

# 电负性概念的新拓展

李克艳, 薛冬峰\*

大连理工大学化工学院材料化工系, 大连 116012

\*联系人, E-mail: [dfxue@chem.dlut.edu.cn](mailto:dfxue@chem.dlut.edu.cn)

2008-06-02 收稿, 2008-09-17 接受

教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0278)和全国百篇优秀博士学位论文基金(批准号: 200322)资助项目

**摘要** 电负性概念 1932 年由 Pauling 提出, 它与分子中原子的极化率、软硬度、电荷分布等性质之间存在着密切的内在联系, 是人们判断物质性质的重要理论依据. 随着新材料的发展以及各学科之间的相互交叉与渗透, 电负性如今已成为在化学、物理和材料科学等领域均具有广泛应用的基本原子参数. 它的发展经历了原子电负性、离子电负性和键电负性三个阶段, 其中离子电负性是考虑了原子所处具体环境的价态元素电负性, 用于更精确地描述离子和化合物的各种物理化学性质; 键电负性是连接原子电负性和材料性质之间的桥梁, 它能帮助人们更方便、直接地建立材料的宏观性质和微观结构之间的定量关系. 离子电负性和键电负性的提出是对电负性概念的重要拓展, 它们在丰富和发展电负性理论的同时, 在新材料设计方面发挥了重要作用. 该文就电负性概念的研究进展及其在材料研究中的应用作了详细介绍.

关键词  
电负性  
原子  
离子  
化学键  
材料设计

1932 年, 著名化学家 Pauling 提出了化学上非常重要的电负性概念. 在他的著作《化学键的本质》中, 他将电负性定义为“分子中的原子将电子吸引向自身的能力”, 并用热化学方法首次建立了电负性的定量标度, 为二十世纪电负性的研究和应用奠定了良好的基础<sup>[1]</sup>. 由于 Pauling 电负性是由生成热, 本质上说是由键能得到的, 因此原子之间的这种电负性差能够反映化学键的强度, 并且电负性与键的极性之间存在定量关系. 70 多年来, 电负性概念在争论中不断向前发展, 相继出现了离子电负性以及键电负性等新概念. 这些概念的出现极大地丰富和拓展了电负性理论, 将电负性的研究和应用带入了崭新的发展阶段. 特别是近年来, 随着新材料的发展, 功能材料设计已成为国际学术界重要的研究课题之一. 已经发展起来的固体量子理论, 往往因其繁杂性而降低了其应有的实用性, 而电负性则恰恰具有其不可比拟的优越性. 人们利用电负性概念合理地解释了材料的几何结构和其呈现的各种物理化学性质<sup>[2,3]</sup>, 例如材料的超导性能、光催化性能、稀土永磁材料的磁性以及玻璃的光学碱性等<sup>[4-7]</sup>, 尤其是基于电负性建

立起来的结构与性能关系的半经验模型, 对于预测材料的结构和性能以及探索新材料具有重大的指导意义.

## 1 原子电负性

继 Pauling 的开创性工作, 人们基于各种原子参数以及物理性质对电负性进行了广泛而深入的研究, 建立了多种电负性标度. 最具代表性的标度主要有 Mulliken 标度、Allred-Rochow 标度、Sanderson 标度、Allen 标度和 Phillips 标度等. Mulliken 将电负性定义为电离能和电子亲合能的平均值<sup>[8]</sup>, 是建立在实验数据基础上的绝对电负性标度, 赋予了电负性明确的物理意义. Pauling 曾经高度评价过 Mulliken 的工作, 认为 Mulliken 对电负性的发展做出了重要贡献<sup>[9]</sup>. Allred 和 Rochow 用原子的有效核电荷在共价半径处的静电力来表示电负性<sup>[10]</sup>. Sanderson 将电负性看作是电子密度的函数, 他最大的贡献在于提出了电负性均衡原理, 即元素形成化合物后, 它们在化合物内自动调整各自的电负性初始值, 最终体系内所有原子的电负性相等, 这一原理被应用于计算化合物中

