

CNIC-01437

CAEP-0043

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

铀与 CO 相互作用的理论研究

**THEORETICAL STUDY ON THE REACTION
BETWEEN URANIUM AND CO**

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01437, CAEP-0043: 铀与 CO 相互作用的理论研究/帅茂兵等著. —北京: 原子能出版社, 2000. 4

ISBN 7-5022-2140-9

I. 中... II. 帅... III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 14044 号

原子能出版社出版 发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 mm 1/16 印张 1/2 字数 22 千字

2000 年 8 月北京第一版 2000 年 8 月北京第一次印刷

印数: 1—150

定价: 5.00 元



帅茂兵：工程师。1990年毕业于大连理工大学化学学院。1998年毕业于中国工程物理研究院北京研究生部，获得硕士学位；现于中国工程物理研究院北京研究生部攻读博士学位。

SHUAI Maobing: Engineer. Graduated from Chemistry Department of Dalian University in 1990, received BS degree. Graduated from Beijing Graduate College of China Academy of Engineering Physics in 1998, received Master degree. Now as a candidate of PhD of Beijing Graduate college of China Academy of Engineering Physics, majoring in nuclear fuels recycling and materials.

CNIC-01437

CAEP-0043

铀与 CO 相互作用的理论研究

帅茂兵 赵鹏骥

(中国工程物理研究院, 成都, 610003)

田安民

(四川大学化学学院, 成都, 610064)

摘 要

从理论上研究铀氧(碳)化产物的电子结构和氧化过程中电子的转移过程, 从微观上揭示铀表面氧化反应初始阶段的机理, 对探讨金属铀表面防腐的方法有重要意义。用量子化学从头计算(*ab initio*)方法, 计算了铀、氧和碳三元体系气态原子和分子的优化构型、总能量、振动频率和成键情况。并在单点能计算的基础上构筑了铀与 CO 相互作用的势能面。计算的铀氧化物和碳化物优化构型和振动频率同现有的实验数据符合较好。U5f 在铀与氧或碳的键合中起着重要作用。计算结果说明 CO 在铀上的吸附属于解离吸附, 而且, 铀更倾向于从碳端与 CO 相互作用, 势能面分析结果也说明了这点。同时, 也证明了铀与 CO 相互作用的初始产物有 UCO, UC 和 CUO 等。

Theoretical Study on the Reaction between Uranium and CO

(In Chinese)

SHUAI Maobing ZHAO Pengji

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

TIAN Anmin

(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

ABSTRACT

The optimized geometries, total energies and electronic structures of some gaseous molecules of uranium-oxygen-carbon system are calculated with harmonic vibration analysis using *ab initio* method. And the potential energy surfaces are constructed based on the single point energy calculations to investigate the interaction process between uranium and CO. The calculated breathing vibrational frequencies of UO, UC and UC₂ are 812 cm⁻¹, 955 cm⁻¹, and 908 cm⁻¹, respectively, and the frequency of uranium monoxide is very well consistent with experimental value. Besides U6d and U7s atomic orbital electrons take part in the formation of U—O and U—C bonds, and U5f electrons also play an important role in the process. While for the case of the bonds in U—CO system, U5f electrons are highly localized and do not dominate in forming molecular orbitals. According to the total energies on the optimized structures of the U—CO system, uranium atom prefers to react with molecular CO from its carbon top. In addition, the calculation results suggest that the molecular CO will dissociate when chemisorbed on uranium. The potential energy surface analyzing results confirm the optimized structures above and suggest, theoretically, that the main initial products of molecular CO chemisorbed on uranium are UC, UCO, CUO, etc..

引言

金属铀与一氧化碳、二氧化碳等环境气体的反应产物有 UO 、 UO_2 等氧化物和 UC 和 UC_2 等碳化物以及碳氧化物($\text{UC}_x\text{O}_{1-x}$)。研究这些化合物的电子结构和成键情况,对进一步了解金属铀与 CO 等气体的反应机理,尤其是铀表面吸附 CO 的机理,探讨金属铀表面防腐的方法有着重要的意义。

金属铀表面吸附 CO 等气体的实验研究已有许多^[1-3],这些实验研究从宏观上揭示了金属铀表面与环境气体反应的行为和机理。理论上, Hao^[4], Koelling^[4], Kahn 和 Hay^[5]等利用 FLNTO, RAPW 和 RECP-DHF 等量子化学方法研究了铀原子及金属表面的电子结构; Hunt^[6], Allen^[7]和 Guido^[8]等研究了铀氧化物分子和离子的电子结构、电离势和 IR 振动频率。但是,从理论上研究铀氧(碳)化产物的电子结构和氧化过程中电子的转移过程,从微观上揭示铀表面氧化反应初始阶段的机理的报道很少。本文用量子化学从头计算方法,计算了铀、氧和碳三元体系气态原子和分子的优化构型、总能量和成键情况。利用势能面探讨了 U 与 CO 相互作用过程和产物构型,为进一步探讨铀表面吸附和氧化机理提供微观理论依据。

