

• 研究论文 •

原子价壳层电子量子拓扑指数与元素电负性的关系

李忠海^a 戴益民^b 文松年^b 聂长明^{*,a,b} 周丛艺^b

(^a 中南林学院生命科学与技术学院 长沙 410004)

(^b 南华大学化学化工学院 衡阳 421001)

摘要 在基态原子价壳层电子隐核图的基础上, 基于拓扑化学原理以及原子价壳层电子结构特征, 构建了原子价壳层电子量子拓扑指数(AEI), 它对基态原子实现唯一性表征, 结合原子价壳层电子平均化能($\sum n_i E_i / \sum n_i$)等参数, 建立了一套新的元素电负性标度: $X_N = -0.588710AEI_1 + 0.761214AEI_2 + 0.154982(\sum n_i E_i / \sum n_i) - 0.080929$. 该式给出了周期表中氢至镅共 95 种元素的电负性, 结果表明新电负性标度 X_N 与 Pauling 电负性标度颇为一致. 进一步从原子价轨道量子拓扑指数确定了 sp , sp^2 , sp^3 杂化轨道的电负性. 新标度在元素和物质的结构-性质研究中具有一定的适用性.

关键词 基态原子; 元素电负性; 价壳层电子; 量子拓扑指数; 轨道电负性

Relationship between Atom Valence Shell Electron Quantum Topological Indices and Electronegativity of Elements

LI, Zhong-Hai^a DAI, Yi-Min^b WEN, Song-Nian^b

NIE, Chang-Ming^{*,a,b} ZHOU, Cong-Yi^b

(^a School of Life Science and Technology, Central South Forestry University, Changsha 410004)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001)

Abstract A novel atom valence shell electron quantum topological index AEI based on topological chemical principle and atom valence shell electron structure character with the help of hidden core graph of ground state atom valence shell electron was proposed in this paper, which appears uniquely to the ground state atom and has excellent structural selectivity. With combining even ionization energy of atom valence shell electrons ($\sum n_i E_i / \sum n_i$), a new elemental electronegativity scale X_N was put forward: $X_N = -0.588710AEI_1 + 0.761214AEI_2 + 0.154982(\sum n_i E_i / \sum n_i) - 0.080929$. By the formula the electronegativities of 95 elements from hydrogen to americium have been obtained. The results indicate that the new electronegativity scale X_N was in conformity very well with Pauling scale. Moreover, orbital electronegativities of sp , sp^2 , sp^3 for carbon atom can be obtained from atom valence orbital quantum topological index using the same method. The new electronegativity scale of elements can be widely applied to the study of structure-property relationship of elements and materials.

Keywords ground state atom; electronegativity of element; valence shell electron; quantum topological index; orbital electronegativity

“元素电负性”概念首先由著名化学家 Pauling 于 1932 年提出, 并用作“分子中原子将电子吸引向它自身

的能力”的度量^[1], 在化学的各个分支乃至生物、地质等领域都有着广泛的应用^[2]. 自 Pauling 提出“元素电负

* E-mail: niecm196132@163.com; Fax: 0734 -8282057.

Received November 4, 2004; revised January 10, 2005; accepted March 10, 2005.

湖南省自然科学基金(No. 03JJY3024)及湖南省教育科学基金(No. JY02A045)资助项目.

性”概念以来,人们在电负性的研究方面已做了大量工作,从不同角度提出了各种计算电负性的标度方法^[3~18],如基于原子序数和共价半径的 Sanderson 标度^[3,4],基于电离能和电子亲和能的 Mulliken 标度^[5]和基于有效核电荷与原子半径的 Allred-Rochow 标度等^[6],这些标度之间曾被认为存在着线性关系,由于各自的量纲不同而没有从理论上得到证明^[7],并且对于实验数据不全的元素,只能作出经验推测,或造成电负性空缺,属于经验的标度方法.后来 Parr 等^[8]利用密度泛函理论(DFT)把电负性和电子化学势联系起来,提出了绝对电负性的概念,对电负性的研究和发展产生深刻而重要的意义. Allen^[9]将基态自由原子价壳层电子的平均电子能 $X_{\text{spec}} = (mE_p + nE_s)/(m+n)$ 定义为原子的“光谱电负性”; Nagle^[10]则把原子的极化度、价电子数与原子的电负性关联,得到 $X_a = 1.66(n/\alpha)^{1/3} + 0.37$ 的直线方程,获得的电负性和 Pauling 标度比较接近;李国胜等^[11]则以价电子的平均核势 $Z'/\langle r \rangle_m$ 作为新的电负性标度;喻典等^[12]应用密度泛函理论 DFT-LDA, DFT-LDA/NL 和改进的 Slater 过渡方法,并用有限差分法计算了元素的电负性;曹晨忠等^[13]用主族元素的原子价壳层电子总离子化能与电子亲和能之和与 s 区和 p 区元素的 Pauling 标度关联得到 $X_p = -0.0339 + 0.1813(AAE)$,并用 $X_{\text{CL}} = 0.1813(AAE)$ 给出了周期表中 s 区, p 区, d 区, ds 区元素的电负性.张永和^[14]将 s 区和 p 区元素的 $n \cdot (I_Z/R)^{1/2}/r^2$ 对 Pauling 标度作图,发现二者具有良好的线性关系 $X_Z = 0.241 \cdot n \cdot (I_Z/R)^{1/2}/r^2 + 0.775$,由此给出了一套电负性;除此之外其他许多学者也研究了电负性^[15~19].对于依赖于特定实验数据的 Pauling 标度^[1]、Mulliken 标度^[5]、Allred-Rochow 标度^[6],因某些元素的实验数据不全,只能作出经验推测或造成电负性空缺^[15];对于以电子亲和势为基本参数之一的 Mulliken 标度^[5]和 Cao 标度^[13],因“元素的电子亲和势数据不全,测定比较困难,准确性比较差”^[20]难免有“不全不准”之处.傅献彩^[20]最近指出,如何采用更好的方法来表达元素的电负性,仍有作进一步深入研究的必要.本文在基态原子价壳层电子隐核图的基础上,基于拓扑化学原理以及原子价壳层电子结构特征,构建了基态原子价壳层电子量子拓扑指数,结合原子价壳层电子平均化能等参数,建立了一套新的元素电负性标度,获得了满意的结果.

1 计算方法

1.1 原子价壳层电子量子拓扑指数的建构

分子拓扑指数作为从分子图提取出来的不变量,能

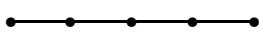
有效表征分子的大小、形状、分支等结构特征,以此建立定量结构-性质/活性模型并对分子的性质/活性进行估算和预测,在物质的结构-性质的关系研究中起到了重要的作用^[21~26].我们认为原子的性质主要由原子的价壳层电子结构特征决定,这种结构特征可以用一种从原子价壳层电子图中提取出来的不变量即原子价壳层电子量子拓扑指数来表征.其方法是:首先绘制原子价壳层电子隐核图,以“点”表示原子价壳层单个价电子,点与点之间用“短线”连接,表示价电子间的相互作用.

