

## EHT-MODELLBERECHNUNGEN DER WECHSELWIRKUNG VON STICKSTOFF MIT ÜBERGANGSMETALLEN

R. ZAHRADNÍK<sup>a</sup>, P. ROSMUS<sup>a</sup>, P. JÍRŮ<sup>a</sup>, H. KÖLBEL<sup>b</sup> und D. TILMETZ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institut für physikalische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 2,

<sup>b</sup>Institut für technische Chemie, Technische Universität, Berlin

Eingegangen am 18. März 1971

Die Wechselwirkung des Stickstoff-Moleküls mit den Elementen der ersten Reihe der Übergangsmetalle (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) wurde mit Hilfe der EHT-Methode an einem sehr einfachen Modell verfolgt. Reaktionsmöglichkeiten des Fe...N<sub>2</sub>-Komplexes wurden näher untersucht. Ferner wird die Wechselwirkung zwischen Eisen und CO und zwischen N<sub>2</sub> und den Elementar-Flächen des  $\alpha$ -Eisens kurz erwähnt.

Der Anwendung von einfachen quantenchemischen Verfahren zur Deutung der Chemisorption und der Prozesse bei der heterogenen Katalyse wurde relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Zu einer Systematisierung der experimentellen Resultate und Erfahrungen scheinen aber derartige Methoden trotz der großen Vereinfachungen und der Vernachlässigung der realen Gegebenheiten in der festen Phase nützlich zu sein. Kürzlich zeigte Blyholder und Mitarbeiter<sup>1-3</sup>, daß mit Hilfe der Modell-Vorstellungen die Wechselwirkung des Kohlenmonoxids mit den Übergangsmetallen V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu qualitativ richtig beschrieben werden kann. Die Verschiebung der Frequenzen der C-O-Valenzschwingung vom chemisorbierten Kohlenmonoxid ließ sich gut mit einem  $\pi$ -Elektronen-Modell interpretieren. Ruch<sup>4</sup> und Orgel<sup>5</sup> sagten die Existenz von Komplexen mit Stickstoffliganden auf Grund ähnlicher vereinfachter Theorien voraus. Die Komplexe wurden erst später experimentell nachgewiesen<sup>6</sup>. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Überlegungen von Brill und Mitarbeitern<sup>7</sup> über die Chemisorption von Stickstoffmolekülen auf der Eisenoberfläche und von Bond<sup>8</sup> über das Verhalten der Olefine und des CO-Moleküls bei der Chemisorption. Zur Deutung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und einer festen Metalloberfläche wurde auch die EHT-Methode verwendet. Die relativen Chemisorptionswärmen auf Blei wurden gerechnet<sup>9</sup>. Ähnlich haben McCarroll und Mitarbeiter<sup>10,11</sup> die Chemisorption von H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf Graphit untersucht. Krugljak und Jacimirskij<sup>12,13</sup> zeigten, daß bei der Wechselwirkung zwischen einem Fe-Atom und dem N<sub>2</sub>-Molekül der lineare Komplex energetisch günstiger als der trigonale Komplex sein sollte.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die Wechselwirkung des N<sub>2</sub>-Moleküls mit den Elementen der ersten Reihe der Übergangsmetalle systematisch mit Hilfe der EHT-Methode an einem sehr einfachen Modell zu verfolgen. Da gleichzeitig auch einige Aussagen über die katalytischen Reaktionen erhalten werden sollten, wurden in einigen Fällen das Stickstoffatom und das Kohlenmonoxid herangezogen. Schließlich wurden auch die (100), (110) und (111)-Flächen des  $\alpha$ -Eisens in Verbindung mit den Ergebnissen von Brill und Mitarbeitern<sup>7</sup> untersucht.

## Methode

Die Berechnungen wurden mit der EHT-Methode<sup>14</sup> in ihrer ursprünglichen Form durchgeführt. Das Programm (Fortran IV) von Hoffmann mit Änderungen von Gleiter erlaubt, in der AO-Basis die *s*, *p*, *d*, *f* Atomorbitale zu berücksichtigen. Für die Diagonalelemente der H-Matrix wurden Ionisierungspotentiale verwendet, die aus den SCF-Orbitalenergien von Clementi<sup>15</sup> unter Verwendung des Koopmans-Theorems gewonnen wurden.

