

氮合成铁催化剂活性中心模型及 分子氮的络合活化

黄 开 辉

(化 学 系)

摘 要

根据 α -Fe晶格参数,表面原子的配位不饱和性,反应的动力学几何因素,络合催化原理,以及由表面原子剩余杂化轨函所组成的基函的量子化学近似计算,本文提出 N_2 的端基吸附不是目前一般认为的垂直吸附在(111)晶面的底端原子上,而是 N_2 端基吸附在(111)晶面配位较底端原子不饱和的一个表面原子上,端基吸附与(111)面斜交约 20° 角,同时有三个与 N_2 分子中心相距约 2.48\AA 的最邻近铁原子侧基络合,生成端基加三侧基 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型络合物。氮合成铁催化剂活性中心,除了这样的4-Fe原子簇吸附中心外,还需要一个和吸附中心毗邻并合用二原子的4-Fe原子簇氮分子离解中心,共构成6-Fe原子簇活性中心。本文提出的活性中心模型及吸附态,解释了 N_2 在铁屑上及钼屑上的吸附场电子发射显微镜图象(Brill et al., & Ishizaka et al.); N_2 或 NH_3 对催化剂预处理所引起的Mössbauer谱图象改变及氮合成活性的增加(Boudart et al.); N_2 在Fe上的X光光电子能谱(Kishi et al.); 说明了由场离子质谱证实的 N_3^+ , N_4^+ 的生成机理(Schmidt); $^{14}N_2$ - $^{15}N_2$ 在Fe, Fe- Al_2O_3 - K_2O 上同位素交换机理,提出 N 或 NH 的表面迁移是同位素交换决定性步骤,从而解释了在Fe, Fe- Al_2O_3 - K_2O 上及 H_2 存在下同位素的显著差异及交换动力学(Ozaki et al.)。

$\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型吸附量子化学近似计算,得到表面各杂化轨函对氮原子间的重叠积分及分子轨函能级相关图。说明了 N_2 的吸附是斜交式而不是垂直插入式,以及端基络合先行,侧基络合对于构型稳定与进一步解离的作用。端基络合 π 反馈远大于侧基络合 π 反馈。讨论了中心原子电位与分子氮的活化与加氢还原的关系。

一、前言

寻找氮合成新型高效催化剂是长期来人们的奋斗目标。自从1913年世界上第一个合成氨工厂采用铁催化剂以来,经过六十多年来的研究,催化剂性能虽然不断有所改善,但现在仍未出现根本性的重大突破。考究其原因,很可能是因为人们对氮合成催化剂微观作用的认识仍然太肤浅,对于妨碍进一步提高催化剂性能的原因未明。研究活性中心模型及其作用机理,有可能为进一步选择新型催化剂提供必要的理论基础。此外,催化基础理论研究中,长期以来进行了氮合成催化剂作用机理的研究,存在着若干很有意义的学术争论问题仍待解决。同时著名专家如 Taylor, Emmett, Темкин, Boudart……等曾在这类催化剂的研究中,提出一些关于催化作用机理的重要概念或原理,例如活性中心、活化吸附、表面不均一性以及多相催化反应动力学著名的动力学公式。因而,对这类催化剂的活性中心模型及催化微观机理的阐明,也有利于检验和充实催化作用的基本概念或原理。

二、前人提出的活性中心模型简评

1960年Ruch^[1a]曾提出 N_2 分子垂直吸附在(111)面 C_{3v} 对称的原子间隙里。1967年Brill, Richer, Ruch等^[1b]从 N_2 在铁屑上吸附后场发射电子显微镜的图象变化,说明 N_2 分子的这种垂直插入式吸附。并认为3-Fe原子簇的空轨道可以接受 N_2 分子的 π 电子从而使 N_2 分子活化。我们下面将说明,这种图象变化应用 N_2 分子与(111)面斜交式的吸附也能说明。 N_2 在铁屑上吸附后,铁金属的电子轨道功增加^[2],吸附结果是Fe送电子给 N_2 分子而不是 N_2 送电子给Fe催化剂, Brill等所提模型没有指出电子反馈的重要性,这是不妥的。

1975年Dumesic, Boudart等^[3]根据实验提出: N_2 或 NH_3 对铁催化剂的予处理,使氮合成活性提高,是由于 N_2 或 NH_3 使表面组成重构,形成更多的在(111)面上表面第二层的 C_7 -Fe体心原子。 C_7 -Fe表示这体心原子的体心单胞顶端表面一个原子削去后还有七个近邻铁原子。

1976年南京大学固氮组^[5]提出七原子簇垂直插入表面第三层底端原子的浅开锅底式活性中心模型。它相当于Brill模型4-Fe原子簇(体心第一近邻原子)再加上邻近单胞较远的三个体心原子(第二近邻原子)。

本文在国内关于固氮酶活性中心模型的工作基础上^{[4][6]},从理论分析并根据已知的实验事实,认为在吸附中心上 N_2 分子的端基吸附不是垂直插入表面第三层底端原子,

而是端基络合在表百最上层原子上，并与(111)百斜交约 20° 的端基加三侧基吸附，同时活性中心除吸附中心外还需要和吸附中心毗邻并用二个铁原子的四铁原子簇氮分子离解中心，构成氮合成催化剂的6-Fe原子簇活性中心。

三、6-Fe原子簇活性中心的结构参数及其作用原理的初步分析

许多实验事实表明，铁催化剂活性中心与(111)百密切相关。场发射电子显微谱图象表明， N_2 优先在Fe(111)百上吸附^[16]。 N_2 在(111)百上的吸附比 N_2 在其他低指数晶百上的吸附快得多^[7-9]。

α -Fe(111)百的晶格结构如图1所示。 α -Fe为体心晶格，图1中的三个体心单胞，当表百露出(111)百时，在表百之上的A, B, D, E原子及体心原子已不存在。1, 2, 3, 6, 10等原子为(111)百最上层原子，5, 7, 9, 等原子为次层原子，4为第三层底端原子。图2是(111)百的俯视图。

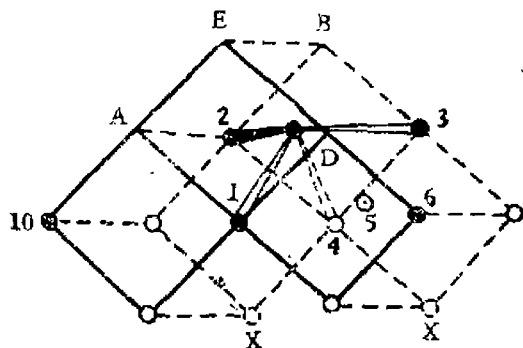


图1 α -Fe(111)百的晶格结构图
A, B, C, D, E为表百原子空位
●表百最上层原子, ⊙表百次层原子,
○表百第三层原子, X键位已饱和的
表百第四层原子。1, 2, 3, 6, 10,
在(111)百最上层

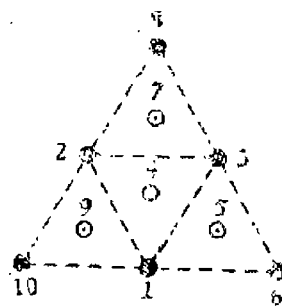


图2 α -Fe(111)百俯视图及六原子簇活性中心模型俯视图
●最上层 ⊙次层 ○底层(第三层)
(1,2,3,4,5,6), (1, 2, 3, 4, 7, 8),
(1,2,3,4,9,10)为六原子簇活性中心
三种可能组合，每次反应用及中一组

