

CUO 分子结构与势能函数*

薛卫东^{1)†} 王红艳¹⁾ 朱正和^{1)†} 张广丰²⁾ 邹乐西²⁾ 陈长安²⁾ 孙 颖²⁾

¹⁾ 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

²⁾ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

²⁾ 四川师范大学化学系, 成都 610066)

(2002 年 1 月 14 日收到)

用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 对铀原子采用 14 个价电子的准相对论有效原子实势及(6s5p2d4f)[3s3p2d2f] 收缩价基集合, 碳、氧原子采用 6-311G** 全电子基集合, 应用 Gaussian 98 程序对一氧化碳气体与铀表面相互作用的可能分子结构 C_u 角形 C_∞ 和线形 C_∞ 构型) 分子进行几何优化计算, 得到了稳定结构的几何构形、能量、谐振频率、力学性质和电性质, 并用微观可逆性原理分析了其可能的离解极限. 结果表明, 势能函数等值势能面图能清晰地再现 CUO 分子的结构特征和离解能, 铀原子与一氧化碳的反应是势垒较低、容易进行的反应.

关键词: CUO, 密度泛函理论, 分子结构, 势能函数

PACC: 3130, 3520, 3520D, 3520G

1. 引 言

铀的化学性质非常活泼, 极易与环境中的氧气、氢气、水蒸汽等物质发生反应而被氧化腐蚀, 因此, 近年来研究铀的表面氧化反应及其机理一直是人们感兴趣的课题, 它不仅具有基础研究的意义, 而且还有较重要的应用背景. 对金属铀的表面氧化腐蚀和抗氧化腐蚀的机理, 及通过对金属铀及其氧化物与气体分子(如 CO, CO₂ 等)的相互作用研究, 来探索能使此类材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境等方面的研究. 汪小琳^{1,2)} 在 25 和 200℃ 时, 用 x 射线光电子能谱(XPS) 研究发现, CO 气氛可抑制金属铀表面进一步氧化. 至于铀在 CO 气氛中的抗氧化机理, 目前尚缺乏系统的研究. 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⁾. Gouder 认为⁴⁾ 在温度高于 300K, CO 与铀表面相互作用时, 会在表面形成铀的含氧碳化物 $UO_x C_{1-x}$, 它是 UO 和 UC 的固体溶液. 因此, 研究含氧碳化物 CUO 的分子结构和分析势能函数很有必要.

2. 理论方法

本文从量子力学出发, 用密度泛函理论(density functional theory, DFT) 的 B3LYP(Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化密度泛函) 方法, 在 Gaussian 98 程序中, 对铀原子采用 14 个价电子(6s²7s²6p⁶6d¹5f⁰) 的准相对论有效原子实势(relativistic effective core potential, RECP), 及(6s5p2d4f)[3s3p2d2f] 收缩价基集合⁵⁾, 碳、氧原子采用 6-311G** 全电子基集合, 进行含氧碳化物 CUO 的分子结构和分析势能函数的研究.

3. 结果与讨论

3.1. 分子结构

计算结果表明: CUO 分子最稳定的构型为角型的 C_∞ 构型, 其中 $R_{UC} = 0.18547\text{nm}$, $R_{UO} = 0.18266\text{nm}$, $\angle CUO = 165.24^\circ$, 此时能量最小值为 -165.2010184a.u. , 电子轨道分布如下:

α 电子: 'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'

β 电子: 'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'A'

* 国家自然科学基金(批准号: 10076010)资助的课题.

† 通讯联系人.

