

一种电负性新标度:基态自由原子价壳层电子平均吸引能

曹晨忠^{a,b}李志良^{a,c}Leland C. Allen^{a,c}Allen, LC[✓]

(* 湖南大学化学化工学院药物研究所,长沙 410082)

(* 湘潭师范学院化学系,湘潭 411100)

(* Department of Chemistry, Princeton University, Princeton,

New Jersey 08544-1009, U. S. A.)

原子吸引价电子的总能力可由基态自由原子的价电子离子化能($TIE = \sum_n E_i$)及其电子亲合能(EA)之和来度量。该和值亦称为总吸引能,记为 $TAE = \sum_n E_i + EA$, 此处 E_i 为基态自由原子价壳层电子的离子化能, $\sum_n$ 为与之相关的价壳层电子数, EA 则是电子亲合能。所指出的新电负性标度 χ_{cl} 与总吸引能 TAE 除以原子价壳层电子数目 $\sum_n$ 之值即平均吸引能成正比: $\chi_{cl} = 0.1813 AAE = 0.1813 TAE / \sum_n = 0.1813 (\sum_n E_i + EA) / \sum_n$, 进一步从原子总吸引能 TAE 可确定其价轨道电负性。

关键词:

电负性 χ_{cl}
离子化能基态自由电子
电子亲合能价壳层电子 总吸引能 TAE
原子价轨道电负性

分类号:

O611.3

1 原子对价壳层电子吸引的能力

“电负性”概念首先由诺贝尔化学奖与和平奖获得者鲍林教授(Prof. Dr. L. Pauling)于1930年代提出来的并已用作“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”的度量^[1]。直到今天,鲍林电负性标度(χ_p)依然广泛地使用和引用。鲍林电负性是直接从热化学数据获得的。接着他的开创性工作,业已完成了关于电负性的许多研究并提出了不同的定义或标度^[2~14]。密立根(Mulliken)^[2]将基态自由原子的第一离子化势能和电子亲合能的平均值来表示电负性,故密立根电负性被称作绝对值。奥瑞德(Allred)^[3]等将电负性看作是处在共价半径处的电子受到的静电吸引力;我国学者高孝恢^[4]、袁汉杰^[5]、李国胜^[6]等把电负性看作原子电荷数和半径的函数;张永和^[7]则使用从一个原子中离去最后一个价电子所需的能量来定义电负性。纳格尔(Nagle)^[8]认为在原子极化和电负性之间存在一种相关。除此之外其他许多学者^[9~14]也研究了电负性。其中值得我们注意的是艾尔龙(Allen)^[14]最近的工作。他指出“电负性是元素周期表的第三维,电负性是基态自由原子价壳层电子的的平均的单一电子能”。密立根和艾尔龙两人都从能量的观点讨论了电负性,并考虑作为原子的天然属性。应该看到,密立根仅考虑了电子亲合能和最容易

收稿日期:1998-02-01。 收修改稿日期:1998-06-22。

国家教委及机械部跨世纪优秀学术带头人专项基金资助。

通讯联系人。

第一作者:曹晨忠,男,41岁,教授,研究方向:有机物结构与性能(活性)关系。

离子化的价电子对电负性的影响。但是,诚如大家所知,对于很多原子有多于一个以上的价电子形成分子中的化学键,因此密立根电负性在讨论具有几个价电子和或具有可变价态的原子将受到局限。另一方面,艾尔龙考虑了所有价电子但忽略了电子亲合能对原子电负性的影响。与离子化势能相比较,虽然原子的电子亲合能要小得多,但它终究是原子接受电子的一种能力,因此应该也最好同时将离子化势能和亲合能结合起来描述原子电负性。

原子吸引其价壳层电子的总能力到底是多少?我们认为,它应该包括两部分:(1)一是原子中所有价壳层电子的结合能,亦即所有价壳层电子能量之和,在数值上它等于原子价电子总离子化能 $TIE = \sum n_i E_i$ 。(2)另为原子除吸引价壳层电子外的残余吸引能,即除吸引它本身的价壳层电子外,原子还具有从外界接受电子的能力,这可用电子亲合能(EA)来度量。显然,如果一个原子不具有残余吸引能力,则它从其它原子得到电子至它的价壳层后将不会稳定。因此,原子吸引其价壳层电子的总吸引能可表示为:

$$TAE = \sum n_i E_i + EA \quad (1)$$

此处 E_i 是基态自由原子中价壳层第 i 个电子的能量, n_i 则是具有相应能量的价壳层电子的数目,而 EA 则是电子亲合能。

2 价电子平均吸引能和电负性

原子吸引单个电子的能力可以近似地用原子吸引价壳层电子总能力 TAE 除以所有价电子数目所得的平均值(AAE)来表达:

$$AAE = \frac{TAE}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i E_i + EA}{\sum n_i} \quad (2)$$