我们认为，催化剂表百剩余价键作用力大小与方向是受到作为表百支架的晶格内卍本体原子的价键作用所制约的。由本体原子间价键作用力的本质、大小与方向，可以估计已知表百结构的表百剩余的价键作用力本质、大小与方向。金属的价键理论较不成熟，但金属由同一元素组成，其紧密堆砌方式，晶格参数较完全。作为一级近似，可以设想，表百铁原子也和 α -Fe体心晶格那样，基本上每个铁原子有八个朝向体心晶格顶点方向较强的多原子杂化轨函，它属于最邻近原子间作用（原子间距为 2.48 \AA ），还有六个平行于从体心原子到邻近单胞体心原子的较弱的键的原子杂化轨函（原子间距为 2.866 \AA ），属于次强的多原子杂化轨函。可以近似地认为，每个表百Fe原子的杂化

轨函,除一部分用于与表面内层原子键合外,其他作为表面剩余杂化轨函。

从大基的双氮基络合物的结构与红外光谱分析^[10],固氮酶的活性中心模型及作用机理^[11],以及双氮分子络合活化条件的结构条件的分析^[6], N_2 分子络合活化,端基络合是必不可少的关键步骤。因此首先,应确定端基络合的几何位置。但同时,一般还要求侧基络合的协助。

关于 N_2 在 $\alpha\text{-Fe}(111)$ 面上的吸附的端基络合方向,有人主张垂直于(111)面上的插入于表面第三层的底端原子“4”的端基络合吸附^{[11][5]}。我们认为这种说法还值得商榷。

定性看来,底端原子“4”已与最邻近七个铁原子键合以及与次邻近六个Fe原子键合。十四原子杂化轨函已使用了十三个,只剩下一个原子杂化轨函可再利用。而表面最上层原子“1”“2”“3”,每个原子已与最邻近四个铁原子键合以及与次邻近三个铁原子键合,十四原子杂化轨函只使用七个还有七个剩余杂化轨函。也就是说,表面最上层原子“1”“2”“3”的价键不饱和性远远大于底端原子“4”。 N_2 分子 $3\sigma_g$ 电子(端基)应当首先选择这些表面最上层原子的杂化轨函进行络合。再者, N_2 分子如果在底端原子“4”上垂直插入式络合, ϕ_{4c} 的 π 键反馈能力,由于 ϕ_{41} , ϕ_{42} , ϕ_{43} 的原子间金属键的生成而被约束或大基削弱,这种 $\sigma\pi$ 络合的 π 键是微弱的。而上文已指出, π 键的反馈能力对 N_2 分子的活化是关键。

所以, N_2 首先与 ϕ_{1c} 或 ϕ_{2c} 或 ϕ_{3c} 端基 $\sigma\pi$ 络合,吸附 N_2 分子是与(111)面斜交式的,而不是与(111)面垂直插入式的。这种斜交式的络合,它的侧基络合属于三侧基络合, $\mu_3(\eta^2)$ ^[11],如图3所示。

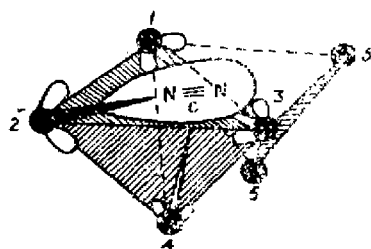


图3 N_2 分子在(111)面上的 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 络合

已知Fe原子共价半径 1.16\AA ,N原子共价半径 0.74\AA 、 N_2 分子的叁键长 1.098\AA ,吸附活化后,叁键伸长到 1.2\AA 左右,则形成 $\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{N}$ 稳定共价键时,Fe到 $\text{N}\equiv\text{N}$ 中心的距离为 2.5\AA 左右,恰好落在体心原子空位(C点)附近($R_{2c}=2.48\text{\AA}$)。如 N_2 分子与 ϕ_{2c} 端基络合, N_2 分子落在 ϕ_{1c} , ϕ_{3c} , ϕ_{4c} 的交叉点,正好同时发挥 ϕ_{1c} , ϕ_{3c} , ϕ_{4c} 三侧基络合的作用。当 N_2 分子与 ϕ_{1c} 或 ϕ_{3c} 端基络合时,相应的其他三侧基发挥作用,情况亦同。吸附中心由表面具有体心空位的(1,2,3,4)原子簇所构成。而表面第二层具有体心原子的(1,3,5,6),(2,3,7,8),(1,2,9,10)等四原子簇(参考图1,2),由于顶端空位(例如图1中的D原子空位)与1,3,6原子间距为 2.866\AA , N_2 分子沿着 ϕ_{1D} 或 ϕ_{3D} 或 ϕ_{6D} 端基吸附,其吸附 $\text{N}\equiv\text{N}$ 中心点不会落在D点附近,不能充分发挥三侧基的同时作用,在几何上不利于形成稳定的 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 构型。

N_2 分子如与 ϕ_{2c} 端基络合后,其末端朝向D原子空位,末端N原子与“5”铁原子距

离约为 1.74\AA 左右。也就是说，末端 N 原子已落在 (1,3,5,6) 作用力范围，促使 N_2 分子离解， NH 落在 (1,3,5,6) 4-Fe 原子簇离解中心上。首端 N 原子则在 (1,2,3,4) 吸附中心上生成过渡态 NH 。吸附中心及离解中心上的 NH ，分别进一步加氢为 NH_3 。 N_2 分子如与 ϕ_{1c} 或 ϕ_{3c} 端基络合，则分别应用 (2,3,7,8) 或 (1,2,9,10) 四原子簇离解中心，参见图 2。

应当注意，斜交式吸附模型也比垂直插入式吸附在几何空间方面有较大的自由调节的余地。因此这样的吸附方式，在化学吸附速率表示式中频率因子较大。

四、实验事实与活性中心模型的关联

(一) 吸附场发射电子显微镜实验事实及六原子簇模型对图象形成的解释

Brill 的实验表明^[1]，铁屑的场发射电镜图象， N_2 吸附后 (111) 面的图象由亮变暗，但 (100) 一类晶面图象也变化，不过较不明显。 N_2 分子如采取与 (111) 面斜交式的吸附，由于端基及侧基原子的 π 电子反馈，金属功函数增加^[2]，从而使 (111) 面发射电子减少，(111) 面的图象由亮变暗。

金属 Mo 的晶格也是体心晶格，它也有氨合成催化活性。Mo 原子的电负性(1.30)比 Fe 原子的电负性(1.64)小，Mo 原子反馈电子的能力大于 Fe 原子，同时 Mo d 电子较 Fe 少， d 空穴多，较易生成 Mo_2N 。Mo 较易使 N_2 解离，其场发射电镜图象也表明这点。石塚和彦的实验表明^[12]，在 $p_{\text{N}_2} = \sim 10^{-8}$ Torr。钼屑加热到 300°K ，吸附场发射图象发生明显变化，在 (121) 一类晶面与 (011) 一类面之间出现亮点[四个亮点分别落在 (121) 与 (011) 之间， $(12\bar{1})$ 与 $(10\bar{1})$ 之间， $(21\bar{1})$ 与 $(10\bar{1})$ 之间， (211) 与 (101) 之间]。这样的图象变化，可用本文上节提出的离解模型得到说明。如图 4 所示。

