

# Study of Spectroscopic Constants of Uranium Compounds and Uranium Isotope Selectivity

Yunguang Zhang

School of Science, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an  
Email: zhangyunguang2008@yahoo.cn

Received: Jul. 5<sup>th</sup>, 2012; revised: Jul. 19<sup>th</sup>, 2012; accepted: Jul. 27<sup>th</sup>, 2012

**Abstract:** Firstly, we calculated the spectroscopic constant of  $UF_6$  molecule by using BLYP method and TZP basis set, which are in well agreement with the experimental data. Secondly, we studied the photochemical reaction of  $UF_6 + HCl$  and the selectivity of uranium isotope under CO laser radiation and under  $CO_2$  and CO laser radiation. The results show there are better uranium isotope selectivity and response rate for  $CO_2$  and CO laser radiation than for CO laser radiation. Finally, we calculated molecular spectroscopic constant and isotope shift of  $U_2F_6$ , and we predict that the  $U_2F_6$  molecule is better material of laser isotope separation than  $UF_6$ .

**Keywords:** Spectroscopic Constant; Isotope Shift;  $CO_2$  Laser; CO Laser

## 铀化合物的光谱常数和铀同位素选择因子研究

张云光

西安邮电大学理学院, 西安  
Email: zhangyunguang2008@yahoo.cn

收稿日期: 2012年7月5日; 修回日期: 2012年7月19日; 录用日期: 2012年7月27日

**摘要:** 我们用 BLYP 密度泛函和 TZP 基组计算了  $UF_6$  分子的平衡结构和光谱常数, 结果与实验值符合的很好; 接着我们计算了由 CO 激光单独辐射下以及由  $CO_2$  激光和 CO 激光共同辐射的  $UF_6 + HCl$  光化学反应和铀同位素的选择性, 发现由  $CO_2$  和 CO 激光共同辐射  $UF_6 + HCl$  反应时, 能够使反应速率加快, 会有更好的铀同位素选择性; 另外我们还计算研究了  $U_2F_6$  分子的光谱常数和同位素位移, 预测出  $U_2F_6$  分子比  $UF_6$  分子更加适合做激光分离铀同位素的原料。

**关键词:** 光谱常数; 同位素位移;  $CO_2$  激光; CO 激光

### 1. 引言

激光法分离铀同位素是激光技术和核技术结合而产生的一种分离同位素的方法。由于该方法的分离系数很高, 经一次分离即可将天然铀浓缩到核电站堆用浓缩铀的丰度, 故具有投资小、耗电少、成本低和生产规模灵活等优点<sup>[1]</sup>。激光分离铀同位素的理论研究工作大致包括三个方面: 分子结构和光谱的研究; 激光化学, 分离机制的研究<sup>[2]</sup>。

为了获得良好的分离条件, 应首先选择相应的具

有合适同位素位移光谱的分子, 并对它的同位素分子的光谱等性质做系统的研究。 $UF_6$  气体分子在铀同位素分离中占据重要的地位, 它在 50~100 K 左右, 大多数分子处于振动基态, 同位素位移容易分辨<sup>[3]</sup>。在过去几十年, 人们在实验上和理论上对其振动光谱等性质做了大量的研究。早在 1974 年, Mcdowell 等人就在实验上测量分析了  $UF_6$  分子的振动光谱数据<sup>[4]</sup>。很多人还在实验上通过各种方法获得了  $UF_6$  分子的键能( $UF_5-F$ )<sup>[5,6]</sup>。但由于  $UF_6$  的稀少性和放射性, 在实验

上研究它还是比较困难的,因此在理论上用量子化学程序详细计算其物理化学性质就显的尤为重要。在本文中,我们分别使用 BLYP 泛函和 TZP 基组计算了  $UF_6$  分子的平衡键长和振动频率。