对于由 n 个价电子构成的拓扑图,其价电子距离矩阵是一个 $n \times n$ 对称矩阵,本文提出的两个拓扑指数来源于矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} , 分别定义为:

$$\mathbf{A} = (a_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{价电子相距1个短线} \\ 0 & \text{其它 } (i, j=1, 2, \dots, n) \end{cases}$$

$$\mathbf{B} = (b_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{价电子相距2个短线} \\ 0 & \text{其它 } (i, j=1, 2, \dots, n) \end{cases}$$

对于原子体系,每个价电子的特性主要由价电子的主量子数 n , 角量子数 l , 自旋磁量子数 m_s 以及价电子能量 E 等因素决定,由于磁量子数仅决定轨道的方向,不影响原子轨道的能量,当主量子数、角量子数相同时原子轨道均为简并轨道,因此我们考虑用价电子的主量子数 n , 角量子数 l , 自旋磁量子数 m_s 以及价电子能量 E 对价电子构成的拓扑图的顶点着色,在矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} 中再增加四列,分别为 $n_j^{-1/2}$, $(l+1)_j^{-1/2}$, $\pm |m_s|_j^{-1/2}$ 及 $E_{4j}^{-1/2}$, 取根号的倒数来源于 Randic 的 0 阶指数^[15].对于角量子数由于 s 轨道取值为零,因此用 $l+1$ 代替 l , 对于自旋磁量子数 m_s 可以是 1/2 或 -1/2, 它们分别对应于自旋向上和自旋向下,我们以“ \pm ”来区分自旋向上和自旋向下的电子.例如钒原子的价壳层电子组态及轨道能量为 $3d^3(8.0)4s^2(6.74)$ ^[13,27], 价壳层电子隐核图、主量子数 n 、角量子数 l 、自旋磁量子数 m_s 以及价电子能量 E 为:



n	3	3	3	4	4
l	2	2	2	0	0
m_s	1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2
E	8.0	8.0	8.0	6.74	6.74

按上述规定,钒原子 \mathbf{A} , \mathbf{B} 的增广矩阵分别为:

$$Q_1 = \begin{bmatrix} 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0.5000 & 1.0000 & 1.4142 & 0.3852 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0.5000 & 1.0000 & -1.4142 & 0.3852 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$Q_2 = \begin{bmatrix} 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0.5774 & 0.5774 & 1.4142 & 0.3536 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0.5000 & 1.0000 & 1.4142 & 0.3852 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0.5000 & 1.0000 & -1.4142 & 0.3852 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

然后对 Q_1, Q_2 作如下处理:

$$M_1 = Q_1 \times Q_1'; M_2 = Q_2 \times Q_2' \quad (1)$$

其中 Q_1', Q_2' 分别为 Q_1, Q_2 的转置矩阵.

$$M_1 = \begin{bmatrix} 3.7918 & 2.7918 & 3.7918 & 3.0023 & -0.9977 \\ 2.7918 & 4.7918 & 2.7918 & 4.0023 & -0.9977 \\ 3.7918 & 2.7918 & 4.7918 & 3.0023 & 0.0023 \\ 3.0023 & 4.0023 & 3.0023 & 5.3983 & -0.6016 \\ -0.9977 & -0.9977 & 0.0023 & -0.6016 & 4.3983 \end{bmatrix}$$

$$M_2 = \begin{bmatrix} 3.7918 & 2.7918 & 2.7918 & 3.0023 & 0.0023 \\ 2.7918 & 3.7918 & 2.7918 & 3.0023 & -0.9977 \\ 2.7918 & 2.7918 & 4.7918 & 3.0023 & -0.9977 \\ 3.0023 & 3.0023 & 3.0023 & 4.3983 & -0.6016 \\ 0.0023 & -0.9977 & -0.9977 & -0.6016 & 4.3983 \end{bmatrix}$$

求出矩阵 M_1, M_2 的所有特征值 λ_{ij} , 其中 i 表示矩阵编号($i=1, 2$), j 表示特征值的个数($j=1, 2, \dots, n$), 则基态原子价壳层电子量子拓扑指数定义为:

$$AEI_1 = \ln \sum_{i=1}^n \lambda_{1j}; AEI_2 = \ln \sum_{j=1}^n \lambda_{2j} \quad (2)$$

如上例 V 原子 M_1, M_2 的特征值及 $\sum \lambda_{ij}$, AEI_1, AEI_2 列于表 1.

表 1 V 原子 M_1, M_2 矩阵的特征值及 $\sum \lambda_{ij}$, AEI_1, AEI_2

Table 1 Eigen values of vertex M_1, M_2 and $\sum \lambda_{ij}$, AEI_1, AEI_2 for atom V

i	λ_{i1}	λ_{i2}	λ_{i3}	λ_{i4}	λ_{i5}	$\sum \lambda_{ij}$	AEI_i
1	14.5873	4.4581	2.7647	1.0545	0.3074	23.1720	3.1429
2	13.1047	4.3963	1.7213	1.1037	0.8460	21.1720	3.0527

由于原子价壳层电子量子拓扑指数是 n, l, m_s, E 的函数, 对于某一确定的原子, AEI 包含如下结构信息:

反映原子的大小、轨道的形状、价电子自旋方向及价电子间的相互作用程度. 用上述方法对元素周期表中氢至镅共 95 种元素进行了计算, 结果列于表 2. 对于 Zn, Cd, Hg 3 个元素, 由于 d 轨道已充满, 电子处于稳定的“惰性”状态, 在计算时仅使用最外层电子^[10,13,15].

1.2 原子价壳层电子量子拓扑指数与元素电负性的关系

本文认为元素的电负性主要取决于基态原子对价壳层电子的平均吸引力及价壳层电子之间的相互作用程度. 基态原子对价壳层电子的平均吸引力可以用原子价壳层电子的平均离子化能^[13](在数值上与价壳层电子平均能量相等)来表述, 价电子之间的相互作用可以考虑用价壳层电子量子拓扑指数来关联, 因此元素的电负性可用下式来近似描述:

$$X_N = aAEI_1 + bAEI_2 + c(\sum n_i E_i / \sum n_i) + d \quad (3)$$

式中 a, b, c, d 为回归系数, AEI_1, AEI_2 为原子价壳层电子量子拓扑指数, $\sum n_i E_i / \sum n_i$ 为价壳层电子的平均离子化能. AEI_1 表征原子价壳层电子隐核图中相距一个“短线”电子即相邻电子间的相互作用, 主要反映相邻电子之间的净电相互排斥, 因此式(3)回归系数 a 应为负值. 显然 AEI_1 越大, 排斥作用越强, 价电子脱离原子的几率越大, 元素的电负性就越小. AEI_2 描述了原子价壳层电子隐核图中相隔两个“短线”电子间的相互作用, 主要反映相隔电子间的“物质引力”或“万有引力”, 价电子数越多, “引力”越大, 价电子脱离原子的几率越小, 元素的电负性就越大, 因此元素的电负性与 AEI_2 正相关, 即式(3)系数 b 应为正值. $(\sum n_i E_i / \sum n_i)$ 反映了原子对价壳层电子的“平均吸引力”, $(\sum n_i E_i / \sum n_i)$ 越大, 元素电负性越大, 即 $(\sum n_i E_i / \sum n_i)$ 与电负性正相关, 式(3)系数 c 应为正值. 上述分析和推测在与 Pauling 电负性的回归分析中得到了证实. 将 AEI_1, AEI_2 及 $(\sum n_i E_i / \sum n_i)$ 作为自变量, 与第 1~5 周期 s 区和 p 区 29 种元素的 Pauling 电负性标度 X_p ^[28] 为因变量进行回归, 结果表明 AEI_1, AEI_2 及 $(\sum n_i E_i / \sum n_i)$ 与 Pauling 电负性呈优良的线性相关性:

$$X_p = -0.588710AEI_1 + 0.761214AEI_2 + 0.154982(\sum n_i E_i / \sum n_i) - 0.080929 \quad (4)$$

$$R=0.9927, n=29, S=0.104861, F=562.50$$

因此可以考虑用式(3)来定量描述元素的电负性, 式(3)中 $a = -0.588710, b = 0.761214, c = 0.154982, d = -0.080929$. 我们用式(3)给出了周期表中 1~95 号元素电负性, 结果列于表 2, 同时表 2 中还列出几种具有代表性的电负性标度以进行比较.

