

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИЙ $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$ И $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$

К.Ю. Хромов, А.В. Орлов, И.А. Белов, В.А. Невиница

НИЦ «Курчатовский Институт»

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1



Квантово-механические методы применены для оценки энергетических барьеров реакций диссоциации и рекомбинации  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$ . Показано, что энергетика этих реакций является сильно асимметричной – барьеры реакций диссоциации превышают барьеры реакций рекомбинации более чем на 4 эВ. С помощью прецизионных квантово-механических расчетов определены равновесные атомные конфигурации  $F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$  и  $UF_6$ . Полученные в результате расчетов длины связей U-F хорошо согласуются с экспериментальными данными. Обнаружено, что реакция распада  $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  либо является безбарьерной, либо величина энергетического барьера для такой реакции меньше, чем разрешающая возможность метода (~ 0.1 эВ). Для распада  $UF_6 \rightarrow UF_4 + F_2$  присутствует энергетический барьер высотой около 0.3 эВ. Предложено начальное приближение для расположения атомов  $UF_6$  с целью поиска седловых точек реакций диссоциации  $UF_6$ . В данной начальной конфигурации все семь атомов молекулы  $UF_6$  расположены в одной плоскости. При этом атомы F находятся в вершинах правильного шестиугольника, а атом U – в центре такого шестиугольника. Результаты работы могут быть использованы для определения констант термических реакций диссоциации и рекомбинации  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$ , которые необходимы для моделирования физико-химических процессов, происходящих при обогащении отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

**Ключевые слова:** двойной каскад, радиолиз, гексафторид урана, регенерированный уран, замкнутый топливный цикл.

## ВВЕДЕНИЕ

Замыкание топливного цикла требует новых подходов к обогащению регенерированного урана. До сих пор рецикл урана ограничивался, в основном, рециклом регенерата из однократно переработанного ОЯТ, облученного до сравнительно небольших выгораний. Однако тенденции развития топливного цикла таковы, что запасы ОЯТ с низким выгоранием почти все исчерпаны, но вместо них накоплены новые, уже с более высоким выгоранием в существенно возросших объемах. Потребности снижения массы захораниваемых отходов приводят к пониманию необходимости многократного рецикла регенерированных ядерных материалов и, в первую очередь, урана, который составляет более 90% ОЯТ. Физика многократного рецикла урана такова, что в последовательности рециклов, от предыдущего к последу-

© К.Ю. Хромов, А.В. Орлов, И.А. Белов, В.А. Невиница, 2021

ющему, происходит непрерывный рост содержания изотопа  $^{236}\text{U}$ , который, в свою очередь, приводит к росту содержания  $^{232}\text{U}$  [1]. Этот изотоп является основным нежелательным компонентом в составе регенированного урана, который затрудняет его использование в силу наличия в его цепочке распада дочерних продуктов, чей распад сопровождается излучением гамма-квантов высокой энергии [2]. Содержание этого изотопа ограничивается самым жестким образом на минимальном, по возможности, уровне [3]. Как показывают результаты расчетов, начиная с некоторого рецикла, как правило, со второго (при небольших выгораниях с третьего), наступает момент, когда при переработке определенного объема ОЯТ нет возможности использовать весь выделенный регенерат для производства эквивалентного количества свежего топлива. И основной причиной этого является именно  $^{232}\text{U}$  из-за несоблюдения ограничения на содержание этого изотопа при обогащении регенированного урана. Решение проблемы может быть получено путем применения двойных каскадов, которые позволяют осуществить очистку обогащенного регенированного урана. Пример каскада такого типа изображен на рис. 1 [4]. Его особенностью является то, что помимо топлива с необходимыми свойствами и обедненного урана на выходе из каскада также присутствует отход, который состоит из урана с обогащением от 20% и выше, содержащего значительную долю изотопа  $^{232}\text{U}$ . Эта фракция урана (отбор  $P_2$  на рис. 1) невелика по относительной массе, а концентрация  $^{232}\text{U}$  в ней на несколько порядков, в зависимости от номера рецикла и обогащения во втором каскаде, превосходит допустимое ограничение по содержанию  $^{232}\text{U}$  в низкообогащенном уране (НОУ).

