

CNIC-01438
CAEP-0045

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

铀与 O_2 相互作用的从头计算研究
AB INITIO STUDY ON THE REACTION
BETWEEN URANIUM AND O_2
(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-01438, CAEP-0045: 铀与 O_2 相互作用的从头计算研究/帅茂兵等著. —北京: 原子能出版社, 2000. 4

ISBN 7-5022-2141-7

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 14048 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 15 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.

铀与 O_2 相互作用的从头计算研究

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

用量子化学从头计算 (ab initio) 方法, 计算了 U—O 体系气态分子的优化几何构型、总能量、振动频率和成键情况, 并构筑了该体系有关相互作用的势能面。计算的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。布居数分析结果表明在形成铀氧化物时, 主要是 U5f 电子参加了与氧成键, 但在 UO 和 UO_3 中, U6d 轨道电子成键的成分相对于 UO_2 有所增大。同时, 由于铀的 7s 和 6d 及 5f 轨道能量很接近, 形成 ds 杂化轨道并参与成键。各氧化物的第一电离能同文献数据符合较好。势能面分析结果表明铀氧化产物取决于铀原子与 O_2 相互作用的方式。

***Ab Initio* Study on the Reaction between Uranium and O₂** (In Chinese)

SHUAI Maobing ZHAO Pengji

(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610003)

TIAN Anmin

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

ABSTRACT

Optimized geometries, total energies and electronic structures of some gaseous atoms and molecules of uranium-oxygen system are calculated with harmonic vibration analysis using *ab initio* method. The potential energy surfaces (PESs) of the uranium oxidation process are also constructed. The calculated optimized geometries, infrared vibrational frequencies and the first ionized potential energies are in well accordance with available experimental data. Although U6p, U7s and U6d valence orbital electrons take part in the formation of U—O bond, the U5f electrons play an dominant role in this process and because the energies of U5f, U6d, U7s and Uds atomic orbitals are close to each other, these orbitals may hybrid and interact with O2p orbital, simultaneously, to form molecular orbitals of uranium oxides. The PESs show that different reaction modes result in different product geometries.

引言

金属铀与氧气的反应产物有 UO , UO_2 和 UO_3 等。研究这些氧化物的几何构型、电子结构和成键情况,对进一步了解金属铀与 O_2 及含氧气体(如 CO 和 CO_2 等)的反应机理,尤其是铀表面吸附 O_2 和 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 O_2 和 CO 等气体的实验研究已有许多^[1,2],这些实验研究在一定程度上揭示了金属铀表面与环境气体反应的行为和机理。在理论研究方面, Hao^[3], Koelling^[4], Kahn 和 Hay^[5] 等利用 FLMO, 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。Green 等^[9] 研究了 UO , UO_2 和 UO_3 等铀氧化物的几何结构和红外光谱,认为 UO_2 分子是线型结构,而 UO_3 为 T-形 C_{2v} 结构。Pyykkö^[10] 等认为 UO_3 具有变形 T-形结构(Y-形结构)。Abramowitz^[11] 等从红外光谱数据得出 UO_2 具有非线型的 C_{2v} 结构, OUO 键角为 105° 。在铀与氧的相互作用方面, Fite 等^[12] 从实验上研究了 U 与 O 和 O_2 的反应截面和产物,认为 U 与 O_2 碰撞的主要生成物是 UO 。但是,从理论上研究铀氧化产物的电子结构和氧化过程的中间产物构型及电子的转移情况的报道很少。本文用量子化学从头算方法,计算了 $\text{U}-\text{O}$ 体系气态分子的优化构型、总能量和成键情况。构筑了 $\text{U}-\text{O}$ 体系相互作用的势能面(potential energy surface),利用势能面从微观上论证了铀氧相互作用的产物结构。为进一步探讨铀表面吸附和氧化机理提供了理论依据。