表2 元素电负性 X_N 的计算参数及几种具有代表性的元素电负性标度比较Table 2 Computational parameters for X_N and comparison with several representative element electronegativity scales

Element	Orbital and energy ^[27]	AEI ₁	AEI ₂	$\sum n_i E_i / \sum n_i$	X_N	$X_P^{[28]}$	$X_a^{[10]}$	$X_{CL}^{[13]}$	$X_{AR}^{[6]}$	$X_S^{[9]}$	$X_Y^{[12]}$
H	1s ¹ (13.6)	1.4045	1.4045	13.6000	2.269	2.20	2.27	2.602	2.20	2.300	12.98
He	2s ² (24.59)	2.3107	2.0896	24.5900	3.960	—	3.92	4.458	3.20	4.160	23.98
Li	2s ¹ (5.39)	1.1586	1.1586	5.3900	0.954	0.98	0.94	1.089	0.97	0.912	5.460
Be	2s ² (9.32)	2.2208	1.9761	9.3200	1.560	1.57	1.55	1.690	1.47	1.576	9.514
B	2s ² (12.90)2p ¹ (8.3)	2.6585	2.5076	11.3667	2.020	2.04	2.02	2.077	2.01	2.051	8.590
C	2s ² (16.6)2p ² (11.3)	2.9600	2.8505	13.950	2.508	2.55	2.55	2.586	2.50	2.544	11.82
N	2s ² (20.3)2p ³ (14.5)	3.1907	3.1048	16.820	3.011	3.04	3.12	3.049	3.07	3.066	15.04
O	2s ² (28.5)2p ⁴ (13.6)	3.3798	3.3092	18.567	3.326	3.44	3.62	3.410	3.50	3.610	13.98
F	2s ² (37.8)2p ⁵ (17.4)	3.5363	3.4763	23.229	4.083	3.98	4.23	4.299	4.20	4.193	18.30
Ne	2s ² (48.5)2p ⁶ (21.6)	3.6717	3.6195	28.325	4.903	—	4.89	5.135	5.10	4.787	24.28
Na	3s ¹ (5.14)	1.2607	1.2607	5.1400	0.933	0.93	0.95	1.031	1.01	0.869	5.386
Mg	3s ² (7.65)	2.1888	1.9351	7.6500	1.289	1.31	1.32	1.387	1.23	1.293	7.766
Al	3s ² (10.6)3p ¹ (5.97)	2.6287	2.4728	9.0567	1.657	1.61	1.55	1.669	1.47	1.613	5.951
Si	3s ² (13.5)3p ² (8.15)	2.9300	2.8170	10.825	2.016	1.90	1.87	2.025	1.74	1.916	8.233
P	3s ² (16.2)3p ³ (10.5)	3.1602	3.0716	12.780	2.377	2.19	2.22	2.344	2.06	2.253	10.507
S	3s ² (20.2)3p ⁴ (10.4)	3.3493	3.2765	13.667	2.560	2.58	2.49	2.541	2.44	2.589	10.525
Cl	3s ² (24.5)3p ⁵ (13.0)	3.5055	3.4436	16.286	3.001	3.16	2.82	3.046	2.83	2.869	13.223
Ar	3s ² (29.2)3p ⁶ (15.8)	3.6406	3.5867	19.150	3.474	—	3.18	3.472	3.30	3.242	15.90
K	4s ¹ (4.34)	1.2471	1.2471	4.3400	0.807	0.82	0.84	0.878	0.91	0.734	4.531
Ca	4s ² (6.11)	2.1779	1.9209	6.1100	1.046	1.00	1.11	1.112	1.04	1.034	6.211
Sc	3d ¹ (8.0)4s ² (6.54)	2.6099	2.4508	7.0267	1.337	1.36	1.17	1.285	1.20	1.190	6.626
Ti	3d ² (8.0)4s ² (6.82)	2.9111	2.7958	7.4100	1.482	1.54	1.23	1.347	1.32	1.380	6.915
V	3d ³ (8.0)4s ² (6.74)	3.1429	3.0527	7.4960	1.554	1.63	1.27	1.378	1.45	1.530	7.167
Cr	3d ⁵ (8.25)4s ¹ (6.77)	3.3083	3.2323	8.0033	1.672	1.66	1.29	1.471	1.56	1.650	7.485
Mn	3d ⁵ (9.0)4s ² (7.43)	3.4861	3.4229	8.5514	1.798	1.55	1.36	1.550	1.60	1.750	7.543
Fe	3d ⁶ (9.0)4s ² (7.87)	3.6222	3.5673	8.7175	1.853	1.83	1.40	1.584	1.64	1.800	8.091
Co	3d ⁷ (9.0)4s ² (7.87)	3.7424	3.6938	8.7489	1.884	1.88	1.44	1.599	1.70	1.840	8.590
Ni	3d ⁸ (10.0)4s ² (7.64)	3.8479	3.8043	9.5280	2.026	1.91	1.47	1.748	1.75	1.880	8.998
Cu	3d ¹⁰ (10.4)4s ¹ (7.73)	3.9320	3.8920	10.157	2.141	1.90	1.51	1.862	1.75	1.850	8.545
Zn	3d ¹⁰ (11.2)4s ² (9.39)	2.1648	1.9040	9.3900	1.549	1.65	1.46	1.702	1.66	1.590	9.808
Ga	4s ² (11.0)4p ¹ (6.0)	2.6100	2.4509	9.3330	1.695	1.81	1.56	1.710	1.82	1.756	6.065
Ge	4s ² (14.3)4p ² (7.9)	2.9120	2.7968	11.100	2.054	2.01	1.81	2.068	2.02	1.994	8.079
As	4s ² (17.0)4p ³ (9.81)	3.1430	3.0527	12.686	2.359	2.18	2.11	2.329	2.20	2.211	9.983
Se	4s ² (20.1)4p ⁴ (9.75)	3.3073	3.2313	13.200	2.477	2.55	2.31	2.454	2.48	2.424	9.935
Br	4s ² (23.8)4p ⁵ (11.9)	3.4890	3.4260	15.300	2.844	2.96	2.56	2.861	2.74	2.685	12.140
Kr	4s ² (27.5)4p ⁶ (14.0)	3.6244	3.5696	17.357	3.193	—	2.82	3.150	3.10	2.966	14.270
Rb	5s ¹ (4.18)	1.2352	1.2352	4.1800	0.780	0.82	0.83	0.846	0.89	0.706	4.330
Sr	5s ² (5.70)	2.1691	1.9097	5.7000	0.979	0.95	1.06	1.033	0.99	0.963	5.788
Y	4d ¹ (6.83)5s ² (6.48)	2.5981	2.4370	6.5967	1.267	1.22	1.11	1.187	1.10	1.120	6.261
Zr	4d ² (8.61)5s ² (6.84)	2.8954	2.7783	7.7250	1.527	1.33	1.17	1.420	1.22	1.320	5.562

