order approximate wave function of many-electron atoms, the present author derived a formula for calculating electronegativities of atoms, which can also be applied to atoms in various valence states. With a few exceptions, all results obtained are close to those published in literature.