

文章编号 : 1001-3555(2021)05-0415-13

固体表面填隙 H 的诱导电矩对催化的重要贡献

尤峻汉¹, 丁文江⁴, 邹建新⁴, 刘当波^{1,2}, 高海翔³, 李新昊^{4,5}

(1. 上海交通大学 物理与天文学院 天文系, 上海 200240; 2. 上海交通大学 上海粒子物理和宇宙学重点实验室, 上海 200240; 3. 上海交通大学 致远学院, 上海 200240; 4. 上海交通大学 氢科学中心, 上海 200240; 5. 上海交通大学 化学系, 上海 200240)

摘要: 我们在近期发表的工作中曾经指出, 固体表面对填隙氢常施加泡利排斥作用, 造成 H 原子性质的改变, 增加其化学活性. 简称为“填隙 H 的泡利激活”. 我们撰写此文目的是进一步定量地确认这一激活的真实性. 着重说明, 泡利激活产生填隙 H 的诱导电矩, 它对催化起到关键作用. 我们首先以简单双原子分子为例详细说明, 形成分子共价键必须满足两个前提条件, 即两原子密接时, 必须满足“基态能量趋同”和“宇称匹配”(两个原子波固有的空间反演对称性相互适配)的要求. 进而论证, 泡利激活的表面填隙 H 充分满足这两个条件, 原因是填隙 H 的诱导电矩对外来参与成键的原子(分子)的空间取向和能量具有显著的调制作用. 经过严格论证, 正是这种双重调制作用, 使两个原子在碰撞时刻的基态能量必然趋同, 同时达到宇称匹配. 我们还强调, 固体表面孔穴的尺寸必须和填隙 H 原子半径相匹配, 才能保证泡利激活机制的成功运作. 由此提供了对指定的化学反应如何选择催化剂的明确标准, 这在应用中具有参考价值. 我们将此泡利激活机制应用于一个实际而简单的化学反应, 对以镍(Ni)为多相催化剂合成二氢化镁(MgH₂)做出计算和定量分析. 具体说明在这一反应中选择有效催化剂的办法. 形象地演示了正是泡利激活填隙 H 电矩的双重调制作用促成了共价键 Mg-H 的形成, 从而在理论上确认了泡利激活催化机制的合理性. 最后提出一些预期的结论, 期待得到实验的检验.

关键词: 多相催化机制; 泡利激活; 表面/表面下的填隙 H; 诱导电矩; 氢化反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.05.003

我们在近期发表的工作中指出^[1], 固体表面对填隙 H 施加的泡利排斥作用能显著改变 H 原子性质, 使其化学活性增加. 并把这种催化作用简单称为“填隙 H 的泡利激活”. 为了定量确认泡利激活理论上的合理性, 全文分 4 节. 第 1 节中, 我们以简单的双原子分子为例说明, 形成分子共价键必须满足的两个前提条件, 即两个原子密接时, 必须保证其“基态能量趋同”, 以及“宇称匹配”(两个原子波固有的空间反演对称性相互适配). 第 2 节中, 说明泡利激活的固体表面填隙 H 恰能满足这两个条件, 从而加速氢化反应. 本节做了详细的物理解释, 说明正是在泡利激活下, 填隙 H 已经减小的电离能, $I_H \ll 13.6 \text{ eV}$, 以及它的非零诱导电矩, $\vec{P}_H \neq 0$ 的联合作用, 可以使两个前提条件得到满足. 其中特别强调, H 的诱导电矩 \vec{P}_H 对参与反应的外来原子具有能量调节和取向调节作用. \vec{P}_H 的这种双重调制

对满足成键条件起到关键作用. 我们还指出, 对于特定的某一化学反应, 要求固体表面的孔径尺寸大小与填隙 H 原子半径相互适配, 才能保证达到完全的“能量趋同”, 使泡利激活有效. 由此可以提供如何选择固体催化剂的明确标准, 可能对新机制的实际应用有参考意义. 第 3 节是应用举例, 对以镍为多相催化剂合成二氢化镁做计算和分析, 定量展示上面给出的论证, 从而从理论上确认泡利激活机制的真实性及优越性. 同时做了一些理论预测, 期待实验的检验. 这个具体例子对讨论其它化学反应及如何选择催化材料可能有参考作用. 第 4 节是结论和讨论.

1 形成共价键的两个前提条件

本节主要内容是说明形成共价键必要的前提条件. 为了简单, 只讨论双原子分子共价键的形成.

收稿日期: 2021-05-06; 修回日期: 2021-07-22.

基金项目: 国家自然科学基金(No. U1631101, 11665022, 11233006); 上海市自然科学基金(16ZR1417200)(Supported by the National Science Foundation of China U1631101, 11665022, 11233006 and the Shanghai Science and Technology Commission 16ZR1417200).

作者简介: 尤峻汉(1937-), 男, 本科, 教授, 主要从事高能天体物理, 天体辐射理论, 固体物理和催化方面的研究(YOU Junhan (1937-), Male, B.E., Professor, Focus on the research of high energy astrophysics, the theory of astrophysical radiation, solid physics and catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: dbliu@sjtu.edu.cn.

它原则上容易推广到多原子分子情况. 初看起来, 当一对原子相互靠近, 发生两原子波函数重叠时, 就得到所需要的共价键分子(LCAO 理论). 其实并非如此简单, 形成共价键必须满足两个前提条件, 即下面所说的条件 A 和 B.

众所周知, 按照严格的量子理论^[2-4], 首先是建立双原子分子中一对价电子所满足的薛定谔方程, 得到分子波函数. 近似的波函数是由两个原子波函数组合而成. 由于两个价电子组成的系统是全同费米子系统, 其解必须是反对称波函数, 形式比较复杂. 在复杂的数学形式下, 形成共价键的前提条件在物理上没有清楚显示出来, 只是暗含其中, 常被读者忽略. 我们遵循 Olive 和 Olive^[5]的做法, 尽量避免严格的量子理论, 因为这远离主题. 他们的办法比较简单, 从分析双原子分子中单个电子的运动着手(*量子力学中熟知的氢分子离子 H_2^+ 的量子理论就是讨论单个价电子运动的), 从中了解共价键性质. 这样可以用更简明的, 物理上更加好懂的方式突显成键的前提条件. 但是我们指出, 文献[5]中对条件的说明过于简略, 缺少深入的物理解释. 以下讨论中, 我们会部分地重复文献[5]内容, 但是改进对条件的陈述. 我们详细地, 用物理上更加好懂的方式表述这些前提条件. 同时, 这样做也有助于加深对共价键本质的认识.

1.1 前提条件A(能量趋同)

以双原子分子为例说明. 首先, 该条件要求两个相互作用原子的初始基态能量 E_1 和 E_2 的差值不能太大^[5]. 但要形成共价键是不够的, 还要求原子在接近和相互作用时, 伴随着波函数的拉长形变(范德瓦斯效应引起), E_1, E_2 的能差要继续减小. 原子密接时收敛到一个共同值 $E_1 \approx E_2$. 最终, 还要求这一趋同的能量达到一个期待值, 即双原子分子共价键的键能(离解能) E_{12} , 从而进入共键分子能量最低的稳定状态, 即没有激发任何电子态, 以及振动态和转动态的基态. E_{12} 也就是该双原子分子的基态能级. 这就是前提条件 A, 即‘能量趋同条件’. 它用以下公式表达为:

$$E_1 \approx E_2 \approx E_{12} \quad (1)$$

或者, 等价地, 用基态电离能表示为($I = -E$):

$$I_1 \approx I_2 \approx I_{12} \quad (2)$$

此处的 I_{12} 代表处于双原子分子基态时, 共价键中一个电子的电离能. 亦即分子离解能(或曰分子键能, 结合能). 因为显而易见, 价电子的电离必

造成共价键的离解.

不难理解前提条件 A 即方程(1)或(2)的起源. 按照 LCAO (原子轨道线性组合)理论, 当发生波函数重叠时, 可以由两个原子波函数的线性组合来构建双原子分子的波函数(分子轨道由两个原子轨道拼接而成), 如下式(3)所示:

$$\Psi_{12}(\vec{r}) = C_1 \Phi_1(\vec{r}) + C_2 \Phi_2(\vec{r}) \quad (3)$$

共价键中单个价电子的运动, 就是用这个波函数来描写的. (3)式成立的前提条件就是. 两个相互密接的原子的基态能量必须达到一个共同值(E_q , (1)或(2)), 使得两个交叠波函数 $\Phi_1(\vec{r})$ 和 $\Phi_2(\vec{r})$ 成为同一能级上的简并态(量子理论略). 更简明的说法是, 只当能量趋同, 才能保证每个价电子在没有能量壁垒情况下, 在原子 1 和原子 2 之间无障碍地自由迁移, 成为共用电子, 由此形成共价键.

简言之, 在两个原子构建的双原子分子的波函数中(LCAO 理论), 重叠的原子波函数 $\Phi_1(\vec{r})$ 和 $\Phi_2(\vec{r})$ 必须是同一能级 $E_1 \approx E_2 \approx E_{12}$ 上的简并态, 才能形成分子共价键.