Die nichtdiagonalen Elemente wurden nach der Formel

$$H_{ij} = k(H_{ii} + H_{jj})/2 \cdot S_{ij}$$

berechnet, wobei wir für *k* immer den Wert von 1.75 benutzt haben. Die Ionisierungspotentiale und die Slaterexponenten für die in dieser Arbeit vorkommenden Übergangsmetalle sowie für N, C und O-Atome sind in den Tabellen I und II zusammengestellt.

TABELLE I

Ionisierungspotentiale (eV) und die Slaterexponenten der Valenzatomorbitale für die erste Reihe der Übergangsmetalle

Atomart	Ionisierungspotential	Slaterexponent	Atomart	Ionisierungspotential	Slaterexponent
Sc 4s	-5,71	0,811	Fe 4s	-7,02	1,014
3d	-9,35	1,0	3d	-17,60	2,083
Ti 4s	-6,0	0,851	Co 4s	-7,28	1,054
3d	-11,98	1,217	3d	-18,38	2,3
V 4s	-6,27	0,892	Ni 4s	-7,52	1,095
3d	-13,86	1,433	3d	-19,23	2,517
Cr 4s	-6,53	0,922	Cu 4s	-6,44	1,0
3d	-15,48	1,65	3d	-13,41	2,617
Mn 4s	-6,75	0,973			
3d	-17,38	1,867			

TABELLE II

Ionisierungspotentiale (eV) und die Slaterexponenten der Valenzatomorbitale von C, N, O-Atomen

Atomart	Ionisierungspotential	Slaterexponent	Atomart	Ionisierungspotential	Slaterexponent
C 2s	-19,20	1,625	O 2s	-33,85	2,28
2p	-11,79	1,625	2p	-17,19	2,28
N 2s	-25,72	1,95			
2p	-15,44	1,95			

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den linearen dreiatomigen Komplexen der Übergangsmetalle mit dem Stickstoffmolekül (Abb. 1) wurde die Elektronenenergie als Funktion des Abstandes zwischen  $N_2$  und Metall verfolgt. Im Bereich zwischen 1 bis 2,5 Å weisen die nach der EHT-Methode berechneten Potentialkurven ein Energieminimum etwa 1,5 Å bei Sc, Ti, V, Cr, Mn und Fe-Komplexen auf (Abb. 2). Dagegen wurde bei den Komplexen von Co, Ni und Cu kein Minimum gefunden. Das EHT-Verfahren kann wegen der Vernachlässigung der Elektronen- und der Kernrepulsion sowie des semiempirischen Charakters der Methode die Bindungsverhältnisse nicht richtig wiedergeben. Ein Nachteil der EHT-Methode besteht auch darin, daß bei stark polaren bzw. ionischen Verbindungen oft keine Minima auf den Potentialkurven erhalten werden. Um das Verhalten der EHT-Energien bei den linearen Komplexen zu klären, wurden die einzelnen MO-Energien näher verfolgt. In den untersuchten linearen Komplexen hängt die gesamte Elektronenenergie mit den Symmetrie-Eigenschaften der jeweiligen Überlappungsintegrale eng zusammen. In Abb. 1 ist ein Korrelationsdiagramm für den  $Fe \cdots N_2$ -Komplex dargestellt. In Abb. 3 und Abb. 4 sind die Abhängigkeiten der Energien der einzelnen Molekülorbitale vom Abstand zwischen dem Stickstoffmolekül bzw. -atom und dem Eisenatom angegeben. Ähnliche Abhängigkeiten weisen auch die übrigen Metalle auf. Aus diesem MO-Schema ist deutlich zu ersehen, daß bei Besetzung des  $4\sigma$ -Orbitals, wie es bei Co, Ni und Cu der Fall ist, kein Energie-

