

钼掺杂 γ -U (100) 表面上 H_2 分子解离、H 原子和 O 原子扩散的第一性原理研究*

李俊炜¹⁾²⁾ 贾维敏²⁾ 魏雅璇¹⁾ 吕沙沙³⁾ 王金涛²⁾ 李正操^{1)†}

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)

(2023 年 1 月 8 日收到; 2023 年 4 月 27 日收到修改稿)

铀钼合金在贮存、运输等过程中, 易受到小分子的表面腐蚀作用, 其中影响最大的是氢蚀和氧化作用. 为进一步探究该反应机理, 基于密度泛函理论和过渡态计算程序, 本文开展了 H_2 分子在 Mo 原子掺杂和 Mo 涂层 γ -U (100) 的解离吸附, H 和 O 原子在上述表面的表面扩散、体相扩散的第一性原理研究. 主要计算了 H_2 分子在上述表面解离的最小能量路径; 开展了 H 和 O 原子在最稳定吸附位点间扩散的过渡态研究; 分析了 H 和 O 原子体相扩散中吸附能与吸附高度的联系. 研究表明, 当 H_2 分子在顶位平行吸附后, 需跨越能量势垒, 诱发 H—H 键断裂, 之后体系能量降低, 两个氢原子与近邻原子成键, 稳定吸附在表面的桥位, 同时 H_2 在 Mo 涂层表面解离所需能垒高于 Mo 原子掺杂表面; O 原子在 Mo-U 表面扩散所需的能垒较低, 能够在铀钼合金表面迅速吸附、解离、扩散, 进而在表面形成氧化膜; H 原子和 O 原子向体相内扩散首先均需要跨越能垒, 进而与体相原子形成化学键, 最后稳定吸附于体相中. 本文利用理论模拟方法, 较为全面地分析了铀钼合金氢蚀和氧化初始阶段的相关机理, 完备了小分子在铀钼合金表面吸附的研究. 研究结果为从理论上探究铀钼合金表面腐蚀机理奠定基础, 为探究铀钼合金腐蚀老化、预估极端环境和特殊环境下铀钼合金的材料性能提供理论支持, 并为进一步指导铀合金的抗腐蚀研究提供参考和帮助.

关键词: 铀钼合金, 表面腐蚀, 过渡态, 解离扩散

PACS: 64.70.kd, 68.35.-p, 68.43.Bc, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.72.20230033

1 引言

金属铀是目前被发现的原子序数和相对原子质量最大的天然元素, 原子序数 92, 元素符号为 U. 铀原子能发生裂变反应, 释放大量能量, 其被广泛应用于核电、军事、航天等领域. 目前主要的应用场景为反应堆中的核燃料、军事上原子弹、以及铀浓缩过程中生产的贫铀弹^[1-3]. 铀有三种晶格结构: α -U 斜方结构; β -U 正方结构; γ -U 体心立方结

构. 与其他两种结构相比, γ -U 晶格结构对称性好, 具有各向同性, 是理想的工程材料, 但 γ -U 在室温下极不稳定, 会发生相变. 现有的研究证实, γ -U 晶格结构可以通过铀合金的方式存在, 即在铀中加入晶体结构和原子尺寸与 γ -U 相近的金属元素, 如: Mo, Pu, Zr, Ti, Nb 等. 该类型铀合金不仅能够将 γ -U 晶格结构稳定到室温, 同时能够提高 γ -U 的物理性能^[4-6]. 铀钼合金作为铀合金的一种, 具有优良的力学性能和抗腐蚀性能, 在军事上已被应用于坦克的贫铀弹头和贫铀装甲, 也被认为是最有前景

* 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

的核燃料之一. 目前, 研究者们围绕铀钼合金已开展了大量的实验和模拟研究^[7-9].

然而, 因为 U 具有复杂的电子结构, 其物理化学性质极为特殊, 电化学性能如金属铝一样活泼, 导致其极易受到周围介质影响, 所以 U 和 U 合金在服役、运输、贮存等过程中面临的一个重要问题是表面腐蚀. 铀在室温下能与氧、氢和水发生反应, 造成铀表面腐蚀主要是氢蚀和氧化. 铀与氢反应后, 生成铀氢化物, 会发生氢脆现象, 甚至容易破碎成粉末燃烧^[10]. 铀与氧反应后, 会生成铀的氧化物, 当达到一定厚度后, 氧化层破裂, 表面脱落, 进一步向内氧化腐蚀^[11]. 随着贮存时间的增加, 材料表面发生腐蚀和脆化, 严重影响了材料的安全性和可靠性. 目前, 研究者们围绕铀和铀合金的表面腐蚀开展了大量研究^[12,13], 利用俄歇电子能谱 (AES)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等测试方法, 获得了宏观到微观多种尺度下小分子与材料表面反应结果, 进而揭示了表面反应的微观机理, 但由于实验条件的限制, 实验方法对表面腐蚀的研究存在一定局限性, 主要受研究尺度的限制及材料特性的影响.

随着数值计算规模和速度的大幅提升, 目前理论计算已成为探究表面科学研究的重要方法. 小分子在表面吸附和解离是造成表面腐蚀的首要阶段, 针对单质 U, 研究者们主要探究了小分子在 α -U 和 γ -U 两种不同表面结构下的吸附解离过程, 其中主要包括 H_2 , O_2 , H_2O , CO_2 等气体. 对于铀合金表面结构的吸附研究, 研究者利用其他掺杂原子替代原位点的 U 原子, 探究了掺杂原子对小分子吸附的影响机制和微观机理. 如 Tian 等^[14] 利用第一性原理、分子动力学相结合方法, 将表层 U 原子用 Mo 原子替代, 探究了 O_2 分子在掺杂钼元素 γ -U (110) 表面的吸附, 并分析了 Mo 元素掺杂对 O_2 分子吸附的影响, Liu 等^[15] 基于密度泛函理论, 构建了两种铀钼合金表面模型, 分别模拟铀钼合金化表面和钼涂层表面, 探究了 Ti 掺杂对 O_2 在铀表面吸附的影响, 结论认为 Ti 原子的掺杂会抑制氧原子在表面的扩散. 本文作者完成了 H_2 在 γ -U (100)/Mo 表面吸附行为的第一性原理研究^[16], 计算结果表明氢气在 γ -U (100)/Mo 主要表现为物理吸附, H_2 分子未发生解离, 仅在空位平行吸附构型下, H_2 会完全解离成两个 H 原子, 化学吸附于基底表面. 总结现有文献, 针对理论计算开展的小分子在 U 和 U 合金表面诱发的表面腐蚀研究, 其研究重心

主要集中于探究不同种类、表面覆盖度的分子和原子在表面的吸附, 亦或是开展不同吸附构型下, 小分子在不同晶面、原子掺杂表面下的吸附结果. 然而, 当小分子在表面物理吸附或弱化学吸附后, 其接下来的解离、原子在表面和体相的扩散及其对应的反应机理, 同样是铀和铀合金表面腐蚀的重要阶段, 对该内容的探究对于完善小分子表面腐蚀研究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.

本文利用第一性原理计算程序及过渡态理论方法, 开展了 H_2 分子在 Mo 原子掺杂和 Mo 涂层 γ -U (100) 的解离吸附, H 和 O 原子在上述表面的表面扩散、体相扩散研究. 其中 Mo 原子掺杂和 Mo 涂层 γ -U (100) 模型建立参考了现有文献^[14, 16], 并分别命名为 Mo-U 和 4Mo-U. 根据本文作者已有研究结果, H_2 分子的解离吸附位点, 选择顶位平行吸附, 此时 H_2 吸附后未发生解离, 吸附状态为物理吸附和弱化学吸附. 计算了 H_2 解离过程的最小能量路径和吸附构型、探究了该过程下态密度、Bader 电荷、差分电荷密度等结果; 分别探究了 H 和 O 原子在其最稳定吸附位点间扩散的能量势垒, 扩散的动态过程, 以及与表层原子的成键断键情况; 最后建立了三种不同高度下的体相扩散模型, 分析了吸附能量与吸附高度的联系, 以及特定构型下吸附原子与体相原子的成键情况.

