

U + CO 体系的分子反应动力学研究^{*}

薛卫东^{1,2)} 朱正和²⁾ 冉 鸣¹⁾ 王红艳²⁾ 邹乐西³⁾ 孙 颖³⁾

¹⁾ 四川师范大学化学系, 成都 610066)

²⁾ 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

³⁾ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2002 年 1 月 14 日收到, 2002 年 4 月 23 日收到修改稿)

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: 在碰撞能低时($< 215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 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. 这一结论与前文用多体项展式理论计算的 CUO 分子势能曲线结果一致. 碰撞能大于 $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 后, 逐渐出现置换产物 UO 和 UC. 随碰撞能进一步增大, 分子将被完全碰散成 U, C, O 原子, 而且反应 $U + \text{CO}(0, 0) \rightarrow \text{UO} + \text{C}$, $U + \text{CO}(0, 0) \rightarrow \text{UC} + \text{O}$ 和 $U + \text{CO}(0, 0) \rightarrow \text{U} + \text{O} + \text{C}$ 是有阈能反应.

关键词: CUO, 势能函数, 反应截面, 轨线

PACC: 3400, 3410, 3430, 3440

1. 引 言

CO 气体分子能使金属铀材料表面钝化或缓解腐蚀, 这方面的实验已有文献报道, 如汪小琳^[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 研究认为^[4], 在温度高于 300K 时, CO 与铀表面相互作用时, 会在表面形成铀的含氧碳化物 $\text{UO}_x\text{C}_{1-x}$. 目前, 从原子分子层次上对 CO 气体分子使金属铀材料表面钝化反应的动力学理论研究尚未见文献报道.

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 分子势能函数的势阱很深, 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—8]. 令 R_1, R_2 和 R_3 分别表示 CUO 分子的 UC, UO 和 CO 的核间距, 并设基态原子的能量为零, 则满足离解极限的多体项展式分析势能函数为

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

式中二体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数^[8], 即

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

式中 $\rho = r - r_e$, 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, 这三个参数可由 *ab initio* 计算的单点能量拟合出. 三体项 $V_{\text{CUO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为

$$V_{\text{CUO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (3)$$

式中 P 为对称内坐标 S_i 的多项式, T 为量程函数. 它们的表达式分别为

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10076010)资助的课题.

[†] E-mail: xiesh@swufe.edu.cn

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

$$T = [1 - \tan(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tan(\gamma_2 S_2/2)] \times [1 - \tan(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (5)$$

(4)和(5)式中 S_i 定义如下:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (6)$$

式中 $\rho_i = R_i - R_i^0$ ($i = 1, 2, 3$) 为选取 C_{2r} 结构作为参考坐标的内坐标。(2)(4)和(5)式的参数见表 1 和表 2.

表 1 UO, UC 和 CO 双体项参数

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

表 2 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			D_e	-12.648eV

势能函数确定以后,由 Monte-Carlo 准经典轨线法^[9]求解给定势能函数下的哈密顿运动方程.对于三粒子的保守体系,为了完整地描述体系在指定时间所处的状态,必须说明这三个质点的位置和速度,因此需要 9 个坐标和 9 个动量.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 $C(q_7, q_8, q_9)$.因此,三粒子体系的哈密顿运动方程有 18 个,即

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, 9). \quad (7)$$

在质心坐标系中(7)式经坐标变换,得到相对运动的 12 个哈密顿方程为

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial P_i} = \dot{Q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\dot{P}_i \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (8)$$

式中哈密顿函数 H_{rel} 为

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6), \quad (9)$$

$\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}, \frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}$, $U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$ 为分析势能函数,经过坐标再变换,可以建

立起内坐标(R_1, R_2, R_3)表示的势能函数的 12 个哈密顿运行方程.对此方程进行 Runge-Kutta-Gill 法和 Adms-Moulton 法联合数值求解.反应截面用下式计算:

$$\begin{aligned} \sigma_r(E_i, V, J) &= 2\pi \int_0^{b_{max}} P(E_i, V, J, b) b db \\ &= \pi b_{max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_i, V, J)}{N(E_i, V, J)}, \quad (10) \end{aligned}$$

式中 N 与 N_r 分别为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_i 为初始相对平动能, V, J 分别为振动和转动量子数.在计算中 N 取有限值,其大小由结果所允许误差的范围来确定.本文实际计算 20000 条轨线. b_{max} 值的确定方法是,预先给定初始平动能 E_i ,选取一系列碰撞参数进行试算($N_{测算} = 1000$),取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态时的 b 值,该值即为最大碰撞参数^[9].

