

文章编号:1000-582X(2003)05-0147-04

原子及轨道电亲性:新能量标度及其相关分析^{*}

廖春阳¹,刘振德¹,黄莺²,李志良¹

(1.重庆大学化学化工学院,重庆 400044;2.湖南中医学院药学院,湖南长沙 410007)

摘要:应用原子的平均电离能来近似度量电亲性或电负性。所提出的电亲性新标度 X_{LL} 与总电离能 U 除以原子价壳层电子数目 N 即平均电离能 B 成正比,进一步地从原子总电离能 T 或平均电离能 B 可确定其价与杂化轨道电亲性。它们虽直接从基态自由原子计算得到,却与从热化学数据得到的鲍林电负性颇为一致,因而计算上避免了其经验性,也可方便地计算惰性元素的电亲性,应用上同样具有广适性,并已显示出其优越性和独到处。

关键词:电亲性 X_{LL} ;总电离能 U ;平均电离能 B ;电子亲合能;原子电亲性;价轨电亲性;杂化轨道电亲性

中图分类号:O611.3

文献标识码:A

化学最常用的基本概念之一是“电负性”(Electronegativity)。过去亦曾经翻译成“电阴性”或“负电性”,词义比较模糊;后来有人建议改用词义比较明确的名词 Electrophilicity 或 Electroaffinity (“亲电性”或“电亲性”,后者为笔者所用)。元素或原子“电负性”标度首先于1932年提出并度量“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”^[1]。迄今,鲍林电负性标度(X_p)依然被广泛使用和引用,已提出多种算法^[2-9],如穆力根^[2]和阿勒德-若肯标度^[3]等。这些标度间曾被认为存在着线性关系,但由于各自量纲不同而没能从理论上得到证明^[5];尚未能对电负性给出严格界定,故属经验方法^[3-5]。帕喏等^[6]利用密度泛函理论(DFT)把电负性和电子化学势联系起来,提出了绝对电负性^[6]概念,理论界定比较严。原子吸引价电子总能力可由基态原子价电子解离总能($U = \sum n_i P_i$)及其电子亲合能 E 之和来度量。由于电子亲合能 E 很小,以原子总 U 或平均电离能 B 计算轨道包括价与杂化轨道电亲性或电负性。

1 电负性或电亲性概念与标度

鲍林电负性^[1]直接从热化学数据获得;现今业已提出不同定义或标度^[2-14]。用基态原子第一解离势

能和电子亲合能来表示的穆力根电负性被称作绝对值,阿勒德^[3]电负性是处共价半径处电子受到的静电吸引力,在原子极化和电负性之间存在一种相关。值得注意“电负性是元素周期表第三维,……基态原子价壳层电子平均单一电子能”^[7]。显然,如果一个原子不具有残余吸引能,则得电子至其价壳层后将不稳定。故原子对价壳层电子总吸引能为:

$$T = U + E = \sum n_i P_i + E \approx \sum n_i P_i = U \quad (1)$$

此处 P_i 是基态原子中价壳层第 i 电子离解能, n_i 为相应能量价壳层电子数目;而 $N = \sum n_i$ 构成总数; E 则是电子亲合能,由于其值很小,故可忽略。电负性或电亲性标度包括元素或原子、离子、分子(均可称为粒子)、轨道、基团、可变、光学、理论或非经验电负性或电亲性及其均衡原理等概念,各自都有其应用范围。下面首先介绍元素或原子电负性,然后介绍轨道电负性。

鲍林电负性标度(X_p):

$$X_p = 0.18(P_1 + E) = 0.18(Z + Y) \quad (2)$$

式中 $Z = P_1 = [E_{(n-1)} - E_{(n)}]$,表示第一电离能, $Y = E = -[E_{(A-)} - E_{(A^0)}]$,表示电子亲合能, Z 为比例常数。