原子的部分电荷以及键长<sup>[11]</sup>. Allen提出了“组态能”的概念,将基态自由原子价层电子的平均能量作为衡量元素电负性的标准,认为电负性是元素周期表的第三维<sup>[12]</sup>. Phillips考虑到价电子对核的屏蔽作用,基于原子的介电性质提出了电负性的表达式<sup>[13]</sup>.此外,我国化学家陈念贻基于原子实对价电子的静电位能和内层电子分布概率密度径向衰减的表征参数提出了计算电负性的经验公式<sup>[14]</sup>.袁汉杰则将原子的价电子数与共价半径的比值作为度量原子电负性的标尺<sup>[15]</sup>,后被Luo等人改进和发展并成功地应用于估算烷基衍生物的基团参数、生成热以及键解离能等分子性质<sup>[16]</sup>.以上这些电负性标度的单位是多种多样的,然而1961年以来人们则更倾向于接受静电势作为电负性的单位<sup>[17]</sup>.电负性概念的精确理论定义是1978年Parr等人<sup>[18]</sup>用密度泛函理论表述出来的.Parr等人将电负性定义为化学势的负值,是体系外势场不变的条件下电子的总能量对总电子数的变化率.这是对电负性所作的精确的定义和解释,同时也使Mulliken电负性标度和Sanderson电负性均衡原理具有了坚实的理论基础<sup>[18,19]</sup>,从而开辟了电负性理论研究和应用的新阶段.Parr的绝对电负性主要用于研究原子、离子、基团以及分子体系的化学反应性,它能给出两个体系间电子流动的方向和电子密度的初始值,进而可以得到体系的反应能垒以及形成配位键的强度.

另一方面,对各种电负性标度进行评价与检验也成为电负性研究的一个热点.Sproul对15个电负性

标度用311种二元化合物的离子性、共价性和金属性进行了评价,指出一个合适的电负性标度不但能够恰当地预测化学键的性质,而且能够指出对某些过渡键型不正确的分类<sup>[20]</sup>.Pearson提出不同的电负性标度具有不同的使用范围,每一种电负性标度在自己的应用领域中都是合理的<sup>[21]</sup>.毫无疑问元素的电负性值能充分反映元素性质的独立性和特殊性,能合理解释化合物的各种物理化学性质,是评价电负性标度的必备依据.由于Pauling电负性标度是最早建立的,在电负性发展史上具有突出地位,在预测键的极性、物质的溶解度、熔点等性质时简单有效,因而得到了最广泛的推广和应用,之后出现的其他电负性标度往往都将Pauling电负性值作为基准来检验其合理性,因此在使用原子电负性时我们推荐Pauling标度,见表1<sup>[22,23]</sup>.

## 2 离子电负性

传统的电负性标度都将电负性看作是孤立原子的性质,每一元素对应唯一的电负性值.实际上,元素的电负性应与其所处的化学环境有关,同一元素的原子在不同的化合物中可表现出不同的价态和配位数,甚至不同的自旋态.如果将原子周围的环境因素加以考虑,所得的电负性值将更加精确<sup>[24]</sup>,于是人们在使用电负性时就可以根据原子在化合物中所处的具体化学环境选择相对应的电负性值,从而更精确地描述离子和化合物的各种物理化学性质.早在1954年,Sanderson就提出元素的电负性与它们的

表1 原子电负性推荐值

周期	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	
	H																
$\chi_a$	2.20																
	Li	Be										B	C	N	O	F	
$\chi_a$	0.98	1.57										2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	
	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	
$\chi_a$	0.93	1.31										1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
$\chi_a$	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
$\chi_a$	0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
$\chi_a$	0.79	0.89	1.10	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.00	2.20
	Fr	Ra	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
$\chi_a$	0.70	0.90	1.12	1.13	1.14		1.17	1.18	1.20		1.22	1.23	1.24	1.25		1.27	

价态有关<sup>[25]</sup>. 元素的电负性随其氧化态的升高而增加, 随原子(或离子)半径的增大而减小, 从而产生了价态电负性的概念, 即离子的电负性. 1982年, Zhang基于离子的有效核电荷和共价半径提出了离子电负性的经验公式, 得到了一套价态元素电负性值, 该电负性值与表示离子静电力的相关参数相结合可定量计算金属离子的Lewis酸强度<sup>[26]</sup>. 1986年, Sanderson基于成键原子的部分电荷和键能计算了过渡元素不同价态的电负性值, 合理地解释了一些过渡金属化合物存在的稳定性规律<sup>[27]</sup>.