1 计算方法

对于含有重金属原子体系的从头计算,常常对重金属采用相对论有效芯势(RECP)方法。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(core electron)用这种单电子有效芯势代替,而对价层电子(valence electron)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 提出的基于 U^{3+} 的原子轨道波函数的相对论势(代替铀原子的 78 个芯电子)和相应的 $[\text{5s}4\text{p}3\text{d}4\text{f}3\text{s}3\text{p}2\text{d}2\text{f}]$ 基组^[13],对氧碳用 6-31O 和 6-31G* 标准基组。在 PC 机上用 HONDO 98.4^[14] 程序对 U , U_2 , UO , UO_2 和 UO_3 在 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采用适当的构架坐标构筑了 $\text{U}-\text{O}$ 体系相互作用的势能面。

2 结果与讨论

2.1 优化构型和振动分析

文献中固体铀氧化物的结构参数如下^[15]: UO 为面心立方结构,原子间距离约为 2.47 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$); UO_2 为面心立方结构,原子间距离约为 2.37 Å; UO_3 为六角结构,铀与最近邻氧之间的距离为 2.08 Å,次近邻为 2.39 Å。有关气态铀氧化物的结构参数的实验数据很少。表 1 示出了铀及其氧化物的优化结构参数和总能。优化结果表明: UO_2 为直线型分子,优化结构键长为 1.790 Å; UO 优化结构键长为 1.814 Å。可见气态铀氧化物分子平

平衡核间距都比相应固体中的核间距小。 UO_3 为变形 T-形结构, 与 Pyykkö 等人的研究结果一致^[10]。本文计算所得的 U_2 (uranium dimer) 的优化键长为 2.686 Å, 且电子组态最有可能为 $\sigma_g^2\pi_u^4\delta_g^4\Phi_u^2$, 与 Pepper 和 Bursten 等^[16]的计算结果一致。 U_2 分子的键能为 238 kJ/mol, 与 Gingerich^[17]的实验测定值 (218±21 kJ/mol) 一致。

表 2 示出了铀氧化物振动分析数据, 可见, 本文计算的频率数据与实验值^[6, 9]符合得较好。

表 1 铀及其一些铀氧化物的优化结构参数和总能 (MP₂)

物种		U_2	UO	UOO	OUO	UO_3	
						本工作	文献[10]
键长/Å	R_1	2.686	1.814	1.882 (R_{UO})	1.790	1.880	1.75
	R_2	—	—	1.316 (R_{OO})	1.790	1.880	1.75
	R_3	—	—	—	—	1.860	1.83
键角/°	A	—	—	180	180	160 ¹⁾	161 ¹⁾
总能/Hartrees ²⁾		-101.4530	-125.9191	-200.7725	-201.1115	-276.2883	—

1) $\text{O}_1\text{—U—O}_2$ 键角, 而 $\angle \text{O}_1\text{UO}_3 = \angle \text{O}_2\text{UO}_3$;

2) 1 Hartree = 2625.5 kJ · mol⁻¹。

表 2 铀氧化物振动分析数据 (单位: 频率/cm⁻¹, 红外强度/km · mol⁻¹)

物种	HF ¹⁾		MP ₂ ¹⁾		HF ^[10]		exp. ^[6,9]
	频率	强度	频率	强度	频率	强度	
UO	851	52.7	812	51.5	—	—	819.8
UOO	—	—	784	—	—	—	—
OUO	974	144.8	814	112.6	—	—	776.1
$\text{UO}_2^{2+ [18]}$	1122	66.1	887	54.5	—	—	948
	307	13.5	183	8.3	262	—	186.2
UO_3	692	100.8	764	98.5	838	—	745.5
	635	39.6	770	13.8	964	—	—

1) 对氧原子都采用 6-31G 标准基组。表中频率的计算值作了 0.89 修正, 而文献[10]中的频率不知是否作过修正。

2.2 原子电荷和轨道布居数分析

表 3 示出了铀氧化物布居数分布, 表 4 列出了一些 UO 和 UO_2 的分子轨道本征能量和分子轨道系数。从表 3 和表 4 可以看出: 铀的气态一氧化物、二氧化物和三氧化物中 U—O 键键序接近, 约为 1.9。但是, 从原子轨道的布居数可以看出, 在这三种氧化物中, U6d 和 U5f 电子和参与成键的情况有所不同。 UO_2 中铀原子价电子构型由 $6p^{6.00}5f^{6.00}6d^{1.17}7s^{1.83}$ (本文假设两个 U6s 电子未参与成键, 下同) 变为

