铀与氢气的反应动力学*

刘晓亚① 朱正和②** 蒋 刚② 陈涵德①

(① 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900; ② 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

摘要 运用相对论有效原子实模型RECP和B3LYP方法计算了UH和UH_2的结构. 并在此基础上, 利用多体项展式理论方法, 导出三原子分子UH_2的解析势能函数. 根据UH_2势能函数, 采用准经典的Monte-Carlo轨线法研究了$U+H_2$体系的碰撞过程. 依据反应截面与能量之间的关系, 指出$U+H_2(v = j = 0)$是无阈能反应, 主要生成UH_2, 而反应$H+UH(v = j = 0)$生成UH_2的反应截面相对来说要小得多, 可以忽略. 如此证明铀与氢气反应生成UH_3的中间产物是UH_2, 而不是UH. 这些结果为金属铀的抗氢化腐蚀研究提供了理论基础.

关键词 **UH_2** 势能函数 分子反应动力学 铀的氢化腐蚀

自1789 年由Klaproth从沥青铀矿中发现铀以来, 铀及其化合物越来越受到人们重视. 它具有良好的金属特性和独特的核性能, 不仅在国防上, 而且在人类开发和利用核能中起着极其重要的作用. 但是, 铀的化学性质非常活泼, 容易和环境气氛如O_2, H_2和HO_2汽发生反应. 铀长期处在H_2气氛中表面会发生严重的腐蚀, 其核性能会大大受到影响. 目前, 国外已在$U-H_2(v)$体系的表面氧化反应进行了较为深入的研究[1~4]. 长期以来人们虽然在氢化反应动力学和反应机理研究方面进行了大量的研究[5~8]. 但过去的研究工作主要着眼于铀金属块(bulk uranium)与H_2在高温(0~500℃)、高压(10^2~10^7 Pa)条件下的氢化反应. 对铀金属在H_2气氛中的表面化学反应尚缺乏系统研究, 用原子分子微观反应动力学研究铀金属与H_2的反应机制更是少有报道. 国内在上述领域的研究工作目前刚刚开展.

1 UH_2基态的分子结构与势能函数

1.1 UH_2分子平衡结构与振动频率

U原子采用 14 个价电子($6s^27s^26p^66d^15f^3$)的相对论有效原子实势及(5s4p3d4f)/

2004-08-03 收稿, 2005-05-16 收修改稿
* 国家表面物理和化学重点实验室基金资助项目(批准号: 04H683)
** 联系人, E-mail: zhuxm@scu.edu.cn; peonyzhu@sina.com

[3s3p2d2f]收缩价基集合[9], H原子采用非相对论 6-311++G**全电子基集合, 在U原子(RECP)近似下, 用B3LYP(Becke 3 个参数交换函数与 Lee-Yang-Parr相关函数组成的杂化密度泛函理论(DFT)方法)计算了体系基态的平衡几何、谐性力常数和谐振频率υ_1, υ_2及υ_3. 计算表明: UH_2分子最稳态为C_{2V}构型, 具有$^5B_2$对称性的电子态, 平衡核间距R_{UH} = 0.21325 nm, ∠HUH = 108.4146°, 如表 1.

表 1 UH_2 ($\tilde{X}^5B_2$) 的结构与性质参数

	UH_2 ($\tilde{X}^5B_2$)
平衡结构	R_{UH} = 0.21325 nm, ∠HUH=108.4146°
谐振频率	υ_1 = 308.1526 cm^{-1}, υ_2 = 1308.5678 cm^{-1}, υ_3 = 1329.806 cm^{-1}
离解能	5.1635 eV
力常数	f_{rr}(HU) = 0.0656318, f_{RR}(UH) = 0.065313, f_{rR} = 0.118152×10^{-2},
/aJ·nm^{-2}	$f_{r\alpha}$ = −0.372984×10^{-2}, $f_{R\alpha}$ = -0.3743939×10^{-2}, $f_{\alpha\alpha}$(∠HUH) = 0.02097

1.2 UH_2分子多体项展式的势能函数

UH_2体系的多体项展式理论方法的势能函数应写为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{UH}^{(2)}(R_1) + V_{UH}^{(2)}(R_2) + V_{HH}^{(2)}(R_3) + V_{UHH}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (1)$$

其中$R_1 = R_2 = R_{UH}$, $R_3 = R_{HH}$, (1)式中的两体项采用Murrell-Sorbie势能函数. UH分子的两体项势能函数数据见表 2, $H_2(X^1\Sigma_g^+)$的势能函数引用文献[10]的值. (1)式中的$V_{UH2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$为三体项, 有 10 个线性系数($C_0$, C_1~C_9)和 3 个非线性系数(γ_1, γ_2, γ_3), 对势能表面进行非线性优化, 确定出 3 个非线性系数, 而 10 个线性系数由 10 个已知条件确定, 根据表 1, UH_2分析势能函数的参数可由此而确定, 列于表 3.