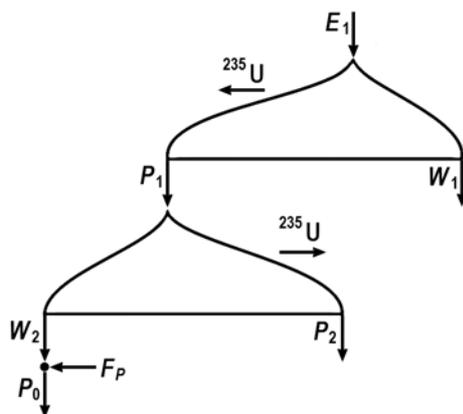


Рис. 1. Схема двойного каскада для рецикла регенированного урана:  $E_1$  – поток регенированного урана;  $P_1$  – поток отбора первого каскада, являющийся питанием второго каскада;  $P_2$  – поток отбора второго каскада (отход очистки от изотопа  $^{232}\text{U}$ );  $W_1$  – поток отвала первого каскада;  $W_2$  – поток тяжелой фракции второго каскада;  $F_P$  – поток НОУ-разбавителя;  $P_0$  – финальный продукт (товарный НОУ)

С точки зрения дальнейшего обращения этот материал в принципе является проблемным. Единственным доступным способом в настоящее время является разбавление отвальным ураном [5,6], однако этот способ автоматически приводит к потере значительных количеств изотопа  $^{235}\text{U}$ . Попыткой предотвратить эти потери является разработка двойного каскада с возвратом потока отбора, в котором содержащая изотоп  $^{232}\text{U}$  фракция с высоким содержанием  $^{235}\text{U}$  разбавляется новой партией регенерата и вновь подается на вход каскада [7]. Однако этот способ требует дополнительного обоснования, в том числе и с точки зрения радиационной стойкости гексафторида урана, в котором происходят реакции радиолиза, вызванные внутренним источником альфа-излучения [8,9]. Следует отметить, что публикации экспериментальных данных, имеющих отношение к проблеме радиолиза гексафторида урана, в открытых источниках ограничены, за исключением уже упомянутой работы

[8] и еще двух работ тех же авторов, причем в них описывается один и тот же эксперимент.

Одними из основных реакций, происходящих с  $UF_6$  под воздействием внутреннего источника излучения и термического воздействия, являются реакции диссоциации:



Для определения скоростей как термической, так и для радиационно-индуцированной диссоциации важнейшее значение имеют энергетические барьеры, которые должны преодолеть отдельные атомы исходных веществ для достижения локального минимума потенциальной энергии, соответствующего продуктам реакции. Такие процессы, лежащие в основе химической кинетики, описываются в настоящее время с помощью теории переходного состояния [10].

Экспериментальное определение таких барьеров и атомной геометрии, соответствующей переходному состоянию, вызывает огромные трудности, связанные с малым временем пребывания атомов вблизи переходного состояния. Лишь в последнее время после разработки метода фемто-химической инфракрасной спектроскопии [11] появилась возможность приближенного определения геометрии переходного состояния экспериментальным путем. Применение традиционных экспериментальных методов определения скоростей химических реакций, основанных на измерении изменения количества реагентов и продуктов с течением времени [12], затруднено в случае с диссоциацией  $UF_6$  наличием нетермического радиационно-индуцированного вклада.

Таким образом, теоретические, расчетные методы определения являются исключительно важными. В квантовой химии развиты надежные методы расчетов энергетических характеристик атомов, молекул и кристаллов [13, 14]. Обзор последних применений квантово-химических методов к исследованиям переходных состояний приведен в [15].

В работе с помощью квантово-химических методов исследуются энергетические барьеры и переходные состояния реакций



## МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для квантово-механических расчетов в работе применялась программа Quantum Espresso [16, 17] с использованием псевдопотенциалов, построенных по принципу Projected Augmented Waves (PAW) [18]. Использовался обменно-корреляционный функционал в виде PBE96 [19]. Максимальная энергия плоских волн в базисных функциях составляла 520 эВ.

### Определение равновесных геометрических конфигураций молекул

#### $F_2$ , $UF_4$ , $UF_5$ и $UF_6$

В расчетах использовались периодические граничные условия. Для того чтобы можно было пренебречь взаимным влиянием молекул, находящихся в соседних периодических образах, выполнялся подбор размера элементарной ячейки. Использовались элементарные ячейки кубической формы с длиной ребра от  $d_{\min} = 1$  нм до  $d_{\max} = 2$  нм. Подбор необходимого размера ячейки производился на примере молекулы  $UF_4$ . Путем численных экспериментов определено, что при повышении размера элементарной ячейки свыше  $d = 1.6$  нм изменение энергии молекулы  $UF_4$  не превосходило 0.01 эВ. В дальнейшем все расчеты выполнялись при  $d = 1.6$  нм.

Для определения равновесных геометрических конфигураций проводилась оптимизация положений атомов путем поиска локальных минимумов потенциальной

энергии. Оптимизированные таким образом атомные геометрии молекул  $F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$  и  $UF_6$  изображены на рис. 2.