自激光光化学法分离铀同位素问世以来,人们对  $UF_6$  与各种化合物的反应及激光对其影响的研究也日趋增多<sup>[7]</sup>。很多科研工作者都在实验上研究了  $UF_6 + HCl$  体系的热反应和激光反应动力学过程,结果显示  $CO$  和  $CO_2$  激光作用下的反应速率比热反应速率增加了数倍<sup>[8]</sup>。在 20 世纪 70 年代, Eerkens 第一次成功的用一个可调谐的连续的  $CO_2$  激光器照射  $UF_6$  和  $HCl$  气体混合物中  $^{235}UF_6$  分子的吸收带( $\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ ),使其处于激发态并与  $HCl$  发生反应生成固体  $UF_4$ ,从而实现铀同位素分离<sup>[7]</sup>。他们还计算出了其有效的铀浓缩因子是 1.1,这跟可能的最大的浓缩因子 1.5 符合的很好<sup>[9]</sup>。Eerkens 还在 1989 年用  $CO$  激光器照射  $UF_6/HCl$  气体混合物中的  $^{235}UF_6$  分子的  $\nu_3$  振转带而获得浓缩因子为 1.1<sup>[10]</sup>。本文中,我们首先在理论上研究了  $CO$  激光辐射下的  $UF_6 + HCl$  光化学反应和铀同位素的选择性,得到了  $^{235}UF_6$  分子的吸收带  $3\nu_3$  的铀浓缩因子。接着又研究了由  $CO_2$  和  $CO$  激光共同辐射  $UF_6 + HCl$  反应的动力学过程,并计算得到了这个反应过程中的分子吸收带( $4\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ )的铀同位素浓缩因子。

另外值得注意的一个问题是同位素分子光谱中的吸收峰的宽度常常受到诸如多普勒效应、压力加宽以及分子间相互作用等影响而可能变的很宽,甚至会完全掩盖掉原来就很小的同位素位移,使两个同位素吸收峰彼此重叠,从而使分离难以实现。目前所广泛使用的铀化合物  $UF_6$  分子的同位素位移仅为  $0.6 \text{ cm}^{-1}$  左右,因此我们需要找到一种同位素位移更大的铀化合物,以便更容易的进行铀同位素的分离。我们猜测包含  $U_2$  的化合物会比包含  $U$  的化合物  $UF_6$  分子的同位素位移更大。对于包含  $U_2$  的无机化合物没有任何实验研究。在理论上 Gagliardi 和 Roos 通过多组态量子化方法研究了  $U_2$  分子中两个  $U$  原子的成键性质<sup>[11]</sup>。他们发现  $U_2$  分子有比其它所有可知的双原子分子的化学键都复杂的五重键。根据这个性质,在理论上可以形成无机  $U_2F_6$  分子。本文中,我们用全电子密度泛函方法计算了  $U_2F_6$  分子的几何结构、振动频率和同位素位移,在理论上预测  $U_2F_6$  可能比  $UF_6$  更加适合做铀同位素分离的原料。

## 2. 计算方法

本文中,计算采用的是密度泛函方法,选用了 BLYP 泛函。密度泛函理论是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法,在物理方面有广泛的应用。电子结构理论的经典方法,特别是 Hartree-Fock,是基于复杂的多电子波函数的。密度泛函理论的主要目标就是用电子密度取代波函数作为研究的基本量。因为多电子波函数有  $3N$  个变量( $N$  为电子数,每个电子包含三个空间变量),而电子密度仅是三个变量的函数,所以更加方便处理。密度泛函理论最普遍的应用是通过 Kohn-Sham 方法实现<sup>[12]</sup>。在这个方法中,最难处理的多体问题被简化成了一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题。这个有效势场中包括了外部势场以及电子间库仑相互作用的影响,例如交换和相关作用。自 1970 年以来,密度泛函理论在量化计算中得到广泛的应用。在多数情况下,与其它解决量子力学多体问题的方法相比,采用密度泛函理论给出了非常令人满意的结果,且要比用其它方法更节省时间。尽管如此,人们普遍认为它不能给出足够精确的结果,直到二十世纪九十年代,理论中所采用的近似被重新提炼成更好的交换相关作用模型。密度泛函理论是目前多种领域中电子结构计算的领先方法。本章中计算所用的程序是 ADF2009 软件包<sup>[13]</sup>。