式中的 $\sum n_i$ 为原子的价壳层电子总数目。有关价电子及总离子化能 $TIE = \sum n_i E_i$ 及电子亲合能 EA 等列于表 1。我们将鲍林电负性 χ_p 与 28 个在周期表中第 2 到第 5 周期的 s -与 p -区元素相关得到如下回归方程:

$$\chi_p = -0.0339 + 0.1813 AAE \quad (s = 0.1131, R = 0.9911, n = 28) \quad (3)$$

由于式(3)的截距大约为零,即鲍林电负性 χ_p 与平均吸引能 AAE 近似成正比。因此,依据鲍林标度,我们提出了元素电负性标度 χ_{cl} , 对于不同的元素,可按式(4)计算:

$$\chi_{cl} = 0.1813 AAE \quad (4)$$

用式(4)计算的元素电负性 χ_{cl} 也列于表 1,其变化规律则可由图 1 和图 2 看出。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。

表 1 元素的电子轨道能量及电负性新标度 χ_{cl} 等性质

Table 1 Some Properties of Elemental Electronic Orbital Energy and Novel Electronegativity χ_{cl}

No.	element	orbital and energy	$\sum n_i E_i^a$	EA ^b	TAE	AAE	χ_{cl}
1	H	1s(13.60)	1s ¹ (13.60)	0.7542	14.35	14.35	2.602
2	He	1s(24.59)	1s ² (49.18)	not stable	49.18	24.59	4.458
3	Li	2s(5.39)	2s ¹ (5.39)	0.6180	6.008	6.01	1.089
4	Be	2s(9.23)	2s ² (18.64)	not stable	18.64	9.32	1.690
5	B	2s(12.90)2p(8.30)	2s ² 2p ¹ (34.10)	0.277	34.38	11.459	2.077
6	C	2s(16.6)2p(11.3)	2s ² 2p ² (55.8)	1.263	57.063	14.266	2.586
7	N	2s(20.3)2p(14.5)	2s ² 2p ³ (84.1)	not stable	84.1	16.82	3.049