1.2 前提条件B(宇称匹配)

形成共价键还需要另外一个必要条件. 这就是, 在两个原子碰撞, 发生波函数交叠时, 两个原子波函数自身固有的空间对称性(宇称)必须相互协调适配. 这就是前提条件 B (‘宇称匹配’). 只有条件 B 得到满足, 才会形成共价键.

按照量子力学, 原子态 s, p, d, f 的电子波函数都具有固有的中心反演对称性(‘宇称’). 在中心反演($x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$)下, 满足 $\Phi(x, y, z) = -\Phi(-x, -y, -z)$ 的波函数具有‘奇宇称’. 例如, p 态电子波函数 $\Phi_p(l=1)$ 即属于‘奇宇称’, 如图 1a 所示. 量子力学中, Φ 和 $-\Phi$ 代表同一个量子态. 所以图 1 中的正负号 +/- 只有相对的意义, 可以反过来标记. 具有偶宇称的原子波函数满足 $\Phi(x, y, z) = \Phi(-x, -y, -z)$. 例如, s 态($l=0$)和 d 态($l=2$)即为‘偶宇称波函数’. 示于图 1b.

图 1 中波函数的正负号的物理意义常被人们忽略, 有必要说明. 描写原子定态(s, p, d, f)的驻波, 普遍形式都是 $\Phi(\vec{r}, t) = U(\vec{r})e^{-i\omega t}$. 其宇称给出的正负号, 当从一个子区域过度到另一个子区域, 要么变号(奇宇称, 例如图 1a 的 p 态波), 要么不变(偶宇称, 图 1b). 不变的波函数符号(不管是 + 还是 -)表明, 不同子区域中的驻波具有相同的振动位相, 即各点的波函数都具有相同的振动位相因子 $e^{-i\omega t}$.

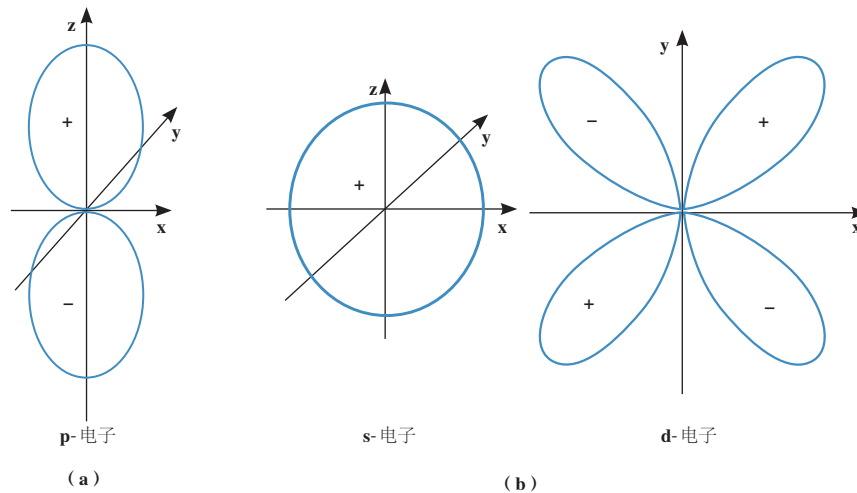


图 1 奇宇称和偶宇称波函数的例子

Fig.1 Examples of wave functions with ‘odd parity’ and ‘even parity’

- a. The p-electron wave function has ‘odd parity’, which shows two symmetric lobes in the angular distribution of wave function of p state ($l = 1$). Under the central inversion $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$, the values on its symmetric points in two lobes are equal but with opposite signs;
- b. The s-electron ($l = 0$) and d-electron ($l = 2$) wave functions have ‘even parity’, which shows that, under the central inversion $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$, at any two symmetric points, both the values and signs of wave function Φ are the same

符号相反则表示，两个子区域中的驻波位相差 π ，即两个子区域中的驻波相差一个 $e^{\pm i\pi} = -1$ 的相因子（一个的位相因子是 $e^{-i\omega t}$ ，另一个为 $e^{-i\omega t \pm i\pi}$ ）。这里的 +/- 号在两个原子波函数发生交叠时很重要。它决定了两波的干涉加强或干涉相消。

回到本节主题，即关于前提条件 B（宇称匹配）的讨论。已经说过，如果条件 B 没有得到满足，只靠两个靠近的原子波函数重叠，还不能保证两个带正电的原子核能够结合在一起。共价键本质是静电库伦吸引。仅当两个原子波的重叠区域中电子密度足够高，使两个正电原子核间有足够负电荷堆积，才会有效形成稳定的共价键分子。也可从能量学角度理解共价键：仅当两个正核间堆积了足够的负电量，才能使整个系统总的静电库伦势（两个原子总的相互作用能）达到极小，形成稳定分子。

要保证两核间重叠区域中有足够有效的负电量存在， $Q_{eff} \neq 0$ ，形成共价键，前提条件就是宇称匹配。为什么‘有效负电荷’ Q_{eff} 会和两个原子波 Φ_1 和 Φ_2 的宇称（中心反演对称性）有关？为什么两个重叠的原子波的宇称必须相互匹配？为此，首先需要列出核间有效负电量的表达式：^[5]

$$Q_{eff} \propto -e \int \Phi_1 \cdot \Phi_2 d\tau \quad (4)$$

即有效负电荷正比于两个原子波乘积的积分。积分区域恰为两个正核之间波的重叠空间，那里同

时有 $\Phi_1 \neq 0$ 和 $\Phi_2 \neq 0$ 。先说明(4)式的来源。

众所周知，对于一个由分子波函数 $\Psi_{12} = C_1 \Phi_1(\vec{r}) + C_2 \Phi_2(\vec{r})$ 描写的分子态中的价电子（见(3)式），它在任一点的电子云概率密度由以下(5)式给出：

$$\rho_{total}(\vec{r}) = \Phi_{12}^2 \propto C_1^2 \Phi_1^2 + C_2^2 \Phi_2^2 + 2 C_1 C_2 \Phi_1 \cdot \Phi_2 \quad (5)$$

(5)中的密度用正比符号表示，而不采用通常的等号。这是因为，目前(3)式中的分子波函数尚未做归一化处理，其中的系数 C_1, C_2 待定。利用简单的正比符号，可以省略数学式中复杂的归一化系数，并不影响以下关于 Q_{eff} 性质的讨论。

由(6)可见，总的电子密度是 3 个密度之和：

$$\rho_{total}(\vec{r}) = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3^* \quad (6)$$

其中 $\rho_1 \propto \Phi_1^2, \rho_2 \propto \Phi_2^2$ 以及 $\rho_{12} \propto \Phi_1 \cdot \Phi_2$ （还是用正比号代替等号，理由同上）。

（* 严格的密度表示是 $\rho_{total} = |\Psi_{12}|^2$ ，故应有 $\rho_1 \propto \Phi_1 \cdot \Phi_1^*, \rho_2 \propto \Phi_2 \cdot \Phi_2^*, \rho_{12} \propto \Phi_1 \cdot \Phi_2^*$ 。其中 Φ_1^* 是 Φ_1 的共轭函数，等等。(5)和(6)式是密度简化表示）。

(6)式表明，除了常规的，由原子波函数 Φ_1 和 Φ_2 贡献的密度 $\rho_1 \propto \Phi_1^2, \rho_2 \propto \Phi_2^2$ 之外，额外增加了一个交叉项密度 $\rho_{12} \propto \Phi_1 \cdot \Phi_2$ 。即量子理论中的‘交换密度’^[6-7]。还要注意，与 ρ_1, ρ_2 不同，非零的交换密度 $\rho_{12} \neq 0$ 仅仅存在于波的重叠区域中，

只在那里同时有 $\Phi_1 \neq 0, \Phi_2 \neq 0$. 交换密度完全是量子力学特有的, 没有经典对应概念. 但是, 由于它在构建共价键时是关键, 我们在此提供一个定性的物理描述. 可能有助于对‘交换密度’的理解.

处在分子态 Ψ_{12} 下((3)式)的价电子, 已经不再锁定在某一固定的原子态 Φ_1 或者 Φ_2 上. 取而代之, 是价电子在两个简并态 Φ_1, Φ_2 之间频繁的往复变动, 做没有任何能量障碍的自由迁移. 价电子可以‘时而在原子 1 附近, 时而又滑到原子 2 近旁’. 当从原子态 Φ_1 变动到 Φ_2 的跃迁过程中(或反之), 价电子是部分在态 Φ_1 , 又部分在态 Φ_2 . 或曰既不完全在 Φ_1 又不完全在 Φ_2 . 很自然, 过渡中电子密度形式就应当是 $\rho_{12} \propto \Phi_1 \cdot \Phi_2$. 它是常规密度表示 ($\rho_1 \propto \Phi_1^2, \rho_2 \propto \Phi_2^2$) 的自然推广延伸. 简言之, 交换密度就是 $\Phi_1 \leftrightarrow \Phi_2$ 过渡过程中出现的电子密度.