## 3. 结果与分析

### 3.1. $UF_6$ 分子结构和振动频率

在本文中,我们使用 BLYP 泛函和 TZP 基组计算了  $UF_6$  分子的平衡键长和振动频率。其中标量和相对论效应通过 ZORA 方法引入狄拉克方程<sup>[14]</sup>。此外我们在保证计算精确度的情况下对  $F$  和  $U$  原子采取冰冻核电子的方法,分别为:  $F.1s$  和  $U.5d$ 。

计算结果表明  $UF_6$  分子属于单重态。平衡键长 ( $U-F$ ) 计算值为  $1.9986 \text{ \AA}$ , 与实验值  $1.996 \text{ \AA}$ <sup>[15]</sup> 符合的很好,误差仅为  $0.13\%$ 。八面体结构的  $UF_6$  分子有六个振动模型:  $T_{mol} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$ 。在这四种模型中只有  $T_{1u}(\nu_3$  和  $\nu_4)$  是红外活性,其中  $\nu_3$  和  $\nu_4$  分别对应反对称伸缩和弯曲模型。其计算结果列于表 1 中。

从这个表中我们可看到,用 BLYP 方法计算的振动频率的结果与实验值符合的很好。例如,  $\nu_3$  振动频率计算值为  $628.4782 \text{ cm}^{-1}$ , 实验值为  $626 \text{ cm}^{-1}$ , 它们

**Table 1. The calculation result of vibration frequency of UF<sub>6</sub>**  
**表 1. UF<sub>6</sub> 分子的振动频率计算结果**

Method	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
BLYP	669.2797	533.8869	623.6415	181.4717	191.4623	139.7444
Expt <sup>[4]</sup>	667	534	626	186	200	143

的差距仅为 2.4782 cm<sup>-1</sup>。另外 UF<sub>6</sub> 分子的六个振动模型可以被分为三个伸展模型( $\nu_1$ ,  $\nu_2$  和  $\nu_3$ )和三个弯曲模型( $\nu_4$ ,  $\nu_5$  和  $\nu_6$ )。

### 3.2. CO 和 CO<sub>2</sub> 激光催化光化反应的铀同位素分离

由 CO 和 CO<sub>2</sub> 激光共同作用 <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> 分子的吸收带 ( $\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ ) 和  $\nu_3$  带, 使其到达激发态与 HCl 发生反应生成固体 UF<sub>4</sub>, 从而分离出 <sup>235</sup>U。为了计算上述反应下的浓缩因子, 我们首先需要分析由 CO 单独作用 <sup>235</sup>UF<sub>6</sub> 分子吸收带( $\nu_3 + \nu_4 + \nu_6$ )的情况。从此分析中能够得到一些必要的信息。

对于 CO 激光分离铀同位素的情况, 我们给出一组速率方程:

$$\dot{N}_{A1}(g) = -k_a N_{A1}(g) + \alpha_{A1} N_{A2} \quad (3.1)$$

$$\dot{N}_{A2}(g) = -k_b N_{A2}(g) + \alpha_{A2} N_{A2} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_{A1}(3\nu_3) &= k_a N_{A1}(g) - N_{A1}(3\nu_3)[k_{v-v} N_{A2} + k_{v-M} N_B + k_L N_B + k_a] \\ & \quad (3.3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{N}_{A2}(3\nu_3) &= k_b N_{A2}(g) - N_{A2}(3\nu_3)[k_{v-v} N_{A2} + k_{v-M} N_B + k_L N_B + k_b] \\ & \quad (3.4) \end{aligned}$$