最近, 我们基于有效离子势提出了一个新的离子电负性模型<sup>[28]</sup>. 在化合物中, 阳离子被一定数目的近邻阴离子围绕着而呈现出稳定的结构特征, 阴离子亦稳定在阳离子的静电势中, 因此每个离子的有效核电荷在离子边界处引起的静电势即可用来表示该离子对电子的吸引能力

$$\varphi_i = Z^*/r_i, \quad (1)$$

式中 $Z^*$ 为离子的有效核电荷,  $r_i$ 为离子半径. 根据Slater规则, 对于离子 $M^+$ , M原子的第 $j$ 级电离能 $I_j = RZ^{*2}/n^{*2}$ <sup>[26]</sup>, 其中 $n^*$ 为有效主量子数,  $R$ 为里德堡常数 13.6 eV, 因此离子的有效核电荷为 $Z^* = n^*(I_j/R)^{1/2}$ , 将该式代入(1)式即可得到有效离子势. 为了使得到的电负性值更容易被人们所接受, 我们将有效离子势 $\varphi_i$ 与Pauling电负性值进行线性回归, 得到了离子电负性的表达式

$$\chi_i = 0.105 \frac{n^*(I_j/R)^{1/2}}{r_i} + 0.863, \quad (2)$$

式中0.105和0.863是拟合常数. 例如计算 $Fe^{2+}$ 的电负性,  $I_j$ 为Fe的第二级电离能 $I_2$ ,  $r_i$ 为 $Fe^{2+}$ 的半径. 基于(2)式, 我们确定了周期表中82种元素不同价态、配位数以及自旋态的电负性值, 是迄今为止最为全面的电负性标度. 由于更细致地考虑了离子周围实际的化学环境, 该标度可以准确地估算Lewis酸强度、离子的水合自由能等一些有用的物理化学参量<sup>[28]</sup>. 我们发现第一过渡系二价阳离子 $M^{2+}$ 的水合自由能 $\Delta G_{hyd}$ (六水合物 $M(H_2O)_6^{2+}$ )与该离子电负性之间存在线性关系, 即 $\Delta G_{hyd}(\text{kcal/mol}) = -533.20\chi_i + 253.66$ , 由于水是弱场配体, 因此这里我们选择的是离子相对应的高自旋态电负性值, 由图1可见我们的预测值与量子化学计算值符合得较好.

另外, 该离子电负性标度对探索材料的结构与与

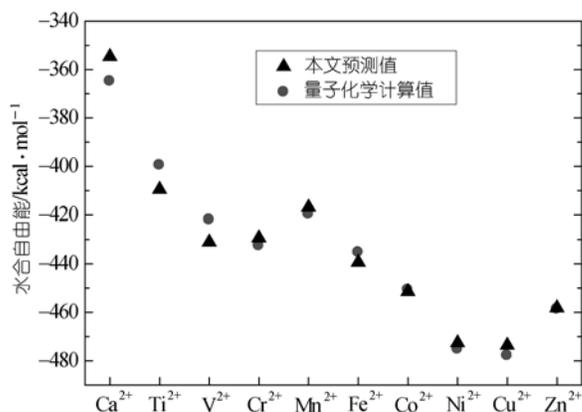


图1 第一过渡系二价离子水合自由能预测值与量子化学计算值(数据来自文献<sup>[29]</sup>)的对比  
(1 cal = 4.1868 J)

性能关系具有重要的实际应用价值. 稀土离子发光材料在显示器、激光和医学等领域已得到重要应用, 引起人们的广泛兴趣. 稀土离子的变价是获得电子或失去电子的过程, 其光谱中电荷迁移带所处位置的能量也可衡量稀土中心离子从配体吸引电子的难易程度, 因此稀土离子变价的难易以及电荷迁移带的能量必然与它们的电负性有关<sup>[30]</sup>. 然而, 已有的镧系元素电负性值不是数据不全, 就是不能恰如其分地反映它们对电子吸引能力的差异和变化规律, 从而限制了电负性在稀土材料研究中的应用. 图2中三价镧离子( $Ln^{3+}$ )在 $YPO_4$ 晶体中的电荷转移能与我们的 $Ln^{3+}$ 电负性值的变化趋势正好相反, 并且都出现了镧系收缩和钐断现象,  $Ln^{3+}$ 在其他晶体中如 $CaF_2$ 等的电荷转移能也具有类似的变化趋势, 这是因为随