2 计算方法和细节

本文的结构优化计算均利用密度泛函理论框架下的 VASP 5.4.4 第一性原理计算程序, 利用缀加投影赝势平面波 (projector augmented wave, PAW) 展开平面波基组^[17,18]. 此方法已被广泛应用于表面模型的计算中. 其中交换关联泛函采用广义梯度近似方法 (generalized gradient approximation, GGA), 该方法可以把电子密度的梯度引入, 具体采用的泛函形式为 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[19,20]. 即本文中的 U, Mo, H, O 的赝势均采用 GGA-PBE 格式. 采用适合金属体系计算的二阶 Methfessel-Paxton 方法精确计算核外电子轨道. 在收敛结果方面, 能量收敛的判据为相邻迭代步数的能量差小于 1×10^{-6} eV, 力收敛判据为每原子残余力小于 2×10^{-2} eV/Å. 选择共轭梯度法^[21] (conjugate gradient, CG) 进行迭代计算, 相比于

其他方法, 此方法能够较为快速、准确的得到结构弛豫结果. 利用过渡态搜索 CI-NEB (climbing image-nudged elastic band method) 方法^[22] 探究氢气分子在表面的吸附解离, 及氢原子和氧原子在表面的扩散, 根据给定的初始构型和终态构型中, 能够准确地确定最小能量路径和能量势垒. 相比于传统的 NEB 方法, 该方法中能量最高的点不会受到相邻点的弹簧力, 试图最大化其沿路径的能量, 并在所有其他方向上最小化, 当其收敛时, 将位于确切的鞍点, 能量收敛的判据为相邻迭代步数的能量差小于 1×10^{-7} eV. 在本文优化计算中, 均忽略电子的自旋极化, 平面波的截断能设定为 500 eV.

对 γ -U 晶胞进行结构优化, Brillouin 区积分使用 Monkhorst-Pack 方法生成不可约 k 点^[23], k 点网格参数设定为 $11 \times 11 \times 11$. 计算得到 γ -U 晶胞的晶格常数为 3.433 Å, 实验值为 3.532 Å^[24], 二者误差为 2.803%. 同时将游离态 H_2 分子在边长分别为 $10 \text{ Å} \times 10 \text{ Å} \times 10 \text{ Å}$ 立方体盒子中进行优化, 计算得到 H—H 键长为 0.75 Å, 实验值为 0.74 Å, 二者误差为 1.351%. γ -U 晶格常数和 H—H 键长的计算值均与实验结果吻合较好. 基于 γ -U 晶格常数和优化后的氢气分子结构, 建立了 5 层 U 原子表面模型用于模拟 γ -U (100) 表面, 其中用单个 Mo 原子替换表层一个 U 原子, 4 个 Mo 原子替换表层所有 U 原子, 用于探究 Mo 原子掺杂及 Mo 原子涂层对小分子表面腐蚀影响. 表面模型和吸附结构模型的建立与前期研究^[16] 相近, 在此不详细展开.

吸附能 E_{ads} 定义为

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+A}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{A}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{slab+A}}$ 为小分子/原子吸附后体系的总能; E_{slab} 为小分子/原子吸附前基底能量; E_{A} 为小分子/原子的能量. 若吸附能为负值, 表明吸附后结构稳定, 吸附能越低越稳定. 相反, 吸附能为正值, 表明吸附后结构不稳定.

3 结果讨论与分析

3.1 H_2 分子表面解离吸附

现有的研究^[16] 已探究了 H_2 在 Mo 涂层的 γ -U (100) 表面的吸附, 主要包含了高对称吸附位点: 顶位 (top)、桥位 (bridge)、空位 (hollow), 及 H_2 平

行和垂直吸附两种构型. 同时作者前期已完成了 H_2 在 Mo-U 表面不同位点的吸附研究, 结果表明, 除空位平行构型下, H_2 分子解离成氢原子并与表面原子成键, 化学吸附于基底表面. 其余吸附构型, H_2 分子均未发生解离, 与表面原子形成化学键, 但键能较小, 主要是物理吸附于基底表面, 如 H_2 分子在表面的顶位平行/垂直吸附. 其中, 吸附位点的吸附稳定性排序为: 空位 > 桥位 > 顶位. 相比于游离态 H_2 分子的键长, 吸附后, H_2 分子键长有一定程度增加, 但未发生断裂. 可以预见, 在一定条件下 (外界提供能量), H—H 键克服能量势垒后发生断裂, 解离成氢原子并化学吸附于表面. 以 H_2 在顶位平行吸附构型为例, 探究其分别从 Mo-U 和 4Mo-U 的顶位解离到邻近桥位再吸附的解离过程与能垒. 图 1 为 H_2 分子吸附解离的示意图.

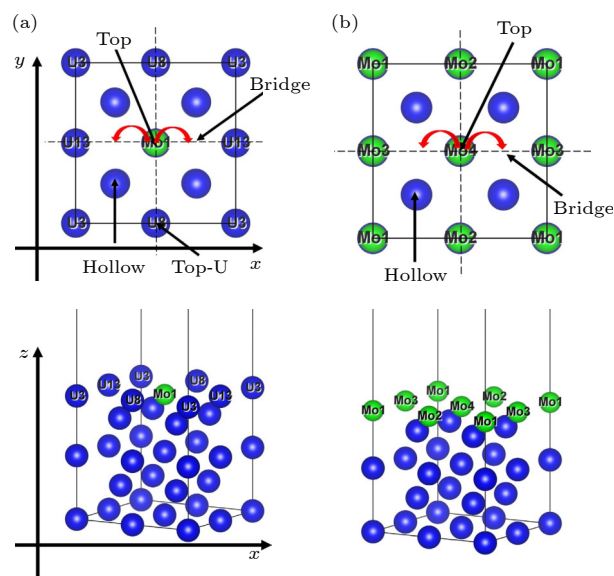


图 1 H_2 分子吸附解离示意图 (a) Mo-U; (b) 4Mo-U
Fig. 1. Schematic diagram of H_2 molecular adsorption and dissociation: (a) Mo-U; (b) 4Mo-U.

为探究此解离吸附过程, 以 H_2 分子顶位平行吸附在 Mo-U 和 4Mo-U 为例, 将 H_2 分子在此两种结构吸附优化后的模型作为初始构型, 利用前文提到的 CI-NEB 算法, 计算得到了 H_2 分子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面解离吸附过程的最小能量路径, 如图 2 所示. 随着横坐标对应反应路径的增加, 图 2 中单箭头所指位点从左至右依次为初始态、过渡态、终态, 三幅图像分别对应于三种状态的稳定构型. 从图 2 中可见, 从初始态到过渡态, 组成 H_2 分子的两个氢原子距离逐渐增加, 在过渡态时表现为

氢键断裂, 此时在 Mo-U 和 4Mo-U 表面需跨越的能量势垒分别为 0.314 eV 和 0.669 eV. 氢原子间距离继续增加, 氢气分子完全解离, 同时氢原子高度降低, 与表层原子距离逐渐变小, 最后稳定吸附在表面的桥位, 并与表层原子成键, 化学吸附于基底表面. 同时整个体系的总能量分别降低 0.337 eV 和 0.426 eV, 相比于初始态, 终态体系更为稳定. 对应于宏观层面, 氢气吸附在铀钼合金表面, 发生氢化反应, 从而达到氢蚀的初始阶段.

为进一步探究 H_2 分子在表面的解离过程, 计算了吸附解离过程中 H 原子和基底表面原子的态密度, 其中表面原子态密度, 主要选择反应过程中与 H 原子成键或断键的原子. 图 3 为 H_2 分子在 Mo-U 表面吸附后, 初始态、过渡态、终态三种状态下 H_2 分子中 H 原子、吸附基底表层 Mo 原子, 以及终态

下与吸附基底表层中 H 原子成键的 U 原子的分波态密度, 其中铀原子序号为 13, 为便于分析, 后文以“13 号铀原子”代表该铀原子. 如图 3(a) 所示, 初始态下, H 原子电子态在 -8 eV 处出现一个显著尖峰, Mo 原子的 5s, 4p, 4d 轨道在此处均出现尖峰, 但峰值强度较小. 二者在 -8 eV 附近产生了微弱的电子云重叠, 进而形成了轻微的轨道杂化; 过渡态下, 该尖峰位置能级发生改变, 在 -5 eV 处, 形成了新的脉冲峰, 同时 H 原子态密度峰强度略有减小; 终态下, -5 eV 附近, H 和 Mo 原子态密度峰强度明显减小, 伴随峰形展宽, 电子局域性下降. 13 号 U 原子和 H 原子的分波态密度, 如图 3(b) 所示. 在初始态和过渡态下, H 原子和 U 原子没有在同一能级形成脉冲峰, 未发生电子云重叠及轨道杂化现象. 然而, 在 -5 eV 处, H 原子和 U 原子电子