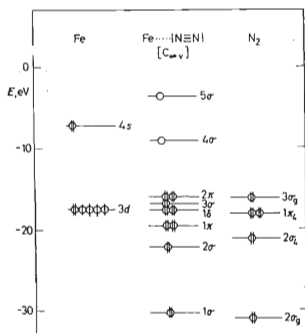


Abb. 1

Korrelationsdiagramm für den  $Fe \cdots N_2$ -Komplex

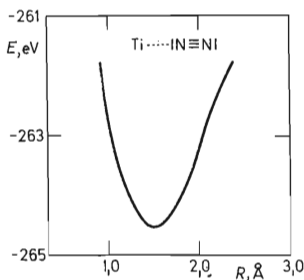


Abb. 2

Abhängigkeit der EHT-Energie vom Abstand bei dem Komplex  $Ti \cdots N_2$

minimum auf der EHT-Potentialkurve auftreten kann (Abb. 3, 5). Interessanterweise wird bei diesen Übergangsmetallen keine oder nur eine schwache Chemisorption des Stickstoffmoleküls beobachtet<sup>16</sup>. Beim Fe-Atom wurde übereinstimmend mit<sup>12</sup> festgestellt, daß der trigonale Komplex energetisch ungünstiger als der lineare Komplex sein sollte. Auf Grund der Symmetrie-Überlegungen könnte sich die Lage bei

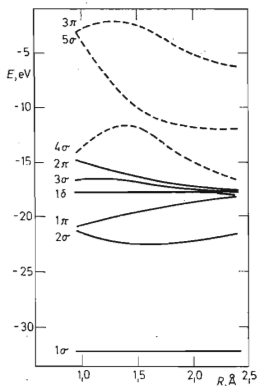


ABB. 3

Energien der Molekülorbitale bei dem Komplex  $\text{Fe}\cdots\text{N}_2$  in Abhängigkeit vom Abstand

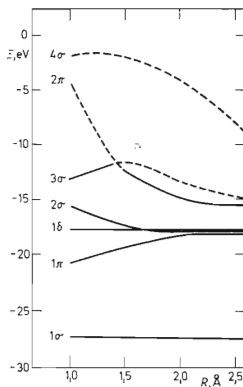


ABB. 4

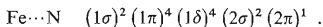
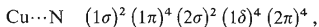
Energien der Molekülorbitale bei dem Komplex  $\text{Fe}\cdots\text{N}$  in Abhängigkeit vom Abstand

TABELLE III

Elektronenverteilung in einigen  $\text{Me}\cdots\text{N}_2$ -Komplexen [ $R = 1,5 \text{ \AA}$ ]

$\text{Me}\cdots \text{N}_1 \equiv \text{N}_2 $	Elektronenkonfiguration
Ti	$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2 (2\pi)^4$
Cr	$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (3\sigma)^2 (1\delta)^4 (2\pi)^2$
Fe	$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (1\delta)^4 (3\sigma)^2 (2\pi)^4$
Ni	$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (1\pi)^4 (1\delta)^4 (3\sigma)^2 (2\pi)^4 (4\sigma)^2$

Cu-Atom ändern. Falls dort ein Komplex mit  $N_2$  entstehen sollte, wäre ein energetisch bevorzugter trigonaler Komplex nicht auszuschließen. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, den Fe-Komplex mit atomarem Stickstoff zu untersuchen. Hier liefern die Berechnungen folgende Elektronenkonfigurationen bei einem Abstand von 1,5 Å:



Das Minimum bei 2 $\sigma$ -Niveau ist bei Kupfer wesentlich ausgeprägter als bei Eisen und es liegt im untersuchten Bereich der Abstände immer unterhalb des 1 $\delta$ -Niveaus.

Wenn wir die Abhängigkeiten in Abb. 4 berücksichtigen, sollte nach den EHT-Berechnungen der atomare Stickstoff auf Eisen nicht chemisorbiert werden, auf Kupfer dagegen wäre seine Chemisorption nicht auszuschließen.

Die Aktivierung des Stickstoffmoleküls bei der Chemisorption auf Eisen könnte auf Grund der gewonnenen Daten folgendermassen gedeutet werden (Tab. III):

Die Ausbildung des  $Fe \cdots N_2$ -Komplexes wird mit einer Erniedrigung der Bindungsstärke der N-N-Bindung begleitet. Gleichzeitig wird das vom Eisen entferntere N-Atom für Radikalreaktionen, evtl. elektrophile Reaktionen, zugänglicher gemacht. Falls das Stickstoffmolekül in die Atome zerfallen sollte, wird es desorbiert. Die Wechselwirkung des endständigen N-Atoms mit anderen Spezies müßte zu einer weiteren Schwächung der N—N-Bindung führen, bis schließlich eine dissoziative Spaltung der N—N-Bindung erfolgen kann.

