

铀与 CO 反应的分子动力学研究^y

薛卫东^{1, 3}, 朱正和², 王红艳², 邹乐西³

(1 四川师范大学化学系, 四川 成都 610066;

2 四川大学原子分子物理研究所, 四川 成都 610065;

3 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 基于 CUO 分子(X^3A'')的多体展式分析势能函数, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 $U + CO(0, 0)$ 的分子反应动力学过程. 结果表明: 在碰撞能低(< 215 kJ/mol)时可以生成寿命络合物 CUO(X^3A''), 并且该络合反应是无阈能反应; 碰撞能大于 418.4 kJ/mol 后, 先后出现置换产物 UO 和 UC; 随着碰撞能进一步增大, CUO 分子将被完全碰散成 U, C 和 O 原子, 而且反应 $U + CO(0, 0) \rightarrow UO + C$, $U + CO(0, 0) \rightarrow UC + O$ 和 $U + CO(0, 0) \rightarrow U + O + C$ 是有阈能反应.

关键词: 势能函数; 反应截面; 轨线; 碰撞

中图分类号: O561.4 文献标识码: A

1 引言

铀的化学性质异常活泼, 极易与环境中的 O_2 , H_2 和水蒸汽等反应而被氧化腐蚀. 依据金属铀气体分子(如 CO, CO_2 等)的相互作用探索能使此类材料表面钝化或缓解腐蚀的气体环境, 在国内外已有文献报道. 汪小琳^{1, 2}在 25 °C 和 200 °C 时, 用 X 射线光电子能谱(XPS)研究认为, CO 气氛可抑制金属铀表面的进一步氧化. 至于铀在 CO 气氛中的抗氧化机理, 目前尚缺乏理论研究. 一般认为, CO 气体首先在清洁的金属铀表面解离吸附, 表层形成氧化物, 碳扩散进入体内在亚表层形成碳化物³. 同时认为, 当 CO 气体在清洁的铀表面吸附时, 可能会形成 U, C 和 O 三元素的某种结构³; Gouder 研究认为⁴, 在温度高于 300 K 时, CO 与铀表面相互作用时, 会在表面形成铀的含氧碳化物 UO_xC_{1-x} . 我们曾用密度泛函理论的 B3LYP 方法计算发现铀的含氧碳化物 CUO 分子是易生成的、稳定的分子. 因此, 用分子反应动力学原理来研究 CUO 分子的生成机理显得尤其重要.

2 计算方法

分子反应动力学研究的基石是分析势能函数.

本文的势能函数采用多体项展式理论确定, 其具体方法参见文献[5]. 满足离解极限的多体项展式分析势能函数为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{UC}^{(2)}(R_1) + V_{UO}^{(2)}(R_2) + V_{CO}^{(2)}(R_3) + V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3). \quad (1)$$

(1) 式中的三体项 $V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为

$$V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (2)$$

式中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数. CUO 分子的分析势能函数的参数如下:

$$\begin{aligned} C_0 &= 20.149, C_1 = 6.9249, C_2 = 0.69453, \\ C_3 &= -7.6638, C_4 = 9.9864, C_5 = 2.2968, \\ C_6 &= 7.5035, C_7 = 17.861, C_8 = -3.1384, \\ C_9 &= -10.599, \gamma_1 = 3.6, \gamma_2 = 3.6, \gamma_3 = 0.0 \\ &\text{和 } D_e = -12.648 \text{ eV.} \end{aligned}$$

势能函数确定以后, 由 Monte-Carlo 准经典轨线法求解给定势能函数下的 Hamilton 运动方程. 设三原子体系 ABC, 它们的质量分别为 m_A, m_B, m_C , 在直角坐标系下, 它们的坐标分别为 $A(q_1, q_2, q_3)$, $B(q_4, q_5, q_6)$ 和 $C(q_7, q_8, q_9)$. 该体系的 Hamilton 运动方程有 18 个, 即

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 05 - 31

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10076010)

作者简介: 薛卫东(1963-), 男(汉族), 江苏无锡人, 副教授, 博士研究生, 从事分子结构与势能函数研究.