表 2 UH($X^4\Pi$)分子势能曲线参数

	De/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
UH($X^4\Pi$)	1.7724	0.22732	21.980	123.38	369.4

表 3 UH_2 ($\tilde{X}^5B_2$) 分析势能函数的三体项参数

C_0	−7.501494×10^{-1}	C_1	2.4138476×10^{-1}	C_2	6.7268183×10^{-3}
C_3	1.614000×10^{-3}	C_4	−2.125886×10^{-1}	C_5	2.1222724×10^{-1}
C_6	6.947999×10^{-2}	C_7	1.270089×10^{-1}	C_8	−2.946270×10^{-1}
C_9	−8.69857×10^{-2}	γ_1 = 0.9	γ_2 = 0.6		γ_3 = 3.5

图 1 和 2 是根据UH_2的分析势能函数绘制的等值势能图, 图中清晰地再现了UH_2的结构特征. 图 1 是U—H键与U—H键的伸缩振动势能图, 从图中我们可以精

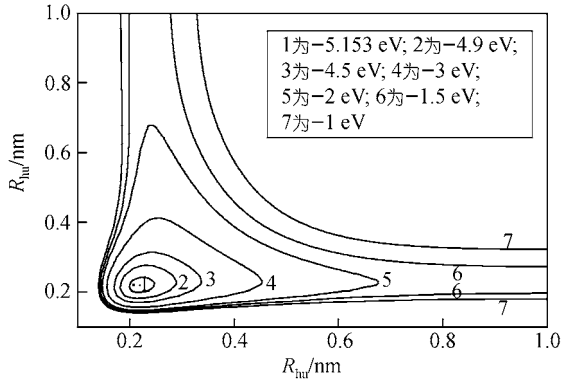

图 1　UH_2的伸缩振动势能图

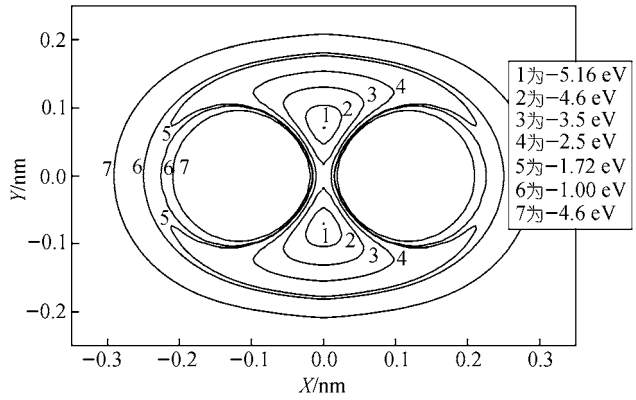

图 2　UH_2的旋转势能图

确地找到$UH_2(\tilde{X}\,^5B_2)$的平衡结构(R_{UH} = 0.21325 nm)和它的离解能De = 5.16356 eV. 而且在两个等价的通道上U+HH→UH_2没有鞍点存在, 这说明U原子与H_2的反应是没有阈能的放热反应.

图 2 是把R_{HH} = 0.34569 nm固定在X轴上, U原子绕H—H旋转的等值势能图. 图中仍然再现了$UH_2(\tilde{X}\,^5B_2)$的平衡结构的特征, 有两个等价的C_{2V}角型极小(Y = ±0.128 nm, X = 0.0 nm), 在这两个极小之间有一个线性鞍点(X = Y = 0.0 nm, E≅ −3.0 eV)存在于H—H键的中间和两个等价的线性鞍点(X = ± 0.3945 nm, Y = 0.0 nm, E≅ −1.68 eV)在H_2的两边. 这说明: 如果U原子要穿过H_2 的中间进行内迁移需要克服 2.16356 eV的能垒; 如果穿过H_2的两边进行内迁移则需翻越 3.484 eV的能 垒, 以此可以看出U原子能比较容易拉长H—H键而生成UH. 所有这些合理地再现了UH_2的C_{2V} 结构特征, 为UH_2体系的动力学过程的研究提供了数据.