No.	element	orbital and energy	$\Sigma n, E_i^a$	EA ^b	TAE	AAE	χ_{cl}
8	O	2s(28.5)2p(13.6)	2s ² 2p ⁴ (111.4)	1.461	112.861	18.810	3.410
9	F	2s(37.8)2p(17.4)	2s ² 2p ⁵ (162.6)	3.399	165.999	23.714	4.299
10	Ne	2s(48.5)2p(21.6)	2s ² 2p ⁶ (226.6)	not stable	226.6	28.325	5.135
11	Na	3s(5.14)	3s ¹ (5.14)	0.5479	5.688	5.688	1.031
12	Mg	3s(7.65)	3s ² (15.30)	not stable	15.30	7.65	1.387
13	Al	3s(10.6)3p(5.97)	3s ² 3p ¹ (27.17)	0.441	27.611	9.204	1.669
14	Si	3s(13.5)3p(8.15)	3s ² 3p ² (43.30)	1.385	44.685	11.171	2.025
15	P	3s(16.2)3p(10.5)	3s ² 3p ³ (63.9)	0.7465	64.647	12.929	2.344
16	S	3s(20.2)3p(10.4)	3s ² 3p ⁴ (82.0)	2.0771	84.077	14.013	2.541
17	Cl	3s(24.5)3p(13.0)	3s ² 3p ⁵ (114.0)	3.617	117.617	16.802	3.046
18	Ar	3s(29.2)3p(15.8)	3s ² 3p ⁶ (153.2)	not stable	153.2	19.15	3.472
19	K	4s(4.34)	4s ¹ (4.34)	0.5015	4.841	4.841	0.878
20	Ca	4s(6.11)	4s ² (12.22)	0.043	12.263	6.131	1.112
21	Sc	3d(8.0)4s(6.54)	3d ¹ 4s ² (21.08)	0.188	21.268	7.089	1.285
22	Ti	3d(8.0)4s(6.82)	3d ² 4s ² (29.64)	0.079	29.719	7.430	1.347
23	V	3d(8.0)4s(6.74)	3d ³ 4s ² (37.48)	0.525	38.005	7.601	1.378
24	Cr	3d(8.25)4s(6.77)	3d ⁵ 4s ¹ (48.02)	0.666	48.686	8.114	1.171
25	Mn	3d(9.0)4s(7.43)	3d ⁵ 4s ² (59.86)	not stable	59.86	8.551	1.550
26	Fe	3d(9.0)4s(7.87)	3d ⁶ 4s ² (69.74)	0.151	69.891	8.736	1.584
27	Co	3d(9.0)4s(7.87)	3d ⁷ 4s ² (78.74)	0.662	79.402	8.822	1.599
28	Ni	3d(10)4s(7.64)	3d ⁸ 4s ² (95.28)	1.156	96.436	9.644	1.748
29	Cu	3d(10.4)4s(7.73)	3d ¹⁰ 4s ¹ (111.73)	1.235	112.965	10.270	1.862
30	Zn	4s(9.39)	4s ² (18.78)	not stable	18.78	9.39	1.702
31	Ga	4s(11.0)4p(6.00)	4s ² 4p ¹ (28.00)	0.3	28.3	9.433	1.710
32	Ge	4s(14.3)4p(7.90)	4s ² 4p ² (44.40)	1.233	45.633	11.408	2.068
33	As	4s(17.0)4p(9.81)	4s ² 4p ³ (63.43)	0.81	64.24	12.848	2.329
34	Se	4s(20.1)4p(9.75)	4s ² 4p ⁴ (79.20)	2.02	81.22	13.537	2.454
35	Br	4s(23.8)4p(11.9)	4s ² 4p ⁵ (107.10)	3.365	110.465	15.781	2.861
36	Kr	4s(27.5)4p(14.0)	4s ² 4p ⁶ (139.0)	not stable	139.0	17.375	3.150
37	Rb	5s(4.18)	5s ¹ (4.18)	0.486	4.666	4.666	0.846
38	Sr	5s(5.70)	5s ² (11.40)	small	11.40	5.70	1.033
39	Y	4d(6.83)5s(6.48)	4d ¹ 5s ² (19.34)	0.307	19.647	6.549	1.187
40	Zr	4d(8.61)5s(6.84)	4d ² 5s ² (30.9)	0.426	31.326	7.831	1.420
41	Nb	4d(8.57)5s(6.88)	4d ⁴ 5s ¹ (41.16)	0.893	42.053	8.411	1.525
42	Mo	4d(8.56)5s(7.10)	4d ⁵ 5s ¹ (49.9)	0.746	50.646	8.441	1.530
43	Tc	4d(8.6)5s(7.28)	4d ⁶ 5s ¹ (58.88)	0.55	59.43	8.49	1.539
44	Ru	4d(8.50)5s(7.37)	4d ⁷ 5s ¹ (66.87)	1.05	67.92	8.49	1.539
45	Rh	4d(8.56)5s(7.46)	4d ⁸ 5s ¹ (75.94)	1.137	77.077	8.56	1.552
46	Pd	4d(8.34)5s(7.52)	4d ¹⁰ 5s ⁰ (83.4)	0.557	83.957	8.396	1.522
47	Ag	4d(10)5s(7.58)	4d ¹⁰ 5s ¹ (107.58)	1.302	108.882	9.898	1.794
48	Cd	5s(8.99)	5s ² (17.98)	not stable	17.98	8.99	1.630
49	In	5s(10)5p(5.79)	5s ² 5p ¹ (25.79)	0.30	26.09	8.697	1.577
50	Sn	5s(12)5p(7.34)	5s ² 5p ² (38.68)	1.112	39.792	9.948	1.804
51	Sb	5s(15)5p(8.64)	5s ² 5p ³ (55.92)	1.07	56.99	11.398	2.066
52	Te	5s(17.8)5p(9.01)	5s ² 5p ⁴ (71.64)	1.971	73.611	12.268	2.224
53	I	5s(20.6)5p(10.5)	5s ² 5p ⁵ (93.7)	3.059	96.759	13.823	2.506
54	Xe	5s(23.4)5p(12.1)	5s ² 5p ⁶ (119.4)	not stable	119.4	14.925	2.706
55	Cs	6s(3.89)	6s ¹ (3.89)	0.4716	4.362	4.362	0.791
56	Ba	6s(5.21)	6s ² (10.4)	small	10.42	5.21	0.915