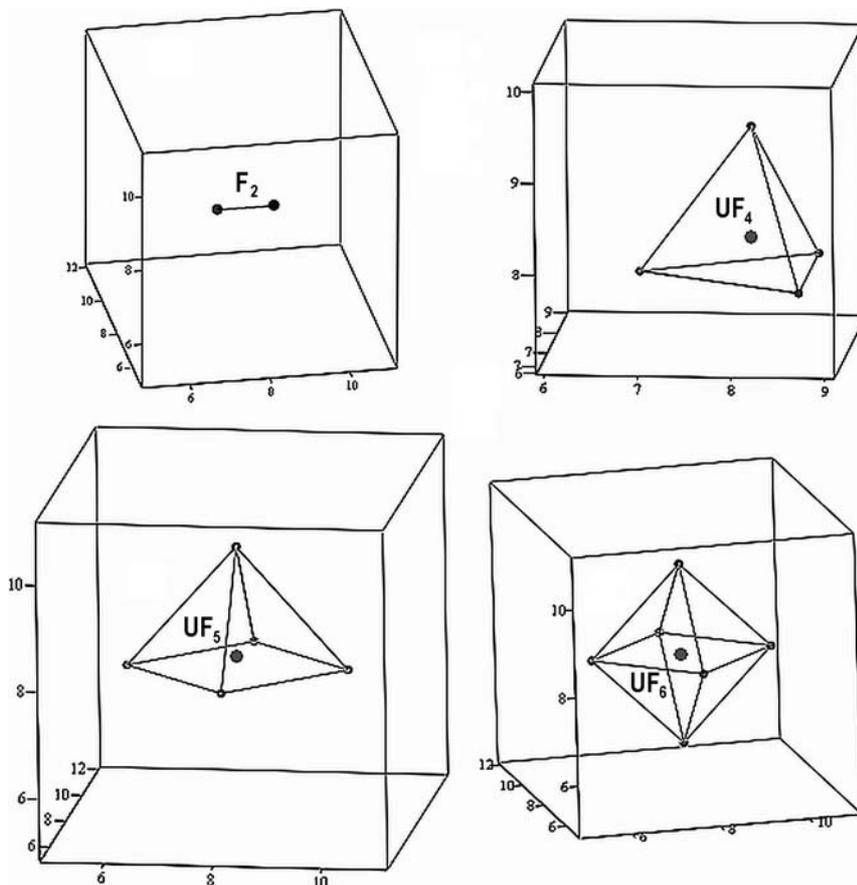


Рис. 2. Оптимизированные атомные геометрии молекул  $F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$  и  $UF_6$

Для определения точности квантово-химических методов расчета структуры молекул выполнено сравнение длины связей с экспериментальными значениями. Сравнение приведено в табл. 1. Расхождение расчетных и экспериментальных значений для всех молекул не превышает 1%.

Таблица 1

**Расчетные и экспериментальные значения межатомных расстояний в молекулах  $F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$  и  $UF_6$**

Молекула	Длина связи U-F (F-F для $F_2$ ) расчет, пм	Длина связи U-F (F-F для $F_2$ ) эксперимент, пм	Источник эксперимента
$F_2$	142.4	144	[20]
$UF_4$	207.4	$205.6 \pm 0.1$	[21]
$UF_5$	203.3	200	[22]
$UF_6$	202.4	199.8	[23]

**Определение энергий конфигураций  $UF_5 + F$  и  $UF_4 + F_2$**

В качестве первого шага для оценки энергетического барьера реакций диссоциации  $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \rightarrow UF_4 + F_2$  сравнили энергию молекулы  $UF_6$  с суммой энер-

гий молекулы  $UF_5$  и атома F и суммой энергий молекул  $UF_4$  и  $F_2$  соответственно. Значения энергий приведены в табл. 2.

**Энергии молекулы  $UF_6$  и комплексов  $UF_5 + F$  и  $UF_4 + F_2$**

Таблица 2

Конфигурация	Энергия, эВ	Разница энергий с $UF_6$ , эВ
$UF_6$	-45.732	0
$UF_5 + F$	-41.227	4.505
$UF_4 + F_2$	-38.428	7.304

На основании данных табл. 2 можно сделать качественные выводы о соотношении скоростей реакций диссоциации ( $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \rightarrow UF_4 + F_2$ ) и реакций рекомбинаций ( $UF_5 + F \rightarrow UF_6$  и  $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$ ). Разности энергий между конфигурациями весьма высоки: 4.505 и 7.304 эВ соответственно, причем энергия молекулы  $UF_6$  ниже. Таким образом, скорости реакций рекомбинации будут намного выше скоростей реакций диссоциации. Для количественного определения скоростей прямой и обратной реакций требуется определение энергетических характеристик седловой точки между конфигурациями, соответствующими реагентами и продуктами реакции.

**Определение энергетических барьеров реакций  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$**

Для определения геометрии и энергии переходных состояний используются различные методы, например, Nudged Elastic Band (NEB) [24] и метод димера [25]. Метод NEB, в основном, используется для нахождения потенциальных барьеров для диффузии в кристаллах и на поверхностях кристаллов. В этих случаях существуют хорошо определенные локальные минимумы потенциальной энергии, соответствующие перемещению мигрирующего атома на небольшое расстояние.