2 UH_2体系的分子反应动力学过程

选用前面计算得到的UH_2分子的全空间解析势能函数, 建立 12 个联立的微分方程组, 采用Monte-Carlo 半经验轨线法(General Trajectory Program)求解得到原子间距随时间的变化关系(即轨线), 通过对这些轨迹的统计分析可以得到反应产物的分布与初始平动能的关系.

2.1 $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$碰撞的分子反应动力学过程

对于$U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$体系的碰撞反应产物有 5 种通道:

$$U+HH'(X^1\Sigma_g^+)\rightarrow\begin{cases}H'(^2S_g)+UH\ (^4\Pi) & 1\text{通道},\\ U(^5L_u)+HH'(^1\Sigma_g^+) & 2\text{通道},\\ H(^2S_g)+UH'(^4\Pi) & 3\text{通道},\\ UHH'(^5B_2) & 4\text{通道},\\ U(^5L_u)+H(^2S_g)+H'(^2S_g) & 5\text{通道}.\end{cases}\tag{2}$$

当U原子的初始平动能为E_t = 0.4184~836.8 kJ/mol时, $U+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应产物的结果见表 4. 从表 4 可知: 当U原子的初始平动能在E_t = 0.4184~271.96 kJ/mol时, $U+H_2(X^1\Sigma^+{}_g)$反应生成络合物和非弹性散射产物. 当U原子的初始平动能在E_t = 271.96~836.8 kJ/mol时, $U+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应生成UH和非弹性散射产物. 当U原子的初始平动能$E_t\geq$627.6 kJ/mol时, $U+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应产物U+H+H开始出现. 这可以由UH_2的解析势能函数分析得出初步的结论. 从UH_2的旋转图可知, 由于在U向H_2分子接近生成UH_2时, 无论从哪个方向都没有能垒出现, 也就是说$U+H_2\rightarrow$

表 4 $U+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应产物的分布

E_t/kJ·mol^{-1}	1 通道	2 通道	3 通道	4 通道	5 通道
0.4184		2194		2503	
4.184		2666		2164	
20.92		3960		959	
41.84		4580		374	
104.6		4865		79	
209.2		4960		17	
251.04		4960		13	
271.96	87	4809	85	11	
292.88	68	4874	58		
334.72	107	4804	89		
355.64	101	4779	120		
418.4	39	4858	103		
627.6	25	4451	210		204
836.8	6	4052	146		796

UH_2的反应是无阈能的放热反应. 所以在较低碰撞能量下, 主要以络合物和非弹性碰撞产物为主, 碰撞能量稍高一点后, U原子就有可能把H_2分子的键打断, 而与H原子重组导致交换反应的发生; 在较高碰撞能量下, U原子与H原子还没来得及重组就很快完全分解, 则导致第 5 通道的产物U+H+H产生.

为了确定反应$U(X^5L_u)+HH'(v = j = 0)\rightarrow UH+H$以及$UH_2$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. 在确定反应截面σ_r时, 取N为 5000 条.

表 5 和 6 以及图 3 和 4 记录了$U+H_2\rightarrow UH_2$和$U+H_2\rightarrow UH+H$的反应截面.

表 5　$U+H_2\rightarrow UH_2$的反应截面

E_t/kJ·mol^{-1}	0.4184	4.184	20.92	41.84	104.6	209.2	251.04	271.96
b_{max}/nm	0.921	0.778	0.685	0.617	0.235	0.205	0.139	0.165
σ_r/nm^2	1.333	0.823	0.282	0.089	0.003	0.0004	0.0002	1.9×10^{-3}

表 6　$U+H_2\rightarrow UH+H$的反应截面

E_t/kJ·mol^{-1}	271.96	292.88	334.72	355.64	418.4	627.6	836.8
b_{max}/nm	0.165	0.200	0.189	0.187	0.166	0.150	0.136
σ_r/10^{-3} nm^2	2.941	3.165	4.397	4.853	2.457	3.321	1.766

