

金属态原子电负性的计算及应用 (I)*

王贵昌 孙子罕 钟 炳

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤化换国家重点实验室, 太原 030001)

摘 要 提出了一种表示金属态原子电负性的计算方法, 即 $X = P \exp(-K_s R)$, 其中 P 为 Pauling 电负性, K_s 为 Thomas-Fermi 定义的表示金属晶体内某一金属原子核外电子受邻近配位原子屏蔽长度的倒数, R 为该金属的一价离子半径. 通过将由此获得的金属态原子电负性值及 Pauling 电负性值同金属表面的电子脱出功, CO 、 O_2 分子在某些过渡金属表面上的解离吸附热数值关联结果比较, 发现提出的金属态原子电负性概念能更准确地反映过渡金属在催化过程中所表现出的各种热化学性质.

关键词 电负性, 金属态原子, 屏蔽长度, 电子脱出功, 吸附热

反应物分子在催化剂表面的活化吸附过程是多相催化过程中一个关键的中间步骤, 获取该过程中的能量变化信息对人们进行催化剂的合理筛选是非常必要的. 虽然已能通过实验手段, 如量热法测定吸附热, 并能通过量子化学方法对表面化学键的强弱进行严格的理论计算. 然而, 由于受实验条件及计算条件的限制, 还有相当一部分吸附过程中的能量变化信息无法得到. 因此, 采用半径经验方法, 通过构造合理的吸附模型, 利用结构化学及化学动力学等相关方面的知识, 对吸附热、表面化学键结合强弱等能量参数进行近似求解, 无疑是目前化学工作者获取吸附过程中能量变化信息的有效途径. 在近似计算方法中, 发现利用元素电负性的概念同金属表面的电子脱出功、表面吸附热等能量参数进行关联, 可获得比较满意的估算结果. 然而需要指出的是, 在上述关联方法中所用电负性数值是 Pauling 定义的元素电负性数值, 它反映的是在分子状态中原子吸引电子能力的强弱, 而作为催化剂的金属的存在状态是固态, 由固体自由电子理论或能带理论可以知道, 处于晶体中的原子 (称之为金属态原子) 与在分子状态中原子的电子构型是不相同的. 因此, 体现原子吸引电子能力强弱的电负性数值也将发生变化. 鉴于这种情况, 我们根据固体物理的自由电子理论, 提出了一种进行金属态原子电负性计算的经验公式, 并将其应用于 O_2 、 CO 分子在某些过渡金属上解离吸附热的估算上, 所得结果, 令人满意.

1 金属态原子电负性的计算

根据固体物理的自由电子模型^[1], 金属中的原子 (金属态原子) 不仅受到自身核外电子的屏蔽, 而且还受到来自其它原子 (主要是周围邻近的配位金属原子) 自由电子的屏蔽. 因此, 金属态原子对其核外电子的吸引位能, 应为考虑到金属晶体内自由电子影响后修正的孤立原子中相应的吸引位能:

$$\phi(R) = (-Z^*/R) \exp(-K_s R) \quad (1)$$

1997-03-03 收到初稿, 1997-05-26 收到修改稿, 联系人: 孙子罕. * 国家自然科学基金资助项目

表 1 某些元素 Pauling 电负性 (P) 与金属态电负性 (X) 的比较

Table 1 Comparison of Pauling's electronegativity with solid metal atom's electronegativity