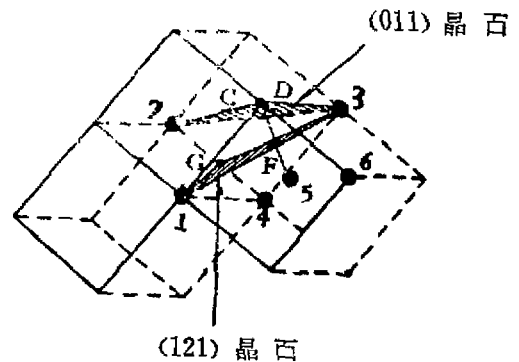


图 4 N_2 离解后，N 末端落位的区域 (在 DF 之间)

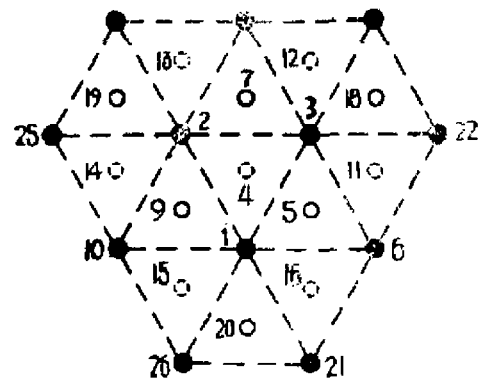
通过原子“1”，原子“3”以及 G 点（原子“2”与“4”的联线的中点）的晶面，属于 (121) 一类的晶面。而通过原子“2”，“3”与 C 的晶面属于 (011) 类的晶面。亮点出现在 (121) 与 (011) 面 DF 之间，可以解释为 N_2 分子沿 ϕ_{2c} 络合， N_2 分子末端朝向 D， N_2 分子离解后，N 原子落在 DF 之间。

(二) 场离子质谱的实验数据及在 6-Fe 原子簇上生成 N_3^+ , N_4^+ 机理

场离子质谱是场发射电镜与质谱联用, 吸附分子在高电场下的电离, 这电离分子可由高灵敏度质谱仪检验出来, 由此可检查吸附品种。Schmidt 发表了 NH_3 在铁梢上的场离子质谱实验结果^[13]。如表一所示。

离子类型	强度 (相对)	离子类型	强度 (相对)	离子类型	强度 (相对)
N_2^+	$1 \leq .0$	N_3^+	3.5	NH_4^+	2.3×10^4
N_2H^+	5.0×10^3	N_3H^+	2.5	NH_3^+	1.0×10^6
$N_2H_2^+$	3.5×10^3	$N_3H_2^+$	6.5	$NH_4^+ \cdot NH_3$	2.85×10^3
$N_2H_3^+$	1.0×10^3				
$N_2H_5^+$	1.0×10^3	$N_3H_4^+$	1.5	N_4^+	1.2
$FeN_2H_2^+$	3.3×10^3	$N_3H_5^+$	1.0	N_4H^+	1.0
$N_2H_7^+$	1.0-10.0	$FeN_3H_2^+$	1.0-10.0		
($n=0,1,\dots,6$.)					

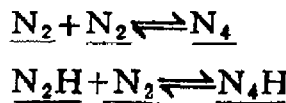
由表一可知, 吸附态中还有 N_3 , N_4 之类的吸附品种生成。但无发现 N^+ 与 N_2^+ , 而且 N_2^+ 之量少于 N_4^+ 。这说明 N_4^+ 的生成, 并非气相 N_2^+ 与吸附 N_2 作用, 也说明 N_3^+ 的生成, 并非气相 N^+ 与 N_2 的作用。Schmidt 对于 N_3^+ , N_4^+ 之类的品种生成, 未作出解释。显然, 如果采取 N_2 的垂直插入式吸附模型是难于解释 N_4^+ 的生成。譬如说, 第一个 N_2 分子垂直地插入底端原子“4”, 由于吸附的几何要求, 第二个 N_2 分子只可能垂直插入吸附在“11”, “12”, “13”, “14”,

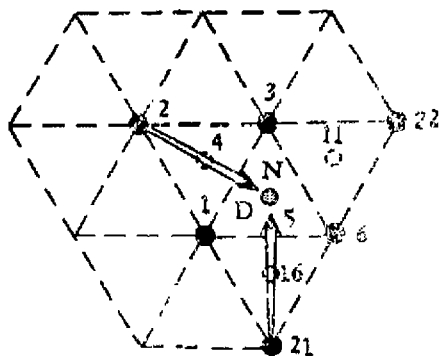


● 最上层原子 ○ 次层原子
○ 底端原子 (可能的垂直插入吸附位)
图5 α -Fe(111) 百俯视图及 N_2 分子在(111)百的垂直插入吸附位

“15”, “16” 等底端原子。吸附 N_2 分子与吸附 N_2 分子距离约为 4.05 \AA , 要它们互作用生成 N_4 显然是困难的。如图 5 所示。

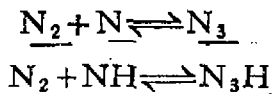
六原子簇活性中心模型则可以说明 N_4^+ 的生成。如图 6 所示。 N_2 分子如朝着 ϕ_{2D} 端基络合, 其末端 N 原子朝向 (1,3,5,6) 原子簇的顶端 D 原子空位, 另一 N_2 分子如朝着 $\phi_{21,D}$ 端基络合, 其末端 N 原子也朝向 D 原子空位。则二个吸附分子有机会生成 N_4 。即



图6 α -Fe (111) 百俯视图及 N_4^+ , N_4^+ 生成机理

电子发射后, 生成 N_4^+ 及 N_4H^+ 。

同时, 如果在D 原子空位上已吸附了 N 或 NH , 则 N_2 端基络合在“2”或“21”或“22”原子上, 而末端N原子朝向 N 或 NH 的吸附 N_2 , 可以直线生成 N_3 或 N_3H 。即



电子发射后, 生成 N_3^+ , N_3H^+ 。

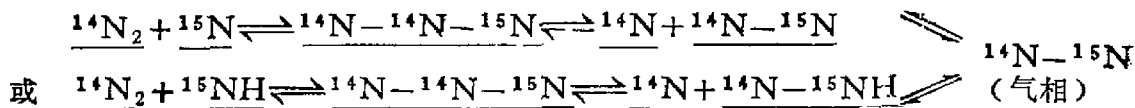
N_4^+ 的生成再一次说明斜交式 ω_1 , $\mu_3(\eta^2)$ 型吸附以及吸附中心外 还需要离解中心的假设。

(三) $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ 同位素交换动力学实验事实及其微观作用机理

Ozaki 等^[14a, b] 1968, 1971 年先后发表纯 Fe 催化剂上及双促进催化剂 ($Fe-K_2O-Al_2O_3$) 的 $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ 同位素交换动力学, 纯铁催化剂同位素交换速度恒于吸附平衡时吸附氮分子 ($^{14}N_2$) 为气相氮分子 ($^{15}N_2$) 置换的速度。而双促进催化剂则相反, 平均置换速度恒于交换速度。只是初期的置换速度 (即 N_2 分子吸附最弱的最大置换速度) 才约略等于交换速度。 H_2 存在对这两种催化剂的交换速度的影响截然不同, 对纯铁催化剂而言, H_2 存在对交换速度无影响, 而双促进催化剂 ($Fe-K_2O-Al_2O_3$) 在 H_2 存在时在 $351^\circ C$ 下能使交换速度约增加五倍。不过, 用 D_2 代替 H_2 , 交换速度减少 $\frac{1}{1.07}$ 。

一般认为, $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ 的同位素交换机理是: $^{14}N_2$, $^{15}N_2$ 分子各自吸附解离为 ^{14}N , ^{15}N , 然后生成 $^{14}N^{15}N$, 最后脱附为气体 $^{14}N^{15}N$, 但用此机理, 难于对上述几个实验结果作统一的解释。尤其是在双促进剂铁催化剂上, 为什么交换速度可以大于脱附速度?