Die Vorstellungen, daß das vom Eisen entfernte N-Atom für weitere Reaktionen zugänglich ist untermauern folgende Modellberechnungen. Bei der Reaktion des Eisen-Stickstoffkomplexes mit Wasserstoffradikalen, die an Eisenkatalysatoren bei höheren Temperaturen vorliegen können, wird die Stickstoffbindung tatsächlich

TABELLE III  
(Fortsetzung)

Ladungsverteilung			Überlappungspopulation			
			N—N Bindung			Me—N Bindung
$N_1$	$N_2$	Me	$\sigma$	$\pi$	insgesamt	
-0,1831	-1,7039	1,8870	0,9658	-0,1040	0,8617	1,3426
0,7320	-0,0982	-0,6338	0,9393	0,4928	1,4321	1,1267
1,0767	-0,7170	-0,3597	0,9203	0,7192	1,6393	0,7528
0,3602	-0,3857	0,0255	0,9259	0,8276	1,7535	0,0852

weiter geschwächt. Gleichzeitig wird die Fe—N-Bindung nur unwesentlich beeinflusst während das endständige Stickstoffatom weiteren Radikalreaktionen zugänglich bleibt. In Abb. 6 sind die EHT-Daten zusammengefaßt.

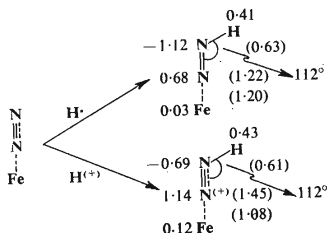


ABB. 5

Energien der Molekülorbitale in Abhängigkeit von der Atomart ( $\text{Me}\cdots\text{N}_2$ ;  $R = 1,5 \text{ \AA}$ )

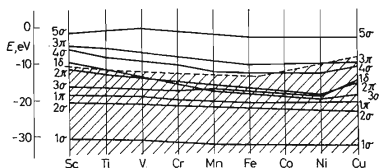


ABB. 6

Wechselwirkung zwischen dem Komplex  $\text{Fe}\cdots\text{N}_2$  und Wasserstoffatom und Proton  
EHT-Daten für die Ladungsverteilung und für die reduzierte Überlappungspopulation (in Klammern).

Es scheint interessant zu sein diese qualitativen theoretischen Überlegungen mit einigen experimentellen Resultaten zu ergänzen, obwohl ein Vergleich eines sehr vereinfachten theoretischen Modells mit einem realen System immer problematisch ist. Bei diesem radikalischen Mechanismus bilden sich Eisen-Stickstoff-Wasserstoff-Sorptionskomplexe, wie sie von Brill, Jirů und Schulz<sup>17</sup> bei IR-Untersuchungen an einem Fe-MgO-Katalysator beobachtet wurden. Dieser Effekt erklärt auch die synergetische Verstärkung der Chemisorption von  $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen an Eisen, die von Sastri und Srikanth<sup>18</sup> bei Temperaturen von  $97^\circ\text{-}400^\circ\text{C}$  und 50  $\mu\text{m}$  gefunden wurden.

Wenn der Wasserstoff auf der Eisenoberfläche dissoziiert vorliegt, ist nur ein ionischer Reaktionsmechanismus denkbar. Bei den Berechnungen dieses Mechanismus zeigt sich, daß bei Anlagerung eines Protons an das endständige Stickstoffatom eine Verstärkung der Stickstoffbindung unter gleichzeitiger Schwächung der Fe—N-Bindung auftritt (Abb. 6). Das am Eisen gebundene Stickstoffatom wird einer Reaktion mit einem Hydridion zugänglich, so daß sich ein stabiler Adsorptionskomplex der stöchiometrischen Zusammensetzung ( $N_2H_2$ ) ausbilden müßte. Dieser Chemisorptionskomplex konnte von Kölbel, Sridhar und Hammer<sup>19</sup> bei der Untersuchung der Desorption von  $N_2-H_2$ -Gemischen von einem Eisenschmelzkatalysator bei 50°C nachgewiesen werden. Es zeigte sich, daß unabhängig von der Zusammensetzung des zuvor zur Adsorption angebotenen Gemisches ein Gas der stöchiometrischen Zusammensetzung  $1 N_2 : 1 H_2$  über einen größeren Zeitraum hinweg desorbiert.

