

PuH 和 PuH₂的分子结构与分子光谱^y

高 涛, 王红艳, 蒋 刚, 朱正和

(四川大学原子分子物理所, 四川 成都 610065)

摘 要: 采用密度泛函 B3LYP 方法计算给出了镅系元素 Pu 的氢化物 PuH($X^8\Sigma$) 基态分子结构与光谱数据, 以及 Murrell-sorbie 势能函数. 对于 PuH₂ 分子的计算表明, 其基态为 C_{2v} 结构, 电子状态为 X^7B_1 , 计算同时也给出了平衡结构和光谱数据, 并拟合得到其全空间多体展式解析势能函数.

关键词: 分子结构; 势能函数; 有效原子实势

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

铈-氢体系是一种复杂但极为重要的二元体系, 对该体系动力学过程的研究, 无疑对金属铈 Pu 腐蚀及防护是极为重要的. 目前已有文献几乎都集中于体系的热力学研究^[1], 动力学研究至今尚未涉及, 主要原因可能是没有完整的光谱数据, 而计算又由于 Pu 的核外电子数多达 94, 相关效应与相对论效应明显, 难以给出准确的数据. 只有 20 世纪 70 年代末提出并完善的相对论有效原子实势才使准确的计算成为可能^[2,3].

本文基于 Pu 相对论有效原子实势(RECP) SDD 和 H 原子 6-31+ + G** 基集合, 首次用 B3LYP 方法计算了 PuH 和 PuH₂ 分子的平衡结构和光谱数据, 并拟合得出 PuH($X^8\Sigma$) 的 Murrell-Sorbire(M-S) 势能函数和 PuH₂ 基态的全空间解析势能函数.

2 PuH 与 PuH₂的分子电子状态和离解极限^[4]

要获得合理的 PuH 与 PuH₂ 势能函数就必须有对应的电子状态和正确离解极限. Pu 的基态为 7F_g , 当生成 PuH(C_{∞v}) 分子时, 其对称性会降低, $^7F = ^7\Sigma \oplus ^7\Pi \oplus ^7\Delta \oplus \dots$; 设 H 处于基态($^2S \Rightarrow X^2\Sigma^+$), 则两者直积, 并约化分解为 $X^2\Sigma^+ \otimes ^7F_g = ^{6,8}\Sigma + ^6\Pi + ^6\Delta \dots$, 因此基态 H 和 Pu 生成 PuH 的电子状态有 $^6\Sigma, ^8\Sigma, ^6\Pi, ^8\Pi, \dots$ 等. 以上可表示为 H

(S_g) + Pu(7F_g) \rightarrow PuH($^{6,8}\Sigma + ^{6,8}\Pi + ^{6,8}\Delta \dots$). 根据微观过程可逆性原理, PuH 分子 $X^{6,8}\Sigma$ 的离解极限为 H(2S_g) 和 Pu(7F_g), 即:

$$\text{PuH}(X^{6,8}\Sigma) \rightarrow \text{H}^2(S_g) + \text{Pu}^7(F_g), \quad (1)$$

对于 $^6\Sigma$ 和 $^8\Sigma$ 何者为基态, 尚需量子力学计算确定.

同理, 可以推导得到 PuH₂(X^7B_1) 的离解极限. 表示如下:

$$\text{PuH}_2(X^7B_1) = \begin{cases} \text{Pu}(^7F_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+), \\ \text{PuH}(X^8\Sigma) + \text{H}(^2S_g), \\ 2\text{H}(^2S_g) + \text{Pu}(^7F_g) \end{cases} \quad (2)$$

3 计算方法

(1) 基函数与相对论有效原子实势(RECP)

相对论原子实势 RECP 方法使用由全电子相对论原子 Hartree-Fock 数值波函数计算得到的单电子有效势来取代 Hamiltonian 算符中涉及原子实的电子势能项, 它有效地处理了 Darwin 修正和 mass-velocity 修正, 是一种准确程度很高的近似方法^[2].

本文对于⁹⁴Pu 原子用 SDD 势和基函数来计算 (原子实包含 60 个电子, 其余 $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 5f^6 6p^6 7s^2$ 为价电子). 氢原子 H 采用 6-31+ + G** 全电子基函数.

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 06 - 07

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10176017)

作者简介: 高 涛(1969-), 男(汉族), 四川仁寿人, 副教授, 从事分子结构与分子光谱研究.

(2) 密度泛函计算方法及 B3LYP

密度泛函理论(DFT) 是通过构造电子密度的能量泛函来模拟电子相关的一种近似方法, 这种方法将电子能量分成动能、电子-核吸引能和 Coulumb 排斥能及交换-相关几个部分分别计算, 即有(依次):

$$E = E^T + E^J + E^{XC} + E^V, \quad (3)$$

式中还列出了核-核的排斥势, 每一项均为电子密度的函数(E^V 除外). 其中 E^V , E^T , E^J 各项均对应经典能量, 容易写出来, 比如 E^J :

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (4)$$

难点在于交换能的表达, 通常:

$$E^{XC} = \int (\rho_a(\mathbf{r}), \rho_b(\mathbf{r}), \Delta\rho_a(\mathbf{r}) \Delta\rho_b(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}, \quad (5)$$

不同的近似方法对该项有不同的简化, 本文使用的

是将梯度修正的 Becke 交换泛函和三参数的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起的 B3LYP 方法.