我们认为, N_2 同位素交换机理, 除了表面吸附态 ^{14}N , ^{15}N 作用生成 $^{14}N^{15}N$ 外, 还可能按具体情况不同程度地按上节所述的 N_3 生成的机理进行交换。即



由于增加了 ^{15}N 与分子氮 $^{14}\text{N}_2$ 直接交换的途径从而可能大大增加同位素交换速度。 N_2 的垂直插入吸附模型,由于 N_2 与 N 之间不在直线上,较难生成 N_3 ,也较难使 N_3 在另一吸附中心立即分解为 N_2 与 N ,达到同位素交换的目的。斜交形吸附模型则不然。

这种同位素交换历程如图7所示。

图7中表明,由于表面不均一性(其实质也可能是诱导不均一性), N_2 分子吸附位有强有弱,图7中5为弱吸附位, N_2 易在弱吸附位上脱附。而在强吸附位上,脱附速度较迟。

对于双促进催化剂,由于 K_2O 降低金属轨出功^[2],降低 N 或 NH 在表面的吸附力,使 N 或 NH 在表面上迁移速度增加。如果 N_3 表面生成速度, N_3 表面离解速度与吸附分子置换速度相近。同时,由于助剂作用, N 或 NH 的表面迁移较快,迁移速度接近于这弱吸附位上的置换速度,但大于较强吸附位的置换速度,那末,就可观察到同位素交换速度与初期置换速度相近(初期置换速度是在最弱的吸附位上置换)。而在较强的吸附位上,由于脱附较迟,同位素大多通过 NH 等表面迁移并通过弱吸附位进行与 N_2 同位素交换及脱附,加快了交换速度,则可观察到较强吸附位的置换速度小于交换速度。

对于纯铁催化剂,由于 Fe 表面轨出功较双促进铁催化剂的表面轨出功大, N 或 NH 在表面的吸附力强。 N 或 NH 表面迁移速度迟,所以交换速度小于置换速度。

Ozaki认为难以解释的是:在 $\text{Fe}^{[15]}$, $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3^{[16]}$, $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}^{[17]}$, $\text{Ru}-\text{K}-\text{AC}^{[18]}$ 上交换速度(R)均正比于 $P_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}$ (在 N_2 分压小时)。按一般交换动力

$$\text{学机理, } R = k\theta_{\text{N}}\theta_{\text{N}} = k \frac{(K_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}})^2}{(1 + K_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}})^2}, \text{ 在 } p_{\text{N}_2} \text{ 小时, } R \text{ 应与 } p_{\text{N}_2} \text{ 的一次方成正比,}$$

这结论与实验结果不符。如果我们假设:交换速度的决定性步骤是 N 或 NH 的表面迁

$$\text{移速度, 那末, } R = k\theta_{\text{N}} = \frac{k K_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}}{1 + K_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}}}, \text{ } p_{\text{N}_2} \text{ 小时, } R \text{ 与 } p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} \text{ 成正比。这正与实验事}$$

实符合。

由于交换速度主要决定于表面 N 或 NH 的表面迁移。又由于 NH 与表面键合强度较 N 的表面键合强度小,估计 NH 迁移速度大于 N 的迁移速度。那末,对于双促进剂铁催化剂, H_2 在 K_2O 助剂的作用下有利于生成 NH (详见另文^[19]),所以观察到 H_2 对同位素交换速度促进的效应。由于 NH 与 ND 的表面键能无本质的差异,因而 H_2 与 D_2

