

Allen 电负性标度的理论基础*

喻典

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要:用密度泛函理论论证了 Allen 电负性的合理性。表明如何能够用原子价层轨道能对 Allen 电负性进行标度, 从而使周期表中元素的 Allen 电负性更容易被计算和理解。

关键词:Allen 电负性; 原子价层轨道能; 密度泛函理论

中图分类号: 0612

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2005)03-0046-02

Theoretical Support for Allen Electronegativity Scale

YU Dian

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Allen electronegativity is demonstrated by density functional theory. It shows how Allen electronegativities in every element can be derived from energy of valence orbit of atom. This leads to a new set of electronegativities in every element in the periodic table that can be easily calculated and understood.

Key words: Allen electronegativity; energy of valence orbits of atom; density functional theory

电负性是化学中常用的基本概念,它对化学家理解化学键,解释化学反应性和元素的基本性质有很大的帮助。由于元素电负性的值只能间接计算,不能直接测量,自鲍林^[1]提出元素电负性概念以来,人们从不同角度出發,提出了多种标度元素电负性的方法^[1~7],其中 Allen 用原子价层轨道能^[5]所标度的元素电负性,由于计算方便,所用参数从光谱实验获得,其值较为准确,取得了理想的效果。例如,Allen^[5]用基态原子价层轨道能的平均值标度周期表中主族元素的电负性:

$$X_{SPEC} = -\frac{n_s E_s + n_p E_p}{n_s + n_p}$$

该标度赋予电负性能量的物理意义,其值由光谱实验测得^[8]。虽然 Allen 的标度不能给出副族元素的电负性值,但是 Allen 首先提出用原子的价层轨道能标度元素电负性,从而做了开创性的工作,以后的研究^[6]仅作了稍微的改进便给出了副族元素的电负性值。

应该指出,Allen 的方法,虽然优势较为明显,却未进行过理论论证,实际上是经验性的。其实,除了

Parr^[4]等用密度泛函理论提出的电负性概念之外,其它电负性标度都是经验性的,惟有 Parr 电负性的概念才是从理论上对电负性的严格界定。不过,由于用 Parr 等密度泛函理论的方法,直接计算周期表中某些重元素的电负性时常常不收敛^[7],从而使该法的使用受到限制;而 Allen 电负性虽然计算方法简单,却缺乏理论基础,显然,探究 Allen 电负性的理论基础非常必要,然而,至今并未发现有关这方面工作的文献报导。为此,本文试用密度泛函理论对 Allen 元素电负性进行理论论证,以便奠定用原子价层轨道能标度元素电负性的理论基础。

1 Allen 电负性标度的分析

按照密度泛函理论,多电子体系基态的能量是原子的电子数和原子核势场的函数及泛函:

$$E = E[n, v(r)]$$

式中 n 为电子数, $v(r)$ 为恒定的外势,在基态条件下,当 n 和 $V(r)$ 有微小变化时,有

$$dE = \left[\frac{\partial E}{\partial n} \right]_{v(r)} dn + \int \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_n dv(r) dr \quad (1)$$

* 收稿日期:2005-05-31

资助项目:重庆市教委科学技术研究项目(NO. 040806)

作者简介:喻典(1947-),男,重庆人,教授,主要从事理论无机化学研究。

设 $\rho(r)$ 为电子的密度, 由于 $\rho(r) = \left[\frac{\partial E}{\partial V} \right]_n$, 则(1)式为

$$dE = \left[\frac{\partial E}{\partial n} \right]_{v(r)} dn + \int \rho(r) dv(r) dr \quad (2)$$

同时, 多电子体系基态的能量是原子的电子密度和原子核势场的函数及泛函 $E = E[\rho(r), V(r)]$, 因此

$$dE = \delta E = \int \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right]_{v(r)} \delta \rho(r) dr + \int \left[\frac{\delta E}{\delta V(r)} \right] \rho(r) \delta V(r) dr \quad (3)$$

$$\text{又} \quad \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(r)} \right]_{v(r)} = \mu = \text{常数}$$

$$\text{及} \quad \left[\frac{\delta E}{\delta V(r)} \right] \rho = \left[\frac{\delta E}{\delta V(r)} \right]_n = \rho(r)$$