总的负电荷密度当为:

$$\rho_e = -e \rho_{total} = -e (\rho_1 + \rho_2 + \rho_{12}) \quad (7)$$

对(7)式做积分, 就得到这个价电子分布在两个原子核周围空间的总负电量为:

$$Q_{total} = -e \int \rho_{total} d\tau = Q_1 + Q_2 + Q_{12} \equiv -e$$

其中:

$$Q_1 \propto -e \int \Phi_1^2 d\tau, Q_2 \propto -e \int \Phi_2^2 d\tau, Q_{12} \propto -e \int \Phi_1 \cdot \Phi_2 d\tau \quad (8)$$

Q_1, Q_2 分别是该价电子分布在原子 1, 2 周围的负电荷. 由(8)式的第一式显见, $|Q_1| < e, |Q_2| < e$. 说明这个价电子贡献的负电荷已经不足以维持任何一个原子, 即原子 1 或者原子 2 的电中性, 两个原子之间呈现正电库伦排斥. 道理很简单, 因为价电子的总电量 $-e$ 现在并不约束在原子 1 或原子 2 上了, 而是散布于更大范围的空间中. 在空间分散为三部分 Q_1, Q_2, Q_{12} . 只靠 Q_1, Q_2 不可能形成共价键. 即使加上另一个价电子的负电荷 $-e$ 贡献也不行, 因为它同样也分出了第三成分 Q_{12} . Q_{12} 和交换密度 ρ_{12} 有关. 与 Q_1, Q_2 不同, 负电荷 Q_{12} 集中分布在两原子波 Φ_1, Φ_2 的重叠区中, 它促成了两个带正电原子核的库伦结合. Q_{eff} 才是提供形成共价键的静电力的关键. 这正是我们需要寻找的有效负电荷 $Q_{eff} = Q_{12} \propto -e \int \Phi_1 \cdot \Phi_2 d\tau$, 这就是(4)式的来源和意义.

分子轨道 $\Psi_{12}(\vec{r})$ 可以容纳两个自旋相反的价电子, 因而维持稳定共键分子的总的有效负电荷应该是上述 Q_{12} 的两倍, 即 $2Q_{eff}$. 两原子共享该电子对.

共价键的静电引力由这一对电子共同提供, 数量是 $2Q_{eff}$.

利用(4)式可以说明, 为什么只有前提条件 B 得到了满足, 才能保证有足够有效的负电荷 $Q_{eff} \neq 0$.乍看起来, 似乎 $Q_{eff} \neq 0$ 没有问题, 因为重叠区域中同时有 $\Phi_1 \neq 0, \Phi_2 \neq 0$, 其实不然, 因为以下复杂情况的出现完全可能: 即两个原子波 Φ_1 和 Φ_2 的宇称给出的正负号在重叠区某些子区域中有可能彼此相同, 导致 $\Phi_1 \cdot \Phi_2 > 0$; 而在另一些子区域中正负号相反, 导致 $\Phi_1 \cdot \Phi_2 < 0$.

第二种情况是个严重问题. 如前述, 正负相反表示重叠原子驻波位相差 π . 此时该子区域中不可避免地发生两驻波的干涉相消, 使合成驻波显著变弱, 甚至消失. 即 $\Phi_1 \cdot \Phi_2 < 0$ 的子区域成为‘平静的’无波区域或弱波区(电子波函数近似消失). 那里出现电子的概率密度自然处处为零, 或 ≈ 0 . 该区域对有效负电荷没有或几乎没有贡献. 必须把这个子区域从重叠区域中剔除. 这显著地减小了负电量 Q_{eff} , $Q_{eff} \propto -e \int \Phi_1 \cdot \Phi_2 d\tau \rightarrow 0$, 从而不能形成稳定的共价键分子.

简言之, 前提条件 B 中的‘宇称匹配’要求: 两个靠近后重叠的原子驻波的宇称必须彼此匹配, 使得重叠区域中 Φ_1 和 Φ_2 处处正负号相同, 以避免两波的干涉相消. 这样才能保证两个正电核之间有充足的负电量堆积, $Q_{eff} \neq 0$.

在量子力学教程中, 通常只关心波函数的振幅(振幅模值的平方表示该点出现电子的概率密度). 很少讨论波函数的位相, 包括定态驻波的位相. 而在化学问题中, 位相分析(条件 B 的核心)恰为重要的课题. 共价键的形成直接取决于两个重叠的原子驻波是否振动位相相同.

图 2^[5]给出一些例子说明宇称匹配与否对有效电量 Q_{eff} 的影响. 它和条件 A 同样重要, 是形成共价键的另一关键. 图 2 中, 为了作图方便, 暂不考虑原子相互作用造成的波函数 Φ_1, Φ_2 的形变, 将原初的未形变的原子波作为零级近似作图. 由图可见, 一些情况下, $Q_{eff} \neq 0$, 而另一些 $Q_{eff} \approx 0$. 关键就看两波宇称是否匹配. 图中原子波脚标也做了变动. 不再采用前面的 Φ_1, Φ_2 等等, 而代以 Φ_s, Φ_p, Φ_d , 它们分别表示一个原子的 s, p 以及 d 态电子波. 例如, 表达式 $Q_{eff} \propto -e \int \Phi_s \cdot \Phi_p d\tau$ 代表当一个原子在 s 态, 另一个在 p 态时, 重叠区中负电荷的堆积量. 图 2 中 Z 轴表示两个原子核的连线方

向. 按图 1, s 态原初波函数 Φ_s 具有球对称电子分布; p 态波 Φ_p 呈现双瓣形对称的密度分布; 而 d 态波 Φ_d 具有四瓣对称花样. 图 2 中符号 P_z 表示电子在 p 态, 不过 p 波的两个对称瓣的长轴方向沿着两个

原子的连线方向(即沿 Z 轴). 而图中符号 P_y 所表示的 p 波 Φ_p , 其对称长轴沿着 y 轴, 即垂直两原子连线方向. 等等.

图 2a 中, 暂不考虑原子相互作用(范德瓦斯作

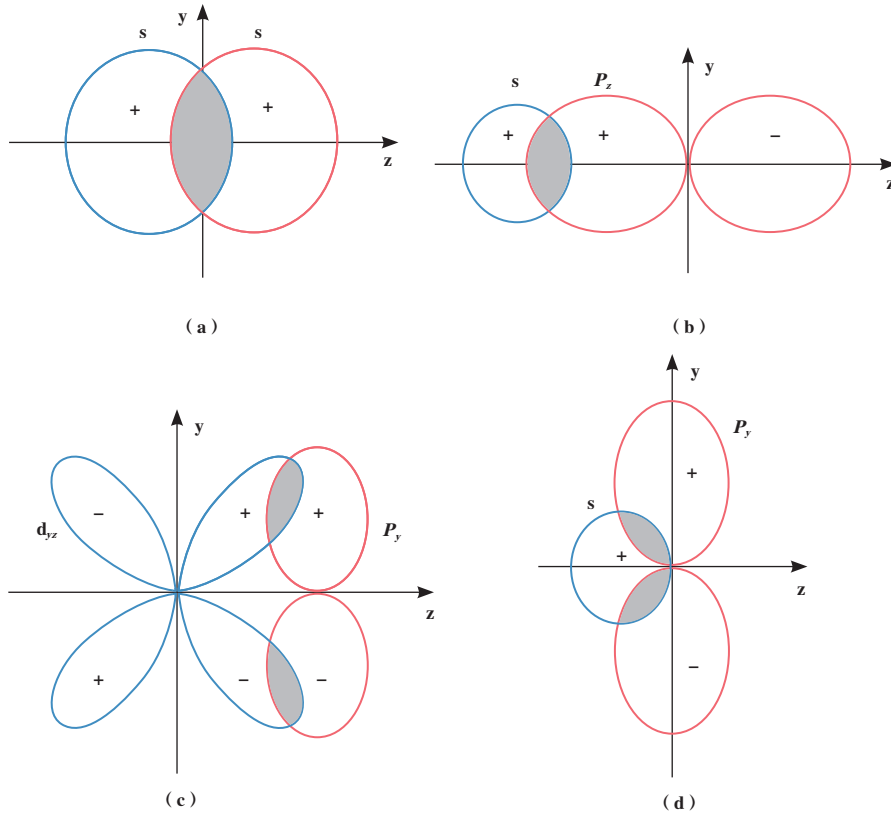


图 2 两个原子碰撞时, 宇称是否匹配的一些例子

Fig.2 Some examples of ‘matching of parity’ for two atoms colliding with each other

- (a. The collision of two atoms, both in s-state Φ_s ;
- b. Collision of atoms, one is in s-state and another in P_z -state;
- c. Collision of a d_{yz} ($l=2, m_l=-1$) state atom with another atom in P_y state;
- d. Last example)

用)所造成的波沿原子连线方向的拉长形变. 由于处处 $\Phi_s > 0$, 故重叠区(阴影区)中每一点都 $\Phi_s \cdot \Phi_s > 0$. 满足宇称匹配要求, $Q_{eff} \propto -e \int \Phi_s \cdot \Phi_s d\tau \neq 0$, 形成稳定的共价键(σ 键). 图 2b 中, P_z 代表原子的 p-态电子的电子云对称长轴沿着 z-轴, 即两原子核的连线方向. 由图可见, 两原子波的重叠区(阴影区)中, 宇称匹配, 处处有相同的正负号, $\Phi_s \cdot \Phi_p > 0$. 因此 $Q_{eff} \propto -e \int \Phi_s \cdot \Phi_p d\tau \neq 0$, 能有效产生共价键(σ 键). 图 2c 中, 重叠区中宇称匹配, 共价键可以形成(π 键). 图 2d 中, 两个原子仍分别在 p-态和 s-态(同图 2b), 但是现在电子是在 P_y 态(长轴垂直两原子连线). 由图可见, 此时一部分重叠区(下阴影区)中, $\Phi_s \cdot \Phi_{P_y} > 0$. 宇称不匹配. 因而干涉相消. 共键分子无法形成.