3. 结果与讨论

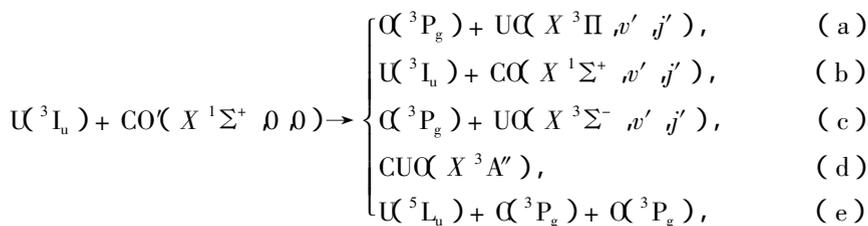
3.1. U + CO(0,0) 碰撞的轨线计算

U 原子碰撞 CO 分子的初始相对平动能 E_i 选定为 0.4, 2.8, 4, 16.7, 25.1, 33.5, 41.8, 62.8, 83.7, 125.5, 167.4, 215.0, 418.4, 502.1, 627.6, 836.8,

1046, 1255, 1464 和 2092 kJ·mol⁻¹ (CO(X¹Σ⁺)) 的初始振量子数均取零, 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_{\max}^2 之间均

匀分布.

U(³L_u) 与 CO(X¹Σ⁺, V=0, J=0) 碰撞后有如下 5 种反应通道:



其分布情况如表 3 所示.

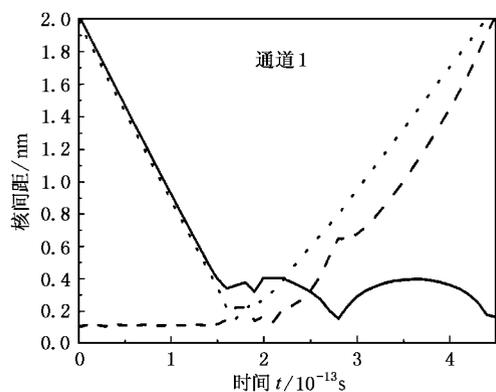
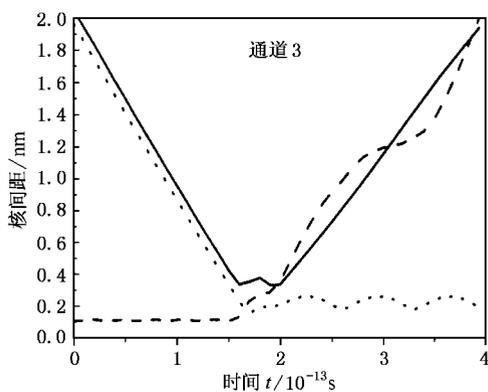
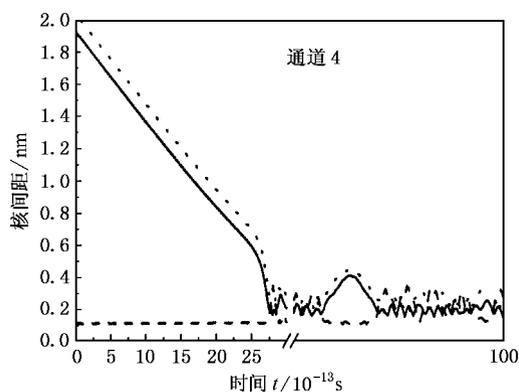
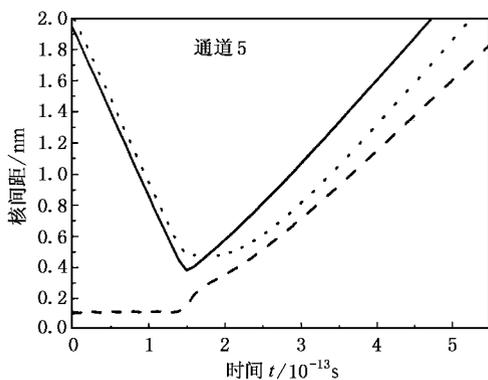
表 3 U + CO(0,0) 碰撞产物的分布情况