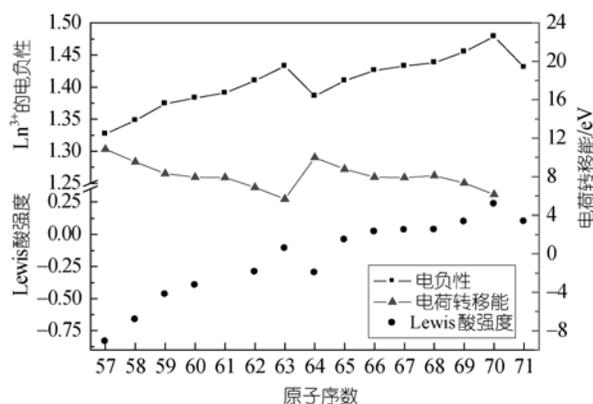


图2  $Ln^{3+}$ 的电负性、5种Lewis酸 $[Ln(OTf)_2(L)_4]OTf$ 的平均相对强度(L = HMPA, TEPO, TMP, DMPU和DMSO)以及 $Ln^{3+}$ 在 $YPO_4$ 晶体中的电荷转移能随镧原子序数的变化趋势

着 $\text{Ln}^{3+}$ 电负性的增大,  $\text{Ln}^{3+}$ 吸引电子的能力增强, 因此电子从配体转移到 $\text{Ln}^{3+}$ 所需的能量减小, 即电荷转移能减小. 根据 $\text{Ln}^{3+}$ 电负性值能够预测晶体中三价镧的电荷转移能<sup>[31]</sup>, 这对于人们研究与探索新型稀土发光材料具有一定的启发与帮助. 此外, 作为电子对接受体, Lewis酸强度可以用酸中心离子的得电子能力来衡量, 所以Lewis酸强度是与离子的电负性密切相关的. Brown和Luo都曾系统研究过主族元素离子的Lewis酸强度与电负性的关系, 发现Lewis酸强度随元素电负性的增大而增强<sup>[32,33]</sup>.  $\text{Ln}^{3+}$ 化合物是一系列重要有机反应的高效Lewis酸催化剂, 从图 2 可以看出 5 种 $\text{Ln}^{3+}$ 化合物 $[\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{L})_4]\text{OTf}$ ( $\text{L} = \text{HMPA}$ , TEPO, TMP, DMPU和DMSO)的平均相对Lewis酸强度与其电负性具有相似的变化趋势, 即 $\text{Eu}^{3+}$ 高于 $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ 高于 $\text{Lu}^{3+}$ (相对Lewis酸强度数据来自文献<sup>[34]</sup>). 从图 3 可以看出 $\text{Ln}^{3+}$ 化合物的Lewis酸强度与中心离子的电负性存在较好的线性关系, 这也进一步说明了我们给出的三价镧离子电负性值的合理性. 因此, 这里推荐我们的离子电负性值为较合理的离子电负性值, 见表 2<sup>[28]</sup>.

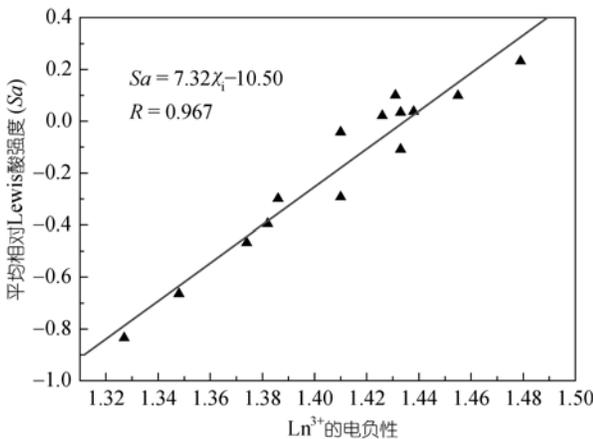


图 3 5 种Lewis酸 $[\text{Ln}(\text{OTf})_2(\text{L})_4]\text{OTf}$ ( $\text{L} = \text{HMPA}$ , TEPO, TMP, DMPU和DMSO)的平均相对强度 $S_a$ 与 $\text{Ln}^{3+}$ 电负性的关系

