

## Ru催化N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>反应合成氨的两态反应机理

吴晶晶 王永成\* 康娟霞  
(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)UB3LYP方法对Ru在单重态、三重态及五重态势能面上催化N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>反应合成氨的两态反应机理进行理论研究,发现该反应为典型的两态反应。计算得到最低能量交叉点(MECP)处自旋-轨道耦合常数( $H_{\text{soc}}$ )及双程系间穿越几率( $P^{\text{ISC}}$ ), MECP1:  $H_{\text{soc}}=508.34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_2^{\text{ISC}}=0.85$ , MECP9:  $H_{\text{soc}}=269.21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_2^{\text{ISC}}=0.27$ 。运用能量跨度模型(energetic span model)确定Ru催化合成氨反应的转化频率(TOF)决速过渡态(TDTS)为<sup>3</sup>TS2-3, TOF决速中间体(TDI)为<sup>3</sup>IM9。

**关键词:** 合成氨; 两态反应; 自旋-轨道耦合; 系间穿越几率; 最低能量交叉点

中图分类号: O641.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)09-1536-11

DOI: 10.11862/CJIC.2021.184

## Two-State Reaction Mechanism Ammonia Synthesis from of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Catalyzed by Ru

WU Jing-Jing WANG Yong-Cheng\* KANG Juan-Xia  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** The two-state reaction mechanism of NH<sub>3</sub> synthesis from N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> catalyzed by Ru are theoretical studied on the singlet, triplet and quintet potential energy surface, and the density functional theory (DFT) UB3LYP methods was used, which is a typical two-state reaction. We calculated spin-orbital coupling constant ( $H_{\text{soc}}$ ) and intersystem crossing probability ( $P^{\text{ISC}}$ ) at minimum energy crossing point (MECP) respectively, for MECP1:  $H_{\text{soc}}=508.34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_2^{\text{ISC}}=0.85$ ; for MECP9:  $H_{\text{soc}}=269.21 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P_2^{\text{ISC}}=0.27$ . We used energy span model to determine that turnover frequency (TOF)-determining transition state (TDTS) of the reaction is <sup>3</sup>TS2-3 and TOF-determining intermediate (TDI) of the reaction is <sup>3</sup>IM9.

**Keywords:** synthetic ammonia; two-state reaction; spin-orbital coupling; intersystem crossing probability; minimum energy crossing point

## 0 引言

氨是工业生产和化肥合成不可或缺的原料,合成氨反应是20世纪最重要的科学进步成果之一<sup>[1-2]</sup>。在过去几十年中,氨被广泛地应用于肥料行业,提高了粮食生产率,促进了世界人口的增长<sup>[3-4]</sup>。而且近期研究发现,氨是一种重要的能量储存媒介和无碳能源载体<sup>[5-6]</sup>,这引起了研究者们对于合成氨的环保节能工艺研究的广泛关注<sup>[7-9]</sup>,因此,今后人类社会对氨的需求并不会减少。

合成氨反应的关键在于活化N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>键级为3,键能高达941 kJ·mol<sup>-1</sup>,因此,N<sub>2</sub>的活化需要极为苛刻的条件<sup>[10-12]</sup>。在无催化剂条件下,H<sub>2</sub>活化N<sub>2</sub>分子所需跨越的3个能垒,分别为523.84、240.58和274.05 kJ·mol<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>。合成氨反应热力学行为虽然是放热反应,但反应能垒极高,常温常压下反应十分困难。催化剂在合成氨反应中能够活化N<sub>2</sub>,降低反应势垒,对于促进反应高效快速的发生起到极为关键的作用。因此,人们在开发高效能催化剂方面进行了大量的研究。Ru位于合成氨催化剂活性火山型曲

收稿日期:2021-01-31。收修改稿日期:2021-06-25。

国家自然科学基金(No.21263023)资助。

\*通信联系人。E-mail: ycwang@163.com, Wangyc@nwnu.edu.com.cn

线的顶端位置,表现出适中的N吸附能和较高的催化活性,催化性能甚至优于目前广泛使用的铁基催化剂<sup>[3,14-15]</sup>,具有高效能、高活性的特性。

Ru原子外层电子排布为4d<sup>7</sup>5s<sup>1</sup>,d轨道电子未填满,存在自旋平行的单电子,既可以提供电子,也可以接受电子,具有较高的催化活性。但同时,反应中单电子可能受到自旋-轨道耦合作用而发生自旋翻转<sup>[16]</sup>,使反应发生在2个或者多个势能面上,使得反应成为“两态反应”或“多态反应”<sup>[17-21]</sup>。Ru催化合成氨反应的机理目前在理论研究方面尚有欠缺,特别是可能存在的“两态反应”现象更是常常被忽略。针对这一现象,采用密度泛函理论(DFT)<sup>[22-24]</sup>计算方法,在计算单重态、三重态、五重态势能面的基础上,分析了Ru催化N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>反应合成氨过程中不同势能面之间的电子跃迁可能性,计算了两势能面最低能量交叉点<sup>[25]</sup>(minimum energy crossing point, MECP)处的自旋-轨道耦合常数( $H_{\text{SOC}}$ )及系间窜越几率( $P^{\text{ISC}}$ ),并由此得到了反应的最低能量反应路径,得以深入理解Ru催化合成氨反应的微观机理。此外,为给理论研究和实际应用提供有用信息,利用Kozuch提出的能量跨度模型<sup>[26-28]</sup>从理论层面计算Ru的转化频率(turnover frequency, TOF),确定了反应的决速过渡态(TDTS)和决速中间体(TDI),以期为合成氨催化剂的性能评估提供理论参考。

## 1 计算方法与理论背景

### 1.1 几何构型的优化

DFT已广泛应用于过渡金属化学的理论计算,采用(DFT)UB3LYP方法<sup>[29-30]</sup>,对H、N非金属元素采用6-311++G(3df,3pd)基组<sup>[31-32]</sup>,对过渡金属Ru采用SDD赝势基组。对反应体系的单重态、三重态、五重态势能面上的所有反应物、中间体、过渡态和产物的几何构型进行全参数优化和频率分析,得到了对应稳定结构的热力学物理量、零点矫正能和振动频率。确定各反应物、中间体和产物的能量为局部极小,各过渡态为鞍点,具有唯一振动虚频。过渡态到反应物和产物的基元步骤经内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)<sup>[33]</sup>计算证实其可靠性。

本研究中主要计算工作运用Gaussian09程序<sup>[34]</sup>完成,反应物发生反应的活性位点预测、电荷分解分析、轨道相互作用图的绘制、静电势的计算及分析借助Multiwfn程序包<sup>[35]</sup>完成。反应中的键演变过

程运用自然键轨道(natural bond orbital, NBO)方法分析。

### 1.2 自旋-轨道耦合常数及系间窜越几率计算

最低能量交叉点(MECP)的搜索运用Yoshizawa等的IRC单点垂直激发方法<sup>[36]</sup>,借助Harvey的能量梯度优化法<sup>[37]</sup>得到。根据非绝热理论,不同自旋多重态在MECP处发生自旋态混合,在自旋-轨道耦合作用下,原准简并的势能面因消除简并发生分离,分离能为 $2H_{\text{SOC}}$ ,自旋-轨道耦合作用越强,分离能越大。自旋-轨道耦合能的计算采用Gamess程序<sup>[38-39]</sup>完成。MECP的非绝热系间窜越几率( $P^{\text{ISC}}$ )采用跃迁公式Landau-Zener公式(1~3)<sup>[40-42]</sup>计算:

$$P_{\text{LZ}} = \exp \left[ \frac{-2\pi H_{\text{SOC}}^2}{h |\Delta F|} \sqrt{\frac{\mu}{2(E - E_{\text{MECP}})}} \right] \quad (1)$$

$$P_1^{\text{ISC}} = 1 - P_{\text{LZ}} \quad (2)$$

$$P_2^{\text{ISC}} = P_{\text{LZ}}(1 - P_{\text{LZ}}) \quad (3)$$

其中, $P_{\text{LZ}}$ 为跃迁几率; $h$ 为普朗克常数; $H_{\text{SOC}}$ 为不同自旋态之间自旋-轨道耦合矩阵元; $\Delta F$ 为2个不同自旋态势能面之间的梯度差; $\mu$ 为MECP的折合质量; $E$ 为反应物的相对能量; $E_{\text{MECP}}$ 为MECP的相对能量。