No.	element	orbital and energy	$\sum_{\alpha} E_{\alpha}^{\text{a}}$	EA ^b	IAE	AAE	χ_{CL}
57	La	5d(5.75)6s(5.58)	5d ¹ 6s ² (16.91)	0.5	17.41	5.80	1.052
72	Hf	5d(7.0)6s(7.5)	5d ² 6s ² (29.0)	0	29.0	7.25	1.314
73	Ta	5d(8.3)6s(7.9)	5d ³ 6s ² (40.7)	0.322	41.022	8.2044	1.487
74	W	5d(9.0)6s(8.0)	5d ⁴ 6s ² (52.0)	0.815	52.815	8.8025	1.596
75	Re	5d(9.8)6s(7.9)	5d ⁵ 6s ² (63.8)	0.15	63.95	9.136	1.656
76	Os	5d(9.8)6s(8.5)	5d ⁶ 6s ² (74.6)	1.10	75.7	9.462	1.715
77	Ir	5d(9.6)6s(9.1)	5d ⁷ 6s(85.4)	1.565	86.965	9.863	1.752
78	Pt	5d(9.6)6s(9.0)	5d ⁹ 6s(95.4)	2.128	97.528	9.7528	1.768
79	Au	5d(11.1)6s(9.23)	5d ¹⁰ 6s(120.23)	2.309	122.539	11.140	2.020
80	Hg	6s(10)	6s ² (20)	not stable	20	10	1.813
81	Tl	6s(8)6p(6.11)	6s ² 6p(22.11)	0.2	22.31	7.437	1.348
82	Pb	6s(10)6p(7.42)	6s ² 6p ² (34.84)	0.364	35.204	8.801	1.596
83	Bi	6s(12)6p(7.29)	6s ² 6p ³ (45.87)	0.946	46.816	9.363	1.697
84	Po	6s(15)6p(8.43)	6s ² 6p ⁴ (63.72)	1.9	65.62	10.937	1.983
85	At	6s(19)6p(9.3)	6s ² 6p ⁵ (84.5)	2.8	87.3	12.471	2.261
86	Rn	6s(24)6p(10.7)	6s ² 6p ⁶ (112.2)	not stable	112.2	14.025	2.543
87	Fr	7s(4.0)	7s ¹ (4.0)	0.447 ^c	4.447	4.447	0.806
88	Ra	7s(5.28)	7s ² (10.56)	small ^d	10.56	5.28	0.957

^aOrbital energy (eV) were take from refs. [15,16]; ^bElectronaffinity (eV) were taken from ref. [17]; in the calculation of elemental electronegativity, the "not stable" and "small" were taken as "zero". ^cEstimation from following regression equation: $\ln(\text{EA}_X - 0.447) = -0.05137 - 1.1021 N$ (the relation coefficient R is equal to 0.9985 for the expression), here EA_X are the electron affinities of H, Li, Na, K, Rb and Cs, and the N is the number of groups in the Periodic Table; ^devaluation based on the EA change of the same groups element.