* 收稿日期:2002-12-21

基金项目:重庆市应用基础项目(01-3-6)和国家春晖计划教育部启动基金(99-38,99-06)及国家新药基金(98-96)资助课题

作者简介:廖春阳(1977-),男,广西柳州人,重庆大学硕士,研究方向:药物合成与分析,有机物结构与性能(活性)关系,绿色组合化学及合成计量学,药物设计与分子模拟。

穆力根电负性标度(X_M):

$$X_M = 1/2[(P + E)] = 0.5[(P + E)] \quad (3)$$

式中 $P = P_1$ 为原子第一电离能; $E = E_A$ 为电子亲合能。

穆力根电负性很容易推广到各种价态。

曹 - 李 (Cao - Li) 标度 $X_{CL}^{[4]}$: $X = 0.034 + 0.181A \approx 0.181A = 0.181T/N$ (4)

式中 $A = T/N$, N 为原子的价壳层电子总数目。

阿勒德 - 若胃电负性标度^[3]:

$$X_{AR} = 0.359(Z^*/r^2) + 0.744 \quad (5)$$

式中 Z^* 为有效核电荷; r 为共价半径。该式意义明显应用广; 此标度具有力单位量纲。

高孝恢 (Gao Xiaohui) 标度 $X_C^{[6-8]}$:

$$X_C = 0.67 \sum_{i=1}^n (Z^* e/n_i) / N + 0.65 \quad (6)$$

式中 N 为价电子数目; $Z^* e$ 为有效核电荷; n_i 为有效主量子数。这个标度为势能单位量纲。

温元凯 - 邵俊标度公式 $X_{ws}^{[3-8]}$:

$$X_{ws} = 0.359Z^* e^2/r^2 + 0.63 \quad (7)$$

式中 Z^* 为原子对本身成键价电子作用的有效核电荷, r 为分子中原子的共价半径。该标度也是力单位量纲。

2 价壳层电子平均电离能与原子电亲性

2.1 价电子平均离解能和原子电负性或电亲性

原子吸引其价壳层电子的总吸引能可表示为: $T = U + E = \sum n_i P_i + E \approx U$ 。原子吸引单电子平均能可用原子吸引价壳层电子总能 T 除以价壳层电子总数目 $N = \sum n_i$ 所得平均值 A 来近似地表达: $A = T/N = (\sum n_i P_i + E) / \sum n_i$; 进一步可近似按式(8)计算, 平均吸引能近似等于平均电离能 $A = T/N \approx U/N = B$ 。将鲍林电负性与在周期表中第 2 到第 5 周期的 s - /p - /d - 区元素相关得到如下回归方程, 则依据鲍林电负性标度提出了元素电亲性标度 X_{LL} :

$$X_{LL} = 0.032 + 0.182B \approx 0.182B \approx 0.18B \quad (8)$$

由于式(8)的截距约等于零, 即鲍林电负性 X_p 与平均电离能 $A \approx B = U/N$ 近似成正比。在计算过渡元素时, 次外层 d 轨道电子和最外层 s 及 p 轨道电子也都用到。仅对元素 Zn, Cd, Hg 只使用了最外层 s 电子。

2.2 元素的电亲性新标度 X_{LL} 及其相关比较

将鲍林电负性 X_p 和其他电负性 X_Y 及本文所提新电亲性标度 X_{LL} 进行比较, 给出了它们与鲍林电负性的相关系数见表 1。

表 1 其他电负性 X_i 和所提新标度 X_{LL} 的相关性比较

R	X_p^a	X_{AR}^a	X_A^b	X_Z^b	X_a^b	X_M^b	X_{LL}
X_p^a	1.000 0	0.986 4	0.990 5	0.977 8	0.980 9	0.958 4	0.991 1
X_{AR}^a	0.986 4	1.000 0	0.992 7	0.993 3	0.991 6	0.947 9	0.990 4
X_A^b	0.990 5	0.992 7	1.000 0	0.990 5	0.994 8	0.947 3	0.9950
X_Z^b	0.977 8	0.993 3	0.990 5	1.000 0	0.997 8	0.948 7	0.987 3
X_a^b	0.980 9	0.991 6	0.994 8	0.997 8	1.000 0	0.953 4	0.991 7
X_M^b	0.958 4	0.947 9	0.947 3	0.948 7	0.953 4	1.000 0	0.969 3
X_{LL}	0.991 1	0.990 4	0.995 0	0.987 3	0.991 7	0.969 3	1.000 0