1 计算方法

从头计算法常常局限于对仅含较轻元素的化合物的研究,而对于含有重金属原子体系的从头计算,由于电子数的增大,计算量大大增加(以电子数的四次方增加)。因此,在这类体系的从头计算中,常常对重金属采用相对论有效芯势(RECP)方法,以此来降低计算量。相对论有效芯势方法是基于 Dirac Hartree Fock 方法,多电子波函数用考虑了相对论效应(即在波函数中增加了质量速度项和 Pauli 方程的 Darwin 项)的单电子 Dirac 径向波函数的线性组合来表示。原子的芯电子用这种单电子有效芯势代替,而对价层电子,用非相对论原子轨道波函数进行计算。对铀原子本文采用 Hay^[9]提出的基于 U^{3+} 的原子轨道波函数的相对论赅势(代替铀原子的 78 个芯电子)和 $[\text{5s}4\text{p}3\text{d}4\text{f}/3\text{s}3\text{p}2\text{d}2\text{f}]$ 基组,对氧碳采用 6-31G 和 6-31G* 标准基组^[10],涉及多个铀原子的计算时,对氧和碳也采用 Stevens 等导出的有效势和相应的基组 $[\text{31sp}]$ ^[10]。在 PC 机上用 HONDO 95.6 程序^[11]对 U , U_2 , UC , UC_2 , UO 以及铀原子与 CO 不同键联方式中间体在 HF 和 MP_2 水平上进行优化和振动分析,并在单点能计算的基础上构筑 U 与 CO 相互作用的势能面,以此来探讨 U 与 CO 的相互作用过程。

2 结果与讨论

2.1 优化构型和振动分析

文献中有关气态结构参数的实验数据很少,只有一些固体铀氧化物和碳化物的结构参数: UO 和 UC 都为面心立方结构,原子间距离分别约为 $2.47 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)^[12]和 $2.48 \text{ \AA}$ ^[13]; UC_2 为面心正方结构,晶胞点阵参数为 $a_1 = 3.517 \text{ \AA}$, $a_2 = 5.987 \text{ \AA}$ ^[12]。表 1 示出了双体铀及一些铀氧化物和碳化物的优化结构参数和总能的计算值。可见, U_2 优化后能量最低的组态为 ^3Ag , 此时的键长为 $2.686 \text{ \AA}$, 与 Bursten 等^[14]的计算结果一致。本计算得到的 U_2 分子键能为 238 kJ/mol , 与 Gingerich^[15]的实验测定值 (218 ± 21

kJ/mol) 一致。可见本文采用的铀的有效势和相应的基组是合理和有效的。计算结果表明 UC_2 和 UO_2 都为直线型分子, 优化结构键长分别为 1.956 Å 和 1.790 Å^[16]; UO 和 UC 优化结构键长分别为 1.814 Å 和 1.896 Å, 都比相应固体中原子核间距离小。

表 1 在 MP_2 水平下对一些铀氧化物和碳化物的优化结果

物种	U_2	UO	$UO_2^{[16]}$	UC	UC_2
核间距/Å	2.686	1.814	1.790	1.896	1.956
键角/ $^\circ$	—	—	180	—	180
总能/Hartree ¹⁾	-101.4530	-125.9191	-201.1115	88.6022	-126.6528

1) 1 hartree = 2625.5 kJ/mol.

表 2 示出了一些铀氧化物和碳化物振动分析数据。可见, 本文计算的 UO 和 UO_2 频率数据与实验值符合得较好^[6, 17], 而对气态铀的碳化物分子, 未查得文献数据。

表 2 铀氧化物和碳化物伸缩振动频率 (cm^{-1}) 和红外强度 (km/mol) 的计算值和实验值

物种	$HF^{1)}$		$MP_2^{1)}$		Exp ^[6, 17]
	频率	红外强度	频率	红外强度	
UO	851	52.7	812	51.5	819.8
$UO_2^{[16]}$	974	144.8	814	112.6	776.1
UC	1071	17.4	955	97.3	—
UC_2	—	—	908	88.1	—

1) 对 C 和 O 采用 6-31G 基组, 计算频率值的修正系数是 0.89。

表 3 示出了铀原子平行于 CO 键轴而分别与 C 端和 O 端以及垂直于键轴方向与 CO 相互作用时 MP_2 优化与振动分析结果, 表 4 示出了与 CO 的碳端键合的铀原子数不同时 HF 优化与振动分析结果, 表 5 示出了 CO 与多个铀原子的不同键合方式下的优化结果。从表 3 可以看出, 铀原子与 CO 的 C 端相互作用时体系能量最低, U 与 C 之间键合较强, 键指数达 1.77, 而 C—O 键键指数由游离 CO 分子的 2.22 降为 1.78, 说明 C—O 键有较强削弱。铀原子与 CO 的 O 端作用时体系能量最高, 铀原子与 C 和 O 间键指数都很小, 且 C—O 键指数变化不大。铀原子从垂直于键轴方向与 CO 相互作用时, 体系能量介于前两种作用方式之间, 铀与碳和氧间都有较强的键合, 而 C—O 键削弱很大。而当形成碳氧化物 (CUO) 时, U—C 和 U—O 键指数分别达 3.52 和 1.92, 说明 CUO 很稳定。表 5 结果说明了尽管随着反应的铀原子数的增加, CO 的 C 和 O 有同时与铀原子发生作用的倾向, 但是 CO 的 C 端与 U 原子发生相互作用更有利。