续表

Element	Orbital and energy ^[27]	AEI ₁	AEI ₂	$\sum n_i E_i / \sum n_i$	X_N	$X_P^{[28]}$	$X_a^{[10]}$	$X_{CL}^{[13]}$	$X_{AR}^{[6]}$	$X_S^{[9]}$	$X_Y^{[12]}$
Nb	4d ⁴ (8.57)5s ¹ (6.88)	3.0976	3.0030	8.2320	1.657	1.60	1.21	1.525	1.23	1.410	7.096
Mo	4d ⁵ (8.56)5s ¹ (7.10)	3.2900	3.2125	8.3167	1.717	2.16	1.26	1.530	1.30	1.470	7.353
Tc	4d ⁵ (8.60)5s ² (7.28)	3.4711	3.4069	8.2229	1.743	1.90	1.30	1.539	1.36	1.510	7.505
Ru	4d ⁷ (8.50)5s ¹ (7.37)	3.5902	3.5336	8.3588	1.791	2.20	1.35	1.539	1.42	1.540	7.586
Rh	4d ⁸ (8.56)5s ¹ (7.46)	3.7120	3.6619	8.4378	1.829	2.28	1.39	1.552	1.45	1.560	7.656
Pd	4d ¹⁰ (8.34)	3.8072	3.7620	8.3400	1.834	2.20	1.61	1.552	1.35	1.590	7.659
Ag	4d ¹⁰ (10.0)5s ¹ (7.58)	3.9153	3.8746	9.7800	2.079	1.93	1.45	1.791	1.42	1.870	7.721
Cd	4d ¹⁰ (13.0)5s ² (8.99)	2.1544	1.8904	8.9900	1.483	1.69	1.45	1.630	1.46	1.520	8.893
In	5s ² (10.0)5p ¹ (5.79)	2.6006	2.4400	8.5967	1.578	1.78	1.52	1.577	1.49	1.656	5.774
Sn	5s ² (12.0)5p ² (7.34)	2.9036	2.7874	9.6700	1.830	1.80	1.70	1.804	1.72	1.824	7.497
Sb	5s ² (15.0)5p ³ (8.64)	3.1346	3.0436	11.184	2.124	2.05	1.88	2.066	1.82	1.984	9.097
Te	5s ² (17.8)5p ⁴ (9.01)	3.3235	3.2487	11.940	2.286	2.10	2.08	2.224	2.01	2.158	9.082
I	5s ² (20.6)5p ⁵ (10.5)	3.4804	3.4168	13.386	2.546	2.66	2.27	2.506	2.21	2.359	10.86
Xe	5s ² (23.4)5p ⁶ (12.1)	3.6158	3.5605	14.925	2.814	—	2.45	2.706	2.40	2.582	12.57
Cs	6s ¹ (3.89)	1.2307	1.2307	3.8900	0.734	0.79	0.79	0.791	0.86	0.659	3.947
Ba	6s ² (5.21)	2.1653	1.9046	5.2100	0.902	0.89	0.98	0.915	0.97	0.881	5.205
La	5d ¹ (5.75)6s ² (5.58)	2.5952	2.4335	5.6367	1.117	1.10	1.04	1.052	1.08	—	5.584
Ce	4f ¹ (6) 5d ¹ (6) 6s ² (5.47)	2.8940	2.7767	5.7350	1.218	1.12	1.05	—	—	—	5.300
Pr	4f ³ (6)6s ² (5.42)	3.1225	3.0302	5.7680	1.281	1.13	1.06	—	—	—	5.257
Nd	4f ⁴ (6)6s ² (5.49)	3.3092	3.2333	5.8300	1.336	1.14	1.03	—	—	—	5.302
Pm	4f ⁵ (6)6s ² (5.55)	3.4666	3.4021	5.8714	1.378	1.13	1.04	—	—	—	5.331
Sm	4f ⁶ (6)6s ² (5.63)	3.6024	3.5464	5.9075	1.413	1.17	1.05	—	—	—	5.371
Eu	4f ⁷ (6)6s ² (5.67)	3.7221	3.6725	5.9267	1.442	1.20	1.06	—	—	—	5.540
Gd	4f ⁷ (6) 5d ¹ (6) 6s ² (6.14)	3.8292	3.7848	6.0280	1.480	1.20	1.10	—	—	—	5.820
Tb	4f ⁹ (6)6s ² (5.85)	3.9254	3.8851	5.9727	1.491	1.20	1.08	—	—	—	5.573
Dy	4f ¹⁰ (6)6s ² (5.93)	3.9954	3.9768	5.9883	1.522	1.22	1.09	—	—	—	5.718
Ho	4f ¹¹ (6)6s ² (6.02)	4.0943	4.0604	6.0031	1.530	1.23	1.10	—	—	—	5.709
Er	4f ¹² (6)6s ² (6.10)	4.1691	4.1377	6.0143	1.546	1.24	1.11	—	—	—	5.780
Tm	4f ¹³ (7)6s ² (6.18)	4.2343	4.2048	6.8907	1.695	1.25	1.12	—	—	—	5.835
Yb	4f ¹⁴ (7)6s ² (6.25)	4.2994	4.2718	6.9063	1.710	1.10	1.13	—	—	—	6.043
Lu	4f ¹⁴ (12) 5d ¹ (6.6) 6s ² (7)	2.5880	2.4251	6.8667	1.714	1.27	1.12	—	—	1.090	6.465
Hf	5d ² (7.0)6s ² (7.5)	2.8877	2.7696	7.2500	1.451	1.30	1.20	1.314	1.23	1.160	6.681
Ta	5d ³ (8.3)6s ² (7.9)	3.1156	3.0228	8.1400	1.647	1.50	1.26	1.487	1.33	1.340	6.850
W	5d ⁴ (9.0)6s ² (8.0)	3.3018	3.2253	8.6667	1.774	2.36	1.31	1.596	1.40	1.470	8.232
Re	5d ⁵ (9.6)6s ² (7.9)	3.4586	3.3936	9.1143	1.879	1.90	1.35	1.656	1.46	1.600	7.090
Os	5d ⁶ (9.6)6s ² (8.5)	3.5944	3.5379	9.3250	1.941	2.20	1.39	1.715	1.52	1.650	7.561
Ir	5d ⁷ (9.6)6s ² (9.1)	3.7139	3.6640	9.4889	1.992	2.20	1.43	1.752	1.55	1.680	7.959
Pt	5d ⁹ (9.6)6s ¹ (9.0)	3.8070	3.7615	9.5400	2.020	2.28	1.49	1.768	1.44	1.720	7.764
Au	5d ¹⁰ (11.1)6s ¹ (9.23)	3.9022	3.8609	10.930	2.255	2.54	1.53	2.020	1.42	1.920	7.772
Hg	5d ¹⁰ (12.0)6s ² (10.0)	2.1440	1.8769	10.000	2.131	2.00	1.54	1.813	1.44	1.760	8.831
Tl	6s ² (8.0)6p ¹ (6.11)	2.5970	2.4348	7.3700	1.386	1.62	1.59	1.348	1.44	1.789	5.667