说明: a 取自文献[1-6]; b 取自文献[11]。

从表 1 可知, 相关性最好是 X_{LL} 与 X_p 为 0.995, 两者回归结果为 $X_{LL} = 0.069 + 0.975X_p$, $n = 28$, $R = 0.991$, $S_D = 0.111$, $F = 1444.978$, $U = 17.880$, $Q = 0.322$, $t = 38.013$, $X_{LL} = 0.136 + 0.958 \times X_{SP}$, $n = 28$, $R = 0.995$, $S_D = 0.084$, $F = 2568.697$, $t = 50.682$, 其次是 X_A 则和 X_p (0.990), 两者回归结果从略。这并不奇怪, 因为原子所有价壳层电子能量和电子亲合能在本文电亲性标度中均给予了考虑, 而新电亲性标度 X_{LL} 可能比 X_A 更真实地描述了一个原子吸引其价壳层电子能力。对于稀土气体元素, 直到现在尚少讨论其标度值, 有一专著^[14]涉及: 对元素周期表中除氢和氦外 105 个元素标度值由赫尔曼 - 斐颀定律推导并以力能和距形式给出来。3 种途径给出的稀有气体元素的标度值分别为 Ne 2.04, 20.4, 9.69; Ar 1.73, 13.9, 8.64; Kr 1.63, 12.2, 7.99; Xe 1.51, 9.9, 6.80; Rn 1.45, 8.8, 6.19。对于 VIIA 族元素卤素则分别为 F 2.00, 19.0, 9.00; Cl 1.72, 13.6, 8.28; Br 1.62, 11.8, 7.65; I 1.48, 9.5, 6.37; At 1.41, 8.1, 5.62。可见稀有气体元素的标度值均分别大于相应 VIIA 族元素卤素, 本文结果与之一致; 注意到稀有气体元素 Ne 标度值略大于相应 VIIA 族元素卤素 F, 后者是通常被认为电负性最大的著名元素。尽管由于电子亲合能 E 较之总吸引能 T 值小很多, 所提电亲性标度值 X_{LL} 与艾尔龙性标度值 $X_A^{[7]}$ 几乎相等, 但是它们的概念不相同, 至少在某种意义和一定程度上是这样, 前者的实际意义稍不同于后者。对于 IA 族碱金属元素 (H) Li, Na, K, Rb 和 Cs, 艾尔龙标度值分别低估约 0.068, 0.061, 0.086 和 0.114, 可以认为正是因为它忽略了电子亲合能所致。因此将其加以考虑, 则发现较之最常用的鲍林标度值分别略微高估了 0.101, 0.094, 0.051 和 0.020。这一“增加”值随着周期的增加而减少, 或许可以用来解释 IA 族碱金属元素 (H) Li, Na, K, Rb 和

Cs 的化学活性或金属性增加而化学惰性或非金属性将下降。这一点,也许更合理地解释了 Li 的化学活性大于 H 而小于 Na, K, Rb, Cs 和 Fr。

表2 代表性原子 A 的轨道(s/p%) 电亲性标度 $X_{LL(j)}$

A	$X_{LL(j)}$				
	s	sp ³	sp ²	sp	p
C	3.376	2.837	2.658	2.568	2.298
N	3.680	3.155	2.979	2.892	2.636
O	5.167	3.816	3.366	3.141	2.468
F	5.167	5.006	4.390	4.082	3.158
Si	3.376	1.963	1.801	1.720	1.477
P	2.937	2.420	2.248	2.162	1.904
S	3.662	2.774	2.478	2.350	1.886
Cl	4.442	3.400	3.053	2.879	1.880
Br	5.167	3.235	2.875	2.695	2.156
I	3.735	2.814	2.507	2.353	1.893