表 4 可以看出, 铀与 CO 进行端基键合时, 随着铀原子数的增多, C—O 键长逐渐增大, 键级逐渐减小, 说明 C—O 键逐渐削弱直至完全断裂。由此可以推测金属铀表面吸附一氧化碳时, 将发生 CO 的解离吸附。

表 3 在 MP₂ 水平上对 U-CO 体系的优化结果 (对 C 和 O 采用 6-31G* 标准基组)

物种	总能/Hartree	键长/Å			CO 红外振	CO 红外	键指数		
		R(U-C)	R(U-O)	R(C-O)	动频率	强度	U-C	U-O	C-O
					cm ⁻¹	km·mol ⁻¹			
CO	-113.0212	—	—	1.150	2119	26	—	—	2.22
U-CO	-163.7958	2.065	—	1.227	1765	206	1.77	0.22	1.78
U-OC	-163.5888	—	2.248	1.225	1636	66	0.05	0.01	2.12
O									
U---↑	-163.6265	2.295	2.316	1.253	1526	64	1.22	0.61	1.32
C									
C-U-O	-163.9100	1.772	1.820	3.583	—	—	3.52	1.92	0.07

表 4 与 CO 的碳端键合的铀原子数不同时 HF 优化与振动分析结果
(对 C 和 O 采用有效势和相应的[31sp]基组^[10])

		O		
		U1-CO	U1-U2-CO	C
				↓
				U1-U2-U3
总能/Hartree		-71.4781	-121.9320	-172.4999
核间距/Å	U1-C	2.183	2.334	2.284
	U2-C	—	2.015	2.131
	U3-C	—	—	2.304
	U1-O	3.386	2.165	2.130
	U2-O	—	3.288	4.446
	U3-O	—	—	2.151
	C-O	1.203	1.432	2.798
键指数	U1-C	1.77	0.85	1.48
	U2-C	—	1.94	1.47
	U3-C	—	—	1.54
	U1-O	0.06	0.92	0.88
	U2-O	—	0.06	0.01
	U3-O	—	—	0.92
	C-O	2.00	0.84	-0.01
CO IR 频率/cm ⁻¹		1796	1142	—
CO IR 强度/km·mol ⁻¹		245	19	—

表 5 CO 与多个铀原子在不同键合方式下的优化结果

键合方式	总能	$R(C-O)$	原子间键指数								
	Hartree	Å	U_1-C	U_2-C	U_3-C	U_4-C	U_1-O	U_2-O	U_3-O	U_4-O	$C-O$
$\begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ U_2-U_1 \end{array}$	-121.9320	1.432	0.85	1.94	—	—	0.92	0.06	—	—	0.84
$\begin{array}{c} C \\ \\ O \\ \\ U_2-U_1 \end{array}$	-121.7636	1.429	0.04	0.30	—	—	0.05	1.10	—	—	0.57
OC— U_2-U_1	-121.8546	1.242	0.16	2.04	—	—	0.0	0.18	—	—	1.68
CO— U_2-U_1	-121.0721	1.288	0.04	0.32	—	—	0.10	1.98	—	—	1.66
$\begin{array}{c} C-O \\ \\ U_1-U_2 \end{array}$	-121.8841	1.430	1.59	1.17	—	—	0.02	1.04	—	—	0.84
$\begin{array}{c} C \\ \\ U_1-U_2-U_1 \\ \\ O \end{array}$	-121.1571	1.439	0.20	0.04	—	—	0.95	0.07	—	—	0.76
$\begin{array}{c} O \\ \\ C \\ \\ U_1-U_2-U_1 \end{array}$	-172.4999	2.798	1.48	1.47	1.54	—	0.87	0.01	0.92	—	0.01
$\begin{array}{c} C \\ \\ O \\ \\ U_1-U_3-U_1 \end{array}$	-172.1538	1.139	0.02	0.04	0.02	—	0.31	-0.01	0.01	—	2.14
OC— $U_1-U_2-U_1$	-172.2083	1.193	0.01	0.21	1.14	—	0.00	-0.01	0.08	—	1.98
CO— $U_1-U_2-U_1$	-172.1776	1.524	0.00	0.03	0.14	—	0.00	0.16	1.19	—	0.41

续表 5

键合方式	总 能	$R(\text{C}-\text{O})$	原子间键指数								
	Hartree	Å	U_1-C	U_2-C	U_3-C	U_4-C	U_1-O	U_2-O	U_3-O	U_4-O	$\text{C}-\text{O}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{U}_1-\text{U}_2-\text{U}_3 \\ \\ \text{U}_4 \end{array}$	-222.5894	1.152	0.09	0.41	0.27	0.07	0.00	0.01	0.02	0.01	2.20
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{U}_1-\text{U}_2-\text{U}_3 \\ \\ \text{U}_4 \end{array}$	-222.7264	1.411	0.04	0.60	2.42	0.02	0.01	0.78	0.04	0.05	0.94
$\begin{array}{c} \text{U}_1-\text{U}_2-\text{U}_3-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{U}_4 \end{array}$	-222.6246	1.221	0.00	0.01	1.64	0.01	0.01	0.00	-0.01	0.07	1.86