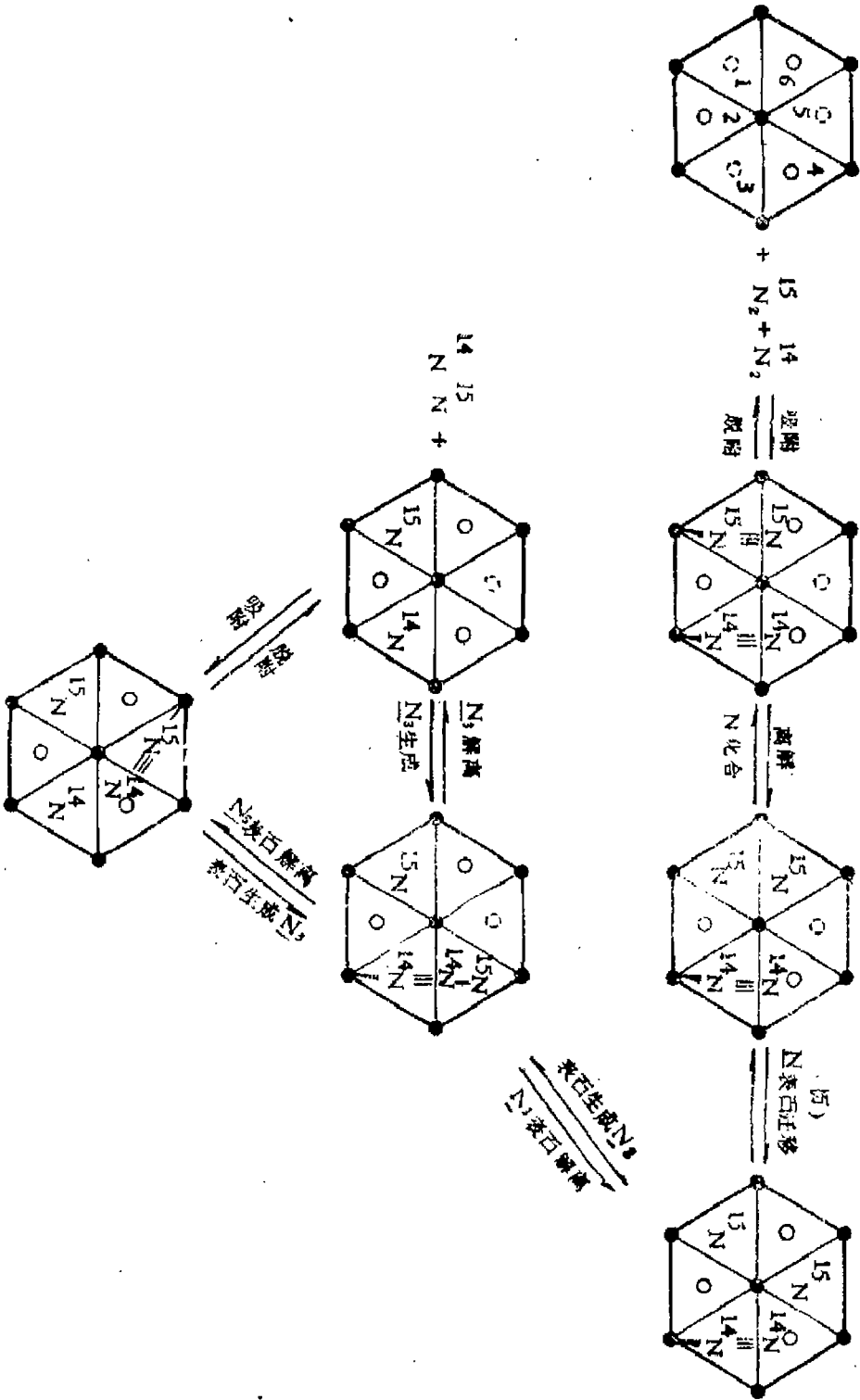


图 7 $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$ 吸附, 解离与同位素交换历程

用,那末, N_2H_4 在Cu上吸附为双位,而 N_2 在Fe上吸附为端基络合双位,加上多侧基络合,起了4个H的作用,两者的光电子能谱的 $N(1s)$ 相近,就可能作出解释。

五、量子化学近似计算

七十年代催化理论的一个重要动向,就是综合利用各种实验技术所得到的数据,从原子级的微观角度进行理论分析,以便搞清楚某些重要催化剂的催化作用微观模型。

近年来,LCAO-MO, EHMO, CNDO, SCF- X_{α} SW 量子化学计标法在催化中的应用逐渐增多^[20]。对金属原子簇上吸附络合物的催化计标,有所进展^[21-24]。 N_2 在金属上的吸附模型的催化计标,也有所报导^[25-32]。不过,这些计标大都采用EHMO, CNDO等方法,以自由原子的原子轨函为线性组合的基函,忽略了催化剂表面轨函受晶格内卞制约作用。有许多对金属相结构敏感的催化反应(non-facile reaction),怎么说明相结构对催化剂表面轨函的制约关系,及其对催化剂性能的影响,看来有必要进一步研究。本文提出应用由相结构决定的金属杂化轨函为基函,对 α -Fe金属吸附模型进行初步催化计标,就是一种尝试。

(一) 金属杂化轨函为基函的近似计标方法的基本要点

本文提出的近似计标方法的基本要点如下:

(1) 催化剂表面剩余价键作用力大小与方向是受作为表面支架的晶格内卞价键作用力所制约的。本体原子间价键作用力的本质、大小与方向,可以作为估计表面剩余的价键作用力的本质、大小与方向的基础。

(2) 金属原子间的价键作用,可以看为几类原子杂化轨函共同作用所组成。按金属晶格的对称性,可以进行杂化轨函的分类。例如,把最邻近原子间距的原子组成第一类杂化轨函 $\phi_i^{(1)}$,把次邻近原子间距的原子组成第二类杂化轨函 $\phi_j^{(2)}$ 。

(3) 按吸附模型的原子空间坐标,求得任意二作用原子 a, b 的原子间距 R ,按Mulliken等计标重叠积分的方法^[34],推导出含有d轨函的重迭积分计标公式。并计标二原子轨函 a, b 间的重迭积分 $S(a, b, r)$ (原子轨函采用Slater原子轨函)。

(4) 按吸附模型的原子空间坐标,利用Eulerian角空间坐标交换,分别把吸附分子的旧空间坐标及基函的旧空间坐标转换为在作用键轴上的新坐标系,又通过逆矩阵么元

变换, 得到逆变换矩阵, 得到 (x, y, z) 表达为新的 (x', y', z') 的变换式。进一步把吸附分子波函数及 ϕ_i 都表达为建立在键轴上的新坐标系的原子轨函线性组合表达式。计算出重迭积分 S 。

(5) 讨论如何简化得出久期方程, 并求出定性结果。

(二) 在体心晶格的过渡金属 (111) 面上的表面杂化轨函及 N_2 斜交式 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 吸附的分子轨函

α -Fe、Mo、W等过渡金属, 它的晶格都属于体心晶格, 它们都能吸附 N_2 分子, 对氮合成反应都有活性。

在前节中, 我们已用现代实验数据说明了 N_2 在这体心晶格 (111) 面上进行 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型吸附的状况, 如图 1 所示。图 1 的坐标系参见图 8。

N_2 分子在②原子上端基络合, 并保持在原来晶格中最邻近原子间的成键方向。①, ②, ③, 和 E 原子构成正四面体, ④, A, B, D 原子构成另一套四面体。这二套四面体通过 C 点绕着 Z 轴的四次轴旋转, 可以互相转换。因此, 这种杂化轨函相当于正四面体杂化轨函。它可用下列波函数表示^[36]:

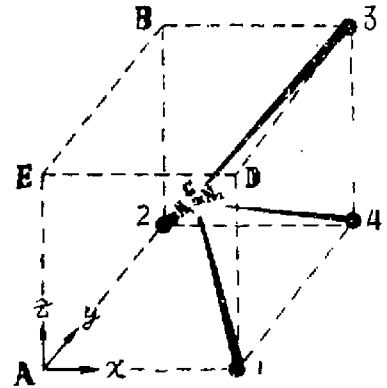


图 8 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型吸附杂化轨函的坐标系

$$\phi_{2C} = \frac{1}{2}S + \beta(P_x - P_y + P_z) + \sqrt{\frac{1}{4} - \beta^2} (-d_{xy} - d_{yz} + d_{xz}) \quad (1)$$

$$\phi_{1C} = \frac{1}{2}S + \beta(-P_x + P_y + P_z) + \sqrt{\frac{1}{4} - \beta^2} (-d_{xy} + d_{yz} - d_{xz}) \quad (2)$$

$$\phi_{3C} = \frac{1}{2}S + \beta(-P_x - P_y - P_z) + \sqrt{\frac{1}{4} - \beta^2} (d_{xy} + d_{yz} + d_{xz}) \quad (3)$$

$$\phi_{4C} = \frac{1}{2}S + \beta(-P_x - P_y + P_z) + \sqrt{\frac{1}{4} - \beta^2} (d_{xy} - d_{xz} - d_{yz}) \quad (4)$$

(註: 坐标原点都放在该轨函的原子上)

$\phi_{2A}, \phi_{2B}, \phi_{1A}, \phi_{1D}, \phi_{3B}, \phi_{3D}$ 的表面杂化轨函, 代表原来晶格次邻近原子间的键合的波函数。它的杂化轨函是 d^2sp^3 杂化。可用下列式子表示:

$$\phi_{2A} = \frac{1}{\sqrt{6}}S - \frac{1}{\sqrt{2}}P_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} \quad (5)$$

$$\phi_{2B} = \frac{1}{\sqrt{6}}S + \frac{1}{\sqrt{2}}P_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \quad (6)$$

$$\phi_{1D} = \frac{1}{\sqrt{6}} S + \frac{1}{\sqrt{2}} P_z + \frac{1}{\sqrt{3}} d_{z^2} \quad (7)$$

$$\phi_{1A} = \frac{1}{\sqrt{6}} S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_z - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} \quad (8)$$

$$\phi_{3D} = \frac{1}{\sqrt{6}} S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_y - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} - \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} \quad (9)$$

$$\phi_{3B} = \frac{1}{\sqrt{6}} S - \frac{1}{\sqrt{2}} P_x - \frac{1}{\sqrt{12}} d_{z^2} + \frac{1}{2} d_{x^2-y^2} \quad (10)$$

