

# RuH<sub>2</sub>和 RuN<sub>2</sub>电子组态与光谱性质的从头计算\*

夏 飞, 林银钟, 许宗祥, 林敬东, 吕 鑫, 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:** 用量子化学从头算方法在 B3LYP/6-311G\*\* 的水平上, 研究了 RuH<sub>2</sub> 和 RuN<sub>2</sub> 可能的电子组态和光谱性质. 结果表明, RuH<sub>2</sub> 的 <sup>3</sup>B<sub>2</sub> 和 <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup> 态对应于静电作用的物理吸附态. RuN<sub>2</sub> 的一重态和三重态的计算结果跟钌单晶面上的实验值相接近. 而 RuN<sub>2</sub> 在 C<sub>v</sub> 对称性时, 五重态 <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup> 的计算频率比实验值稍低. 在 C<sub>2v</sub> 对称性时, 五重态的计算频率则更低, <sup>3</sup>B<sub>2</sub> 和 <sup>5</sup>A<sub>1</sub> 态不能稳定存在.

**关键词:** Ru; N<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>; 电子态; *ab initio*

**中图分类号:** O641      **文献标识码:** A

## Electronic States and Spectroscopic Properties of RuH<sub>2</sub> and RuN<sub>2</sub>\*

Xia Fei, Lin Yinzong, Xu Zongxiang, Lin Jingdong, Lu Xin, Liao Daiwei\*\*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Using DFT method at B3LYP/6-311G\*\* level, the possible electronic states of RuH<sub>2</sub> and RuN<sub>2</sub> have been calculated, including the chemical adsorption and physical adsorption. For the RuH<sub>2</sub> cluster, electronic states <sup>3</sup>B<sub>2</sub> and <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup> correspond to the physical adsorption. The RuN<sub>2</sub> calculation results were also compared with the experimental values on ruthenium single crystal surfaces. It is found that the single states and the triplet states are in good agreement with the experimental values. For the C<sub>v</sub> symmetry, the calculated frequency of the quintuple state <sup>5</sup>Σ<sup>-</sup> is slightly lower than the experimental value. For the C<sub>2v</sub> symmetry, the frequencies of the quintuple states are much lower than the experiment value and the <sup>3</sup>B<sub>2</sub> and <sup>5</sup>A<sub>1</sub> states are unstable.

**Key words** Ru, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Electronic states, *ab initio*

### 1 引 言

近年来, 第二代氨合成钌基催化剂及其低压节能的合成氨工艺 KAAP (KBR Advanced Ammonia Process)<sup>[1]</sup> 已经被成功运用到合成氨工业中, 但如同已沿用近百年的第一代氨合成铁基催化剂, 对于其微观催化反应机理, 至今仍未取得一致的认识. 虽然惰性的 N<sub>2</sub> 在铁或钌晶面上的活化是速度控制步骤

之一已成共识, 但被活化后的 N<sub>2</sub> 是先解离成 2N 再逐步加氢成氨 (解离式机理), 或是被活化后的 N<sub>2</sub> 就可先加氢然后再解离再逐步加氢成氨 (缔合式机理) 仍存异议. 由于目前还缺乏在真实反应条件下足以令人信服的实验数据, 利用量子化学计算方法来提供有价值的参考信息就显得特别有意义, 特别是含氮团簇的 DFT 计算<sup>[2-4]</sup>. Mortensen 等的 DFT 研究表明<sup>[4]</sup>, 氮在 Ru(0001) 面上解离是一个高度活化

\* Project supported by the the NSF of China (20273053, 29933040 and 20023001) and the 973 project of the DST of China (001CB108906). \*\* Corresponding author, Tel: 0592-2183045; E-mail: dwliao@xmu.edu.cn

Received 25 February 2003; in final form 15 July 2003.

的过程,可能存在两种分子化学吸附态,一种是氮氮键轴垂直于金属表面原子的化学吸附态,另一种是氮分子平躺在金属表面的亚稳态. 本工作对 RuH<sub>2</sub> 和 RuN<sub>2</sub> 簇可能的电子组态及其光谱性质进行了理论研究,以便为更深入地了解氮和氢在金属表面上的活化过程提供有用的信息.