### 3 键电负性

由于分子或晶体的性质主要取决于其组成化学键的性质, 类似于原子化合价到键价、原子硬度(软度)到键硬度(软度)以及原子极化率到键极化率等这些原子性质到键性质的过渡, 键电负性的出现同样也是为了更直接地反映键上的电荷分布, 进而更方便地描述分子或晶体的各种物理化学性质. 1963 年,

Whitehead提出了轨道电负性的定义, 认为电负性是原子轨道的性质, 同时首次提出了键电负性的概念, 将其定义为两原子轨道成键后当不再有电荷转移时这两个轨道相等的电负性值, 并根据成键轨道间的电荷转移量提出了一个新的离子性表达式<sup>[35]</sup>. 1987 年, Ghosh在密度泛函理论的框架下也定义了键电负性, 他将化学键分为 3 个区域: 两个原子区和一个键区, 由于成键前键电负性大于两原子的平均电负性, 因此电子由原子区向键区流动, 从而解释了同核双原子分子的成键过程<sup>[36]</sup>. 我国杨忠志等人基于密度泛函理论和电负性均衡原理建立的原子-键电负性均衡方法在计算有机大分子和金属生物分子的电荷分布方面得到了较为理想的应用<sup>[37]</sup>.

最近, 我们考虑到原子在材料中所处的化学环境定义了共价晶体中元素的电负性, 提出了新的键电负性表达式, 并成功地将其应用于鉴别材料硬度. 在共价晶体中, 元素 $w$ 的电负性可以表达为被内层电子屏蔽的核电荷在晶体共价边界处引起的静电势即共价势, 表示为 $\varphi_w = n_w/R_w$ , 其中 $n_w$ 为成键价电子数,  $R_w$ 为元素的晶体共价半径<sup>[38]</sup>. 我们将最典型的共价晶体金刚石中四面体型碳原子的电负性值定为 2.55(依据表 1 中Pauling标度), 得到了共价晶体中元素电负性的表达式

$$\chi_w = 2.55/5.20\varphi_w = 0.49n_w/R_w, \quad (3)$$

式中 5.20 是四面体型碳原子的共价势. 对于共价键  $a-b$ , 其中 $a$ 和 $b$ 的配位数分别为 $CN_a$ 和 $CN_b$ , 这个键可以认为是由  $1/CN_a$ 个 $a$ 原子和  $1/CN_b$ 个 $b$ 原子组成. 基于Sanderson的电负性均衡思想, 我们将键电负性定义为 $a, b$ 两原子分配到 $a-b$ 键上电负性的平均值<sup>[39]</sup>

$$X_{ab} = \sqrt{\frac{\chi_a}{CN_a} \frac{\chi_b}{CN_b}}, \quad (4)$$

式中 $\chi_a$ 和 $\chi_b$ 分别表示原子 $a$ 和 $b$ 的电负性. 电负性代表着原子吸引或“抓”电子的能力, 那么键电负性 $X_{ab}$ 则表示该共价键的抓电子能力, 可以反映键的强度. 当 $a$ 和 $b$ 两原子电负性不同即 $a-b$ 键存在部分离子性 $f_i$ 时, 共用电子对将偏离键中心而偏向其中电负性较大的原子, 相对较弱的那部分抓电子能力的存在将会造成整个键抓电子能力的减弱, 因此引入校正因子 $\exp(-\delta f_i)$ 来表达这种效应, 其中 $f_i = 0.25 |\chi_a - \chi_b| / \sqrt{\chi_a \chi_b}$ . 结合材料组成化学键的密度 $N_v = N/V$ , 其中 $N$ 为单位晶胞所含化学键数目,  $V$ 为单位晶