B3LYP 算法和 SDD 基函数均已包含在 Gaussian98 软件中^[5].

4 计算结果

(1) PuH 分子的 $X^8 \Sigma^-$ 势能函数

采用 Pu 的 SDD 和 H 的 6-31+ + G** 基函数, 用 B3LYP 计算表明 PuH 分子的 $X^8 \Sigma^-$ 为基态, 将单点势能值用正规方程组拟合 M-S 势能函数

$$V(\rho) = - D_e (1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3) \exp(- a_1 \rho), \quad (6)$$

式中 D_e 为离解能, $\rho = R - R_e$, R_e 为平衡核间距, 得到 $X^8 \Sigma^-$ 电子态势能函数系数见表 1.

可由 Murrell-Sorbie 解析势能函数求出对应各态的光谱参数, 公式可参见文献[4].

表 1 PuH 分子 $X^8 \Sigma^-$ 电子态的 M-S 势能函数系数及各阶力常数

	D_e / eV	$R_e / \text{\AA}$	$a_1 / \text{\AA}^{-1}$	$a_2 / \text{\AA}^{-2}$	$a_3 / \text{\AA}^{-3}$	$f_2 / (\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-2})$	$f_3 / (\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-3})$	$f_4 / (\text{aJ} \cdot \text{\AA}^{-4})$
PuH($X^8 \Sigma^-$) <i>ab initio</i>	1.876	2.108	2.665	1.959	0.626	0.956	-3.087	7.306
H ₂ ($X^1 \Sigma_g^+$) $\exp^{[4-6]}$	4.747	0.741	3.961	4.064	3.574	-	-	-

(2) PuH₂ 分子的体系势能函数

I) PuH₂ 分子平衡结构与振动频率 在 B3LYP 水平, 对 PuH₂ 分子可能的各种构型进行优化计算, 得到 PuH₂ 分子基态为 C_{2v} 结构, 电子状态为 $X^7 B_1$, 表 2 给出了平衡结构及光谱常数.

表 2 PuH 分子 $X^8 \Sigma^-$ 态的平衡结构及光谱数据

	$R_e / \text{\AA}$	B_e / cm^{-1}	a_e / cm^{-1}	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e / \text{cm}^{-1}$
<i>ab initio</i>	2.108	3.782 4	0.008 56	1 271.78	20.420

II) PuH₂ 分子多体项展式的解析势能函数

根据 PuH₂ 分子基态的离解极限式(2), 体系多体展式势能函数可以写为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{PuH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{PuH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{H}_2}^{(2)}(R_3) + V_{\text{PuH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (7)$$

式中的二体项 PuH 和 H₂ 采用 M-S 函数, 数值已在表 1 中给出. 三体项 $V_{\text{PuH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$, 为了满足分子内 2 个 PuH 键的交换对称性, 需用对称内坐标:

$$\begin{vmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} R_1 - R_1^0 \\ R_2 - R_2^0 \\ R_3 - R_3^0 \end{vmatrix}, \quad (8)$$

式中的 R_i^0 为参考结构, 本文取 C_{2v} 结构, $R_1^0 = R_2^0 = 2.037$, $R_3^0 = 3.234 \text{\AA}$, S_1, S_2 和 S_3 为对称内坐标, 这样三体项就可表示为

$$V_{\text{PuO}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (9)$$

式中 P 为对称内坐标的多项式, T 为量程函数

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3 + C_6 S_1^2 + C_7 S_3^2, \quad (10)$$

表 3 基态 PuH₂(C_{2v}) 的结构与性质参数

平衡结构	$R_{\text{PuH}} = 2.0368 \text{ \AA}$	$r_{\text{PuH}} = 2.0368 \text{ \AA}$
	$\angle \theta = 105.139^\circ$	
能量*	-4.4736 eV	
力常数/(ato. unit)	$f_{RR} = 0.06972$	$f_{Rr} = -0.005276$
	$f_{R0} = -0.001028$	$f_{00} = 0.07496$
振动频率/cm ⁻¹	$\nu_1(A_1) = 516.10$	$\nu_2(A_1) = 1301.92$
	$\nu_3(B_2) = 1397.16$	

* 基态原子的能量为分子体系能量零点.

$$T = (1 - \text{Tanh} \frac{\gamma_1 S_1}{2})(1 - \text{Tanh} \frac{\gamma_3 S_3}{2}), \quad (11)$$

其中 S_2 对 R_1 与 R_2 交换反对称, 但分子结构应是等同的, 为此, P 中 S_2 只能含偶次项.