图 2 清楚地说明. 只当两个重叠的原子波函数宇称相互匹配, 两原子的碰撞才能有效地产生共价键. 例如图 2 中的 a,b,c, 情况就是如此, 在其重叠区(阴影区)中, 处处 $\Phi_1 \cdot \Phi_2 > 0$, 即 Φ_1, Φ_2 位相相同. 图 2d 是宇称不匹配的例子.

特别注意图 2b 和 2d 的差别. 两者都是 s 态原子和 p 态原子的碰撞. 宇称已经给定. 然而两个情况下的原子波的相对取向却不相同, 造成不同结果. 图 2b 满足宇称匹配条件(条件 B), 而 2d 不满足. 一个实际例子就是 N 和 H 原子碰撞过程. N 原子基态恰是 p 态, H 恰为 s 态. 仅当 N 原子处在 P_z 态时(p 波长轴沿两原子连线方向, 参见图 2b), 才能形成 N-H 共价键. 如果 N 原子处于 P_y 态, 和 s-态 H 原子宇称不匹配, 就不能成键(参见图 2d). 可见,

为了满足宇称匹配条件,两个重叠原子波的相对取向也很重要,必须事先正确给定.

2 泡利激活填隙 H 的调制效应

我们在文献[1]的 3.3 节中,已经指出填隙 H 化学活性的增加(泡利激活)依赖于它减小的电离势 I_H 和非零的诱导电矩 $\vec{P}_H \neq 0$,两者缺一不可(参见文献[1]的 3.2. 和 3.3 节).并粗略地提到诱导电矩 $\vec{P}_H \neq 0$ 对催化加氢反应起到关键作用.然而文献[1]并没有给出详细的物理论证,解释为什么泡利激活和两个物理量(I_H, \vec{P}_H)有关,并清楚解释为什么诱导电矩 $\vec{P}_H \neq 0$ 很关键,我们就此做深入的定量讨论.

以填隙 H 与外来原子 X 形成简单双原子分子共价键 H-X 为例说明,何以前提条件 A,B 会得到满足,使泡利激活成为潜在重要的催化机制.我们的做法步骤如下:对于该分子而言,能量趋同条件(1)或(2)式具体写为:

$$E_X \approx E_H \approx E_{X-H}$$

$$I_X \approx I_H \approx I_{X-H} \quad (9)$$

条件 A 其实包含了两个‘趋同’,即 $I_X \approx I_H$, 以及 $I_H \approx I_{X-H}$. 所以满足条件 A (9) 式需要分两步实现. 先论证 $I_H \approx I_{X-H}$ 的实现途径. 首先根据约束 H 的电离能 I_H 和泡利穴的无量纲半径, $\xi_0 \equiv \bar{r} / \alpha_0$ 密切相关的特点($I_H \sim \xi_0$ 关系参见以下表 1. 它和文献[1]表 1 基本相同,只是多补充了好几个数据以扩大应用范围),我们可以事先选择一个适当的固体材料作为催化剂(例如选镍, Ni). 然后在其上挑选一个具体的晶面(例如,选 Ni (110) 面). 选择的标准是,希望所选的催化剂及其晶面上的泡利穴平均半径 \bar{r}_p (相应的无量纲平均半径值是 $\bar{\xi}_0 = \bar{r}_p / \alpha_0$, α_0 是玻尔半径)很理想,尽可能满足指定的加氢反应 $H + X \rightarrow H - X$ 的要求. 即让选出的半径 \bar{r} (或 $\bar{\xi}_0 = \bar{r} / \alpha_0$) 和表 1 中与 \bar{r} (或 $\bar{\xi}_0$) 所对应的填隙 H 电离能 I_H 充分接近反应生成物的共价键电离能 I_{H-X} . 如果从表 1 查到的 $\bar{\xi}_0$ 对应的电离能 I_H 正好接近等式 $I_H \approx I_{H-X}$ (或者等价地写成,基态能 $E_H \approx E_{X-H}$),说明选择的晶体和晶面是恰当的. 如果略大于 I_{H-X} 也可以,即允许有些偏差. 但差值过大不行,小于 I_{H-X} 也不行. 如果出现这两种情况,就要重新选择晶体或晶面了. 有了 $I_H \approx I_{H-X}$, 前提条件 A 中的第 2 个趋同已经先期得到满足(参见(9)式). 所以它是靠人为的晶体材料选择完成的,它

要求材料选择要合适. 这是实现条件 A (能量趋同)的第一步.

这里有一个如何估算实际晶面上泡利穴平均半径 $\bar{\xi}_0 = \bar{r} / \alpha_0$ 的问题,因为表 1 中的 ξ_0 只是理论模型中数学简化的旋转抛物面形泡利穴与晶体表面截出的圆的半径(参见文献[1]). 而实际的固体材料,其泡利穴形状大小都不相同. 同一材料在其不同晶面上的孔穴形状也不相同,而且实际泡利穴在晶面上的截面也远非圆形. 为了把文献[1]中的图 9 或本文的表 1 近似应用于实际的固体催化剂,我们用以下(10)式估算真实泡利穴的平均半径 $\bar{\xi}_0$, 以代替表 1 的理论值 ξ_0 . 对于固体表面上由几个满壳层基质原子(离子)围成的多边形泡利穴,我们把它的中心点到穴边界的最远距离记为 r_{max} , 中心点到穴边界最近的距离记为 r_{min} , 则泡利穴近似的平均半径是 $\bar{r}_p = (r_{max} + r_{min}) / 2$, 或者,泡利穴无量纲的平均半径(在表 1 中采用)是:

$$\bar{\xi}_0 = \bar{r}_p / \alpha_0 \quad (\alpha_0 = 0.053 \text{ nm}) \quad (10)$$

以 Ni (110) 面上的菱形泡利穴(图 3)为例说明如何估算穴半径. 图 3 中,已知上下 Ni^+ 离子距离是 352.4 nm, 左右 Ni^+ 离子距离为 0.250 nm (以下原子及晶体的数据皆引自 google.com 开放的科学资料数据库). 离子半径为 $r_{\text{Ni}^+} \approx r_{\text{Ni}} \approx 0.135 \text{ nm}$ (此处用原子半径 r_{Ni} 近似代替 r_{Ni^+} 合理. 按文献[1], 金属中离子不同于孤立的离子,其周围‘包裹’了一层厚厚的自由电子云,成为‘近电中性的类原子’形态. 从而在金属中离子的有效半径 $r_{\text{Ni}^+} \approx r_{\text{Ni}}$. 注意离子周边的自由电子气是费米气体,它对填隙 H 施加的费米简并压本质上仍是泡利排斥). 提醒读者,我们做的图 3 只是菱形穴的示意图. 其中各个原子都正确置放在菱形的各顶点位置上,但各个原子并没有以其真实半径为比例作图. 因为金属中 Ni 原子半径的取值是一个复杂的问题,不同的周边环境决定 Ni 有不同的半径值(见 google.com). 图 3 中,左右 Ni 原子是密接的,由金属键连接,要采用 Ni 原子的‘金属半径’ $r_{\text{Ni}} \approx 0.124 \text{ nm}$. 而上下 Ni 之间不是金属键合,应采用 $r_{\text{Ni}} \approx 0.135 \text{ nm}$ (两种半径值均取自 google.com). 图 3 中,只好一律用相同大小的圆表示不同的 Ni 以求简洁. 我们取 $r_{max} = 1/2 \times 0.250 \text{ nm}$, $r_{min} = 1/2 (0.3524 - 0.135 \times 2) \text{ nm}$, 由(10)式得到该泡利穴的近似平均半径为 $\bar{r}_p \approx 0.0831 \text{ nm}$, 或者,无量纲半径 $\bar{\xi}_0 = \bar{r}_p / \alpha_0 = 1.57$. 这一计算中,穴中心点到边界的最远距离 r_{max} 为图 3 中左右离子

球的顶点间距的一半，最短距离 r_{min} 则是上下离子球的两个‘内点’（即上下两球距离最近的两点）的间距。图中这 4 个点是在一个平面上的（图 3 说明中已经指出，菱形穴上下离子高于左右离子，

高度差为 0.125 nm）。用这个估算的 $\bar{\xi}_0$ 代替旋转抛物面表面穴半径的理论值 ξ_0 。近似可能稍显粗糙，但在半定量估算中足够。

另外一个能量趋同也必须满足，即当 X 密接 H

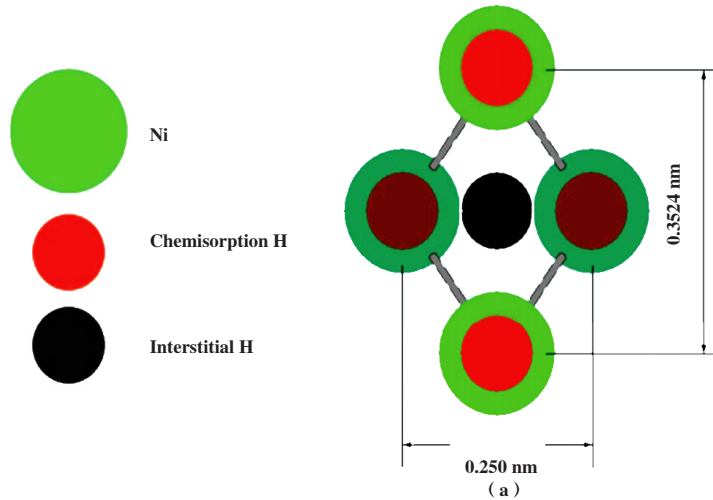


图 3 Ni(110) 面上单个菱形泡利穴的俯视图(示意图)

Fig.3 Schematic figure of a single rhomboid Pauli hole at Ni(110) plane (front view)

时, I_X 要收敛到填隙 H 已经降低了的 I_H , 达到 $I_X \approx I_H$. 以下说明, 这一步无需人为操作, 可以借助填隙 H 诱导电矩 \vec{P}_H 电场来自动实现.