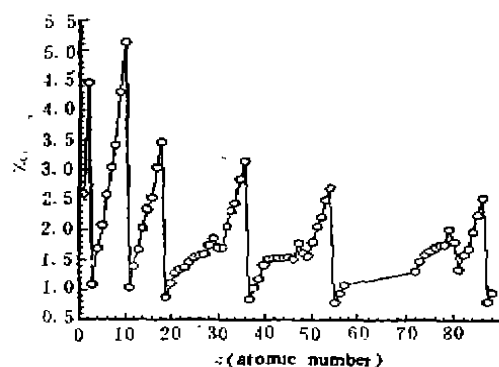


图1 元素电负性新标度 χ_{CL} 变化规律

Fig. 1 Change rule of elemental electronegativity χ_{CL}

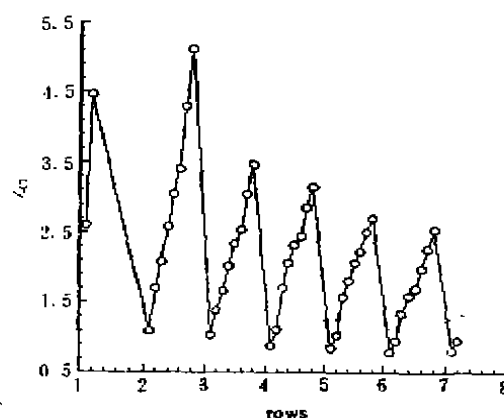


图2 周期表中 s-与 p-区元素电负性 χ_{CL}

Fig. 2 Electronegativity χ_{CL} of each row for s- and p-block elements

如表2所示,鲍林电负性和其他一些作者的电负性值及本文所提出的新标度 χ_{CL} 一并列出,最后一行还给出了它们与鲍林电负性的相关系数。从表2可知,相关性最好是 χ_{CL} 与 χ_{P} ($R=0.9946$, 见图3),其次是 χ_{S} 和 χ_{P} (0.9905),最差的是 χ_{M} 和 χ_{P} ($R=0.9584$),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负性中均给予了考虑,而新电负性标度 χ_{CL} 可

能比 χ_{spec} 更真实地描述了一个原子吸引其价壳层电子的能力。

表 2 一些代表性元素的电负性标度

Table 2 Electronegativities for Representative Elements (Pauling Units)

element	χ_{P}^a	χ_{AR}^a	χ_{spec}^b	χ_{Z}^a	χ_{S}^a	χ_{M}^a	χ_{CL}^a
Li	0.98	0.97	0.912	0.94	0.94	1.282	1.089
Be	1.57	1.47	1.576	1.46	1.55	1.987	1.690
B	2.04	2.01	2.051	1.97	2.02	1.828	2.077
C	2.55	2.50	2.544	2.54	2.56	2.671	2.586
N	3.04	3.07	3.066	3.06	3.12	3.083	3.049
O	3.44	3.50	3.610	3.64	3.62	3.215	3.410
F	3.98	4.10	4.193	4.19	4.23	4.438	4.299
Na	0.93	1.01	0.869	0.96	0.95	1.212	1.031
Mg	1.31	1.23	1.293	1.21	1.32	1.630	1.387
Al	1.61	1.47	1.813	1.50	1.55	1.373	1.689
Si	1.90	1.74	1.916	1.77	1.87	2.033	2.025
P	2.19	2.06	2.253	2.13	2.22	2.394	2.344
S	2.58	2.44	2.589	2.48	2.49	2.651	2.541
Cl	3.16	2.83	2.869	2.84	2.82	3.535	3.046
K	0.82	0.91	0.734	0.90	0.84	1.032	0.878
Ca	1.00	1.04	1.034	1.03	1.11	1.303	1.112
Ga	1.81	1.82	1.756	1.56	1.56	1.343	1.710
Ge	2.01	2.02	1.994	1.80	1.81	1.949	2.068
As	2.18	2.20	2.211	2.04	2.12	2.256	2.329
Se	2.55	2.48	2.424	2.29	2.31	2.509	2.454
Br	2.96	2.74	2.685	2.53	2.56	3.236	2.861
Rb	0.82	0.89	0.706	0.89	0.83	0.994	0.846
Sr	0.95	0.99	0.963	1.00	1.06	1.214	1.033
In	1.78	1.49	1.656	1.45	1.52	1.298	1.577
Sn	1.80	1.72	1.824	1.58	1.70	1.833	1.804
Sb	2.05	1.82	1.984	1.76	1.88	2.061	2.066
Te	2.10	2.01	2.158	1.94	2.08	2.341	2.224
I	2.66	2.21	2.359	2.14	2.27	2.880	2.506
relation coefficient R^c	1	0.9864	0.9905	0.9778	0.9809	0.9584	0.9946

