

铀与水蒸气体系的热力学性质计算

熊必涛¹⁾ 蒙大桥¹⁾ 薛卫东²⁾ 朱正和²⁾ 蒋刚²⁾ 王红艳²⁾

¹⁾ 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

²⁾ 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2002 年 6 月 12 日收到, 2002 年 11 月 26 日收到修改稿)

应用 Gaussian 98 程序对 U-H₂O 体系所有可能的构型进行优化计算. 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法和 MP2 方法, 对铀原子采用相对论有效原子实势及 [6s5p2d4f][3s3p2d2f] 收缩价基集合, 氧、氢原子采用 6-311G** 全电子基集合. 计算得到了 6 种五重态的相对稳定结构的电子状态、几何结构、能量、谐振频率、力学性质和电性质等. 结果表明, H₂O 蒸汽在金属铀表面的反应首先是铀和氧的相互作用. 对 C_{2v} 相对稳定构型 UOH₂(⁵A₁) 的热力学稳定性进行了计算, 其分解反应的 Gibbs 自由能 ΔG° 随温度的升高不断减小, 表明低温有利于该构型分子的稳定存在.

关键词: 密度泛函理论, B3LYP, 分子结构, 热力学函数

PACC: 3120E, 3130, 3420, 3520

1. 引言

金属铀具有独特的核性质, 在国防与和平利用核能中起着重要作用. 铀的化学性质非常活泼, 极易与空气中的氧气、水蒸气等发生反应而被腐蚀. 因此近年来研究铀的表面氧化反应及腐蚀机理一直是人们感兴趣的课题. 铀和 H₂O 蒸气反应的实验研究已有大量文献报道, 提出了一些反应机理. Winner 和 Colmenares 对铀水反应机理进行过实验研究^[1]; Ritchie^[2], Allen^[3] 和 McGillivray^[4] 等人提出了各自的氧化反应机理, 他们的观点解释了部分实验事实. 至于金属铀在 H₂O 蒸气中氧化机理的理论, 尚未见系统的研究. 一般认为, H₂O 蒸气首先会在清洁的铀表面吸附, 然后解离, 在表层形成氧化物. OH⁻ 会继续扩散进入体相在氧化物-金属界面发生反应. 因此, 研究 H₂O 蒸气与清洁铀表面的相互作用的可能分子构型及能量等性质, 显得十分重要.

锕系元素不仅存在 σ, π 和 δ 对称性, 还出现了 φ 轨道, 而且相对论效应十分明显, 作用机理较复杂, 全电子计算的计算量极大, 几乎不可能进行. 即使克服了计算困难, 一般的 Hartree-Fock 方程和有关的波函数, 由于没有考虑相对论效应, 也必将导致错误结论. 鉴于原子性质主要决定于价层电子, 将固体物理学中的有效原子实理论, 推广到分子的量子力学, 形成了分子的有效原子实势 (effective core poten-

tial, ECP) 及相对论有效原子实势 (relativistic effective core potential, RECP) 理论. 该理论采用 RECP 替代核与原子之间的静电势能和核的正交效应, 并考虑轨道扩展和收缩的相对论效应, 有效原子实势重新产生价轨道的本征能量和形状. 原子实和价轨道由 Cowan-Griffin Hartree-Fock 方程加相对论修正获得, 考虑了“mass velocity”和“Darwin”项以及自旋-轨道耦合效应. 这样, 利用比全电子计算少得多的计算时间, 又能恰当地说明相对论效应的重要性. 应用 RECP 计算含有重元素的分子 (UO₂, PuO, Pu₃ 等) 的结构与性质已经取得满意的结果^[5], 而应用于计算 U-H₂O 体系尚未见报道.

本文从量子力学角度出发, 用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 Gaussian 98 程序中, 对铀原子采用 RECP, 及 [6s5p2d4f][3s3p2d2f] 收缩价基集合^[6], 氧、氢原子采用 6-311G** 全电子基集合, 对 U-H₂O 体系可能构型进行 *ab initio* 优化计算. 通过计算, 得到 6 种五重态的相对稳定结构的电子状态、几何结构、能量、谐振频率、力学性质和电性质等. 作为比较, 在相同的基集合水平上同时采用传统的 MP2 方法进行了优化计算. 由于 Colmenares 认为铀水反应首先是铀和氧相互作用, 因此对铀原子直接与水分子中氧原子键合的 C_{2v} 构型 U-OH₂(⁵A₁) 的热力学性质进行了计算和分析, 这将为进一步探讨铀与 H₂O 蒸气的反应机理提供理论依据.

