

② 790-792
主族金属元素电子脱出功的计算*

王贵昌¹⁾ 赵玉藏²⁾ 蔡遵生¹⁾ 潘荫明¹⁾ 赵学庄¹⁾ 孙子罕³⁾

1) 南开大学化学系, 天津 300071

2) 河南濮阳教育学院, 濮阳 459000

3) 中国科学院煤化所转化国家重点实验室, 太原 030001

0614
TG11.1

摘要 根据固体物理电子气理论物理模型, 提出了一个计算金属表面电子脱出功的计算公式. 对 23 个主族金属元素电子脱出功的理论计算结果表明, 计算值与实验值基本吻合 (标准偏差仅为 1.03 eV); 同时发现该理论计算值与电子脱出功实验值的关联结果优于 Pauling 电负性与电子脱出功实验值的关联结果.

关键词 电负性, 金属态原子, 屏蔽长度, 电子脱出功

中图分类号 O614, O462

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)08-0790-03

主族金属元素 计算

THE CALCULATION OF WORK FUNCTION FOR THE
MAIN GROUP METAL ELEMENTS

WANG Guichang¹⁾, ZHAO Yuzang²⁾, CAI Zunsheng¹⁾, PAN Yinming¹⁾, ZHAO Xuezhuan¹⁾,
SUN Yuhuan²⁾

1) Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

2) Education College of Henan Puyang, Puyang 457000

3) Institute of Coal Chemistry, The Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001

Correspondent: ZHAO Xuezhuan, professor, Tel: (022)23501771, Fax: (022)23502458,

E-mail: Zhaozzh@nankai.edu.cn

Manuscript received 2000-02-02, in revised form 2000-04-14

ABSTRACT An effective method is presented for calculating the work function of solid metal atom, X, that is: $X = -[Z^*e^2/(4\pi\epsilon r)]\exp(K_s r)$, where $1/K_s$ is the Thomas-Fermi screening length, r is the covalence radius. For 23 main group metal elements, the calculated work functions, X, are agree well with experimental data (the standard error is only 1.03 eV). In addition, it is found that the calculated work function has a better linear relationship with the experimental work function than that of the Pauling's electronegative.

KEY WORDS electronegative, solid metal atom, screen length, work function

金属表面电子脱出功反映的是金属表面失去一个电子所需的能量, 相当于 Fermi 能级的能量, 是衡量金属催化反应性能的一个重要指标. 对于该物理量的测定, 实验上往往采用光电效应中的极限频率的方法来确定, 或者通过热电子发射理论中的 Boltzman 因子的能量项 ($w=e^{-E/(RT)}$) 推算出来^[1]. 但实验结果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脱出功实验数据比较困难. 考虑到电子脱出功表示金属保持电子或失去电子的能力, 应与金属的电负性有

关, 于是人们提出了可通过原子电负性来与电子脱出功相关联的方法获得电子脱出功^[2]. 但需要指出的是, 这种关联方法是纯经验的, 缺乏坚实的理论基础, 并且这种关联方法中所用的电负性是原子的电负性, 反映的是分子中原子失去电子能力的大小, 而电子脱出功是金属晶体表面失去电子能力的大小, 其中某一金属原子的电子结构受周围配位金属原子电子的影响非常显著, 不能简单地按孤立金属原子来处理^[3].

为此, 根据固体物理有关电子气模型^[4,5], 较为严格地对主族金属元素的电子脱出功进行了理论计算, 同时将该计算值及 Pauling 电负性与电子脱出功实验值的关联结果进行了比较.

1 金属表面电子脱出功

根据固体物理的自由电子气模型, 金属中的原子 (称

* 中国科学院山西煤化所煤转化国家重点实验室开放基金资助项目
收到初稿日期: 1999-02-02, 收到修改稿日期: 2000-04-14
作者简介: 王贵昌, 男, 1963 年生, 副教授, 博士

之为金属态原子) 的原子核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, 金属态原子原子核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

$$X(r) = -\left(\frac{Z^*e^2}{4\pi\epsilon r}\right)e^{K_s r} \quad (1)$$

式中, ϵ 是真空介电常数 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-2}$)^[6]; Z^* 为受自身核外电子屏蔽后的有效核电荷, 可通过改进的 Slater 方法得到^[1]; $-Z^*e^2/(4\pi\epsilon r)$ 为孤立态原子中原子核对核外电子的吸引位能; r 为单价共价半径^[7]; 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^[4,5]