^afrom ref. [8]; ^bfrom ref. [14]; ^crelated to Pauling electronegativity χ_{P}

3 轨道电负性

上述元素电负性 χ_{CL} (见表 1) 表征了一个原子平均吸引价电子的能力。事实上, 分子中原子以不同轨道形成化学键。例如碳原子(C), 它有 s 和 p 轨道以及杂化轨道 sp , sp^2 , sp^3 。由于不同轨道上的电子具有不同的能量, 所以即使是在相同原子处于不同轨道中的价电子也将受到不同的吸引能力的影响, 或者说, 不同的价轨道将具有不同的电负性。不同轨道的电负性可以从原子的总吸引能 TAE 得到。首先, 我们考虑一个原子的 TAE 为一固定值, 即原子吸引价壳层电子的总能力是恒定的。在原子轨道杂化过程中, 当杂化轨道能量升高, 则它吸引电子的能力和它的电负性将减小; 反之亦然, 当杂化轨道能量下降, 则它吸引电子的能力及电负性将增加。也就是说, 原子各价轨道吸引电子能力的总和等于原子吸引价壳层电子的总能力。设原子杂化后共形成 m 个价轨道, 各价轨道能量 (以 $E(m)$ 表示) 不一定相同, 价轨道能量总和为 $\sum E(m)$ 。因此, 第 j 个价轨道的电负性 $\chi_{\text{CL}}(j)$ 可定义为:

$$\chi_{cl}(j) = \frac{0.1813 \text{ TAE} \times E(j)}{\sum E(m)} \quad (5)$$

其中 $E(j)$ 为第 j 个价轨道的能量。例如,碳原子在分子中有如下几种键合状态(1) sp^3 , sp^3 , sp^3 , sp^3 ; (2) sp^2 , sp^2 , sp^2 , p ; (3) sp , sp , p , p ; (4) s , p , p , p (罕见,可能不存在)。基于杂化轨道理论则得碳原子的杂化轨道能量分别为 sp 13.950, sp^2 13.067 和 sp^3 12.625(eV);而碳原子没有杂化的 s 和 p 轨道能量则为 16.6 和 11.3(eV)。因此,对于键合状态(1) sp^3 杂化轨道: $\chi_{cl}(sp^3) = 0.1813 \times 57.063 \times [12.625 / (12.625 \times 4)] = 2.586$; (2) sp^2 杂化轨道: $\chi_{cl}(sp^2) = 0.1813 \times 57.063 \times [13.067 / (13.067 \times 3 + 11.3)] = 2.677$, p 轨道: $\chi_{cl}(p) = 0.1813 \times 57.063 \times [11.3 / (13.067 \times 3 + 11.3)] = 2.315$; (3) sp 杂化轨道: $\chi_{cl}(sp) = 0.1813 \times 57.063 \times [13.950 / (13.950 \times 2 + 11.3 \times 2)] = 2.858$, p 轨道: $\chi_{cl}(p) = 0.1813 \times 57.063 \times [11.3 / (13.950 \times 2 + 11.3 \times 2)] = 2.315$; (4) s 轨道: $\chi_{cl}(s) = 0.1813 \times 57.063 \times [16.6 / (16.6 + 11.3 \times 3)] = 3.401$, p 轨道: $\chi_{cl}(p) = 0.1813 \times 57.063 \times [11.3 / (16.6 + 11.3 \times 3)] = 2.315$ 。上述结果表明,随着碳原子价轨道的 s 成分比例降低,其电负性减小(见图4),相应为 $s(3.401) > sp(2.858) > sp^2(2.677) > sp^3(2.586) > p(2.315)$ 。轨道电负性顺序与有机化学的实验事实一致。

4 结 论

综上所述,可得出如下结论:原子吸引价电子的总能力可以由总吸引能 TAE 度量,元素的电负性可以用平均吸引能 AAE 来计算。

进一步则原子价轨道电负性也可从该原子总吸引能计算获得。元素电负性是基态自由原子价壳层电子的平均吸引能,具有“层”的属性;价轨道电负性不是平均值,是某个轨道的属性。本文的元素电负性虽然直接从基态自由原子计算得到,却与鲍林从热化学得到的电负性颇为一致,因而计算上避免了鲍林电负性的经验性,也可方便地计算惰性元素的电负性,应用上可以同鲍林电负性一样有广泛的适应性,其具体应用将另文讨论。