首先, 由文献 [1] 表 1 的 \vec{P}_H 值可见, 该电矩足够强, 其电场对外来原子 X 的电离能 I_H 的改变作用已经不可忽略. 在原子 X 不断接近 H 过程中, 势必发生波函数 Φ_X 在电场作用下连续的拉长形变, 电离能相应地连续减少. 渐渐地, 必然有 $I_X \rightarrow I_H$. 最终, 当 X 和 H 之间距离 r 足够小, 使两个原子波重叠到某一位置, 必然会达到趋同, $I_X \approx I_H$.

定量证明如下: 在电矩 \vec{P}_H 作用下, 外来 X 原子波函数 Φ_X 的拉长形变, 以及对应产生的诱导电矩 \vec{P}_X 和减小的电离能 I_X , 三者之间关系自然很密切. Φ_X , \vec{P}_X 和 I_X 的 3 个改变都由 H 电矩 \vec{P}_H 的电场引起. 因此, 完全可以在三者之中任选一个, 例如选 P_X ($P_X = |\vec{P}_X|$) 作为物理描述量 (descriptor) [8], 去定量表征其他两个量的变化. 其中我们特别强调 $I_X \sim P_X$ 的相关性. 即诱导的电矩 P_X 越大, 表示波 Φ_X 形变越大, 相应地, X 原子电离能 I_X 越小, 或反之. 所以, P_X 的变化其实标志着 X 原子能量 I_X 的变化. 在以下谈及诱导电矩 P_X 时, 我们应牢记 $I_X \sim P_X$ 这一紧密关系. 按照熟知的原子分子在外电场中的极化定律, 电场中任一点 \vec{r} 诱导的外来原

子分子电矩 P_X 值正比于填隙 H 电矩在该点的场强值 $E_H(\vec{r}) = |\vec{E}_H(\vec{r})|$, 即:

$$P_X(\vec{r}) = \alpha_X E_H(\vec{r}) \approx \alpha_X (P_H / r^3)^* \quad (11)$$

(* 经典电动力学给出电矩 \vec{P}_H 在其电场中任一点 \vec{r} 的场强为 $\vec{E}_H(\vec{r}) = (2 P_H \cos \theta / r^3) \vec{e}_r + (P_H \sin \theta / r^3) \vec{e}_\theta$ 因此有, $E_H(r) \approx (P_H / r^3)$, ($0 \leq \theta \leq \pi/2$).

(11) 式中, $\alpha_X \ll 1$ 是外来 X 原子的极化率, $r = |\vec{r}|$ 是填隙 H 到外来 X 原子的距离. (11) 式中, 填隙 H 电矩 P_H 足够地强 (参见文献 [1] 的表 1 中列出的 P_H 值), 因此它诱导的电矩 P_X 不能再忽略不计. 特别当 $r \rightarrow 0$ 时, P_X 的急剧增加 ($P_X \propto 1/r^3$) 标志着此时波函数已经显著拉长, 对应的电离能 I_X 大大减少, $I_X \rightarrow I_H$ 不可避免. 可以说, (11) 式本质上体现的是填隙 H 电矩 \vec{P}_X 对外来 X 原子的能量调制效应, 即 $I_X(\vec{r}) \sim P_H$.

仅仅满足于 $I_X \rightarrow I_H$ 结论显然不够. 现说明, 由 (11) 式 (能量调制) 如何定量导出第二个能量趋同 $I_X \approx I_H$. 为此, 我们先提供一个长期以来被忽视的, 有关介质极化的普遍规律: 即一个原子 (或分子) 的极化系数 α_a (在 CGSE 基本单位制系统中的单位是 cm^3), 它总是非常接近该原子 / 分子的线度 r_a (单位是 cm) 的立方. 亦即以下近似等式在数量级上普遍正确 [9], 有关常见介质的极化系数 α , 则参

见文献[10].

$$\alpha_{\alpha} \approx r_{\alpha}^3 \quad (12)$$

不妨以水分子 H_2O 为例来证实这一有趣性质. 众所周知, 经典的 Lorentz-Lorenz 公式给出介质折射率 n 和介质原子/分子极化率 α 之间的关系, 示于(13)式:

$$(n^2-1)/(n^2+2) = (4\pi/3)N\alpha \quad (13)$$

其中 N 是介质数密度. 所以, 由(13)式可以从宏观折射率 n 的实测值求出微观物理量极化率 α . 对于水, 折射率 $n=1.334$, 由此 $(n^2-1)/(n^2+2) = 0.206$. 已知水的数密度为 $N=3.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 由此从(13)式导出 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1.5 \times 10^{24} \text{ cm}^3$. 该值果然非常接近水分子大小 $r_{\text{H}_2\text{O}}$ 的立方^[9], 肯定了近似等式(12)的正确.

由(11),(12)式联立, 就可以导出两原子 X, H 发生碰撞时的能量趋同 $I_X \approx I_H$. 当 X 原子接近填隙 H, 最后与 H 结合时, 原子间距离 r 为 X-H 键的键长(双原子分子 X-H 的大小), $r \approx r_{X-H}$. 由于波函数的重叠, 总有 $r_{X-H} \leq r_X + r_H$. 经验说明, 任何外来原子 X 和 H 形成的共价键键长 $r_{X-H} \approx r_X$ (可能是 H 原子半径 r_H 太小, 可忽略), 键长数值皆在 $\sim 0.1 \text{ nm}$ 附近. 故两波重叠成键时刻, 总是近似有 $r = r_{X-H} \approx r_X$, (11)式成为 $P_X(r_{X-H}) \approx P_X(r_X) \approx \left(\frac{\alpha_X}{r_X^3}\right) P_H \approx P_H$ (这里用到(12)式, 即 $\alpha_X \approx r_X^3$). 从而:

$$P_X \approx P_H (\text{当 } r = r_{X-H} \approx r_X) \quad (14)$$

如果(11)式中, 距离 r 在键长 $r = r_{X-H}$ 附近做微小变动, 则由于 P_X 随距离 r 的急剧变化 ($P_X \propto 1/r^3$), 当然也会出现 $P_X < P_H$ 或者 $P_X > P_H$ 的可能性. 伴随 P_X 的变化, X 原子电离能 I_X 也会敏感地随 r 变化. 在 $r = r_{X-H}$ 近旁适当地改变距离 r , 最终, 必然会在十分接近键长的某个位置 $r \approx r_{X-H}$ 上, 把 X 原子电离能调整到我们所期待的能量趋同 $I_X \approx I_H$. 到此, 我们结合(11)和(12)式, 令人信服地证实了, 当外来原子接近填隙 H, 波函数开始重叠时, 即当 $r \approx r_{X-H} \approx r_X$, 能量趋同 $I_X \approx I_H$ 必然达到.

可见, 趋同 $I_X \approx I_H$ 是借助于 H 电矩 \vec{P}_H 对外来原子 X 的能量调制效应(11)式完成的. 到此, 前提条件 A 就完全得到满足了, 即 $I_X \approx I_H \approx I_{X-H}$ (见(9)式).

读者可能有一个疑问. 在以上讨论中, 似乎暗中假定了, 在‘能量调制方程(11)式中的填隙 H

电矩 P_H 是常数, 忽略了外来的 X 原子诱导电矩 \vec{P}_X 的电场对填隙 H 的反作用. 是否它也会反过来改变 H 的电矩 \vec{P}_H ? 幸运的是, 和(11)中 X 原子电矩 \vec{P}_X 的变化相比, \vec{P}_H 的改变量是高阶小量, 可以忽略不计. 证明如下: 我们首先把填隙 H 的电矩 \vec{P}_H 改写成 $\vec{P}_H + \vec{p}_H$, 用以表示 \vec{P}_H 的变化. 改变的部分用小写的 \vec{p}_H 表示. 现在证明, 小写的 $\vec{p}_H \approx 0$.