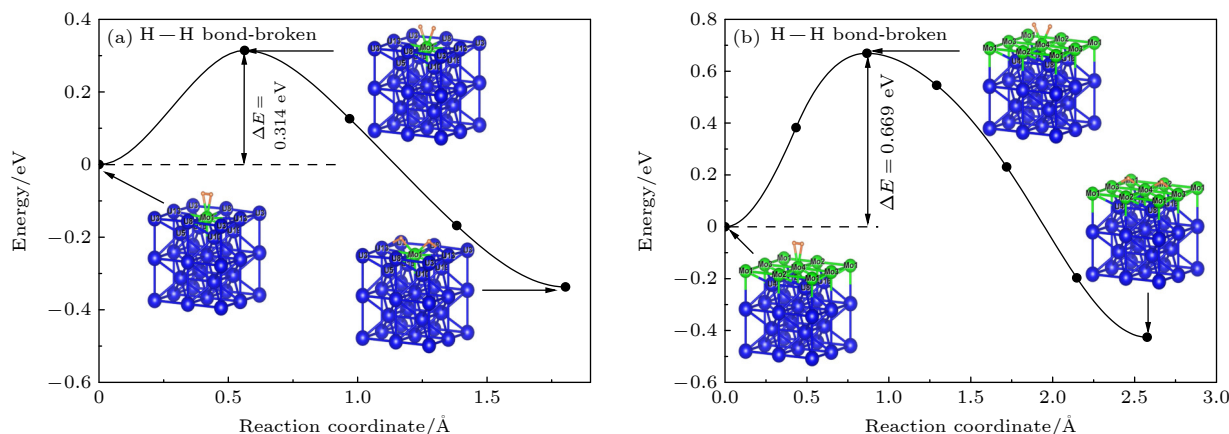


图 2 H_2 分子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面解离吸附过程的最小能量路径 (a) Mo-U; (b) 4Mo-U

Fig. 2. The minimum energy paths (MEPs) for H_2 adsorption and dissociation on Mo-U and 4Mo-U surface: (a) Mo-U; (b) 4Mo-U.

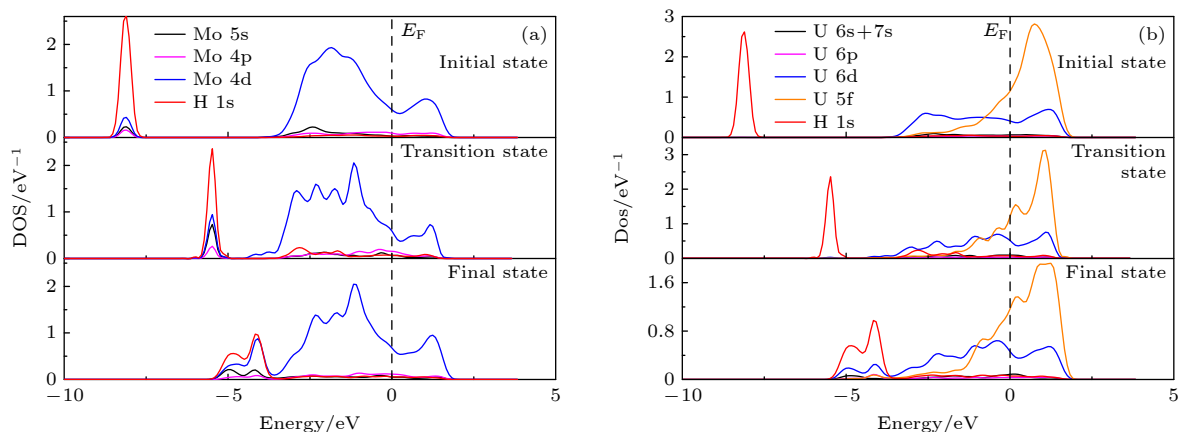


图 3 H_2 分子在 Mo-U 表面解离吸附过程中与部分原子的分波态密度 (a) Mo 原子和 H 原子的分波态密度; (b) 13 号 U 原子和 H 原子的分波态密度

Fig. 3. (a) The partial density of states (PDOS) between H and surface atoms at the adsorption and dissociation on Mo-U: (a) PDOS of Mo and H atoms; (b) PDOS of 13 th U and H atoms.

云重叠, 轨道电子态发生劈裂, 形成了新的轨道峰. 结合 H, Mo, U 原子的态密度, 在 -5 eV 处, H 1s-U 6d-Mo 5s-Mo 4p-Mo 4d 轨道电子间发生杂化, 表明 H 原子与 Mo, U 原子间形成稳定的键合作用, 根据不同轨道分波态密度与坐标轴所围成的面积, 可见主要是 U 6d 和 Mo 4d 的电子与 H 1s 的电子发生重叠杂化.

图 4 为 H_2 分子在 4Mo-U 表面解离吸附过程中部分原子的分波态密度, 其中 Mo3 atom 和 Mo4 atom 分别代表吸附基底表层中序号为 3 号和 4 号 Mo 原子 (具体位置可参考于图 1), H atoms

代表 H_2 分子中两个 H 原子. 与图 3 类似, 在过渡态, H 原子与 4 号 Mo 原子电子之间发生杂化, 而未与 3 号 Mo 原子产生杂化, 此时 H 原子只与 4 号 Mo 原子形成化学键. 同时, 在终态下, H 原子的 PDOS 峰值减小, 峰形展宽, 与 3 号和 4 号 Mo 原子在 -5 eV 处均发生杂化, 表明, 此时 H 原子与 3 号和 4 号 Mo 原子形成稳定化学键, 化学吸附于表面.

表 1 和表 2 分别为 H_2 分子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面不同解离阶段下的净电荷数, 表中同时列出了吸附不同阶段氢原子和基底表层原子的净电荷数. 对表中部分内容进行解析, 如“02”为过渡态计算的

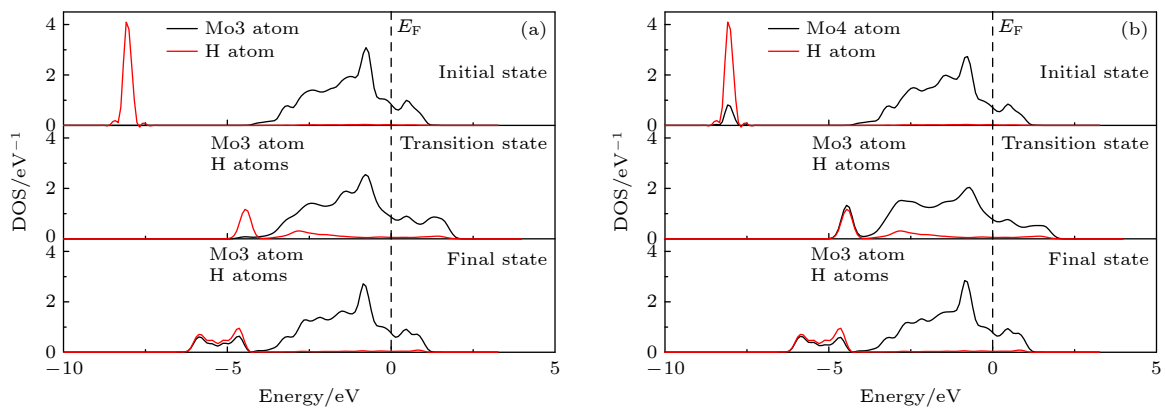


图 4 H_2 分子在 4Mo-U 表面解离吸附过程中部分原子的分波态密度 (a) 3 号 Mo 原子和 H 原子的分波态密度; (b) 4 号 Mo 原子和 H 原子的分波态密度

Fig. 4. (a) PDOS between H and surface atoms at the adsorption and dissociation on 4Mo-U: (a) PDOS of 3th Mo and H atoms; (b) PDOS of 4th U and H atoms.

表 1 H_2 分子在 Mo-U 表面不同解离阶段下的净电荷数

Table 1. The net charge number of H_2 molecules at different dissociation stages on Mo-U surface.

Configuration	H_1/e	H_2/e	Mo_1/e	U_3/e	U_8/e	U_{13}/e
Initial	0.1277	0.1032	0.2662	-0.1315	-0.3385	-0.2727
Transition	0.2218	0.2552	0.1256	-0.0307	-0.2919	-0.3678
02	0.3442	0.3442	0.0495	-0.0407	-0.3044	-0.4325
03	0.4179	0.4177	0.0034	-0.0411	-0.2918	-0.4775
Final	0.4482	0.4482	0.0130	-0.0436	-0.2637	-0.5015

表 2 H_2 分子在 4Mo-U 表面不同解离阶段下的净电荷数

Table 2. The net charge number of H_2 molecules at different dissociation stages on 4Mo-U surface.