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_i} = q \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} = -p \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 9). \quad (3)$$

在质心坐标系中, 式(3)经坐标变换, 得到相对运动的 12 个 Hamilton 方程为

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial P_i} = Q_i \\ \frac{\partial H}{\partial Q_i} = -P_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (4)$$

式中 Hamilton 函数 H_{rel} 是

$$H = \frac{1}{2\mu_{\text{BC}}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{\text{A,BC}}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + U(Q_1, Q_2, \Lambda, Q_6), \quad (5)$$

其中 $\frac{1}{\mu_{\text{BC}}} = \frac{1}{m_{\text{B}}} + \frac{1}{m_{\text{C}}}$, $\frac{1}{\mu_{\text{A,BC}}} = \frac{1}{m_{\text{A}}} + \frac{1}{m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}$,

而 $U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$ 为分析势能函数, 经过坐标再变换, 可建立起内坐标 (R_1, R_2, R_3) 表示势能函数的 Hamilton 运行方程 12 个. 对此方程进行 RKG 法和 AM 法联合数值求解. 反应截面为

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{r}}(E_{\text{t}}, \nu, j) &= 2\pi \int_0^{\max} P(E_{\text{t}}, \nu, j, b) b db \\ &= \pi b_{\text{max}}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{r}}(E_{\text{t}}, \nu, j)}{N(E_{\text{t}}, \nu, j)}, \quad (6) \end{aligned}$$

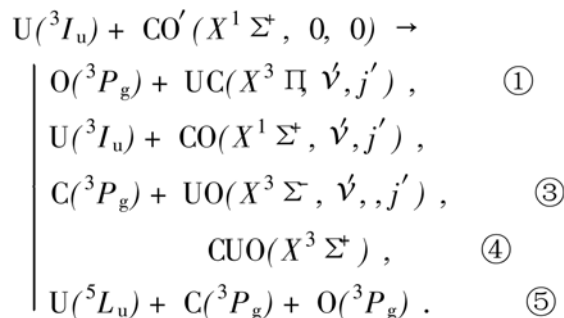
式中 N 与 N_{r} 分别是计算的总轨线与指定生成物的轨线数, b_{max} 为最大碰撞参数, E_{t} 为初始相对平动能, ν 和 j 分别为振动和转动量子数.

3 结果与讨论

3.1 U+ CO(0, 0) 碰撞的轨线计算

U 原子对 CO 分子的初始相对平动能 E_{t} 为 0.4—2 092 kJ/mol, CO ($X^1 \Sigma^+$) 的初始振动量子数均取零, U 到 CO 分子质心之间的初始距离取 2 nm, CO 分子初始振动位相及体系的方位均由 Monte-Carlo 方法随机选取, b^2 在 $0 - b_{\text{max}}^2$ 之间均匀分布.

$U(^3I_{\text{u}})$ 与 CO ($X^1 \Sigma^+$, $\nu=0, j=0$) 碰撞后有如下 5 种反应通道:



其分布情况如表 1 所示.

表 1 U+ CO(0, 0) 碰撞产物的分布情况

$E_{\text{t}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	b_{max}/nm	通道 1	通道 2	通道 3	通道 4	通道 5	总计
0.4	1.103	0	475	0	10 263	0	10 738
4.2	0.983	0	10 620	0	6 405	0	17 025
8.4	0.914	0	13 248	0	4 911	0	18 159
16.7	0.829	0	16 317	0	2 879	0	19 196
25.1	0.707	0	18 116	0	1 501	0	19 617
33.5	0.627	0	18 786	0	967	0	19 753
41.8	0.590	0	19 060	0	779	0	19 839
62.8	0.530	0	19 413	0	512	0	19 925
83.7	0.500	0	19 657	0	297	0	19 954
125.5	0.485	0	19 912	0	85	0	19 997
167.4	0.447	0	19 950	0	47	0	19 997
215.0	0.217	0	19 998	0	2	0	20 000
418.4	0.110	0	18 994	1 006	0	0	20 000
502.1	0.153	0	18 021	1 979	0	0	20 000
627.6	0.188	0	17 115	2 885	0	0	20 000
836.8	0.200	18	15 740	4 242	0	0	20 000
1 046.0	0.198	450	13 673	5 877	0	0	20 000
1 255.2	0.221	1 442	11 940	5 220	0	1 398	20 000
1 464.4	0.252	1 729	10 995	3 905	0	3 371	20 000
2 092.0	0.326	878	10 266	536	0	8 320	20 000

从表 1 可见, 随初始相对平动能的增加, 反应通道 2 的数量增加, 通道 4 的数量减少, 即低碰撞能有利于形成 CUO 的络合物. 当 $E_t > 215.0$ kJ/mol 时不能形成 CUO 络合物. 碰撞能大于 418.4 kJ/mol 后逐渐出现置换产物 UC 和 UO; 随着碰撞能进一步增大, 置换产物 UC 和 UO 数量减少, 最后趋势分子将被完全碰散成 U, C 和 O 原子.

