

# 氢气在 $\gamma$ -U (100) /Mo 表面吸附行为的第一性原理研究\*

李俊炜<sup>1)2)</sup> 贾维敏<sup>2)</sup> 吕沙沙<sup>3)</sup> 魏雅璇<sup>1)</sup> 李正操<sup>1)†</sup> 王金涛<sup>2)‡</sup>

1) (清华大学材料学院先进材料教育部重点实验室, 北京 100084)

2) (西安高科技研究所, 西安 710025)

3) (北京师范大学核科学与技术学院射线束技术教育部重点实验室, 北京 100875)

(2022年4月7日收到; 2022年7月5日收到修改稿)

铀及铀合金贮存环境中的水分子与铀反应会产生氢气 ( $H_2$ ), 进而对铀表面产生腐蚀作用. 基于密度泛函理论, 本文开展了  $H_2$  在钼 (Mo) 涂层  $\gamma$ -U(100) 表面 (U(100)/Mo) 吸附行为的第一性原理研究, 建立了  $\gamma$ -U(100) 及 U(100)/Mo 表面模型, 计算了  $H_2$  在不同吸附位点下的结构参数、吸附能、Bader 电荷、表面功函数、电子态密度. 研究表明,  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 表面的吸附主要为物理吸附, 在空位平行吸附构型下,  $H_2$  完全解离成两个 H 原子, 化学吸附于基底表面. Bader 电荷分布结果表明, 此时净电荷的变化量大于物理吸附时对应的净电荷变化量.  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面最稳定吸附构型下 ( $H_{Mo}$ -Hor) 的吸附能小于  $\gamma$ -U(100) 表面最稳定吸附构型 ( $H_U$ -Hor) 的吸附能, 相比于  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 表面的吸附,  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面的吸附更稳定. 本文为铀合金及其 Mo 涂层表面氢化腐蚀研究提供了理论依据, 为未来开展铀合金表面抗腐蚀研究提供理论基础和实验技术支持.

**关键词:** 铀合金, 第一性原理, 化学吸附, 涂层

**PACS:** 66.30.-h, 68.35.-p, 68.43.-h, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220631

## 1 引言

铀是元素周期表最复杂的元素之一, III<sub>b</sub> 族锕系放射性化学元素, 元素符号 U, 原子序数 92, 被广泛应用于核工业体系中. 在民用领域, 铀是核反应堆中最重要的核燃料; 在军事上, 铀是制造核武器重要的原材料, 铀浓缩过程中产生的贫化铀被用于制造坦克装甲和穿甲炸弹<sup>[1]</sup>. 此外, 由于铀的高密度特性, 其还被用于辐射屏蔽和船舶压载<sup>[2]</sup>. 根据温度的不同, 铀有 3 种同素异形体<sup>[3]</sup>, 当温度低于 940 K 时, 为正交  $\alpha$  相, 具有复杂的力学性质和

各向异性, 机械性能差, 抗腐蚀能力较差, 应用范围较小; 当温度处于 940—1050 K 时, 为体心四方 (BCT)  $\beta$  相, 作为一种过渡相, 晶体结构和力学性能复杂, 一般不直接应用; 当温度高于 1050 K 时, 为体心立方 (BCC)  $\gamma$  相. 相比于其他两种晶相,  $\gamma$  相晶体结构对称性好, 具有优良的机械特性和抗腐蚀性能, 是理想的工程材料<sup>[4]</sup>. 然而,  $\gamma$ -U 在低温下极不稳定, 无论采用何种热处理方法,  $\gamma$ -U 均会发生相变, 变成  $\alpha$  相<sup>[5]</sup>. 相关研究表明, 在铀中加入一定量的某种合金元素, 如 Mo, Nb, Zr, Ti, Hf 等, 这些元素都基本具备两个特点: 一是晶体结构和  $\gamma$ -U 相同, 二是原子尺寸也和铀原子的体积接近,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11975135, 12005017) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2020YFB1901800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zcli@tsinghua.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangjintaolove@126.com

可将 $\gamma$ -U 稳定到室温, 大幅提高铀的机械性能和抗腐蚀性能, 作为结构材料在核工业中得到了广泛应用[6–9].

铀储存和实际应用的一个基本问题是表面腐蚀. 铀因其复杂的电子结构和 5 f 电子的强相关性而具有特殊的物理化学性质[10]. 特殊的价电子结构导致其极易受到环境介质的化学和电化学作用. 铀在室温下能与氧、氢和水发生反应[11–13], 降低了在役铀的性能, 也给予其储存带来隐患, 随着使役年限的增加, 表面腐蚀问题愈发严重, 材料的安全性和可靠性受到了严重影响. 现有研究表明, 表面合金化处理可以提高金属铀的抗腐蚀能力, 近年来研究者们对铀合金的表面腐蚀开展了大量研究[14–18]. 在铀表面的吸附和解离是腐蚀的首要过程, 但由于铀材料的特殊性, 试验工作很难开展, 采用理论计算方法研究铀表面的吸附行为是较好的选择.

Liu 等[19] 基于密度泛函理论, 构建两种不同铀钛合金表面模型, 分别模拟铀钛合金化表面和钛涂层表面, 探究了 Ti 层预处理对铀表面氧气吸附的影响, 认为钛层预处理铀表面能一定程度抑制氧原子在铀表面的扩散. Cheng 等[20] 基于在位库伦修正的密度泛函理论, 研究了水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 在  $\text{U}_2\text{Ti}$  表面的吸附行为, 探究了  $\text{H}_2\text{O}$  在不同吸附位点吸附能、电荷转移、电子结构变化,  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{U}_2\text{Ti}(110)$  表面的吸附是物理吸附和化学吸附的混合吸附. 物理吸附存在一定的平衡距离, 而化学吸附仅在某些位置发生, 主要表现为解离吸附. Tian 等[21] 利用第一性原理, 计算了氧气在  $\gamma$ -U(110) 表面及掺杂钼元素  $\gamma$ -U(110) 表面的吸附结果, 氧原子在  $\gamma$ -U(110) 表面最稳定吸附位是短桥位点, 钼元素的掺杂会降低氧原子所有吸附位的吸附能, 根据氧原子在表面的迁移结果, 认为钼元素的掺杂提高了氧原子扩散的能垒.

铀及铀合金在贮存中, 由于铀和空气中的水分子反应会产生氢气, 会受到氢气 ( $\text{H}_2$ ) 的表面腐蚀作用. 铀与氢反应后, 会发生氢脆现象, 甚至容易破碎成粉末, 氢气在铀表面的吸附和分解是氢化腐蚀的首要过程[13,22–32]. 因此, 研究氢气在含有 Mo 元素  $\gamma$  相铀合金表面的吸附和解离, 对深入了解铀合金的氢蚀机理具有重要的现实意义, 但目前相关研究开展较少, 鲜有研究成果公开发表.

为深入探究 Mo 元素涂层对金属铀氢化腐蚀的影响, 参考文献[19], 用 4 个 Mo 原子替换表面

层 U 原子 ( $\gamma$ -U (100)/Mo), 这种表面近似模拟钼涂层表面情况, 进而探究氢气分子在钼涂层下  $\gamma$ -U 表面吸附解离机理. 利用第一性原理计算软件, 对  $\text{H}_2$  分子在  $\gamma$ -U(100) 及 U(100)/Mo 表面的吸附和解离进行研究, 建立了  $\text{H}_2$  分子在不同位点下的吸附构型, 并对吸附构型进行弛豫, 得到了多种吸附位点下  $\text{H}_2$  分子在  $\gamma$ -U(100) 及 U(100)/Mo 表面的吸附结果, 计算了吸附构型和吸附能、Bader 电荷、功函数、态密度等结果, 分析了相关机理, 计算结果为铀合金及其 Mo 涂层表面氢化腐蚀研究提供了理论依据, 为进一步开展铀合金表面抗腐蚀研究提供理论基础和实验技术支持.

## 2 计算方法和模型

### 2.1 计算方法

本文所有计算均利用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)[33,34] 从头算模拟的计算机程序 (vienna *ab-initio* simulation package, VASP 5.4.4)[35,36], 能够精准高效展开晶体波函数. 波函数  $\psi_i(r)$  利用平面波基组展开, 电子-离子相互作用通过缀加投影赝势平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法展开[37], 该方法被广泛应用于表面原子中电子结构的计算. 采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联势近似计算电子交换关联作用[38,39]. 即本文中 U, Mo, H 原子均采用 GGA-PBE 赝势. 赝势方法将原子核和内层电子作为赝核, 利用等效势场进行替代, 只计算原子中外层价电子的波函数. U 原子的外层价电子共 14 个 ( $6s^26p^67s^25f^36d^1$ ), Mo 原子的外层价电子共 12 个 ( $4p^64d^55s^1$ ), H 原子为 1 个 ( $1s^1$ ). 利用更适合金属体系的二阶 Methfessel-Paxton 方法计算核外电子轨道. 布里渊区 (Brillouin-zone, BZ) 采样利用 Monkhorst-Pack(MP) 方法自动生成不可约  $k$  点[40].