## 2 计算方法

全部计算使用 Gaussian 98 程序完成. 首先,在 B3LYP/6-311G\*\* 方法的水平上对气态氢分子和氮分子的基态作了从头计算. 气态氮分子和氢分子键长的计算值分别为 1.095 和 0.744 Å, 跟实验值 1.10 和 0.74 Å<sup>[3]</sup>吻合,伸缩振动频率计算值分别为 2447.5 和 4419 cm<sup>-1</sup>, 与实验值 2359.0 cm<sup>-1</sup> 和 4395.0 cm<sup>-1</sup><sup>[5]</sup> 误差在 100 cm<sup>-1</sup> 内. 因此,采用 6-311G\*\* 基组对氮和氢的计算结果是准确的. 对于金属钌原子,则采用相对论有效核势基组 Lanl2dz<sup>[6]</sup>, 冻结钌原子内层 28 个电子. 再对钌原子和氮氢分子配合物的一重态、三重态及五重态进行了构型优化,得到了零点校正后的能量及优化构型的理论计算参数,讨论了各个构型的稳定性差异.

## 3 结果与讨论

### 3.1 RuH<sub>2</sub>

根据群论和配位场理论<sup>[7]</sup>,在 C<sub>2v</sub> 对称性下,中心金属原子钌的五个简并 d 轨道将发生能级分裂,分裂后 d 轨道的对称性为 a<sub>1</sub> (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)、a<sub>2</sub> (d<sub>xy</sub>)、b<sub>1</sub> (d<sub>xz</sub>) 和 b<sub>2</sub> (d<sub>yz</sub>). 当氢分子的分子轨道和钌的原子轨道发生作用时,将按对称性匹配的原则,成键轨道 1<sub>g</sub><sup>2</sup> 将和钌对称性匹配的 s、p<sub>z</sub>、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>、d<sub>z<sup>2</sup></sub> 轨道发生重叠形成 RuH<sub>2</sub> 的成键分子轨道. 同时,氢分子的空反键轨道 1<sub>u</sub> 将和钌的 d<sub>xz</sub> 或 d<sub>xy</sub> 轨道重叠形成反馈 d<sup>\*</sup> 键. Landis 等利用价键 (VB) 概念对一系列过渡金属氢化物的化学键分析得出<sup>[8]</sup>, 孤对电子一般占据纯 d 轨道,不占据杂化轨道. RuH<sub>2</sub> 簇为 18 电子体构型,过渡金属 5s 能级较 4d 低,能级差较小,会发生 sd 混杂,而孤对电子则主要占据不参与杂化的金属 d 轨道. 将不同 d 轨道上的电子激发,则可得到相应的单重态、三重态和五重态 (表 1). 以 <sup>3</sup>A<sub>2</sub> 的能量为零点 (E<sub>0</sub>(<sup>3</sup>A<sub>2</sub>) = -94.9837 hartree), 电子态为能量最高的 10 个电子占据轨道.

表 1 RuH<sub>2</sub> 优化几何构型参数

Table 1 Parameters of the optimized geometry for RuH<sub>2</sub>

Symm	Term	Electronic State	E/ a. u.	Ru - H/ Å	H - H/ Å	HRuH/ (°)	(H - H)/ cm <sup>-1</sup>
C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	a <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>2</sub> <sup>2</sup> b <sub>1</sub> <sup>2</sup> a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0.0329	1.565	2.211	89.887	2171.5, 2093.9
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	: a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> a <sub>2</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> a <sub>1</sub> ; : a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> b <sub>1</sub> a <sub>1</sub>	0.0000	1.574	1.910	74.729	2121.3, 2045.2
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	: b <sub>2</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> a <sub>1</sub> a <sub>2</sub> a <sub>1</sub> ; : b <sub>2</sub> a <sub>1</sub> a <sub>1</sub> a <sub>2</sub>	0.0012	1.584	2.380	97.467	2087.9, 2009.3
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	: a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> a <sub>2</sub> a <sub>1</sub> ; : a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> a <sub>2</sub> b <sub>1</sub>	0.0094	1.581	1.727	66.231	2103.7, 2047.9
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	: a <sub>1</sub> b <sub>2</sub> a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> a <sub>2</sub> a <sub>2</sub> ; : a <sub>1</sub> b <sub>1</sub> a <sub>2</sub> a <sub>1</sub>	0.0469	1.897	0.784	23.853	3779.0, 1056.9
C <sub>v</sub>	<sup>5</sup> -	: ; :	0.0343	3.111	0.746		4369.2