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

其中 n_0 为自由电子浓度, 可由原子浓度 (m)^[4] 乘以价电子数 (n) 获得 (在本文的计算中, 假定主族金属元素的价电子全部参加金属键的形成); a_0 是 Bohr 半径。

由表 1 计算结果可知, 采用式 (1) 计算所得金属元素电子脱出功 (X) 与实验值 (ϕ) 基本吻合 (对表中 23 个主族金属元素而言, 其标准偏差仅为 1.03 eV), 而采用孤立原子吸引位能公式 $E(r) = Z^*e^2/(4\pi\epsilon r)$ 所得计算结果远大于实验值, 说明在式 (1) 中引进屏蔽长度 ($1/K_s$) 的概念是合理的。

2 计算值 (X) 及 Pauling 电负性 (P) 与电子脱出功 (ϕ) 关联结果的比较

由于 Pauling 电负性数值是由热化学实验数据得到的, 当它反过来关联物质的物化性质时, 往往能获得比较满意的关联结果, 因而也常被作为检验其它一些结构参数合理程度的一个参考判据。类似地, 为进一步考察由式 (1) 所得结果 (X) 的可靠性及普适性, 现将本文计算结果与电子脱出功实验值进行了关联, 并将该关联结果与 Pauling^[10] 电负性与电子脱出功实验值的关联结果进行了比较 (见图 1 及表 2)。

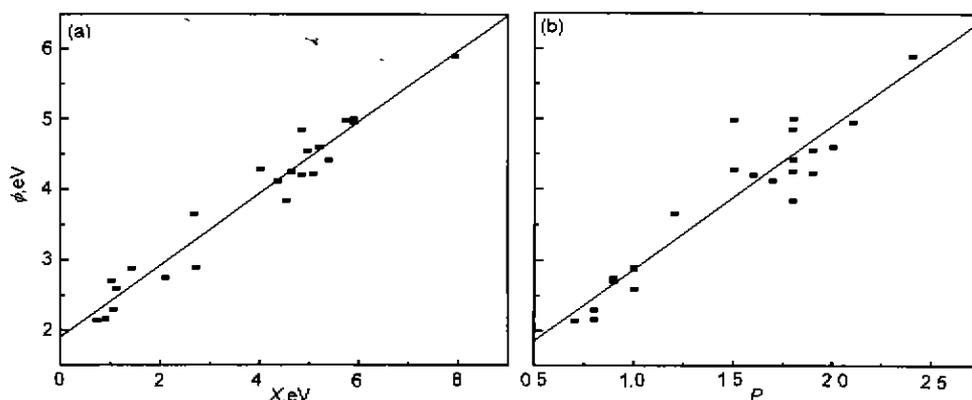
比较表 2 关联结果, 无论是线性相关系数 (R), 还是

表 1 金属元素电子脱出功计算值 (X) 与实验值 (ϕ) 的比较

Table 1 Comparison of the calculated work function (X) with the experimental values (ϕ)

Metal	$m^{[4]}$ 10^{22} cm^{-3}	n	Z^*	$r^{[8]}$ 10^{-10} m	$Z^*e^2/(4\pi\epsilon r)$ eV	$1/K_s, \text{ nm}$	$X, \text{ eV}$	$\phi^{[9]}, \text{ eV}$
Li	4.70	1	1.70	1.23	20.7	6.07	2.72	2.90
Na	2.65	1	2.20	1.54	21.4	6.67	2.12	2.75
K	1.40	1	2.20	2.03	16.2	7.41	1.05	2.30
Rb	1.15	1	2.20	2.16	15.2	7.65	0.91	2.16
Cs	0.91	1	2.20	2.35	14.0	7.96	0.73	2.14
Be	12.1	2	2.35	0.89	39.5	4.63	5.78	4.98
Mg	4.30	2	2.90	1.36	31.9	5.49	2.68	3.66
Ca	2.30	2	2.90	1.74	24.9	6.09	1.44	2.87
Sr	1.78	2	2.90	1.91	22.7	6.35	1.11	2.59
Ba	1.60	2	2.90	1.98	21.9	6.46	1.02	2.70
Al	6.02	3	3.60	1.18	45.6	4.86	4.02	4.28
Ga	5.10	3	5.10	1.26	40.5	4.99	4.86	4.20
In	3.83	3	6.60	1.44	68.5	5.24	4.38	4.12
Tl	3.50	3	7.30	1.48	73.7	5.31	4.55	3.84
Si	5.00	3	4.40	1.17	56.2	4.78	4.86	4.85
Ge	4.42	4	5.90	1.22	72.3	4.88	5.93	5.00
Sn	2.91	4	7.40	1.40	79.0	5.22	5.42	4.42
Pb	3.30	4	8.10	1.48	82.4	5.12	4.66	4.25
Sb	3.31	5	8.20	1.41	86.9	4.93	4.98	4.55
Bi	2.82	5	8.90	1.46	91.1	5.06	5.10	4.22
Se	3.67	6	7.50	1.17	95.8	4.70	7.97	5.90
Te	2.94	6	9.00	1.37	98.2	4.88	5.93	4.95
Po	2.67	6	9.70	1.46	99.3	4.96	5.22	4.60