2. 理论方法

密度泛函理论方法就是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法,将电子能量分成动能、电子-核吸引能、Coulomb 排斥能和交换-相关项几部分来计算,即 n 个电子体系的能量为

$$E_{\text{el}} = E^{\text{XC}} - \frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) dr_1 + \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2, \quad (1)$$

式中等号右端第一项交换-相关能可分为交换泛函 $E^{\text{X}}(\rho)$ 和相关泛函 $E^{\text{C}}(\rho)$ 两个独立部分,它们分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用.密度泛函理论就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算,本文所用的 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起,局域相关泛函广泛使用 Vosko, Wilk 和 Nusair(VWN)局域自旋密度处理得到 Becke 三参数泛函^[5-8]:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0(E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}) + c_{\text{X}}\Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN3}}^{\text{C}} + c_{\text{C}}(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN3}}^{\text{C}}). \quad (2)$$

通过调节参数 c_0 , c_{X} 和 c_{C} 的值,可以优化控制交换能和相关能修正,Becke 对第一周期原子的原子化能、电离势、原子亲和能和原子能量进行拟合,得到参数的值分别为 $c_0 = 0.20$, $c_{\text{X}} = 0.71$ 和 $c_{\text{C}} = 0.81$.根据(2)式 B3LYP 的泛函形式,用类似于自洽场(SCF)方法的迭代方式进行自洽的密度泛函理论计算.

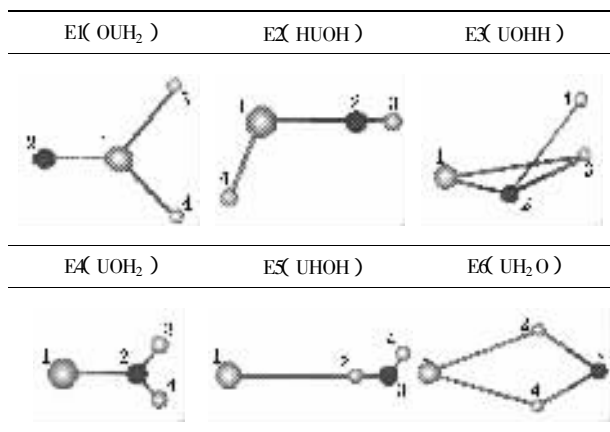
3. 结果与讨论

3.1. 分子结构与离解极限

计算得到 U-H₂O 体系的 6 种五重态的相对稳定构型(见表 1, E1—E6 分别为计算得到的 6 种相对平衡结构),通过对表 2 中不同异构体的能量对比可知,铀和氧直接相互作用的异构体的能量都较低.在 B3LYP/6-311G** 计算水平下,各异构体的能量顺序是 E2 < E3 < E4 < E1 < E6 < E5;在 MP2/6-311G** 的

计算水平下各平衡异构体的能量顺序则为 E2 < E1 < E3 < E4 < E6.说明不同的计算水平对能量顺序有一定的影响,但不同的方法能基本反映整个体系的能量趋势.一般认为,MP2 方法在 Moller 和 Plesset 创建的多体微扰理论基础之上,在 HF 方法中加上了二阶相关能,能量值较为准确.E5 构型以 B3LYP 方法计算能量最高,而在 MP2 方法计算中没有得到优化结果.在所有的计算中,E2 构型的能量最低.因此,具有 C_s 构型,⁵A' 电子状态的异构体 E2(UHOH) 是 U-H₂O 体系中的最稳定构型.

表 1 U-H₂O 体系平衡异构体示意图(E1—E6)



从能量的比较上来看,铀倾向于与氧结合.以 B3LYP 方法计算为例,E5 和 E6 两种构型中,铀和氢有直接的相互作用,而与氧作用较弱,能量相对偏高,分别为 -127.9072 和 -127.9091 a. u. 铀与氧相结合后,如 E2 的能量为 -128.0350 a. u.,比 E5 和 E6 能量低.这说明铀与氧的结合力要比铀与氢强.由于氧原子有强的电负性,易于接受铀原子的价电子.U-H₂O 体系中有多种异构体存在,说明该物质可能存在多个亚稳态.