因此, CUO 分子的基电子状态为 $^3A''$ 。此外, 该分子还有一个次低能量的线型结构($C_{\infty v}$ 构型), 其电子状态为 $^3\Sigma^+$ (见表 1 和表 2)。

计算得到的 CUO 分子的简正振动频率, 角型分子有 3 个, 线型分子有 4 个。其中弯曲振动频率 $\nu_2 = 858.9, 863.3\text{cm}^{-1}$ 和伸缩振动频率 $\nu_3 = 981.1, 997.9\text{cm}^{-1}$ 与在激光剥离的铀原子在 CO 气氛中, 所观察到的实验值 $^{61}804.4$ 和 852.6cm^{-1} 相符(见表

1); Pyykko 等人 $^{[8]}$ 用 Gaussian92 程序, 铀原子采用 14 个价电子的赝势(pseudopotential, PP)及(4s4p3d4f)/(3s3p2d4f)相对应基集合, 仅计算了 CUO 分子的线性结构(见表 2)。比较 B3LYP 方法与 Pyykko 等人的 HF 和 MP2 方法, 虽然本文与文献 $^{[7]}$ 所采用的铀原子的外输基集合和方法不同, 但两者计算所得的 CUO 线型分子的结构与能量结果基本相似, 这表明文中所采用的 B3LYP 方法是适宜的。

表 1 CUO 分子的振动频率

频率	实验值 $^{61}/\text{cm}^{-1}$	$^3\Sigma^+$			$^3A''$		
			计算值/ cm^{-1}	实验值/计算值	计算值/ cm^{-1}	实验值/计算值	
ν_1	—	π_u	39.9 / 41.4	—	A'	93.78	—
ν_2	804.4	σ_g	863.3	0.93	A'	858.9	0.94
ν_3	852.6	σ_u	997.9	0.85	A'	981.1	0.87

表 2 CUO 分子的结构与能量

方法	状态	键长			Mulliken 粒子数			$E/a.u.$	文献
		R_{UC}/nm	R_{UO}/nm	$\angle\text{CUO}(\text{°})$	q_c	q_u	q_o		
HF	$^3\Sigma^+$	0.1707	0.1805	180.0	-0.35	0.97	-0.62	-165.446462	[8]
MP2	$^3\Sigma^+$	0.1774	0.1827	180.0	-0.40	1.03	-0.63	-166.125187	[8]
B3LYP	$^3\Sigma^+$	0.18481	0.18254	180.0	-0.29	0.81	-0.52	-165.2008922	本文
B3LYP	$^3A''$	0.18547	0.18266	165.24	-0.29	0.82	-0.53	-165.2010184	本文

3.2. 离解极限与分析势能函数

CUO 角型分子基电子状态为 $^3A''$, 在满足自旋限制和轨道限制, 并符合微观可逆性原理的条件下 $^{[9]}$, 其可能的离解极限为

$$U(^3I_u) + C(^3X^1\Sigma^+), \quad (1)$$

$$CU(^3X^3A'') \rightarrow C(^3P_g) + U(^3X^3\Sigma^-), \quad (2)$$

$$C(^3P_g) + U(^3X^3\Pi). \quad (3)$$

若将基态原子能量设为零, 在多项展式分析势能函数中, 为了满足离解极限, 必然要出现 $U(^3I_u)$ 单体项, 而且仅出现此单体项。然而, 在离解极限(1)和(2)式中, $U(^3X^3\Sigma^-)$ 和 $U(^3X^3\Pi)$ 再进一步离解为

$$U(^3X^3\Sigma^-) \rightarrow U(^5L_u) + C(^3P_g), \quad (4)$$

$$U(^3X^3\Pi) \rightarrow U(^5L_u) + C(^3P_g). \quad (5)$$

在(1)(4)和(5)式中, 仅在(1)式中出现了激发态的 $U(^3I_u)$, 其余通道均为基态 $U(^5L_u)$ 。

CUO 分子的平衡结构为角型结构, 选取双原子分子 UC, UO 和 CO 的平衡结构作为参考点, 则满足离解极限的多项展式分析势能函数 $^{[9]}$ 为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{UC}^{(2)}(R_1) + V_{UO}^{(2)}(R_2) + V_{CO}^{(2)}(R_3) + V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (6)$$

其中 $R_1 = R_{UC}$, $R_2 = R_{UO}$, $R_3 = R_{CO}$, 二体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数, 即

$$V^{(2)} = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (7)$$

其中 $\rho = r - r_e$, r, r_e 分别为核间距和其平衡距离, D_e 为离解能, a_1, a_2, a_3 为势能函数参数。这三个参数可根据光谱数据求得, 或由 *ab initio* 计算的单点能量拟合出。UO, UC 和 CO 的双体项势能函数拟合参数见表 3。