3.2 碰撞轨线

图 1 是反应碰撞轨线的几种典型表示——核间距离随时间的变化. 轨线 1 描绘了 $U + CO(0, 0)$ 发生交换反应的轨迹. 在碰撞初期, U 原子向 CO 分子靠近, R_{UO} 和 R_{UC} 同时逐渐减小, 形成了中间体 C

$..U..O$, 平动能 $E_t = 1464.4$ kJ/mol 时, 络合物的寿命为 0.1×10^{-12} s, 为短寿命络合物, 很快分解为 UC 和 O; 轨线 4 描绘了 $U + CO(0, 0)$ 发生络合反应的轨迹, 图中络合物的寿命至少为 9.3×10^{-12} s, 约为其转动周期 ($\tau = 1.235 \times 10^{-12}$ s)^[6] 的 8 倍, 为长寿命的络合物, 使得 R_{UO} 和 R_{UC} 作上下振荡, 由于反应势能面的势阱很深 (12.65 eV), 入射 U 原子质量重, 在初始平动能不太大时 (< 215.0 kJ/mol), 入射 U 原子易于插入靶分子 CO 中, 于是形成了稳定的碰撞络合物. 随着初始平动能的增大, 该反应产物先是置换出 UO 和 UC, 最后的趋势是完全碰散成 U, C 和 O 原子 (即轨线 5).

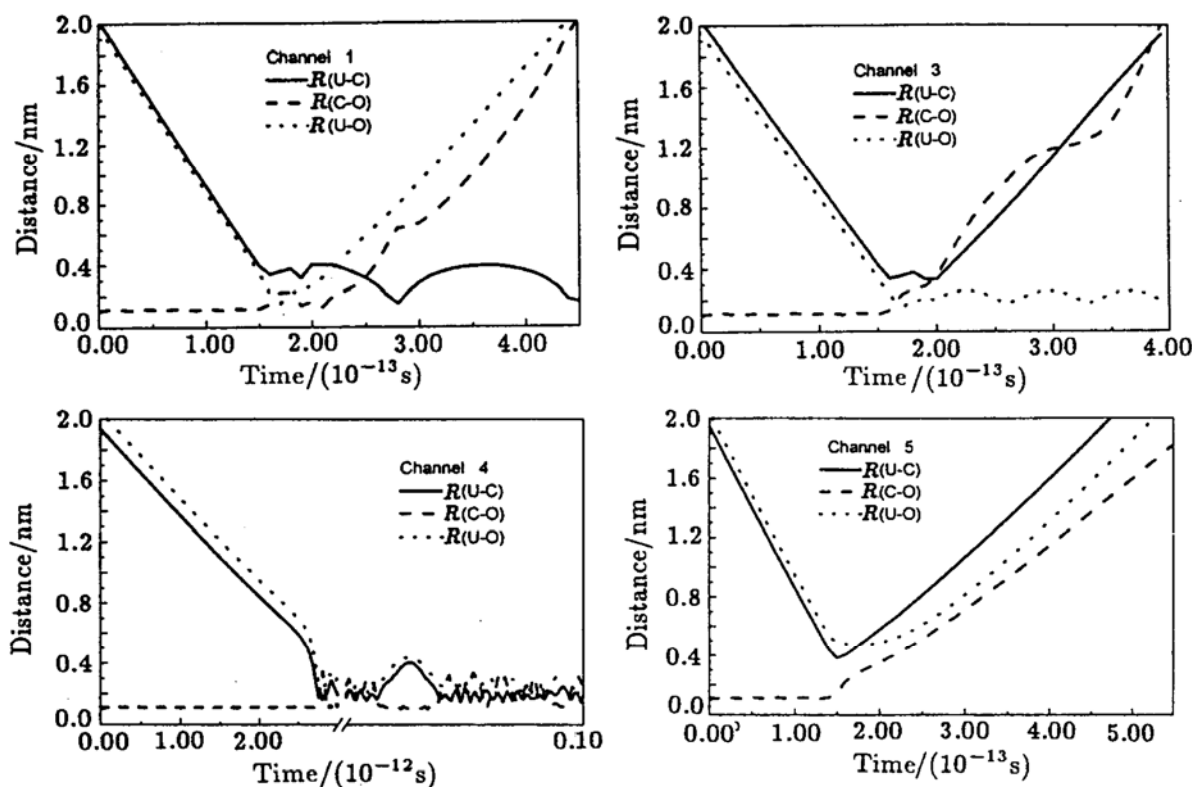


图 1 $U + CO(0, 0)$ 反应轨迹图

- (a) $E_t = 1464.4$ kJ/mol, $b = 0.1250$ nm; (b) $E_t = 1464.4$ kJ/mol, $b = 0.162$ nm; (c) $E_t = 4.2$ kJ/mol, $b = 0.481$ nm;
- (d) $E_t = 1464.4$ kJ/mol, $b = 0.222$ nm.