U-H₂O 体系各种平衡异构体的正则振动频率如表 2 所示.U-H₂O 体系共有 4 个原子,其分子为非线性结构,因此共有 6 个力学振动自由度.E1 和 E4 属 C_{2v} 构型,其余均为 C_s 构型.以 C_{2v} 构型的 UOH₂ (E4,⁵a₁) 为例,在 MP2/6-311G** 水平下,6 个振动频率分别为 $\nu_1(a_1)$ 286.45 cm⁻¹, $\nu_2(b_1)$ 337.91 cm⁻¹, $\nu_3(b_2)$ 363.77 cm⁻¹, $\nu_4(a_1)$ 1570.3 cm⁻¹, $\nu_5(a_1)$ 3788.3 cm⁻¹, $\nu_6(b_2)$ 3902.3 cm⁻¹.其中 ν_4 — ν_6 分别对应 HO 的对称弯曲振动 ν_2 (1595 cm⁻¹) 和 HO 对称伸缩振动 ν_1 (3657 cm⁻¹) 和 HO 反对称伸缩振动 ν_3 (3756 cm⁻¹)^[9],而在 UO 的振动频率 819.8

cm^{-1} 附近没有相应值。 H_2O 分子内振动较强, O—H 之间键长 0.09634nm , 比文献值 0.09575nm ^[9] 略长, 而 U—O 之间的结合较弱, U—O 之间键长比 UO 键长 0.01833nm ^[11] 要长 0.00665nm , 这表明 UOH_2 属弱结合。而 C_s 构型的 E2(HUOH , $^5A'$), 在 MP2/6-311G** 水平下, 6 个振动频率分别为 $\nu_1(a')$ 343.52 cm^{-1} , $\nu_2(a'')$ 407.38 cm^{-1} , $\nu_3(a')$ 418.07 cm^{-1} , $\nu_4(a')$ 604.63 cm^{-1} , $\nu_5(a')$ 1272.6 cm^{-1} , $\nu_6(a')$

4017.4 cm^{-1} 。UO, UH 和 OH 的振动频率 819.8, 1294.8 和 3853.1 cm^{-1} (后者本实验计算值) 分别与 ν_4, ν_5, ν_6 接近, 这表明铀与氧和氢都有较强的相互作用。从键长上看, E2 中的 U—O 键长比 E1 的 U—O 键长短 0.0356nm , U—H 键也比 UH 分子的键长略长。结合能量综合考虑, E2 是 U- H_2O 体系的最稳定构型; E1, E2 和 E3 为正常分子, 其余为范德瓦耳斯分子。