这种斜交式 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型吸附模型, 通过原子②, N_1, N_2, D 有一对称面。它的点群属于 C_{1h} (或 C_s)。 N_2 分子的坐标系是选择 $M-N_1-N_2 \rightarrow$ 为 Z 轴, X 轴在对称面上垂直于 Z 轴。而 $\vec{Z} \times \vec{X}$ 的矢量叉乘方向为 Y 轴。

在原子②上的表面剩余杂化轨道, 属于四面体杂化轨道的有 $\phi_{2C}, \phi_{2C_1}, \phi_{2C_2}, \phi_{2C_3}$, 分别对应于 (1), (3), (2), (4) 式。

属于 d^3sp^3 杂化轨道的有 $\phi_{2A}, \phi_{2B}, \phi_2, \vec{d} \times \vec{B}$, 分别对应于 (5), (6), (8) 式。其他原子上的基函数可仿此推得。

(三) 结果及讨论

在 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 吸附模型中, 吸附中心原子表面剩余杂化轨道对吸附氮原子间的重叠积分及交换积分, 如表三所示。

表二 氮原子轨道(i)与表面杂化轨道(j)间的重叠积分*

i	j	S_{ij}	i	j	S_{ij}	
$N_{1\sigma}$	ϕ_{2C}	0.24298	$(p_y)_{N_1}$	ϕ_{2C}	-9.4906×10^{-4}	
	ϕ_{2C_1}	0.20692		ϕ_{2C_1}	1.20604×10^{-3}	
	ϕ_{2A}	0.15311		ϕ_{2A}	0.017234	
	ϕ_{2B}	0.15311		ϕ_{2B}	-0.017234	
	ϕ_{1C}, ϕ_{3C}	0.031478		ϕ_{1C}, ϕ_{3C}	2.39773×10^{-5}	
	ϕ_{1C_1}, ϕ_{3C_1}	0.011766	ϕ_{1C_1}, ϕ_{3C_1}	4.14095×10^{-5}		
	ϕ_{1A}, ϕ_{3A}	0.011830	ϕ_{1A}, ϕ_{3A}	4.96891×10^{-4}		
	ϕ_{1B}, ϕ_{3B}	0.011830	ϕ_{1B}, ϕ_{3B}	-4.9689×10^{-4}		
		ϕ_{4C}	0.10592		ϕ_{4C}	-2.31399×10^{-3}

i	j	S_{ij}	i	j	S_{ij}
$N_2\sigma$	ϕ_{1C}, ϕ_{3C}	0.11257	$(p_y)_{N_2}$	ϕ_{1C}, ϕ_{3C}	-1.15699×10^{-4}
	ϕ_{1C_2}, ϕ_{3C_2}	0.093290		ϕ_{1C_2}, ϕ_{3C_2}	1.69275×10^{-4}
	ϕ_{1A}, ϕ_{3A}	0.083197		ϕ_{1A}, ϕ_{3A}	1.97036×10^{-3}
	ϕ_{1B}, ϕ_{3B}	0.083197		ϕ_{1B}, ϕ_{3B}	1.97036×10^{-3}
	ϕ_{4C}	0.024824		ϕ_{4C}	4.79547×10^{-5}
$(p_z)_{N_2}$	ϕ_{2C}	-8.6011×10^{-5}	$(p_x)_{N_2}$	ϕ_{1C}, ϕ_{3C}	7.24352×10^{-6}
	ϕ_{2C_2}	0.013090		ϕ_{1C_2}, ϕ_{3C_2}	7.65667×10^{-5}
	ϕ_{2A}	7.45485×10^{-3}		ϕ_{1A}, ϕ_{3A}	7.6284×10^{-5}
	ϕ_{2B}	7.45485×10^{-3}		ϕ_{1B}, ϕ_{3B}	7.6284×10^{-5}
				ϕ_{4C}	6.6485×10^{-5}
$(p_x)_{N_2}$	ϕ_{3C}, ϕ_{1C}	-3.49527×10^{-5}			
	ϕ_{3C_2}, ϕ_{1C_2}	6.12735×10^{-4}			
	ϕ_{3A}, ϕ_{1A}	3.02596×10^{-4}			
	ϕ_{3B}, ϕ_{1B}	3.02596×10^{-4}			
	ϕ_{4C}	1.37782×10^{-4}			

* H_{ij} 计算应用 *Cushachas* 近似公式^[35], 它随 H_{ii} , H_{jj} 的取值不同而不同。

由表二可看出, 端基络合的氮子的重叠积分均大于侧基氮子的重叠积分。尤其是 π 轨函间的重叠积分, 端基远大于侧基。这说明 π 反馈能力, 端基络合的反馈占主要地位。端基的 σ 键的重叠积分较侧基大, 不过, 侧基氮子杂化轨函 ϕ_{1C} 或 ϕ_{3C} 对氮分子末端氮原子 (N_2) 的 σ 键重叠积分为 0.11257; 它与端基 ϕ_{2C} 相应的 σ 键重叠积分为 0.24298 比较, 是一个不小的数值。因而侧基络合通过 σ 键作用对 N_2 吸附构型的稳定化及随后的解离起了重要的作用。

在端基络合先行过程中, (111) 面上 Fe_2 一类氮子, 剩余杂化轨函较多, 每个轨函的 σ 重叠积分均不小 (参考表二), 它们总的重叠积分远远大于底端氮子 ϕ_{4C} 单一杂化轨函的 σ 重叠积分。因而端基络合首先是在表面配位较不饱和的氮子上进行斜交式络合, 而不是垂直插入底端氮子。其次, 上面已讨论过在 π 反馈中端基 π 反馈占主导地位, 而垂直插入式络合, 由于类似于 ϕ_{2A} , ϕ_{2B} 的轨函已为金属氮子间键合, 其 π 反馈能力是远小于使用 ϕ_{2C} 斜交式络合。此外, 斜交式络合在进一步氮分子解离中, 还可以使用解离中心另二个氮子的 σ 键对末端氮原子 (N_2) 的作用。