### 1.3 能量跨度模型

催化TOF能够很好地反映催化剂的本征活性,是评价催化剂活性的重要指标<sup>[43]</sup>。本文中运用Kozuch提出的能量跨度模型和循环反应控制度<sup>[44-45]</sup>的概念,从理论层面估算催化剂的TOF。 $\Delta G_r$ 为总反应的Gibbs自由能差,对于 $\Delta G_r < 0$ 的反应,当确定了决速态(TDTS,TDI)后,就可得到TOF与能量跨度 $\delta E$ 之间的近似关系式(4~5), $\delta E$ 即为催化反应过程的表观活化能。

$$\text{TOF} \approx \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp \left( -\frac{\delta E}{RT} \right) \quad (4)$$

$$\delta E = \begin{cases} T_{\text{TDTS}} - I_{\text{TDI}} & \text{TDTS在TDI之前} \\ T_{\text{TDTS}} - I_{\text{TDI}} + \Delta G_r & \text{TDTS在TDI之后} \end{cases} \quad (5)$$

其中, $T_{\text{TDTS}}$ 和 $I_{\text{TDI}}$ 分别为决速过渡态和决速中间体的Gibbs自由能, $k_{\text{B}}$ 为玻尔兹曼常数, $T$ 为温度, $R$ 是理想气体常数。

Kozuch等参照Compbell对循环反应速率控制度的表示,定义了TOF控制度 $X_{\text{TOF}}$ 的概念,某一态(过渡态 $i$ 或者中间体 $j$ )的 $X_{\text{TOF}}$ 值越大,该态对TOF的影响越大。用 $T_i$ 和 $I_j$ 表示第 $i$ 过渡态和第 $j$ 中间体的Gibbs自由能, $\Delta G_{ij}$ 表示为态 $i$ 和态 $j$ 的Gibbs自由能差。用能量准确表示 $X_{\text{TOF}}$ 则可以写成:

$$X_{\text{TOF}, T_i} = \frac{\sum_{j=1}^{11} \exp[(T_i - I_j - \Delta G'_{ij})/(RT)]}{\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^{11} \exp[(T_i - I_j - \Delta G'_{ij})/(RT)]} \quad (6)$$

$$X_{\text{TOF}, I_i} = \frac{\sum_{i=1}^7 \exp[(T_i - I_j - \Delta G'_{ij})/(RT)]}{\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^{11} \exp[(T_i - I_j - \Delta G'_{ij})/(RT)]} \quad (7)$$

$$\Delta G'_{ij} = \begin{cases} \Delta G_r & \begin{cases} i = 1, 2 & j > i \\ i = 3, 4 & j > i + 1 \\ i = 5, 6 & j > i + 2 \\ i = 7 & j > i + 3 \end{cases} \\ 0 & \begin{cases} i = 1, 2 & j \leq i \\ i = 3, 4 & j \leq i + 1 \\ i = 5, 6 & j \leq i + 2 \\ i = 7 & j \leq i + 3 \end{cases} \end{cases} \quad (8)$$

各态的  $X_{\text{TOF}}$  需符合公式:

$$\sum_{i=1}^7 X_{\text{TOF}, T_i} = 1; \sum_{j=1}^{11} X_{\text{TOF}, I_j} = 1 \quad (9)$$

## 2 结果与讨论

Ru 原子外层电子组态为  $4d^7 5s^1$ , 基态为五重态  $^5\text{Ru}$ , 受到激发时,  $5s$  轨道上的单电子跃迁到  $4d$  轨道, 第一激发态为三重态  $^3\text{Ru}$ , 第二激发态为单重态  $^1\text{Ru}$ 。为考察 Ru 原子对  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  的催化循环反应, 分别计算了 Ru 在单重态、三重态、五重态下催化  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  反应的势能面, 在多势能面上对反应进行了综合分析讨论。

### 2.1 几何构型优化及构型参数

对 Ru 催化  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  反应生成氨过程中各基元反应的中间体及过渡态进行全几何构型优化, 各驻点的结构及参数如图 1 所示(仅列出三重态, 单重态、

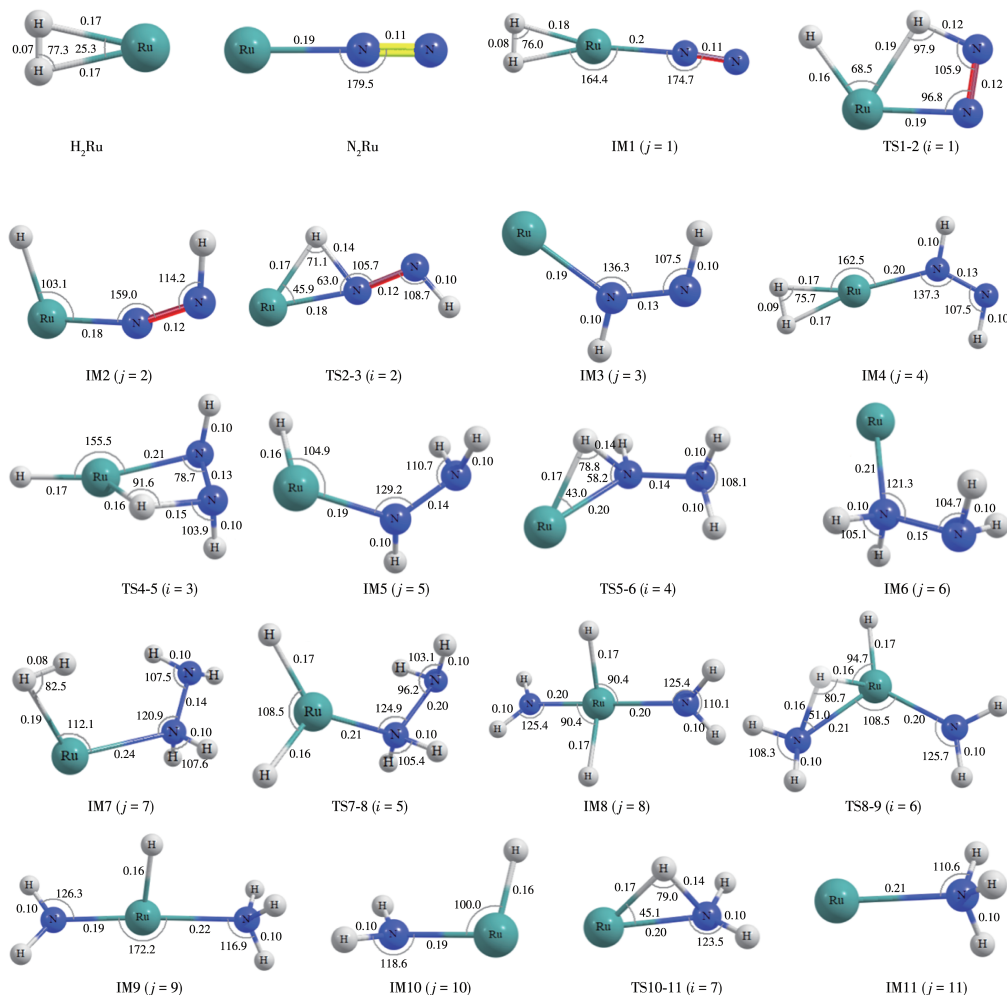


图1 B3LYP/6-311++g(3df, 3pd)Usdd 水平下三重态势能面各驻点的几何构型(键长为 nm, 键角为°)