首先通过改变离子位置、晶胞体积和晶胞形状, 对  $\gamma$ -U 晶胞进行结构优化,  $k$  点网格参数设定为  $11 \times 11 \times 11$ . 将  $\text{H}_2$  分子放置在边长分别为  $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$  立方体盒子中进行优化,  $k$  点网格参数设定为  $1 \times 1 \times 1$ . 在  $\gamma$ -U (100) 和 U (100)/Mo 的 5 层表面模型 (slab 超胞模型) 的结构弛豫中, 固定最下面两层, 对上面 3 层放开优化, 不改变其体

积和形状, 离子位置可以改变<sup>[41]</sup>, 其中 U(100)/Mo 为 4 个 Mo 原子替换  $\gamma$ -U (100) 表面一层 U 原子的 5 层表面模型. 未吸附状态和 H<sub>2</sub> 分子吸附后表面模型结构弛豫的 *k* 点网格参数均设定为 7×7×1, 计算精度为 Accurate, 投影在倒空间中进行. 在自洽循环计算中, 能量收敛的判据为相邻迭代能量差小于 1×10<sup>-6</sup> eV, 几何优化中力收敛判据为体系残余力小于 1×10<sup>-2</sup> eV/Å. 关于计算数值方法, 选用共轭梯度法 (conjugate gradient, CG) 进行计算<sup>[42]</sup>, 该方法能够给出结构弛豫后能量最小的构型. 根据文献<sup>[43]</sup>, 电子的自旋极化可以忽略, 因此在本文所有计算中, 均忽略电子的自旋极化, 平面波的截断能为 500 eV.

$\gamma$ -U (100) 表面能 ( $E_{\text{surf(U100)}}$ ) 和  $\gamma$ -U (100)/Mo 表面能 ( $E_{\text{surf(U100/Mo)}}$ ) 定义为

$$E_{\text{surf(U100)}} = \frac{1}{2A}(E_{\text{slab}} - NE_{\text{bulk}}), \quad (1)$$

$$E_{\text{surf(U100/Mo)}} = \frac{1}{2A}(E_{\text{slab}} - (N - 4)E_{\text{bulk}} - E_{\text{Mo}}), \quad (2)$$

其中  $E_{\text{slab}}$  为表面模型总能量,  $E_{\text{bulk}}$  为体相单个 U 原子的能量,  $N$  为表面模型的总原子数,  $E_{\text{Mo}}$  为体相单个 Mo 原子的能量,  $A$  为表面模型上表面和下表面的表面积.

吸附能  $E_{\text{ads}}$  定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+B}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{B}}, \quad (3)$$

其中  $E_{\text{slab+B}}$  为 H<sub>2</sub> 分子吸附后体系的总能,  $E_{\text{slab}}$  为 H<sub>2</sub> 分子吸附前基底能量,  $E_{\text{B}}$  为游离态 H<sub>2</sub> 分子的能量. 吸附前后的能量都是在相同的计算方法和精度下获得. 如果吸附能为负值, 表明 H<sub>2</sub> 分子吸附后体系的能量小于未吸附状态的能量, 即吸附后体系能量降低, 且吸附能越小, 结构越稳定; 反之,

吸附能为正值, 吸附后体系不稳定, 且吸附能越大, 结构越不稳定.

## 2.2 计算模型

### 2.2.1 $\gamma$ -U 模型

$\gamma$ -U 晶胞为 BCC 结构, 空间群编号为 229, 空间群记号为 Im3 m, 实验得到的晶格常数为  $a = b = c = 3.532 \text{ \AA}$ <sup>[44]</sup>, 通过本文计算得到  $\gamma$ -U 晶胞的晶格常数  $a = b = c = 3.433 \text{ \AA}$ , 计算值与实验值误差为 2.803 %. 游离态 H<sub>2</sub> 分子为线性结构, 实验中测得的 H-H 键长为 0.74 Å, 通过本文计算得到 H-H 键长为 0.75 Å, 计算值与实验值误差为 1.35 %, 误差值较小.

### 2.2.2 表面和吸附结构模型

利用  $\gamma$ -U 晶胞优化后的晶格常数, 建立了  $p$  (2×2) 的 5 层 U 原子层表面模型用于模拟  $\gamma$ -U (100) 表面, 建立了 U (100)/Mo 5 层表面模型用于模拟 Mo 涂层下  $\gamma$ -U (100) 表面. 为了减小不同原子层晶体间的相互作用, 避免不同原子层晶体间的互相干扰, 设置了 15 Å 真空层<sup>[45]</sup>. 对表面模型的  $z$  轴方向进行偶极修正, 用于消除表面模型不对称产生的非零偶极子<sup>[46]</sup>. 该超晶胞的晶格常数分别为  $a = b = 6.867 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.867 \text{ \AA}$ . 优化后  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 的 5 层表面模型如图 1(a) 和 (b) 所示. 结构弛豫后  $\gamma$ -U (100) 表面模型各原子层间的间距发生变化, 其中一二层间距会变小, 原子间发生收缩; 二三层间距会变大, 原子间发生膨胀. 将本文  $\gamma$ -U (100) 弛豫度与现有文献进行对比, 附录表 A1 为  $\gamma$ -U (100)、U (100)/Mo 的表面弛豫度, 二者结果相近, 计算的准确性得到验证<sup>[15]</sup>.

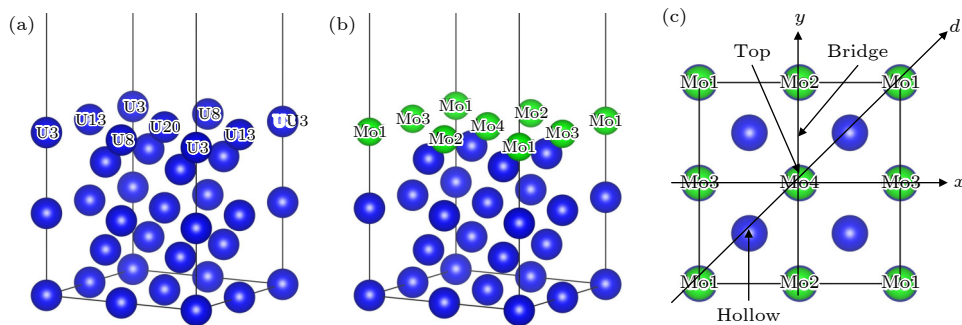


图 1  $\gamma$ -U (100) 和 U (100)/Mo 优化后结构模型及表面 3 种吸附位俯视图

Fig. 1. Structure model of  $\gamma$ -U (100) and U (100)/Mo slab before and after optimization and top view of three adsorption sites on the surface.

$H_2$  分子在  $\gamma$ -U (100) 吸附模型包含 20 个 U 原子和 1 个  $H_2$  分子, 总计 22 个原子.  $H_2$  分子在 U(100)/Mo 吸附模型包含 16 个 U 原子、4 个 Mo 原子和 1 个  $H_2$  分子, 总计 22 个原子.  $H_2$  分子单层吸附覆盖度 ( $\theta$ ) 为 0.25 ML (monolayer).  $H_2$  分子在  $\gamma$ -U(100), U(100)/Mo 表面的高对称吸附位点如图 1(c) 所示, 分别为顶位 (top)、桥位 (bridge)、空位 (hollow). 每个高对称吸附位点又分为两种情况: 1)  $H_2$  分子与表面模型垂直; 2)  $H_2$  分子与表面模型平行且与晶轴平行.

为了方便进行讨论, 将  $H_2$  分子在  $\gamma$ -U(100) 吸附位点中顶位、空位、桥位分别命名为  $T_U$ ,  $H_U$ ,  $B_U$ , 同理  $H_2$  分子在 U(100)/Mo 吸附位点中顶位、空位、桥位吸附分别命名为  $T_{Mo}$ ,  $H_{Mo}$ ,  $B_{Mo}$ . 在吸附构型中  $H_2$  分子垂直放置、水平放置且与晶轴平行分别命名为 Ver 和 Hor.