Configuration	H_1/e	H_2/e	Mo_1/e	Mo_2/e	Mo_3/e	Mo_4/e
Initial	0.0267	0.0319	0.2742	0.2484	0.2456	0.1868
01	0.1000	0.1000	0.2685	0.2337	0.2087	0.1183
Transition	0.2080	0.2080	0.2528	0.2073	0.1327	0.0377
03	0.2992	0.2992	0.2527	0.2030	0.0856	-0.0345
04	0.3529	0.3529	0.2518	0.2158	0.0399	-0.0536
05	0.3777	0.3777	0.2408	0.2453	0.0095	-0.0225
Final	0.3926	0.3926	0.2480	0.2632	0.0077	0.0043

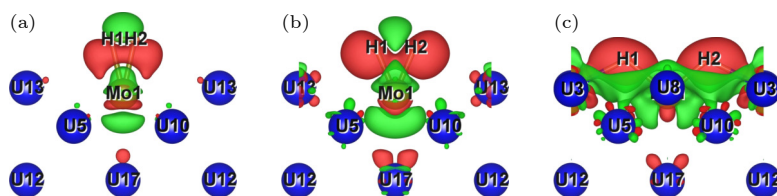
图 5 H_2 在 Mo-U 表面解离吸附过程中差分电荷密度 (等值面: $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$) (a) 初态; (b) 过渡态; (c) 终态

Fig. 5. Differential charge density of H_2 at the adsorption and dissociation on Mo-U (Isosurfaces level: $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$): (a) Initial state; (b) transition state; (c) final state.

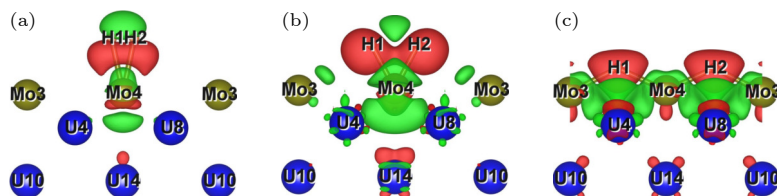
图 6 H_2 在 4Mo-U 表面解离吸附过程中差分电荷密度 (等值面: $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$) (a) 初态; (b) 过渡态; (b) 终态

Fig. 6. Differential charge density of H_2 at the adsorption and dissociation on 4Mo-U (Isosurfaces level: $0.002 \text{ e}/\text{\AA}^3$): (a) Initial state; (b) transition state; (c) final state.

插点, 代表着从初始态到终态反应阶段的一个计算节点. 净电荷定义为

$$q_{\text{atom}} = q_{\text{Bader}} - q_{\text{valence}}, \quad (2)$$

q_{atom} , q_{Bader} , q_{valence} 分别代表原子净电荷、Bader 电荷^[25]、核外价电子数目. 从表 1 和表 2 所见, 从初态到终态过程中, 两个氢原子由 H_2 分子解离为两个氢原子, 基底原子向 H_2 分子转移电子, 随着反应进行, 电子数逐渐增加, 表层各原子电子逐渐减小, 直到最后 H_2 分子与表面原子形成稳定的化学键. 然而在反应阶段下, 表层各原子中电子的转移程度存在差异性, H_2 分子在 Mo-U 表面解离过程主要为 Mo 原子和 13 号 U 原子的电荷数发生明显减小, 4Mo-U 表面解离过程主要为 3 号和 4 号 Mo 原子电荷数明显减小.

通过差分电荷密度图可以获得体系中各原子核外电子的分布情况. H_2 分子在 Mo-U 表面和 4Mo-U 吸附后, 不同解离吸附过程下体系中电子重新排布及电子结构变化结果, 如图 5 和图 6 所示. 红色表示电荷密度增加, 绿色表示电荷密度减少. 随着解离过程的进行, H_2 分子周围红色区域逐渐增加, 表明周围电子分布逐渐增加, 直至最后与表层原子形成稳定的化学键. 相反, 基底原子周围绿色区域的增加, 表明随解离的进一步进行, 表层原子周围电子数逐渐减少.

综上, 对比 H_2 分子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面的解离, H_2 在 4Mo-U 的解离所需能垒高于 Mo-U 表

面, 同时因 U, Mo, H 的电负性分别为 1.38, 2.16 和 2.20^[26], U 与 H 原子的电负性差值大于 Mo 与 H 原子, 因此相比于 Mo 与 H 原子在成键中的电子转移, H 原子更易从 U 原子获得电子, 导致 H_2 分子在 Mo-U 表面的电子转移程度高于 4Mo-U 表面. 图 7 为不同能垒下 H_2 分子净电荷转移结果随过渡态能垒的变化, 插图为 H_2 分子 Mo-U 和 4Mo-U 解离时的电子态密度. 从图 7 中可见, 小分子获得电荷转移随解离能垒的增加而减小, 同时在电子态密度结果中, 小分子中电子与表面原子中电子杂化程度随解离能垒的增加而减小. 因此, 针对 H_2

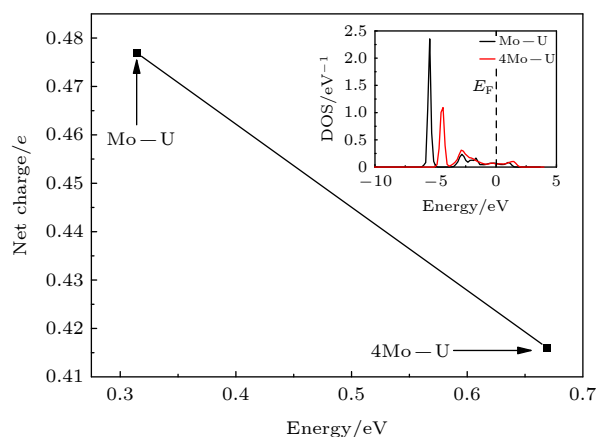


图 7 不同能垒下 H_2 分子净电荷转移结果随过渡态能垒的变化, 插图为 H_2 分子 Mo-U 和 4Mo-U 解离时的电子态密度

Fig. 7. The net charge transfer of H_2 molecules versus energy barriers, and the illustration shows PDOS of H_2 molecules under transition state on Mo-U and 4Mo-U.

在 U 表面解离过程, Mo 掺杂含量的增加, 会一定程度抑制 H_2 分子在表面的解离. 同时, 需说明, 因 O_2 分子在 U 表面吸附后, 极易解离成 O 原子, 化学吸附于基底表面, 并与表面原子形成稳定化学键, 因此未开展 O_2 分子在 U 表面吸附后的解离研究.

3.2 H 原子和 O 原子表面扩散

H 和 O 原子在表面吸附解离后, 在一定条件下, H 和 O 原子在表面会发生扩散, 主要包括表面的扩散和向体内的扩散, 此过程是导致金属 U 氢蚀和氧化的重要阶段. 为进一步探究扩散特性和机理, 基于过渡态研究方法探究了 H 和 O 原子表面扩散, 同时建立了三种典型吸附高度的吸附构型探究了体相扩散.

首先, 分别计算了 H 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 构型下的吸附能, 分为“顶位、桥位、空位”, 在 Mo-U 的吸附能分别为 0.134, -0.253 和 -0.401 eV, 在 4Mo-U 的吸附能分别为 0.362, -0.372, -0.075 eV. Mo-U 和 4Mo-U 表面最稳定吸附位点为空位和桥位. 利用 CI-NEB 方法, 探究了 H 原子在相邻最稳定吸附位点的最小能量路径. 图 8 为 H 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面扩散的最小路径, H 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面需跨越的能量势垒分别为 0.125 eV 和 0.694 eV. 在 Mo-U 表面扩散的过渡态结构为, H 原子与次表面已成键原子断键, H 原子与相邻表层原子成键, 处于桥位吸附, 从过渡态到终态阶段, H 原子与表层原子断键, H 原子与桥位另一侧的次表面原子成键, 体系能量降低, 从而实现最稳定吸附位点间的扩散. 因 H 原子在 4Mo-U 表面最稳定吸附位点为桥位, 此时过渡态结构为,

H 原子与其中一个成键原子断键, 处于顶位吸附, 进一步向对侧扩散, 体系能量降低, H 原子与顶位吸附对称的另一侧原子成键, 呈现桥位吸附.