Fig.1 Optimized geometries for stationary points on triplet potential energy surfaces at the B3LYP/6-311++g(3df, 3pd)Usdd level (Distances in nanometer and angles in degrees)

五重态各驻点及参数列在图S1、S2中, Supporting information), 能量列在表S1中。

## 2.2 反应位点预测

经计算, 基态五重态具有最低能量, 反应以五重态进入反应通道。Ru同时与N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>相互作用时, 存在2种可能的反应方式: (1) Ru与H<sub>2</sub>形成Ru-H<sub>2</sub>后再与N<sub>2</sub>反应。 (2) 与(1)相反, Ru与N<sub>2</sub>形成Ru-N<sub>2</sub>后再与H<sub>2</sub>反应。

分析Ru、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>的前线分子轨道(FMO)(图2), Ru的LUMO轨道、SOMO轨道分别与N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>的HOMO、LUMO轨道对称性匹配。<sup>5</sup>Ru的LUMO轨道与N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>的HOMO轨道能差均十分接近, 分别为1 084.33和1 066.74 kJ·mol<sup>-1</sup>。

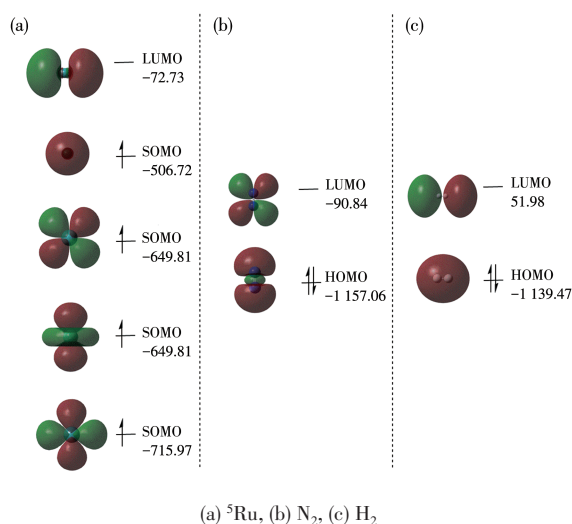


图2 <sup>5</sup>Ru、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>的FMOs(能量单位: kJ·mol<sup>-1</sup>)

Fig.2 FMOs of <sup>5</sup>Ru, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> (Energy unit: kJ·mol<sup>-1</sup>)

运用Multiwfn程序中的静电势<sup>[46-47]</sup>计算、预测反应活性位点, 图3显示了<sup>5</sup>Ru、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru及H<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru的表面静电势极值点。<sup>5</sup>Ru的静电势极值点均为正值(图3c), 静电势极大值 $V_{s,max}=35.06$  kJ·mol<sup>-1</sup>, 正电位与负电位相互吸引, 静电势极大值处容易吸引亲核试剂。H<sub>2</sub>有环键轴的等值负电位, 静电势极小值 $V_{s,min}=-11.17$  kJ·mol<sup>-1</sup>, H只有一个电子, 涉及共价键, 通常很少形成线性结构。Ru原子将会以垂直H<sub>2</sub>键轴方向进攻, 静电势极大值处与H<sub>2</sub>的环键轴负电位相互作用, 与2个H原子分别成键, 形成H<sub>2</sub>Ru(图3d), 结合能 $\Delta E=20.31$  kJ·mol<sup>-1</sup>。N<sub>2</sub>在N端有2处负电位极小值,  $V_{s,min}=-34.94$  kJ·mol<sup>-1</sup>, N的负电性比H更强, Ru从N<sub>2</sub>的N端位进攻, 在非共价作用力下形成线性结构, 结构见图3e, 结合能 $\Delta E=13.32$  kJ·mol<sup>-1</sup>, 低于形成H<sub>2</sub>Ru时的结合能。

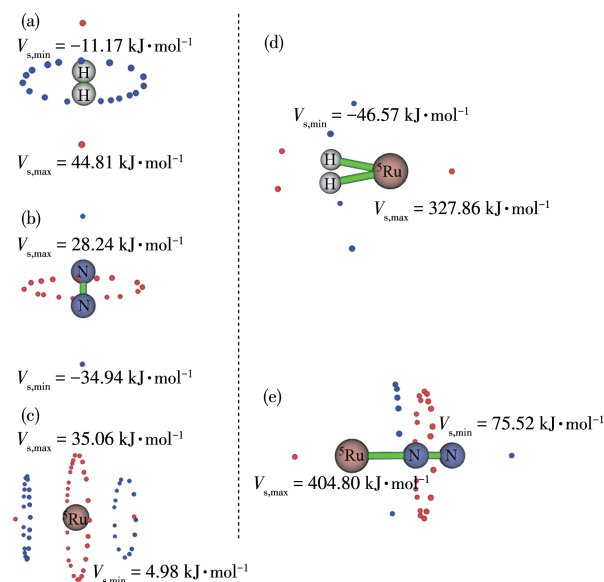


图3 (a) H<sub>2</sub>、(b) N<sub>2</sub>、(c) Ru、(d) H<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru和(e) N<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru的表面静电势极值点分布图(红色为极大值, 蓝色为极小值)

Fig.3 Extreme value points of surface electrostatic potential of (a) H<sub>2</sub>, (b) N<sub>2</sub>, (c) Ru, (d) H<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru, and (e) N<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru (red is the maximum and blue is the minimum)

由于N的电负性, 引起Ru—N—N的电子密度由Ru向N偏移, Ru端电子密度减小, 极化增强。N<sub>2</sub>Ru的Ru端具有较高的正电位, 静电势极大值 $V_{s,max}=404.80$  kJ·mol<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>Ru中Ru端的静电势为327.86 kJ·mol<sup>-1</sup>, 相比较而言, N<sub>2</sub>Ru的静电势极大值处静电势能更强。静电势越大, Ru端 $\sigma$ -穴更易与负电位相互作用, 更容易与亲核试剂发生反应。从静电势的角度出发, 可以认为N<sub>2</sub>Ru更为稳定, <sup>5</sup>Ru优先与N<sub>2</sub>结合。

## 2.3 电荷分解分析

基态<sup>5</sup>Ru能量比<sup>3</sup>Ru能量低74.04 kJ·mol<sup>-1</sup>, 比<sup>1</sup>Ru能量低236.30 kJ·mol<sup>-1</sup>, 反应沿五重态势能面进入反应通道, Ru优先与N<sub>2</sub>相互作用。形成N<sub>2</sub>Ru时, 单重态势能面能量降低了170.46 kJ·mol<sup>-1</sup>, 三重态能量降低了105.62 kJ·mol<sup>-1</sup>, 五重态能量升高了13.32 kJ·mol<sup>-1</sup>, 不同自旋态势能面上N<sub>2</sub>Ru的形成表现出差异性。以N<sub>2</sub><sup>3</sup>Ru、N<sub>2</sub><sup>5</sup>Ru为例, 运用Multiwfn程序对N<sub>2</sub>Ru复合物进行电荷分解分析(charge decomposition analysis, CDA)<sup>[48-49]</sup>。

由于体系存在未配对的电子, CDA分析中采用UB3LYP非限制性开壳层计算方法, 定义Ru为片段1, N<sub>2</sub>为片段2, 对三重态/五重态N<sub>2</sub>Ru的 $\alpha$ 及 $\beta$ 轨道