$6p^{5.90}5f^{2.07}6d^{1.33}7s^{1.56}$, 可见 U 的 5f 电子参与成键的比例很大, 在 UO_2 成键分子轨道中有三个分子轨道包含有 5f 成分 (参见表 4); UO 和 UO_3 中, 虽然主要也是 5f 电子参与了成键, 但 U6d 轨道电子成键的成分相对于 UO_2 有所增大。另外, 由于 5f 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 $O2p$ 轨道发生相互作用, 比如表 4 中能量分别为 -0.4388 hartrees 和 -0.5562 hartrees 的 UO 和 UO_2 分子轨道。

在表 3 中还列出了各氧化物分子的前沿轨道能量和由此求得的各分子第一电离能值, 可见这些第一电离能值与文献值^[8, 19, 20] 符合较好。

表 3 铀氧化物布居数分布

物种		U	UO	UO_2	UO_3	
计算方法		MP ₂	MP ₂	MP ₂	MP ₂	HF ^[10]
总能/hartrees		-50.7717	-125.9191	-201.1115	-276.2883	—
键指数	U—O ₁	—	1.89	1.91	1.85	—
	U—O ₂	—	—	1.91	1.80	—
	U—O ₃	—	—	—	1.80	—
	O ₁ —O ₂₃	—	—	0.17	0.11	—
原子电荷	U	0.0	0.77	1.14	2.17	1.58
	O ₁	—	-0.77	-0.57	-0.78	-0.63
	O ₂₃	—	—	-0.57	-0.69	-0.47
总原子轨道布居数	U—s	3.83	3.75	3.56	2.00	—
	U—p	6.00	6.10	5.90	5.91	—
	U—d	1.17	0.90	1.33	1.56	—
	U—f	3.00	2.48	2.07	2.35	—
	O ₁ —s	—	3.95	3.94	3.96	—
	O ₁ —p	—	4.80	4.59	4.80	—
	O ₁ —d	—	0.03	0.04	0.02	—
	O ₂₃ —s	—	—	3.94	3.96	—
	O ₂₃ —p	—	—	4.59	4.70	—
	O ₂₃ —d	—	—	0.04	0.03	—
HOMO/eV	β	-3.59	-4.87	-5.24	-10.93	—
LUMO/eV		—	3.40	1.98	1.00	—
第一电离势/eV	本计算	3.59	4.87	5.24	10.93	10.4
	文献[19]	—	4.7±0.6	4.3±0.6	10.4±0.6	—
	文献[20]	—	4.3±1.5	4.5±1.5	9.5±1.5	—
	实验值 ^[2]	3.4~4.3 ^[3]	4.1±0.5	4.3±0.5	10±0.5	—

表 4 UO 和 UO₂ 的部分分子轨道本征能量和分子轨道系数
(仅仅列出了 U 与 O 的原子轨道有相互作用的分子轨道)