致谢:作者衷心感谢 Leland C. Allen 教授提供他的最新研究成果并给予有益的讨论。

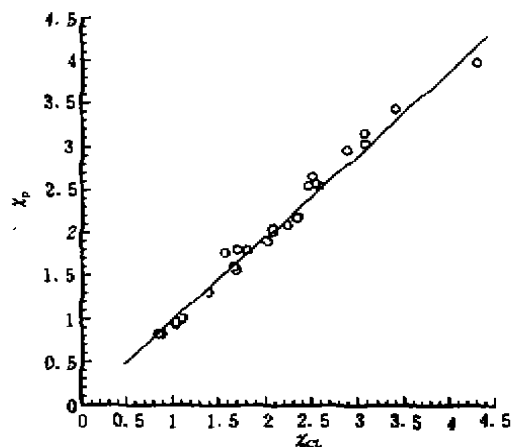


图3 周期表中第2至第5周期 s -和 p -区元素的 χ_{cl} 对 χ_p 作图

Fig. 3 Plot of χ_{cl} vs χ_p for s - and p -block elements of 2nd to 5th rows

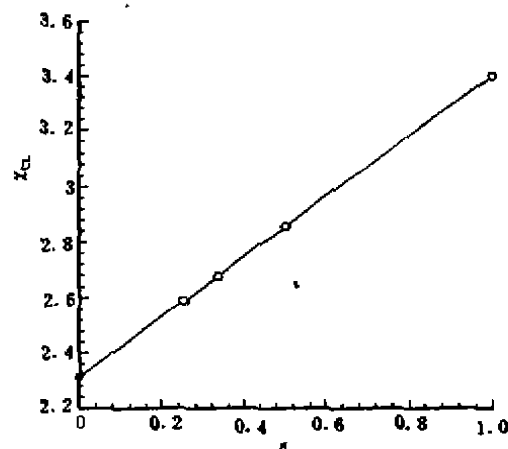


图4 碳原子价轨道的 χ_{cl} 对 $s\%$ 作图

Fig. 4 Plot of $s\%$ vs χ_{cl} of valence-orbital for carbon atom

参 考 文 献

- [1] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University, Ithaca, NY, 1960.
- [2] Mulliken R. S. *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 782.
- [3] Allred A. L., Rochow, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 264.
- [4] GAO Xiao-Hui(高孝恢) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)* 1961, **27**, 190.
- [5] YUAN Han-Jie(袁汉杰) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)* 1984, **30**, 341.
- [6] LI Guo-Sheng(李国胜), ZHENG Neng-Wu(郑能武) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)* 1994, **52**, 148.
- [7] Zhang Y. *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3886.
- [8] Nagle J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **112**, 4741.
- [9] Reed J. L. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 148.
- [10] Mullay J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 5842.
- [11] Boyd R. J., Edgecombe, K. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 4182.
- [12] Liu G. Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3179.
- [13] Sanderson R. T. *J. Chem. Educ.*, 1988, **65**, 112.
- [14] Allen, L. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 9003.
- [15] Carlson T. A. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Appendix 1, Plenum Press, New York, 1975, 339.
- [16] Xu J., Xu G., Wang X. *Huaxue Tongbao (Chemistry)*, 1988, **3**, 46.
- [17] Weast R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press, Inc. 1989-1990.

A NOVEL ELECTRONEGATIVITY χ_{cl} FOR ELEMENTS AND ORBITALS BASED ON AVERAGE ATTRACTING ENERGY OF VALENCE-SHELL ELECTRONS IN GROUND-STATE FREE ATOMS

CAO Cheng-Zong^{a,b} Li Zhi-Liang^{a,*} Leland C. Allen^c

(^aDepartment of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of
Chemometrics and Pharmacy (ICP), Hunan University, Changsha 410082)

(^bDepartment of Chemistry, Xiangtan Teacher's College, Xiangtan 411100)

(^cDepartment of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey 08544-1009, U. S. A)

The total capability of an atomic attracting valence electrons can be measured by the sum of ionization energies of valence electron in ground-state free atom and its electron affinity called Total Attracting Energy, $TAE = \sum n_i E_i + EA$, where, E_i is the ionization energy of the i th valence-shell electron in ground-state free atom, n_i is the number of valence-shell electron bearing energy E_i , and EA is the electron affinity. The electronegativity χ_{cl} is proportional to the average of TAE, AAE, divided by $\sum n_i$, the number of atomic valence-shell electrons. $\chi_{cl} = 0.1813AAE = 0.1813TAE / \sum n_i = 0.1813(\sum n_i E_i + EA) / \sum n_i$. Further, the atomic valence orbital electronegativity can be also obtained from TAE of an atom.

Keywords:	electronegativity χ_{cl}	ground-state free atom	total attracting energy
	ionization energy	valence-shell electrons	electron affinity
	atomic valence orbital electronegativity		