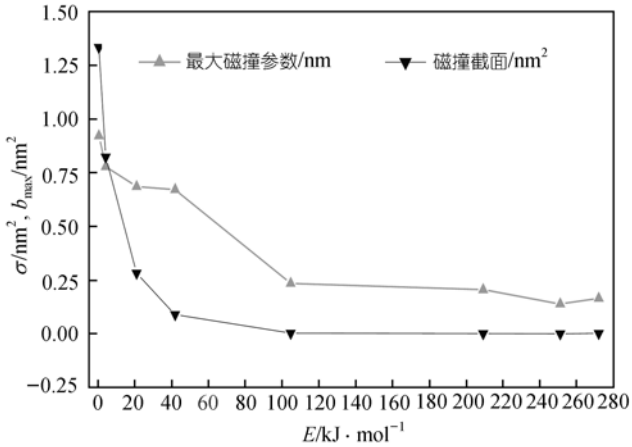

图 3　$U+H_2\rightarrow UH_2$的反应截面

在所计算的能量范围内, $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$的反应碰撞主要表现为非反应碰撞, 在 0.4184~271.96 kJ/mol能量范围有络合物生成, 在271.96~836.8 kJ/mol能量范围有交换反应产生. 在低能范围(0.4184~271.96 kJ/mol)反应$U+H_2\rightarrow UH_2$ 是强烈的无阈能放热反应, 在碰撞能量到 271.96 kJ/mol时开始有UH+H产生 (交换反应), 但是交换反应的截面远小于生成络合物的反应截面. 这说明在低能时络合物很容易生成, 而交换反应的发生相对要困难一些.

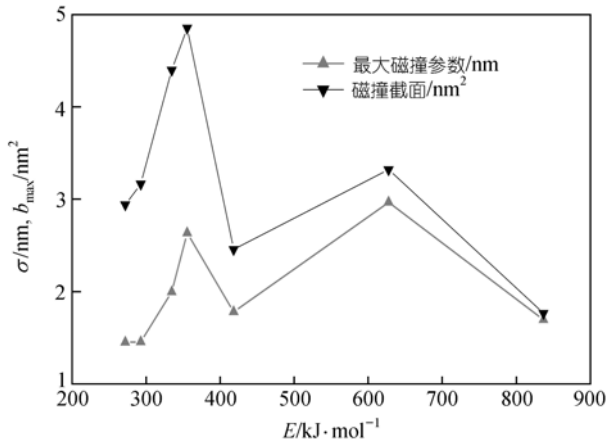

图 4 U+H_2→UH+H的反应截面

2.2 $H(^2S_g)$+$UH(X^4\Pi)$碰撞的分子反应动力学过程

对于$H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$体系的碰撞反应产物有 5 种通道:

$$H(^2S_g)+UH'(X^4\Pi)\rightarrow\begin{cases}H'(^2S_g)+UH(X^4\Pi) & 1\text{通道},\\ H(^2S_g)+UH'(X^4\Pi) & 2\text{通道},\\ U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+) & 3\text{通道},\\ UH_2(\tilde{X}^5B_2) & 4\text{通道},\\ U(^5L_u)+H(^2S_g)+H'(^2S_g) & 5\text{通道}.\end{cases}\quad(3)$$

当U原子的初始平动能为E_t = 0.4184~836.8 kJ/mol时, $U+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应产物的结果见表 7.

表 7 $H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$反应产物的分布

E_t/kJ·mol^{-1}	b_{max}/nm	1 通道	2 通道	3 通道	4 通道	5 通道
0.4184	1.503	277	1042	3461	51	
4.184	1.255	339	1137	3197	98	
20.92	1.029	830	1981	2134	16	
41.84	0.914	968	3174	841		
83.68	0.685	711	3906	383		
167.36	0.541	494	4156	350		
209.2	0.532	351	4239	351		55
418.4	0.484	19	4561	97		323
627.6	0.439	6	4808	23		163
836.8	0.430	4	4902	2		92