和(11)式完全类似, 由 X 原子电矩 \vec{P}_X 反过来诱导的 H 的电矩的改变量(即小写部分 \vec{p}_H)为:

$$P_H = \alpha_H (P_X / r^3) \quad (15)$$

其中 $\alpha_H \ll 1$ 是 H 的极化率. 将(11)式的 P_X 代入(15)式, 得到 H 的附加小电矩(小写的 \vec{p}_H)为:

$$P_H = \alpha_H \alpha_X (P_H / r^6) \quad (16)$$

比较(16)式和前面的(11)式可见, 相比 P_X , 填隙 H 电矩的改变量 P_H 的确是高阶小量. 因为 $\alpha_H \ll 1$, $\alpha_X \ll 1$, 以及 $P_H \propto 1/r^6$, 故有 $P_H \approx 0$ 因此, 在(11)中采用的近似, 即 $P_H = \text{const}$ 合理.

尽管如此, 我们还是要指出, (11)式仍然只能对外来 X 原子电矩 P_X 做近似计算. 不能用它准确地求出, 与能量趋同 $I_X \approx I_H$ 对应的两个原子间距 r 的准确值. 这是因为, 当 X 原子非常靠近填隙 H 时, 特别当 X 和 H 两个原子核间距 r 比填隙 H 拉长的电子云线度还要小时, (11)式所采用的偶极近似下的场强公式已经不再是好的近似. 这是电磁学中的常识, 但是, 至少在半定量水平上, (11)式已经为能量趋同的必然性提供了令人信服的论证.

电矩 \vec{P}_H 的电场的另一个作用是帮助实现两个原子波的‘宇称匹配’(前提条件 B). 理由如下: 外来原子 X 在电场作用下不可避免地拉伸和转动. 如前所述, 自然也会产生一个诱导电矩 \vec{P}_X . 当然, $\vec{P}_X \parallel \vec{E}_H$ (\vec{E}_H 代表填隙 H 电矩 \vec{P}_H 的电场强度). 这可以叫做电矩 \vec{P}_H 对外来原子 X 的取向调制作用. 这是电矩对外来原子 X 的第二个调制作用. 最终, 在发生碰撞时刻, 由 $P_X \parallel E_H$ 自然得到 $\vec{P}_X \parallel \vec{P}_H$ (因为在填隙 H 所在地, 电场 $\vec{E}_H \parallel \vec{P}_H$). 两个原子的电矩平行, 即 $\vec{P}_X \parallel \vec{P}_H$, 表明此时外来原子波函数 Φ_X 的对称长轴已经沿着 \vec{P}_H 方向, 即沿着两原子 X 和 H 的连线方向, 这非常有利于满足条件 B. 理由如下: 显然, 诱导电矩 \vec{P}_X 总是沿着原子 X 的最大拉伸形变方向的. 不言自明, 最大拉伸只能沿原子波 Φ_X 的对称长轴方向, 不可能在其他方向. 进一步, 由图 2a, 2b(以及其他例子, 不另)中, 我们经验地认识到, X 原子波 Φ_X 的长轴沿着 \vec{P}_H 方

向常常就是两个重叠波 Φ_X, Φ_H 满足条件 B (宇称匹配) 的最理想的相对取向了. 在下一节, 我们给出一个具体例子, 形象地说明这一事实. 反之, 假如没有电矩 \vec{P}_H 的方向调制作用, 就会有原子 X 和 H 的随机相遇. 这时 X 原子波函数的空间取向完全是随机的, 偶然的. 碰撞时刻就很难满足宇称匹配了.

总结一下本节内容: 填隙 H 减小的电离能 I_H 和非零的电矩 $\vec{P}_H \neq 0$ 两者结合, 使条件 A 和 B 同时得到满足, 促成了与外来原子 X 的共价键 H—X 的形成, 实现了加氢反应. 这里我们特别强调电矩 \vec{P}_H 对外来原子的能量和取向双重调制作用. 它很关键, 是它促成了填隙 H 与外来原子 X 之间共价键的形成. 我们注意到, 近期一些作者同样强调原子/分子表面电矩的重要性^[9], 认为它是描述固体催化剂的表面与吸附原子/分子之间相互作用性质的最佳物理量, 对探讨催化机理十分有用.

同时满足条件 A 和 B 可能是泡利激活填隙 H 的独特优越性, 可以期待这个催化机制在氢化反应中的潜在重要性. 尽管以上讨论只限于简单双原子分子的成键问题, 但原则上可以推广到复杂的多原子分子的加氢反应, 甚至推广到极性分子 (例如 OH 原子团) 的讨论. 当然, 对于极性分子, 它的总电矩应为固有电矩和诱导电矩之和.

3 用‘泡利激活’解释氢化镁合成反应

我们用一个真实化学反应为例, 联系实际, 显示填隙 H 电矩 \vec{P}_H 对外来原子 X 的两个调制作用. 在本例中具体演示, 在理想的固体材料选择下, 借助此双重调制作用, 在碰撞时刻, 即两原子波重叠时, 必然会同时达到‘能量趋同’ (条件 A) 和‘宇称匹配’ (条件 B), 促成 X—H 共价键形成. 在这个例子中, 我们将明白, 为什么取向调制效应在碰撞时刻 (原子密接) 造成的电矩平行 $\vec{P}_X // \vec{P}_H$, 有助于实现‘宇称匹配’ (条件 B). 另外, 我们在这个计算中, 还提出一些理论推测, 期待实验的检验.

氢化镁 MgH_2 是目前常用的储氢材料^[11]. 在高温 H_2 气体与镁蒸汽的混合气体中实现氢化镁合成反应时, 常用镍作为多相催化剂^[12], 其基本过程是共价键 Mg—H 的形成. 本例中, 尝试用镍晶表面‘泡利激活’的填隙 H 的性质说明这一共价键为什么形成. 此例中的外来原子 X (见第 2 节) 就是 Mg. 在实际化学工业中, 多采用多晶镍为催化剂^[12].

但为便于理论分析, 采用简单的镍单晶体 (面心立方 fcc 结构) 代替. MgH_2 的离解热实验值是 74.7 kJ/mol, H_2 (* 申明: 计算中用到的所有原子以及晶体的数据资料皆取自 google.com 开放的科学数据资料库). 由阿伏伽德罗常数 $A=6.02 \times 10^{23}$, 以及 $1 \text{ kJ/Mol} = 6.24 \times 10^{21} \text{ eV/Mol}$, 可以得到 $1 \text{ kJ/Mol} = 0.0104 \text{ eV/per, molecule}$. 所以由简单换算得到, 每个 MgH_2 分子的离解能是 $I_{MgH_2} \approx 0.78 \text{ eV}$. 而每个 MgH_2 分子含有 2 个 Mg—H 共价键, 所以平均每个 Mg—H 键的键能 (电离能) 是 $I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$. 所以, 此时前提条件 A (能量趋同式 (9)) 的具体形式是:

$$E_{Mg} \approx E_H \approx E_{Mg-H} \approx -0.39 \text{ eV}$$

或者 $I_{Mg} \approx I_H \approx I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$ (在原子 Mg 与填隙 H 碰撞的时刻) (17)

如前所述, 条件 A 其实包含了两个‘趋同’, 即 $I_{Mg} \approx I_H$, 以及 $I_H \approx I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$. 需要分两步实现趋同. 步骤如下:

第一步, 先实现 $I_H \approx I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$, 使填隙 H 电离能 I_H 先期达到期待键值 $I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$. 按照第 2 节所述, 这一步涉及固体催化剂的事先选择. 本例中选镍 Ni, 然后在其上挑选一个确定的晶面. 首先选 Ni (110) 面. 如第 2 节所述, 选择的标准是, 希望所选的催化剂及其晶面上的泡利穴平均半径值 \bar{r} (相应的无量纲平均半径值是 $\bar{\xi}_0 = \bar{r}/\alpha_0$) 很理想, 尽可能让选出的半径 \bar{r} (或 $\bar{\xi}_0 = \bar{r}/\alpha_0$) 所对应的填隙 H 电离能 I_H 充分接近共价键电离能 (这需要用到 $I_H \sim \bar{\xi}_0$ 关系见表 1. 它是文献 [1] 表 1 的扩充, 以扩大实际应用范围). 对于我们选择的 Ni (110) 表面, 如第 2 节中所述, 其上有菱形泡利穴, 示于图 3. 在上节 (10) 式下方, 已经给出该菱形穴的近似平均半径为 $\bar{r} \approx 0.0831 \text{ nm}$, 或者无量纲半径 $\bar{\xi}_0 = \bar{r}/\alpha_0 = 1.57$. 继而由扩充的表 1 可以查到, 与半径 $\bar{\xi}_0 = 1.57$ 对应的填隙 H 电离能数值很理想, 恰为 $I_H \approx 0.38 \text{ eV}$, 非常接近上面的实验值 $I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$. 说明选择的催化剂和晶面恰当, 在 Ni (110) 面上先期达到了 (17) 式中的第 2 个趋同, 即 $I_H \approx I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$.