从表 3 和表 4 还可以看出, 铀原子吸附 CO 时, CO 伸缩振动频率明显降低。当一个铀原子与 CO 组成的体系达到平衡态时, CO 伸缩振动频率降低到 $1500 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 左右。而随着与 CO 相互作用的铀原子数的增多, C—O 的振动频率将随着降低。这也进一步说明了随着铀原子数的增多, C—O 键逐渐削弱。关于铀吸附 CO 的振动分析数据未见有文献报道。Slater 等人对 UCO 粒子的红外吸收光谱的分析认为其吸收频率约在 $1832 \sim 1817 \text{ cm}^{-1}$ 范围^[18]。而过渡金属吸附 CO 的振动分析结果表明, 金属与 CO 端基键合时, CO 伸缩振动频率为 $2100 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$, 双桥键合时为 $1850 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$, 三桥键合时为 $1730 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ 。通过类比可以认为, 本计算结果在一定程度上反映了金属铀吸附 CO 气体的状况。

通过以上分析, 可以认为, 在铀原子与 CO 的相互作用中, 铀倾向于优先与 CO 的从碳原子发生键合, 形成的初始氧化产物可能主要是 UC、CUO 和 UCO, 而 UO 将很少, 这与文献[1, 2]中的 XPS 和 UPS 实验结果一致。

2.2 原子电荷和轨道布居数分析

表 6 示出了铀氧化物和碳化物布居数分布, 表 7 列出了一些铀氧化物、碳化物和碳氧化物的分子轨道本征能量和分子轨道系数。从表 6 可见, 气态一氧化铀中 U—O 键键序约为 1.9, 接近于二氧化铀和三氧化铀中的 U—O 键键序^[16]。但是, 从原子轨道的布居数可以看出, UO 中铀原子价电子 (尤其是 U6d 和 U5f 电子) 参与成键的情况与 UO_2

和 UO_3 稍有不同。 UO_2 中铀原子价电子构型由 $6p^{6.00}5f^{8.00}6d^{1.17}7s^{1.83}$ 变为 $6p^{5.90}5f^{2.07}6d^{1.33}7s^{1.56}$, 主要是 U 的 5f 电子参与了成键^[16]; 而 UO 中铀原子价电子构型由 $6p^{6.00}5f^{8.00}6d^{1.17}7s^{1.83}$ 变为 $6p^{6.10}5f^{2.48}6d^{0.90}7s^{1.75}$, $\text{U}6d$ 轨道电子成键的成分有所增大。另外, 铀的碳化物中 C—O 键键序明显比氧化物中 U—O 键键序大, 而且铀的各价层电子参加成键的情况也有所不同。 UC 和 UC_2 中铀原子价电子构型分别为 $6p^{6.14}5f^{2.36}6d^{1.58}7s^{1.66}$ 和 $6p^{6.08}5f^{2.59}6d^{2.65}7s^{0.27}$, 可见, 在 UC 中 U 的 5f 电子参与成键的比例要多于在 UC_2 中的比例, 而 UC_2 中 U_{7s} 电子在形成 U—C 键的过程中起着主导作用。

表 6 铀氧化物和碳化物布居数分布 ($L_1\text{U}L_2$, L—C 或 O, 且基组为 6-31G*)

物种		U	UO	$\text{UO}_2^{[16]}$	UC	UC_2
计算方法		MP_2	MP_2	MP_2	MP_2	MP_2
总能/Hartree		-50 7717	-125 9191	-201 1115	-88.6022	-126 6524
键指数	U- L_1	—	1.89	1.91	2.85	3.05
	U- L_2	—	—	1.91	—	3.05
	L_1 - L_2	—	—	0.17	—	0.33
原子电荷	U	0.0	0.77	1.14	0.26	0.42
	L_1	—	-0.77	0.57	-0.26	0.21
	L_2	—	—	-0.57	—	-0.21
原子轨道	U-s	3.83	3.75	3.56	3.66	2.27
	U-p	6.00	6.10	5.90	6.14	6.08
	U-d	1.17	0.90	1.33	1.58	2.65
	U-f	3.00	2.48	2.07	2.36	2.59
	布居数					
布居数	L_1 -s	—	3.95	3.94	3.59	3.60
	L_1 -p	—	4.80	4.59	2.65	2.58
	L_1 -d	—	0.03	0.04	0.02	0.03
	L_2 -s	—	—	3.94	—	3.60
	L_2 -p	—	—	4.59	—	2.58
	L_2 -d	—	—	0.04	—	0.03

从表 7 中数据可见, 在 UO 分子中有两个分子轨道是由 $\text{U}6p$ 或 $\text{U}5f$ 同 $\text{O}2s$ 相互作用形成的, 有一个分子轨道铀的各价电子都参加了成键。在 UC 分子中主要是 $\text{U}6d$ 和 $\text{U}5f$ 电子参与了同 $\text{C}2s$ 或 $\text{C}2p$ 电子相互作用形成 UC 分子轨道。同时, 由于铀原子 $6d$ 和 $7s$ 轨道能量接近 (本计算 $\text{U}6d$ 和 $\text{U}7s$ 轨道能量分别约为 -4.18 eV 和 -4.32 eV), 因此,