从表 7 可见, 随H原子初始相对平动能的增加, 交换反应 1 通道的数量逐渐增加, 在E_t > 41.84 kJ/mol以后又逐渐降低, 而交换反应 3 通道的数量随H原子初始相对平动能的增加逐渐减少; 非反应 2 通道的数量随H原子初始相对平动能的增加而逐渐增加; 反应 4 通道(生成络合物的通道)的数量随H原子初始相对平动能的增加而增加, 稍后又减小, 对此特别计算了一下: 当H原子初始相对平动能到了E_t = 34.3088 kJ/mol时就没有络合物生成了; 第 5 通道(碰散的通道)在E_t > 167.36 kJ/mol后, 逐渐增加而后开始减少, 其主要原因是由于UH的离解能为 1.7724 eV, 只要H原子的初始平动能大于 171.0 kJ/mol就有碰散的可能性, 因此到E_t > 167.36 kJ/mol时第 5 通道就有反应了. 从整个计算结果看, 在低能部分 0.4184~41.84 kJ/mol, H原子把U置换出来相对其他反应较为容易; 而在高能部分 41.84~836.8 kJ/mol, 非反应碰撞占主要地位, 即H+UH碰撞主要产物为U+H_2和非反应碰撞.

H(^2S_g)+UH($v = j = 0$)体系的反应截面σ_r计算结果列于表 8 中, 初始相对平动能E_t对反应截面σ_r和最大碰撞参数b_{max}的关系曲线如图 5.

表 8　H (^2S_g)+UH($v = j = 0$)体系碰撞反应的E_t和σ_r

E_t/kJ·mol^{-1}	1 通道		3 通道		4 通道	
	b_{max}/nm	σ_r/nm^2	b_{max}/nm	σ_r/nm^2	b_{max}/nm	σ_r/nm^2
0.4184	1.503	0.3932	1.503	4.9125	1.503	0.0724
4.184	1.255	0.3355	1.255	3.1638	1.255	0.0970
20.92	1.029	0.5522	1.029	1.4198	1.029	0.0106
41.84	0.914	0.5081	0.914	0.4414		
83.68	0.6851	0.2097	0.6484	0.1012		
167.36	0.5414	0.0910	0.5413	0.0644		
209.2	0.5319	0.0624	0.5318	0.0624		
418.4	0.4769	0.0027	0.3911	0.0093		
627.6	0.2873	0.0003	0.3175	0.0015		
836.8	0.2790	0.0002	0.3043	0.0001		

在所计算的能量范围内, H(^2S_g)+UH($X^4\Pi$)的反应碰撞主要表现为交换反应H(^2S_g)+UH($X^4\Pi$)→U(X^5L_u)+H_2($X^1\Sigma_g^+$)和非反应碰撞, 在 0.4184~41.84 kJ/mol低能量范围伴随有H(^2S_g)+UH′($X^4\Pi$)→ UH($X^4\Pi$)+H′(^2S_g)及络合物生成, 在 41.84~836.8 kJ/mol能量范围主要为非反应碰撞. H(^2S_g)+UH($X^4\Pi$)→U(X^5L_u) +H_2($X^1\Sigma_g^+$)交换反应(3 通道反应)是强烈无阈能的放热反应, H(^2S_g)+UH′($X^4\Pi$)→UH($X^4\Pi$) + H′(^2S_g)反应及生成络合物的反应, 虽然在低能时有少量的发生, 但是其截面远小于 3 通道的反应截面. 这说明H(^2S_g)+UH($X^4\Pi$)→U(X^5L_u) +H_2($X^1\Sigma_g^+$)交换反应容易得多, 而其他反应相对要困难一些.

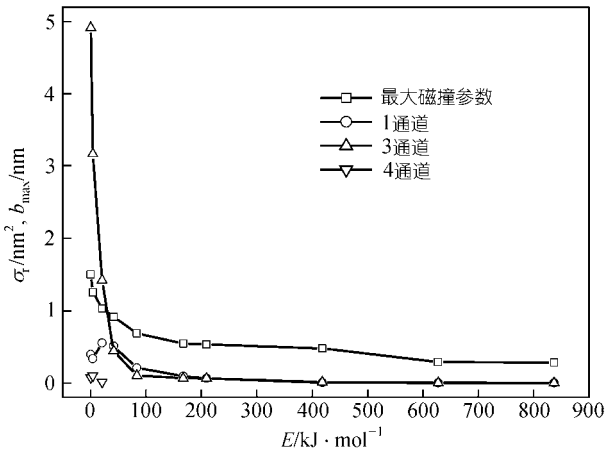

图 5 σ_r-E_t与b_{max}-E_t关系曲线

3 结果与讨论

用半经验轨线法考察了UH_2体系的分子动力学过程. 在计算结果的基础上, 提出了铀的氢化腐蚀的机理. 这对铀的抗腐蚀研究具有较为重要的意义.