氧化物	本征能 Hartrees	分子轨道的 Mulliken 布居数
UO	-1.3515	Us ¹⁾ -0.23, Up ₃ 0.30, Up ₃ 0.31, Os -0.16, Os 0.35, Os 0.37
(R _{UO} =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 ₁ 0.21, Uf ₄ 0.26, Op ₃ -0.56, Op ₃ -0.44
	-1.5503	O1s -0.24, O1s -0.17, Up ₃ 0.31, Up ₃ 0.28, O2s 0.24, O2s 0.17,
	-1.2954	O1s -0.16, O1s 0.35, O1s 0.44, Us -0.17, Us -0.52, Uds 0.20, O2s -0.16, O2s 0.35, O2s 0.44
UO ₂	-0.9916	O1s 0.28, O1s 0.34, Up ₃ 0.39, Up ₃ 0.33, O2s -0.28, O2s -0.34
(R _{UO} =1.790 Å)	-0.5586	O1p ₃ -0.43, O1p ₃ -0.31, Us 0.36, Ud ₁ -0.28, O2p ₁ 0.42, O2p ₁ 0.31
∠OUO=180°	-0.5562	O1p ₃ -0.30, O1p ₃ -0.19, Up ₃ -0.17, Uf ₄ 0.66, O2p ₁ -0.30, O2p ₃ -0.19
	-0.5462	O1p ₁ 0.37, O1p ₂ 0.16, O1p ₁ 0.26, Uf ₁ 0.27, O2p ₁ 0.37, O2p ₂ 0.16, O2p ₃ 0.26
	-0.5462	O1p ₁ 0.16, O1p ₂ -0.37, O1p ₂ -0.26, Uf ₁ -0.27, O2p ₁ 0.16, O2p ₂ -0.37, O2p ₃ -0.26

1) 表示各原子轨道的成分, 比如 Us 代表铀的 s 轨道成分。

2.3 铀与氧相互作用的势能面研究

2.3.1 势能面 (PES) 的构筑

设定铀与氧的相互作用有以下几种方式:

(1) U 从 O—O 端部与 O₂ 直线作用, 即 U—O—O。

(2) U 从 O—O 键轴间对称键合, 即 U— $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ 。

(3) O 从 UO 的 U 端直线作用, 即 O—U—O。

(4) O 从 UO 的 O 端直线作用, 即 O—O—U。

当然, 除了以上几种方式外, 铀与氧还有其它键合方式。但是, 对于 A—B—C 三粒子体系势能面的构筑, 一般是基于固定 ABC 键角, 以 R_{A-B} 和 R_{B-C} 为构型坐标^[21] 来构筑势能面。当构型坐标选定后, 还需要确定构筑势能面的标架大小和方向。一般来说, 标架应是非正交的, 坐标单位也是非等长的。但是, 为了方便本文采用正交和等长的坐标标架。表 5 中列出了以上几种作用方式的标架坐标和坐标大小。

计算时 U 和 O₂ 为基层, 而相互作用后各粒子的自旋多重度设为 1。

表 5 势能面的坐标标架和坐标大小

作用方式	坐标标架	坐标取值范围
$U \cdots O_1 \cdots O_2$	$R_{U-O_1}, R_{O_1-O_2}$	$R_{U-O_1} = 1.5 \sim 4.5 \text{ \AA}, R_{O_1-O_2} = 1.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$
$U \xrightarrow{R_1} \begin{array}{c} O_1 \\ \\ O_2 \end{array}$	$R_1, 1/2 R_{O_1-O_2}$	$R_1 = 0 \sim 2.0 \text{ \AA}, R_{O_1-O_2} = 0.5 \sim 2.5 \text{ \AA}$
$O_1 \cdots U \cdots O_2$	R_{U-O_1}, R_{U-O_2}	$R_{U-O_1} = 1.5 \sim 2.5 \text{ \AA}, R_{U-O_2} = 1.5 \sim 2.5 \text{ \AA}$
$O_1 \cdots O_2 \cdots U$	$R_{U-O_1}, R_{O_1-O_2}$	$R_{U-O_1} = 1.5 \sim 4.5 \text{ \AA}, R_{O_1-O_2} = 1.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$