要求得 $V_{\text{PuH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$, 需定出 $C_1 - C_7$, γ_1 和 γ_3 , 其中系数 $C_1 - C_7$ 由表 3 所列条件确定, γ_1 和 γ_3 由非线性优化方法给出, 这样三体项所有系数就确定了, 结果列于表 4.

根据 PuH₂ 分子解析势能函数(8)式, 可以作出等值势能面图, 如图 1 所示.

表 4 分析势能函数的系数

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	γ_1	γ_3
-0.7323	0.1246	-0.1774	-0.08463	-1.5881	0.4034	0.7341	1.5	0.3

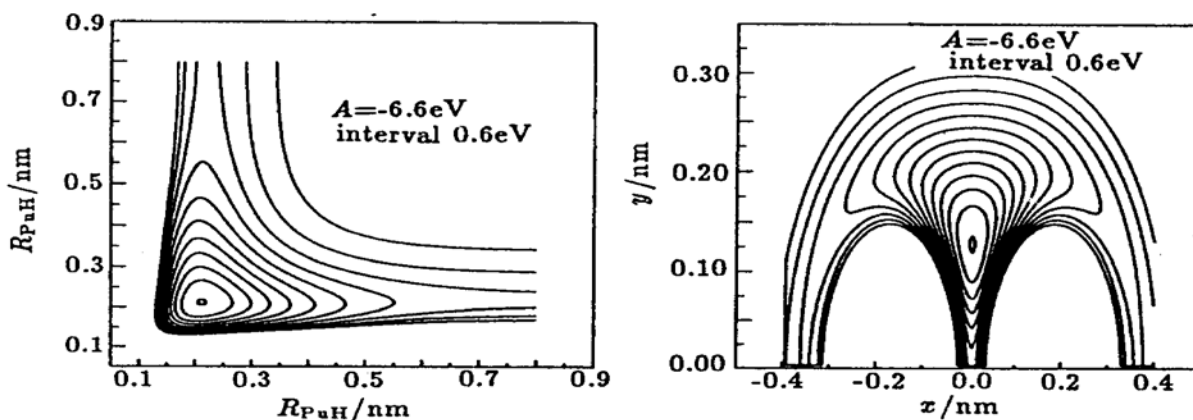


图 1 PuH₂等值势能面图

(a) $\theta = 105.139^\circ$, PuH 键伸缩振动图; (b) $R_{\text{PuH}} = 3.234 \text{ \AA}$, Pu 旋转图.

5 讨论

本文采用原子分子反应静力学推导出基态 PuH 和 PuH₂ 分子的电子状态分别为 $X^8 \Sigma^-$ 和 $X^7 B_1$, 并给出了 B3LYP/SDD 计算验证, 计算还给出了相应的分子结构和光谱数据.

使用多体项展式理论方法, 拟合得到了基态 PuH₂($X^7 B_1$) 分子的分析势能函数, 其势能表面准确

地再现了稳态的 C_{2v} 结构. 根据势能函数(8)式绘制的等值势能图 1, 正确地复现了 PuH₂($X^7 B_1$) 的结构特征. 图 1(a) 固定 $\angle \text{HPuH} = 105.139^\circ$, 表示 Pu-H 键对称伸缩振动的等值势能图. 从图中可见, 无论是由 $\text{H} + \text{PuH} \rightarrow \text{PuH}_2$ 或 $\text{Pu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{PuH}_2$ 时均存在势阱, 易生成络合物, 并且反应途径上不存在明显的势垒, 应该是无阈能反应. 进一步的研究还有待于反应动力学的证实.

参 考 文 献:

[1] Oetting F L, Hodges A E III, Haschke J M, et al. The Capacity of PuH_{1.9}(8-350 K), PuH₂(340-360 K), and Recommended Ther-

modynamics Properties of PuH₂ to 600 K[J]. J Chem Theomdyn, 1984, 16: 139.

- [2] Hay P T, Wadt W R, Kahn L R, *et al.* *ab initio* Studies of AuH, AuCl, HgH, HgCl₂ Using Relativistic Effective Core Potentials[J]. J Chem Phys, 1978, **69**: 984.
- [3] Hay P J, Wadt W R. *ab Initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculation Potentials for Main Group Elements Na to Bi[J]. J Chem Phys, 1985, **82**: 270.
- [4] 朱正和, 俞化根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [5] Frisch M J, Trucks G W, Pople J A, *et al.* Gaussian 98[M \]. Revision A.9. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1998.

Molecular Structures and Spectrum for PuH and PuH₂ Molecules*

GAO Tao, WANG Hong-yan, JIANG Gang, ZHU Zheng-he

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: The molecular structure and spectrum for plutonium hydrides PuH and PuH₂ have been worked out with the B3LYP/SDD method. The Murrel-Sorbie function for PuH and Many Body expanded potential energy function are also fitted to the calculations.

Key words: core potential potential energy function; molecular structure; relativistic effective

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10176017)