对于  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 表面吸附, 共确定了 7 种

吸附位点, 如图 2 所示, 分别为顶位平行 ( $T_U$ -Hor)、顶位垂直 ( $T_U$ -Ver)、空位平行 ( $H_U$ -Hor)、空位垂直 ( $H_U$ -Ver)、桥位平行 ( $B_U$ -Hor)、桥位平行 2 ( $B_U$ -Hor2)、桥位垂直 ( $B_U$ -Ver). 对于  $H_2$  在 U (100)/Mo 表面吸附, 共确定了 7 种吸附位点, 如图 3 所示, 分别为顶位平行 ( $T_{Mo}$ -Hor)、顶位垂直 ( $T_{Mo}$ -Ver)、空位平行 ( $H_{Mo}$ -Hor)、空位垂直 ( $H_{Mo}$ -Ver)、桥位平行 ( $B_{Mo}$ -Hor)、桥位平行 2 ( $B_{Mo}$ -Hor2)、桥位垂直 ( $B_{Mo}$ -Ver). 因桥位平行中, 为了区分沿  $x$  方向和  $y$  方向吸附的  $H_2$  分子, 将沿  $x$  方向吸附构型命名为 Hor2.

### 3 结果讨论与分析

#### 3.1 吸附构型和吸附能

对  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 表面的高对称吸附模型进行结构弛豫, 最终稳定吸附构型如

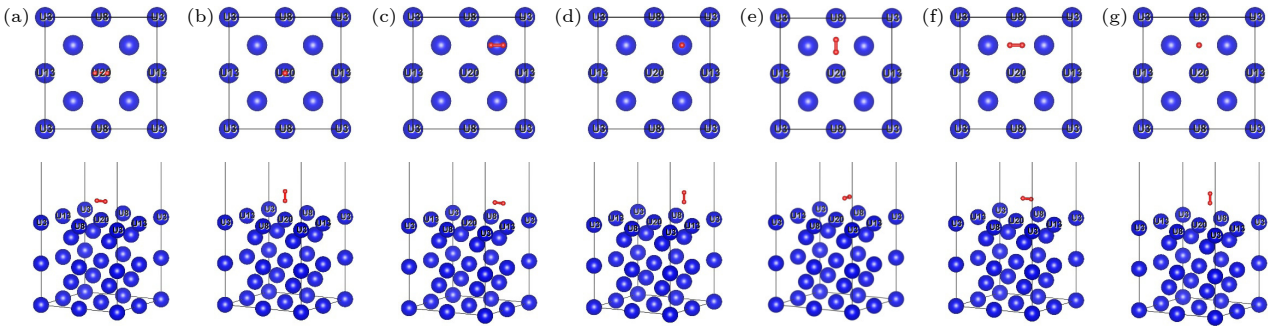


图 2  $H_2$  在  $\gamma$ -U (100) 表面吸附模型的俯视图和侧视图 (a) 顶位平行; (b) 顶位垂直; (c) 空位平行; (d) 空位垂直; (e) 桥位平行; (f) 桥位平行 2; (g) 桥位垂直. H 和 U 元素分别为红色和蓝色

Fig. 2. Top and side views of absorption models of  $H_2$  molecule on  $\gamma$ -U (100) surface: (a) Top parallel; (b) top vertical; (c) hollow parallel; (d) hollow vertical; (e) bridge parallel; (f) bridge parallel 2; (g) bridge vertical. Hydrogen and uranium elements are red and blue, respectively.

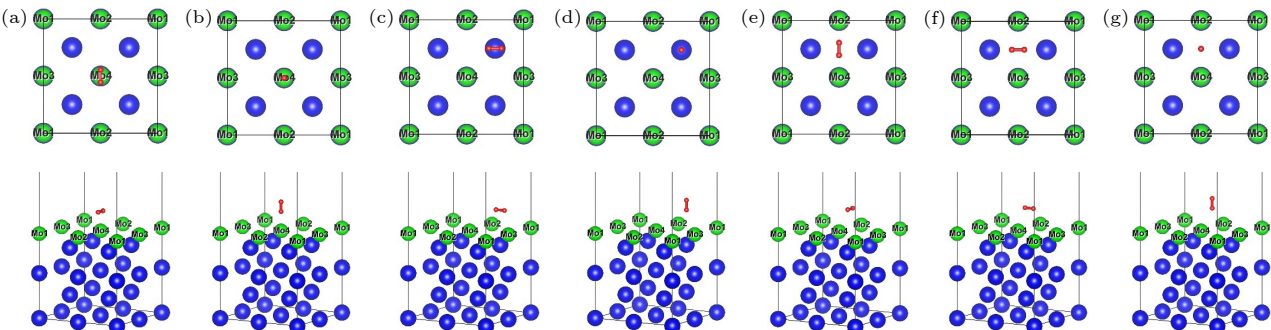


图 3  $H_2$  在 U (100)/Mo 表面吸附模型的俯视图和侧视图 (a) 顶位平行; (b) 顶位垂直; (c) 空位平行; (d) 空位垂直; (e) 桥位平行; (f) 桥位平行 2; (g) 桥位垂直. H 元素、U 元素、Mo 元素分别为红色、蓝色和绿色

Fig. 3. Top and side views of absorption models of  $H_2$  molecule on U (100)/Mo surface: (a) Top parallel; (b) top vertical; (c) hollow parallel; (d) hollow vertical; (e) bridge parallel; (f) bridge parallel 2; (g) bridge vertical. Hydrogen, uranium and molybdenum elements are red, blue and green, respectively.

图 4 和图 5 所示. 氢气吸附在  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 表面的吸附能和几何结构参数如表 1 和表 2 所示, 其中  $h_{H1-Surf}$ ,  $h_{H2-Surf}$  表示 1 号氢原子和 2 号氢原子与表面的垂直距离,  $d_{H1-U}$ ,  $d_{H2-U}$  表示 1 号氢原子和 2 号氢原子与最近铀原子之间的距离,  $d_{H1-Mo}$ ,  $d_{H2-Mo}$  表示 1 号氢原子和 2 号氢原子与最近钼原子之间的距离,  $d_{H1-H2}$  表示 1 号氢原子和 2 号氢原子之间的距离. 由第 2 节可知, 计算得到 H—H 键长为 0.75 Å, 结合图 4 和图 5 以及表 1 和表 2 的数据, 除  $B_{Mo-Hor}$  吸附构型外, 平行吸附弛豫后氢原子与表面的距离小于垂直吸附弛豫后氢原子与表面的距离, 但平行吸附弛豫后  $d_{H1-H2}$  均大于垂直吸附弛豫后  $d_{H1-H2}$ . 相比于游离态  $H_2$  的 H—H 键长, 不同构型下的  $H_2$  在吸附后, H—H 键长均有一定程度增大. H—H 键长的伸长幅度表明, 氢气分子键受到一定程度的衰减,  $H_2$  分子与  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 表面存在较强的吸引作用.

结合  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 表面吸附结果, 吸附构型为  $T_U-Hor$ ,  $H_U-Hor$  时,  $H_2$  分子完全解离成两个

H 原子吸附于  $\gamma$ -U(100) 表面, 吸附能分别为  $-0.451$  eV 和  $-0.454$  eV, 明显小于其他吸附构型下的吸附能, 其中  $H_U-Hor$  的吸附能最小, 表明该吸附构型最稳定. 而其他吸附构型弛豫后,  $H_2$  仍以分子的形式吸附, 未发生解离,  $H_2$  分子与表面相互作用方式为范德华力, 在表面的吸附为物理吸附.

结合  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面吸附结果, 吸附构型为  $H_{Mo-Hor}$  时,  $H_2$  完全解离成两个 H 原子吸附于 U(100)/Mo 表面, 吸附能为  $-0.746$  eV, 其他吸附构型下,  $H_2$  未发生解离, 说明除吸附构型  $H_{Mo-Hor}$  外,  $H_2$  分子在 U(100)/Mo 表面的吸附属于物理吸附.  $H_2$  在空位平行吸附 ( $H_U-Hor$ ,  $H_{Mo-Hor}$ ) 时的吸附能最小, 是最稳定的吸附构型,  $H_2$  在  $H_{Mo-Hor}$  的吸附能小于  $H_U-Hor$  的吸附能, 相比于  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 表面的吸附,  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面吸附的构型更稳定. 为了进一步揭示 Mo 涂层对  $H_2$  在 U 金属表面吸附的影响机理, 下文将对  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面吸附的 Bader 电荷分布等特征参数进一步讨论.