计算了 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 构型下的吸附能, 分为“顶位、桥位、空位”, Mo-U 的吸附能分别为 -2.614, -4.200, -4.845 eV. 4Mo-U 的吸附能分别为 -2.097, -3.357, -3.022 eV. Mo-U 和 4Mo-U 表面最稳定吸附位点为空位和桥位. 与 H 原子在表面扩散过程近似, O 原子在 Mo-U 表面扩散的过渡态为桥位吸附位点, 在 4Mo-U 表面扩散的过渡态为顶位吸附位点. 能量势垒的大小能够反应出扩散的难易程度, 图 9 为 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面扩散的最小路径结合 H 原子和 O 原子在两种表面最稳定吸附点位的扩散, 在 Mo-U 表面需跨越的能量势垒小于 4Mo-U 表面能垒, 结果表明 Mo 涂层能够一定程度抑制 H, O 原子在表面的扩散, 然而, O 原子在 Mo-U 表面扩散所需的能垒最低. 可见, 当氧气存在时, 氧气能够在铀钼合金表面迅速吸附、解离、扩散, 宏观层面下, 易在其表面形成氧化膜.

3.3 H 原子和 O 原子体相扩散

为探究 H 和 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 的体相扩散, 根据原子的不同吸附高度, 在 Mo-U 和 4Mo-U 结构下建立三种吸附构型, 分为原子初始高度处于吸附基底第一层和第二层原子中间、原子初始高度处于吸附基底第二层、原子初始高度处于吸附基底第二层和第三层原子中间. 为方便分析讨论, 将此三种情况原子吸附高度模型命名为 Mo-U_First/4Mo-U_First, Mo-U_Second/4Mo-U_Second, Mo-U_Third/4Mo-U_Third, 为了区分 H

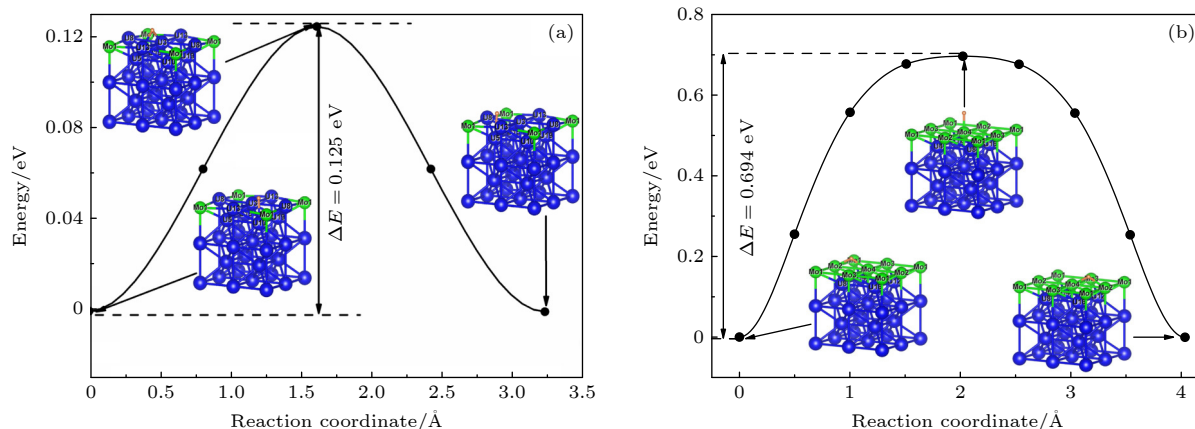


图 8 (a) H 原子在 Mo-U 表面扩散过程的最小能量路径; (b) H 原子在 4Mo-U 表面扩散过程的最小能量路径

Fig. 8. (a) The MEPs for H atom diffusion on Mo-U surface; (b) the MEPs for H atom diffusion on 4Mo-U surface.

原子和 O 原子吸附模型, 在此模型前分别添加“H-”和“O-”. H 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 体内扩散优化前后的俯视图和侧视图如图 10 所示. 同时图 12 为不同初始吸附构型下, 原子体相扩散稳定吸附高度及吸附能量变化. 结合图 10 和图 12(a) 与图 12(b) 分析, 不同吸附高度下 H 原子体相扩散后, H 原子均与吸附体系原子成键, 在 Mo-U_First/4Mo-U_

First 下, 优化后 H 原子不会稳定存在, 逐渐向外移动, 最后与表层原子成键, 在 Mo-U_Third/4Mo-U_Third 下, H 原子能够稳定存在, 并达到一个稳定的吸附构型. 然而, 在 Mo-U_Second 下, 优化后的 H 原子能够稳定存在, 与三层原子成键, 在 4Mo-U_Second 下, 优化后的 H 原子不会稳定存在于表面原子层与次表面原子层之间, 而是会逐

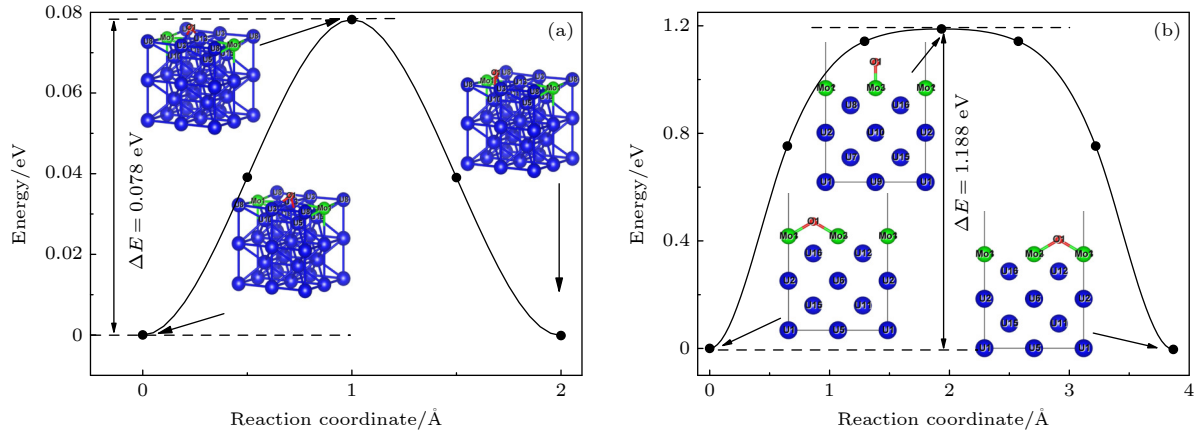


图 9 (a) O 原子在 Mo-U 表面扩散过程的最小能量路径; (b) O 原子在 4Mo-U 表面扩散过程的最小能量路径

Fig. 9. (a) The MEPs for O atom diffusion on Mo-U surface; (b) the MEPs for O atom diffusion on 4Mo-U surface.