Note: m stands for the atom concentration, n stands for the number of free electrons, ϕ stands for the work function (this value refers to the average values of different surfaces for a given metal).

图1 X 、 P 与 ϕ 的关联图Fig.1 The relationship between X (a), P (b) and ϕ 表2 计算的电子脱出功(X)、Pauling电负性(P)与电子脱出功实验值(ϕ)关联结果的比较Table 2 Comparison of the correlation results of the calculated work function (X), Pauling electronegativity (P) with the work function (ϕ)

	$\phi = AX + B$	$\phi = AP + B$
A	0.52	2.0
B	2.0	0.85
R	0.97	0.94
S , eV	0.23	0.36

Note: P is Pauling's electronegativity, R is correlation coefficient and S is the standard error.

标准偏差(S), 本文计算值(X)与电子脱出功实验值(ϕ)的线性关系都较 Pauling 电负性与实验值的线性关系显著, 同样表明固体金属表面金属原子的电子性质与孤立状态原子的电子性质是不一样的. 另外需要说明的是, 本文只对主族金属元素进行了研究, 而对过渡金属元素没有讨论, 这是由于对于过渡金属来说, 其用于参与形成金属键的电子数不易确定. 关于过渡金属元素电子脱出功的理论研究将在今后作进一步的讨论.

3 结论

根据固体物理电子气理论模型, 对主族金属元素的表面电子脱出功进行了理论研究, 通过计算值与实验值的比较, 表明了该理论模型是合理的, 从而为弥补实验数据的不足提供了某种可能性, 同时也指出了分子静电吸引模型

($-Z^*e^2/(4\pi\epsilon r)$) 的不足.

感谢李永旺和钟炳研究员对本研究工作的指导与帮助.

参考文献

- [1] Wen Y K, Shao J. *The Theory of Ionic Polarization*. Hefei: Anhui Education Press, 1985: 197
(温元凯, 邵俊. 离子极化导论. 合肥: 安徽教育出版社, 1985: 54)
- [2] Trasatti S. *Faraday Trans.* 1972; 168: 229
- [3] Wang G C, Sun Y H, Zhong B. *Chem Bull*, 1998; 3: 51
(王贵昌, 孙子罕, 钟炳. 化学通报, 1998; 3: 51)
- [4] Littel C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, 1976: 296
- [5] Xu X, Wang N, Zhang Q. *Surf Sci*, 1992; 274: 378
- [6] Swaddle T W. *Inorganic Chemistry*. New York: Academic Press, 1997: 89
- [7] Yang P, Gao X H. *Property-Structure-Chemical Bonding*. Beijing: High Education Press, 1987: 404
(杨频, 高孝恢. 性能-结构-化学键. 北京: 高等教育出版社, 1987: 404)
- [8] Wuhan University, Jilin University et al. *Inorganic Chemistry (I)*. Beijing: High Education Press, 1986: 117
(武汉大学, 吉林大学等校编. 无机化学(上册). 北京: 高等教育出版社出版, 1986: 117)
- [9] Lide D R. *CRC Handbook of Chemical and Physics*. 66th. Florida: CRC Press, 1985-1986: E-86-87
- [10] Pauling L ed, Lu J X, Huang Y Z, Zeng G Z, Chen Y Z trans. *The Nature of the Chemical Bond*. Shanghai: Univ Press, Ithaca, 1966: 93
([美]L 鲍林著, 卢嘉锡, 黄耀曾, 曾广植, 陈元柱. 化学键的本质. 上海: 上海科学技术出版社, 1966: 93)