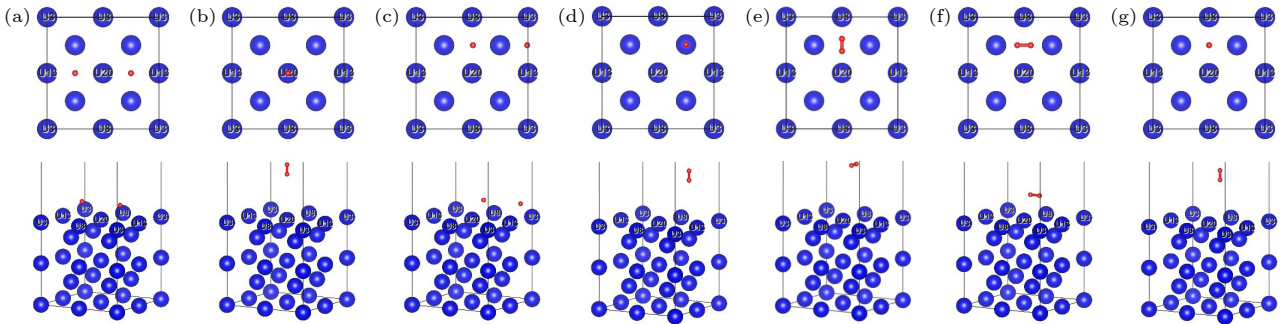


图 4  $H_2$  在  $\gamma$ -U (100) 表面吸附优化后的俯视图和侧视图 (a)  $T_U-Hor$ ; (b)  $T_U-Ver$ ; (c)  $H_U-Hor$ ; (d)  $H_U-Ver$ ; (e)  $B_U-Hor$ ; (f)  $B_U-Hor2$ ; (g)  $B_U-Ver$

Fig. 4. Top and side views of the optimization structures for  $H_2$  molecule absorption on  $\gamma$ -U (100) surface: (a)  $T_U-Hor$ ; (b)  $T_U-Ver$ ; (c)  $H_U-Hor$ ; (d)  $H_U-Ver$ ; (e)  $B_U-Hor$ ; (f)  $B_U-Hor2$ ; (g)  $B_U-Ver$ .

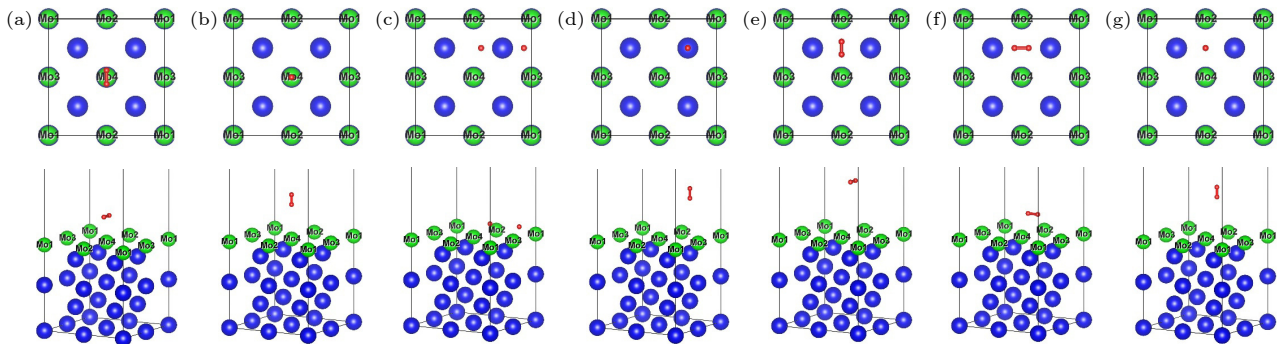


图 5  $H_2$  在 U (100)/Mo 表面吸附优化后的俯视图和侧视图 (a)  $T_{Mo-Hor}$ ; (b)  $T_{Mo-Ver}$ ; (c)  $H_{Mo-Hor}$ ; (d)  $H_{Mo-Ver}$ ; (e)  $B_{Mo-Hor}$ ; (f)  $B_{Mo-Hor2}$ ; (g)  $B_{Mo-Ver}$

Fig. 5. Top and side views of the optimization structures for  $H_2$  molecule absorption on U (100)/Mo surface: (a)  $T_{Mo-Hor}$ ; (b)  $T_{Mo-Ver}$ ; (c)  $H_{Mo-Hor}$ ; (d)  $H_{Mo-Ver}$ ; (e)  $B_{Mo-Hor}$ ; (f)  $B_{Mo-Hor2}$ ; (g)  $B_{Mo-Ver}$ .

表 1 氢气吸附在  $\gamma$ -U(100) 表面的吸附能和几何结构参数

Table 1. Absorption energy and geometrical parameters of  $H_2$  adsorption on the  $\gamma$ -U(100) surface.

Configuration	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$h_{\text{H1-Surf}}/\text{\AA}$	$h_{\text{H2-Surf}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-U}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H2-U}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-H2}}/\text{\AA}$
T <sub>U</sub> -Hor	-0.451	1.296	1.296	2.150	2.150	3.430
T <sub>U</sub> -Ver	-0.020	3.636	4.389	3.636	4.389	0.753
H <sub>U</sub> -Hor	-0.454	1.301	1.301	2.155	2.155	3.330
H <sub>U</sub> -Ver	-0.028	3.358	4.112	4.143	4.775	0.755
B <sub>U</sub> -Hor	-0.014	4.183	4.183	4.393	4.393	0.750
B <sub>U</sub> -Hor2	0.030	1.767	1.767	2.498	2.498	0.829
B <sub>U</sub> -Ver	-0.021	3.258	4.014	3.683	4.365	0.756

表 2 氢气吸附在 U(100)/Mo 表面的吸附能和几何结构参数

Table 2. Absorption energy and geometrical parameters of  $H_2$  adsorption on the U(100)/Mo surface.

Configuration	$E_{\text{ads}}/\text{eV}$	$h_{\text{H1-Surf}}/\text{\AA}$	$h_{\text{H2-Surf}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-U}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H2-U}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-Mo}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H2-Mo}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H1-H2}}/\text{\AA}$
T <sub>Mo</sub> -Hor	-0.331	1.978	1.978	3.849	3.849	2.019	2.019	0.807
T <sub>Mo</sub> -Ver	-0.026	2.635	3.390	3.390	3.390	2.635	2.635	0.755
H <sub>Mo</sub> -Hor	-0.746	0.783	0.783	1.939	1.939	2.381	2.381	2.540
H <sub>Mo</sub> -Ver	-0.029	3.756	3.003	4.962	4.209	4.472	3.861	0.753
B <sub>Mo</sub> -Hor	-0.015	4.016	4.016	5.509	5.509	4.234	4.234	0.751
B <sub>Mo</sub> -Hor2	0.118	1.599	1.599	3.095	3.095	2.381	2.381	0.819
B <sub>Mo</sub> -Ver	-0.029	3.715	2.960	5.211	4.506	4.092	3.422	0.754

### 3.2 Bader 电荷分布

原子间的电荷转移情况可以反应原子间的相互作用, 为进一步揭示  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面的吸附行为, 计算了  $H_2$ -U(100)/Mo 体系吸附前后的 Bader 电荷 [47]. 当原子失去电子后, 计算出的净电荷为负, 对应的化合价为正; 当原子得到电子后, 计算出的净电荷为正, 对应的化合价为负.  $H_2$ -U(100)/Mo 体系的 Bader 电荷布局数如表 3 所示.

净电荷定义为

$$q_{\text{atom}} = q_{\text{Bader}} - q_{\text{valence}}, \quad (4)$$

其中  $q_{\text{atom}}$ ,  $q_{\text{Bader}}$ ,  $q_{\text{valence}}$  分别代表原子净电荷、Bader 电荷、核外价电子数目.

H 的电负性为 2.20, U 和 Mo 的电负性分别为 1.38 和 2.16 [48], 表层原子与吸附物的电负性差别较小, 造成吸附过程中电荷转移数目较小. 由表 3 可知, 当  $H_2$  吸附后, U (100)/Mo slab 模型中各原子层 Bader 电荷会发生变化, 但变化程度存在较大差异. 表面 slab 的总电荷从  $1.0016e$  变化至  $0.4796e$ — $1.0006e$ , 次表面的总电荷从  $-0.5646e$  变化至  $-0.8028e$ — $0.5404e$ , 第 3 层原子的总电荷从  $-0.6812e$  变化至  $-0.7052e$ — $0.6148e$ , 第 4 层原子的总电荷从  $0.7102e$  变化至  $0.6671e$ — $0.7109e$ , 第 5 层原子的总电荷从  $-0.5094e$  变化至  $-0.5094e$ — $-0.4759e$ . 可以发现电荷的转移主要发生在表面和

次表面, 同时整个 slab 模型主要表现为失去电子, 此时电子会从 slab 模型向  $H_2$  分子转移. 其中在 H<sub>Mo</sub>-Hor 吸附构型下,  $H_2$  分子与 U(100)/Mo slab 模型电荷转移最多,  $H_2$  分子与 U(100)/Mo slab 模型相互作用最大, 吸附体系最稳定, 结合图 5(d) 的稳定吸附构型, 说明氢原子与表层原子之间有较强的化学键作用. 而对于  $H_2$  未发生解离的情况,  $H_2$  净电荷变化较小, 表明氢气分子与表层相互作用较弱, 几乎没有化学键的作用, 主要作用方式为范德华力.