Element	$P^{[2]}$	$\phi^{[5]}/\text{eV}$	$R^{[3]}/\text{\AA}$	$K_s^{-1}/\text{\AA}$	X
Li	1.0	2.09	0.60	0.61	0.372
Na	0.9	2.75	0.95	0.67	0.217
K	0.8	2.30	1.13	0.74	0.130
Rb	0.8	2.16	1.48	0.76	0.158
Cs	0.7	2.14	1.69	0.80	0.084
Be	1.5	4.98	0.44	0.52	0.643
Mg	1.2	3.66	0.82	0.61	0.317
Ca	1.0	2.87	1.18	0.68	0.177
Sr	1.0	2.59	1.32	0.71	0.157
Ba	0.9	2.70	1.53	0.72	0.109
Al	1.5	4.28	0.72	0.58	0.459
Ga	1.6	4.20	0.81	0.60	0.413
In	1.7	4.12	1.04	0.63	0.324
Tl	1.8	3.84	1.15	0.87	0.296
Si	1.8	4.85	0.65	0.60	0.610
Ge	1.8	5.00	0.76	0.61	0.521
Sn	1.8	4.42	0.96	0.66	0.417
Pb	1.8	4.25	1.06	0.64	0.346
Sb	1.9	4.55	0.89	0.64	0.476
Bi	1.9	4.22	0.98	0.66	0.431
Se	2.4	5.90	0.66	0.63	0.845
Te	2.1	4.95	0.82	0.65	0.601
Po	2.0	4.60	0.95	0.67	0.480
Sc	1.3	3.50	1.06	0.62	0.233
Ti	1.5	3.84	0.96	0.59	0.293
V	1.6	4.30	0.88	0.56	0.337
Cr	1.6	4.50	0.81	0.55	0.369
Mn	1.5	4.10	0.75	0.55	0.387
Fe	1.8	4.50	0.84	0.55	0.391
Co	1.8	5.00	0.83	0.54	0.393
Ni	1.8	5.15	0.82	0.54	0.398
Y	1.2	3.10	1.19	0.65	0.194
Zr	1.4	4.05	1.09	0.62	0.239
Nb	1.6	4.30	1.00	0.59	0.294
Mo	1.8	4.60	0.93	0.58	0.359
Ru	2.2	4.71	0.98	0.56	0.387
Rh	2.2	4.98	0.96	0.56	0.402
Pd	2.2	5.12	0.87	0.57	0.479
La	1.1	3.50	1.29	0.66	0.158
Hf	1.3	3.90	1.00	0.61	0.253
Ta	1.5	4.25	0.94	0.59	0.305
W	1.7	4.55	0.90	0.58	0.358
Re	1.9	4.96	0.85	0.57	0.429
Os	2.2	4.83	0.99	0.57	0.383
Ir	2.2	5.27	0.91	0.57	0.442
Pt	2.2	5.65	0.90	0.57	0.458

Note: ϕ represents work function, R represents univalent metals ionic radius.

式中 Z^* 为受自身核外电子屏蔽后的有效核电荷, 可通过 Slater 规则得到,

Z^*/R 相应为孤立态原子中原子核对外核电子的吸引位能, 可由孤立态原子电负性作为衡量其大小的尺度, 在本文中我们取 Pauling 定义的电负性值 (以 P 表示); K_s 的倒数 ($1/K_s$) 是自由电子 Thomas-Fermi 的屏蔽长度, 可通过下式得到:

$$K_s^2 = 4(3/\pi)^{1/3} n_0^{1/3} / a_0 \quad (2)$$

其中 n_0 为自由电子浓度, a_0 是玻尔半径. 在式 (1)、(2) 中, 其它物理量如 Z^* 都比较容易计算, 困难在于如何进行自由电子浓度 (n_0) 的计算.

对于一个包含有极大数目原子的金属晶体而言, 考虑到晶格的点阵结构, 我们取其一个晶胞作为研究对象. 假设晶胞体积为 V (可利用由 X 射线衍射获得的晶胞参数来计算晶胞的体积). 在该晶胞中包含有 m 的原子 (体心立方结构中 $m=2$, 面心立方结构中 $m=4$, 六方紧密堆积结构中 $m=2$). 若一个金属原子在金属晶体内提供 n 个自由电子, 则在该晶胞中自由电子浓度可表示为

$$n_0 = nm/V \quad (3)$$

根据结构化学的基本原理, 不同原子具有不同的核外电子排布形式, 尤其当 N 个孤立态的原子 (尤其是过渡金属) 组合成晶体状态时, 由于原子轨道间的相互作用, 引起能带的重叠, 导致能带间电子的相互转移, 致使晶体中金属原子的电子构型与孤立态原子时不尽一致. 如对于金属 Ni 来说, 原子态的结构是 $3d^8 4s^2$. 当形成晶体时, 由于 $3d$ 能带与 $4s$ 能带发生了重叠, 部分电子由 $4s$ 能带转移到了 $3d$ 能带, 由磁化