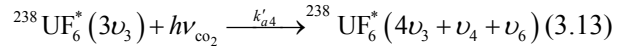
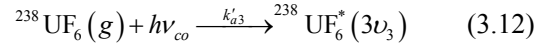
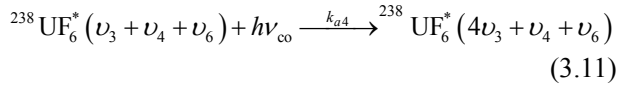
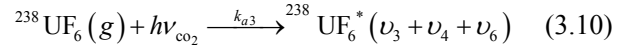
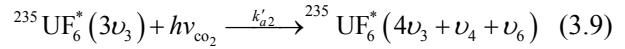
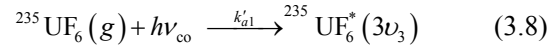
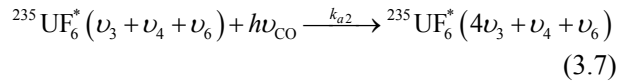
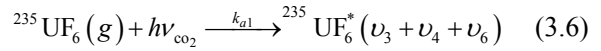
$$\begin{aligned} \dot{N}_{Ai} &\approx -k_{Li}^* N_B N_{Ai} = -K_{Li}^* N_{Ai}, \\ K_{Li}^* &= K_{Li} \quad k_a, k_b > 0, \quad K_{Li}^* = K_T \quad k_a, k_b = 0, \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.5)$$

其中,  $N_{A1}$ ,  $N_{A2}$  和  $N_B$  分别是 <sup>235</sup>UF<sub>6</sub>, <sup>238</sup>UF<sub>6</sub> 和 HCl 分子的密度;  $K_{L1}$  和  $K_{L2}$  是 CO 激光作用下的反应速率;  $K_T$  是热反应速率;  $k_a$  和  $k_b$  是选择性激发速率;  $k_{v-v}$ ,  $k_{v-M}$  和  $k_L$  分别是振动-振动转移, 碰撞转移和光敏反应速率系数。另外自发辐射被忽略。所有的计算结果列于表 2 中。

**Table 2. Isotopic selectivity of CO laser-catalyzed photochemical reaction of UF<sub>6</sub> + HCl (T = 253 K)**  
**表 2. CO 激光催化光化学反应 UF<sub>6</sub> + HCl (T = 253 K) 的铀同位素选择因子**

Intracavity power	100 W	200 W	300 W
$I_{CO}$	100 W·cm <sup>-2</sup>	200 W·cm <sup>-2</sup>	300 W·cm <sup>-2</sup>
<sup>235</sup> σ	2 × 10 <sup>-22</sup> cm <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>-22</sup> cm <sup>2</sup>	2 × 10 <sup>-22</sup> cm <sup>2</sup>
<sup>238</sup> σ	(1/1.5) <sup>235</sup> σ	(1/1.5) <sup>235</sup> σ	(1/1.5) <sup>235</sup> σ
$K_L$	0.036 s <sup>-1</sup>	0.036 s <sup>-1</sup>	0.036 s <sup>-1</sup>
$K_T$	0.016 s <sup>-1</sup>	0.016 s <sup>-1</sup>	0.016 s <sup>-1</sup>
$K_{v-v}$	0.036 s <sup>-1</sup>	0.036 s <sup>-1</sup>	0.036 s <sup>-1</sup>
$K_{v-M}$	0.0036 s <sup>-1</sup>	0.0036 s <sup>-1</sup>	0.0036 s <sup>-1</sup>
$\beta(1)$ (at t = 1 s)	1.08149	1.04158	1.02797
$\beta(10)$ (at t = 10 s)	1.07240	1.0376	1.02546
$\beta(20)$ (at t = 20 s)	1.0655	1.03459	1.02351

双激光系统(CO 和 CO<sub>2</sub>)的光化学反应模型主要的激光激发过程如下:



其中  $k_{a1}$ ,  $k_{a2}$ ,  $k'_{a1}$ ,  $k'_{a2}$ ,  $k_{a3}$ ,  $k_{a4}$ ,  $k'_{a3}$  和  $k'_{a4}$  分别是各自对应过程中的选择性激发几率。所有的计算结果列于表 3 中。

可见共同使用 CO<sub>2</sub> 和 CO 激光比单独使用 CO 激光催化 UF<sub>6</sub> + HCl 反应得到的铀同位素浓缩因子高。当激光强度  $I_{CO} = 200 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  和温度 T = 253 K 时, 铀同位素选择性因子分别为  $\beta(1) = 1.04158$  和  $\beta(10) = 1.0376$ ; 当激光强度  $I_{CO} = 300 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  和相同温度时, 铀同位素选择性因子分别为  $\beta(1) = 1.02797$  和  $\beta(10) = 1.02546$ 。当  $I_{CO_2} = I_{CO} = 50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  时(T = 235 K), 共同使用 CO<sub>2</sub> 和 CO 激光催化 UF<sub>6</sub> + HCl 反应可得到选择性因子  $\beta(1) = 4.05338$ 。激光强度是影响铀同位素选择性的重要因素, 其中强度为 50~100 W·cm<sup>-2</sup>