续表

Element	Orbital and energy ^[27]	AEI ₁	AEI ₂	$\sum n_i E_i / \sum n_i$	X_N	$X_P^{[28]}$	$X_a^{[10]}$	$X_{CL}^{[13]}$	$X_{AR}^{[6]}$	$X_S^{[9]}$	$X_Y^{[12]}$
Pb	6s ² (10.0)6p ² (7.42)	2.8996	2.7829	8.7100	1.680	1.87	1.76	1.596	1.55	1.854	7.260
Bi	6s ² (12.0)6p ³ (7.29)	3.1316	3.0403	9.1740	1.812	2.02	1.83	1.697	1.67	2.010	8.725
Po	6s ² (15.0)6p ⁴ (8.43)	3.3181	3.2429	10.620	2.080	2.00	1.96	1.983	1.76	2.190	8.700
At	6s ² (19.0)6p ⁵ (9.30)	3.4753	3.4114	12.071	2.341	2.20	2.12	2.261	1.90	2.390	10.31
Rn	6s ² (24.0)6p ⁶ (10.7)	3.6103	3.5547	14.025	2.673	—	2.27	2.543	—	2.600	11.83
Fr	7s ¹ (4.0)	1.2217	1.2217	4.0000	0.750	0.70	0.82	0.806	0.86	—	3.801
Ra	7s ² (5.28)	2.1592	1.8968	5.2800	0.910	0.90	0.93	0.957	0.97	—	4.956
Ac	6d ¹ (5.17)7s ² (6.30)	2.5875	2.4245	5.9233	1.159	1.10	1.03	—	—	—	5.290
Th	6d ² (6.08)7s ² (6.10)	2.8872	2.7690	6.0900	1.271	1.30	1.03	—	—	—	5.513
Pa	5f ² (6) 6d ¹ (5.89) 7s ² (6)	3.1145	3.0215	5.9780	1.312	1.50	1.08	—	—	—	5.350
U	5f ³ (6) 6d ¹ (6.05) 7s ² (6.1)	3.3006	3.2240	6.0417	1.366	1.38	1.06	—	—	—	5.383
Np	5f ⁴ (6) 6d ¹ (6.0) 7s ² (6.2)	3.4576	3.3925	6.0571	1.405	1.36	1.09	—	—	—	5.182
Pu	5f ⁶ (6.0)7s ² (6.06)	3.5922	3.5356	6.0150	1.428	1.28	1.09	—	—	—	5.651
Am	5f ⁷ (6.0)7s ² (5.99)	3.7120	3.6619	5.9978	1.451	1.30	1.10	—	—	—	5.238

由表 2 可知, 新元素电负性标度 X_N 介于 Pauling 标度与其他几套电负性标度之间, 新标度 X_N 更接近 Pauling 电负性标度. 将周期表中第 1~5 周期 s 区和 p 区 29 种元素的电负性标度 $X_M^{[5]}$, $X_{AR}^{[6]}$, $X_{spec}^{[9]}$, $X_a^{[10]}$, $X_Y^{[12]}$, $X_{CL}^{[13]}$, $X_Z^{[14]}$, X_N 分别与 Pauling 电负性标度 X_P 进行关联, 相关系数分别为 0.9457, 0.9849, 0.9901, 0.9805, 0.9283, 0.9873, 0.9769, 0.9927, 显然 X_N 与 Pauling 电负性的相关性明显优于文献^[5,6,9,10,12~14]报道的各种方法. 第 1~6 周期(除零族和镧系外)所有 65 种元素的 $X_{AR}^{[6]}$, $X_{spec}^{[9]}$, $X_a^{[10]}$, $X_{CL}^{[13]}$ 与 X_P 标度^[28]的平均绝对误差分别为 0.2600, 0.1774, 0.2835, 0.1859, 而 X_N 与 X_P ^[28]的平均绝对误差仅为 0.1320, 明显低于文献结果. 表明用原子价壳层电子量子拓扑指数(表征价电子之间的相互作用)和价壳层电子平均离子化能(表征原子对价壳层电子的平均吸引作用)所得的电负性标度更真实地描述了原子吸引或保持价电子的能力.

由表 2 及图 1 可见, 主族元素电负性从左向右随着族次增加电负性依次增加, 从上到下随周期数的增加逐渐减小. 稀有气体在同一周期中电负性最高, 因为它们具有极强的保持电子的能力^[29]. 副族元素电负性从左向右依次增加, 但 IIB 族除外, 是何原因目前尚不清楚. 过渡金属从第 VIB 族到第 IIB 族第六周期元素的电负性值反而比第五周期元素大, 这可能是“由于相对论效应所引起的^[29]”, 与 Pauling 标度具有基本一致的周期性变化规律.

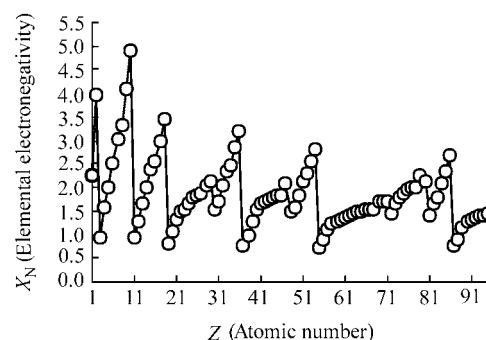


图 1 元素电负性变化规律

Figure 1 Variation rule of elemental electronegativities

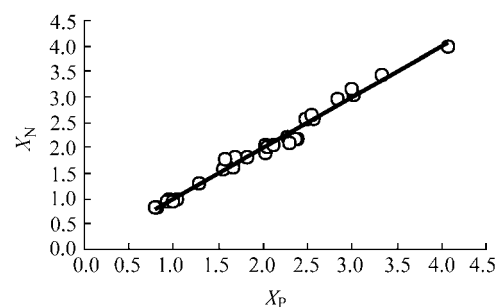


图 2 第 1~5 周期 s 和 p 区元素电负性比较

Figure 2 Comparison of new electronegativities with X_P for s-, p-block elements of 1st to 5th row

2 结果和讨论

2.1 元素电负性 X_N 的合理性及应用

电负性概念提出至今已有 70 多年的历史, 到目前

为止, Pauling 标度仍是最常用的一种元素电负性标度, 经过 Allred 等^[30,31]的补充, 该标度的数据已经比较齐全, 但是稀有气体元素和个别元素的电负性值仍然空缺着. 值得说明的是, 目前还没有一套完整的为大家所公认的元素电负性标度, 对于同一元素, 计算方法不同, 元素电负性数值有时可能会出现较大的出入, 因此一种新的元素电负性标度的合理性取决于电负性数值对物质的结构与性质的定性与定量的解释.