分别进行研究,轨道相互作用如图S3所示,三重态/五重态  $N_2Ru$  的 HOMO、LUMO 能量及 HOMO-LUMO 能差见表S2和图4。

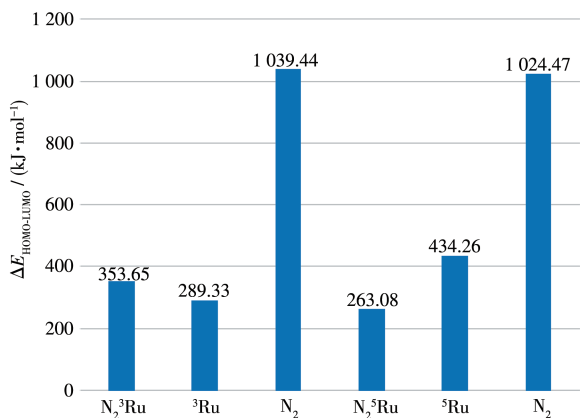


图4 三重态/五重态  $N_2Ru$   $\alpha$  轨道的 HOMO-LUMO 能差  $\Delta E$

Fig.4 HOMO-LUMO gap  $\Delta E$  of  $\alpha$  orbitals of triplet/quintet  $N_2Ru$

分析显示,  $N_2^3Ru$   $\alpha$  轨道的 HOMO-LUMO 能差为  $353.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 比  $^3Ru$  增大了  $64.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $N_2^3Ru$  的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道主要由  $^3Ru$  原子轨道贡献构成。  $^3Ru$  的 LUMO+1 轨道参与形成 LUMO 轨道, 造成了  $N_2^3Ru$  的 LUMO 轨道能级抬高, HOMO-LUMO 能差变大,  $^3Ru$  向  $N_2$  净转移电子数 0.004 3 (图5)。  $\beta$  轨道中,  $^3Ru$  的 HOMO-LUMO 能差为  $186.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $N_2^3Ru$  的 HOMO-LUMO 能差为  $177.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 能差变化不大。  $N_2^5Ru$   $\alpha$  轨道的 HOMO-LUMO 能差为  $263.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 较  $Ru$  减小了

$171.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\beta$  轨道仅增大了  $28.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

总体来讲,  $N_2^3Ru$  复合物 HOMO-LUMO 能差在  $^3Ru$  原子及  $N_2$  分子轨道线性组合过程中显著增大,  $N_2^3Ru$  的 HOMO-LUMO 能差明显减小, 因此, 三重态复合物更难发生电子的跃迁,  $N_2^3Ru$  较  $N_2^5Ru$  更为稳定。 另一方面, 在形成  $N_2Ru$  时, 三重态  $\alpha$  轨道及  $\beta$  轨道总的净转移电子数为 0.111 1, 而五重态为 0.076 4, 三重态净转移电子数更多, 更有利于  $N_2$  的解离, 促进反应进行。

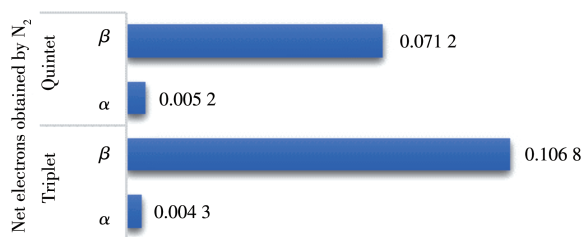


图5 三重态/五重态  $N_2Ru$  复合物  $Ru$  向  $N_2$  净转移电子数

Fig.5 Net electrons transferred from  $Ru$  to  $N_2$  on the triplet/quintet  $N_2Ru$

## 2.4 势能面交叉

$N_2^3Ru$  比  $N_2^5Ru$  更稳定, 能量更低, 体系在  $N_2Ru$  前形成势能面交叉点 CP1 (图6), 如果能够在该处发生有效系间窜越, 反应体系将由五重态跃迁到三重态势能面上进行。

$N_2Ru$  中  $Ru$  端基结合  $H_2$ , 同时使  $H-H$  解离形成 IM1, 接下来是连续两步的  $H$  向  $N$  转移过程,  $H$  转移基元反应的过渡态  $^3TS1-2$  及  $^3TS2-3$  的虚频分别为

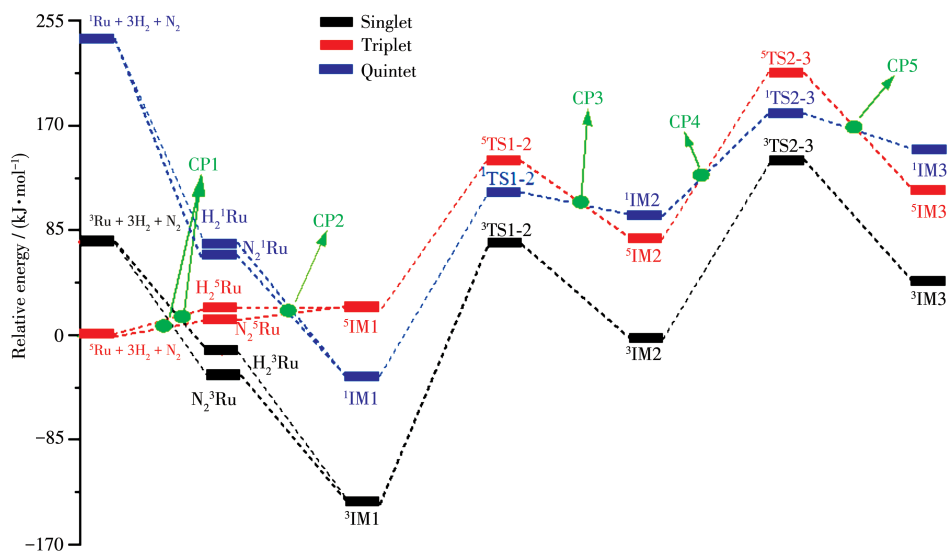


图6 B3LYP/6-311++g(3df, 3dp)Usdd 水平下  $Ru$  催化  $N_2$  与  $H_2$  反应的反应势能面图

Fig.6 Potential energy surface diagram of reaction between  $N_2$  and  $H_2$  catalyzed by  $Ru$  at the B3LYP/6-311++g(3df, 3dp) Usdd level

933.39 和 1 055.76 cm<sup>-1</sup>, 振动方向均为 H 自 Ru 向 N 转移的振动方向。能垒分别为 207.15、140.99 kJ·mol<sup>-1</sup>, 远低于无催化剂的合成氨加氢反应能垒 (523.84 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup>, 极大地促进了反应进行。<sup>3</sup>IM3 的 NBO 分析结果为:  $\sigma(\text{N2}-\text{N3})_1=0.732\ 9(sp^{1.56})\text{N2}+0.680\ 4(sp^{2.35})\text{N3}$ ,  $\pi(\text{N2}-\text{N3})_2=0.769\ 4(sp)\text{N2}+0.638\ 7(sp)\text{N3}$ , 说明<sup>3</sup>IM3 已形成 N—H 键, 原 N≡N 叁键中的一个  $\pi$  键断裂, 形成 RuN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

图 7 为 RuN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应的势能面图, 由图可

见, 加 H<sub>2</sub> 反应仍然在三重态势能面上完成。插 H<sub>2</sub> 过程与上步反应类似, H<sub>2</sub> 被 Ru 的正电位吸引形成复合物, 同时解离 H—H 键。接着连续两步发生由 Ru 到 N 的 H 转移, 形成 IM6[RuN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>], <sup>3</sup>TS4-5 和 <sup>3</sup>TS5-6 分别是 H 转移的过渡态, H 原子转移分别需要跨越 113.94 和 123.66 kJ·mol<sup>-1</sup> 的能垒, 相比较无催化剂合成氨反应能垒 (240.58 kJ·mol<sup>-1</sup>) 而言, 能垒也有大幅度降低。

如图 8 所示, Ru 上插入第 3 个 H<sub>2</sub> 形成<sup>3</sup>IM7((H<sub>2</sub>)