表 2 离子电负性推荐值<sup>a)</sup>

周期	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	F	
	Li	Be																	
$\chi_i$	(1)1.00 9	(2)1.273																(3)1.714 (4)2.380 (5)2.939 (6)3.758 (7)4.368 (3)2.164	
	Na	Mg																	
$\chi_i$	(1)1.02 4	(2)1.234																(3)1.513 (4)1.887 (5)2.139 (6)2.659 (7)3.008 (3)1.642 (4)1.973 (5)2.274	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
$\chi_i$	(1)0.99 8	(2)1.160 (3)1.415 (4)1.730 (5)2.030 (6)2.475 (7)2.651 (3L)1.651 (3L)1.693 (4)2.037 (2)1.372 (2)1.336 (3)1.579 (4)1.854 (5)2.159 (6)2.448 (7)2.744 (3)1.499 (4)1.795 (3)1.587 (4)1.912 (3H)1.556 (3H)1.621 (3L)1.695 (1)1.163 (2)1.225 (3)1.545 (2L)1.322 (2L)1.343 (2L)1.390 (2L)1.377 (3H)1.650 (2)1.267 (2H)1.287 (2H)1.263 (2H)1.321 (2)1.367																	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
$\chi_i$	(1)0.99 8	(2)1.139 (3)1.340 (4)1.610 (5)1.862 (6)2.101 (7)2.384 (5)2.099 (5)2.167 (4)1.876 (2)1.333 (2)1.276 (3)1.480 (4)1.706 (5)1.971 (6)2.180 (7)2.417 (4)1.690 (5)2.006 (5)2.002 (4)1.848 (4)1.863 (3)1.562 (1)1.097 (2)1.181 (3)1.476 (4)1.467 (5)1.587 (3)1.501 (4)1.808 (4)1.773 (3)1.576 (3)1.622 (2)1.346																	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
$\chi_i$	(1)0.99 8	(2)1.126 (3)1.327 (4)1.706 (5)1.925 (6)2.175 (7)2.507 (7)2.573 (5)2.183 (5)2.159 (5)2.195 (2)1.326 (3)1.524 (4)1.746 (5)1.895 (6)2.168 (7)2.423 (4)1.735 (5)1.991 (6)2.317 (6)2.362 (4)1.881 (4)1.895 (3)1.550 (1)1.165 (1)1.050 (2)1.225 (3)1.399 (4)1.575 (3)1.536 (4)1.784 (4)1.853 (4)1.888 (3)1.649 (2)1.432 (1)1.113																	
	Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
$\chi_i$	(1)1.01 2	(2)1.151 (3)1.363 (4)1.608 (4)1.646 (3)1.382 (3)1.391 (3)1.410 (3)1.433 (3)1.386 (4)1.733 (3)1.426 (3)1.438 (3)1.455 (3)1.479 (3)1.431 (3)1.348 (3)1.374																	

a) 括号中的数字为价态,“L”代表低自旋态,“H”代表高自旋态

胞体积, 我们将 $N_v X_{ab} \exp(-\delta f_i)$ 与典型共价材料的实验硬度进行线性回归, 得到了鉴别材料硬度的微观模型

$$H = 423.8 \frac{N}{V} \sqrt{\frac{\chi_a}{CN_a} \frac{\chi_b}{CN_b}} e^{-2.7f_i} - 3.4, \quad (5)$$

式中 423.8 和 -3.4 是拟合常数, 单位分别是  $\text{GPa} \cdot \text{\AA}^4$  和  $\text{GPa}$ 。可以发现, 两成键原子具有较大的电负性之和及较小的电负性之差是形成超硬材料的必要条件。该模型仅仅通过组成原子的电负性和晶体结构就能准确预测各种材料的硬度, 同时将能形成超硬材料的原子组合挑选出来, 对于人们设计新型超硬材料具有重要的理论指导意义和实际应用价值。由此可见, 键电负性的提出搭建起了连接元素电负性与材料性能之间的桥梁, 有助于我们更直接地建立宏观性质与微观结构之间的定量关系。表 3 给出了键电负性推荐值。

这里需要指出的是单纯的电负性标度的研究并不具有太大的理论意义和实用价值, 真正有意义的是将电负性概念应用起来, 利用电负性这个参数来研究材料的化学键性质、构建结构-性能关系, 从而实现材料设计, 指导材料合成。例如, 2000 年, 德国马普研究所的 Jansen 等人根据氮、氧两元素的电负性差异调整钙钛矿型材料中的氮氧比例从而改变化合物的能隙, 成功地合成了无机无毒红黄染料<sup>[40]</sup>。2001 年, 日本丰田中央研究所的 Asahi 等人借鉴上述工作, 在  $\text{TiO}_2$  中掺入氮元素来减小能隙, 合成了高效的可见光催化剂<sup>[41]</sup>。这些工作对于我们充分利用电负性