率测得其结构为 $3d^{9.4}4s^{0.6}$ 、明显与孤立状态时的电子构型不一样^[2]。因此，要准确知道一个金属原子在金属晶体内提供自由电子的数目是比较困难的（虽然对于主族金属可假定其利用外层的 s 、 p 电子来形成金属键）。为此，在本文中我们假定每个金属原子只贡献一个电子来形成金属键（当然实际情况并非如此），相应的 R 值则为一价金属的离子半径。对于 R 的取值，选取 Pauling 由屏蔽效应出发计算得到的一套金属离子半径，并按 Pauling 建议的方法将其换算为一价时的离子半径^[3]。由此，我们提出如下计算金属态原子电负性的经验公式：

$$X = P \exp(-K_s P) \quad (4)$$

计算所用参数值列于表 1 中，依此得到的金属态原子电负性数值 (X) 也一同列于表 1 之中。

2 电负性与金属表面电子脱出功的关系

电子脱出功描述的是失去金属表面一个电子到无穷远处所需要的能量，相应于金属费密能级的能量。该值从一个侧面反映了金属表面对吸附质吸附的强弱，可利用场发射等方法进行实验测定。但该测定方法对金属表面的痕量杂质非常敏感，实验条件要求非常苛刻，致使获取大量准确的实验数据比较困难。因此人们往往采用一些与金属表面性质有关的一些物化参数如电负性与电子脱出功进行关联的经验方法来近似计算金属的电子脱出功，以弥补实验数据的不足。在这里我们采用金属态原子电负性值与电子脱出功进行关联，并与 Pauling 电负性同电子脱出功关联的结果进行比较。考虑到主族金属元素与过渡金属元素有着截然不同的核外电子排布形式，反映在相应金属晶体中的各种物化性质也完全不同。为能够更好地说明固体电子性质与孤立态原子电子性质的差异，我们将主族金属与过渡金属区分开来讨论。图 1 与图 2 给出了两种不同标度的电负性与金属电子脱出功的关联图。由图 1 可以看出，利用金属态原子电负性获得了较利用 Pauling 电负性数值更加显著的线性关系（对于主族金属，线性相关系数分别为 0.954 和 0.938，标准偏差分别为 0.34 和 0.36；对于过渡金属，线性相关系数分别为 0.923 和 0.893，标准偏差分别为 0.25 和 0.28）。

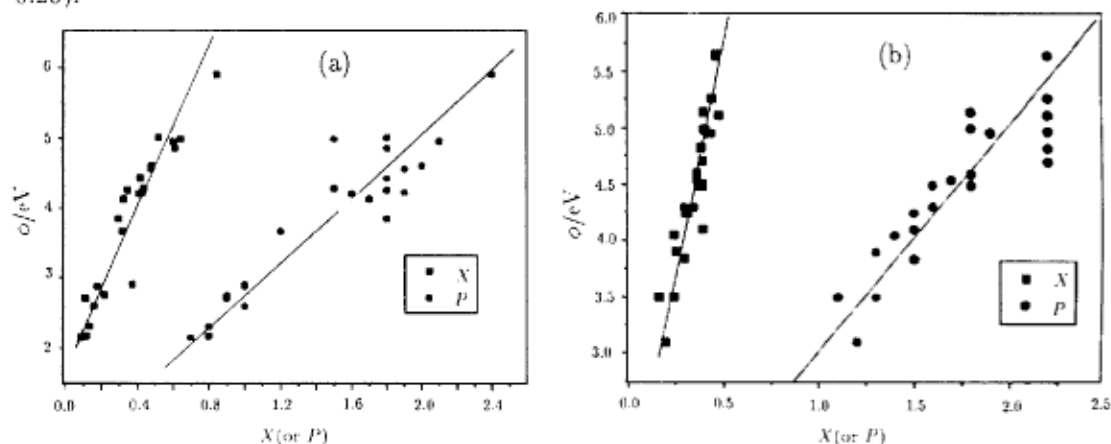


图 1 金属态原子电负性 (X) 及 Pauling 电负性 (P) 同金属表面电子脱出功的关系图：

(a) 主族金属；(b) 过渡金属

Fig.1 Relationship of Pauling's electronegativity (P) and solid metal atom's electronegativity (X) with work function: (a) main group metals; (b) transition metals