形成 Uds 杂化轨道并与 O2s 或 C2s 轨道电子相互作用, 形成分子轨道, 如表 7 中能量为 -0.6158 Hartree 的 UC 分子轨道。另外, 由于 U5f 轨道能量与 U6d、U7s 和 Uds 轨道能量也很接近, 这些轨道电子相互作用形成分子轨道, 或者与 O2p 和 C2s 轨道发生作用, 比如表 7 中能量为 -0.6158 Hartree 的 UC 分子轨道。总之, 在 U 与 O 或 C 的成键中, 主要是 U6d 和 U5f 轨道电子参与了相互作用。

表 7 铀氧化物、碳化物和碳氧化物的部分分子轨道本征能量和分子轨道系数
(只列出了含有铀原子或碳原子的分子轨道)

分子	本征能量 Hartree	分子轨道的 Mulliken 布居数
UO	-1.3515	Us ¹⁾ -0.23, Up ₃ 0.30, Up ₁ 0.31, Os -0.16, Os 0.35, Os 0.37
R(U—O)=1.814 Å	-0.9658	Us 0.02, Up ₃ 0.39, Up ₃ 0.38, Os 0.16, Os -0.36, Os -0.45
	-0.4388	Us -0.24, Up ₃ -0.22, Ud ₃ 0.21, Uf ₄ 0.26, Op ₁ -0.56, Op ₁ -0.44
	-0.6158	Us 0.35, Up ₃ 0.22, Up ₃ 0.21, Uds -0.27, Uf ₄ -0.26, Cs 0.21, Cs -0.41, Cs -0.46
UC	-0.3059	Ud ₃ -0.18, Ud ₃ -0.22, Ud ₃ -0.22, Cp ₁ 0.17, Cp ₂ -0.41, Cp ₂ -0.31
R(U—C)=1.898 Å	-0.3059	Ud ₄ 0.18, Ud ₄ 0.22, Uf ₃ 0.22, Cp ₁ 0.41, Cp ₂ 0.17, Cp ₂ 0.31
UCO	-0.6831	Us 0.19, Cs 0.15, Cs -0.32, Cs -0.28, Os 0.24, Op ₁ 0.42, Os 0.34, Op ₁ 0.25
R(U—C)=2.183 Å	-0.4877	Us 0.37, Up ₃ 0.18, Up ₁ 0.20, Ud ₁ -0.17, Ud ₁ -0.17, Uds -0.36,
R(C—O)=1.203 Å		Cs -0.20, Cp ₃ 0.43, Cs -0.32, Op ₁ -0.32, Op ₁ -0.23
∠UCO=180°	-0.2424	Ud ₄ 0.17, Uf ₃ 0.32, Uf ₃ 0.64, Uf ₃ 0.20, Op ₂ -0.21, Op ₂ -0.20
	-0.2424	Ud ₄ -0.17, Uf ₁ -0.64, Uf ₃ 0.32, Uf ₃ -0.20, Op ₁ 0.21, Op ₁ 0.20
O		
U--↑	-0.5088	Us -0.15, Uds 0.16, Cp ₂ 0.22, Op ₂ 0.55, Op ₁ 0.39
C	-0.4167	Us -0.32, Us 0.67, Up ₂ 0.18, Uds -0.50, Cs -0.22,
R(U—C)=2.295 Å		Cp ₁ -0.37, Cs -0.45, Cp ₁ -0.18, Op ₁ 0.32, Op ₁ 0.22
R(U—O)=2.316 Å	-0.1722	Up ₂ 0.20, Ud ₃ -0.21, Ud ₃ -0.31, Cp ₂ 0.40, Cs 0.18,
R(C—O)=1.253 Å		Cp ₂ 0.37, Op ₂ -0.23, Op ₂ -0.23

1) Us 表示铀原子的 s 轨道成分, 表中其余符号意义类似。

上面讨论了铀分别与氧和碳的成键, 下面分析 U-CO 体系的成键情况。表 8 示出了 U-CO 体系原子电荷、轨道能量和布居数分布。可见, 铀与 CO 作用的成键轨道中, U7s, U6d 和 U5f 轨道都占有相当大的成分。U5f 电子在参与成键时占有主导地位并不明显, 这与 Gouder 等^[2]用 XPS 和 UPS 方法对铀表面吸附 CO 时得出的结论不同。

表 8 MP₃水平下 U-CO 体系原子电荷、轨道能量和布居数分布 (C 和 O 采用 6-31G*标准基组)

