

N_xH_y-Fe ($x=0 \sim 2, y=0 \sim 3$) 配位簇的 DFT 计算*

林贻基, 蔡云, 林敬东, 易军, 陈鸿博, 廖代伟**

(厦门大学物理化学研究所, 化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要: 采用杂化密度泛函 (DFT) 之 B3LYP/6-311G** 方法研究了 N_xH_y-Fe ($x=0 \sim 2, y=0 \sim 3$) 配位簇的几何结构和振动光谱, 讨论了在纯铁催化剂上, 氮分子和氢分子逐步合成氨的反应机理, 结果表明, 合成氨过程可能经历 N_2 和 N_2H_2 物种, 在优化结构的基础上, 计算了各个模型的振动频率并解释了有关实验结果。

关键词: 杂化密度泛函; 合成氨; 铁催化剂; 振动光谱

中图分类号: O643.1

文件标识码: A

1 前言

合成氨吸附态研究的目的在于合理地阐明合成氨催化反应机理。近一个世纪来氨合成反应机理一直未能取得一致的看法^[1-14], 蔡启瑞^[1-9]等指出在铁催化剂上存在着非解离形式的活化吸附态的分子氮, 提出缔合式反应机理。廖代伟^[3, 8]和张鸿斌^[10, 11]等观测到反应条件下分子氮吸附态的红外光谱和激光拉曼光谱。表面微区配位吸附簇是固体表面多相催化的微观基础。利用量子力学方法, 进行固体表面小分子配位吸附及其多相催化反应分子动力学和表面微区的微催化作用的研究, 有助于深入了解催化反应机理。氮、氢及其组合基与铁原子构成的配位原子簇的量子化学计算, 有助于在原子与分子水平上深入理解铁催化剂上氮加氢合成氨催化反应机理。最近, 我们用量子化学从头计算方法对 N_xH_y-Fe ($x=0 \sim 2, y=0 \sim 3$) 配位簇进行了初步研究。

2 计算方法和模型

所有计算都在 Gaussian 94W 程序^[15]上进行。采用 6-311G** 基组^[16], 以杂化密度泛函 (DFT) 之 B3LYP 方法^[17]进行构型优化 (键长和键角的精确度分别为 0.001 nm 和 1°), 优化所得到的最佳构型即为体系的一个稳态平衡点, 也就是势能面的一个最低点。计算模型为 N_2-Fe 、 H_2-Fe 、 $HN-Fe$ 、 H_2N-Fe 、 HN_2-Fe 、 H_2N_2-Fe 和 H_3N-Fe 等。

* 国家自然科学基金、固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

** 通讯联系人, Email: dwliao@xmu.edu.cn

收稿日期: 1999-09-23; 修回日期: 2000-04-17.

3 结果和讨论

氮的化学吸附活化是合成氨反应的速率控制步骤的观点已得到普遍赞同^[8-14]。然而对氮的吸附物种以及吸附氮加氢的机理尚存在着不同看法。一种观点^[12, 13]认为 N_2 吸附后瞬间就解离成 N 或一加氢就成 NH, 然后逐步加氢成氨, 而另一种观点^[14]则认为氮分子吸附活化后, 可以暂时不解离而部分加氢成 N_2H_x ($x=1 \sim 4$), 然后解离成 NH_y ($y=1, 2$), 逐步加氢成氨, 即氮分子吸附和加氢两步都是慢步骤。例如 Ertl、Boudart 等认为主要是经由 N 品种^[12, 13]; Ozaki 等认为经 NH 品种^[14]; 而蔡启瑞等认为在双促进催化剂上主要经由 N_2 和 N_2H_2 品种。在较低温度时, 特别是在纯铁或 Fe/MgO 催化剂上, 反应可能以下述途径为主:



本文通过量子化学方法对该途径进行了研究, 讨论了在纯铁催化剂上, 合成氨经由 N_2 和 N_2H_2 物种的可能性。

表 1 示出各个计算模型中的立体构型、键长和键角, 表 2 列出各计算模型可能出现的振动谱峰位置 (cm^{-1}) 及其可能的归属。

表 1 计算模型及其几何构型参数 (B3LYP/6-311G**)