### 3.3 表面功函数分析

功函数 (working function) 是指电子从固体内部移动到表面所需要的最小能量, 其数值为金属外部无限远处的真空静电势与费米能级之间能量差, 表示电子逃逸到金属表面能力, 其公式为

$$\Phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}, \quad (5)$$

其中  $\Phi$ ,  $E_{\text{vacuum}}$ ,  $E_{\text{Fermi}}$  分别表示功函数、真空能级 (vacuum level)、费米能级 (Fermi level), 单位为 eV. 不同构型静电势沿  $z$  轴距离的变化如图 6 所示,  $H_2$  分子在 U (100)/Mo 表面吸附前和吸附后表面功函数变化如表 A2 所示. 对于纯净的  $\gamma$ -U (100) 表面, Hopkins 等 [49,50] 通过实验得出的功函数为  $3.7 \pm 0.02$  eV, Hao 等 [51] 通过理论计算确定

表 3 H<sub>2</sub>-U(100)/Mo 体系的 Bader 电荷布局数,  $q_{H1}$  和  $q_{H2}$  为第一个和第二个氢原子的 Bader 电荷,  $q_{total}$  为两个氢原子上的总 Bader 电荷数,  $q_{1st}$ ,  $q_{2nd}$ ,  $q_{3rd}$ ,  $q_{4th}$  和  $q_{5th}$  分别表示 U(100)/Mo 表面第 1 层到第 5 层的 Bader 电荷数  
Table 3. Bader charge distribution number of H<sub>2</sub>-U(100)/Mo system.  $q_{H1}$  and  $q_{H2}$  are the Bader charge number of the H1 and H2 atom,  $q_{total}$  is the total Bader charge number of the H1 and H2 atoms,  $q_{1st}$ ,  $q_{2nd}$ ,  $q_{3rd}$ ,  $q_{4th}$  and  $q_{5th}$  represent the total Bader charge number of first to fifth layers on the U(100)/Mo surface, respectively.

Configuration	$q_{H1}/e$	$q_{H2}/e$	$q_{total}/e$	$q_{1st}/e$	$q_{2nd}/e$	$q_{3rd}/e$	$q_{4th}/e$	$q_{5th}/e$
Atom	0.0616	-0.0616	0	—	—	—	—	—
free surface	—	—	—	1.0016	-0.5646	-0.6812	0.7102	-0.5094
T <sub>Mo</sub> -Hor	-0.0297	0.0883	0.0586	0.9551	-0.6080	-0.6148	0.6679	-0.5000
T <sub>Mo</sub> -Ver	-0.0619	0.0812	0.0193	1.0149	-0.5955	-0.6572	0.6838	-0.5089
H <sub>Mo</sub> -Hor	0.3806	0.3806	0.7612	0.4796	-0.8028	-0.6881	0.6848	-0.4759
H <sub>Mo</sub> -Ver	-0.0362	0.0504	0.0142	0.9853	-0.5404	-0.7052	0.7109	-0.5094
B <sub>Mo</sub> -Hor	-0.0665	0.0700	0.0035	1.0006	-0.5761	-0.6594	0.6830	-0.5085
B <sub>Mo</sub> -Hor2	0.1220	0.0058	0.1278	0.9261	-0.6205	-0.6598	0.6697	-0.4848
B <sub>Mo</sub> -Ver	0.0317	-0.0162	0.0155	1.0037	-0.5741	-0.6773	0.6963	-0.5087

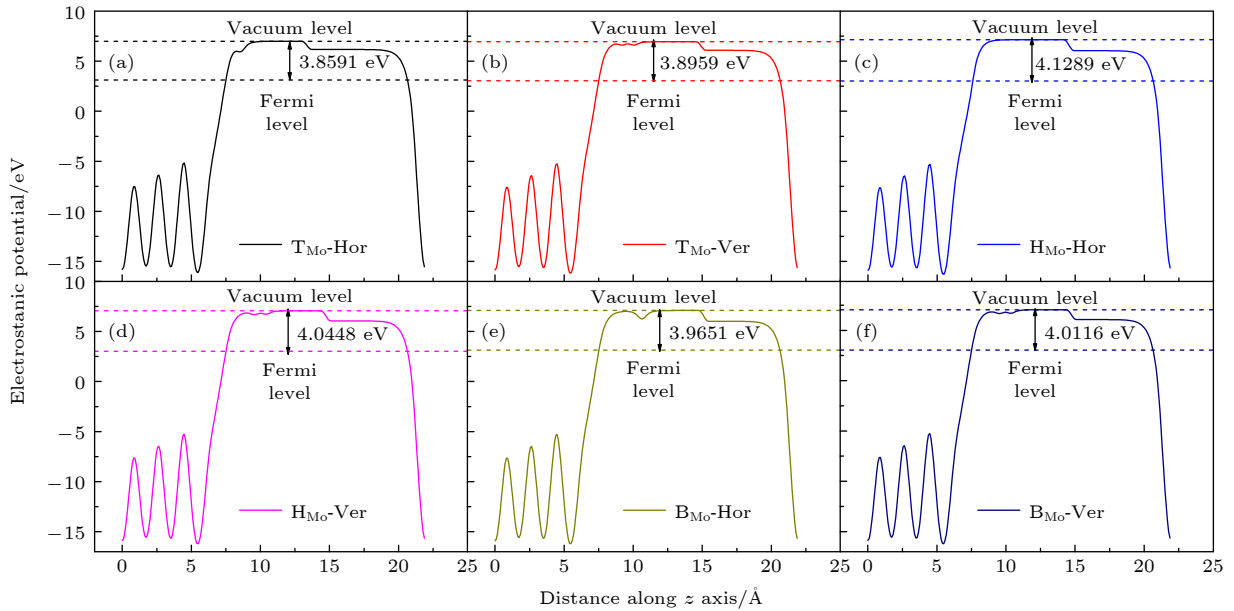


图 6 静电势沿 z 轴距离的变化

Fig. 6. The distribution of electrostatic potential along distance of z axis.

为 3.60—3.82 eV. 本文将表面层用 Mo 原子替代后, 功函数有一定程度增加, 计算得到 U (100)/Mo 表面功函数为 4.0544 eV. 功函数是对表面构型特别敏感, 依赖于表面的晶体学取向, 具有各向异性. 并且当金属表面发生吸附、脱附或扩散等过程均会引起功函数的变化. 因吸附原子与吸附表面原子间电荷转移诱发表面偶极矩变化, 吸附基底表面功函数  $\Delta\Phi$  随表面偶极矩的变化用 Helmholtz 方程表示 [52]:

$$A\Delta\Phi = 12\pi\theta\mu_{dipole}, \quad (6)$$

其中  $A$  为吸附表面积,  $\theta$  为吸附覆盖度,  $\mu_{dipole}$  为表面偶极矩, 单位为 Debye [53]. Fu 等 [54] 研究了二

维铁电材料  $M_2X_3$  ( $M = Al, Ga, In; X = S, Se, Te$ ) 作为光解水制氢催化剂的可能性, 通过第一性原理计算, 9 种二维材料均可用于光解水制氢催化剂, 其中  $In_2Se_3$  被认为是红外光谱范围内的催化剂, 其中全太阳光谱范围下, 光解水制氢的效率达到了 32.1%, 突破了传统的理论效率极限. Yu 等 [55] 利用第一性原理探究了 Janus MXY ( $M=Mo, W; X \neq Y = S, Se$ ) 单层材料、多层材料和石墨烯异质结构的本征偶极矩和电子特性以及 MXY 封装石墨烯的可能性. 对于 MXY/石墨烯异质结构, 改变本征偶极矩方向会改变 Schottky 势垒高度, 甚至导致 p 型和 n 型之间 Schottky 接触的改变,

偶极矩对材料的性质产生较大影响.

当  $H_2$  吸附在表面后, 且吸附构型为  $H_{Mo}$ -Hor, 表面功函数增至 4.1289 eV.  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下,  $H_2$  分子发生化学吸附, H 原子与表面原子形成化学键, slab 模型中 Mo 原子和 U 原子的电子向 H 原子迁移, 导致 H 原子带负电, 表面 Mo 原子带正电, 产生由吸附物底指向吸附基底的表面偶极矩, 表面形成一个负的偶极层, 从而诱发表面功函数增大. 其他吸附构型下,  $H_2$  分子未发生解离,  $H_2$  分子发生物理吸附, 主要作用方式为范德华力,  $H_2$  分子态吸附过程中, 在吸附基底 Mo 原子和 U 原子向分子态下的  $H_2$  提供少量电子的同时,  $H_2$  分子向吸附基底表面反馈电子, 在表面形成一个与原子态吸附方向相反, 由表面指向真空的偶极层, 从而降低了表面功函数.