第二步, 在外来原子 Mg 接近并最终与填隙 H 碰撞时, 还需要实现两原子之间的能量趋同, 即 $I_{Mg} \approx I_H$. 已经指出, 这一步‘趋同’无需人为操作, 借助于填隙 H 电矩 \vec{P}_H 对外来原子 Mg 的能量调制效应 (11) 式即可自动实现 (方程 (11) 本质上体现

表 1 填隙 H 电离能与泡利穴半径 $I_H \sim \bar{\xi}_0$ 关系表Table 1 Dependence of the ionization energy of interstitial H to the dimensionless radius of Pauli hole, $I_H \sim \bar{\xi}_0$

v_1	$\bar{\xi}_0 \equiv r_p / \alpha_0$	I_H / eV
0.04	5.32	12.57
0.2	3.25	9.44
0.4	2.53	6.94
0.6	2.26	5.31
0.8	2.11	4.20
1.0	2.00	3.40
1.5	1.84	2.18
2.0	1.76	1.51
3.0	1.66	0.85
3.5	1.63	0.67
4.0	1.61	0.54
4.5	1.59	0.45
5.0	1.57	0.38
5.5	1.55	0.32
6.0	1.53	0.28
7.0	1.51	0.21

Note: v_1 is a quantum number contained in the electronic wave function of the interstitial H, which determines the radius ξ_0 of the Pauli hole. $\xi_0 \equiv r_p / \alpha_0$ is the dimensionless

Radius of the Pauli hole in unit of Bohr radius $\alpha_0 = 0.053 \text{ nm}$, $\xi_0 \equiv r_p / \alpha_0$, e.g., if the Pauli radius $r_p = 0.1 \text{ nm}$, $\xi_0 \approx 1.89$

了填隙 H 电矩 \vec{P}_H 对外来原子能量 I_{Mg} 的调制作用, 因为 I_{Mg} 与 \vec{P}_H 密切相关. 根据(11)式以及由(12)式给出的 $\alpha_{Mg} \approx r_M^3$, 就得到结论: 当两原子距离 $r \approx r_{Mg-H} \approx r_{Mg}$, 必然有 $I_{Mg} \approx I_H$. 到此, 完全满足了条件 A 即(17)式包含的两个‘趋同’的要求, 即 $I_{Mg} \approx I_H \approx I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$.

电矩 \vec{P}_H 的另一个效应是它的电场对外来原子 Mg 的取向调制作用, 上节已经指出, 它有助于前提条件 B (宇称匹配) 的实现, 和条件 A 一起, 最终促进了共价键 Mg-H 的形成. 在填隙 H 电矩 \vec{P}_H 足够强的电场 \vec{E}_H 作用下, 迫使拉长的 Mg 原子沿着电力线方向排列, 即 $\vec{P}_{Mg} // \vec{E}_H$. 最终, 在两个原子 Mg, H 碰撞时刻, 必有 $\vec{P}_{Mg} // \vec{P}_H$. 要满足宇称匹配条件, 两个电矩平行的性质 $\vec{P}_{Mg} // \vec{P}_H$ 至关重要. 它说明此时 Mg 原子的基态 p-波 Φ_p 已经处于 p_z 态(参见图 2b), 而不是 p_y 态(图 2d). 亦即 Mg 原子 p-波的长轴是在原子 Mg 和 H 的连线上. 而 H 的基态波是 s 波. 所以原子 Mg 和 H 的相对取向已经满足宇

称匹配条件 B (见图 2b). 如果没有 H 电矩 \vec{P}_H 的取向调制作用, 那么 Mg 和 H 的碰撞就是自由 Mg 和自由 H 的随机碰撞, 两个原子波 Φ_{Mg} (p 波) 和 Φ_H (s 波) 的相对取向会在 p_y 到 p_z 之间随机取值, 很难满足条件 B. 到此, 我们已经在半定量水平上确认了填隙 H 在形成 Mg-H 共价键时的重要作用. 其关键点是, 在理想的固体催化剂选择下(即泡利穴半径的选择), 借助于填隙 H 的(\vec{P}_H, I_H) 的联合效应, 特别是填隙 H 的非零电矩 $\vec{P}_H \neq 0$ 对 Mg 原子的能量和取向的双重调制作用, 使得前提条件 A 和 B 同时得到了满足, 保证了共价键 Mg-H 的形成. 所以, 用新的催化机制—泡利激活的镍表面填隙 H 性质—解释氢化镁合成反应获得了理想的结果.

必须指出, 本例中, 表 1 查到 Ni (110) 面的 $I_H \approx 0.38 \text{ eV}$ 的确很理想, 通常不会如此巧合. 例如, 选其他晶面就不行. 已经说过, 条件可以适当放宽, 还允许其他晶面上的泡利穴填隙 H 的电离能 I_H 和 I_{Mg-H} 略有偏差, 但是偏差不能太大, 可以略大于 I_{Mg-H} . 此时外来原子 Mg 与填隙 H 会成键于分子激发态上, 尔后, 通过跃迁到达稳定的基态. 如果出现差值过大的结果, 或者小于 I_{Mg-H} , 出现 $I_H < I_{Mg-H}$, 就需另行选择催化剂或者改换晶面. 为了证实这一情况, 我们也考虑了 Ni 单晶的其他晶面上的泡利穴. Ni (111) 面上有边长为 $\sim 0.25 \text{ nm}$ 的正三角形泡利穴, 由 3 个 Ni 围成. 此穴在表面上的截面由这 3 个 Ni 原子的顶点围成的正三角形表示. 估算出泡利穴的平均半径为 $\bar{r} \approx 0.11 \text{ nm}$, 对应的无量纲平均半径是 $\bar{\xi}_0 \approx 2.1$. 由表 1 查出, 相应的填隙 H 电离能约为 $I_H \sim 4 \text{ eV}$, 明显高于期待值 $I_{Mg-H} \approx 0.39 \text{ eV}$, $I_H \gg I_{Mg-H}$. 不能形成 Mg-H 共价键(或者说成, 它形成的是‘双原子分子’Mg-H 的‘电离态’). 另外, 在 Ni (100) 面上存在边长 $\sim 0.25 \text{ nm}$ 的正四边形泡利穴, 由 4 个 Ni 围成. 估算的平均半径为 $\bar{r} \approx 0.15 \text{ nm}$, 或 $\bar{\xi}_0 \approx 2.8$. 由表 1 查出, 填隙 H 电离能约为 $7 \sim 8 \text{ eV}$. 更不是理想的晶面选择. 我们期待这些估算结果得到实验的检验: 如果在实验中, Ni (110) 面的催化效率明显高于 Ni (111) 或 Ni (100) 面, 就说明催化过程中有 Ni (110) 晶面上特殊的‘泡利激活’填隙 H 的参与(新催化机制). 我们也对 Ni 的同族元素 Pd 和 Pt 做了粗估(它们也是面心立方结构). 我们注意到, Pd 和 Pt (110) 晶面上的菱形泡利穴平均半径都是 $\bar{\xi}_0$ 在 ~ 2 左右, 甚至更大, 也不适合做氢化镁合成反应的催化剂

(对泡利激活催化机制而言). 我们同样期待实验的检验.

4 结论和讨论

我们在文献[1]中已经展示了, 在各种固体表面上, 广泛存在对表面替位的或填隙的外来杂质原子的泡利排斥作用, 包括金属, 过渡族金属, 共价键晶体(单晶, 多晶体, 以及非晶态, 等等), 离子晶体等等. 我们论证了, 只要泡利穴半径与填隙原子尺寸匹配, 泡利排斥作用就会激活这些表面杂质原子分子, 增加其化学活性. 特别关注填隙 H 的化学激活, 并称它为‘填隙 H 的泡利激活’, 用以区别于其他催化机制.

为了使读者了解泡利激活, 我们在文献[1]中简短介绍了我们多年前已经发表的论文. 包括填隙 H 满足的薛定谔方程和边条件. 该填隙 H 是约束在一个数学简化的具有旋转抛物面形状的表面凹陷坑(泡利穴)中. 抛物表面对其中的填隙 H 原子施加泡利排斥(泡利作用是短程力, 从而容易简化边条件). 由此得到解析解, 包括被约束 H 的基态波函数及基态能量. 由此确认了被约束的 H 原子性质的明显改变. 导致其基态电离能(它代表电子亲和力, 催化问题中主要关心基态)的明显减少, $\sim I_H \ll 13.6 \text{ eV}$. 并且诱导出一个非零电矩 $\vec{P}_H \neq 0$, 它垂直表面并指向固体内部. 然而文献[1]并不是简单重复我们过去的工作. 在文献[1]中我们对已有论文做出重新审视, 给出更详细的物理讨论. 正是减小的电离能 I_H 和非零电矩 \vec{P}_H , 才促进了 H 的泡利激活. 两者缺一不可. 文献[1]引用的图 9 和表 1 中, 给出 $I_H \sim \xi_0$ 以及 $P_H \sim \xi_0$ 关系. 它们非常重要(ξ_0 是泡利穴的无量纲半径, 表示泡利穴大小, 表征了泡利排斥作用的强度), 在实际应用和计算泡利激活的强度时很有用. 所以我们重新列出, 以方便定量分析. 但是文中的表 1 不是简单重复文献[1]中的表 1, 我们重新对原来数据进行验算并加以扩充, 以便扩大新表的应用范围.