Table 1 Calculation models and their geometries (B3LYP/6-311G**)

Model	R_{Fe-N}/nm	R_{N-N}/nm	R_{H-H}/nm	R_{N-H}/nm	Bond angle/(°)
FeN ₂	0.171	0.112			Fe1-N2-N3=180
FeH ₂	0.152		0.090		Fe1-H2-H3=73
FeNH	0.164			0.112	Fe1-N2-H3=180 Fe1-N2-H3=125
FeNH ₂	0.180			0.102	Fe1-N2-H4=125 H3-N2-H4=109 Fe1-N2-H3=112
FeNH ₃	0.194			0.102	H3-N2-H4=107 Fe1-H4-H5=71
FeN ₂ H	0.164	0.114		0.101	Fe1-N2-N3=180 N2-N3-H4=180 Fe1-N2-N3=68
FeN ₂ H ₂	0.176	0.132		0.101	Fe1-N2-H4=167 Fe1-N3-H4=92 Fe1-N2-N3=170
FeN ₂ H ₃	0.161 0.285	0.125		0.216 0.102	N2-Fe1-H4=89 N3-Fe1-H4=85 N2-Fe1-N3=108
FeN ₂ H ₃	0.144 0.198	0.279		0.102 0.102	N2-Fe1-H4=129 Fe1-N3-H4=116 N2-N3-H4=146 N2-N3-H6=112
FeN ₂ H ₄	0.198	0.148		0.102	H4-Fe1-H6=64 H4-N2-H6=126

表 2 N_xH_y-Fe ($x=0\sim 2, y=0\sim 3$) 的振动频率 (cm^{-1})^aTable 2 Scaled vibrational frequencies of N_xH_y-Fe ($x=0\sim 2, y=0\sim 3$)^a

FeFeNN	FeN2	FeN2H3	FeN2H3	FeN2H2	FeN2H4 ^c	FeN2H
72(19) ^b	325(1)	29(1)	90(80)	-869(12)	112(43)	125(10)
328(7)	325(1)	198(8)	280(66)	161(0)	298(0)	201(47)
339(0)	560(56)	471(2)	523(24)	205(65)	395(38)	358(3)
414(5)	2147(75)	672(42)	611(5)	5556(4)	520(22)	613(56)
856(296)	end-on	674(57)	656(191)	684(96)	885(0)	2045(3)
1534(51)		1236(40)	774(97)	1161(14)	947(1)	2200(44)
		1318(89)	1160(1)	1477(62)	996(0)	
		1573(34)	1503(127)	3420(132)	1055(8)	
		1597(38)	1587(79)	3521(36)	1318(0)	
		3293(52)	2049(64)		1575(32)	
		3367(80)	3267(186)		1593(247)	
		3371(86)	3384(107)		3193(146)	
					3224(369)	
					3312(0)	
					3336(0)	

a. Calculated at the B3LYP/6-311G (d, p) level and scaled by 0.963.

b. The values in parentheses are IR-active vibrational intensity.

c. Calculated at the B3LYP/6-311G** level.

从表 1 可以看出, 在 N_2 和金属原子的单端基吸附中, 当 FeN_2 接受一个 $H^{\delta+}$ 之后, 其中 N-N 键长略有加长 (从 0.112 nm 到 0.114 nm), 表明在 $H^{\delta+}$ 进攻吸附态 FeN_2 后, 使 N-N 键长变长, 即 N-N 键有所削弱。而 Fe-N 键长则从 0.171 nm 缩短到 0.164 nm, 这表明在 $H^{\delta+}$ 进攻下, 铁和一个氮原子的吸附变得更紧了, 而另一个氮原子则受 H^+ 进攻而远离了铁原子, 在这时, 若有另一个活化 H 进攻, $FeNNH$ 中的 N-N 键将比较可能断裂, 产生 FeN 和 NH 或 NH_2 , 而 NH 和 NH_2 又极为活泼, 很快可以和活化 H 反应成 NH_3 , 同时, 产生的 FeN 中间体又可以经历其他的反应途径成氨。计算表明, 当 $FeN \rightarrow FeNH \rightarrow FeNH_2 \rightarrow FeNH_3$, 其 Fe-N 键长逐渐拉长, 从 0.171 nm \rightarrow 0.180 nm \rightarrow 0.194 nm, 显示出氨的形成和脱附趋势。