2.3.2 势能面分析

(1) $U \cdots O_1 \cdots O_2$ 直线构型势能面

$U \cdots O_1 \cdots O_2$ 构型的等势线如图 1 所示, 图中点线表示反应坐标(即最小能量途径), 表 6 列出了沿反应坐标出现的一些关键结构点的结构参数。可见, 随着 O_2 与 U 原子的靠近, 在 R_{U-O_1} 约为 $3.83 \text{ \AA}$ 处体系有一低能结构存在(图中 A 处)。此时 $R_{O_1-O_2}$ 约为 $1.21 \text{ \AA}$, 与计算所得的游离氧分子的平衡间距(约 $1.25 \text{ \AA}$)接近。经过 A 处后体系能量继续降低, 直至势能面的势阱底部。此时体系能量达到最低, 形成较稳定的 $U \cdots O_1 \cdots O_2$ 构型。其平衡核间距约为 $R_{U-O_1} = 1.88 \text{ \AA}$, $R_{O_1-O_2} = 1.40 \text{ \AA}$, 与全参数优化计算结果($R_{U-O_1} = 1.882 \text{ \AA}$ 和 $R_{O_1-O_2} = 1.366 \text{ \AA}$)很一致。经过 B 处后, 如果沿 R_{U-O_1} 几乎不变, 而 $R_{O_1-O_2}$ 逐渐伸长的反应途径到达 D 处, 此时 $O_1 \cdots O_2$ 平衡核间距达 $3.4 \text{ \AA}$ 以上, 说明此时 $O_1 \cdots O_2$ 键完全断裂, 生成了 UO 。在 B 与 D 之间有一过渡态(图中 C 处), 其平衡核间距约为 $R_{U-O_1} = 1.90 \text{ \AA}$, $R_{O_1-O_2} = 3.39 \text{ \AA}$, 此过渡态可能与氧原子在 UO 上的吸附有关。

为了证实以上各关键位置处的构型结构, 分别进行了振动分析, 结果也列于表 6 中。可见, B 处结构无虚频, 说明是稳定的结构。而 C 和 D 两处都有唯一虚频, 说明 C 处的结构为过渡态, 而 D 处可能为氧在 UO 上吸附的过渡态(但是并非最稳定的吸附态)。

图 1 还可以说明 UO 与氧原子相互作用的过程。当氧原子从 UO 的氧端进攻 UO 时, 生成较稳定的 $U \cdots O_1 \cdots O_2$ 构型(图中 B 处)。同时, 这个过程需要越过一个约 4.5 eV 的势垒。

至于从铀端进攻 UO 的反应将在下面讨论。

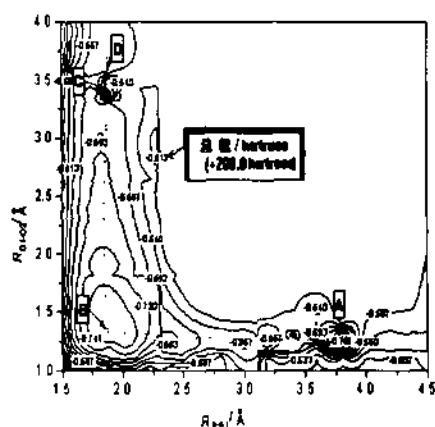


图 1 $U \cdots O_1 \cdots O_2$ 直线构型势能面等势线

表 6 势能面上沿反应坐标出现的一些关键结构点的结构参数和有关势能垒

势能 面图	关键点	核间距/Å			键角/ $^{\circ}$	总能 Hartrees	PEB ¹⁾ /eV	NIP ²⁾
图 1	A	R_{U-O_1}	R_{U-O_2}	$R_{O_1-O_2}$				
		3.83	—	1.21	180	-200.7433		—
	B ³⁾	1.88	—	1.40	180	-200.7725		0
	C	1.90	—	3.39	180	-200.5280	4.5	1
图 2	D	1.80	—	3.4	180	-200.6929		1
	A	1.85	1.85	—	105	-201.0441		0
	B	1.86	1.86	—	109	-201.0433	0.03	—
	C	1.74	1.74	—	151	-201.0946		0
	D	1.91	1.91	—	167	-201.0259	1.85	1
图 3	E ³⁾	1.80	1.80	—	180	-201.1112		0
	A ³⁾	1.80	1.80	—	180	-201.1113		0
	B	1.79	1.79	—	164	-201.0632		1
图 4	C	1.75	1.75	—	151	-201.0985		0
	A	1.81	1.81	—	180	-201.1091		0