### 3.4 态密度分析

纯净 U (100)/Mo 表面的总电子态密度 (total density of states, TDOS) 和分电子态密度 (partial density of states, PDOS) 及  $H_2$ -U (100)/Mo 吸附体

系中最稳定吸附态 ( $H_{Mo}$ -Hor) 的 TDOS 和 PDOS, 如图 7 所示. 图 8 所示为  $H_{Mo}$ -Hor 和  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型下,  $H_2$ -U (100)/Mo 吸附体系下分态密度. 从图 7(a) 和 (b) 可知,  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面吸附后, U(100)/Mo 表面 TDOS 的峰强度、位置和形状都发生了明显变化. 在 -50—-40 eV 范围内, 峰值强度减小; 在 -25—-15 eV 范围内, 峰强度增大, 峰形展宽; 在 -5 eV 附近, 局部形成了新的脉冲峰; 在 -5—3 eV 范围内, 态密度峰强度减小, 特别是在费米能级附近, 峰强度减小较为明显. 结合图 8 中  $B_{Mo}$ -Hor 和  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下分态密度结果, 氢原子核外电子能量主要集中在 -5 eV 附近. 在  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下, U 的 6p, 6d 轨道, Mo 的 5s, 4p, 4d 轨道的电子态发生劈裂, 形成了新的轨道峰. 说明 U/6p, U/6d, Mo/5s, Mo/4p, Mo/4d 轨道电子与 H/1s 轨道电子之间发生杂化, 氢原子与铀原子和钼原子间形成稳定的键合作用, 而 U 的 5f 轨道分态密度在  $H_2$  吸附前后未发生明显变化, 即 U 的 5f 轨道未参与成键. 在  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型下, H/1s 轨道电子未与 U 原子、Mo 原子核外轨道

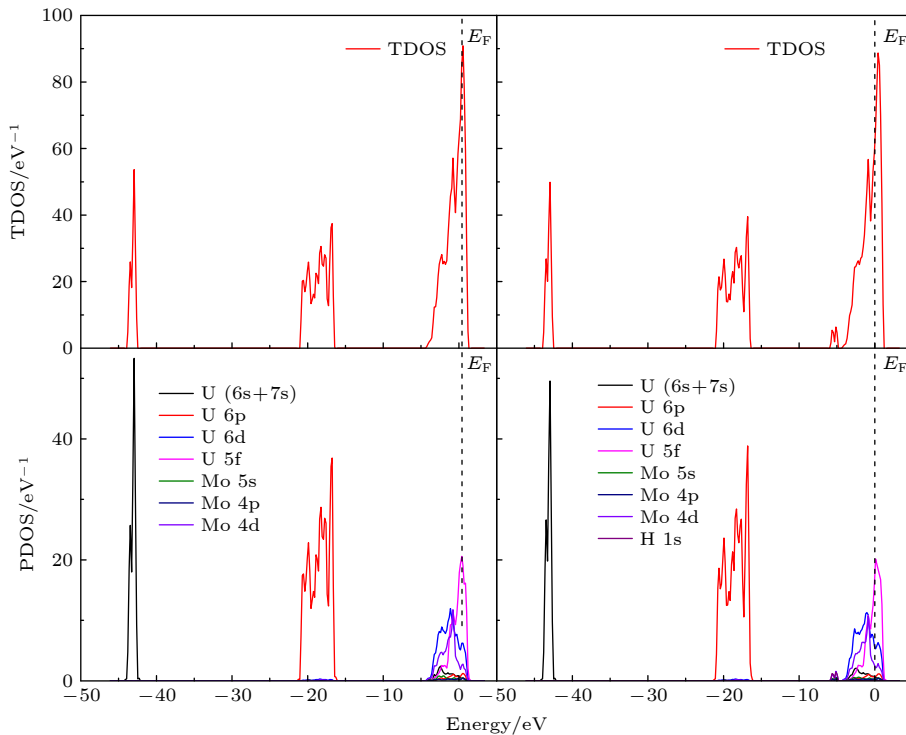


图 7 (a) U (100)/Mo 表面的总态密度; (b)  $H_2$ -U (100)/Mo 吸附体系中最稳定吸附状态 ( $H_{Mo}$ -Hor) 总态密度; (c) U (100)/Mo 表面的分态密度; (d)  $H_2$ -U (100)/Mo 吸附体系中最稳定吸附状态 ( $H_{Mo}$ -Hor) 分态密度

Fig. 7. (a) TDOS of the clean U (100)/Mo surface; (b) TDOS of the most stable configuration ( $H_{Mo}$ -Hor) for  $H_2$ -U (100)/Mo adsorption system; (c) PDOS of the clean U (100)/Mo surface; (d) PDOS of the most stable configuration ( $H_{Mo}$ -Hor) for  $H_2$ -U (100)/Mo adsorption system.

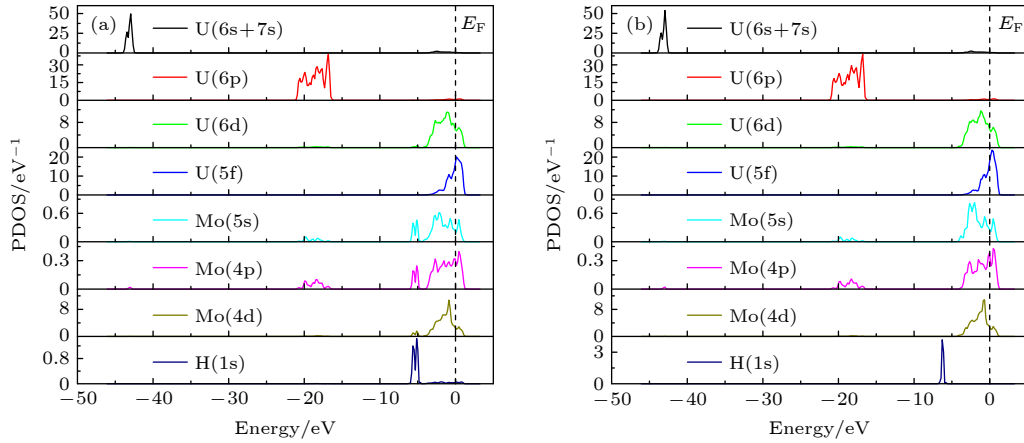


图 8 (a)  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下,  $H_2$ -U(100)/Mo 吸附体系下分态密度; (b)  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型下,  $H_2$ -U(100)/Mo 吸附体系下分态密度  
Fig. 8. (a) PDOS of the configuration ( $H_{Mo}$ -Hor) for  $H_2$ -U(100)/Mo adsorption system; (b) PDOS of the configuration ( $B_{Mo}$ -Hor) for  $H_2$ -U(100)/Mo adsorption system.

电子杂化.  $H_2$  发生物理吸附时, 未与表面原子成键. 吸附体系前后电子状态不会发生较大改变,  $H_2$  分子依靠分子间作用力吸附于 U (100)/Mo 表面, 在态密度图具体表现为没有新的杂化峰出现.

### 3.5 差分电荷密度分析

$H_2$  分子吸附后, 吸附体系中电子重新排布, 电子结构发生变化. 通过差分电荷密度图 (charge-density difference, CDD) 可以获得体系中各原子核外电子的分布情况, 进而分析各原子间相互作用机理, 差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho = \rho[H_2-U(100)/Mo] - \rho(H_2) - \rho(U(100)/Mo), \quad (7)$$

其中  $\rho[H_2-U(100)/Mo]$ ,  $\rho(H_2)$  和  $\rho(U(100)/Mo)$  分别代表  $H_2$ -U(100)/Mo 吸附体系、 $H_2$  分子和 U (100)/Mo 表面的电荷密度. 通过计算得到  $H_{Mo}$ -Hor,  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型差分电荷密度, 如图 9 所示, 图中黄色和蓝色分别表示正负电荷密度, 黄色表示该区域电荷密度增大, 蓝色表示该区域电荷密度减小. 从图 9(a) 中可见,  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下,  $H_2$  分子解离, H1 原子与表面 Mo1, Mo3 原子, H2 原子与表面 Mo2, Mo4 原子分别形成化学键, 同时以 H 原子为中心, 形成一个黄色的椭圆形区域, 表明电子聚集在其周围, 吸附表面的电子向 H 原子大量迁移, 导致其电荷密度增加. 而在  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型下, 两个氢原子为分子态吸附, 吸附后未发生解离, H 原子未与吸附基底的表层 Mo 原子形成化学键, 等值面对应的数值非常小 ( $4 \times 10^{-5} e/\text{\AA}^3$ ),  $H_2$  分子与表面原子之间的相互作用力比较微弱, 同时  $H_2$  分子未与吸附表面发生明显的电荷转移, 主要

通过范德华力物理吸附于基底表层. 差分电荷结果显示, 在 U (100)/Mo 中, 靠近  $H_2$  分子的上 3 层原子电荷密度发生明显变化, 而基底最下面两原子层的电荷密度变化较小. 在吸附过程中, 吸附物主要与靠近吸附物的原子层发生电荷交换, 电子云的形状变化较大, 而远离吸附物的原子层与吸附物相互作用较小.