E_i /kJ·mol ⁻¹	b_{\max} /nm	通道 1	通道 2	通道 3	通道 4	通道 5	总数
0.4	1.103	0	475	0	10263	0	10738
4.2	0.983	0	10620	0	6405	0	17025
8.4	0.914	0	13248	0	4911	0	18159
16.7	0.829	0	16317	0	2879	0	19196
25.1	0.707	0	18116	0	1501	0	19617
33.5	0.627	0	18786	0	967	0	19753
41.8	0.590	0	19060	0	779	0	19839
62.8	0.530	0	19413	0	512	0	19925
83.7	0.500	0	19657	0	297	0	19954
125.5	0.485	0	19912	0	85	0	19997
167.4	0.447	0	19950	0	47	0	19997
215.0	0.217	0	19998	0	2	0	20000
418.4	0.110	0	18994	1006	0	0	20000
502.1	0.153	0	18021	1979	0	0	20000
627.6	0.188	0	17115	2885	0	0	20000
836.8	0.200	18	15740	4242	0	0	20000
1046.0	0.198	450	13673	5877	0	0	20000
1255.2	0.221	1442	11940	5220	0	1398	20000
1464.4	0.252	1729	10995	3905	0	3371	20000
2092.0	0.326	878	10266	536	0	8320	20000

从表 3 可见, 随初始相对平动能的增加, 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 络合物. 当 E_i 大于 215.0 kJ·mol⁻¹ 时, 不能形成 CUO 络合物. 碰撞能大于 418.4 kJ·mol⁻¹ 后, 逐渐出现置换产物 UC 和 UO; 随碰撞能进一步增大, 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, O 原子.

所计算的轨线可分为两类: 非反应轨线(通道 2)和反应轨线. 图 1 为反应碰撞轨线的 4 种典型表示, 它们表示了核间距离随时间的变化. 图中轨线 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

少, 行成了中间体 C...U...O, 平动能 $E_i = 1464.4$ kJ·mol⁻¹ 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 1 中络合物的寿命至少为 9.3×10^{-12} s, 约为其转动周期⁹⁾($\tau = 1.235 \times 10^{-12}$ s) 的 8 倍, 形成了长寿命络合物, 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⁻¹), 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. 随初始平动能的增大, 该反应产物先是置换出 UO, UC, 最后的趋势是完全碰散成 U, C, O 原子(即轨线 5).

(a) $E_i = 1464.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.1250 \text{ nm}$ (b) $E_i = 1464.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.162 \text{ nm}$ (c) $E_i = 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.481 \text{ nm}$ (d) $E_i = 1464.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.222 \text{ nm}$ 图 1 $\text{U} + \text{CO}(0,0)$ 反应轨迹图 —— $\text{R}(\text{U}-\text{C})$, - - - $\text{R}(\text{C}-\text{O})$, $\text{R}(\text{U}-\text{O})$ 

3.2. 络合反应的截面

为了确定络合反应 $\text{U} + \text{CO}(0,0) \rightarrow \text{CUO}(X^3A'')$ 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_i, V, J 和 b_{\max} , 反应截面可根据(10)式来计算. 在实际计算中, N 不必无穷大, 只要计算到反应概率趋于一个明显常数即可. 本文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. $\text{U} + \text{CO}(0,0)$ 体系的反应截面 σ_r 计算结果列于表 4.

从图 2 和图 3 可见, 通道 4 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_i 大于 $215.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, σ_r 为零. 反应过程表现为无阈能反应, 即络合反应 $\text{U} + \text{CO}(0,0) \rightarrow$