计算结果表明, FeN_2H_2 中五个原子成一平面, 从振动频率计算可知, 这是一个过渡态。氢若分别进攻 FeN_2 中的两个氮原子, 则将导致氮氮键长的拉长 ($R_{N-N}=0.132$ nm), 因此将易导致整个 $HNNH$ 基团中的 NN 三重键的削弱, 若有两个 H 分别进攻两个 N 原子的时候将体现得更明显, 此时 Fe-N 键由 0.176 nm 拉长到 0.198 nm, Fe 对整个 N_2H_4 基团的吸附已十分的微弱了。同时我们也可以发现 N-N 键长已由三键的 0.110 nm 拉长到 0.130 nm 进而到 0.148 nm, 这样的键长接近 N-N 单键的键长。若有另一个 H 的攻击, 则 N-N 键可能被解离而形成 NH_3 。可以预测, 在 Fe 表面上, 由于 Fe 的吸附作用, N_2 分子可能将经历 N_2H_2 过渡态, 然后到 N_2H_4 , 最后在 H 的进攻下 N-N 键逐步解离并形成氨。

我们优化了两种 $FeN_2H_3^+$ 结构, 它们的计算结果表明, 两个结构都是能量最低的平衡态 (见图 1)。从表 1 可以看出, 结构 A 时只有两个 H 同其中的一个氮 (N3) 成键, 第三个 H 和 Fe 成化学吸附键, 此时 N-N 键长为 0.125 nm, 而当第三个 H 也同 N3 成键时, 就将导致 N-N 键

长的再次拉长,形成结构B.在结构B时Fe-N3键长被拉长到0.198 nm,这预示着Fe与NH₃的作用已十分微弱了,最后N-N键解离,进而形成NH₃.为了证明结构A和B之间的相互转化,我们利用QSTN方法从A和B间寻找到了一个过渡态结构C,同时利用内禀反应坐标(IRC)方法,我们确证了在FeN₂H₃⁺势能面上A和B结构确实可以通过C进行转化.

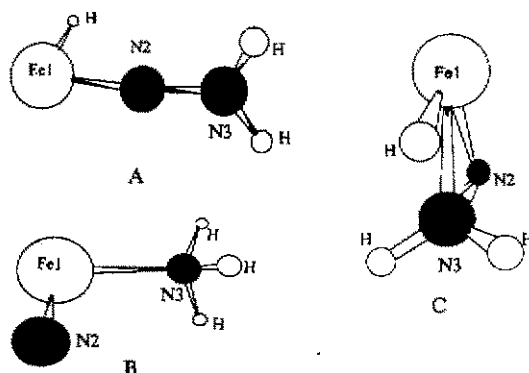


图1 FeN₂H₃⁺结构A和B、过渡态结构C

Fig. 1 Geometry A, B and transitional structure C of FeN₂H₃⁺

Rao等对纯N₂在铁多晶表面的吸附进行了研究^[18, 19],他们发现在80K的温度下,顶位吸附和桥位吸附共存,并观测到1590和2110 cm⁻¹峰.认为1590 cm⁻¹归属桥位,而2110 cm⁻¹归属顶位.而根据我们的计算,单铁原子上N₂顶位吸附的振动频率为2147 cm⁻¹,和Rao的实验吻合得相当好.同时我们也得到N₂在两个铁原子上桥式吸附的优化结构,此时Fe-Fe键长为0.433 nm,而N-N键长变长到0.121 nm,四个原子均在同一平面上.由频率的计算,它是一个稳态结构.其中N-N的伸缩振动变小到1533 cm⁻¹,所以我们可以推断Rao等所观测的1590 cm⁻¹的峰是N₂在两个铁原子上的吸附所产生的,而2110 cm⁻¹则可以解释为N₂分子在铁上的顶位吸附所产生的.