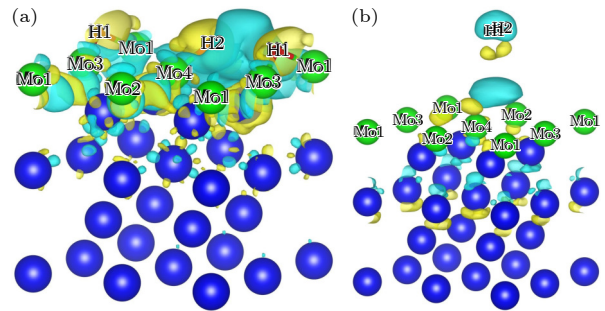


图 9 (a)  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型差分电荷密度 (等值面:  $0.0015 e/\text{\AA}^3$ ); (b)  $B_{Mo}$ -Hor 吸附构型差分电荷密度 (等值面:  $4 \times 10^{-5} e/\text{\AA}^3$ ), 黄色表示电荷密度增大, 蓝色表示电荷密度减小

Fig. 9. (a) Isosurfaces of differential charge density for the  $H_{Mo}$ -Hor configuration (Isosurfaces level:  $0.0015 e/\text{\AA}^3$ ); (b) isosurfaces of differential charge density for the  $B_{Mo}$ -Hor configuration (Isosurfaces level:  $4 \times 10^{-5} e/\text{\AA}^3$ ), yellow means an increase in charge density and blue means a decrease in charge density.

## 4 结 论

本文利用第一性原理研究了  $H_2$  在  $\gamma$ -U(100) 及 U(100)/Mo 表面的吸附行为. 研究结果表明, 吸附构型为  $T_U$ -Hor,  $H_U$ -Hor 时,  $H_2$  分子完全解离成两个 H 原子吸附于  $\gamma$ -U(100) 表面; 吸附构型为

$H_{Mo}$ -Hor,  $H_2$  分子完全解离成两个 H 原子吸附于 U(100)/Mo 表面, 表现为化学吸附. 其他吸附构型下,  $H_2$  分子未解离吸附于  $\gamma$ -U(100) 和 U(100)/Mo 表面, 表现为物理吸附. Bader 电荷分布结果表明, 发生化学吸附时,  $H_2$  净电荷的变化大于物理吸附时对应的净电荷变化, 因物理吸附时,  $H_2$  分子与表层相互作用较弱, 与基底表面主要作用方式为范德华力.  $H_2$  在  $H_{Mo}$ -Hor 最稳定吸附构型吸附后, 会导致表面功函数增大. 态密度结果表明, 当发生化学吸附后, H/1s 轨道电子与 U/6p, U/6d, Mo/5s, Mo/4p, Mo/4d 轨道电子之间发生杂化, H 原子与 Mo 原子间形成稳定的键合作用, 当发生物理吸附时, 未与表面原子成键, 没有新的杂化峰出现.  $H_2$  在  $H_{Mo}$ -Hor 吸附构型下的吸附能小于  $H_U$ -Hor 吸附构型的吸附能, 表明  $H_2$  在 U(100)/Mo 表面的吸附更稳定. 相比于  $H_2$  分子在  $\gamma$ -U(100) 表面的吸附, Mo 涂层会加强铀对  $H_2$  的吸附, 因此, 在贮存 Mo 涂层的铀部件时, 尽可能要除去环境气氛中的  $H_2$ .

## 附 录

表 A1  $\gamma$ -U (100), U (100)/Mo 表面弛豫度,  $\Delta d_{ij}$  表示第  $i$  层和第  $j$  层原子间的平均距离,  $d_0$  表示  $\gamma$ -U 晶胞优化后的晶格常数

Table A1. The relative surface relaxation for the  $\gamma$ -U (100) and U (100)/Mo,  $\Delta d_{ij}$  represents the average distance between the  $i$ -th and  $j$ -th atomic layer of these surfaces.  $d_0$  represents the lattice constant of  $\gamma$ -U unit cell after optimization.

Slap	$\gamma$ -U(100)	文献[15]	U(100)/Mo
$\Delta d_{12}/d_0$	-25.041%	-26.4%	-29.875%
$\Delta d_{23}/d_0$	14.239%	15.6%	8.773%
$\Delta d_{34}/d_0$	-8.289%	—	4.246%

表 A2  $H_2$  分子在 U(100)/Mo 表面不同吸附点位表面功函数变化,  $\Delta\Phi$  为功函数的变化

Table A2. Surface work function changes of  $H_2$  molecule at different adsorption sites on U(100)/Mo Surface,  $\Delta\Phi$  is the change of the work function.

Configuration	$E_{vacuum}/eV$	$E_{Fermi}/eV$	$\Phi/eV$	$\Delta\Phi/eV$
Free surface	7.1244	3.0700	4.0544	—
$T_{Mo}$ -Hor	6.9897	3.1306	3.8591	-0.1953
$T_{Mo}$ -Ver	6.9469	3.0510	3.8959	-0.1585
$H_{Mo}$ -Hor	7.1502	3.0213	4.1289	0.0745
$H_{Mo}$ -Ver	7.0689	3.0241	4.0448	-0.0096
$B_{Mo}$ -Hor	7.1045	3.1394	3.9651	-0.0893
$B_{Mo}$ -Ver	7.0430	3.0314	4.0116	-0.0428

## 参考文献

- [1] Burke J J (translated by Shi Q)1983 *Physical Metallurgy of Uranium Alloys* (Beijing: Atomic Energy Press) pp76–79 (in Chinese) [伯格J J 著 (石琪 译) 1983 铀合金物理冶金 (北京: 原子能出版社) 第76—79页]
- [2] D. R. Lide, 2012 *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: CRC) pp1–5
- [3] Koelling D D, Freeman A J 1973 *Phys. Rev. B* **7** 4454
- [4] David A Y, 1991 *Phase Diagrams of the Elements* (Berkeley: University of California Press) pp222–223
- [5] Neogy, S, Laik A, Saify M. T, Jha S. K, Srivastava D, Dey G. K 2017 *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **6** 2819
- [6] Kim-Ngan N, Tkach I, Mašková S, Gonçalves A, Havela L 2013 *J. Alloys Compd.* **580** 223
- [7] Bajaj S, Landa A, Söderlind P, Turchi P E A, Arróyave R 2011 *J. Nucl. Mater.* **419** 177
- [8] Yoo C S, Akella J, Moriarty J A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15529
- [9] Shen Z Y, Kong Y, Du Y, Zhang S Y 2021 *Calphad* **72** 102241
- [10] Söderlind P, Eriksson O, Johansson B, Wills J, Boring A 1995 *Nature* **374** 524
- [11] Swissa W, Bloch J, Atzmony U, Mintz M H 1989 *Surf. Sci.* **214** 323
- [12] McLean W, Colmenares C A, Smith R L, Somorjai G A 1982 *Phys. Rev. B* **25** 8
- [13] Asada K, Ono K, Yamaguchi K, Yamamoto T, Maekawa A, Oe S, Yamawaki M 1995 *J. Alloys Compd.* **231** 780
- [14] Banos A, Harker N J, Scott T B 2018 *Corros. Sci.* **136** 129
- [15] Yang Y, Zhang P, Shi P, Wang X L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23381
- [16] Chattaraj D, Parida S C, Majumder C 2011 *Physica B* **406** 4317
- [17] Hasan, M Z, Hossain M M, Islam M S, Parvin F, Islam A K M A 2012 *Comput. Mater. Sci.* **63** 256
- [18] Fang C H, Shang J X, Liu Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047101 (in Chinese) [房彩红, 尚家香, 刘增辉 2012 物理学报 **61** 047101]
- [19] Liu G D, Liu Z X, Ao B Y, Hu W Y, Deng H Q 2018 *Comput. Mater. Sci.* **144** 85
- [20] Cheng S, Li S, Liu J, Liu B, Zhang Z 2019 *Nucl. Instrum. Meth. B* **457** 63
- [21] Tian X F, Wang Yu, Li L S, Wu M D, Yu Y 2020 *Comput. Mater. Sci.* **179** 109633
- [22] Harris J, Andersson S 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 1583
- [23] Bloch J, Mintz M H 1996 *J. Alloys Compd.* **241** 224
- [24] Bloch J, Mintz M H 1997 *J. Alloys Compd.* **253** 529
- [25] Bingert J F, Hanrahan R J, Field R D 2004 *J. Alloys Compd.* **362** 138
- [26] Greenbaum Y, Barlam D, Mintz M H, Shneck R Z 2008 *J. Alloys Compd.* **452** 325
- [27] Harker R M 2006 *J. Alloys Compd.* **426** 106
- [28] Teter D F, Hanrahan R J, Wetteland C J 2000 *Uranium Hydride Initiation Kinetics: Effect of Oxide Thickness* (New Mexico: Los Alamos National Laboratory) pp1–8
- [29] Teter D F, Hanrahan R J, Wetteland C J 2001 *Uranium Hydride Nucleation Kinetics: Effects of Oxide Thickness and Vacuum Outgassing* (New Mexico: Los alamos national laboratory) pp1–15
- [30] Bazley S G, Petherbridge J R, Glascott J 2012 *Solid State Ionics* **211** 1
- [31] Kim K H, Park J M, Kim C K, Hofman G L, Meyer M K 2002 *Nucl. Eng. Des.* **211** 229