表 2 U- H_2O 体系分子结构

分子类别	电子状态	能量 /a. u.			几何参数 /nm 或(°)		振动频率 ν/cm^{-1}	
		B3LYP	MP2		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
E1(OUH_2)	$^5A_1(C_{2v})$	- 127.9209738	- 127.0252982	R_{UO}	0.18973	0.22279	? $a = 125.73$	$b_1 = -223.17$
							? $a = 217.47$	$b_2 = 266.34$
				R_{UH}	0.22645	0.21423	$a_1 = 339.52$	$a_1 = 462.55$
				$\angle\text{HOH}$	139.21	122.36	$a_1 = 747.92$	$a_1 = 563.36$
E2(HUOH)	$^5A(C_s)$	- 128.0350076	- 127.0473034	R_{UO}	0.21308	0.2142	$a' = 315.73$	$a' = 343.52$
							$a' = 321.54$	$a'' = 407.38$
				R_{OH}	0.09565	0.0954	$a' = 323.08$	$a' = 418.07$
				R_{UH}	0.21745	0.21569	$a' = 599.82$	$a' = 604.63$
E3(UOHH)	$^5A(C_s)$	- 127.9721223	- 126.9819737	$\angle\text{OUH}_4$	113.00	96.985	$a' = 1262.1$	$a' = 1272.6$
							$a' = 3945.2$	$a' = 4017.4$
				R_{UO}	0.1884	0.19216	$a' = 78.832$	$a' = -14.814$
				R_{OH}	0.25206	0.25211	$a' = 193.32$	$a' = 197.00$
E4(UOH_2)	$^5A_1(C_{2v})$	- 127.9226322	- 126.9271225	R_{OH_4}	0.32628	0.32599	? $a = 472.77$	$a' = 473.03$
				R_{HH}	0.07488	0.07419	? $a = 487.10$	$a'' = 474.83$
				$\angle\text{UOH}_3$	108.03	113.06	$a' = 812.08$	$a' = 789.41$
				$\angle\text{UOH}_4$	106.05	111.70	$a' = 4331.7$	$a' = 4467.7$
E5(UOH)	$^5A(C_s)$	- 127.9072105	无优化结果	R_{UO}	0.28005	0.24984	? $a = -163.46$	$a_1 = 286.45$
				R_{UH}	0.34720	0.31642	$a_1 = 153.94$	$b_1 = 337.91$
				R_{OH}	0.09717	0.09634	? $a = 180.73$	$b_2 = 363.77$
				$\angle\text{HOH}$	106.19	107.63	$a_1 = 1575.2$	$a_1 = 1570.3$
E6(UH_2O)	$^5A(C_s)$	- 127.9091362	- 126.9245602				$a_1 = 3598.9$	$a_1 = 3788.3$
				$\angle\text{UOH}$	126.90	126.18	$b_2 = 3719.5$	$b_2 = 3902.2$
				R_{UH_2}	0.34025	-	$a' = 81.487$	-
							$a' = 252.06$	
E7(UH_2O)	$^5A(C_s)$	- 127.9091362	- 126.9245602	R_{OH_2}	0.09674	-	$a' = 274.93$	-
				R_{OH_4}	0.09624	-	$a' = 1641.0$	-
				$\angle\text{HOH}$	103.62	-	$a' = 3714.2$	-
							$a' = 3865.9$	-
E8(UH_2O)	$^5A(C_s)$	- 127.9091362	- 126.9245602	R_{UO}	0.40305	0.44549	? $a = -269.97$	$a' = -125.41$
				R_{UH_2}	0.35119	0.40585	$a' = 95.017$	$a' = 25.739$
							? $a = 173.33$	$a'' = 203.62$
				R_{UH_4}	0.3509	0.40716	$a' = 1620.8$	$a' = 1643.9$
E9(UH_2O)	$^5A(C_s)$	- 127.9091362	- 126.9245602	R_{OH}	0.0965	0.09582	$a' = 3756.9$	$a' = 3987.8$
				$\angle\text{HOH}$	102.80	102.57	$a' = 3838.1$	$a' = 4007.9$

3.2. 偶极矩与布居数

偶极矩是表示分子中电荷分布情况的物理量, 其数值为正负电荷重心间的距离与电荷量的乘积. 多原子分子的偶极矩是由分子中全部原子和键的性质以及它们的相对位置来决定. 若不考虑键的相互影响, 则 $\text{U-H}_2\text{O}$ 体系分子的偶极矩可近似地由键的

偶极矩按矢量相加而得^[12].

由表 3 可见, 在总的原子电荷分布上, 铀总是带上正电荷, 氧总是带上负电荷, 氢原子和氧结合带正电荷, 而与铀结合则带负电荷, 但氧带的负电荷总是多于氢的负电荷, 这是由于金属铀的金属性很强, 氧的电负性值较高, 倾向于铀和氧形成离子性较强的化学键.