2.3 价轨道与杂化轨道电负性或电亲性

原子平均价电子解离能表征了元素电亲性 X_{LL} , 进一步从原子总电离能 U 或平均电离能 B 可确定其价轨道与杂化轨道电负性或电亲性(部分结果见表2)。不同价轨道将具有不同标度值,后者可从原子总电离能 U 得到。在杂化过程中,当轨道能量升高,则总电离能及其电负性将减小;反之亦然。设杂化后共形成 m 个价轨道,各价轨道能量 P_{im} 不一定相同,价轨道能总和为 ΣP_{im} 。因此,第 j 个价轨道的电负性或电亲性 $X_{LL(j)}$ 可定义为:

$$X_{LL(j)} = (0.1823U \times P_j) / \Sigma P_{i(m)} \quad (8)$$

其中 $P_{(j)}$ 为第 j 个价轨道能量。例如碳原子在分子中有如下几种键和状态:1) $4sp^3$; 2) $3sp^2 + p$; 3) $2sp + 2p$; 4) $s + 3p$ (罕见)。基于杂化轨道理论则得到碳原子杂化轨道能量 p_i 分别为 sp 13.950, sp^2 13.067 和 sp^3 12.625 eV; 而碳原子未杂化 s 和 p 轨道能则为 16.6 和 11.3 eV。因此,随着碳原子价轨道 s 成分比例降低,其电负性减小,相应为 $s(3.401) > sp(2.858) > sp^2(2.677) > sp^3(2.586) > p(2.315)$ 。又如氮原子在分子中有如下几种键状态:1) $4sp^3$; 2) $3sp^2 + p$; 3) $2sp + 2p$; 4) $s + 3p$ (可能不存在)。相应杂化轨道能量 E_i 分别为 sp 17.40, sp^2 16.43 和 sp^3 15.95 eV; 而未杂化的 s 和 p 轨道能则为 20.30 和 14.54 eV。表明随着氮原子价轨道 s 成分比例降低,其电负性减小,相应为 $s(3.680) > sp(3.155) > sp^2(2.979) > sp^3(2.892) > p(2.315)$ 。轨道电负性可作为分子局部性特征参数而应用于相应结构参数化研究领域^[12]。

3 结论

元素电负性或电亲性可以价壳层电子平均吸引能 A 甚或近似由平均电离能 B 来计算,具有“层”属性;

价轨道电负性也可从该原子平均吸引能 A 或电离能 B 计算获得,是该轨道属性。本文元素电负性或电亲性虽然直接从自由基态原子壳层电离能计算得到,却与从热化学得到的鲍林电负性颇为一致,因而计算上避免了经验性,也可方便用于惰性元素,应用上同样有广适性,业已显示出其优越性和独到处。也为结构参数化表达、药物自适化设计和分子定量化建模等提供了有用和有效参数,有关研究工作正在深入之中。

致谢:重庆大学绿色化学研究室周原副教授、张梦军工程师、周丽平、侯敏硕士、尹子卉硕士生和叶楠学士,中药现代化研究室林红卫讲师、李伯玉、聂金媛、吴世容、章仁辉硕士生和邹竹惠学士,药物设计研究室刘树深教授、曹宸中教授、孙立力博士生、兰玉坤硕士生和王远强学士,化学生物学与分子药理学研究室熊清清博士生、杨胜喜高级工程师、李根容硕士生和周永华学士等提供有关帮助或协助。谨致谢忱。

参考文献:

- [1] PAULING L. The nature of chemical bond IV. Energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms[J]. J Am Chem Soc, 1932, 54: 3 570 - 3 582.
- [2] MULLIKEN R S. A new electroaffinity scale: together with data on valence ionization potentials and electron affinities [J]. J Chem Phys, 1934, 2: 782 - 788.
- [3] ALLRED A L, ROCHOW E G. A scale of electronegativity based on electrostatic forces [J]. J Inorg Nucl Chem, 1958, 5: 264 - 277.
- [4] CAO C, LI S, ALLEN L C. A novel electronegativity X_{CL} for elements and orbitals based on average attracting energy of valence shell electrons in ground - state free atoms[J]. J Inorg Chem, 1999, 15(2): 218 - 224.
- [5] YU D, CHEN Z, LI S, et al. Study on electronegativity and hardness of the elements by density functional theory [J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17(1): 15 - 22.
- [6] PARR R G, PEARSON R G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity[J]. J Am Chem Soc, 1983, 105: 7 512 - 7 522.
- [7] ALLEN L C. Electronegativities of the elements[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111: 9 003 - 9 014.
- [8] ROBLES J, RARTTTI L. Electronegativities, electron affinities, ionization potentials and hardnesses of the elements within spin polarized density functional theory [J]. J Am Chem Soc, 1984, 106: 3 723 - 3 732.
- [9] PEARSON R G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry [J]. Inorg Chem, 1988, 27: 734 - 743.
- [10] YANG Z, SHEN E, WANG L. A new scheme for calculating atomic charges in big molecule[J]. J Mol Struct (theochem), 1994, 312: 167 - 173.
- [11] MINEVA T, SICILIA E, RUSSO N, et al. Density-functional approach to hardness evaluation and its use in the study of

- the maximum hardness principle [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 9 053 - 9 060.
- [12] LIU S, SHI Y, LI Z, et al. QSAR study of steroid benchmark and dipeptides based on MEDV-13 [J]. *J Chem Inf Comput Sci*, 2001, 41(2): 321 - 329.
- [13] LIU S, LIU Y, LI Z, et al. An atomic electronegative dis-
- tance vector and carbon-13 nuclear magnetic resonance chemistry shifts of alcohol and alkanes [J]. *Chin J Chem*, 2000, 18(2): 165 - 174.
- [14] 杨频, 高孝恢. 化学键和结构与性质关系 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987. 474 - 510; 附录 7: 549 - 557.

On Electroaffinity of Atoms and Orbitals: Novel Energy Scale and Related Correlation Analysrs with Other Scales

LIAO Chun-yang¹, LIU Zhen-de¹, HUANG Ying², LI Zhi-liang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. College of Pharmaceutical Science and Technology, Hunan Traditional Medical University, Changsha 410007, China)

Abstract: Electroaffinity or electronegativity X_{LL} is approximately proportional to the average ionization energy B , the total ionization energy U divided by the number of atomic valence-shell electrons N , due to its very small electron affinity E . Furthermore, electroaffinity of the atomic valence and/or hybridization orbital can be also obtained from their individual capability of attracting valence electrons of an atomic valence and/or hybridization orbital by the ionization energies of valence electron in ground stated free atom and its various orbitals.

Key words: electroaffinity X_{LL} , Electronegativity X_{LL} ; valence-shell electrons; average ionization energy; electron affinity; valence orbital electroaffinity; hybridization orbital electroaffinity

(责任编辑 张 革)

(上接第 146 页)

Development and Application of Hydrogen Storage Alloys

LIU Shou-ping, ZHAO Gang, LI Rong, KANG Ren-mu, ZHOU Shang-qj, REN Qin

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The thermodynamics of reaction between some metal elements and hydrogen is introduced. The design, development and application of hydrogen storage alloys are reviewed. Many kinds of hydrogen storage alloys have been developed, but that used commercially is still rare earth alloys. Because the vanadium - based solid solution alloys have a high hydrogen storage capacity property and magnesium is a cheap light metal, is attractive developing vanadium - based solid solution alloys and magnesium - based alloys. Hydrogen storage alloy's application is still on trial except that in Ni - MH cells. It is necessary to enhance the research and development in the application of hydrogen storage alloys.

Key words: hydrogen storage; hydrogen storage material; hydrogen storage alloy

(责任编辑 李胜春)