- [32] Park J M, Kim K H, Kim C K, Meyer M K, Hofman, G L, Strain R V 2001 *Met. Mater. Int.* **7** 151
- [33] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [34] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [36] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **48** 13115
- [37] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **59** 1758
- [38] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1993 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **46** 6671
- [39] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [40] Pack James D, Monkhorst H J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [41] Meng D Q, Luo W H, Li G, Chen H C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8224 (in Chinese) [蒙大桥, 罗文华, 李赣, 陈虎翅 2009 物理学报 **58** 8224]
- [42] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Modern Phys.* **64** 1045
- [43] Xiang S K, Huang H C, Hsiung L M 2008 *J. Nucl. Mater.* **375** 113
- [44] Chiodi P, Klepfer H H, White R W 1959 *Trans. Am. Soc. Met.* **51** 772
- [45] Li G, Luo W H, Chen H C 2010 *Chem. Res. Appl.* **22** 1283 (in Chinese) [李赣, 罗文华, 陈虎翅 2010 物理化学学报 **22** 1283]
- [46] Neugebauer J, Scheffler M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 16067
- [47] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [48] Electronegativity of Chemical Elements, material-properties <https://material-properties.org/electronegativity-of-chemical-elements/>
- [49] Hopkins B J, Sargood A J 1967 *Properties of Vapor-Deposited Uranium Films in Ultrahigh Vacuum And In Hydrogen* (Southampton: Southampton University) pp1–15
- [50] Lea C, Mee C H B 1968 *J. Appl. Phys.* **39** 5890
- [51] Hao Y G, Eriksson O, Fernando G W 1993 *Phys. Rev. B Condens. Matter.* **47** 6680
- [52] BÉNARD J, BERTHIER Y. 1983 *Adsorption on Metal Surfaces: An Integrated Approach* (New York: Elsevier Scientific Pub. Co.) pp151–165
- [53] Soon A, Todorova M, Delley B, Stampfl C 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125420
- [54] Fu C F, Sun J Y, Luo Q Q, Li X X, Hu W, Yang J L 2018 *Nano Lett.* **18** 6312
- [55] Yu S Q, Wei W, Li F P, Huang B B, Dai Y 2020 *Phys. Chem.* **22** 25675

## First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on $\gamma$ -U (100)/Mo surface\*

Li Jun-Wei<sup>1)2)</sup> Jia Wei-Min<sup>2)</sup> Lü Sha-Sha<sup>3)</sup> Wei Ya-Xuan<sup>1)</sup>  
Li Zheng-Cao<sup>1)†</sup> Wang Jin-Tao<sup>2)‡</sup>

1) (Key Lab of Advanced Materials (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (Xi'an Research Institute of High-Technology, Xi'an 710025, China)

3) (Key Laboratory of Beam Technology (MOE), College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

( Received 7 April 2022; revised manuscript received 5 July 2022 )

### Abstract

Uranium (U) is one of the most natural radioactive elements widely used in the nuclear industry. In the civilian field, uranium is the most important nuclear fuel in nuclear reactors; militarily, uranium is an important raw material for nuclear weapons. In addition, uranium is also used for radiation shielding and ship ballast due to its high-density properties. Depending on the temperature, U has three kinds of allotrope phases: the orthogonal  $\alpha$  phase at temperature below 940 K, the body-centered tetragonal (BCT)  $\beta$  phase at temperature ranging from 940 K to 1050 K, and the body-centered cubic (BCC)  $\gamma$  phase at temperature above 1050 K. Compared with the other two structures, the crystal structure of  $\gamma$  phase has good symmetry and excellent mechanical properties. However,  $\gamma$ -U is extremely unstable at low temperature. No matter what heat treatment method is adopted,  $\gamma$ -U will undergo phase transformation and become  $\alpha$  phase. It is shown that adding certain

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11975135, 12005017) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2020YFB1901800).

† Corresponding author. E-mail: [zcli@tsinghua.edu.cn](mailto:zcli@tsinghua.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [wangjintaolove@126.com](mailto:wangjintaolove@126.com)

alloying elements, such as Mo, Nb, Zr, Ti and Hf, into uranium can stabilize  $\gamma$ -U to room temperature and improve the mechanical properties of uranium greatly. As an important uranium alloy,  $\gamma$ -U by doping Mo atom has excellent mechanical properties, structural stability and thermal conductivity, and is an important nuclear reactor fuel.

However, uranium has special physical and chemical properties due to its complex electronic structure and strong correlation of 5f electrons. Because of its special valence electron structure, it is highly susceptible to chemical and electrochemical reactions of environmental media. After the reaction between uranium and hydrogen, hydrogen embrittlement will occur, and even easily break into powder, which reduces the performance of uranium in service and brings hidden trouble to its storage. With the increase of service life, surface corrosion becomes more serious, and the safety and reliability of U alloys are seriously affected. The adsorption and dissociation of hydrogen on U alloy surface is the primary process of hydrogenation corrosion.

Based on density functional theory, first-principles study of hydrogen adsorption and dissociation on  $\gamma$ -U(100) surface by Mo atoms coatings is carried out in this work. The model of  $\gamma$ -U(100) and Mo atoms coatings on  $\gamma$ -U(100) surface are established, and the structural parameters, adsorption energy, Bader charge, surface work function, and electron state density of  $H_2$  at highly symmetrical adsorption sites are calculated. The results show that  $H_2$  molecule occurs when physical dissociation adsorption takes place on  $\gamma$ -U(100) and U(100)/Mo surface. The electron state density shows that  $H_2$  does not bond to the surface atoms and no new hybridization peak appears. However, in the hollow parallel adsorption configuration,  $H_2$  is completely dissociated into two H atoms and occurs chemical adsorption and dissociation on  $\gamma$ -U(100) and U(100)/Mo surface. The H/1s orbital electrons are hybridized with the U/6p, U/6d, Mo/5s, Mo/4p, Mo/4d orbital electrons, and the H atom forms stable chemical bonds with the Mo atoms. Bader charge distribution results show that the change of chemical adsorption net charge of  $H_2$  on U(100)/Mo is more than that of physical adsorption. Because the adsorption energy of  $H_2$  in the most stable configuration ( $H_{Mo}$ -Hor) on U(100)/Mo is less than that of the most stable configuration ( $H_U$ -Hor) on  $\gamma$ -U(100), the adsorption of  $H_2$  on U(100)/Mo is more stable than that of  $\gamma$ -U(100) surface.

**Keywords:** U alloys, first principles, chemical adsorption, coating

**PACS:** 66.30.-h, 68.35.-p, 68.43.-h, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.71.20220631](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631)

## 氢气在 $\gamma$ -U (100) /Mo表面吸附行为的第一性原理研究

李俊炜 贾维敏 吕沙沙 魏雅璇 李正操 王金涛

### First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on $\gamma$ -U (100)/Mo surface

Li Jun-Wei Jia Wei-Min Lü Sha-Sha Wei Ya-Xuan Li Zheng-Cao Wang Jin-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 226601 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220631

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

#### 原子吸附的二维CrI<sub>3</sub>铁磁半导体电学和磁学性质的第一性原理研究

First principles study of electrical and magnetic properties of two-dimensional ferromagnetic semiconductors CrI<sub>3</sub> adsorbed by atoms

物理学报. 2021, 70(11): 117101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210090>

#### 单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

#### 电化学析氢反应中单层MoSe<sub>2</sub>氢吸附机理第一性原理研究

Hydrogen adsorption mechanism on single-layer MoSe<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction: First-principles study

物理学报. 2018, 67(21): 217102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180882>

#### Nb<sup>5+</sup>掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb<sup>5+</sup>-doped SrTiO<sub>3</sub>

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

#### Co<sub>2</sub>-基Heusler合金Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>