CS₂ 和 Cl₄ 分子中, C—S 和 C—I 键的电子云分别偏向 S 和 I 原子^[32], 表明 S 和 I 的电负性均大于 C, 而 X_M^[5], X_{AR}^[6], X_a^[10], X_Y^[12], X_{CL}^[13], X_Z^[14] 的电负性标度均为 C 大于 S 和 C 大于 I, Li^[11] 的电负性标度为 C 大于 S, 与键的极性方向相矛盾, 而本文的标度为 X_N(S) > X_N(C) 和 X_N(I) > X_N(C), 与 C—S 和 C—I 键的极性方向相一致. P—H 键偶极矩为 1.20 × 10⁻³⁰ C·m, 方向指向磷^[33], 并且磷的氧化数为 -3^[34], 表明 P 的电负性大于 H, 而表 (2) 中列举的 6 种电负性标度均是 H 的电负性大于 P, 因此不能对实验结果作出解释, 而本文的结果是 X_N(P) > X_N(H), 与实验事实相符. 卤素的标准电极电势大小可定量地描述元素得失电子的能力, 或标准电极电势能有效反映元素电负性的大小, 将 F, Cl, Br, I 的标准电极电势^[35]与 X_N 回归得: φ_{X_2/X^-}^0 (V) = -3.5568 + 1.6226X_N, 相关系数 R = 0.9995, 而 X_{AR}^[6], X_S^[9], X_a^[10], X_Y^[12], X_P^[28] 的相关系数分别为 0.9975, 0.9986, 0.9976, 0.9992, 0.9984, 均低于本文电负性的相关性; 在没有溶剂和平衡离子存在情况下, 氢化物 HF, HCl, HBr, HI 的酸性强度 pK_a^[36] 也主要由取代基的电负性决定, 将 pK_a 与 X_N 关联得: pK_a = -35.3408 + 9.5176X_N, 相关系数达到 0.9959, 回归结果均与实验结果十分相符. 氢化物 H₂S, H₂Se, H₂Te, HI 均为酸性物质^[37], H 带部分正电荷, 在水中上述氢化物均能电离出 H⁺, 表明 S, Se, Te, I 元素的电负性均大于 H, 而表 2 列举的 6 种电负性和文献^[5,14] 的电负性标度都是 H 的电负性大于 Te, Mulliken^[5], Li^[11], Yu^[12] 和 Cao^[13] 4 种电负性标度均为 H 的电负性大于 S, Se, Te, I, 不能有效解释这一实验事实, 而本文中 H, S, Se, Te, I 的电负性分别为 2.269, 2.560, 2.477, 2.286, 2.546, 与实验事实吻合. Cu, Ag, Au 的电子脱出功分别为 4.70, 4.30, 5.32^[38], 与本文的电负性顺序一致, 相关方程为 E = -7.6397 + 5.7512X_N, 相关系数为 0.9990, 而 X_{AR}^[6], X_S^[9], X_a^[10], X_Y^[12], X_P^[28] 的相关系数分别为 0.1236, 0.7771, 0.9191, 0.0686, 0.9042, 均明显低于本文电负性的相关性. 将 IA 族元素的电离能与电子亲和能^[35]分别与本文电负性标度相关联, 结果分别为 E₁ = -0.7314 + 6.3192X_N, 相关系数 R = 0.9999, n = 6, E_A = 0.3659 + 0.1768X_N, 相关系数 R = 0.9236, n = 7, 表明新标度能较

好地反映原子吸引电子的能力. 惰性元素非常稳定, 不易发生化学反应, 但化学工作者利用不同的方法已获得了许多包含 Xe—F, Xe—O, Xe—N 和 Kr—F 键的化合物, 如 XeF₂, XeCl₂, KrF₂, XeO₃ 等, 表明 Xe 和 Kr 的电负性比 F 小, 而 Cl, O, N 的电负性大于 Xe, 与本文电负性标度一致^[29]. He 和 Ar 的电离能比 O 低, 并且在加热时对 O₂ 非常稳定, 表明 He 和 Ar 的电负性大于 O, 而 X_S^[9], X_a^[10] 的电负性标度均为 O 大于 Ar, X_{AR}^[6] 的电负性标度则 O 大于 He 和 Ar, 而本文电负性标度与实验结果完全相符^[39].

镧系元素电负性的合理性可以用由电负性起主要作用的某些性质与镧系元素电负性的关联方程来定量解释. 我们将 X_N, X_a^[10], X_P^[28], X_Y 等^[12] 电负性标度与镧系元素有效核电荷^[40]、标准电极电位^[40] 和氢氧化物 pK_m^[41] 等关联, 结果列于表 3. 结果表明, 同 Nagle^[10], Pauling^[28], 喻典等^[12] 电负性标度相比, 新的电负性标度 X_N 更能合理解释镧系元素的性质变化规律.

2.2 轨道电负性

原子在结合成分子时, 由于电负性的差异, 共用电子对偏向电负性较大的原子, 对于同一元素的原子在不同的分子中, 采用不同的价轨道成键, 其吸引电子的能力应不同. 现代量子力学的分子轨道理论指出, 化学键的极性主要决定于成键轨道中电子在各原子价轨道上的布居情况, 并且这种布居情况又主要与组成分子轨道的各原子价轨道的能级差有关. 因此对于同一元素的原子, 在不同的分子中, 用不同的价轨道成键, 就有不同的电负性值, 也就是同一原子轨道杂化后形成的杂化轨道的电负性也会不同于原子轨道的电负性. 设原子轨道杂化后第 j 个杂化轨道的能级为 E_j, 价轨道总能量为 ΣE_j, 由于价轨道杂化过程中能量保持不变^[13], 因此第 j 个价轨道的电负性定义为:

$$X_N(j) = -0.588710 \text{AOI}_1 + 0.761214 \text{AOI}_2 + 0.154982 (\sum n_i E_i) (E_j / \sum E_j) - 0.080929 \quad (5)$$

式(5)中 AOI 为原子价轨道量子拓扑指数, 其计算方法与 AEI 相同. 例如碳原子在分子中有如下几种杂化状态 (1) sp, sp, p, p; (2) sp², sp², sp², p; (3) sp³, sp³, sp³, sp³. 碳原子经 sp² 杂化后, 由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合而成 3 个等性的 sp² 杂化轨道, 则每个杂化轨道中含有 $\frac{1}{3}$ s 轨道和 $\frac{2}{3}$ p 轨道的成分, 各杂化轨道的能量及杂化轨道上电子的角量子数可由各轨道的成分计算:

$$E_j = \alpha E_s + (1 - \alpha) E_p = 1/3 \times 16.6 + 2/3 \times 11.3 = 13.0667, \\ l = \alpha l_s + (1 - \alpha) l_p = 1/3 \times 0 + 2/3 \times 1 = 2/3$$

表3 镧系元素的性质与不同电负性标度的性质相关性比较

Table 3 Comparison of correlativity between properties of the lanthanides and their electronegativity scales