Метод NEB является достаточно простым в использовании. Для его применения достаточно создать несколько атомных конфигураций, полученных путём линейной интерполяции атомных конфигураций, соответствующих двум минимумам потенциальной энергии. Использование метода NEB для нахождения переходных состояний химических реакций затруднено, поскольку формально один из минимумов потенциальной энергии соответствует продуктам реакции, находящимся на бесконечности, что вызывает проблемы со сходимостью численных алгоритмов.

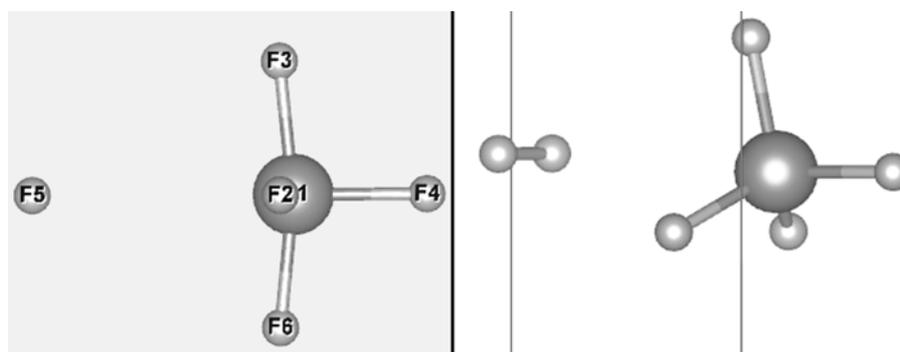


Рис. 3. Атомные конфигурации, соответствующие максимальному удалению F от  $UF_5$  (слева) и  $F_2$  от  $UF_4$  (справа), используемые для определения барьеров реакций диссоциации и рекомбинации

Однако для качественной оценки барьера химической реакции можно воспользоваться идеями, заложенными в метод NEB. С этой целью построено несколько атомных конфигураций путем интерполяции атомных положений в молекуле  $UF_6$  и

в крайних положениях комплексов  $UF_5 + F$  и  $UF_4 + F_2$ . В этих крайних положениях атом и молекула фтора находятся на максимально далеких расстояниях, возможных с учетом выбранного размера объема моделирования и периодических граничных условий, от атомов, входящих в  $UF_5$  и  $UF_4$  соответственно. Крайние атомные конфигурации, соответствующие максимальному удалению F от  $UF_5$  и  $F_2$  от  $UF_4$ , показаны на рис. 3.

Для каждой интерполяционной конфигурации между молекулой  $UF_6$  и крайними положениями атомов в комплексе выполнялись расчеты полной энергии без релаксации атомных положений. Зависимости энергии системы атомов вдоль таких интерполяционных путей представлены на рис. 4.

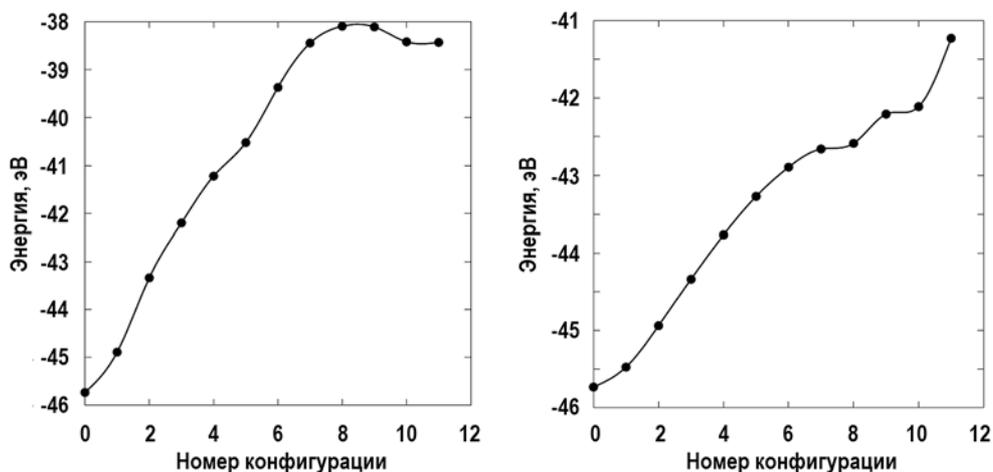


Рис. 4. Значения для различных интерполяционных конфигураций атомных положений комплекса  $UF_4 + F_2$  (слева) и  $UF_5 + F$  (справа). Конфигурация с номером 0 соответствует молекуле  $UF_6$ , конфигурация с номером 11 – максимально удаленным положениям атомов, изображенным на рис. 3

Для реакции рекомбинации  $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$  с помощью такого алгоритма выполнена оценка энергетического барьера. Это барьер примерно равен 0.34 эВ. Барьер для реакции диссоциации равен 7.64 эВ. Для реакций  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  не удалось оценить высоту энергетического барьера вследствие его малой точности. Однако для пар конфигураций 7-8 и 9-10 значения энергий очень близки. По-видимому, энергетический барьер может реализоваться для атомных геометрий, близких к данным конфигурациям.