时最适合。假使  $K_{v-v} = K_L$  时计算的选择性因子和实验值符合的很好, 因此这个假设可以作为相关计算的前提。很显然, 确切的反应动力学研究和对  $UF_6$  分子的选择性激发过程比我们在本文中的假使情况更加复杂。

### 3.3. $U_2F_6$ 分子的结构

$U_2F_6$  分子有  $D_{3d}$  和  $D_{3h}$  两种对称性结构。在限制对称性的条件下, 初步计算表明  $D_{3d}$  对称性的能量比  $D_{3h}$  更低。当不限制其对称性的时候, 不管它的最初结构是  $D_{3d}$  还是  $D_{3h}$  对称性, 其最终优化结构都是  $D_{3d}$  对称性。所以说  $D_{3d}$  对称性比  $D_{3h}$  更加稳定, 即  $U_2F_6$  分子的基态结构是  $D_{3d}$  对称性。

我们用 BLYP 泛函和 TZP 基组对  $D_{3d}$  对称性的  $U_2F_6$  分子做了几何优化计算, 发现其基电子态为单重态。U-U 键长, U-F 键长和 U-U-F 键角的计算值分别是: 2.468 Å, 2.069 Å 和 120.0°C。 $U_2F_6$  分子中的 U 是 +3 价, 其 12 个价电子中有 6 个剩余而形成三重键。包括 U 和 F 原子所有电子的电子组态为:

$$\begin{aligned} & \dots(2A_{1u})^2(2A_{2g})^2(18E_{1u})^4(18E_{1g})^4(20A_{2u})^2 \\ & (19E_{1u})^4(21A_{1g})^2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

### 3.4. $U_2F_6$ 分子的振动频率和同位素位移

我们用 BLYP 泛函和 TZP 基组计算了  $U_2F_6$  分子的振动频率、偶极矩强度和红外光谱强度, 其结果列于表 4 中。到目前为止还没有任何关于  $U_2F_6$  分子的实验值作为对比。 $U_2F_6$  分子有 12 个振动模型:  $T_{mol} = 3A_{1g} + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_{1g} + 3E_{1u}$ , 在表 4 中对所有的振动模型的对称性分布做了详细的描述, 在这 12 种模型中只有  $A_{2u}(\nu_6$  和  $\nu_7)$  和  $E_{1u}(\nu_1, \nu_{11}$  和  $\nu_{12})$  是红外活性, 这五种振动模型  $\nu_1, \nu_6, \nu_7, \nu_{11}$  和  $\nu_{12}$  分别对应于对称伸缩, 变形对称伸缩, 反对称伸缩, 变形反对称伸缩和弯曲模型。此外  $E_{1u}(\nu_1)$  和  $A_{2u}(\nu_7)$  模型对应的红外活性最强, 分别为  $241.330 \text{ cm}^{-1}$  和  $389.035 \text{ cm}^{-1}$ 。

大多数分子的光谱是复杂的。同位素对振动光谱的影响最大, 且较重分子的同位素位移较小。多原子分子有多个振型, 核通常参加几个振型的振动, 其同位素位移分布于几个振型, 按 Redlich-Teller 法则, 不同振型的同位素彼此不独立。对于  $UF_6$  分子来说, 中心原子不参加其它振型的振动, 只有  $T_{1u}$  模型频率拥

**Table 3. Calculated isotopic selectivity of double-laser-catalyzed photochemical reaction of  $UF_6 + HCl$**   
**表 3. CO 和  $CO_2$  激光催化光化学反应  $UF_6 + HCl$  的铀同位素选择因子**