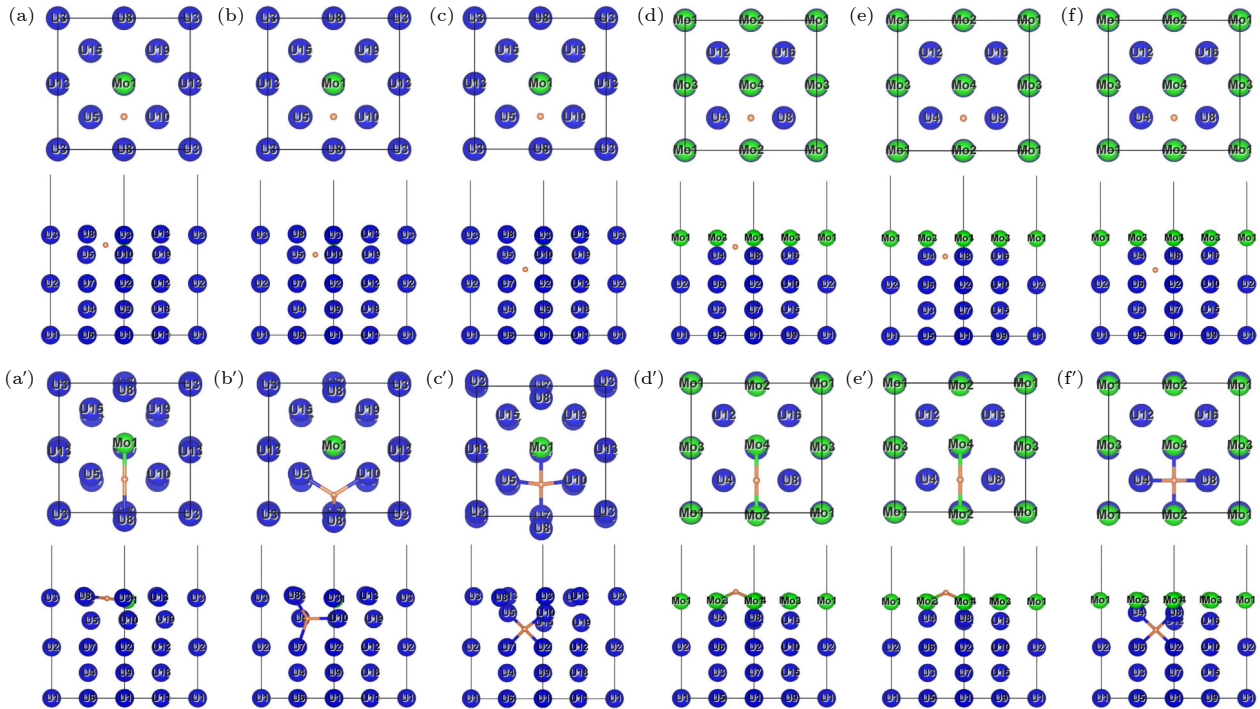


图 10 H 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 体内扩散优化前后的俯视图和侧视图 (a) 优化前 H-Mo-U_First; (b) 优化前 H-Mo-U_Second; (c) 优化前 H-Mo-U_Third; (d) 优化前 H-4Mo-U_First; (e) 优化前 H-4Mo-U_Second; (f) 优化前 H-4Mo-U_Third. 下方对应图像为其优化后结果, 如 (a') 优化后 H-Mo-U_First

Fig. 10. Top and side views of H atom bulk diffusion on Mo-U surface before and after structure optimization: (a) H-Mo-U_First before optimization; (b) H-Mo-U_Second before optimization; (c) H-Mo-U_Third before optimization; (d) H-4Mo-U_First before optimization; (e) H-4Mo-U_Second before optimization; (f) H-4Mo-U_Third before optimization. The corresponding image below is optimization result, such as (a') H-Mo-U_First after optimization.

渐被排斥到表面原子层外, 只与表层原子成键, 与 4Mo-U_First 吸附后结果相近. 以 H 原子在 Mo-U_First/4Mo-U_First 吸附后的吸附能为基, 随着 H 原子在体相扩散的深入, 吸附能逐渐增加, 表明 H 原子向体内扩散中, 均需跨越一定程度的能量势垒. 可以预见, 当铀钼合金内部掺杂了 H 元素后, 随着时间的推移, H 元素会发生偏析, 逐渐富集于表面, 在表面形成氢蚀.

图 11 为 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 体内扩散优化前后的俯视图和侧视图, 与 H 原子体相扩散类似, 在 Mo-U_First/4Mo-U_First 下, O 原子不会稳定存在于表面原子层与次表面原子层之间, 逐渐向外移动, 最后仅与表层原子成键. 而在其他吸附构型下, 相比于初态, O 原子终态位置并未发生较大改变, 且均会稳定存在与 Mo-U 和 4Mo-U 体相中, 并与周围原子成键. 与 H 原子在次表面继续向体相内扩散不同, 根据图 12(c) 和图 12(d), 随着体相扩散深度的增加, 吸附能先增加后减小, 表明 O 原子向体相内扩散首先需要跨越能垒, 跨越能垒

后, 继续向深处扩散时吸附能降低, 最后稳定吸附于体相中.

为进一步探究 O 原子跨越能垒继续向深处扩散的能量变化, 利用 LOBSTER 程序^[27,28], 计算了 Second 和 Third 阶段下, O 原子与部分基底成键原子的 COHP (crystal orbital hamiltonian population), 如图 13 所示. COHP 为负代表成键作用, 为正代表反键作用. 从图 13 中可见, 当能量低于费米能级时, 基底原子与 O 原子的 COHP 为负, 表明此时 O 原子与相应基底原子发生了成键相互作用. ICOHP 为费米能级之下 COHP 的积分, 直接反映了两原子的成键强度, 原子间的成键强度随 ICOHP 数值的增加而增大. 附录表 A1 和表 A2 分别为 O 原子在体相扩散后与 Mo-U 和 4Mo-U 结构中部分原子的 ICOHP. 同时, 在 Mo-U/4Mo-U 吸附构型下, Second 阶段 O 原子与成键原子的 ICOHP 的总和低于 Third 阶段的 ICOHP 的总和. 表明 Third 阶段下, O 原子吸附更为稳定, 体系能量更低, 从而造成 O 原子的吸附能随体相扩散深

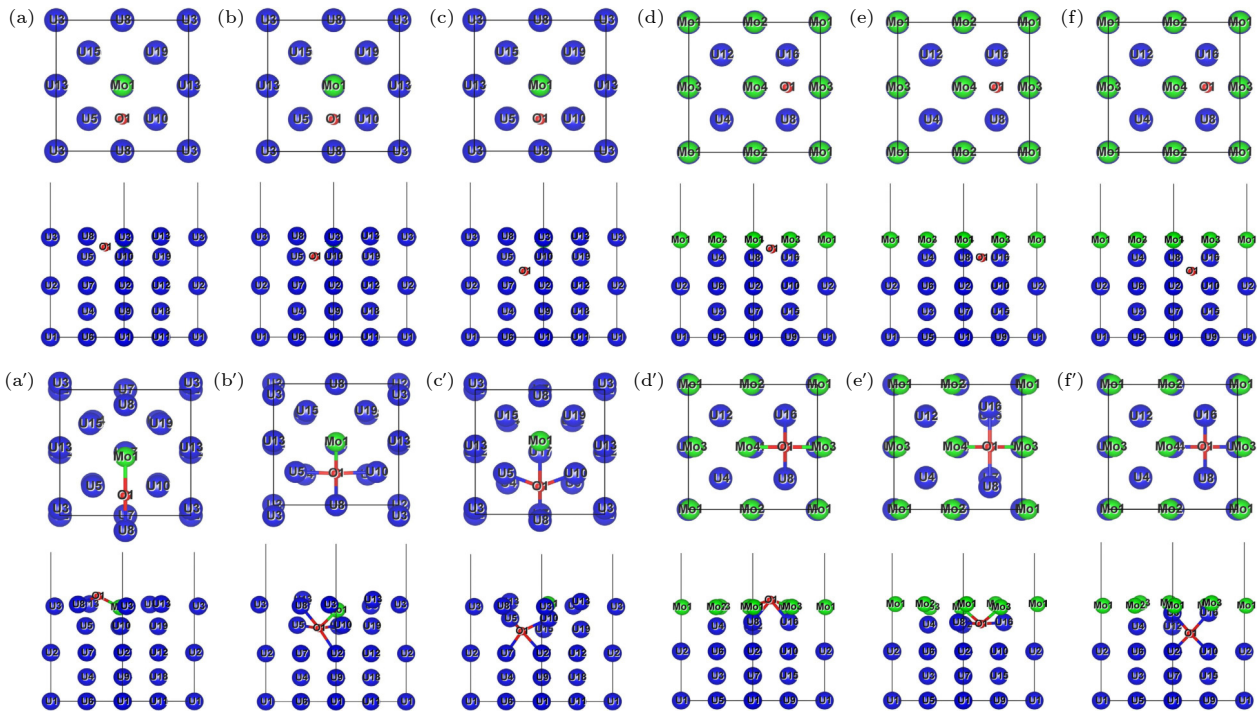


图 11 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 体内扩散优化前后的俯视图和侧视图 (a) 优化前 O-Mo-U_First; (b) 优化前 O-Mo-U_Second; (c) 优化前 O-Mo-U_Third; (d) 优化前 O-4Mo-U_First; (e) 优化前 O-4Mo-U_Second; (f) 优化前 O-4Mo-U_Third. 下方对应图像为其优化后结果, 如 (a') 优化后 O-Mo-U_First

Fig. 11. Top and side views of O atom bulk diffusion on Mo-U surface before and after structure optimization: (a) O-Mo-U_First before optimization; (b) O-Mo-U_Second before optimization; (c) O-Mo-U_Third before optimization; (d) O-4Mo-U_First before optimization; (e) O-4Mo-U_Second before optimization; (f) O-4Mo-U_Third before optimization. The corresponding image below is optimization result, such as (a') O-Mo-U_First after optimization.