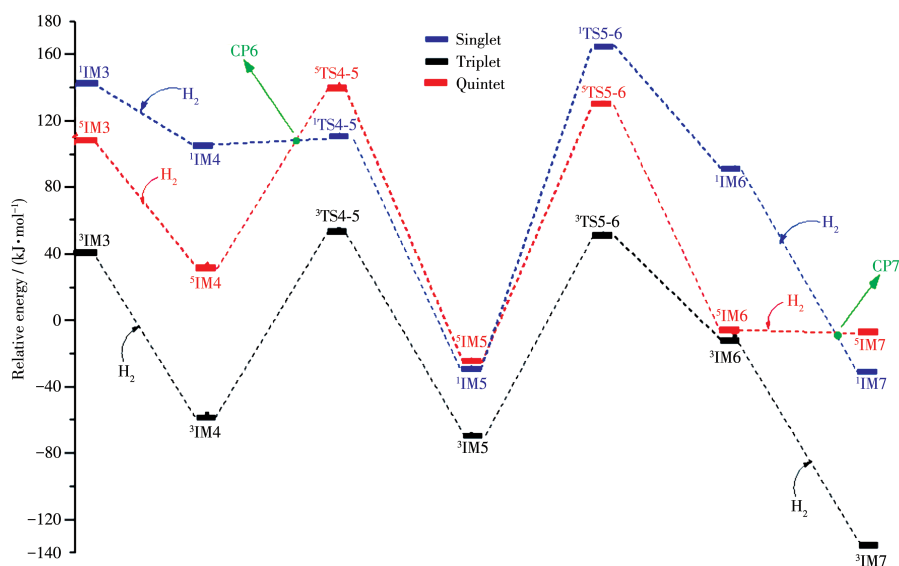


图 7 B3LYP/6-311++g(3df, 3dp)Usdd 水平下 RuN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应的势能面图

Fig.7 Potential energy surface diagram of the reaction between RuN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at the B3LYP/6-311++g(3df, 3dp) Usdd level

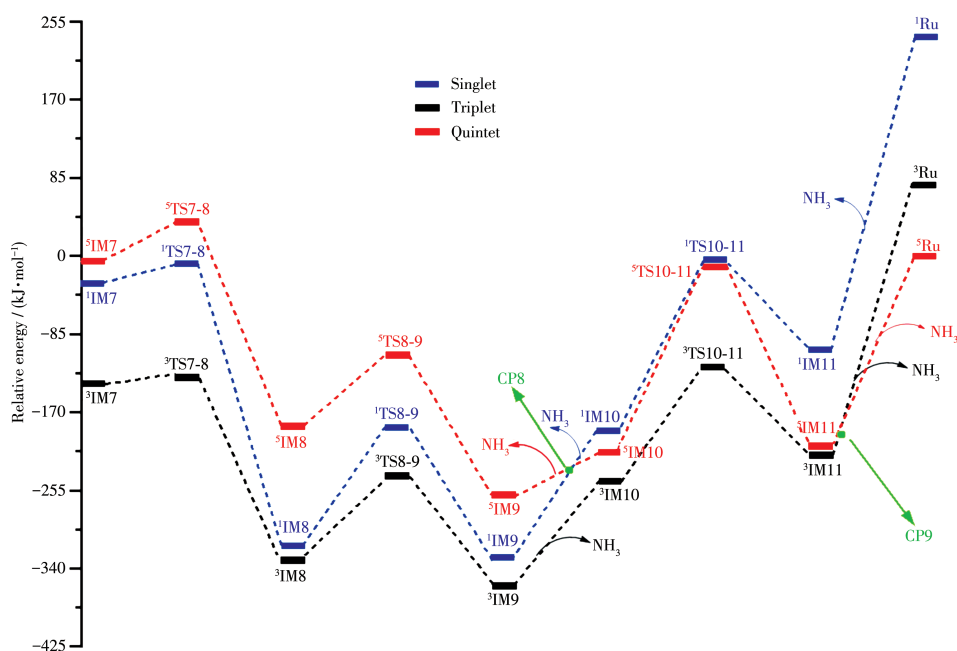


图 8 B3LYP/6-311++g(3df, 3dp)Usdd 水平下 RuN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应的反应势能面图

Fig.8 Potential energy surface diagram of the reaction between RuN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> at the B3LYP/6-311++g(3df, 3dp) Usdd level

$\text{RuN}_2\text{H}_4$ )后,经能垒仅为  $7.88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  的过渡态 TS7-8 后, N—N 键断裂,体系能量大幅度下降。继续发生 H 转移过程, $^3\text{TS8-9}$  有唯一虚频  $1\ 136.21 \text{ i cm}^{-1}$ ,能垒为  $85.85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,过渡振动矢量为 H 自 Ru 向 N 的方向。从  $^3\text{IM9}((\text{H}_2\text{N})\text{HRuNH}_3)$  中脱离一分子  $\text{NH}_3$  后形成  $^3\text{IM10}(\text{HRuNH}_2)$ ,再经过渡态  $^3\text{TS10-11}$  将 Ru 上的 H 转移到  $\text{NH}_2$  上形成  $\text{IM11}(^3\text{RuNH}_3)$ 。第 2 个  $\text{NH}_3$  分子从 Ru 原子上解离,自旋态由三重态变为五重态,即  $^3\text{RuNH}_3 \rightarrow ^5\text{Ru} + ^1\text{NH}_3$ ,说明脱  $\text{NH}_3$  势能面上存在三重态与五重态势能面交叉点 CP9。整个反应为放热反应( $\Delta E = -177.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

## 2.5 最低能量交叉点

从图 6~8 中可以看出,在整个催化过程中, Ru 体系催化合成氨反应主要在三重态势能面上完成, Ru 以基态五重态( $^5\text{Ru}$ )进入反应通道,又以五重态( $^5\text{Ru}$ )离开反应通道,反应在单重态/五重态、三重态/五重态势能面存在多个势能面交叉点,但仅有反应进、出口附近存在的 CP1、CP9 两个交叉点对反应可能存在的低能反应路径有贡献,因此,我们仅对三重态/五重态势能面交叉点 CP1 及 CP9 进行分析。

从图 6 可见,反应入口处附近的 CP1 位置靠近  $\text{N}_2^3\text{Ru}$ ,说明 CP1 点构型更接近  $\text{N}_2\text{Ru}$ 。同样,反应出口处附近的 CP9 的位置更靠近 IM11,说明构型与 IM11 更为接近。如果在 CP1 和 CP9 附近借助自旋-轨道耦合的作用,反应在三重态、五重态势能面交叉区域发生有效的系间窜越,使反应能在能量更低的三重态势能面上进行,将会提高催化反应效率。

在三重态、五重态上分别对  $\text{N}_2\text{Ru}$  和  $\text{Ru}-\text{NH}_3$  做构型能量相关扫描,得到初步交叉点 CP1 和 CP9,在此基础上运用 Crossing2004 程序包<sup>[35]</sup>优化得到相应

的最低能量交叉点 MECP1 及 MECP9 结构(图 9),以及势能梯度等信息。

有效的自旋-轨道耦合是自旋禁阻反应发生系间窜越的主要机制,自旋-轨道耦合作用越强(即  $H_{\text{soc}}$  值越大),MECP 处原简并的能量分离程度越大,即上、下能差( $\Delta E = 2H_{\text{soc}}$ )越大,上、下绝热势能面之间的非绝热跃迁几率越小,不同自旋态势能面间的系间窜越几率就越大。运用 Gamess 程序计算得到 MECP1 处的自旋-轨道耦合常数  $H_{\text{soc}} = 508.34 \text{ cm}^{-1}$ ,运用系间窜越公式估算得到 MECP1 处的单程系间窜越几率  $P_1^{\text{ISC}} = 0.25$ ,双程系间窜越几率  $P_2^{\text{ISC}} = 0.85$ ,MECP9 处  $H_{\text{soc}} = 269.21 \text{ cm}^{-1}$ 、 $P_1^{\text{ISC}} = 0.16$ 、 $P_2^{\text{ISC}} = 0.27$ 。较大的系间窜越几率说明在 MECP 处的非绝热窜越速率较大,体系在 MECP 处容易通过系间窜越到低势能面上,确保反应沿低能反应路径上进行。