	Intracavity power (T = 235 K)			
	50 W	100 W	200 W	300 W
$CO_2$ laser	50 W	100 W	200 W	300 W
$CO$ laser	50 W	100 W	200 W	300 W
$I_{CO_2}$	$50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$200 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$300 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
$^{235}\sigma_{CO_2}$	$2 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$
$^{238}\sigma_{CO_2}$	$6.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	$6.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	$6.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$	$6.3 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$
$I_{CO}$	$50 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$200 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$300 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
$^{235}\sigma_{CO}$	$2 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$	$2 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$
$^{238}\sigma_{CO}$	$4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$	$4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$
$K_{L1}, K_{L2}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$
$K_{L1}, K_{L2}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$
$K_T$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$
$K_{V-V}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$	$0.016 \text{ s}^{-1}$
$K'_{V-V}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$	$0.036 \text{ s}^{-1}$
$K''_{V-V}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$	$0.08 \text{ s}^{-1}$
$K_{V-M}$	$0.0036 \text{ s}^{-1}$	$0.0036 \text{ s}^{-1}$	$0.0036 \text{ s}^{-1}$	$0.0036 \text{ s}^{-1}$
$\beta(1)$	4.05338	2.53037	1.78326	1.48007
$\beta(5)$	3.85676	2.44712	1.74559	1.45696
$\beta(10)$	3.64867		1.71035	

**Table 4. Calculated vibrational frequencies  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ), dipole strength and absorption intensity (in  $\text{KM/mol}$ ) of  $U_2F_6$**   
**表 4.  $U_2F_6$  分子的振动频率, 偶极矩和红外强度计算结果**

Vibration	Symmetry	Frequencies	Dipole Strength	IR.int.
$\nu_1$	$E_{1u}$	550.871	1697.461	241.330
$\nu_2$	$A_{1g}$	253.543	0.000	0.000
$\nu_3$	$E_{1g}$	132.679	0.000	0.000
$\nu_4$	$A_{1u}$	21.711	0.000	0.000
$\nu_5$	$E_{1g}$	546.129	0.000	0.000
$\nu_6$	$A_{2u}$	157.276	223.092	9.671
$\nu_7$	$A_{2u}$	590.319	2548.523	389.035
$\nu_8$	$A_{1g}$	144.512	0.000	0.000
$\nu_9$	$E_{1g}$	52.908	0.000	0.000
$\nu_{10}$	$A_{1g}$	620.216	0.000	0.000
$\nu_{11}$	$E_{1u}$	134.837	255.442	9.644
$\nu_{12}$	$E_{1u}$	27.335	1598.227	11.883

有同位素位移。对于  $U_2F_6$  分子来说, 只有  $A_{2u}$  和  $E_{1u}$  模型频率拥有同位素位移。不同的同位素分子有稍微不同的转动常数, 从而有不同的振-转跃迁频率, 产生附加的同位素位移, 但  $UF_6$  分子不存在此效应。分子同位素相对位移与分子的质量差成正比, 与分子的

质量成反比。分子的质量越大，其相对位移量越小。同时还说明质量大的同位素分子比质量小的同位素分子频率小。在自然界中 U 原子主要有两个稳定的同位素  $^{238}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$ 。在实验上人们也有测量出了  $^{238}\text{UF}_6$  和  $^{235}\text{UF}_6$  同位素分子的位移。在本文中，我们重点分析了  $\text{UF}_6$  和  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的各自最大的同位素位移。对于  $\text{UF}_6$  分子，反对称伸缩频率  $\nu_3$  的同位素位移是  $\Delta\nu(^{235}\text{UF}_6 - ^{238}\text{UF}_6) = 0.714 \text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的对称伸缩频率  $\nu_7$  的同位素位移为  $\Delta\nu(^{235}\text{U}_2\text{F}_6 - ^{238}\text{U}_2\text{F}_6) = 1.739 \text{ cm}^{-1}$ 。很明显  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的同位素位移要比  $\text{UF}_6$  分子大的多，而同位素位移的大小对激光分离同位素有至关重要的作用。所以我们根据计算结果预测出  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子有可能是比  $\text{UF}_6$  分子更加适合的激光分离同位素的原料。当然这还需要人们对其进行更深入的研究。