#### Определение состояний реакций $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$ и $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$

Конечной целью является не только определение энергетических реакций, но и вычисление констант реакций, которые позволяют рассчитывать кинетику протекания реакций. Для этой цели необходимо знать не только высоту энергетического барьера, но и колебательные спектры исходной молекулы и атомной конфигурации, соответствующей переходному состоянию.

Для определения переходного состояния используется метод димера [25]. В данном методе при наличии атомной конфигурации, являющейся некоторым предсказанным приближением к геометрии переходного состояния, производится анализ колебательных частот атомов в данной конфигурации. Как правило, если начальное приближение хорошо предсказано, одна из собственных частот является мнимой, а остальные – действительными. Наличие мнимой частоты в колебательных спектрах является указанием на неустойчивость.

Смещая атомы вдоль собственного вектора, соответствующего мнимой собственной частоте, в методе димера добиваются уточнения положения седловой точки. Как

правило, переходным состояниям при химических реакциях соответствуют седловые точки первого рода, когда лишь одна из собственных частот является мнимой. Однако в литературе есть сообщения о возможном существовании седловых точек второго рода, когда две собственные частоты являются мнимыми [26, 27].

Хорошим приближением для начала поиска седловой точки является, по-видимому, конфигурация, когда все атомы расположены в одной плоскости. Действительно, если минимизировать потенциальную энергию системы при дополнительном условии, что в одном из направлений атомы смещаться не могут, то, по крайней мере, для  $2N$  направлений в  $3N$ -конфигурационном пространстве, где  $N$  количество атомов, будут наблюдаться локальные минимумы. Локальным минимумам будут соответствовать положительные квадраты собственных частот и, следовательно, действительные собственные частоты.

Для поиска начального приближения к седловой точке реакций  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$  выполнена оптимизация положений атомов в одной плоскости. Полученная атомная конфигурация изображена на рис. 5. Как и ожидалось, атомы F расположились в вершинах правильного шестиугольника, в центре которого находится атом U. В дальнейшем планируется использовать метод димера для уточнения переходного состояния, начиная с конфигурации, изображенной на рис. 5.

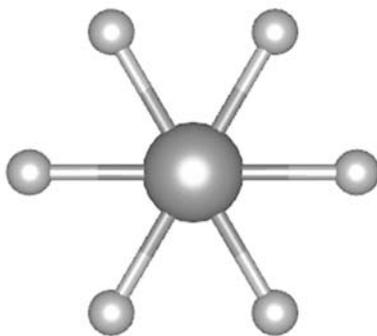


Рис. 5. Атомная конфигурация атома U и шести атомов F, полученная путем минимизации потенциальной энергии при расположении атомов в одной плоскости. Атом U находится в центре правильного шестиугольника, а атомы F – в вершинах шестиугольника

Отметим также, что константа реакции для распада  $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  оценивалась экспериментально в [28].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью основополагающих квантово-механических методов начато исследование энергетических барьеров реакций  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  и  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$ . Рассчитанные разности энергий между молекулой  $UF_6$  и комплексами  $UF_5 + F$  и  $UF_4 + F_2$  превышают 5 эВ, что указывает на сильно различающиеся скорости реакций диссоциации и рекомбинации. Причем энергия молекулы  $UF_6$  ниже, чем комплексов, следовательно, скорость реакций рекомбинации ожидается выше, чем скорость реакций диссоциации. Для более точного определения энергетических характеристик указанных реакций подготовлена начальная конфигурация для поиска атомных конфигураций, соответствующих седловой точке.

Для реакции рекомбинации  $UF_4 + F_2 \rightarrow UF_6$  получена величина энергетического барьера, равная 0.34 эВ. Для реакции рекомбинации  $UF_5 + F \rightarrow UF_6$  в рамках используемого относительно простого подхода энергетический барьер не обнаружен. Требуется дополнительное исследование. Такие исследования должны включать в себя прежде всего расчеты энергетических характеристик указанных реакций с ис-

пользованием более точных, по сравнению с применявшимися в этой работе, обменно-корреляционных функционалов для электронной подсистемы. Эти расчеты требуют значительных вычислительных ресурсов, однако могут быть выполнены при использовании современных вычислительных кластеров.

Результаты работы могут быть использованы для определения констант рассмотренных химических реакций и, следовательно, для корректной параметризации физико-химических моделей, описывающих кинетику процессов, происходящих при распаде  $UF_6$ .

### Благодарности

Работа поддержана НИЦ «Курчатовский институт» (приказ №1879 от 22.08.2019).

Результаты работы были получены с использованием вычислительных ресурсов ОВК НИЦ «Курчатовский институт», <http://computing.nrcki.ru/>.