然而, 文献[1]关于泡利激活的讨论多半停留在定性水平上, 缺少定量性. 我们在此文中则以半定量的方式完成理论分析, 在定量水平上确认泡利激活的理论上的合理性. 包括两个主要内容. 首先, 我们明显地改进了了现有的关于形成共价键的两个前提条件的表述. 我们明确提出, 这两个条件就是‘能量趋同’(条件 A), 和‘宇称匹配’(条件 B). 其次,

我们定量地论证了, 由于泡利激活的填隙 H 减小的电离能 I_H 和非零的诱导电矩 \vec{P}_H , 两者的联合效应, 促成了这两个前提条件 A 和 B 同时实现, 得以与外来原子 X 形成共价键 H — X, 从而大大增加了氢化反应速率. 我们特别说明, 满足前提条件 A, B 的关键, 是泡利排斥产生的填隙 H 原子诱导电矩 \vec{P}_H 所具有的双重调制效应, 使靠近填隙 H 的外来原子 X 的能量和取向都调节到理想位置. 我们还提出的一些理论预期结果(见第 3 节), 希望获得未来实验的检验.

我们特别关注过渡族金属催化剂(例如 Pt, Pd, Fe, Ni 等)的讨论, 这些催化材料广泛应用于实际化学工业中. 我们试图用泡利激活机制解释有关过渡族金属催化剂的一个长期存在的困惑. 在氢化反应中, 常采用过渡族金属作为多相催化剂. 实验表明, 反应中‘表面下的 H 原子’比起‘表面 H 原子’更加活泼. 所说的‘表面下 H 原子’恰为位于过渡族金属‘表面下的泡利穴’中的填隙 H (文献[1]). 所以把填隙 H 称为‘表面下的 H’名副其实. 这些泡利激活 H 比表面化学吸附 H 具有更明显的化学活性. 这一关于‘表面下活跃的 H 原子’的新解释似乎有合理性.

尽管我们聚焦于多相催化, 即固体表面填隙 H 的催化, 然而在原则上, ‘泡利激活’也适用于均相催化. 在通常采用的均相催化剂中也常有类似的‘泡利穴’结构^[13].

虽然限于讨论泡利穴中填隙 H 的化学活性, 然而可以推广到其他品种填隙原子, 只要该原子大小和泡利穴尺寸相互匹配即可. 我们今后计划用类似方式分析石墨烯表面填隙 Li 原子的泡利激活. Li 的原子序数 $Z=3$; 外层 2s 轨道只有一个价电子, 环绕正一价的离子实 Li^+ 运动. 因此 Li 原子可以看作一个‘大尺寸的 H 原子’. Li 原子半径为 $r_{\text{Li}} = 0.123 \text{ nm} = 2.33 \alpha_0$ ($\alpha_0 = 0.053 \text{ nm}$ 为波尔半径). 而石墨烯表面六角形泡利穴的平均半径可以由(9)式估算, 得到 $\bar{\xi}_0 \approx 2.53$, 或者写成 $\bar{r} \approx 0.134 \text{ nm}$, 因此石墨烯的六角形泡利穴的尺寸大小很适合激活填隙 Li, 使其化学活性增加. 相反, 如果是填隙 H, 则尺寸太小, $\alpha_0 = 0.053 \text{ nm}$, 相对于石墨烯六角形泡利穴而言, 倒反而不太匹配.

天文观测显示, 在很多已知的分子云中(例如 H_2O , CO_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_4 \dots$), 同时存在大量尺寸约为 $0.01 \sim 1 \mu$ 的尘埃颗粒, 如 C, SiO_2 等, 它们与有机

分子共存, 暗示着两者的联系: 这些尘埃(包括一些纳米颗粒级的微小尘埃)可能对形成各类有机分子起到多相催化剂作用. 即尘埃表面的泡利穴促成了这些分子的形成. 我们原有的研究领域为天体物理学. 但是近年天体化学的快速发展促使我们高度重视这一新兴的天文分支. 我们计划不久投入这一领域.

致谢: 感谢北京大学任尚远教授对我们的帮助和鼓励. 他使我们更多了解了这一领域已有的进展和一些困惑. 我们也感谢中国科技大学化学系教授黄复华及物理系程富华教授, 以及科大物理系和伊利诺大学物理学教授任尚芬对这一工作的无私支持和鼓励. 本文用到的大多数原子和晶体数据都是任尚芬教授提供的, 使这项工作顺利地完成了. 这项研究得到中国国家自然科学基金会资助(批号 U1631101, 11665022, 11233006), 同时得到上海科学技术委员会的基金资助(批号: 16ZR1417200), 在此一并感谢.

申明: 本文全部原子/分子及晶体数据均来自网上可以查到的公开的科学资料数据库, 例如 google.com.

参考文献:

- [1] You Jun-han(尤峻汉), Liu Dang-bo(刘当波), Gao Hai-xiang(高海翔). The chemical activity of an interstitial hydrogen on the solid surface arises from Pauli repulsion (固体表面填隙H的化学活性起源于泡利排斥效应) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(4): 399–411.
- [2] Slater J C. Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.1: Electronic Structure of Molecules [M]. London: McGraw-Hill Publishing Co. Ltd, 1963.
- [3] a. Harrison W A. Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical bond [M]. New York: Dover Publications, 1980.
b. Harrison W A. Elementary Electronic Structure [M]. Singapore: World Scientific, 1999.
- [4] Hammer B, Nørskov J K. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces [J]. *Surf Sci*, 1995, **343**(3): 211–220.
- [5] Olive G H(奥利韦 G H), Olive S(奥利韦 S). Coordination and Catalysis(配位与催化) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1986.
- [6] Zeng Jin-yan(曾谨言). Quantum Mechanics(量子力学) [M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1981.
- [7] Zhou Shi-xun(周世勋). A Course of Quantum Mechanics (量子力学教程) [M]. Beijing(北京): People's Education Press(人民教育出版社), 1979.
- [8] Wang Xi-jun, Ye Sheng, Hu Wei, *et al.* Electric dipole descriptor for machine learning prediction of catalyst surface-molecular adsorbate interactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(17): 7737–7743.
- [9] Voldenstein M B(伏尔坚斯坦), Wang Ding-chang(王鼎昌). Molecular Optics(分子光学) [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1958.
- [10] Born M, Wolf E. Principles of Optics [M]. Oxford: Pergamon, 1970.
- [11] Awad A S, El-Asmar E, Tayeh T, *et al.* Effect of carbons (G and CFs), TM (Ni, Fe and Al) and oxides (Nb₂O₅ and V₂O₅) on hydrogen generation from ball milled Mg-based hydrolysis reaction for fuel cell [J]. *Energy*, 2016, **95**: 175–186.
- [12] Xue Zhong-hua, Han Jing-tan, Feng Wei-jie, *et al.* Tuning the adsorption energy of methanol molecules along Ni-N-doped carbon phase boundaries by the mott-schottky effect for gas-phase methanol dehydrogenation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**: 2697–2701.
- [13] Gordon C P, Engler H, Tragl A S, *et al.* Efficient epoxidation over dinuclear sites in titanium silicalite-1 [J]. *Nature*, 2020, **586**: 708–713.

Significant Contribution of the Induced Dipole of an Interstitial Hydrogen on Solid Surface to the Catalysis

YOU Jun-han¹, DING Wen-jiang⁴, ZOU Jian-xin⁴, LIU Dang-bo^{1,2},
GAO Hai-xiang³, Li Xin-hao^{4,5}

(1. Department of Astronomy, School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Key Laboratory for Particle Physics and Cosmology, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China; 3. Zhiyuan College, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China; 4. Center of Hydrogen Science, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China; 5. Department of Chemistry, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, China)

Abstract: Recently we mentioned that the surface of solids often exerts Pauli repulsion on the interstitial hydrogen, which markedly changes the properties of atom H, and increases its chemical activity, which is simply called as ‘Pauli activation of interstitial H’. The purpose of this paper is further to quantitatively confirm the reality of this activation mechanism. We emphasize that, it is the H dipole induced by Pauli activation, which plays a key role for this catalysis. Taking a simple diatomic molecule as an example, we first explain in detail that two prerequisites have to be satisfied to form a molecular covalent bond, i.e., the requirements of both the ‘energy convergence’ of the ground states of two atoms and the ‘matching of parity’ (the compatibility of intrinsic spatial reversal symmetry of two atomic waves) must be met when two atoms are in close contact. We further argue that the Pauli activated H on surface of solids just meets these preconditions due to the dual modulation effect of the induced H dipole on both the energy and the spatial orientation of the incoming foreign atom/molecule, participating in the bonding process with H, and inevitably facilitates the required convergence of the energies of ground states of two atoms as well as the matching of parity. We emphasize that the Pauli activation requires that the size of the pit/depression(hole) on the solids surface must match the radius of the interstitial H atom to ensure the effectiveness of Pauli activation. Accordingly it provides a clear criteria of selecting a suitable catalyst for the specific chemical reaction, which is valuable in practical applications. Taking a real and simple chemical reaction as an example, we make a calculation and quantitative discussion on the synthesis of MgH_2 , using Ni as the heterogeneous catalyst. Details of how to select a suitable catalyst are given. And how the dual modulation effect of the dipole of interstitial H facilitates the formation of the covalent bond Mg-H is clearly demonstrated. Therefore the rationality of the Pauli activation catalysis is confirmed theoretically. At end of this article, some predicted results are put forward, expected to be tested by future experiments.

Key words: heterogeneous catalysis mechanism; Pauli activation; surface and/or subsurface hydrogen; induced dipole; hydrogenation