1) PEB——势能垒, 2) NIP——振动分析虚频数目, 3) 稳定结构。

(2) $U \cdots \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ 的势能面

$U \cdots \begin{smallmatrix} O \\ | \\ O \end{smallmatrix}$ 的等势能线如图 2 所示, 图中虚线为最低能量反应途径。沿着反应途径出现的各关键结构的几何参数和振动分析结果也列于表 6 中。可见, 从反应物开始, 经过亚稳态 (图中 A 和 C 处) 和过渡态 (图中 D 处), 生成稳定的结构 (图中 E 处)。稳定结构位于 $R_{\perp} = 0.004 \text{ Å}$, $R_{O_1-O_2}/2 = 1.791 \text{ Å}$, 即相当于直线型 O—U—O 结构, 平衡核间距 $R_{U-O} = 1.80 \text{ Å}$, 与 UO_2 的全结构优化结果完全一致。经振动分析, 该处无虚频存在, 说明结构稳定 (参见表 6)。

分别位于 $R_{\perp} = 0.44 \text{ Å}$, $R_{O_1-O_2}/2 = 1.69 \text{ Å}$ 和 $R_{\perp} = 1.14 \text{ Å}$, $R_{O_1-O_2}/2 = 1.48 \text{ Å}$ 处存在两个亚稳态结构, 即分别相当于 O—U—O 键角 151° , $R_{UO} = 1.74 \text{ Å}$ 和键角 105° , $R_{UO} = 1.85 \text{ Å}$ 的结构。振动分析表明这两处都无虚频存在, 但是, 总能量 (分别约 -201.0946 Hartrees 和 -201.0441 Hartrees) 却都比稳定态的能量 (约 -201.1112 Hartrees) 高。可见, Abramowitz^[11]等从红外光谱数据得出的键角为 105° 的弯曲型 UO_2 结构可能就是这两种亚稳态中的一个 (即相当于图中的 A 点)。A 与 C 之间最高总能量点为图中 B 点 (约 -201.0433 Hartrees), C 与 E 之间存在一过渡态 (图中 D 点), 其最高总能量约 -201.0259 Hartrees, 振动分析表明有唯一虚频存在, 说明该点确实为过渡态结构。

从等势线还可看出, 沿着反应途径, U 与 O_2 相互作用形成亚稳态结构 (A 和 C 点) 是一个几乎无势垒的反应 (从 A 到 B 只需克服约 0.03 eV 的势垒)。从亚稳态到稳态需要越过一个很低的势垒 (约 1.85 eV)。所以, U 与 O_2 的反应很容易进行, 产物倾向于直线型 UO_2 结构。

为了对 UO_2 构型进行进一步研究, 本文还采用了另一种构架构筑势能面, 即以 R_{U-O} 和 $(90-\theta)$ (θ 为键角的一半) 为构架坐标。构筑的势能面等势线如图 3 所示。可见图中 A、B 和 C 点的构型分别与图 2 中的 E、D 和 C 点对应 (参见表 6), 说明上面的分析是合理的。