参 考 文 献

- [1] Liao Daiwei (廖代伟), Zhang Hongbin (张鸿斌), Wang Zhongquan (王仲权), Tsai Khirui (蔡启瑞). *Science in China B* (中国科学B), 1987, 30: 246
- [2] Hei Meijun (黑美军), Cheng Hongbo (陈鸿博), Lin Yiji (林贻基), Hong Qi (洪琦), Lin Yinzong (林银钟), Liao Daiwei (廖代伟), Tsai Khirui (蔡启瑞). *J. Xiamen Univ.* (厦门大学学报, 自然科学版), 1997, 36: 879
- [3] Chen H B, Liao Y Y, Zhang H B, Tsai K R. *Chi. Chem. Lett.*, 1993, 4: 457
- [4] Liao Daiwei (廖代伟), Wang Zhongquan (王仲权), Zhang Hongbin (张鸿斌), Tsai Khirui (蔡启瑞). *J. Xiamen Univ.* (厦门大学学报, 自然科学版), 1982, 21: 100
- [5] Liao Daiwei (廖代伟). *Chem. J. Chinese Univ.* (高等学校化学学报), 1985, 6: 456
- [6] Liao D W. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 1985, 22(121): 101
- [7] Liao Daiwei (廖代伟). *J. Xiamen Univ.* (厦门大学学报, 自然科学版), 1995, 34: 204
- [8] Liao Daiwei (廖代伟), Lin Zhongyu (林种玉), Tsai Khirui (蔡启瑞). *J. Xiamen Univ.* (厦门大学

学报, 自然科学版), 1996, 35: 734

- [9] Tsai K R, Lin G D, Zhang H T, Zhang H B, Liao D W. Advances in the Studies on Nitrogen Fixation Catalyzed by Nitrogenase and by Iron Catalysts, Book of Abstracts of the 1984 Int. Chem. Congr. of Pacific Basin Societies, 05082, Honolulu, 1984
- [10] Zhang H B, Schrader G L. *J. Catal.*, 1985, 95: 325
- [11] Zhang H B, Schrader G L. *J. Catal.*, 1986, 99: 461
- [12] Ertl G, Weiss M, Lee S B. *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 60: 391
- [13] Boudart M. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1981, 23: 1
- [14] Ozaki A, Aika K. A treatise on Dinitrogen Fixation, Sec. I and II: 169, Wiley-Interscience, New York, 1979
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Robb M A, Cheeseman J R, Keith T, Petersson G A, Montgomery J A, Raghavachari K, Al-Laham M A, Zakrzewski V G, Ortiz J V, Foresman J B, Cioslowski J, Stefanov B B, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng C Y, Ayala P Y, Chen W, Wong M W, Andres J L, Replogle E S, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Binkley J S, Defrees D J, Baker J, Stewart J P, Head-Gordon, Gonzalez C, Pople J A. Gaussian 94 W, Revision D5.3, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1995
- [16] Hehre W J, Radom L, Schleyer P R, Pople J. Ab Initio Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1986
- [17] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648
- [18] Rao C N R, Rao R G, Rajumon M K, Prabhakaran K. *Spectrochim. Acta A*, 1987, 43: 1479
- [19] Rao C N R, Rao R G, Prabhakaran K. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 134

DFT Study on Coordination Clusters of N_xH_y-Fe ($x=0\sim 2, y=0\sim 3$)

Lin Yiji, Cai Yun, Lin Jingdong, Yi Jun, Chen Hongbo, Liao Daiwei*

(The State Key Laboratory for Physical Chemistry on Solid Surfaces, Department of
Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The geometries, energetics and spectroscopic properties of the coordination clusters of N_xH_y-Fe ($x=0\sim 2, y=0\sim 3$) were investigated using B3LYP/6-311G** method. The mechanism of hydrogenation of nitrogen into ammonia was discussed on the pure iron surface. It was suggested that the ammonia synthesis may pass a way via N_2 and N_2H_2 species. Also, the calculated frequencies are in good agreement with the experiments.

Key word DFT, Ammonia synthesis, Iron catalyst, Vibrational spectra

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the opening project grant from the State Key Lab of Physical Chemistry on Solid Surfaces.

** To whom correspondence should be addressed.