### Литература

1. Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А., Алексеев П.Н., Дудников А.А., Невиница В.А., Прохоров В.Н., Чибиняев А.В. Эволюция изотопного состава регенерированного урана при многократном рецикле в легководных реакторах с подпиткой природным ураном. // ВАНТ. Сер. Физика ядерных реакторов. – 2010. – Вып. 4. – С. 70-80.
2. Матвеев Л.В., Ценгер Э.М. Уран-232 и его влияние на радиационную обстановку в ядерном топливном цикле. – М.: Энергоиздат, 1985. – 72 с.
3. Кислов А.И., Титов А.А., Дмитриев А.М., Синцов А.Е. Радиационные аспекты использования регенерированного урана на ОАО «МСЗ» при производстве ядерного топлива. // Ядерная и радиационная безопасность. Специальный выпуск. – 2012. – С. 52-59.
4. Смирнов А.Ю., Невиница В.А., Фомиченко П.А., Гусев В.Е., Сулаберидзе Г.А. Обогащение регенерированного урана в двойном каскаде газовых центрифуг с его полным возвратом в воспроизводство топлива. // Вестник НИЯУ МИФИ. – 2018. – Т. 7. – № 6. – С. 449-457.
5. Мазин В.И., Водолазских В.В., Крутых В.Н., Мазур Р.Л., Фомин А.В., Журинов В.А. Способ изотопного восстановления регенерированного урана. // Патент RU2497210C1 – 2013.
6. Водолазских В.В., Козлов В.А., Мазин В.И., Стерхов М.И., Шидловский В.В., Щелканов В.В. Способ изотопного восстановления регенерированного урана. // Патент RU2282904C2 – 2006.
7. Смирнов А.Ю., Павловичев А.М., Щеренко А.И., Невиница В.А., Сулаберидзе Г.А., Бландинский В.Ю., Родионова Е.В., Гусев В.Е. Топливный цикл легководного реактора с полным использованием регенерированного урана. // Вестник НИЯУ МИФИ. – 2019. – Т. 8. – Вып. 6. – С. 498-506.
8. Shiflett C.H., Steidlitz M.E., Rosen F.D., Davis W. Jr. The Chemical Effect of Alpha Particles on Uranium Hexafluoride. // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – Vol. 7. – PP. 210-223.
9. Белов И.А., Гроль А.В., Невиница В.А., Повещенко О.Ю., Смирнов А.Ю., Сулаберидзе Г.А. Радиолит обогатенного  $^{232,234}U$  гексафторида регенерированного урана на этапе временного хранения на разделительном производстве. // Атомная энергия. – 2019. – Т. 126. – Вып. 5. – С. 268-272.
10. Baron Peters. Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations. – Elsevier, 2017.
11. Zewail Ahmed H. Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond. – World Scientific Series in XX-th Century Chemistry, 1994.
12. Avery H.E. Basic Reaction Kinetics and Mechanisms. – MacMillan Press, 1974.
13. Jensen Frank. Introduction to Computational Chemistry. – Wiley, 2007. – 2<sup>nd</sup> edition.
14. Lewars Errol G. Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. – Springer, 2016. – 3<sup>rd</sup> edition.
15. Han Keli and Chu Tianshu ed. Reaction Rate Constant Computations Theories and

Applications. – Royal Society of Chemistry, 2013.

16. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., De Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – P. 395502. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

17. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., De Gironcoli S., Delugas P., Di Stasio R.A. Jr., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Kьзькbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncь S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X. and Baroni S.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2017. – Vol. 29. – Art. 465901.

18. *Kresse G. and Joubert D.* // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59. – P. 1758.

19. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple. // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77. – PP. 3865-3868.

20. *Chomaker Verners and Stevenson D.P.* Some Revisions of the Covalent Radii and the Additivity Rule for the Lengths of Partially Ionic Single Covalent Bonds. // Journal of the American Chemical Society. – 1941. – Vol. 63. – PP. 37-40.

21. *Konings R.J.M., Booij A.S., Kovacs A., Girichev G.V., Giricheva N.I., Krasnova O.G.* The Infrared Spectrum and Molecular Structure of Gaseous  $UF_4$ . // Journal of Molecular Structure. – 1996. – Vol. 378. – PP. 121-131.

22. *Jones Llewellyn H. and Ekberg Scott.* Potential Constants and Structure of the  $UF_5$  Monomer. // The Journal of Chemical Physics. – 1977. – Vol. 67. – P. 2591.

23. *Seip Hans M.* Studies on the Failure of the First Born Approximation in the Electron Diffraction. // Acta Chemica Scandinavica. – 1965. – Vol. 19. – P. 1955.

24. *Henkelman G. and Jynsson H.* Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113. – P. 9978.

25. *Henkelman G. and Jynsson H.* A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces using only First Derivatives. // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 111. – P. 7010.

26. *Heidrich Dietmar and Quapp Wolfgang.* Saddle Points of Index 2 on Potential Energy Surfaces and their Role in Theoretical Reactivity Investigations. // Theor. Chim. Acta. – 1986. – Vol. 70. – PP. 89-98.