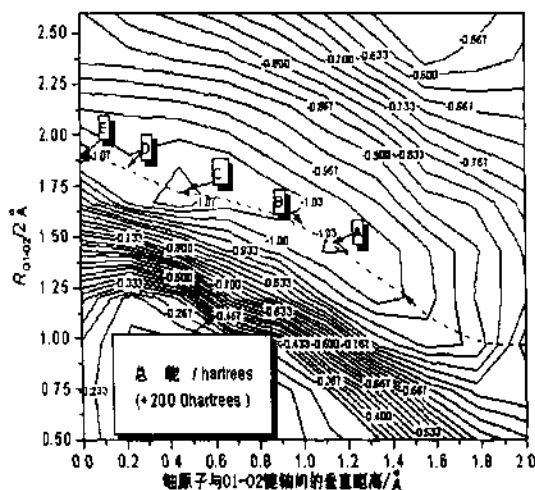


图2 U 从 O_1-O_2 键轴间对称键合的等势线

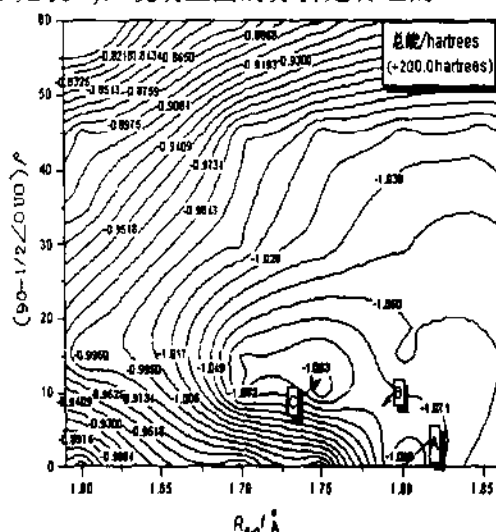


图3 U 与 O_2 相互作用的势能面等势线

(3) O_1--U-O_2 势能面

在 O 与 UO 的相互作用过程中, 包括 O 分别从 UO 的铀端和氧端进攻 UO 。从氧端进攻的势能面与前面 $U--O_1-O_2$ 的势能面一样, 这里讨论从铀端进攻形成 UO_2 分子的过程。首先以 R_{O_1-U} 和 R_{U-O_2} 为构型坐标构筑直线型 O_1--U-O_2 势能面, 其等势线如图 4 所示。然后, 以 R_{U-O} 和 OUO 键角为构型坐标构筑等势线, 如图 5 所示。各关键点的结构参数和振动分析结果也列于表 6 中。从图 4 可以看出, O_1 沿着图中虚线所示的方向进攻 UO 的 U 端, 不需经过任何中间过渡态而直接形成稳定的直线型 UO_2 分子 (图中 A), 其平衡核间距 R_{U-O} 约 1.81 Å, 与全结构优化结果完全一致, 且经振动分析无虚频存在, 这说明氧原子从 UO 的铀端与 UO 相互作用形成了稳定的直线型 UO_2 分子。而且, 该过程是无势垒的反应。图 5 中很好地再现了生成 UO_2 的过程和各关键点的结构。图中 A 和 B 两处为亚稳态结构 (分别相当于图 2 中 A 和 C 点), C 处为稳定的线型 UO_2 分子 (相当于图 2 中 E 点)。

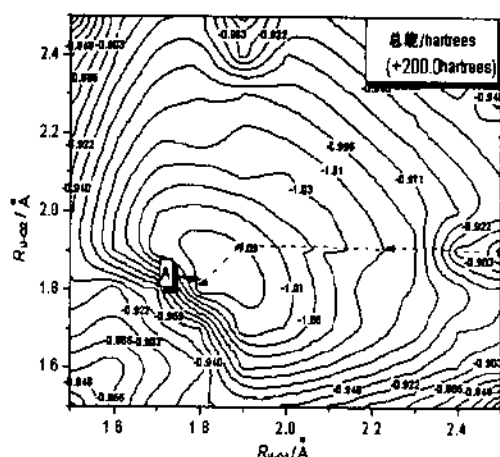


图4 以 R_{uo1} 和 R_{uo2} 为构型坐标的直线型 O-U-O 势能面等势线

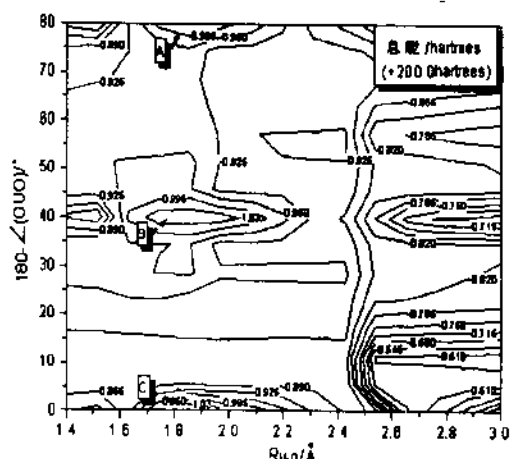


图5 以 R_{uo1} 和 OU 键角为构型坐标的 O-U-O 势能面等势线

3 结论

用量子化学从头算方法, 计算了 U-O 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), 并分析了铀氧化物的形成过程和产物构型。结果表明: 计算的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。布居数分析结果表明在形成铀氧化物时, 主要是 U5f 电子参加了与氧成键, 但是, 在 UO 和 UO_3 中, U6d 轨道电子成键的成分相对于 UO_2 有所增大。同时, 由于铀的 7s 和 6d 及 5f 轨道能量很接近, 形成 ds 杂化轨道并参与成键。各氧化物的第一电离能同文献数据符合较好。