表 3 $\text{U-H}_2\text{O}$ 体系分子的电性质

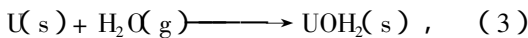
分子类别	计算方法	偶极矩/Debye	原子布居分析		原子总电荷
E(OUH_2)	B3LYP	4.2325	U	12.575	1.1111
			O	8.4008	-0.56769
			H ¹	1.2027	-0.27168
			H ²	1.2027	-0.27168
	MP2	0.5005	U	12.056	1.65411
			O	8.5769	-0.65064
			H ¹	1.3962	-0.50173
			H ²	1.3692	-0.50173
E(HUOH)	B3LYP	3.1471	U	12.929	0.91952
			O	8.4915	-0.72018
			H ¹	0.5993	0.24933
			H ²	1.3663	-0.44866
	MP2	4.8116	U	12.707	1.18362
			O	8.7207	-0.9046
			H ¹	0.5701	0.26613
			H ²	1.4565	-0.54512
E(UOHH)	B3LYP	4.9572	U	13.214	0.61128
			O	8.3931	-0.57303
			H ¹	0.7609	0.02687
			H ²	0.8829	-0.06512
	MP2	8.2628	U	12.984	0.87639
			O	8.7025	-0.84849
			H ¹	0.7286	0.05622
			H ²	0.8891	-0.08411
E(UOH_2)	B3LYP	3.3593	U	13.878	0.08471
			O	8.2276	-0.46472
			H ¹	0.6669	0.19000
			H ²	0.6669	0.19000
	MP2	6.8385	U	14.160	-0.09611
			O	8.2948	-0.56591
			H ¹	0.5188	0.33101
			H ²	0.5188	0.33101
E(UHOH)	B3LYP	2.2271	U	13.871	0.09663
			O	8.1898	-0.46831
			H ¹	0.7142	0.13846
			H ²	0.6319	0.23322
E(UH_2O)	MP2 无优化值	-		-	-
	B3LYP	3.0037	U	13.880	0.08368
			O	8.1600	-0.44818
			H ¹	0.6668	0.18047
			H ²	0.6634	-0.18402
	MP2	2.8394	U	13.982	0.01041
			O	8.1573	-0.47632
			H ¹	0.6196	0.23264
H ²			0.6189	0.23328	

此外,由 $\text{U}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中各构型成键原子布居数分析表明,铀和氧及铀和氢都能形成稳定的化学键。以用 B3LYP 方法计算结果为例, E4 构型中铀的原子布居数为 13.878,比铀的外层电荷数 14 要少 0.122,铀带的电荷较少,仅为 0.08471;但是氧的原子布居数为 8.2269,氧和氢所带电荷分别为 -0.46472 和 0.19000。可以看出在 E4 构型中,氧和氢仍然保持部分水分子的性质,这从另一个角度说明了 E4 构型为一个弱结合分子构型。同样从 MP2 方法的计算结果可得出相似结论。

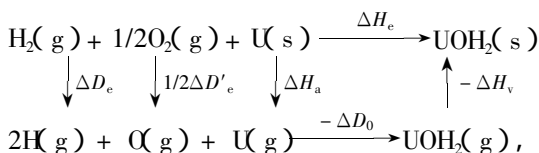
E2 构型中,铀的原子布居数 12.929 比 E4 构型中的 13.878 更小,氧的原子布居数 8.4915 比 E4 构型中的 8.2276 要大,而氢的原子布居数分别比 1.00 大和比 1.00 小两种情况都有。铀、氧所带电荷 0.91952 和 -0.72018 较接近,这意味着 UO 键逐渐加强, OH 键逐渐减弱,甚至于其中的一个 OH 键断裂,而趋向一种相对稳定的构型。

3.3. UOH_2 热力学稳定性的计算

前已表明铀倾向于与氧结合形成较强的化学键,得到 UOH_2 构型的复合物。要计算 UOH_2 的热力学稳定性,可从 UOH_2 的生成反应的难易角度考虑:



需要先计算上述化学反应的各个分子的焓和熵。根据 Born-Oppenheimer 近似分子运动可分离为核运动和电子运动。通过 Gaussian 98 程序计算而直接得到的分子能量 E 和熵 S 被认为是气态分子的热力学性质。由焓与能量的关系及定压热容与定容热容的关系,可以得到气体的焓 H ,比热容 C_p 和熵 S 。在固体中,分子被固定于晶格,可以忽略分子的平动与转动,因此气体分子的振动能 E_v 可以近似代替固态分子的能量 E ;固态分子的熵 S 可以由气体分子电子与振动熵 S_{ev} 代替。而且,固态分子反应过程中 pV 项变化很小,可以近似地认为焓与内能相等, $H_T = E_T$ 。这样就可以给出不同温度下核部分的熵和焓。而电子运动对固态物质焓的贡献 ΔH_e 可通过下列近似方法计算得到:



其中 ΔD_0 为 UOH_2 的离解能, ΔD_e 和 $\Delta D'_e$ 为 H_2 和 O_2 的离解能^[9], ΔH_a 为铀的原子化能, ΔH_e 为