27. *Minyaev R.M., Getmanskii I.V., Quapp W.* A Second-Order Saddle Point in the Reaction Coordinate for the Isomerization of the  $NH_3$  Complex: Ab initio Calculations. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2004. – Vol. 78. – No. 9. – PP. 1494-1498.

28. *Bostick W.D., McCulla W.H., Trowbridge L.D.* Gas-phase Thermal Dissociation of Uranium Hexafluoride: Investigation by the Technique of Laser-Powered Homogeneous Pyrolysis. // Report for the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC05-84OR21400. Электронный ресурс: <https://www.osti.gov/servlets/purl/6630899> (дата доступа 07.07.2020).

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

#### Авторы

Хромов Константин Юрьевич, начальник лаборатории, д.ф.-м.н.

E-mail: [Khromov\\_KY@nrcki.ru](mailto:Khromov_KY@nrcki.ru)

Орлов Андрей Викторович, главный специалист, к.ф.-м.н.

E-mail: [orlovav@obninsk.ru](mailto:orlovav@obninsk.ru)

Белов Иван Анатольевич, начальник лаборатории  
E-mail: vanya.belov.56@mail.ru

Невиница Владимир Анатольевич, руководитель отделения, к.т.н.  
E-mail: Neviniza\_VA@nrcki.ru

UDC 621.039.31

## **DETERMINATION OF THE ENERGY CHARACTERISTICS OF THE REACTIONS $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$ AND $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$**

Khromov K.Yu., Orlov A.V., Belov I.A., Nevinitza V.A.

NRC «Kurchatov Institute»

1 Akademician Kurchatov Sq., 123182 Moscow, Russia

### ABSTRACT

We used the quantum-mechanical methods to estimate the energy barriers of the dissociation and recombination reactions  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  and  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$ . The energy characteristics of these reactions are found to be strongly asymmetric: the dissociation reaction barriers exceed the recombination reactions barriers by more than 4 eV. The equilibrium atomic configurations of  $F_2$ ,  $UF_4$ ,  $UF_5$ , and  $UF_6$  have been determined using precision quantum mechanical calculations. The U-F bond lengths obtained as a result of the calculations are in good agreement with experimental data. It was found that the decay reaction  $UF_6 \rightarrow UF_5 + F$  is either barrier-free, or the energy barrier for such a reaction is less than the resolving power of the method ( $\sim 0.1$  eV). For the decay  $UF_6 \rightarrow UF_4 + F_2$ , there is an energy barrier with a height of about 0.3 eV. An initial approximation was proposed for the arrangement of  $UF_6$  atoms in order to find the saddle points of the  $UF_6$  dissociation reactions. In this initial configuration, all 7 atoms of the  $UF_6$  molecule are located in the same plane. The F atoms are located at the vertices of a regular hexagon, and the U atom is at the center of such a hexagon. The results of this work can be used to determine the constants of thermal reactions of dissociation and recombination  $UF_6 \leftrightarrow UF_5 + F$  and  $UF_6 \leftrightarrow UF_4 + F_2$ . These constants are necessary for modeling the physicochemical processes occurring during the enrichment of spent nuclear fuel (SNF).

**Key words:** double cascade, radiolysis, uranium hexafluoride, regenerated uranium, close fuel cycle.

### REFERENCES

1. Smirnov A.Yu., Sulaberidze G.A., Alekseev P.N., Dudnikov A.A., Nevinitza V.A., Prosyolkov V.N., Chibinyaev A.V. Evolution of Isotopic Composition of Reprocessed Uranium during the Multiple Recycling in Light Water Reactors with Natural Uranium Feed. *VANT. Ser. Fizika Yadernykh Reaktorov*. 2010, iss. 4, pp. 70-80 (in Russian).
2. Matveev L.V, Tsenter E.M. *Uranium-232 and its Influence on the Radiation Situation in the Nuclear Fuel Cycle*. Moscow. Energoizdat Publ., 1985, 72 p. (in Russian).
3. Kislov A.I., Titov A.A., Dmitriev A.M., Sintsov A.E. Radiation Aspects of the use of Regenerated Uranium at JSC «MSZ» in the Production of Nuclear Fuel. *Yadernaya i Radiatsionnaya Bezopasnost'. A Special Issue*. 2012, pp. 52-59 (in Russian).
4. Smirnov A.Yu., Nevinitza V.A., Fomichenko P.A., Gusev V.E, Sulaberidze G.A.

Enrichment of Regenerated Uranium in a Double Cascade of Gas Centrifuges with its Full Return to Fuel Reproduction. *Vestnik NIYaU MIFI*. 2018, v. 7, no. 6, pp. 449-457 (in Russian).

5. Mazin V.I., Vodolazskikh V.V., Krutikh V.N., Mazur R.L. Fomin A.V., Zhurin V.A. *Method of Isotopic Recovery of Regenerated Uranium*. Patent RU2497210C1, 2013 (in Russian).