表 3 键电负性推荐值

键	$X_{ab}$	键	$X_{ab}$
C—C	0.637	In—N	0.473
Si—Si	0.419	In—P	0.377
Ge—Ge	0.402	In—As	0.364
Sn—Sn	0.350	In—Sb	0.339
Si—C	0.516	Zn—S	0.364
B—N	0.605	Zn—Se	0.347
B—P	0.483	Zn—Te	0.323
B—As	0.466	C—N	0.878
Al—N	0.505	C—P	0.688
Al—P	0.403	Si—N	0.712
Al—As	0.389	Ti—C	0.310
Al—Sb	0.363	W—C	0.297
Ga—N	0.505	Be—O	0.507
Ga—P	0.403	Al—O	0.458
Ga—As	0.389	Sn—O	0.418
Ga—Sb	0.363	Mg—O	0.263

概念具有很好的启发作用。

## 4 结论与展望

电负性概念最重要的应用价值就在于它能够把复杂的分子现象以及材料的化学物理特性简单地参数化为一系列由原子的一些性质来表示的定量关系。组成原子的电负性决定着化学键的性质, 从而决定着材料的各种物理化学性质, 如晶体结构、电子结构、非线性光学极化率、紫外反射系数以及价带光电子发射等。随着新材料的发展, 电负性概念在材料科学中必将发挥着越来越重要的作用, 利用电负性概念构建材料的结构与性能关系, 从而合理地预测材料性质以及设计新材料是今后电负性研究的重要发展方向。

## 参考文献

- Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. 3rd ed. New York: Cornell University Press, 1960
- Wahl U, Rita E, Correia J G, et al. Direct evidence for As as a Zn-site impurity in ZnO. Phys Rev Lett, 2005, 95(21): 215503
- Zhang L, Wang E, Xue Q, et al. Generalized electron counting in determination of metal-induced reconstruction of compound semiconductor surfaces. Phys Rev Lett, 2006, 97(12): 126103[doi]
- Asokamani R, Manjula R. Correlation between electronegativity and superconductivity. Phys Rev B, 1989, 39(7): 4217—4221[doi]
- Hur S G, Kim T W, Hwang S, et al. Synthesis of new visible light active photocatalysts of  $\text{Ba}(\text{In}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{M}'_{1/3})\text{O}_3$  ( $\text{M}' = \text{Nb}, \text{Ta}$ ): A band gap engineering strategy based on electronegativity of a metal component. J Phys Chem B, 2005, 109(31): 15001—15007[doi]
- 蒋建生, 杜红林, 张文勇. 电负性、原子半径与稀土永磁材料. 中国稀土学报, 2003, 21(3): 287—290
- Lebouteiller A, Courtine P J. Improvement of a bulk optical basicity table for oxidic systems. Solid State Chem, 1998, 137(1): 94—103[doi]
- Mulliken R S. A new electroaffinity scale: Together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. J Chem Phys, 1934, 2(11): 782—793[doi]
- Pauling L. The origin and nature of the electronegativity scale. J Chem Educ, 1988, 65(4): 375
- Allred A L, Rochow E G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. J Inorg Nucl Chem, 1958, 5(4): 264—268[doi]