图 10 即为 MECP1 及 MECP9 的 FMO 能级图。以 MECP1 为例,体系在 MECP 处发生系间窜越时,受到自旋磁矩与轨道磁矩的相互作用,原来的电子自旋态发生改变, $\Psi_a$  是三重态的最低空轨道,也是五重态的最高单占轨道,主要由 Ru 的 s 轨道组成; $\Psi_b$ 、 $\Psi_c$ 、 $\Psi_d$  能级相近,主要由 Ru 的  $d_{z^2}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  组成,当体系沿反应路径到 MECP1 处时,借助自旋-轨道耦合作用,使五重态上  $\Psi_a$  轨道中自旋向上的  $\alpha$  电子翻转为自旋向下的  $\beta$  电子,并跃迁到 Ru 的 d 轨道上,与原  $\Psi_d$  上的  $\alpha$  电子自旋配对, $\Psi_a$  成为空轨道,从而完成五重态向三重态的系间窜越过程。

运用 Multiwfn 软件计算 MECP 处的自旋密度 (spin density) 和自旋布居 (spin population) 以分析 MECP 处的单电子分布情况<sup>[50]</sup>。从表 1 及表 2 可以看到 MECP1 及 MECP9 中三重态的 2 个单电子主要

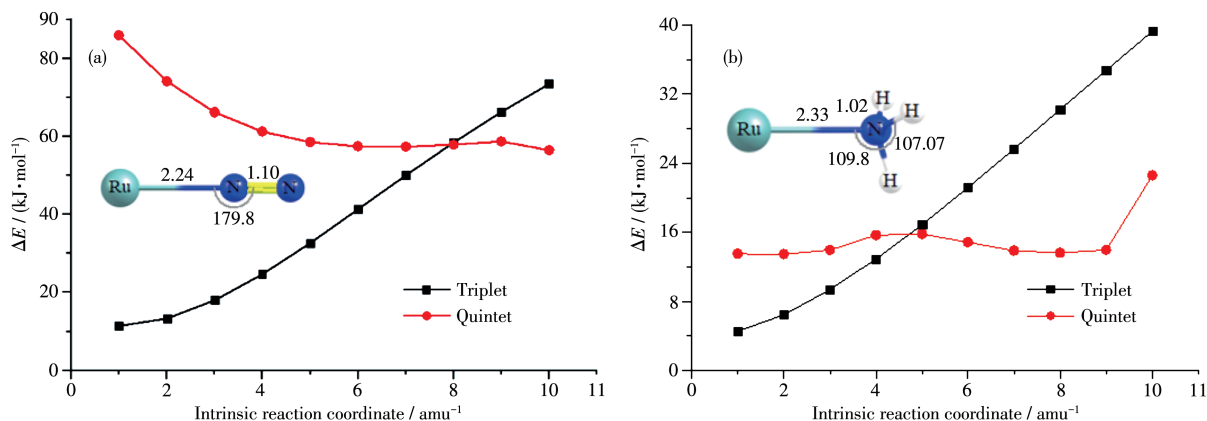


图9 三重态/五重态(a) MECP1 及(b) MECP9 结构参数

Fig.9 Structural parameters of triplet/quintet (a) MECP1 and (b) MECP9

分布在Ru原子上,分别为2.13及2.04;五重态中,Ru在MECP1及MECP9的总自旋布居分别为4.09和3.98,N、H原子的总自旋布居极小,表明4个单电子也主要分布在Ru的原子轨道上。这一情况同样体

现在电子自旋密度(图11)中,单电子主要集中分布在Ru原子上,N、H原子上几乎不存在单电子。MECP1及MECP9处电子自旋密度形态十分接近。电子的自旋翻转主要发生在体系的Ru原子上,此结

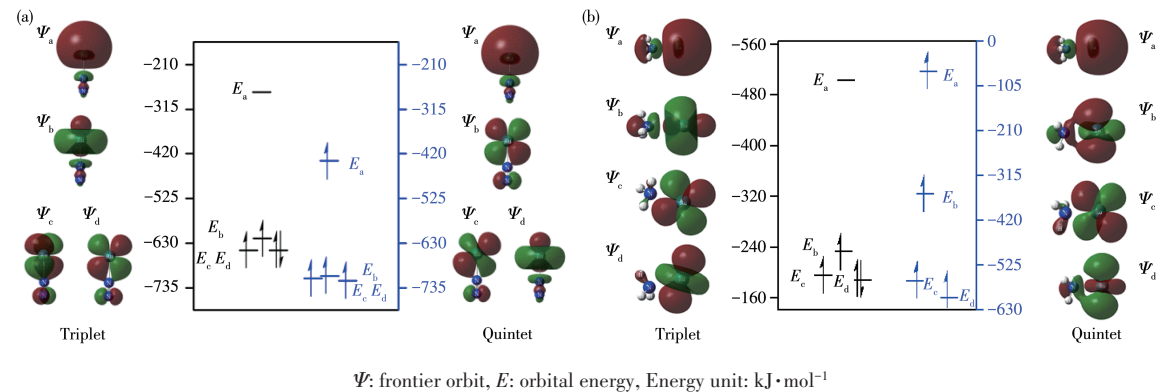


图10 MECP1 (a)和MECP9 (b)的FMO能级图

Fig.10 FMO interaction analysis for MECP1 (a) and MECP9 (b)

表1 MECP1的自旋布居

Table 1 Spin population for MECP1

| Atom                | Triplet      |             |          | Quintet      |             |          |
|---------------------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|
|                     | $\alpha$ pop | $\beta$ pop | Spin pop | $\alpha$ pop | $\beta$ pop | Spin pop |
| Ru1                 | 9.02         | 6.89        | 2.13     | 10.05        | 5.95        | 4.09     |
| N2                  | 3.27         | 3.44        | -0.17    | 3.28         | 3.40        | -0.12    |
| N3                  | 3.71         | 3.67        | 0.45     | 3.68         | 3.65        | 0.03     |
| Total spin electron |              |             | 2.00     |              |             | 4.00     |

表2 MECP9的自旋布居

Table 2 Spin population for MECP9

| Atom                | Triplet      |             |          | Quintet      |             |          |
|---------------------|--------------|-------------|----------|--------------|-------------|----------|
|                     | $\alpha$ pop | $\beta$ pop | Spin pop | $\alpha$ pop | $\beta$ pop | Spin pop |
| Ru1                 | 8.98         | 6.94        | 2.04     | 9.99         | 6.01        | 3.98     |
| N2                  | 4.12         | 4.13        | 0.00     | 4.04         | 4.09        | 0.05     |
| H3                  | 0.30         | 0.31        | 0.32     | 0.32         | 0.30        | 0.02     |
| H4                  | 0.30         | 0.31        | 0.32     | 0.32         | 0.30        | 0.02     |
| H5                  | 0.30         | 0.31        | 0.32     | 0.32         | 0.30        | 0.02     |
| Total spin electron |              |             | 2.00     |              |             | 4.00     |