表 4 平动能 E_i 对反应截面 σ_r 和最大碰撞参数 b_{\max} 的关系

$E_i/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	b_{\max}/nm	$\sigma(1) \text{ nm}^2$	$\sigma(3) \text{ nm}^2$	$\sigma(4) \text{ nm}^2$
0.4	1.103	0.0000	0.0000	1.9612
4.2	0.983	0.0000	0.0000	0.9721
8.4	0.914	0.0000	0.0000	0.6444
16.7	0.829	0.0000	0.0000	0.3108
25.1	0.707	0.0000	0.0000	0.1178
33.5	0.627	0.0000	0.0000	0.0597
41.8	0.590	0.0000	0.0000	0.0426
62.8	0.530	0.0000	0.0000	0.0226
83.7	0.500	0.0000	0.0000	0.0117
125.5	0.485	0.0000	0.0000	0.0028
167.4	0.447	0.0000	0.0000	0.0015
215.0	0.217	0.0000	0.0000	0.0000
418.4	0.110	0.0000	0.0019	0.0000
502.1	0.153	0.0000	0.0073	0.0000
627.6	0.188	0.0000	0.0160	0.0000
836.8	0.200	0.0001	0.0267	0.0000
1046.0	0.198	0.0028	0.0362	0.0000
1255.2	0.221	0.0111	0.0400	0.0000
1464.4	0.252	0.0172	0.0390	0.0000
2092.0	0.326	0.0147	0.0089	0.0000

CUO(X^3A'')为无阈能反应.表 4 显示在通道 3 和通道 1 平动能 E_t 与反应截面 σ_r 关系中,反应截面 σ_r 有一最大值,分别为 0.0400 和 0.0172nm^2 ,因而通道 3 和通道 1 反应过程表现为有阈能反应.

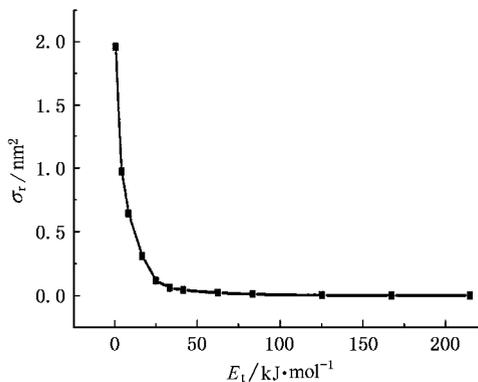
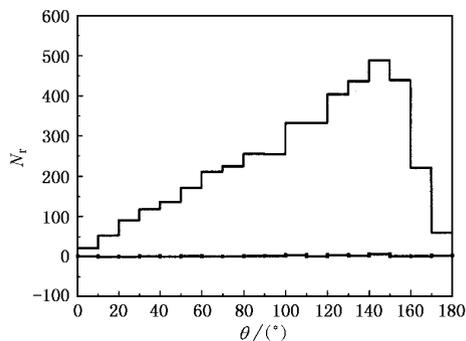


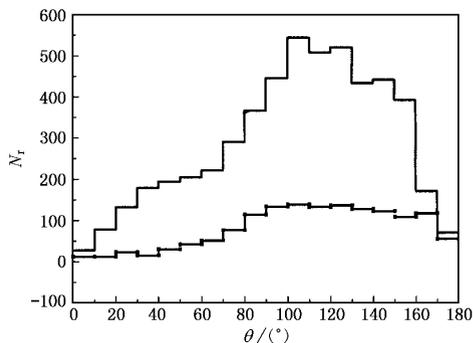
图 2 络合反应的 E_t - σ_r 关系曲线

3.3. 碰撞产物的角度分布

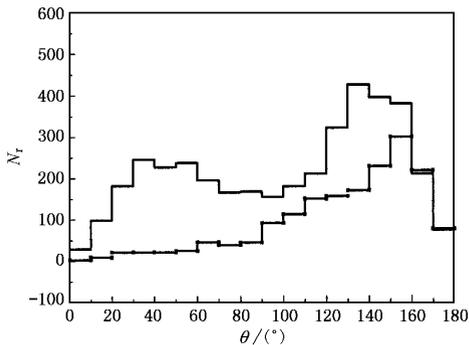
质心系中产物,如 $UO(V', J')$ 的角度分布情况用微分(极)截面表示,定义为