- 11 Sanderson R T. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. *Science*, 1951, 114(2973): 670—672[[doi](#)]
- 12 Allen L C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. *J Am Chem Soc*, 1989, 111(25): 9003—9014[[doi](#)]
- 13 Phillips J C. Dielectric definition of electronegativity. *Phys Rev Lett*, 1968, 20(11): 550—553[[doi](#)]
- 14 陈念贻, 章兴国. 电负性与若干原子结构参数的关系. *化学学报*, 1975, 33(2): 101—112
- 15 袁汉杰. 电负性的研究 I. 原子的电负性. *化学学报*, 1964, 30(3): 341—347
- 16 Luo Y R, Benson S W. The covalent potential: A simple and useful measure of the valence-state electronegativity for correlating molecular energetics. *Acc Chem Res*, 1992, 25(8): 375—381[[doi](#)]
- 17 Iczkowski R P, Margrave J L. Electronegativity. *J Am Chem Soc*, 1961, 83(17): 3547[[doi](#)]
- 18 Parr R G, Donnelly R A, Levy M, et al. Electronegativity: The density functional viewpoint. *J Chem Phys*, 1978, 68(8): 3801—3807[[doi](#)]
- 19 Politzer P, Weinstein H. Some relations between electronic distribution and electronegativity. *J Chem Phys*, 1979, 71(11): 4218—4220[[doi](#)]
- 20 Sproul G. Electronegativity and bond type. 2. Evaluation of electronegativity scales. *J Phys Chem*, 1994, 98 (27): 6699—6703[[doi](#)]
- 21 Pearson R G. Electronegativity scales. *Acc Chem Res*, 1990, 23(1): 1—2[[doi](#)]
- 22 Allred A L, Rochow E G. Electronegativity values from thermochemical data. *J Inorg Nucl Chem*, 1961, 17(3-4): 215—221[[doi](#)]
- 23 Frost R L, Erickson K L, Weier M L, et al. Use of infrared spectroscopy for the determination of electronegativity of rare earth elements. *Appl Spectrosc*, 2004, 58(7): 811—815[[doi](#)]
- 24 Leyssens T, Geerlings P, Peeters D. A group electronegativity equalization scheme including external potential effects. *J Phys Chem A*, 2006, 110(28): 8872—8879[[doi](#)]
- 25 Sanderson R T. Electronegativities in inorganic chemistry. *J Chem Educ*, 1954, 31(1): 2—7
- 26 Zhang Y H. Electronegativities of elements in valence states and their applications. *Inorg Chem*, 1982, 21(11): 3886—3893[[doi](#)]
- 27 Sanderson R T. Electronegativity and bonding of transitional elements. *Inorg Chem*, 1986, 25(19): 3518—3522[[doi](#)]
- 28 Li K, Xue D. Estimation of electronegativity values of elements in different valence states. *J Phys Chem A*, 2006, 110 (39): 11332—11337[[doi](#)]
- 29 Asthagiri D, Pratt L R, Paulaitis M E, et al. Hydration structure and free energy of biomolecularly specific aqueous dications, including  $Zn^{2+}$  and first transition row metals. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(4): 1285—1289[[doi](#)]
- 30 苏锵. 稀土化学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1993
- 31 Li K, Xue D. A new set of electronegativity scale for trivalent lanthanides. *Phys Status Solidi B*, 2007, 244 (6): 1982—1987
- 32 Brown I D, Skowron A. Electronegativity and Lewis acid strength. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(9): 3401—3403[[doi](#)]
- 33 Luo Y R, Benson S W. A new electronegativity scale. 12. Intrinsic Lewis acid strength for main-group elements. *Inorg Chem*, 1991, 30(7): 1677—1680
- 34 Tsuruta H, Yamaguchi K, Imamoto T, et al. Tandem mass spectrometric analysis of rare earth(III) complexes: Evaluation of the relative strength of their Lewis acidity. *Tetrahedron*, 2003, 59(52): 10419—10438[[doi](#)]
- 35 Hinze J, Whitehead M A, Jaffe H H. Electronegativity. II. Bond and orbital electronegativities. *J Am Chem Soc*, 1963, 85(2): 148—154[[doi](#)]
- 36 Ghosh S K. Toward a semiempirical density functional theory of chemical binding. *Theor Chim Acta*, 1987, 72(5-6): 379—391[[doi](#)]
- 37 崔宝秋, 赵东霞, 杨忠志. 应用原子-键电负性均衡方法预测超氧化物歧化酶催化反应的活性部位. *化学学报*, 2007, 65(23): 2687—2692
- 38 Li K, Wang X, Xue D. Electronegativities of elements in covalent crystals. *J Phys Chem A*, 2008, 112(34): 7894—7897[[doi](#)]
- 39 Li K, Wang X, Zhang F, et al. Electronegativity identification of novel superhard materials. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(23): 235504[[doi](#)]
- 40 Jansen M, Letschert H P. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals. *Nature*, 2000, 404(6781): 980—982[[doi](#)]
- 41 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293(5528): 269—271[[doi](#)]