3 电负性与活化解离吸附热的关系

金属表面电子脱出功的大小直接影响到吸附物种在其表面吸附热的大小, 电子脱出功越小, 表明该金属越易将电子转移给吸附物种, 从而使吸附热越大(对同一种吸附物种而言); 反之, 吸附热就越小。只有具有适当大小吸附热的金属表面才有望作为理想的催化剂, 因此研究金属表面吸附能力的强弱是很有必要的。由于电负性与金属电子脱出功之间有着紧密的联系, 可以推测电负性与吸附热之间也应存在类似的关系, 在本文中我们采用金属态原子电负性数值与吸附热进行关联, 并与 Pauling 电负性值同吸附热关联的结果进行比较, 以考察本文提出的金属态原子电负性的普适性。通过对 O_2 、 CO 双原子小分子在某些过渡金属上解离吸附热的分析发现, 采用金属态原子电负性获得了远较由 Pauling 电负性的关联结果(结果见表 2, 表中吸附热实验值取自文献 [6,7], 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算 1 为依 Pauling 电负性值计算的结果, 计算 2 为依本文提出的金属态原子电负性值计算所得结果, 所采用的计算公式为 $Q_{O_2}(\text{吸附热})=2119-4013\times X$, $Q_{CO}(\text{吸附热})=1246-2428\times X$)。对于 O_2 、 CO 分子而言, 采用金属态原子电负性值进行关联所得标准偏差分别为 88 和 87 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而采用 Pauling 电负性值与吸附热进行关联所得标准偏差则为 115 和 113 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可见金属态原子电负性的概念更适用于描述催化剂本身的物化性质以及与此相关的催化反应过程中的热化学特性。

表 2 CO 、 O_2 在某些过渡金属上解离吸附热的本文计算值及与实验值的比较

Table 2 Comparison of experimental values with calculated values (unit: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Metal	$O_2(\text{exp})$	$O_2(\text{calc 1})$	$O_2(\text{calc 2})$	$CO(\text{exp})$	$CO(\text{calc 1})$	$CO(\text{calc 2})$
Ti	986	840	945	640	497	535
V		761	765		447	426
Cr	727	761	640		447	351
Mn	627	840	564	326	497	305
Fe	568	598	552	192	343	297
Co	418	598	543	196	343	293
Ni	447	598	523	176	343	280
Zr		919	1158	627	548	665
Nb	869	761	941	523	447	531
Mo	719	598	677	309	343	376
Ru		272	564		134	305
Rh	318	276	506	192	134	271
Pd	280	276	196	180	134	84
Hf		1003	1104		602	631
Ta	886	840	895	560	497	506
W	811	677	681	535	393	376
Re		518	397		288	205
Os		276	581		134	318
Ir		276	347		134	171
Pt	280	276	280	201	134	134
standard deviation		115	88		113	87

4 结论

从上面的分析发现, 金属态原子电负性 (X) 的概念更适用于描述金属催化剂在催化反应中所表现出的各种热化学性质, 原因在于它不仅考虑了某一金属原子本身电子的性质, 还进一步考虑

了在金属晶体内周围配位金属原子电子性质所产生的影响。另外，关于体现吸附强弱的其它能量参数，如表面化学键，吸附活化能的计算将另文讨论。作者最后需要指出的是，作为催化剂活性部位的金属表面（严格说来应该是晶体的某些晶格缺陷处）原子的性质与晶体内部金属原子的性质还是有所不同的，因此本文方法还有待于进一步的修正和完善。

参 考 文 献

- 1 Littel C. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1976. pp296-299
- 2 Department of Chemistry, Jilin University (吉林大学化学系《催化作用基础》编写组编). The Foundation of Catalysis(催化作用基础). Beijing: Science Publishing House(北京: 科学出版社), 1980. p296
- 3 Pauling L. *J. Am. Chem.*, 1927, 49(1): 765
- 4 Pauling L. The Nature of Chemical Bond. Ithaca, NY, Cornell Univ. Press, 1960. p93
- 5 Handbook of Chemical and Physics, 66th. Ed. (1985-1986). Florida: CRC Press
- 6 Miyazaki E, Yasumori I. *Surface Sci.*, 1976, 55(2): 747
- 7 Miyazaki E. *J. Catal.*, 1980, 65(1): 84

Calculation of the Electronegativity of Solid Metal Atom and its Application(I)

Wang Guichang Sun Yuhua Zhong Bing

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Academia Sinica, Taiyuan 030001)

Abstract An empirical method is presented for calculating electronegativity of solid metal atom (X), that is

$$X = P \exp(-K_s R)$$

where P is Pauling's element electronegativity, $1/K_s$ is the Thomas-Fermi screening length, R is the radius of univalent metal ions. It is found that the X values can give better relationships between X and some thermochemical properties in catalytic process (such as work function, heat of adsorption, etc.) than Pauling's electronegativity.

Keywords: Electronegativity, Solid metal atom, Work function, Heat of adsorption, Screen length