物种		U	CO	U--CO	U--OC	O	C—U—O
						U--↑	
		C					
原子轨道 布居数	U-s	3.83	—	3.37	3.85	2.16	2.46
	U-p	6.00	—	6.13	6.07	6.11	6.07
	U-d	1.17	—	1.04	0.39	2.23	1.85
	U-f	3.00	—	2.92	3.72	2.84	3.11
	C-s	—	3.78	3.36	3.74	3.56	3.11
	C-p	—	2.00	2.18	1.73	2.42	2.85
	C-d	—	0.08	0.08	0.07	0.07	0.05
	O-s	—	3.82	3.87	3.84	3.87	3.92
	O-p	—	4.27	4.66	4.56	4.71	4.52
	O-d	—	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05
原子电荷	U	0.00	—	0.18	-0.03	0.67	0.50
	C	—	0.14	0.38	0.46	-0.05	0.49
	O	—	-0.14	-0.56	0.43	-0.62	-0.01

2.3 U 与 CO 相互作用的势能面研究

2.3.1 势能面 (PES) 的构筑

设定铀与 CO 的相互作用有以下几种方式:

(1) U 沿键轴方向从 C 端与 CO 直线作用, 即 U--C—O。以 $R(U-C)$ 和 $R(C-O)$ 为构型坐标。

(2) U 沿键轴方向从 O 端与 CO 直线作用, 即 U--O—C。以 $R(U-O)$ 和 $R(C-O)$ 为构型坐标。

(3) U 沿垂直于键轴的方向从 C—O 键间与 CO 相互作用, 即 $U \cdots \begin{array}{c} C \\ | \\ O \end{array}$ 。势能面 I 以 $R_{\perp}$ (U 与 CO 键轴的垂直距离) 和 $R(C-O)-0.665\text{\AA}$ 为构型坐标。势能面 II 以 $R_{\parallel}$ ($R(U-O)$ 在 CO 键轴上的投影长度) 和 $R(C-O)$ 为构型坐标。

为了方便, 本文采用正交和等长的坐标标架来构筑势能面^[18], 计算时 U 和 CO 为基态, 而相互作用后各粒子的自旋多重度设为 1。

2.3.2 势能面分析

(1) U--C—O 直线构型势能面, 即铀与 CO 分子按方式 (1) 作用

U--C—O 构型的等势线如图 1 所示, 图中带箭头的虚线为反应进行的路径 (最低能量途径)。表 9 中列出了沿反应途径出现的各关键点结构的几何构型、总能量以及振动分析结果。可见, 沿着反应方向, 在图中 A 点处出现一能量较低的结构, 且较稳定 (振动分析无虚频存在)。因此, 此处有可能是 CO 在铀上的吸附状态。到达 B 点时体

系能量最低, 振动分析表明该处无虚频存在, 因此, 可以认为该点为稳定结构的产物。B 点键长与前面 $U\cdots C-O$ 体系的全结构优化结果一致, $U-C$ 和 $C-O$ 键长分别为 $2.065 \text{ \AA}$ 和 $1.227 \text{ \AA}$ 。生成稳定的产物后, 如果继续增大 $C-O$ 核间距, 体系总能将随着以较快的速度增大。这说明生成的 $U-C-O$ 难于进一步离解产生 UC 和 O 。同时, 可以看出, U 沿键轴方向从 C 端与 CO 直线作用, 无需克服势垒就可生成稳定的 UCO , 即 $U+CO \rightarrow UCO$ 是无势垒的反应。

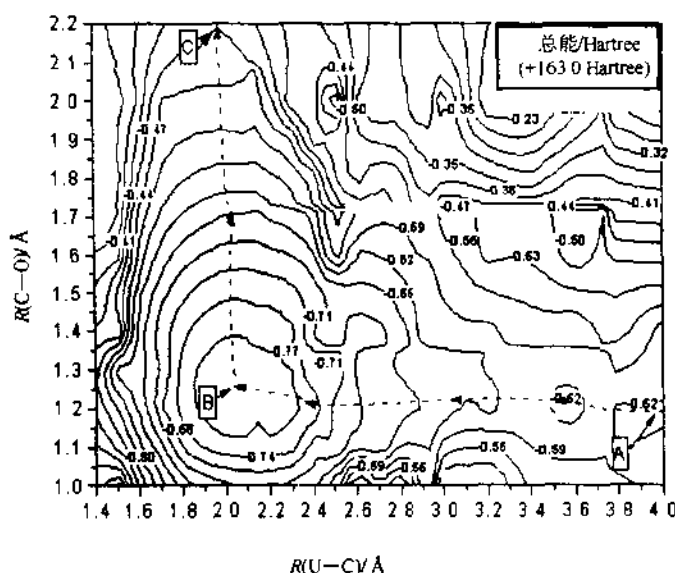
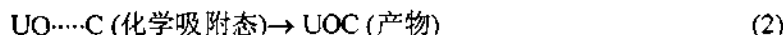
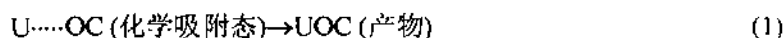