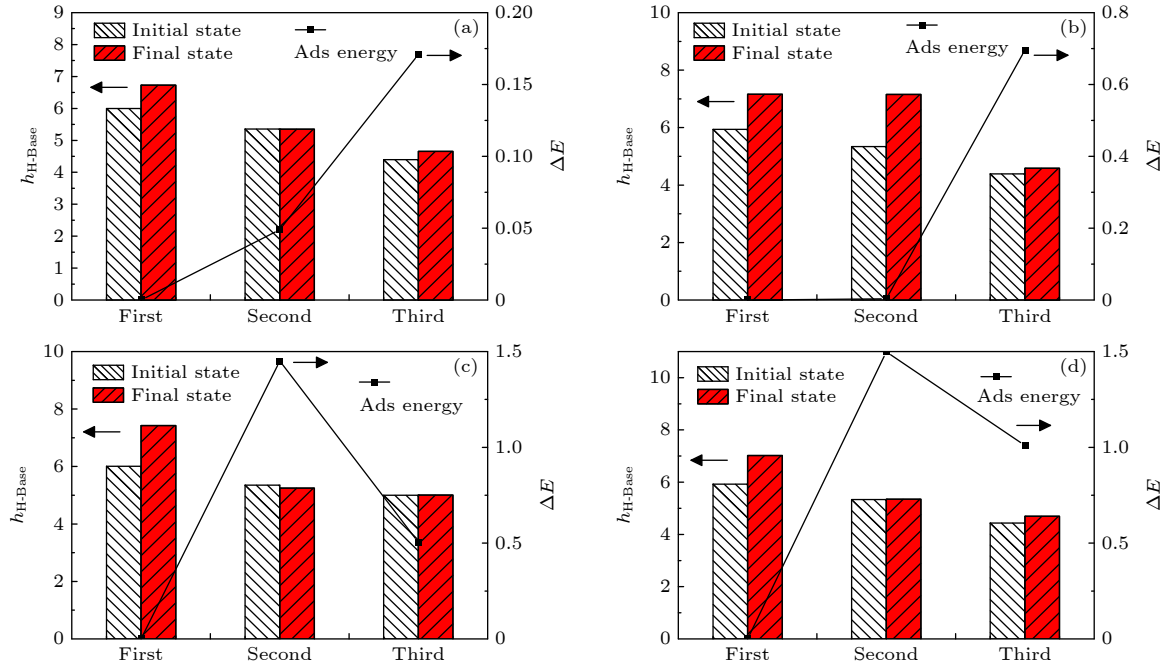


图 12 不同初始吸附构型下, 原子体相扩散稳定吸附高度及吸附能量变化 (a) H 原子在 Mo-U 体相扩散; (b) H 原子在 4Mo-U 体相扩散; (c) O 原子在 Mo-U 体相扩散; (d) O 原子在 4Mo-U 体相扩散

Fig. 12. The adsorption height and energy for atom diffusion in bulk phase under different initial adsorption configurations: (a) H atom diffusion in Mo-U bulk phase; (b) H atom diffusion in 4Mo-U bulk phase; (c) O atom diffusion in Mo-U bulk phase; (d) O atom diffusion in 4Mo-U bulk phase.

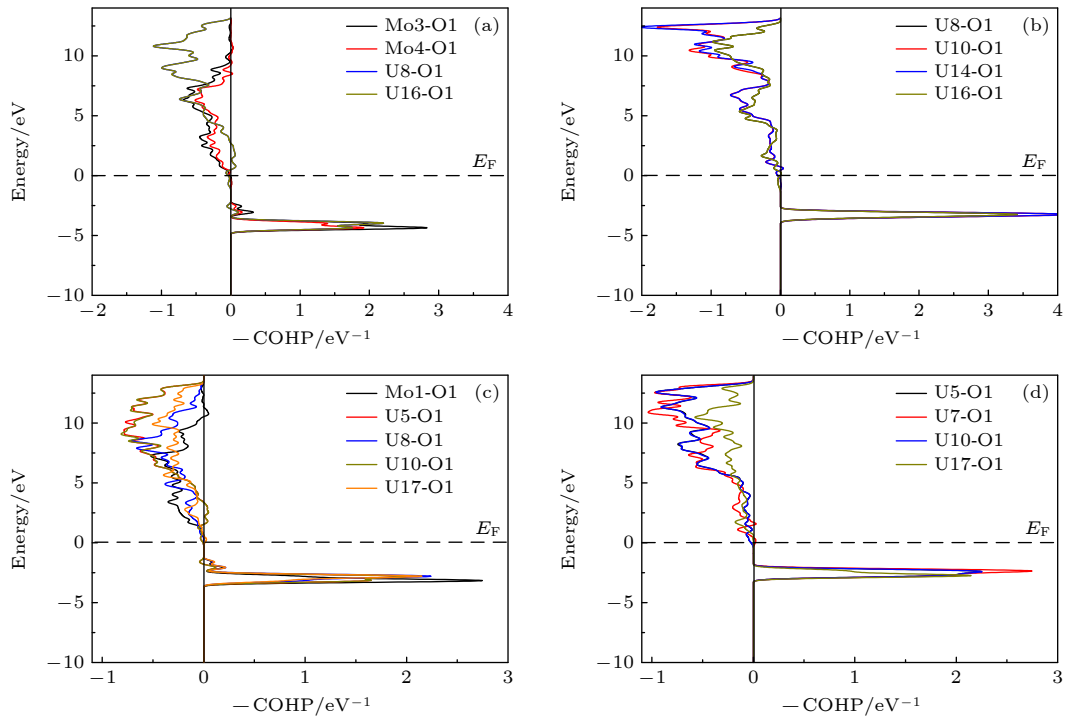


图 13 不同初始吸附构型下, O 原子与基底成键原子的 COHP (a) O-Mo-U_Second; (b) O-Mo-U_Third; (c) O-4Mo-U_Second; (d) O-4Mo-U_Third

Fig. 13. The COHP of O atom bonding to the bulk atoms: (a) O-Mo-U_Second; (b) O-Mo-U_Third; (c) O-4Mo-U_Second; (d) O-4Mo-U_Third.

度的增加而逐渐减小,造成这一现象的原因,可以认为是 Mo 原子掺杂所导致,对比 O 原子与 Mo, U 原子的 ICOHP 数值, O-U 的 ICOHP 高于 O-Mo 的数值,表明 O 与 U 原子的成键强度是高于 O-Mo 原子的成键强度. 在 Second 阶段, O 原子与 Mo-U/4Mo-U 中部分 Mo 原子成键,而在 Third 阶段, O 原子只与 Mo-U/4Mo-U 中部分 U 原子成键. 可以预见,氧原子向铀钼合金体相内扩散首先需要跨越能垒,而钼原子在表面掺杂后,氧原子在向体内扩散先与铀、钼原子成键,随着扩散深度的增加,氧原子需断开与 Mo 原子的化学键,进而与 U 原子成键. 吸附能的计算结果表明,此时 O 原子的吸附能更低,吸附更为稳定.

4 结 论

本文基于 γ -U (100) 表面,建立了 Mo 原子掺杂及 Mo 涂层两种表面构型,利用第一性原理及过渡态理论方法,开展了 H_2 分子在上述表面的解离吸附、及 H 和 O 原子在表面、体相的扩散研究,其中 Mo 原子掺杂和 Mo 涂层下 γ -U (100) 模型分别命名为 Mo-U 和 4Mo-U. 研究结果表明, H_2 分子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面顶位吸附后,分别跨越 0.314 eV 和 0.669 eV 的能量势垒, H_2 分子解离成两个氢原子并化学吸附在表面原子间的桥位,体系的总能量降低. 在吸附解离过程中,基底原子向 H_2 分子转移电子,在 Mo-U 表面的电子转移程度高于 4Mo-U 表面, Mo 掺杂含量的增加,会一定程度抑制 H_2 分子在表面的解离;相比于 H_2 在 γ -U (100) 的吸附, H_2 在 Mo 掺杂和 Mo 涂层的 γ -U (100) 的吸附更稳定. Mo 掺杂和 Mo 涂层的会造成后续更严重的氢蚀. H 和 O 原子在 Mo-U 和 4Mo-U 表面的吸附位点分别为空位和桥位. CI-NEB 结果表明, H 和 O 原子在 Mo-U 表面相邻最稳定吸附点位的扩散能垒小于 4Mo-U 能垒. O 原子在 Mo-U 表面扩散所需的能垒较低,表明其极易在表面扩散; O 原子在 Mo 涂层下的扩散能垒较高,不易发生解离,进而不易导致后续快速的表面氧化,认为 Mo 涂层有效减缓 O_2 在表面吸附导致的表面氧化. H 和 O 原子向体相扩散时,不会稳定存在于表面原子层与次表面原子层之间,而是会逐渐被排斥到表面原子层外,只与表层原子成键. 随着 H 原子在体相扩散的深入, H 原子与体相原子成键,吸附能逐

渐增加,当 O 原子随着体相扩散深度的增加时,与 H 原子体相扩散相似, O 原子同样与体相原子成键,但吸附能先增加后减小.