Property	Equation	R	S	F	N	Reference
$Z^{*[40]}$	$Z^* = 6.6073 + 3.7325 X_N$	0.9781	0.1451	286.42	15	本文
	$Z^* = -7.8502 + 18.4489 X_a$	0.9231	0.2677	74.93	15	[10]
	$Z^* = 2.3347 + 8.2333 X_p$	0.6958	0.5000	12.20	15	[28]
	$Z^* = 13.0331 - 0.3853 X_Y$	0.1751	0.6854	0.41	15	[12]
$E_{\text{In/In}^{3+}}^{[40]}$	$E_{\text{In/In}^{3+}} = -3.0994 + 0.5011 X_N$	0.9725	0.0199	226.26	15	本文
	$E_{\text{In/In}^{3+}} = -4.7527 + 2.1991 X_a$	0.8956	0.0380	52.70	15	[10]
	$E_{\text{In/In}^{3+}} = -3.5371 + 0.9800 X_p$	0.6742	0.0632	10.83	15	[28]
	$E_{\text{In/In}^{3+}} = -2.2424 - 0.0542 X_Y$	0.2006	0.0838	0.54	15	[12]
$pK_m^{[41]}$	$pK_m = 2.7864 + 2.0433 X_N$	0.9822	0.0679	328.56	14	本文
	$pK_m = -4.0476 + 9.0881 X_a$	0.8568	0.1864	33.14	14	[10]
	$pK_m = 3.8151 + 1.2512 X_p$	0.5806	0.2944	6.10	14	[28]
	$pK_m = 7.5297 - 0.7175 X_Y$	0.5564	0.3004	5.38	14	[12]

碳原子 $[2s^2(16.6)2p^2(11.3)]$ 经 sp^2 杂化后其轨道上电子的主量子数 n 、角量子数 l 、自旋磁量子数 m_s 以及价电子的轨道能量 E 为:

	●	●	●	●
n	2	2	2	2
l	2/3	2/3	2/3	1
m_s	1/2	1/2	1/2	1/2
E	13.0667	13.0667	13.0667	11.3

碳原子经 sp^2 杂化后 AOI_1 , AOI_2 分别按式(1)~(2)进行计算, 结果依次为: 2.9295, 2.8165, 将计算结果代入式(5)中即可得到碳原子 sp^2 杂化轨道的电负性:

$$X_N(sp^2) = -0.588710 \times 2.9295 + 0.761214 \times 2.8165 + 0.154982 \times 14.4380 - 0.080929 = 2.576$$

同理可求出碳原子 sp , sp^3 , s , p 价轨道的电负性分别为 2.726, 2.499, 3.189 和 2.281. 上述结果表明, 随着碳原子价轨道的 s 成分比例降低, 其电负性值逐渐减小: $X_N(s)(3.189) > X_N(sp)(2.726) > X_N(sp^2)(2.576) > X_N(sp^3)(2.499) > X_N(p)(2.281)$, 与文献顺序相一致^[9,13,15]. 碳原子 sp , sp^2 , sp^3 杂化轨道电负性的合理性可以用乙炔、乙烯和乙烷的 pK_a 来定量描述, 乙炔、乙烯和乙烷的 pK_a 分别为 25.0, 36.5 和 42.0^[42], 将 pK_a 与碳原子 sp , sp^2 , sp^3 杂化轨道电负性关联得 $pK_a = 229.8714 - 75.1332 X_N$, $R = 0.9998$, 结果与实验事实完全相符.

3 结论

在基态原子价壳层电子隐核图的基础上, 基于拓扑化学原理和原子价层电子结构特征, 构建原子价壳层电

子量子拓扑指数(AEI), 它对基态原子实现唯一性表征, 结合原子价壳层电子平均化能, 获得一套新的元素电负性标度. 本文给出的元素电负性和价轨道电负性虽可直接从基态原子计算得到, 却与直接从热化学数据获得的 Pauling 电负性标度颇为一致, 且避免了 Pauling 电负性标度的经验性, 也可方便计算惰性气体及 f 区元素的电负性. (4) 式各系数不仅有比较明确的物理意义, 且新标度 X_N 可以解释已有标度不能解释的某些实验事实, 应用上同 Pauling 电负性一样具有广泛的适用性.

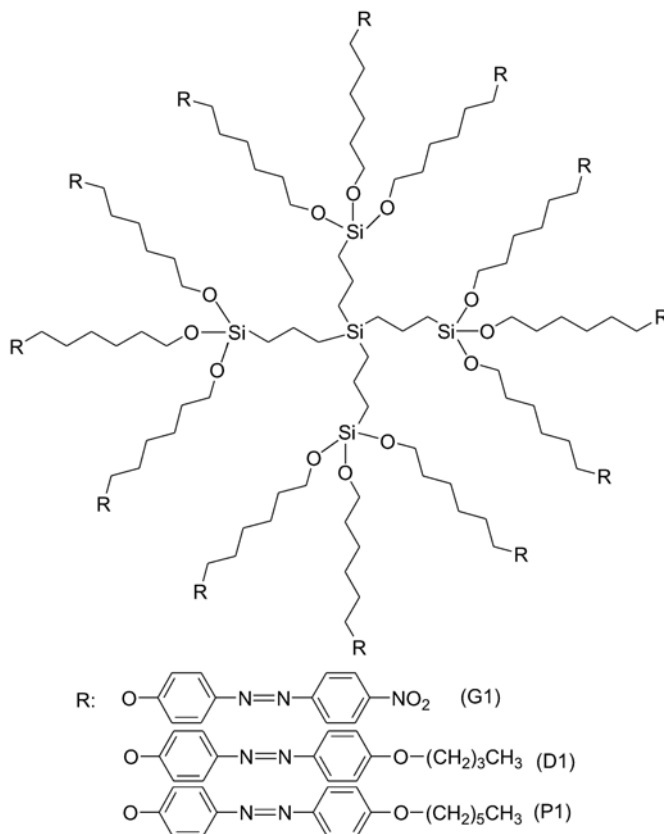
References

- (a) Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
(b) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- Sen, K. D.; Jorgensen, C. K. *Electronegativity*, Vol. 66, Springer-Verlag, New York, **1987**.
- Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.* **1952**, 29, 539.
- Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 112.
- Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 782.
- Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 5, 264.
- Chermette, H. J. *Comput. Chem.* **1999**, 20, 129.
- Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.
- Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9003.
- Nagle, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4741.
- Li, G.-S.; Zheng, N.-W. *Acta Chim. Sinica* **1994**, 52, 448 (in Chinese).
(李国胜, 郑能武, 化学学报, **1994**, 52, 448.)
- Yu, D.; Chen, Z.-D.; Wang, F.; Li, S.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2001**, 17(1), 15 (in Chinese).
(喻典, 陈志达, 王繁, 李述周, 物理化学学报, **2001**, 17(1), 15.)