图 1 U 与 CO 按方式 (1) 作用的等总能线图

(2) $U\cdots O-C$ 直线构型势能面, 即铀与 CO 分子按方式 (2) 作用

$U\cdots O-C$ 直线构型等势线图 2 所示, 图中的带箭头的虚线为反应进行的路径 (最低能量途径)。可见, 沿着反应方向, 反应物 (图中 A 点, 可能是 CO 在铀上的吸附态, 与图 1 中 A 点对应) 经过一过渡态 (图中 B 点), 形成稳定的产物 (图中 C 点), 该产物可能进一步分解生成 UO 分子和 C 原子 (如图中 E 点所示, 但该点处可能是 C 原子在 UO 上的吸附态)。C 与 E 点之间需要经过另一过渡态 (图中 D 点)。图中各关键点的几何构型、总能量和振动分析结果也列于表 9 中。振动分析结果表明, C 点处无虚频存在, 可认为是 UOC 体系的稳定结构。而 B 和 D 点处都有唯一虚频, 证明为过渡态结构。E 处也无虚频存在, 可能是 C 在 UO 上的稳定吸附态。但 A 点有唯一虚频, 因此可能是 U 上吸附 CO 的过渡态。由表 9 可见, 从 A 点到 C 点, 需要越过约为 1.46 eV 的势垒。而从 E 点到 C 需要越过约 2.78 eV 的势垒, 这说明以下反应 (1) 比反应 (2) 更容易进行。



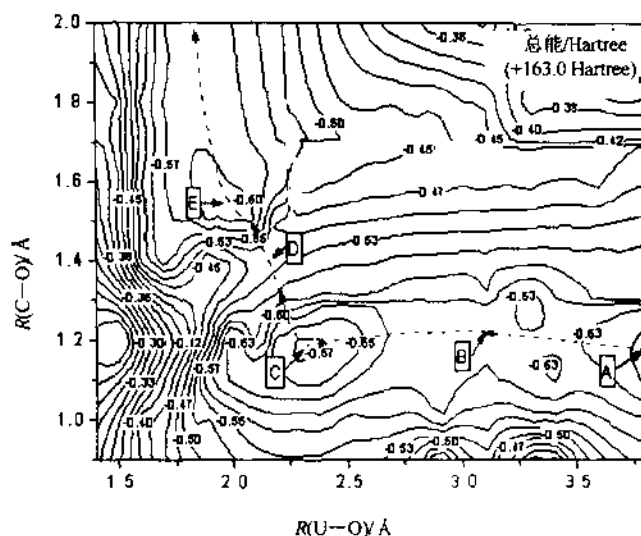


图2 U与CO按方式(2)作用的等总能线图

(3) $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{U} \cdots \text{O} \end{array}$ 构型势能面

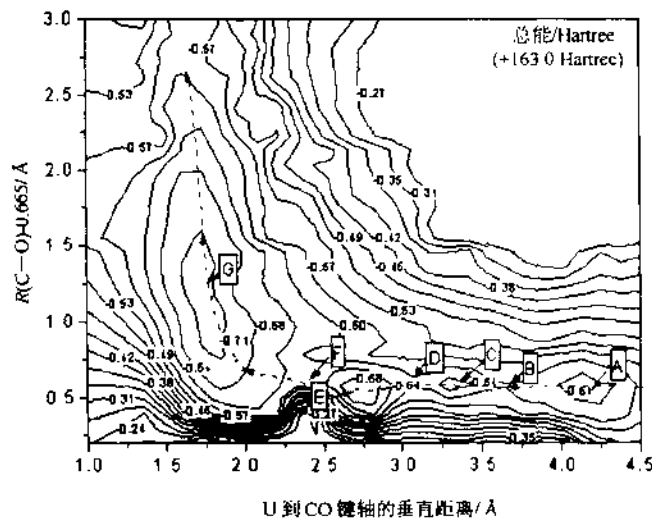


图3 U与CO按方式(3)作用的等总能线图



构型势能面等势线如图3所示, 图中的带箭头的虚线为反应进行的路径(最低能量途径)。可见, 沿着反应方向, 反应物(图中A点, 可能是CO在铀上的吸附态)经过一过渡态(图中B点), 产生一结构较稳定的亚稳态(图中C点)。经过另一个过渡态(D点)形成另一亚稳态(E点), 然后越过过渡态(F点)形成稳定

的产物（G点）。图中各关键点的几何构型、总能量和振动分析结果也列于表9中。表中的振动分析数据进一步说明：图中A、C、E和G点都是稳定结构，其中A点表示反应物（CO在U上的吸附态）；G点表示反应产物，其构型与直线型C—U—O的全结构优化结果一致；而C和E点为表示亚稳态，在势能面上为鞍点。从各关键点的能量可以看出，沿着反应途径，生成稳定的产物需要越过的最大势垒为2.12 eV。所以，U沿垂直于键轴的方向从C—O键间与CO相互作用时，倾向于形成稳定的碳铀氧化物CUO，正如2.1节所讨论的一样。