附 录

表 A1 O 原子在体相扩散后与 Mo-U 结构中部分原子的 ICOHP

Table A1. ICOHP between O atom and partial atoms in Mo-U after bulk phase diffusion.

Mo-U_ Second	ICOHP/eV	Mo-U_ Third	ICOHP/eV
Mo1-O1	1.6431	U5-O1	4.8108
U5-O1	4.4165	U7-O1	5.0568
U8-O1	2.6392	U10-O1	4.8167
U10-O1	4.4180	U17-O1	2.2676
U17-O1	2.5125		

表 A2 O 原子在体相扩散后与 4Mo-U 结构中部分原子的 ICOHP

Table A2. ICOHP between O atom and partial atoms in 4Mo-U after bulk phase diffusion.

4Mo-U_ Second	ICOHP/eV	4Mo-U_ Third	ICOHP/eV
Mo3-O1	2.4263	U8-O1	3.9520
Mo4-O1	1.5266	U10-O1	6.0116
U8-O1	5.0490	U14-O1	5.9456
U16-O1	5.0493	U16-O1	3.9521

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] Yang X Y, Yang Y, Liu Y, Wang Z W, Wärnå J, Xu Z T, Zhang P 2020 *Prog. Nucl. Energy* **122** 103268
- [3] Koelling D D, Freeman A J 1973 *Phys. Rev. B* **7** 4454
- [4] Shen Z Y, Kong Y, Du Y, Zhang S Y 2021 *Calphad* **72** 102241
- [5] SU Q L, DENG H Q, AO B Y, Xiao S F, Chen P H, Hu W Y 2014 *Rsc Advances* **4** 57308
- [6] Bajaj S, Landa A, Söderlind P, Turchi P E A, Arróyave R 2011 *J. Nucl. Mater.* **419** 177
- [7] Castellano A, Bottin F, Dorado B, Bouchet J 2020 *Phys. Rev. B* **101** 184111
- [8] Losada E L, Garces J E 2019 *J. Nucl. Mater.* **518** 380
- [9] Alonso P R, Rubiolo G H 2007 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15** 263
- [10] Powell G L, Kirkpatrick J R 1997 *J. Alloys Compd.* **253** 167
- [11] Kautz E J, Lamberts S V, Royer J, Perea D E, Harilal S S 2022 *Scr. Mater.* **212** 114528
- [12] Ilton E S, Bagus P S 2011 *Surf. Interface Anal.* **43** 1549
- [13] Mclean W, Colmenares C A, Smith R L, Somorjai G A 1982 *Phys. Rev. B* **25** 8

- [14] Tian X F, Wang Yu, Li L S, Wu M D, Yu Y 2020 *Comput. Mater. Sci.* **179** 109633
- [15] Liu G D, Liu Z X, Ao B Y, Hu W Y, Deng H Q 2018 *Comput. Mater. Sci.* **144** 85
- [16] Li J W, Jia W M, Lü S S, Wei Y X, Li Z C, Wang J T 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 226601 (in Chinese) [李俊伟, 贾维敏, 吕沙沙, 魏雅璇, 李正操, 王金涛 2022 物理学报 **71** 226601]
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **48** 13115
- [19] 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
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [22] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [23] Pack James D, Monkhorst H J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Chiotti P, Klepfer H H, White R W 1959 *Trans. Am. Soc. Metals* **51** 772
- [25] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H 2006 *Comput. Mater. Sci.* **36** 354
- [26] Electronegativity of Chemical Elements, Material-properties <https://material-properties.org/electronegativity-of-chemical-elements/> [2023-1-1]
- [27] Deringer V L, Tchougréeff A L, Dronskowski R 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5461
- [28] Nelson R, ErturalC, George J, Deringer V, Dronskowski R 2020 *J. Comput. Chem.* **41** 1931

First principles study of H₂ dissociation, H atom and O atom diffusion on Mo doped γ -U (100) surface*

Li Jun-Wei ¹⁾²⁾ Jia Wei-Min ²⁾ Wei Ya-Xuan ¹⁾ Lü Sha-Sha ³⁾
Wang Jin-Tao ²⁾ Li Zheng-Cao ^{1)†}

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 8 January 2023; revised manuscript received 27 April 2023)

Abstract

As an important uranium alloy, U-Mo alloy has excellent mechanical properties, structural stability and thermal conductivity, which is an important nuclear reactor fuel and tank armor. However, there exists a serious of fundamental problems of U-Mo alloy which need solving for practical applications. U-Mo alloy is easily subjected to surface corrosion of small molecules including the H₂, O₂, H₂O, and CO₂. The hydrogen corrosion and oxidation will have significant influence on it. In order to further investigate the reaction mechanism, based on the density functional theory and the transition state algorithm, the first principles calculation of γ -U (100) with Mo atom doping and Mo coating is carried out.

Firstly, the minimum energy path of H₂ molecule is calculated for the dissociation adsorption on Mo-U and 4Mo-U surface. Secondly, the transition states of H and O atoms are studied during surface diffusing between adjacent most stable adsorption sites. Thirdly, the bulk phase diffusion of H and O atoms are investigated and the relationship is analyzed between adsorption energy and adsorption height in the bulk phase diffusion.

The results show that when H₂ molecule is adsorbed at the configuration of top horizontal position, the H atom needs to overcome a barrier to triggering off the H—H bond-broken and then is adsorbed on surface bridge site by the neighboring atoms. The energy barrier for H₂ dissociation on 4Mo-U is higher than that of Mo-U. Meanwhile, the lower energy barrier is required for O atom to diffuse in Mo-U, so that it can be adsorbed, dissociated and diffused quickly, and then forming an oxidation film on the surface. Furthermore, both H and O atoms need to cross the energy barrier to diffuse into the body phase, forming chemical bonds with the atoms and staying in the body phase stably finally.

In this paper, we comprehensively analyze the dissociation and diffusion of the initial stage for hydrogen corrosion and oxidation on uranium-molybdenum alloy by theoretical studies. The results lay a foundation for theoretically exploring the surface corrosion mechanism of U-Mo alloy. Meanwhile, They provide theoretical support for investigating burn-in and corrosion of uranium-molybdenum alloy, predicting material properties under extreme and special environment, and providing a reference for further research on corrosion resistance of uranium-molybdenum alloy.

Keywords: uranium-molybdenum alloy, surface corrosion, transient state, dissociation and adsorption

PACS: 64.70.kd, 68.35.-p, 68.43.Bc, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.72.20230033

* 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

钼掺杂 γ -U (100) 表面上 H_2 分子解离、H 原子和 O 原子扩散的第一性原理研究

李俊炜 贾维敏 魏雅璇 吕沙沙 王金涛 李正操

First principles study of H_2 dissociation, H atom and O atom diffusion on Mo doped γ -U (100) surface

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 146401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230033

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230033>

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

氢气在 γ -U (100) /Mo 表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on γ -U (100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

H, Cl 和 F 原子钝化 Cu_2ZnSnS_4 (112) 表面态的第一性原理计算

First-principles study of H, Cl and F passivation for Cu_2ZnSnS_4 (112) surface states

物理学报. 2018, 67(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180626>

Al 原子在 Si 表面扩散动力学的第一性原理研究

First-principles study on the diffusion dynamics of Al atoms on Si surface

物理学报. 2019, 68(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190783>

CO 与 H_2 在应变 Fe(110) 表面的竞争吸附

Competitive adsorption of CO and H_2 on strained Fe(110) surface

物理学报. 2019, 68(21): 217103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190660>

基于第一性原理的含空位 α -Fe 和 H 原子相互作用研究

Investigation of interaction between α -Fe metal and H atom by ab-initio method

物理学报. 2020, 69(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191775>

MoO_3 /Si 界面区钼掺杂非晶氧化硅层形成的第一性原理研究

First principle study of formation mechanism of molybdenum-doped amorphous silica in MoO_3 /Si interface

物理学报. 2019, 68(10): 103101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190067>