$\text{UOH}_2(s)$ 的汽化焓, ΔH_e 的近似值与物质的状态无关,因此 $\Delta H_e \approx -\Delta D_0 + \Delta D_e + 1/2 \Delta D'_e$ 。 UOH_2 的离解能 ΔD_0 即将气态 UOH_2 分解成自由的气态铀、氧和氢原子所需的能量,经计算近似值为: $\Delta D_0 = E(\text{UOH}_2) - E(\text{U}) - E(\text{O}) - 2E(\text{H}) = 0.3297365 \text{ a.u.} = 865.7232 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。电子运动对固态物质生成焓的贡献 $\Delta H_e = -\Delta D_0 + \Delta D_e + 1/2 \Delta D'_e = -865.7232 + 431.8682 + 1/2 \times 502.9779 \text{ kJ} = -182.3649 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对固体 $\text{U}(\alpha)$,熵的绝对值可以测定,而焓的绝对值无法确定。根据运动能态的形式,晶体中晶格在作热运动,由 Debye 固体热容量子理论模型^[13],可以计算晶体铀的振动能量:

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{3}{2} N h\nu, \quad (4)$$

其中 N 为阿伏伽德罗常数, h 为普朗克常数, k 为玻尔兹曼常数, $\nu(\text{s}^{-1})$ 为谐振频率。又由 Debye 温度定义: $\Theta = h\nu/k$,已知铀的 Debye^[14]温度为 207K,则固体铀的振动频率为 $4.313 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$,于是 298.15K 时核部分内能 $E_n(U_s)$ 为 $7.733 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由热力学公式很容易导出 H 和 S 与温度的关系:

$$H_T - H_{298} = \int_{298.15}^T (a + bT \times 10^{-3} + cT^{-2} \times 10^5 + dT^2 \times 10^{-6}) dT, \quad (5)$$

$$S_T - S_{298} = \int_{298.15}^T \left(\frac{a}{T} + b \times 10^{-3} + cT^{-3} \times 10^5 + dT \times 10^{-6} \right) dT, \quad (6)$$

其中 a, b, c 和 d 为铀的热容温度系数,分别为 $27.393 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-3.640 \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-0.958 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $27.271 \text{ J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$, S_{298} 为 $50.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[15]。从而可计算出不同温度下铀的 H 和 S 。以下计算 298.15K 温度下 ΔH° , ΔS° 和 ΔG° 。

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &\approx E_{(\text{UOH}_2)} - H^\circ_{(\text{U})} - H^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} + \Delta H_e \\ &= 58.4296 - 7.733 - 65.8833 \\ &\quad - 182.3649 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -197.5516 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta S^\circ &\approx S^\circ_{e(\text{UOH}_2)} - S^\circ_{(\text{U})} - S^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} \\ &= 34.0996 - 50.290 - 188.6817 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -204.8721 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -197.5516 + 298.15 \times 204.8721 \\ &\quad \times 10^{-3} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -136.4690 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

表 4 列出不同温度下 UOH_2 , U 和 H_2O 的 H° , S° 及相应的 ΔG° 的计算结果.表 4 不同温度下 H° , S° 及相应的 ΔG° (a)

T/K	UOH_2		U		H_2O		ΔG°
	$H (= E_v)$	$S (= S_{ev})$	H	S	H	S	
298.15	58.4296	34.0996	7.733	50.290	65.8833	188.6817	-136.4690
348.15	59.2454	36.6184	9.043	54.211	67.1426	193.8866	-125.6786
398.15	60.1032	39.0911	10.345	57.612	68.4230	198.4304	-114.6506
448.15	60.9483	40.9195	11.638	60.607	69.7200	202.4805	-103.2100
498.15	61.8479	42.8149	12.921	63.277	71.0380	206.1540	-91.5872
548.15	62.7726	44.5847	14.196	65.682	72.3810	209.5222	-79.7553
598.15	63.7265	46.2541	15.461	67.865	73.7534	212.6392	-67.7361
648.15	64.7139	47.8357	16.717	69.862	75.1508	215.5513	-55.5328
698.15	65.7306	49.3503	17.964	71.700	76.5776	218.2876	-43.1749
748.15	66.7808	50.7979	19.202	73.400	78.0294	220.8734	-30.6593
798.15	67.8603	52.1954	20.431	74.980	79.5106	223.3294	-18.0103
848.15	68.9732	53.5468	21.651	76.454	81.0210	225.6682	-5.2344
898.15	70.1155	54.9276	22.862	77.834	82.5607	227.9067	+7.5956

a) H ΔG° 的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, S 的单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta H^\circ_e = -182.3649 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

表 4 结果表明, 随体系温度升高, $\text{UOH}_2(\text{s})$ 生成反应的自由能 ΔG° 逐渐增大, 从热力学角度来看, 温度降低有利于铀水反应向右进行, 温度升到 898K 左右时, $E4(\text{UOH}_2)$ 的生成反应不能自发进行, 相反其逆过程将使得 UOH_2 分解.