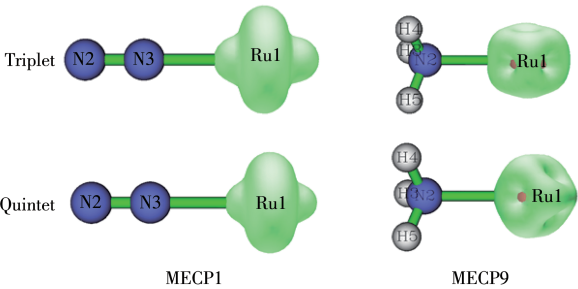


图11 MECP1和MECP9的电子自旋密度图

Fig.11 Electron spin density of MECP1 and MECP9

果符合自旋-轨道耦合作用的重原子效应理论。

## 2.6 非绝热反应的 TOF 计算

TOF 值衡量的一个催化剂催化反应的速率,表示的是催化剂的本征活性,能够很好地反应出催化剂的催化性能。虽然在多相催化体系中很难准确计算 TOF 值,但是对于同一个模型反应,TOF 可用于比较不同催化剂的本征催化活性,可用于评估催化剂的发展潜力。Kozuch 提出的能量跨度模型为在理论层面计算 TOF 值<sup>[43-45]</sup>以横向比较催化剂的催化性能提供了一个可利用的工具。

我们运用能量跨度模型对 Ru 催化  $N_2$  与  $H_2$  循环反应的 TOF 值进行理论计算。图 12 为反应的最低能量反应路径的 Gibbs 势能图,整个催化循环反应是正向反应,反应的相对 Gibbs 自由能为  $\Delta G_r = -47.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。需跨越的能垒最高的过渡态为  $^3\text{TS1-2}$ ,能垒为  $207.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,能量最高的过渡态为  $^3\text{TS2-3}$ ,相对能量为  $139.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 6)。虽然是正向反应,但过高的能垒限制了反应速率,在常温常压条件下反应几乎不可能发生。

能量跨度模型认为,在一个催化循环中,各中

间体和过渡态的 Gibbs 自由能对总速率都有影响,但对反应总速率起到决定性作用的是催化循环过程中 Gibbs 自由能最高的 TDTS 和最低的 TDI,且 TDTS 与 TDI 可不相邻。TDTS 与 TDI 态间自由能差值(能量跨度  $\delta E$ )决定了整个催化循环反应速率的大小。

$^3\text{TS2-3}$  与  $^3\text{IM9}$  分别是反应中 Gibbs 能量最高和最低的过渡态和中间体,各中间体和过渡态对反应的控制度可以用  $X_{\text{TOF}}$  来表示,部分态的  $X_{\text{TOF}}$  如表 3 所示,经计算,在 298 K 下,  $^3\text{TS2-3}$  与  $^3\text{IM9}$  同样分别是反应的 TDTS( $X_{\text{TOF,TS2-3}}=0.98$ )和 TDI( $X_{\text{TOF,IM9}}=1.00$ ),其他中间体和过渡态的  $X_{\text{TOF}}$  值均近似等于 0,可以忽略不计。

由于  $\Delta G_r < 0$ 、TDTS 位于 TDI 之前,经由公式得出反应的能量跨度  $\delta E$  和 TOF 值:298 K 下,  $\delta E = 369.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{TOF} = 6.84 \times 10^{-36} \text{ s}^{-1}$ 。TOF 值较小,表明该体系在理想状态下反应速率较小,符合合成氨工业较难发生的反应特征,但与相同状态下 FeO 催化合成氨反应相比, Ru 催化合成氨反应的 TOF 值远大于 FeO 的 TOF 值  $1.24 \times 10^{-60} \text{ s}^{-1}$ <sup>[51]</sup>, Ru 不失为一种提高

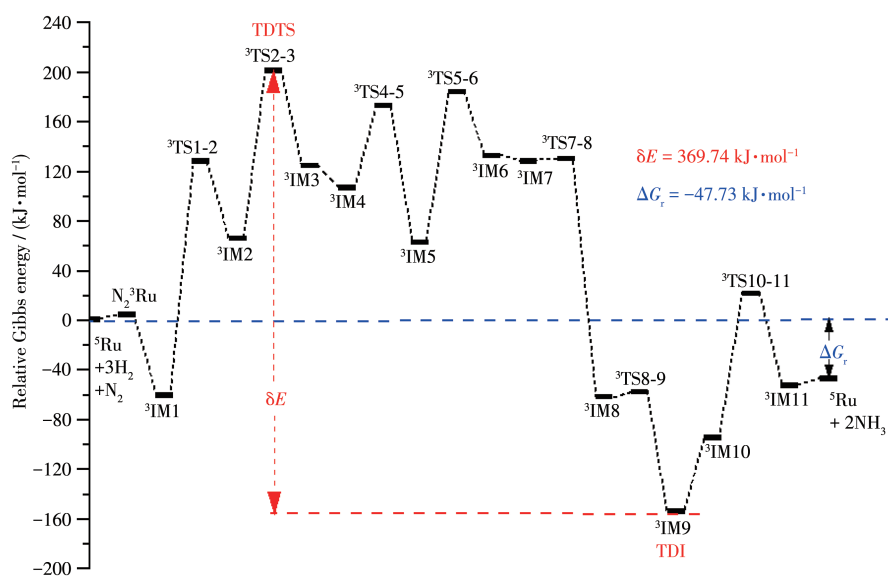


图 12 Ru 催化  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  循环反应的  $\Delta G_r$  图

Fig.12  $\Delta G_r$  diagram of  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  cyclic reaction catalyzed by Ru

表 3 最低能量反应路径的各中间体和过渡态对反应的  $X_{\text{TOF}}$

Table 3  $X_{\text{TOF}}$  of each intermediate and transition of minimum energy path against the reaction

| Species               | $^3\text{IM1}$        | $^3\text{IM2}$         | $^3\text{IM4}$         | $^3\text{IM5}$         | $^3\text{IM7}$         | $^3\text{IM8}$         | $^3\text{IM9}$         | $^3\text{IM11}$        |
|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $X_{\text{TOF, Int}}$ | $2.70 \times 10^{-5}$ | $1.71 \times 10^{-28}$ | $3.25 \times 10^{-39}$ | $3.05 \times 10^{-31}$ | $2.34 \times 10^{-52}$ | $1.56 \times 10^{-17}$ | 1.00                   | $2.78 \times 10^{-19}$ |
| Species               | $^3\text{TS1-2}$      | $^3\text{TS2-3}$       | $^3\text{TS4-5}$       | $^3\text{TS5-6}$       | $^3\text{TS7-8}$       | $^3\text{TS8-9}$       | $^3\text{TS10-11}$     |                        |
| $X_{\text{TOF, TS}}$  | $9.80 \times 10^{-9}$ | $9.83 \times 10^{-1}$  | $1.02 \times 10^{-3}$  | $1.56 \times 10^{-2}$  | $1.88 \times 10^{-8}$  | $9.39 \times 10^{-29}$ | $3.57 \times 10^{-21}$ |                        |

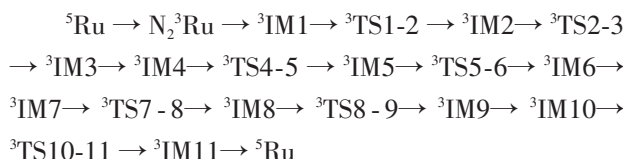
合成氨反应效率,取代铁基催化剂的有效催化剂。

### 3 结 论

采用DFT在B3LYP/6-311++g(3df,3pd) U sdd)水平上,对Ru催化N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→2NH<sub>3</sub>的循环催化反应进行了理论研究,结果表明:

(1) N<sub>2</sub>优先于H<sub>2</sub>与Ru结合,在Ru位点上加H<sub>2</sub>的同时,H—H键解离。H转移过程只发生在Ru与N之间,与FeO相比,H转移过程更为简单;

(2) Ru催化N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>循环反应是两态反应,在绝热状态下,Ru以基态五重态进入反应通道,经由入口交叉点处发生有效系间窜越,反应主要在三重态势能面上进行,最后在反应出口交叉点处仍经系间窜越,以基态五重态离开反应通道,反应沿低能路径进行,反应的最低能量路径:



(3)该反应为正向放热反应,反应中能量最高的过渡态为TS2-3,较高的能垒使得升高温度有利于反应发生;

(4)运用Kozuch能量跨度模型计算298 K下Ru催化N<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→2NH<sub>3</sub>循环反应的能量跨度 $\delta E$ ( $\delta E=369.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )和催化转化频率(TOF= $6.84\times 10^{-36} \text{ s}^{-1}$ ),反应的决速过渡态为<sup>3</sup>TS2-3,决速中间体为<sup>3</sup>IM9。Ru的催化频率TOF值优于FeO催化剂,可作为提高合成氨反应效率的有效催化剂。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

### 参考文献:

- [1] 田伟军, 杨春华. 合成氨生产. 北京: 化学工业出版社, 2012:1-3  
TIAN W J, YANG C H. *Synthetic Ammonia Production*. Beijing: Chemical Industry Press, 2012:1-3
- [2] Liu H Z. *Chin. J. Catal.*, 2014,35(10):1619-1640
- [3] 郭建平, 陈萍. 科学通报, 2019,64(11):1114-1128  
GUO J P, CHEN P. *Chin. Sci. Bull.*, 2019,64(11):1114-1128
- [4] 张宝军, 王斯哈, 曲家波, 袁宗胜, 李玉龙, 孙永成, 安志勇. 精细石油化工进展, 2002,3(9):14-17  
ZHANG B J, WANG S H, QU J B, YUAN Z S, LI Y L, SUN Y C, AN Z Y. *Speciality Petrochemicals*, 2002,3(9):14-17
- [5] Guo J P, Chen P. *Chem.*, 2017,3:709-714
- [6] Guo C X, Ran J R, Vasileff A, Qiao S Z. *Energy Environ. Sci.*, 2018,

11:45-56

- [7] 刘忠范. 物理化学学报, 2019,35(11):1171-1172  
LIU Z F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2019,35(11):1171-1172
- [8] 陈明树. 物理化学学报, 2016,32(10):2388-2389  
CHEN M S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2016,32(10):2388-2389
- [9] 陈琦, 周煜, 朱继秀, 梁甜甜, 黄荣斌, 陈爱民. 无机化学学报, 2020,36(3):426-434  
CHEN Q, ZHOU Y, ZHU J X, LIANG T T, HUANG R B, CHEN A M. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2020,36(3):426-434
- [10] Aika K, Nielsen A. *Ammonia Catalysis and Manufacture*. Berlin: Springer-Verlag, 1995:103-148
- [11] Martinie R J, Bultema J J, Wal M N V, Burkhart B J, Griend D A V, Dekock R L. *J. Chem. Educ.*, 2011,88(8):1094-1097
- [12] Jaime A P, Emil L, Paul J C. *Nature*, 2004,427(6974):527-530
- [13] Hwang D Y, Mebel A M. *Cheminform.*, 2003,34(26):2865-2874
- [14] Brown D E, Edmonds T, Joyner R W, Mccarroll J J, Tennison S R. *Catal. Lett.*, 2014,144(4):545-552
- [15] Aika K, Ohya A, Ozaki A, Inoue Y, Yasumori I. *J. Catal.*, 1985,92(2):305-311
- [16] 甘延珍, 王永成, 金燕子, 王环江, 耿志远, 王翠兰, 吕玲玲. 中国科学: 化学, 2013,43(6):763-773  
GAN Y Z, WANG Y C, JIN Y Z, WANG H J, GENG Z Y, WANG C L, LÜ L L. *Scientia Sinica Chimica*, 2013,43(6):763-773
- [17] Shaik S. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2013,354:5-14
- [18] Wang Y C, Jia Y M, Wang W X, Ma P P. *Chin. J. Struct. Chem.*, 2016,35(12):1819-1828
- [19] Schroeder D, Shaik S, Schwarz H. *Accounts Chem. Res.*, 2000,33(3):139-145
- [20] Hickey A K, Lutz S A, Chen C H, Smith J M. *Chem. Commun.*, 2017,53(7):1245-1248
- [21] 康国俊, 李珂, 任雪峰, 唐洪渠. 无机化学学报, 2021,37(3):569-576  
KANG G J, LI K, REN X F, TANG H Q. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2021,37(3):569-576
- [22] Hwang D Y, Mebel A M. *J. Phys. Chem. A*, 2002,106(50):12072-12083
- [23] 徐昕. 科学观察, 2012,7(6):38-42  
XU X. *Science Focus*, 2012,7(6):38-42
- [24] 单春晖, 白若鹏, 蓝宇. 物理化学学报, 2019,35(9):940-953  
SHAN C H, BAI R P, LAN Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2019,35(9):940-953
- [25] Gaggioli C A, Belpassi L, Tarantelli F, Harvey J N, Belanzoni P. *Chem. Eur. J.*, 2018,24(20):5006-5015
- [26] Kozuch S, Shaik S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006,128(10):3355-3365
- [27] Kozuch S. *ACS Catal.*, 2015,5:5242-5255
- [28] Kozuch S, Lee S E, Shaik S. *Organometallics*, 2009,28(5):1303-1308
- [29] Baric D, Maksic Z B. *J. Phys. Chem. A*, 2003,107(51):11577-11586
- [30] Sorkin A, Iron M A, Truhlar D G. *J. Chem. Theory Comput.*, 2008,4(2):307-315
- [31] Becke A D P. *Phys. Rev. A*, 1988,38(6):3098-3100
- [32] Raghavachari K, Trucks G W. *J. Chem. Phys.*, 1989,91(2):78192-78208

- [33] Manzetti S, Lu T, Behzadi H, Estrafil M D, Le H L T, Vach H. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(95):78192-78208
- [34] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery Jr J A, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J. *Gaussian 09 Revision D01*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [35] Lu T, Chen F. *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*(5):580-592
- [36] Yoshizawa K, Shiota Y, Yamabe T. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*(2):538-545
- [37] Harvey J N, Aschi M, Schwarz H, Koch W. *Theor. Chem. Acc.*, **1998**, *99*(2):95-99
- [38] Granovsky A A. *PC GAMESS Version 7.0*, **2006**. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [39] Gaenko A, DeFusco A, Varganov S A, Martinez T J, Gordon M S. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*(46):10902-10908
- [40] Goodrow A, Bell A T, Gordon M H. *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*(45):19361-19364
- [41] Harvey J N, Aschi M. *Faraday Discuss.*, **2003**, *124*:129-143
- [42] Harvey J N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*(3):331-343
- [43] Karim A M, Prasad V, Mpourmpakis G, Lonergan W W, Frenkel A I, Chen J G G, Vlachos D G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*:12230-12239
- [44] Campbell C T. *ACS Catal.*, **2017**, *7*(4):2770-2779
- [45] Stegelmann C, Andreassen A, Campbell C T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(37):8077-8082
- [46] Murray J S, Politzer P. *WIREs. Comput. Mol. Sci.*, **2011**, *1*(2):153-163
- [47] Politzer P, Murray J S. *Theor. Chem. Acc.*, **2002**, *108*:134-142
- [48] 肖萌, 卢天. 物理化学进展, **2015**, *4*(4):111-124  
XIAO M, LU T. *Journal of Advances in Physical Chemistry*, **2015**, *4*(4):111-124
- [49] Dapprich S, Frenking G. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*(23):9352-9362
- [50] Lu T, Chen F. *Acta Chim. Sinica*, **2011**, *69*(20):2393-2406
- [51] 吴晶晶, 王永成, 康娟霞. 中国科学: 化学, **2019**, *49*(12):1481-1490  
WU J J, WANG Y C, KANG J X. *Scientia Sinica Chimica*, **2019**, *49*(12):1481-1490