由金属氮子杂化轨函进一步考虑线性组合分子轨函时, 会迁到归一化因子选择 (金

展杂化轨函数大于原子轨函数所引起的)及金属晶格杂化轨函数波函数相位符号与吸附分子匹配的选择问题。

本文采用下述方法进行对 π 分子轨函数的简化处理。由于吸附中心各原子中,相应地有一个或二个同类的且 S_{ij} 相同的杂化轨函数的 π 重叠积分远大于其他杂化轨函数,例如在 π_y 方向上, ϕ_{2A} , ϕ_{2B} 的 S_{ij} 比同原子的其他杂化轨函数 ϕ_{2C} , ϕ_{2C3} 约大十四倍以上。 ϕ_{1A} , ϕ_{1B} 或 ϕ_{3A} , ϕ_{3B} 也相应地较 ϕ_{1C3} , ϕ_{1C} 或 ϕ_{3C3} , ϕ_{3C} 等约大十倍以上。而且 ϕ_{2A} , ϕ_{2B} 的相位,由于吸附模型的对称性,坐标符号刚好相反。 $\phi_{2A} + \phi_{2B}$ 相当于 d_{yz} 原子轨函数,这样就可以从每一个原子中选用一个起主导作用的 $\phi_{2A} + \phi_{2B}$ 一类的杂化轨函数与 N_2 分子进行匹配组成六维分子轨函数久期方程。结果得到分子轨函数及能级相关图。如图 9 所示。求得的波函数,举几例如下:

$$\begin{aligned} \varphi_{(1\pi_g)_y} = & -0.60135665 \phi_{N_1,y} + 0.58411112 \phi_{N_2,y} - 0.04471056 \phi_{Fe_1,y} \\ & + 0.53909837 \phi_{Fe_2,y} + 0.04471056 \phi_{Fe_3,y} + 0.05058914 \phi_{Fe_4,y} \dots \dots \dots (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{(1\pi_g)_x} = & -0.64487855 \phi_{N_1,x} + 0.63760466 \phi_{N_2,x} - 0.03089253 \phi_{Fe_1,x} \\ & + 0.41914271 \phi_{Fe_2,x} - 0.03089253 \phi_{Fe_3,x} - 0.00170380 \phi_{Fe_4,x} \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

其中 Fe_2 为端基原子, Fe_1 , Fe_3 , Fe_4 为侧基原子。(11)式表明,端基 π 反馈能力约大于侧基原子 π 反馈能力六倍到十二倍(如果以分子轨函数线性组合的系数大小作为衡量标准)。

$$\begin{aligned} \varphi_{3\sigma_g} = & -0.70090246 \phi_{N_1\sigma} + 0.70920052 \phi_{N_2\sigma} + 0.02315986 \phi_{Fe_1\sigma} \\ & - 0.06461597 \phi_{Fe_2\sigma} + 0.02315986 \phi_{Fe_3\sigma} - 0.02285574 \phi_{Fe_4\sigma} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{2\sigma_u} = & 0.70843104 \phi_{N_1\sigma} + 0.70303105 \phi_{N_2\sigma} + 0.02707330 \phi_{Fe_1\sigma} + 0.0423656 \phi_{Fe_2\sigma} \\ & + 0.02707330 \phi_{Fe_3\sigma} + 0.024753777 \phi_{Fe_4\sigma} \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

(13), (14)式表明,侧基 Fe_1 , Fe_3 , Fe_4 原子通过 σ 键对吸附构型稳定化及随后的解离作用。侧基 Fe 原子综合的贡献是个不小的数值。

由于篇幅所限,由其他的 H_{ii} 数值的计算结果及其他分子轨函数从略。

金属原子的电荷或 VSIE 对 π 键的活化有重要作用。对 $Fe-N_1-N_2$ 的 π 键的久期方程式计算数据表明,金属原子带正电荷的增加,金属 Fe 电子迁移到 $1\pi_g$ 能级的反馈迁移能随之增加,如表三所示。如果 VSIE 达到 7.8925,迁移能近 1 电子伏特(23千卡)为了降低 π 反馈的迁移能,必须保证中心原子的电位较高,即电子轨出功要小。这与固氮酶活性中心要求 ATP 的作用及要求电子迁移线路畅通,以及与 EDA 催化剂加进碱金属以提高金属原子电位是一致的。

上述量化计算仅是初步的定性结果,目前正在进行 EHMO 法的较精确的计算,详见另文。

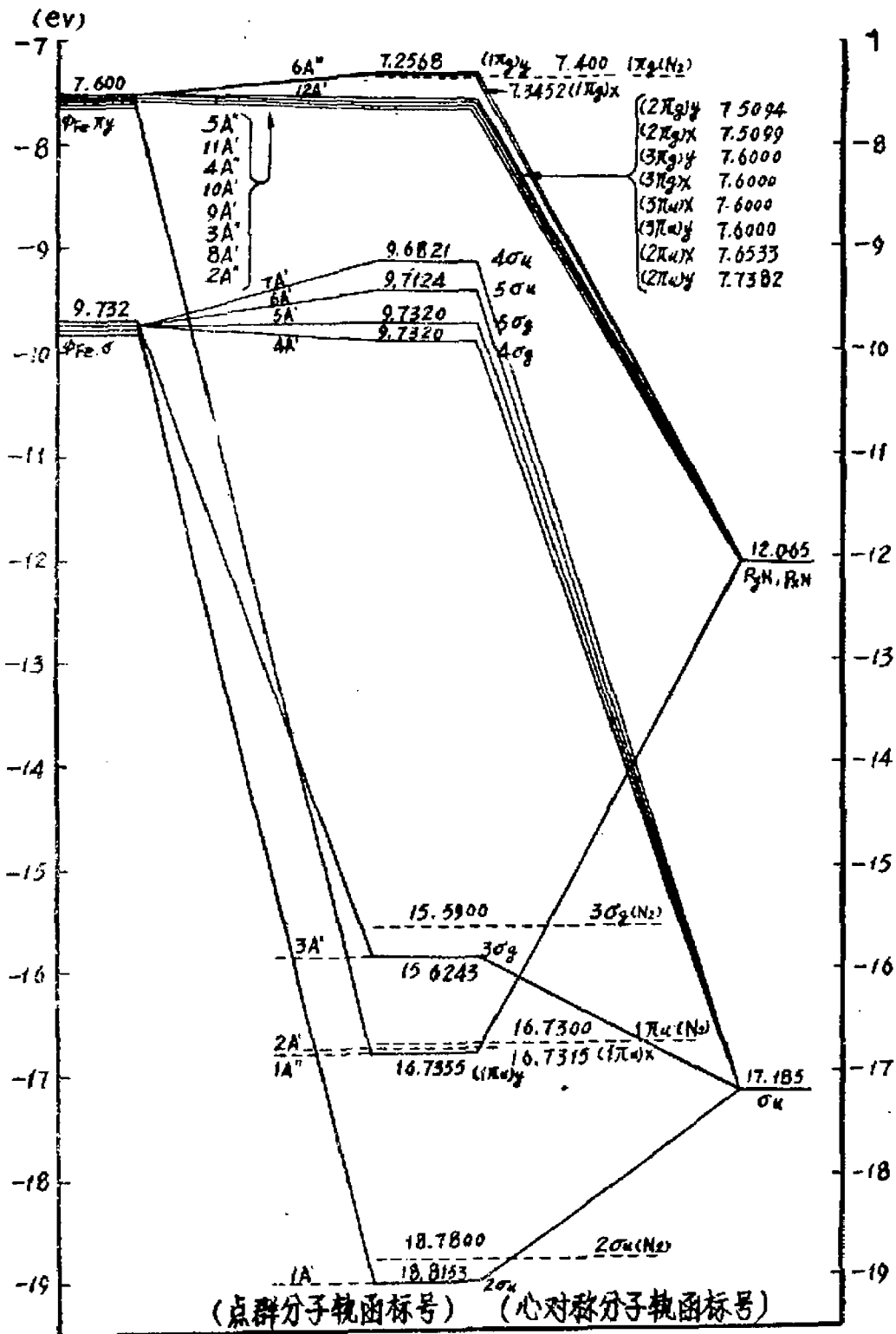


图 9 斜交式 $\omega_1, \mu_3(\eta^2)$ 型吸附分子轨道能级排列次序及能级相关图
(图中能级计标数据是未采用自洽的初步数据)