#### 4. 结论

我们使用 BLYP 泛函和 TZP 基组计算了  $\text{UF}_6$  和  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的平衡键长和振动频率。通过与已有的实验值对比可知计算得到的光谱数据误差较小，可见用此方法研究铀化合物的性质是可行的。另外我们在理论上研究了 CO 激光辐射下的  $\text{UF}_6 + \text{HCl}$  光化学反应和铀同位素的选择性，得到了  $^{235}\text{UF}_6$  分子的吸收带  $3\nu_3$  的铀浓缩因子。接着又研究了由  $\text{CO}_2$  和 CO 激光共同辐射  $\text{UF}_6 + \text{HCl}$  反应的动力学过程，并计算得到了这个反应过程中的分子吸收带  $(4\nu_3 + \nu_4 + \nu_6)$  的铀同位素浓缩因子。结果表明由  $\text{CO}_2$  和 CO 激光共同辐射  $\text{UF}_6 + \text{HCl}$  反应时能够使反应速率加快，会有更好的铀同位素选择性，即同时用 CO 和  $\text{CO}_2$  激光要比单独用其中的一种激光获得的铀浓缩因子高，其原因需要进一步研究。最后我们用相同方法对  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的振动频率和同位素位移做了计算，发现  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的 12 种

模型中只有  $A_{2u}(\nu_6$  和  $\nu_7)$  和  $E_{1u}(\nu_1, \nu_{11}$  和  $\nu_{12})$  是红外活性，其中  $\nu_1$  和  $\nu_7$  振动模型对应的红外活性最强。此外  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子的同位素位移计算值要比  $\text{UF}_6$  分子大的多，而同位素位移的大小对激光分离同位素有至关重要的作用。所以我们预测  $\text{U}_2\text{F}_6$  分子有可能是比  $\text{UF}_6$  分子更加适合的激光分离同位素的原料。

#### 参考文献 (References)

- [1] 肖啸菴. 同位素分离[M]. 北京: 原子能出版社, 1999.
- [2] 吕百达, 匡一中. 激光分离同位素[J]. 激光杂志, 1986, 7(5): 284-290.
- [3] 宋文忠, 古端. 六氟化铀低温红外光谱[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12(3): 175-179.
- [4] R. S. McDowell, L. B. Aspree and R. T. Paine. Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride. *Journal of Chemical Physics*, 1974, 61(1): 3571-3580.
- [5] D. L. Hildenbrand, K. H. Lau. Redetermination of the thermochemistry of gaseous  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UF}_5$ , and  $\text{UF}$ . *Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(2): 1420-1425.
- [6] R. N. Compton. On the formation of positive and negative ions in gaseous  $\text{UF}_6$ . *Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(10): 4478-4485.
- [7] J. M. Eerkens.  $\text{D}_6$  Reaction chemistry of the  $\text{UF}_6$  isotope process. *Optics Communications*, 1976, 18(1): 32-33.
- [8] 徐葆裕, 胡建勋, 郑成法. 六氟化铀与卤化氢气体的反应动力学研究[J]. 化学学报, 1997, 55(10): 979-982.
- [9] J. W. Eerkens. Spectral considerations in the laser isotope separation of Uranium Hexafluoride. *Applied Physics A*, 1976, 10(1): 15-31.
- [10] J. W. Eerkens. International Uranium Enrichment Conference. California: Monterey, 1989.
- [11] L. Gagliardi, B. O. Roos. Quantum chemical calculations show that the uranium molecule  $\text{U}_2$  has a quintuple bond. *Nature*, 2005, 433: 848-851.
- [12] G. Te, Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and T. Ziegler. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 2001, 22(9): 931-967.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke and K. M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [14] E. van Lenthe, E. J. Baerends and J. G. Snijders. Relativistic regular two component Hamiltonians. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 99(6): 4597-4610.
- [15] M. Kimura, V. Schomaker, D. M. Smith and B. Weinstock. Electron diffraction investigation of the hexafluorides of tungsten, osmium, iridium, uranium, neptunium, and plutonium. *Journal of Chemical Physics*, 1967, 48(9): 4001-4012.