从计算结果可以看出,三重态<sup>3</sup>A<sub>2</sub>、<sup>3</sup>B<sub>1</sub>、<sup>3</sup>A<sub>1</sub> 较稳定,而<sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>3</sup>B<sub>2</sub>、<sup>5</sup>- 态的体系能量相对较高.<sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>3</sup>A<sub>2</sub>、<sup>3</sup>B<sub>1</sub>、<sup>3</sup>A<sub>1</sub> 态键长相近,但键角相差较大. 这可以从它们的三维空间分子轨道电子云等值面图 (图 1) 得到解释. 图 1 分别对应<sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>3</sup>A<sub>2</sub>、<sup>3</sup>B<sub>1</sub>、<sup>3</sup>A<sub>1</sub> 态对称性为 a<sub>1</sub> 的分子轨道等值面图和它们的具有 b<sub>2</sub> 对称性反馈 d<sup>\*</sup> 键分子轨道等值面图. 从图 1 中可以看出,<sup>3</sup>A<sub>2</sub>、<sup>3</sup>A<sub>1</sub> 态相对于<sup>1</sup>A<sub>1</sub>、<sup>3</sup>B<sub>1</sub> 而言氢原子间电子云同相重叠程度较大,存在一定的氢氢作用,键角较小.<sup>1</sup>A<sub>1</sub> 中氢氢作用较弱,三重态<sup>3</sup>B<sub>1</sub> 氢原子轨道和

中心金属原子 d 轨道两侧发生较大重叠,导致 Ru - H 键向两侧拉伸,同时键角增大. 尽管如此,这四个态氢原子间间距已经远远超过了实验值 0.74 Å,说明此时氢分子已经近似解离为氢原子. 计算结果表明,在和氢分子轨道匹配的钌的 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>、4d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>、5s、5p<sub>z</sub> 轨道中,5p<sub>z</sub> 轨道的能级较高,参与分子轨道组合的贡献不大,在对称性 a<sub>1</sub> 的分子轨道中,氢的 s 轨道和钌的 4d<sub>z<sup>2</sup></sub>、4d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>、5s 贡献最大,与 Landis 从价键理论得出的轨道杂化结论<sup>[7]</sup>一致.

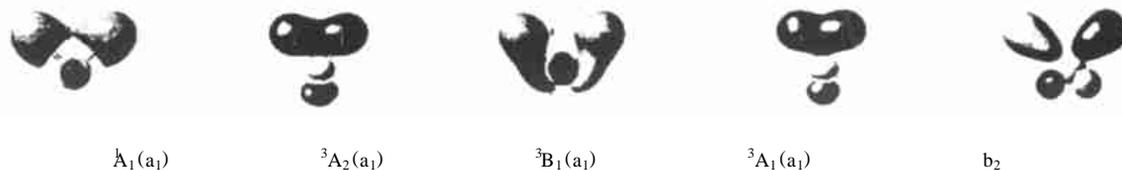


图 1 分子轨道电子云等值面图

Fig. 1 Pattern of isosurfaces for the electron cloud of molecular orbitals

RuH<sub>2</sub> 簇能稳定存在的重要因素是起反馈 d<sup>\*</sup> 键的 b<sub>2</sub> 轨道,其形状如图 1. 若 b<sub>2</sub> 上的一个电子被激发到 轨道上时, b<sub>2</sub> 不能再向氢的反键轨道提供反馈电子,不能形成稳定的配合物,此时得到三重态<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 对应非解离态. 三重态<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 中, Ru - H 键长大于氢钌原子半径之和,氢原子间距为 0.784 Å,略大于实验值 0.74 Å,氢原子和钌原子间重叠布居为 0.0865, H - H 的振动频率为 3779.0 cm<sup>-1</sup>,说明了氢分子并未离解以及和钌发生成键作用. 此时钌和氢分子之间存在静电作用力,氢的成键电子被吸引,氢原子间电子云密度降低,键长有所增长. RuH<sub>2</sub> 的五重态<sup>5</sup> 为线性分子,同三重态<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 具有类似性质. 氢原子之间间距为 0.746 Å,氢钌间重叠布居分析为负值,间距 3.111 Å,也未发生成键作用,体系能量偏高. 五重态<sup>5</sup> 也对应非解离态.<sup>3</sup>B<sub>2</sub>、<sup>5</sup> 的

计算结果正表明这是同金属表面上存在的物理吸附态相吻合的. 非解离态的能量比解离态<sup>3</sup>A<sub>2</sub> 的能量高约 90 ~ 120 kJ/mol.