- 13 Cao, C.-Z.; Li, Z.-L. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1999**, 15(2), 218 (in Chinese).
(曹晨忠, 李志良, 无机化学学报, **1999**, 15(2), 218.)
- 14 Zhang, Y.-H. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3886.
- 15 Nie, C.-M.; Wen, S.-N.; Li, Z.-H.; Xie, S.-B.; Wang, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60(2), 207 (in Chinese).
(聂长明, 文松年, 李忠海, 谢海波, 王宏青, 化学学报, **2002**, 60(2), 207.)
- 16 Mullay, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5842.
- 17 Ghosh, S. K. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, 49, 239.
- 18 Restrepo, G.; Mesa, H.; Llanos, E. J.; Villaveces, J. L. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44(1), 68.
- 19 Liu, G.-H.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3179.
- 20 Fu, X.-C. *College Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1999**, pp. 542, 707 (in Chinese).
(傅献彩, 大学化学, 高等教育出版社, 北京, **1999**, pp. 542, 707.)
- 21 Yang, F.; Wang, Z.-D.; Zhou, P.-J.; Lou, M.-D.; Qu, S.-S. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61(4), 481 (in Chinese).
(杨锋, 王振东, 周培疆, 罗明道, 屈松生, 化学学报, **2003**, 61(4), 481.)
- 22 Mu, L.-L.; Feng, C.-J. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24(2), 173 (in Chinese).
(沐来龙, 冯长君, 有机化学, **2004**, 24(2), 173.)
- 23 Yang, D.-W.; Yu, X.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2004**, 24(5), 525 (in Chinese).
(杨道武, 余训民, 有机化学, **2004**, 24(5), 525.)
- 24 Berenice, S. J.; Renata, C. A.; Rosendo, A. Y.; Vilma, F. H. *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2003**, 2, 33.
- 25 Cao, C.-Z.; Li, L. *Chem. Inform.* **2004**, 35(26), 1522.
- 26 Yang, F.; Wang, Z.-D.; Huang, Y.-P. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25(6), 881.
- 27 Xu, J.; Xu, G.-X.; Wang, X.-Y. *Chemistry* **1986**, 49(3), 46 (in Chinese).
(徐佳, 徐光宪, 王祥云, 化学通报, **1986**, 49(3), 46.)
- 28 Huheey, J. E. In *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 2nd ed., Harper and Row, New York, **1978**, p. 160.
- 29 Mak, T. C. W.; Zhou, G.-D.; Li, W.-J. *Advanced Inorganic Structural Chemistry*, Beijing University Press and Chinese University of Hong Kong Press, Beijing, **2001**, p. 44 (in Chinese).
(麦松威, 周公度, 李伟基, 高等无机结构化学, 北京大学出版社, 香港中文大学出版社, 北京, **2001**, p. 44.)
- 30 Allred, A. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- 31 Allred, L. C.; Huheey, J. E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1523.
- 32 Xu, G.-X. *Material Structure*, People's Education Press, Beijing, **1961**, p. 160 (in Chinese).
(徐光宪, 物质结构, 人民教育出版社, 北京, **1961**, p. 160.)
- 33 Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., Trans. by Wei, J.-F., Science Press, Beijing, **2003**, pp. 4, 55 (in Chinese).
(J. A. 迪安著, 魏俊发译, 兰氏化学手册, 第15版, 科学出版社, 北京, **2003**, pp. 4, 55.)
- 34 Wuhan University and Jilin University, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Higher Education Press, Beijing, **1994**, pp. 114, 678 (in Chinese).
(武汉大学, 吉林大学, 无机化学, 第3版, 高等教育出版社, 北京, **1994**, pp. 114, 678.)
- 35 Li, M.-L. *Concise Handbook of Chemical Data*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, pp. 12, 16, 168 (in Chinese).
(李梦龙, 化学数据速查手册, 化学工业出版社, 北京, **2003**, pp. 12, 16, 168.)
- 36 Parsons, R. *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, Lond, **1959**, p. 52.
- 37 Dalian University of Technology, *Inorg. Chem.*, 3rd ed., Higher Education Press, Beijing, **1990**, pp. 638, 804 (in Chinese).
(大连理工大学, 无机化学, 第3版, 高等教育出版社, 北京, **1990**, pp. 638, 804.)
- 38 Wang, G.-C.; Sun, Y.-H.; Zhong, B. *Chemistry* **1998**, 61(3), 51 (in Chinese).
(王贵昌, 孙予罕, 钟炳, 化学通报, **1998**, 61(3), 51.)
- 39 Beijing Normal University, *Inorganic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **1987**, pp. 328, 333 (in Chinese).
(北京师范大学, 无机化学, 高等教育出版社, 北京, **1987**, pp. 328, 333.)
- 40 Yang, L. *Comput. Appl. Chem.* **2002**, 19(4), 462 (in Chinese).
(杨林, 计算机与应用化学, **2002**, 19(4), 462.)
- 41 Wu, Q.-S. *Chemistry* **1984**, 47(3), 24 (in Chinese).
(吴启勋, 化学通报, **1984**, 47(3), 24.)
- 42 Shen, H.-K. *Organic Acid-Base*, Higher Education Press, Beijing, **1984**, p. 31 (in Chinese).
(沈宏康, 有机酸碱, 高等教育出版社, 北京, **1984**, p. 31.)

(A0411045 SHEN, H.; LING, J.)

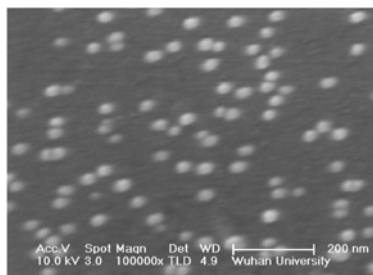
Study on Photochemistry of Photochromic Liquid Crystalline Dendrimer of the First Generation Containing Nitro Groups



ZHANG, Qi-Zhen*; SHENG, Xin; LI, Ai-Xiang; WANG, Yan
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(14), 1335

Reaction rate constants of *trans-cis* photo isomerization, thermal back-isomerization and equilibrium constant of photo back-isomerization reaction of a novel photochromic liquid crystalline dendrimer G1 of the first generation containing nitro groups were reported.

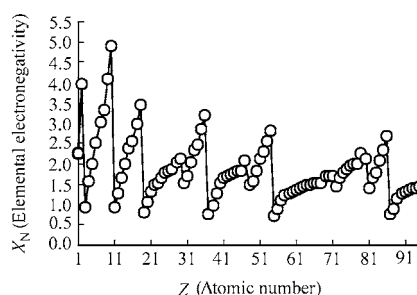
Study of CuTAPc-Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Laccase Immobilization



HUANG, Jun*; ZHOU, Ju-Ying; XIAO, Hai-Yan; LONG, Sheng-Ya; WANG, Jun-Tao
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(14), 1343

CuTAPc-Fe₃O₄ nanoparticle composites were successfully prepared and characterized by IR, FEG-SEM, XRD and XPS. The nanoparticle composites took the shape of roundish sphere with mean diameter of about 50 nm. With the amino group on their surface, the composite is suitable for laccase immobilization by crosslinking with glutaraldehyde. The immobilized laccase has good stabilities in storage and operation. This work provided good basis for developing the fiber optic biosensor based on enzyme catalysis with excellent properties.

Relationship between Atom Valence Shell Electron Quantum Topological Indices and Electronegativity of Elements



LI, Zhong-Hai; DAI, Yi-Min; WEN, Song-Nian; NIE, Chang-Ming*; ZHOU, Cong-Yi
Acta Chimica Sinica **2005**, 63(14), 1348

A novel quantum topological index was proposed based on adjacency matrix by introducing quantum numbers and topological chemical principle. With combining even ionization energy of atom valence shell electrons, a new elemental electronegativity scale X_N was put forward. And the new electronegativity scale X_N was in conformity very well with Pauling scale. It can not only be widely applied to the study on structure-property relationship of elements and materials, but also explain orbital electronegativities of carbon atom.