计算了$U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$, $H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$两体系的分子动力学过程. 对于$U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$碰撞反应, $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$的反应主要生成$UH_2(\tilde{X}^5B_2)$, 基本不生成$H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$. 对于$H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$碰撞, 反应主要为第 3 通道的反应, 即$H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)\rightarrow U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$, 以及非反应碰撞. 此计算结果说明: 铀材料在氢气氛中容易生成UH_2这种中间产物, 多数的文献[11~17]报道, $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应的最终产物是$UH_3$, 但我们可以推断: U与$H_2$反应生成$UH_3$的过程为两步: (ⅰ) $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)\rightarrow UH_2(\tilde{X}^5B_2)$, (ⅱ) $UH_2+H_2\rightarrow UH_3$. 而不是$U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)\rightarrow H(^2S_g)+UH(X^4\Pi)$, $UH+H_2\rightarrow UH_3$. 因为从计算结果可知: $U(^5L_u)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$反应生成UH的反应截面非常小, 基本不发生反应, U与H_2反应生成UH_2要容易得多. 这一论断从前面的UH_2势能函数分析也可证明这一点, 另一方面, 由于H_2的离解能为 4.746 eV, U原子接近H_2时, 它较难于离解H_2生成UH, 而拉长H—H键重组生成UH_2要相对容易得多, 所以$U+H_2\rightarrow UH_2\Rightarrow UH_2+H_2\rightarrow UH_3$是合理的过程, 而不是$U+H_2\rightarrow UH+H\Rightarrow UH+H_2\rightarrow UH_3$.

参 考 资 料

1 Colmenares C A. Oxidation mechanisms and catalytic properties of the actinides. Prog Solid State Chem, 1984, 15: 257~364[DOI]

2 Allen G C, Stevens J C H. The behavior of uranium metal in hydrogen atmospheres. J Chem Soc, Faraday Trans 1, 1988, 84: 165~174 [DOI]

3 Alire R M, Mueller B A, Peterson C L, et al. Reactions kinetics of uranium and deuterium. J Chem Phys,

1970, 52: 37~46
4 Condon J B, Larson E A. Kinetics of the uranium-hydrogen system. J Chem Phys, 1973, 59: 855~865
5 Stakebake J L. Kinetics for the reaction of hydrogen with uranium powder. J Electronhem Soc, 1979, 126: 1596~1601
6 Condon J B. Calculation of oxidation rate of zirconium. Corrosion. 1981, 37: 721
7 Bloch J, Mintz M H. Type of hydride phase development in bulk uranium and holmium. J Nucl Mater, 1982, 110: 251~255[DOI]
8 Bloch J, Cimca F, Kroup M, et al. The initial kinetcs of uranium hydride formats studied by a hot stage microscope technique. J Less-Common Met, 1984, 103: 165~171
9 Hay P J, Richard L M. Theoretical studies of the structures and vibrational frequencies of actinide compounds using relativistic effective core potentials with Hartree-Fock and density functional methods: UF_6 and PuF_6. J Chem Phys, 1998, 109: 3875[DOI]
10 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数. 北京: 科学出版社, 1997
11 Libowitz G G. The Actinide Hydrides. In: Mueller W, Blackedege J P, Libowitz G G, eds. Metal Hydrides. New York: Academic Press, 1968
12 Cordfunke E H P. In The Chemistry of Uranium. Elsevier Pub Co Amsterdam, 1969
13 Katz J J, Rabinowitch E. In The Chemistry of Uranium. New York: Dover Pub, Inc, 1951
14 Bennett M J, Price J B. The oxidation behavior of uranium in air at 348~765℃. J Nucl Mater, 1981, 101: 44~51[DOI]
15 Stakebake J L. Kinetics for the reaction of hydrogen with uranium powder. J Electerchem Soc, 1979, 126: 495~496
16 Toteneier T C. A review of corrosion and pyrophoricity behavior of uranium and plutonium. Argonne National Laboratory Technical Report ANL/ED/95-2, 1995
17 Mulford R N R, Ellinger F H. A new form of uranium hydride. J Amer Chem Soc, 1954, 76: 297~298