6. Vodolazskikh V.V., Kozlov V.A., Mazin V.I., Strehov M.I., Shidlovsky V.V., Schelkanov V.V. *Method of Isotopic Recovery of Regenerated Uranium*. Patent RU2282904C2, 2006 (in Russian).

7. Smirnov A.Yu., Pavlovichev A.M., Scherenko A.I., Nevinitza V.A., Sulaberidze G.A., Blandinsky V.Yu., Rodionova E.V., Gusev V.E. LWR Fuel Cycle with Reprocessed Uranium Complete Recycling. *Vestnik NIYaU MIFI*. 2019, v. 8, no. 6, pp. 498-506 (in Russian).

8. Shiflett C.H., Steidlitz M.E., Rosen F.D., Davis W. Jr. The Chemical Effect of Alpha Particles on Uranium Hexafluoride. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958, v. 7, pp. 210-223.

9. Belov I.A.; Grol' A.V.; Nevinitza V.A.; Poveshchenko O.Yu., Smirnov A.Yu., Sulaberidze G.A. Radiolysis of  $^{232,234}\text{U}$  Enriched Regenerated Uranium Hexafluoride at the Temporary Storage Stage in a Separation Plant. *Atomnaya Energiya*. 2019, v. 126, iss. 5, pp. 305-309 (in Russian).

10. Baron Peters. *Reaction Rate Theory and Rare Events Simulations*. – Elsevier, 2017.

11. Zewail Ahmed H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific Series in XX-th Century Chemistry, 1994.

12. Avery H.E. *Basic Reaction Kinetics and Mechanisms*. MacMillan Press, 1974.

13. Jensen Frank. *Introduction to Computational Chemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. Wiley, 2007. –

14. Lewars Errol G. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 3<sup>rd</sup> edition. Springer, 2016.

15. Han Keli and Chu Tianshu ed. *Reaction Rate Constant Computations Theories and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2013.

16. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., De Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009, v. 21, p. 395502. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

17. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., De Gironcoli S., Delugas P., Di Stasio R.A. Jr., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Kьзькbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncй S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X. and Baroni S. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017, v. 29, art. 465901.

18. Kresse G. and Joubert D. *Phys. Rev. B*. 1999, v. 59, p. 1758.

19. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996, v. 77, pp. 3865-3868.

20. Chomaker Verners and Stevenson D.P. Some Revisions of the Covalent Radii and the Additivity Rule for the Lengths of Partially Ionic Single Covalent Bonds. *Journal of the American Chemical Society*. 1941, v. 63, pp. 37-40.

21. Konings R.J.M., Booij A.S., Kovacs A., Girichev G.V., Giricheva N.I., Krasnova O.G. The Infrared Spectrum and Molecular Structure of Gaseous  $\text{UF}_4$ . *Journal of Molecular Structure*. 1996, v. 378, pp. 121-131.

22. Jones Llewellyn H. and Ekberg Scott. Potential Constants and Structure of the  $\text{UF}_5$  Monomer. *The Journal of Chemical Physics*. 1977, v. 67, p. 2591.

23. Seip Hans M. Studies on the Failure of the First Born Approximation in the Electron Diffraction. *Acta Chemica Scandinavica*. 1965, v. 19, p. 1955.

24. Henkelman G. and Jynsson H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* 2000, v. 113, p. 9978.

25. Henkelman G. and Jynsson H. A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces using only First Derivatives. *J. Chem. Phys.* 1999, v. 111, p. 7010.

26. Heidrich Dietmar and Quapp Wolfgang. Saddle Points of Index 2 on Potential Energy Surfaces and their Role in Theoretical Reactivity Investigations. *Theor. Chim. Acta*. 1986, v. 70, pp. 89-98.

27. Minyaev R.M., Getmanskii I.V., Quapp W. A Second-Order Saddle Point in the Reaction Coordinate for the Isomerization of the  $\text{NH}_5$  Complex: Ab initio Calculations. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2004, v. 78, no. 9, pp. 1494-1498.

28. Bostick W.D., McCulla W.H., Trowbridge L.D. Gas-phase Thermal Dissociation of Uranium Hexafluoride: Investigation by the Technique of Laser-Powered Homogeneous Pyrolysis. *Report for the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC05-84OR21400*. Available at: <https://www.osti.gov/servlets/purl/6630899> (accessed Jul. 07, 2020).

#### Authors

Khromov Konstantin Yurievich, Head of Laboratory. Dr. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: Khromov\_KY@nrcki.ru

Orlov Andrey Viktorovich, Chief Expert, Cand. Sci. (Phys.-Math.)

E-mail: orlovav@obninsk.ru

Belov Ivan Anatolievich, Head of Laboratory

E-mail: vanya.belov.56@mail.ru

Nevinitsa Vladimir Anatolievich. Head of the Division, Cand. Sci. (Engineering)

E-mail: Neviniza\_VA@nrcki.ru