U 氧化产物取决于它与 O_2 相互作用的方式。当 U 与 O_2 中 O 端靠近时形成较稳定的直线型 O-U-O 结构, 该结构可进一步分解形成 UO; 当 U 沿 O_2 分子键轴的垂直平分线靠近时经过两个弯曲型 UO_2 (OUO 键角分别约为 105° 和 151°) 亚稳态中间体而形成稳定的直线型 UO_2 分子。而且, U 与 O_2 作用形成亚稳态结构是无势垒的反应, 而从亚稳态到稳态需要越过一个很低的势垒。氧原子从 UO 的 U 端与 UO 的相互作用也是无势垒的反应, 最终产物 UO_2 为直线型。但是, 氧原子从 UO 的 O 端与 UO 的相互作用时, 需要越过约 4.5 eV 的势垒, 产物为 UOO。U5f 电子在铀与氧的键合中起着重要作用。

武胜和邹觉生研究员对本文进行了检查, 提出了有益的建议, 特此致谢。

参考文献

- 1 MvLoan W, Colmenares C A, Smith R L, Somorjai G A. Phys. Rev. B, 1982, 25(1): 8~25
- 2 Goudier T, Colmenares C A, Naegele J R, et al. Surf. Sci. 1992, 264: 354~364
- 3 Hao Y G, Eriksson O, Fernando G W, et al. Phys. Rev. B, 1993, 47(11): 6680~6684
- 4 Koelling D D, Freeman A J. Phys. Rev. B, 1973, 7(10): 4454~4463
- 5 Kahn L R, Hay P J, Cowan R D. J. Chem. Phys. 1978, 68(5): 2386~2397

- 6 Hunt R D, Andrews L. J. Chem. Phys. 1993, 98: 3690~3696
- 7 Allen G C, Baerends E J, Vermooijs P, et al. J. Chem. Phys. 1988, 89(9): 5363~5372
- 8 Guido M, Balducci G J. Chem. Phys. 1991, 95(7): 5373~5376
- 9 Green D W, Reedy G T, Gabelnic S D. J. Chem. Phys. 1980, 73: 4207~4216
- 10 Pyykkö P, Li J, Runeberg N. J. Phys. Chem. 1994, 98: 4809~4813
- 11 Abramowitz S, Acquista N. J. Phys. Chem. 1972, 76: 648~649
- 12 File W L, Lo H H, Irving, P. J. Phys. Chem. 1974, 60: 1236
- 13 Hay P J. J. Chem. Phys. 1983, 79(11): 5469~5482
- 14 Dpui M, Marquez A, Davidson E R, et al. HONDO 95. 6 (1995). IBM CORPORATION
- 15 Katz J J, Rabinowitch E. The Chemistry of Uranium, First Edition, New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951
- 16 Bursten Bruce E, Ozin G A. Inorg. Chem. 1984, 23: 2910~2911
- 17 Gingerich K A. Symp. Faraday Soc. 1980, 14: 109~125
- 18 帅茂兵, 胡海荣, 田安民. 化学物理学报, 已接收.
- 19 Blackburn P E, Danielson P M. J. Chem. Phys. 1972, 56: 6151
- 20 Maria G De, Burns R P, Drowart J, Inghram M G. J. Chem. Phys. 1960, 32: 1373
- 21 赵学庄, 罗渝然等编著. 化学反应动力学原理 (下册), 高等教育出版社, 1993年9月, 543~544

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2141-7



9 787502 221416 >