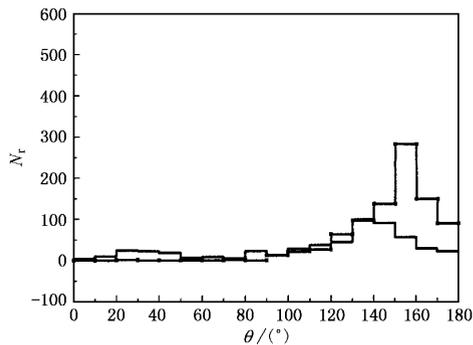
(a) $E_t = 836.8\text{kJ.mol}^{-1}$



(b) $E_t = 1255.2\text{kJ.mol}^{-1}$



(c) $E_t = 1464.4\text{kJ.mol}^{-1}$



(d) $E_t = 2092.0\text{kJ.mol}^{-1}$

图 4 $U + CO(0,0) \rightarrow UO(V', J') + C$ 和 $U + CO(0,0) \rightarrow UO(V', J') + O$ 产物散射角分布图 ——为通道 1, - - -为通道 3

$$Q(E_t, V, J, \theta) = \pi b_{\max}^2 \frac{N_r(E_t, V, J, \theta)}{N(E_t, V, J) \Delta\theta} \quad (11)$$

式中 b_{\max} 为最大碰撞参数, N_r 为在给定 (E_t, V, J) 初始条件下,产物 $UO(V', J')$ 在角 θ 至 $\Delta\theta$ 范围内的轨线数, N 为计算总轨线数.

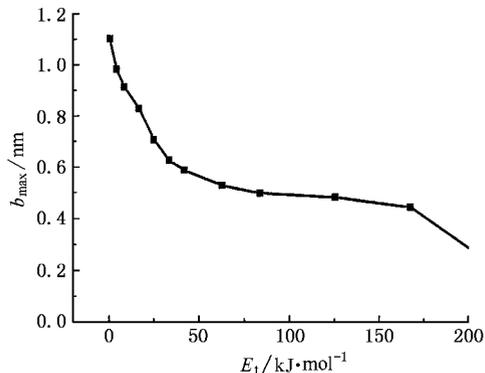


图 3 E_t - b_{\max} 关系曲线

图 4 为不同初始平动能下非反应碰撞的产物散射角分布图,该过程发生的是直接碰撞,生成的络合

物中间体寿命很短,小于其转动周期,正在碰撞的反应物没有足够时间完成数次转动,碰撞过程早已结束,而 U 原子质量远远大于 CO 分子质量,因此产物角分布在 20° — 40° 方向特别集中,表现为向前定向散射.

4. 结 论

在已获得 CUO 分子(X^3A'')的多体展式分析势能函数基础上,用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 $U + CO(0,0)$ 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 $215.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时,该反应可以生成长寿命络合物 $CUO(X^3A'')$.表 4 和图 2 显示,通道 4 的反应截面随平动能增加而减少,最终趋于零,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 $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 后,逐渐出现置换产物 UO 和 UC;随碰撞能进一步增大,分子将被完全碰散成 U, C, O 原子.表 4 显示通道 3 和通道 1 反应截面 σ_r 有一最大值,分别为 0.0400 和 0.0172 nm^2 ,因而通道 3 和通道 1 反应过程表现为有阈能反应.

[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 *Atom. Energy Sci. Technol.* **33** (in Chinese) [汪小琳、傅依备、谢仁寿 1999 原子能科学技术 **33** 1]

[3] Melean W *et al* 1982 *Phys. Rev. B* **105** 196

[4] Gouder T *et al* 1992 *Surf. Sci.* **264** 354

[5] Murrell J N and Zhu Z H 1983 *J. Mol. Struct.* **103** 235

[6] Luo D L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼等 2001 物理学报 **50** 1896]

[7] Wang H Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 (in Chinese) [王红艳等 1999 物理学报 **48** 2215]

[8] Li Q *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 501

[9] Gao T *et al* 1999 *J. Atom. Molec. Phys.* **16** 164 (in Chinese) [高涛等 1999 原子与分子物理学报 **16** 164]

Theoretical study on molecular reaction dynamics of the U + CO system^{*}

Xue Wei-Dong^{1,2)} Zhu Zheng-He²⁾ Ran Ming¹⁾ Wang Hong-Yan²⁾ Zou Le-Xi³⁾ Sun Ying³⁾

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 621900, China)

(Received 14 January 2002; revised manuscript received 23 April 2002)

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 $U + CO \rightarrow CUO$ with a long-lived intermediate has no threshold energy, which agrees with the potential surface. When the collision energy is greater than $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ the interchange reaction is increased until the CUO molecules will decompose into U, C, O completely and these reactions have threshold energy.

Keywords: CUO, potential function, reactive section, trajectory

PACC: 3400, 3410, 3430, 3440

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