表 3 UO, UC 和 CO 的 Murrell-Sorbie 势能函数参数

	D_e^0/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$U(^3X^3\Sigma^-)$	8.4977	0.18207	16.68	-121.8	368.4
$U(^3X^3\Pi)$	5.2370	0.18679	18.42	-102.5	461.0
$C(^3X^1\Sigma^+)$	11.226	0.11283	38.97	230.5	1898

为了计算 $CU(^3A'')$ 对应于离解极限 $U(^5L_u) + C(^3P_g) + C(^3P_g)$ 的离解能 D_e , 首先优化出 $CU(^3A'')$

平衡结构的能量为 $-165.2010184 \text{Hartree a.u.}$,然后计算 $U(^5L_u)$ 的能量为 $-51.79484667 \text{Hartree a.u.}$, $C(^3P_g)$ 的能量为 $-37.8559889 \text{Hartree a.u.}$, $O(^3P_g)$ 的

能量为 $-75.0853856 \text{Hartree a.u.}$,则 $CUO(^3A'')$ 的离解能可计算为 $D_e = E_{(U)} + E_{(C)} + E_{(O)} - E_{(CUO)} = 12.648 \text{eV}$.表 4 列出 *ab initio* 计算出的有关参数.

表 4 $CUO(^3A'')$ 的性质参数

特征	力常数/ $\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2}$		
能量*	$D_e = -12.648 \text{eV}$	$F_{R_1 R_1}(UC) = 0.34947$	$F_{\alpha\alpha}(\angle CUO) = 0.012286$
偶极矩	3.146Debye	$F_{R_2 R_2}(UO) = 0.40104$	$F_{\alpha R_1}(\angle CUO, UC) = -0.043837$
布居数	UC : 0.4572 , UO : 0.1354	$F_{R_1 R_2}(UC, UO) = -0.013946$	$F_{\alpha R_2}(\angle CUO, UO) = -0.050387$

* 表示基态原子的能量为分子体系能量零点.

在推导多体项展式的势能函数时,本文选取 $R^{\circ}_1 = R^{\circ}_{UC} = 0.18547 \text{nm}$, $R^{\circ}_2 = R^{\circ}_3 = 0.27528 \text{nm}$ 作为参考坐标,则内坐标为

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3),$$

相应的对称内坐标为

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

(6)式中的 $V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项,采用的形式为

$$V_{CUO}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (9)$$

其中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数.

它们的形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2 + C_6 S_3^4 + C_7 S_1^2 + C_8 S_1(S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2, \quad (10)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (11)$$

(10)和(11)式中有 10 个线性系数($C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$)和三个非线性系数($\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$),对于三个非线性系数,可以通过势能面上不出现无意义的点和结构以及根据其他有关性质对势能面进行非线性优化而确定,而 10 个线性系数由 10 个已知条件确定.依据表 2 和表 4 所列平衡结构参数、离解能和力常数等条件,分析势能函数(6)式的参数可由此而确定,结果列于表 5.

表 5 CUO 分子的分析势能函数的参数

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
γ_1	3.6	γ_2	3.6	γ_3	0.0				

3.3. 势能函数等值势能面图

为了直观分析势能函数的物理意义,展示 CUO (C_s 构型)分子的结构与对称性及该分子的形成与离解机理,由(9)–(11)式和表 5 的参数,以等值势能图绘出 CUO 基态分子的伸缩振动图和旋转图^[10,11],如图 1 和图 2 所示.