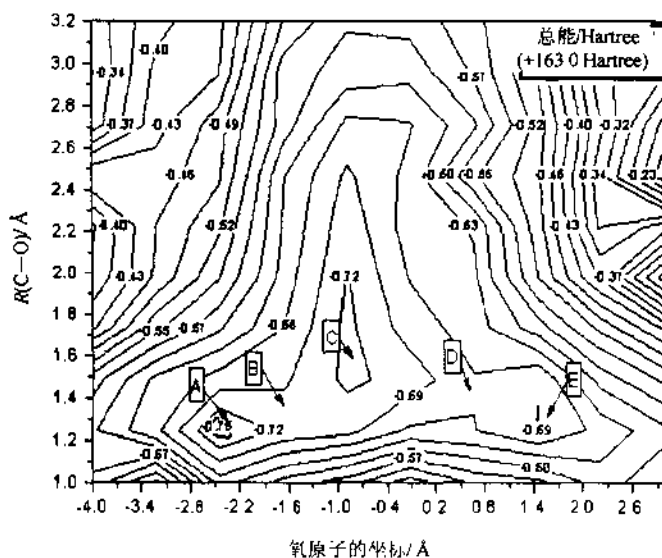


图4 U与CO相互作用的等总能量线图

为了进一步讨论U与CO非直线形相互作用过程，下面采用另一种势能面构型坐标来构筑势能面，即固定U与CO键轴的垂直距离（根据优化结果，设定为1.8 Å），以氧原子相对于铀原子的位置和CO键长为构型坐标构筑势能面，如图4所示。可见，图4很好地再现了图1~3中的各稳定结构点。同样地，图中各关键点所代表的结构的几何参数、总能、势垒和振动分析数据也列于表9中。由等势线图 and 表9中数据，可以发现，U与CO发生作用时，U既可从CO的C端（图中A点代表其产物），又可从O端（图中E点为其产物），还可从键轴间（图中C点为其产物）与CO发生键合。但是，从能量来看，U更倾向于首先与CO的C端作用，生成UCO或UC（如图中的A点），此时体系能量最低。产物平衡结构核间距 $R(U-C)$ 为2.16 Å， $R(C-O)$ 为1.24 Å，与2.1中的优化结果非常一致。从势垒值分析，当从中间态（C点）转化为两个极端态（A点和E点）时，需要越过的势垒分别为0.18 eV和3.31 eV。可见，U与CO的作用产物中，与C端键合的产物（如UC、UCO和CUO等）更多。这与文献[1, 2]中得到的结果一致。

总之，势能面分析结果正确地再现了2.1节优化结果。从理论上论证了铀与CO相互作用的初始产物主要为碳化物（UC），其次为碳氧化物（UCO和CUO）。

表9 势能面上各关键点所代表的结构的几何参数、总能、势垒和振动分析数据

	关键点	核间距/Å			键角/°		总能/Hartree	PEB ¹⁾ /eV	NIP ³⁾
		R(U—C)	R(U—O)	R(C—O)	A(UCO)	A(UOC)			
图1	A	4.00	—	1.20	180	—	-163.6348	—	0
	B ²⁾	2.04	—	1.23	180	—	-163.7925	4.29	0
图2	A	—	>3.80	1.18	—	180	-163.6651	—	1
	B	—	3.11	1.22	—	180	-163.6114	1.46	1
	C ²⁾	—	2.30	1.20	—	180	-163.6814	—	0
	D	—	2.15	1.41	—	180	-163.5056	2.78	1
	E	—	1.99	1.53	—	180	-163.6079	—	0
图3	A	4.18	4.19	1.25	82	81	-163.6738	—	0
	B	3.69	3.70	1.25	81	80	-163.6407	0.90	1
	C	3.35	3.37	1.25	80	79	-163.6742	—	0
	D	3.14	3.15	1.25	79	78	-163.5964	2.12	1
	E	2.76	2.78	1.23	78	76	-163.7073	—	0
	F	2.50	2.50	1.32	75	75	-163.7175	0.28	1
	G ²⁾	2.10	1.85	1.88	55	69	-163.7308	—	0
图4	A ²⁾	2.16	3.02	1.24	123	37	-163.7615	—	0
	B	1.81	2.28	1.38	90	52	-163.7243	1.01	1
	C ²⁾	1.95	1.99	1.61	67	65	-163.7310	—	0
	D	2.82	1.93	1.48	40	111	-163.6094	3.31	1
	E ²⁾	3.41	2.38	1.34	32	131	-163.6574	—	0

1) PEB——表示势能垒；2) 稳定结构；3) NIP——表示虚频数

3 结 论

用量子化学从头计算方法, 计算了 U—O—C 体系气态原子和分子的优化构型、总能量和成键情况, 并进行了振动分析。在单点能计算的基础上构筑了该体系的势能面(等势线), 从理论上探讨了铀与 CO 相互作用的初始过程和产物。计算结果表明: UC₂ 为直线型分子, 优化结构键长为 1.956 Å; UO 和 UC 优化结构键长分别为 1.814 Å 和 1.896 Å。气态铀氧化物优化构型和振动频率同现有的实验数据符合较好, 而 UC 和 UC₂ 的伸缩振动频率未查得文献数据, 本计算结果分别为 955 cm⁻¹ 和 908 cm⁻¹。不管是 U—O 键还是 U—C 键, 除了 U6p、U7s 和 U6d 参与与氧或碳成键外, U5f 电子也占有相当的成键比例。通过对铀与 CO 不同键合方式的计算, 表明 CO 与铀成键时, 以 CO 的碳端与