3.3 络合反应截面

我们为了确定络合反应 $U + CO(0, 0) \rightarrow CUO(X^3\Sigma^+)$ 的碰撞截面, 计算了大量不同初始状态的碰撞轨线, 使其具有统计分布的规律. 对于给定 E_t , v , j 和 b_{max} , 反应截面可根据公式 (6) 来计算. 在实际计算中, N 不必无穷大, 只要计算到反应机率趋于一个明显常数就可以了. 本文一般在确定最大碰撞参数 b_{max} 时, 取 N 为 1000 条; 在确定

反应截面 σ_r 时, 取 N 为 20000 条. $U + CO(0, 0)$ 体系的反应截面 σ_r 计算结果列于表 2 中.

从表 2 可见, 随初始相对平动能的增加, 最大碰撞参数随之减小, 反应截面 σ_r 也随之减小, 在低能区, σ_r 减小较快; 在 高能区, σ_r 减小较为缓慢. 当 $E_t > 83.7$ kJ/mol 时, $\sigma_r = 0$. 反应过程表现为无阈能反应, 即反应 $O(X^3P_g) + UO(0, 0) \rightarrow UO_2(X^3\Sigma_g^-)$ 是无阈能的.

表 2 平动能 E_t 对反应截面 σ_r 和最大碰撞参数 b_{\max} 的关系

$E_t / (\text{kJ} \cdot \text{mol})^{-1}$	b_{\max} / nm	$\alpha(1) / \text{nm}^2$	$\alpha(2) / \text{nm}^2$	$\alpha(3) / \text{nm}^2$	$\alpha(4) / \text{nm}^2$	$\alpha(5) / \text{nm}^2$
0.4	1.103	0.000 0	0.090 8	0.000 0	1.961 2	0.000 0
8.4	0.914	0.000 0	1.738 4	0.000 0	0.644 4	0.000 0
16.7	0.829	0.000 0	1.761 4	0.000 0	0.310 8	0.000 0
25.1	0.707	0.000 0	1.422 4	0.000 0	0.117 8	0.000 0
33.5	0.627	0.000 0	1.160 0	0.000 0	0.059 7	0.000 0
62.8	0.530	0.000 0	0.856 5	0.000 0	0.022 6	0.000 0
83.7	0.500	0.000 0	0.771 9	0.000 0	0.011 7	0.000 0
125.5	0.485	0.000 0	0.656 1	0.000 0	0.002 8	0.000 0
167.4	0.447	0.000 0	0.626 1	0.000 0	0.001 5	0.000 0
215.0	0.217	0.000 0	0.147 9	0.000 0	0.000 0	0.000 0
418.4	0.110	0.000 0	0.036 1	0.001 9	0.000 0	0.000 0
502.1	0.153	0.000 0	0.066 3	0.007 3	0.000 0	0.000 0
627.6	0.188	0.000 0	0.095 0	0.016 0	0.000 0	0.000 0
836.8	0.200	0.000 1	0.098 9	0.026 7	0.000 0	0.000 0
1 046.0	0.198	0.002 8	0.084 2	0.036 2	0.000 0	0.000 0
1 255.2	0.221	0.011 1	0.091 6	0.040 0	0.000 0	0.010 7
1 464.4	0.252	0.017 2	0.109 7	0.039 0	0.000 0	0.033 6
2 092.0	0.326	0.014 7	0.171 4	0.008 9	0.000 0	0.138 9

3.4 产物角度分布

为了更深入地探讨反应机理, 统计了生成物分子的散射角分布. 质心系中产物 $\text{UO}(\nu', j')$ 的角度分布情况用微分(极)截面表示, 定义为

$$Q_r(E_t, \nu, j, \theta) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_t, \nu, j, \theta)}{N(E_t, \nu, j,) \Delta\theta}, \quad (7)$$

这里 b_{\max} 是最大碰撞参数, N_r 是在给定 (E_t, ν, j) 初始条件下, 产物 $\text{UO}(\nu', j')$ 在角 θ 至 $\Delta\theta$ 范围内的轨线数, N 为计算总轨线数.

图 2 为 U 与 CO 发生置换反应产物散射角分布图. 图中显示, 通道 1 和通道 3 的置换产物散射角分布无固定规律. 因为置换反应碰撞中生成了短寿命的 $\text{C} \cdots \text{U} \cdots \text{O}$ 中间体, $\text{C} \cdots \text{U}$ 键或 $\text{U} \cdots \text{O}$ 键在振荡过程中断开, 产物随机散开, 表现为非定向散射.