### 3.2 RuN<sub>2</sub>

3.2.1 端配: 氮分子和过渡金属原子配合时分为端配和侧配两种<sup>[9]</sup>. 端配时,氮分子的 HOMO 轨道 3<sub>g</sub> 同钌的对称性匹配的 s、p<sub>z</sub>、d<sub>z<sup>2</sup></sub> 轨道重叠生成键,电子从氮转移到钌,同时氮的 LUMO 轨道 1<sub>g</sub> 还可以同钌的已占据轨道 d<sub>xz</sub>、d<sub>yz</sub> 重叠生成两个反馈 d<sup>\*</sup> 键. 对于单重态,钌原子除向氮分子提供对称匹配轨道外,其余电子将自旋成对占据在 d<sub>xy</sub>、d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 上. 计算结果见表 2,以<sup>3</sup> 能量为零点 (E<sub>0</sub>(<sup>3</sup>) = -203.3606 hartree),电子组态为能量最高 8 个电子的占据轨道.

表 2 RuN<sub>2</sub> 端配优化几何构型 C<sub>v</sub> 参数Table 2 Parameters of the optimized geometry C<sub>v</sub> for RuN<sub>2</sub> with end-model

Term	Electronic State	E/ a. u.	Ru - N/ Å	N - N/ Å	(N - N)/ cm <sup>-1</sup>
1	2 2 2 2	0.0563	1.924	1.113	2267.8
3	: ; :	0.0000	1.909	1.120	2209.6
3 +	: ; :	0.0123	1.920	1.114	2254.6
5	: ; :	0.0955	2.004	1.130	1941.8

钌单重态<sup>1</sup> 的电子组态为 2 2 2 2,生成了两个反馈 d<sup>\*</sup> 键,还有一对电子占据在 轨道上,由于 轨道二重简并,占据在两个不同的 轨道上能量相等. 当 或 轨道上的电子激发到能级较高的轨道,可以得到稳定的三重态. 从计算结果可以看出,将 轨道上电子激发到一个 轨道上得到<sup>3</sup> 态是稳定的,因此是否成 键对稳定性不会产生影响. 但是,如果将 轨道上的电子激发,将会削弱反馈作用,使 RuN<sub>2</sub> 变得不稳定. 如果同时激发 和 轨道上的电子到更高的能级,则得到五重态<sup>5</sup>. 从表 2 中各个态的键参数和振动频率看来,一重态和三重态

相差不大,以三重态最稳定,五重态的能量最高.

3.2.2 侧配: 侧配时,氮分子的占据轨道 1<sub>u</sub> 向钌的 d<sub>z<sup>2</sup></sub> 轨道输出电子,金属的 d<sub>xz</sub> 或 d<sub>yz</sub> 占据轨道和氮的一个 LUMO 轨道 1<sub>g</sub> 形成反馈 d<sup>\*</sup> 键. 由表 3 可见,取<sup>3</sup>A<sub>1</sub> 的能量为零点 (E<sub>0</sub> = -203.3393 hartree),电子组态为能量最高 8 个电子的占据轨道. 从表 3 还可以看出,一重态和三重态较稳定,各个计算参数较接近. 而五重态的能量较高.<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 和<sup>5</sup>A<sub>1</sub> 不能稳定存在的原因在于,三重态<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 将起反馈作用 b<sub>2</sub> 轨道上的一电子激发,使反馈作用减弱,破坏了<sup>3</sup>B<sub>2</sub> 的稳定性. 而五重态<sup>5</sup>A<sub>1</sub> 的两个 电子都占据在能和氮

表 3 RuN<sub>2</sub> 侧配优化几何构型 C<sub>2v</sub> 参数Table 3 Parameters of the optimized geometry C<sub>2v</sub> for RuN<sub>2</sub> with side model

Term	Electronic State	E/ a. u.	Ru - N/ Å	N - N/ Å	NRuN/ (°)	(N - N)/ cm <sup>-1</sup>
$\dot{A}_1$	$a_1^2 b_2^2 b_1^2 a_1^2$	0.0525	2.180	1.135	30.090	2071.8
$\ddot{A}_1$	: $a_1 b_2 a_1 a_2 b_1$ ; : $b_2 a_2 b_1$	0.0000	2.150	1.140	30.851	2025.5
$\dot{B}_1$	: $b_1 a_1 b_2 a_2 a_1$ ; : $b_2 a_2 a_1$	0.0018	2.147	1.145	30.920	2013.3
$\ddot{A}_2$	: $a_2 b_2 a_1 b_1 a_1$ ; : $b_2 b_1 a_1$	0.0034	2.190	1.130	30.140	2055.7
$\dot{B}_2, ^5A_1$		unstable				
$\ddot{A}_2$	: $a_1 b_1 b_2 a_1 a_2 b_2$ ; : $a_2 b_2$	0.0881	2.221	1.191	31.100	1695.9
$\dot{B}_1$	: $a_2 b_1 b_2 a_1 a_1 a_2$ ; : $b_2 a_1$	0.0954	2.100	1.249	34.570	1546.1
$\dot{B}_2$	: $a_1 b_1 b_2 a_2 a_1 a_2$ ; : $b_2 a_2$	0.0937	2.040	1.269	36.190	1445.2