则(3)式为

$$dE = \mu dn + \int \rho(r) dv(r) dr \quad (4)$$

$$\text{比较(2)式和(4)式} \quad \mu = \left[\frac{\partial E}{\partial n} \right]_{v(r)}$$

$$\text{于是} \quad \mu \int dn = \int dE \quad (5)$$

就能量而言, 在分子中电子是从价层轨道能较高的原子流向价层轨道能较低的原子, 即原子价层轨道能与元素的电负性直接相关, 当 n_i 取价电子数时, E_i 则为相应的单电子的价层轨道能, (5)式即为

$$\mu \sum n_i = \sum E_i \quad \text{或} \quad \mu = \sum E_i / \sum n_i$$

在绝对零度时, μ 为体系电子的化学势, 是量度体系电子逃逸的趋势, 即为原子吸引电子能力(电负性)的负值, Parr^[4] 定义电负性(X)为 $-\mu$

$$X = -\mu \quad (6)$$

$$\text{因此} \quad X = -\sum E_i / \sum n_i \quad (7)$$

(7)式即为本文从密度泛函理论出发, 由 Parr 电负性标度导出的计算元素电负性的新的近似方法。

2 讨论

显然, 对于主族元素, 若用 n_s 和 n_p 分别表示原子价层轨道中的 s 和 p 电子数, 用 E_s 和 E_p 分别表示原子价层轨道中 s 电子和 p 电子的单电子能量,

$$(7) \text{式便可写成} \quad X = -\frac{n_s E_s + n_p E_p}{n_s + n_p} \quad (8)$$

(8)式与 Allen 的电负性标度完全一致。

3 结论

Parr 电负性标度虽然概念准确、理论充分, 并可用密度泛函理论进行直接计算, 但是, 当用密度泛函

理论方法, 直接计算周期表中某些重元素的电负性时往往不收敛, 为了解决这个问题, 作者^[7]曾采用了有限差分近似的方法, 由于用该法计算电负性时必须使用元素电子亲和能为参数, 而元素电子亲和能实验数据的缺乏, 及由理论计算得的元素电子亲和能存在的误差^[9], 使该标度的准确性受到一定的影响。本文提出用原子价层轨道能标度的 Allen 电负性, 可由量子化学的密度泛函理论导出, 是 Parr 电负性标度的必然结果, 因而, 首次为用原子价层轨道能标度的 Allen 电负性找到了理论根据。此外, 由于相对论效应对重元素性质的影响不容忽视^[7], 而 Allen 电负性标度计算元素电负性所用的原子价层轨道能, 是由光谱法测得的, 已经考虑了包括相对论效应在内的相关能对元素性质的影响, 显然, 用原子价层轨道能计算的重元素电负性值比文献^[1-3]值更为合理, 从而使原子价层轨道能标度元素电负性不仅计算方便, 理论充分, 而且其标度值也更为准确。

参考文献:

- [1] PAULING L. The Nature of the Chemical Bond [M]. 3rd ed. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1960. 126.
- [2] ALLRED A L, ROCHOW E G. A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force [J]. J Inorg Nucl Chem, 1958 (5): 264-268.
- [3] MULLIKEN R S. A New Electronaffinity Scale: Together with Data on Valence States and an Ionization Potential and Electron Affinities [J]. J Chem Soc, 1963, 85: 3533-3539.
- [4] PARR R G, DONNELLY R A, LEVY M, et al. Electronegativity: the Density Functional Viewpoint [J]. J Chem Phys, 1978, 68: 3801-3807.
- [5] ALLEN L C. Electronegativity is the Average One-electron Energy of Valence-shell Electrons in Ground-state Free Atoms [J]. J Am Chem, 1989, 111: 9003-9014.
- [6] 韩长日. 离子基团和中性基团电负性的计算 [J]. 化学学报, 1990, 48: 627-631.
- [7] 喻典, 陈志达, 王繁, 等. 元素电负性和硬度的密度泛函理论研究 [J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 15-22.
- [8] CARLSON T A. Photoelectron and Auger Spectroscopy [M]. New York: Plenum Press, 1975. 337.
- [9] 喻典, 梁国明. 元素电子亲和势的密度泛函理论计算 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2005, 22(1): 39-42.