表三 Fe原子 VSIE 与电子迁移能

轨入VSIE (ev)	9.8925	7.3952	7.500	7.600	7.650	7.8925
轨入电荷	0.07825	0.1174	0.1258	0.1336	0.1357	0.1565
首端N负电荷	1.48747	1.26628	1.1352	1.06971	1.05200	1.01809
末端N负电荷	1.48452	1.25655	1.1265	1.06288	1.00460	1.01435
氮分子负电荷	0.97199	0.52283	0.2617	0.1326	0.99746	0.03244
金属(2 π_g) _y 到 N2 $1\pi_g$ 的迁移能	-0.5383	-0.1821	0.2080	0.2710	0.3099	0.5257

本文在撰写过程中得到蔡启瑞老师指导和物构组张乾二老师提供许多宝贵意见。厦门大学数学系林叔荣同志协助久期方程式的计算。大连工学院化工系韩宝华同志用电子计算机核算。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] (a) Ruch, E., Zehn Jahre Fonds der Chem-Industrie, Verband der Chemischen Industrie e. v., Fonds der Chemischen Industrie Düsseldorf, 1960, p. 163 cf. 1(b) (b) Brill, R., Ritcher, E. L., Ruch, E., *Angew. Chem. Intern. Edit.* 6(1967), 882.
- [2] Лагненор, С. С., Др., *Кин. и Кат.*, 5 (1964), 478.
- [3] Dumesic, J. V., Topsøe, H., Boudart, M., *J. Catal.*, 37 (1975), 513.
- [4] 厦门大学化学系固氮组, *中国科学*, 5 (1976), 497.
- [5] 南京大学化学系固氮组, *化学学报*, 35 (1977), 141.
- [6] 福建物构所固氮组, *科学通报*, 20 (1975), 540.
- [7] Bonzel H. P., *Surface Sci.*, 68 (1977), 245.
- [8] Broden, G., Gafner, G., Bonzel, H. P., *Appl. phys.*, 13 (1977), 333.
- [9] Ertl, G., Grunze, M., Weiss, M., *J. Vacuum Sci. Technol.*, 13(1976), 314.
- [10] 吉林大学固氮小组, 分子氮络合物, 1973全国固氮会议论文.
- [11] Muetterties, L. E., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975), 257. 99(1977), 743.
- [12] 石塚和彦, *触媒* 11 (1969), 2, 212.
- [13] Schmidt, W. A., *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 7 (1968), 2, 139.
- [14] (a) Morikawa, Y., Ozaki, A., *J. Catal.*, 12 (1968), 145.
(b) Morikawa, Y., Ozaki, A., *J. Catal.*, 23 (1971), 97.
- [15] Борсков, Г. К., Горбунов, А. И., Масанов, О. Л., *ДАН СССР*, 123 (1958) 90.
- [16] Schulz, G., et al., *Z. phys. Chem.*, (NF), 64 (1969), 333.
- [17] Takezawa N., Toyoshima, I., *J. Catal.*, 19 (1970), 271.
- [18] Urabe, K., Aika, I., Ozaki, A., *J. Catal.*, 32 (1974), 108.
- [19] 黄开辉, *厦门大学学报*, (1978), 3, 130.
- [20] Боран, С., Забарядне, Р., *Кин. и Кат.*, 18 (1977), 2, 359.
- [21] Blyholder, G., Coulson, C. A., *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967), 1762.
- [22] Роев, Л. М., Засуха, В. А., *Ж. Физ. Химии*, 45 (1972), 322.
- [23] Dunken, H., Fritche, H. C., Kadura, P., Künn, L. D., Müller, H., Opitz, C., *Z. Chem.*, 12 (1972), 433.
- [24] Baezold, R. C., *J. Catal.*, 29 (1973), 129.
- [25] Яцмировский, К. В., Кружляк, Ю. А., *Докл. АН СССР*, 189 (1969), 885.
- [26] Кружляк, Ю. А., Яцмировский, К. В., *Теор. и Эксперим. Химия*, 5 (1969), 308.
- [27] Яцмировский, К. В., *Теор. и Эксперим. Химия*, 6(1970), 729.
- [28] Zahradnik, R., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 37 (1972), 1173.
- [29] Засуха, В. А., Роев, Л. М., *Кин. и Кат.*, 15 (1974), 246.
- [30] Роев, Л. М., *Ж. Физ. Хим.*, 45(1971), 427.

- [31] Беноградова С. ч., Борашько, Ю. А., *Ж. Физ. Хим.*, 47(1973), 789.
[32] Гагарин, С. Г., Лытвина, И. А., Жоюнерян. Г. А., *Кав. и Кав.*, 17 (1976), 612.
[33] Sandorfy, C., *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 615.
[34] Mulliken, R. S., Rieke, C. A., Orloff, D., *J. Chem. phys.*, 17 (1949), 1249.
[35] Cushachas, L. C., *J. Chem. phys.*, 43 (1965), 157.
[36] Schläfer, H. L., Gliemann, G., *Basic Principles of Ligand Field Theory*, 1969, 484.
[37] 吉林大学化学系固氮小组, 吉林大学学报 1973, 1, 77.
[38] Chatt, J., Richards R. L., in Postgate, J. R., ed. *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation*, 1971, 67.
[39] Ballhausen, C. J., Gray, H. B., *Molecular Orbital Theory*, 1964.
[40] Kishi, K., Roberts, M. W., *Surface Sci.*, 62(1977), 252.

A Model of Active Center on Ammonia Synthesis Iron Catalysts and Coordination Activation of N_2

Huang K. H.

(*Department of Chemistry*)

ABSTRACT

Based upon the α -Fe lattice parameters, the coordination unsaturation of surface atoms, the geometrical factor of catalytic reaction kinetics, the principles of coordination catalysis, and preliminary results of quantum-chemical calculation of overlap integrals between the residual hybrid orbitals of metal surface atoms and the frontier orbitals of N_2 , it is proposed that chemisorption of N_2 onto the tetranuclear active-centers on the exposed (III) plane of α -Fe is more likely effected by end-on coordination to one of the three surface atoms and triple-side-on coordination to the remaining two surface atoms and the bottom atom, i. e., a $\omega_1/\mu_3(\eta^2)$ type coordination with the principle axis of N_2 inclined about 20° to the exposed (III) plane of α -Fe. Such a tetra-nuclear adsorption center in conjunction with two other neighboring surface atoms of the α -Fe lattice, forms a hexa-nuclear dissociation center of partially hydrogenated dinitrogen ligand, and functions as the catalytic active-center for the ammonia-synthesis reaction.

This model and the proposed adsorption type of N_2 give better explanations for the experimental facts such as: (1) the FEM features (e. g., the formation of N_3^+ and N_4^+) of N_2 adsorption on body-centered-metal tips of α -Fe and Mo; (2) mechanisms of isotopic exchange between $^{14}N_2$ and $^{15}N_2$ on unpromoted Fe and doubly-promoted Fe catalysts.

The relative magnitudes of the overlap integrals, indicate that end-on coordination on a metal surface atom should make by far the greatest contribution to the back-donation of electron to the N_2 ligand, while multiple-side-on coordination should be more effective in reducing the electron density in the bonding orbitals ($3\sigma_g$ and $1\pi_u$) of N_2 .