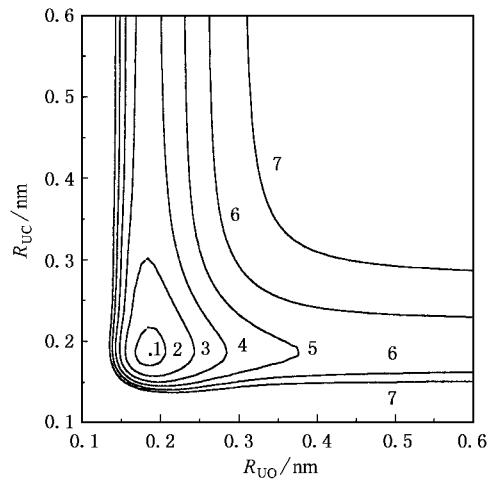


图 1 $CUO(^3A'')$ 等值势能面伸缩图. 曲线 1 为 -12.649eV , 曲线 2 为 -12.0eV , 曲线 3 为 -10.0eV , 曲线 4 为 -8.0eV , 曲线 5 为 -6.0eV , 曲线 6 为 -4.0eV , 曲线 7 为 -2.0eV .

图 1 和图 2 清晰地再现了 CUO 的结构特征.在图 1 中固定 $\angle CUO = 165.24^\circ$, 此图表示 $U-C$ 键与 $U-O$ 键的伸缩振动势能图.从图 1 发现,在 $R_{UC} = 0.18547 \text{nm}$, $R_{UO} = 0.18266 \text{nm}$ 处,出现一较深的势阱 (-12.649eV).并且发现,在这两个通道上没有鞍点存在,这说明铀原子与 CO 的反应是容易进行,没有阈能的反应.

图 2 是旋转势能图,此图表示固定 $R_{CO} = 0.3625 \text{nm}$, 铀原子绕 $C-O$ 键旋转的等值势能图.从

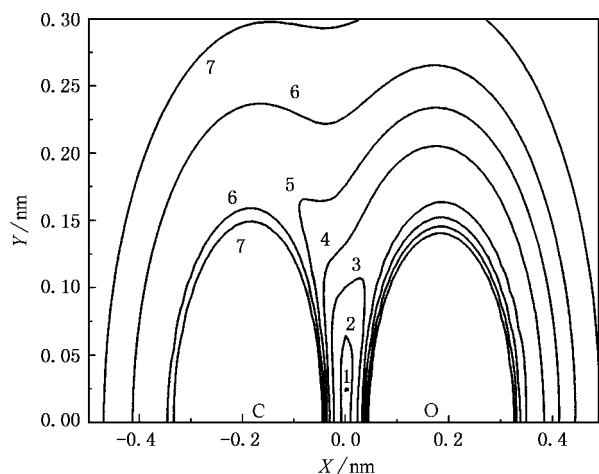


图2 CUO($^3A'$)等值势能面旋转图 曲线说明同图1

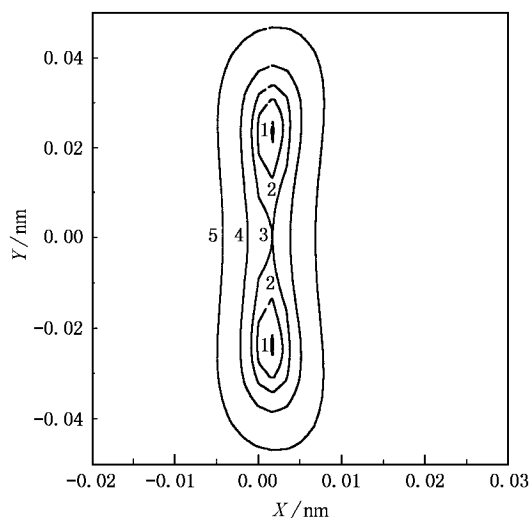


图3 CUO 等值势能面旋转图(局部放大) 曲线1为 12.649eV, 曲线2为 12.64eV, 曲线3为 12.628eV, 曲线4为 12.60eV, 曲线5为 12.50eV