4. 结 论

用 B3LYP 和 MP2 方法计算得到 $\text{U}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 6 种相对稳定异构体的能量、几何参数、振动频率和电性质等. 两种方法的计算结果基本一致, 表明在不

同的计算水平得到的结果可信. 由能量、频率分析和总原子电荷分析得知, 铀总是倾向于与氧结合而形成相对稳定构型. 我们对铀原子直接与水分子中氧原子键合的 C_{2v} 构型 $\text{UOH}_2(^5A_1)$ 的热力学性质进行了理论计算. 研究结果表明, 低温有利于铀和水蒸汽的反应产物的稳定存在. 本文中铀原子直接与水分子中氧原子键合形成 C_{2v} 构型 $\text{UOH}_2(^5A_1)$ 的结果与文献观点符合, 较为合理地反映实验事实, 因此这种近似处理方法是合理的. 该结果为进一步实验研究提供了理论基础.

- [1] Winner K, Colmenares C A and Smith R L 1987 *J. Surf. Sci.* **183** 67
- [2] Ritchie A G 1984 *J. Nucl. Mater.* **120** 143
- [3] Allen G C *et al* 1984 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **80** 991
- [4] McGillivray G W 1994 *J. Nucl. Mater.* **208** 81
- [5] Meng D Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥等 2001 物理学报 **50** 1268]
- [6] Hay P J *et al* 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [7] Gouder T *et al* 1992 *J. Surf. Sci.* **264** 354
- [8] Jiang G, Xie H P, Tan M L and Zhu Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49**

665 (in Chinese) [蒋刚、谢洪平、谭明亮、朱正和 2000 物理学报 **49** 665]

- [9] Japan. Chem. Soc. 1984 *Chem. Rev.* II **608** (in Japanese)
- [10] Rodney D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 3690
- [11] Wang H Y 1999 *PhD Thesis* Sichuan University p39 (in Chinese) [王红艳 1999 博士学位论文, 四川大学, 第 39 页]
- [12] Xue W D *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2480 (in Chinese) [薛卫东等 2002 物理学报 **51** 2480]
- [13] Zhu Z H *et al* 1998 *J. Atomic Molecular Phys.* **15** 435 (in Chinese) [朱正和等 1998 原子分子物理学报 **15** 435]

- [14] Liang Y J and Che Y C 1993 *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Substance*(Shenyang :Northeast University Press)p338 [in Chinese] 梁英教、车荫昌 1993 无机物热力学数据手册(沈阳 : 东北大学出版社)第 338 页]
- [15] Angus S , Armstrong B and Reuck K M 1976 *International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide*(Oxford : Pergamon)p108

The thermodynamical calculations of uranium-water vapor system

Xiong Bi-Tao¹⁾ Meng Da-Qiao¹⁾ Xue Wei-Dong²⁾ Zhu Zheng-He²⁾ Jiang Gang²⁾ Wang Hong-Yan²⁾

¹⁾ (China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 ,China)

²⁾ (Institute of Atomic and Molecule Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China)

(Received 12 June 2002 ; revised manuscript received 26 November 2002)

Abstract

In this paper , we study the relative stable molecular structures of uranium-water vapor system. For the uranium atom were used the relativistic effective core potential and contracted valued basis sets (6s5p2d4f) [3s3p2d2f] , and for oxygen and hydrogen atoms were used 6-311G * * basis sets. We obtain the electronic state , geometric structure , energy , harmonic frequency , mechanical property , etc. of these six quintuple relative stable structures. It indicated that the first step of uranium-water vapor reaction is the interaction of uranium and oxygen atoms. The thermodynamical stability of UOH₂(⁵A₁) was calculated and its dissociation Gibbs free energy ΔG° decreased with increasing temperature . The result showed that low temperature favoured its existence.

Keywords : density functional theory , B3LYP , molecule structure , thermodynamical function

PACC : 3120E , 3130 , 3420 , 3520