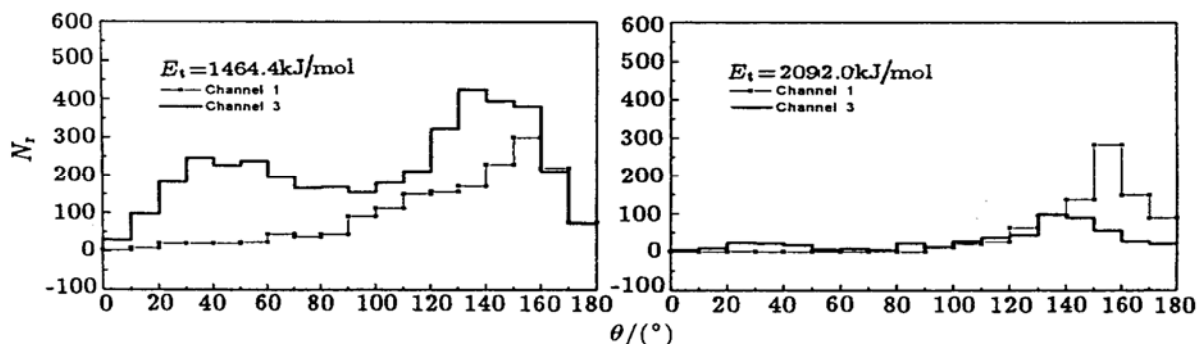


图 2 $\text{U} + \text{CO}(0,0) \rightarrow \text{UO}(\nu', j') + \text{C}$ 和 $\text{U} + \text{CO}(0,0) \rightarrow \text{UC}(\nu', j') + \text{O}$ 产物散射角分布图

4 结论

在已获得 CUO 分子(X^3A'') 的多体展式分析势能函数的基础上, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 $\text{U} + \text{CO}(0,0)$ 碰撞的分子反应动力学过程. 结

果表明: 在碰撞初始平动能低于 215.0 kJ/mol 时, 该反应可以生成寿命络合物 $\text{CUO}(X^3A'')$. 表 2 显示, 通道 4 的反应截面随平动能增加而减少, 最终趋于 0, 从而表明该反应是无阈能反应. 这一结论

与前文用多体项展式理论计算的 CUO 势能曲线结果一致.

碰撞能大于 418.4 kJ/mol 后, 逐渐出现置换产物 UO 和 UC; 随着碰撞能进一步增大, 分子将被完全碰散成 U, C 和 O 原子. 表 2 显示通道 3 和通道 1

反应截面 σ_r 有一最大值, 分别为 0.040 0 和 0.017 2 nm², 而通道 5 则显示为随初始相对平动能的增加, 反应截面 σ_r 也随之增加, 因而通道 3 通道 1 和通道 5 反应过程表现为有阈能反应.

参 考 文 献:

- [1] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 金属铀在 CO 气氛中表面反应的 X 射线光电子能谱研究[J]. 核技术, 1998, **21**(4): 234.
- [2] 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 铀在 CO 气氛中表面抗氧化性研究[J]. 原子能科学技术, 1999, **33**(1): 1.
- [3] Mclean W, Colmenares C A, Smith R L. Chemisorption and Initial Stages of Reaction with O₂, CO and CO₂[J]. Phys Rev, 1982, **B25**: 8.
- [4] Gouder T, Colmenares C A, Naegle J R, *et al.* Study of the CO Adsorption on U, UNi₂ and UNi₃[J]. Surf Sci, 1992, **264**: 354.
- [5] Murrell J N, Zhu Z H. Simple Potential Functions for Atom-diatom Reactive Collisions[J]. Mol Struct, 1983, **103**: 235.
- [6] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 36.

Molecular Reaction Dynamic for U and CO*

XUE Weirong^{1,2}, ZHU Zhenghe², WANG Hongyan², ZOU Lexi³

(1 Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China;

2 Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3 China Academy of Engineering Physics, Mianyang 612900, China)

Abstract: The atomic and molecular reaction dynamics for U+ CO have been studied on the potential energy function CUO(X^3A'') by Monte-Carlo quasi-classical trajectory approach. It is shown that the reaction U+ CO → CUO with a long-lived intermediate complex has no threshold energy, which agrees with the potential surface. When the collision energy is greater than 418.4 kJ/mol, the interchange reaction increases, until the CUO molecule will decompose into U, C, O completely, and these reactions have threshold energy.

Key words: potential function; reactive cross section; trajectory; collision

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10076010)