图2可看出,铀原子从C—O键中间偏碳原子方向进攻CO分子时可生成稳定的CUO分子.在 $\angle\text{CUO} = 165.24^\circ$, $R_{\text{UC}} = 0.18547\text{nm}$ 和 $R_{\text{UO}} = 0.18266\text{nm}$ 处,出现一势阱(-12.642eV),这与本文理论计算的结果一致(CUO分子处于平衡结构时的离解能 $D_e = -12.648\text{eV}$).若将CUO($^3A'$)等值势能面旋转图进行局部放大,在 $X = 0.0014\text{nm}$, $Y = 0.0236\text{nm}$ 和 $X = 0.0014\text{nm}$, $Y = -0.0236\text{nm}$ 处可以发现,有两个等价的角型极小,即势阱(-12.649eV),见图3.而在这两个极小点之间有一个线性鞍点($X = 0.0014\text{nm}$, $Y = 0.0\text{nm}$, $E = -12.628\text{eV}$).这说明如果铀原子要穿过CO分子的中间进行内迁移,只需克服0.021eV的能垒.因此,亚稳态的CUO($^3\Sigma^+$)线形分子也可能同时存在.

另由表3可知,C—O键能大于C—U和U—O键能,在铀原子与CO分子反应过程中,铀原子不可能从CO分子中夺取碳原子或氧原子形成UC分子或UO分子.由于CO分子具有孤对电子,有空轨道的铀($[R_n]5f^36d^17s^2$)原子有可能插入CO分子中而形成稳定的CUO分子(其电荷分布见表2).这一结论与实验结果^[6]相符.

4. 结 论

本文用B3LYP方法得到了基态CUO分子的平衡结构和离解能,用微观可逆性原理分析了其可能的离解极限.势能函数等值势能面图可以清晰地再现CUO分子的结构特征和离解能,图中显示铀原子与CO反应的势阱很深,约为-12.65eV,易于形成较稳定的CUO角型分子,同时反应势垒很低,表明该反应是容易进行的反应.其结果为进一步研究U+CO反应体系的分子反应动力学奠定了基础.

[1] Wang X L, Fu Y B and Xie R S 1998 *Nucl. Techn.* **21** 234 (in Chinese) 汪小琳、傅依备、谢仁寿 1998 核技术 **21** 234
 [2] Wang X L, Fu Y B and Xie R S 1999 *Atomic Energy Sci. Technol.* **33** 1 (in Chinese) 汪小琳、傅依备、谢仁寿 1999 原子能科学技术 **33** 1
 [3] Mclean W *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **105** 196
 [4] Gouder T *et al* 1992 *Surf. Sci.* **264** 354
 [5] Hay P J and Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
 [6] Thomas J and Lester A 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 10920

[7] Pyykko P, Li J and Runeberg N 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4809
 [8] Zhu Z H and Yu H G 1997 *Molecule Structure and Potential Function* (Beijing: Science Press) p36 (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京:科学出版社)第36页]
 [9] Murrell J N and Zhu Z H 1983 *J. Mol. Struct.* **103** 235
 [10] Luo D L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) 罗德礼等 2001 物理学报 **50** 1896
 [11] Meng D Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) 蒙大桥等 2001 物理学报 **50** 1268

The structure and potential energy function of CUO^{*}

Xue Wei-Dong^{1, B)} Wang Hong-Yan¹⁾ Zhu Zheng-He^{1)†} Zhang Guang-Feng²⁾

Zou Le-Xi²⁾ Chen Chang-An²⁾ Sun Ying²⁾

¹⁾(Atomic and Molecular Physical Institute , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

²⁾(China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

³⁾(Department of Chemistry , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 , China)

(Received 14 January 2002)

Abstract

Using the B3LYP method with the relativistic effective core potential and contract valence basis sets(6s5p2d4f)(3s3p2d2f] for uranium atom , and the 6-311G^{*} basis sets for carbon and oxygen atoms , the possible molecular structures of CUO are optimized by Gaussian 98 program. Based on the atomic and molecular reactive static , the electronic state and reasonable dissociation limits are successfully derived. And the harmonic frequencies and force constants are obtained. The potential energy function of CUO has been derived. It is shown that uranium can react with carbon monoxide easily.

Keywords : CUO , density functional theory , molecular structures , potential energy function

PACC : 3130 , 3520 , 3520D , 3520G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.10076010).

[†] Author to whom correspondence should be addressed.