成反馈键的  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  轨道上,导致此方向上电子云密度过大,斥力增强,计算结果出现虚频。

#### 4 结论

实验上,当氮气在金属钌单晶表面上的覆盖度 = 1/3 时,测得的吸附态氮的 N - N 键长为  $(1.10 \pm 0.04) \text{ \AA}$ <sup>[10]</sup>, Ru - N 键长为  $(2.00 \pm 0.05) \text{ \AA}$ <sup>[10]</sup>, N - N 振动频率为  $2195 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>。从计算结果看来,当氮气和金属原子端配时,单重态和三重态的 N - N 和 Ru - N 的键长计算值在误差允许的范围内,都和实验值吻合得很好,而振动频率除了五重态低了  $253.2 \text{ cm}^{-1}$  外,差值都在  $80 \text{ cm}^{-1}$  以内。侧配时,一重态和三重态的 N - N 和 Ru - N 键长计算值在误差允许的范围内,也和实验值吻合得很好,振动频率比实验值降低了约  $130 \sim 190 \text{ cm}^{-1}$ , 相差不大。五重态的振动频率降低了约  $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值相差太大。

本工作用量子化学从头算方法,在 B3LYP/6-311G\*\* 的水平上,研究了 RuH<sub>2</sub> 和 RuN<sub>2</sub> 可能的电子组态和光谱性质。结果表明, RuH<sub>2</sub> 的  $^3B_2$  和  $^5^-$  态对应于静电作用的物理吸附态。RuN<sub>2</sub> 的一重态和三重态的计算结果跟钌单晶面上的实验值相接近。而 RuN<sub>2</sub> 在 C<sub>v</sub> 对称性时,五重态  $^5^-$  的计算频率比实验值稍低。在 C<sub>2v</sub> 对称性时,五重态的计算频率值则更低,  $^3B_2$  和  $^5A_1$  态不能稳定存在。

氮-钌配位模式的密度泛函计算为氮在金属钌表面的配位方式提供了有益的信息,但是由于模型方法本身的缺陷以及模型选取的限制, RuN<sub>2</sub> 簇的计算结果还不能正确模拟金属表面的性质,特别是氮在金属表面侧配时,明显会受到周围金属原子的

影响,此时, RuN<sub>2</sub> 侧配的计算结果与真实金属表面存在较大的差异。因此,要用模型方法定性地研究氮在金属钌表面的活化情况,必须增大模型,另一方面,由于相同原子数的模型构型较多以及过渡金属簇合物的电子态复杂,因此对于每一种簇模型都需要具体而周详的计算。此类工作正在进行中。

#### 参 考 文 献

- [1] Bielawa H, Hinrichsen O. *Angew. Chem. Int.*, 2001, **40**: 1061
- [2] Lin Yiji (林贻基), Cai Yun (蔡云), Liao Daiwei (廖代伟), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 437
- [3] Ai Hongqi (艾洪奇), Bu Yuxiang (步宇翔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 275
- [4] Mortensen J J. *J. Catal.*, 1997, **169**: 85
- [5] Huber K P, Herzberg G, *Constant of Diatomic Molecules*, New York, 1979.
- [6] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 299
- [7] Cotton F A, Ed, Liu Chunwan (刘春万), *et al. Tran.*, Application of the Group Theory in the Chemistry (群论在化学中的应用), Fuzhou (福州): Fujian Science and Technology Press (福建科学技术出版社), 1999.
- [8] Firman T K, Landis C R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**: 12650
- [9] Dai Anbang (戴安邦), *et al.*, *Inorganic Chemistry*, Vol. 12 (无机化学丛书,第十二卷), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1987. 474
- [10] Bludau H, Gerer M, Over H, Ertl G. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **219**: 452
- [11] Paola R A D, Hoffmann F M, Heskett D, *et al. Phys. Rev.*, B, 1987, **35**: 4236