Weiterhin wurde der Versuch unternommen, die Unterschiede im Verhalten der (100), (110) und (111)-Flächen des  $\alpha$ -Eisens bei der Chemisorption des Stickstoffmoleküls<sup>7</sup> zu deuten. Für alle drei Flächen wurde kein Energieminimum im Bereich der oben angeführten Abstände des Moleküls erhalten. Allerdings liegt die EHT-Energie bei der Chemisorption auf der (111)-Fläche immer niedriger als bei der isoelektronischen (100)-Fläche. Dies würde für einen größeren Energiegewinn bei der Ausbildung eines Komplexes auf der (111)-Fläche sprechen. Dieses Ergebnis ist nicht befriedigend, denn es gelingt nicht, die Ergebnisse der Berechnungen an Einzelatomen auf die Kristallebenen zu übertragen und somit eine bessere Verknüpfung dieser einfachen Theorie mit dem Experiment zu erreichen.

Um festzustellen, inwieweit diese einfache Methode Aussagen über die Orientierung in isoelektronischen Komplexen zuläßt, wurden zwei lineare Komplexe  $Fe \cdots |C \equiv O|$  und  $Fe \cdots |C \equiv O|$  untersucht. In Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben<sup>16</sup> zeigte sich, daß nach der EHT-Methode im Bereich von  $1 \text{ \AA} - 2,5 \text{ \AA}$  die  $Fe \cdots |C \equiv O|$  Orientierung im Vergleich zur isoelektronischen Struktur  $Fe \cdots |O \equiv C|$  energetisch günstiger ist.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines ganz einfachen Modells wurde versucht, die Zusammenhänge zwischen der Elektronenstruktur und der Chemisorption von Stickstoff bei der ersten Reihe der Übergangsmetalle zu untersuchen. Im groben qualitativen Maßstab scheint das Modell die Ergebnisse und Erfahrungen über diese Problematik richtig wiederzugeben. Es wäre interessant zu überprüfen, wie sich die katalytischen Elementarreaktionen (z.B. von  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  usw.) auf festen Oberflächen mit Hilfe dieses Modells beschreiben lassen, bzw. welche Resultate ein ähnlicher semiquantitativer Vergleich bei höheren Übergangsmetallen ergibt.

## LITERATUR

1. Blyholder G., Allen M. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3158 (1969).
2. Blyholder G., Coulson C. A.: *Trans. Faraday Soc.* 63, 1782 (1967).
3. Blyholder G.: *J. Phys. Chem.* 68, 2772 (1964).
4. Ruch E.: *10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie*, S. 163. Verlag der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.
5. Orgel L. E.: *An Introduction to Transition Metall Chemistry*, S. 137. Methuen, London 1960.
6. Henrici-Olivé G., Olivé S.: *Angew. Chem. Intern. Ed.* 8, 650 (1969).
7. Brill R., Richter E. L., Ruch E.: *Angew. Chem.* 79, 905 (1967).
8. Bond G. C.: *Discussions Faraday Soc.* 41, 200 (1966).
9. Robertson J. C., Wilmsen C. W.: *17th National Symposium of the American Vacuum Society*, October 1970.
10. Bennett A. J., McCarroll B., Messmer R. P.: *Surface Sci.* 24, 191 (1971).
11. McCarroll B.: *17th National Symposium of the American Vacuum Society*, October 1970.
12. Krugljak J. A., Jacimirskij K. B.: *Teoret. i Exp. Chim.* 5, 308 (1969).
13. Jacimirskij K. B., Krugljak J. A.: *Dokl. Akad. Nauk* 186, 885 (1969).
14. Hoffmann R.: *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963).
15. Clementi E.: *Tables of Atomic Functions*. A Supplement to the Paper: *IBM Journal of Research and Development* 9, 2 (1965).
16. Knor Z.: *Chem. listy* 59, 1277 (1965).
17. Brill R., Jirů P., Schulz G.: *Z. Physik. Chem. N. F.* 64, 215 (1969).
18. Sastri M. V. C., Srikant H.: *J. Sci. Ind. Res.* 20D, 321 (1961).
19. Kölbl H., Sridhar S., Hammer H.: Unveröffentlichte Ergebnisse.