

PuHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子的势能函数与稳定性*

李 权¹⁾²⁾ 刘晓亚¹⁾ 王红艳¹⁾ 朱正和¹⁾

¹⁾ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

²⁾ 四川师范大学化学系, 成都 610066)

傅依备 汪小琳 孙 颖

(西南核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(2000 年 4 月 2 日收到, 2000 年 6 月 25 日收到修改稿)

用密度泛函 B3LYP 方法对 PuHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子进行了理论研究. 结果表明, PuH⁺, PuH²⁺ 分子离子能稳定存在, 基态电子状态是 X⁷Σ⁻ (PuH⁺) 和 X⁸Σ⁻ (PuH²⁺), 并导出了相应的几何性质、力学性质和光谱数据. PuH³⁺ (7Σ⁻) 分子离子不能稳定存在.

关键词: PuHⁿ⁺, 分子离子, 势能函数, 密度泛函理论 (DFT)

PACC: 3120D, 3420

1 引 言

金属钷有活泼的化学性质, 极易与 H₂, H₂O (g), O₂ 和 CO 等物质发生反应. PuO 分子和 PuH 分子是重要的钷化合物, PuO 分子及分子离子的结构和势能函数, 文献 [1, 2] 已有报道, 文献 [3] 报道了 PuH 分子的势能函数与光谱数据. 关于 PuH 分子离子的势能函数与稳定性尚未见报道. 关于 PuH 分子离子的稳定性对钷材料的理论研究, 对于进一步提高钷表面的抗腐蚀能力有重要意义.

锕系元素化合物的核外电子数多, 交换作用比较复杂, 相对论效应不能忽视. 用 *ab initio* 研究锕系元素化合物时, 在相对论有效原子实势 (RECP)^[4] 近似下, 用密度泛函理论 (DFT) 可方便地处理电子相关问题, 给出的结果合理可靠, 与实验结果符合甚好^[2, 5-7].

本文采用 Gaussian 94 程序, 在 Pu 原子 RECP 近似下, 用 B3LYP (Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化 DFT 方法) 方法对 PuHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子体系进行研究.

2 对称化基函数 (SBF)

Pu 原子使用文献 [6] 报道的收缩基函数

[3s3p2d2f], 即 3 个 s 型轨道, 分别用 5 个、6 个和 1 个高斯函数展开; 3 个 p 型轨道, 分别用 4 个、5 个和 1 个高斯函数展开; 2 个 d 型轨道, 均用 1 个高斯函数展开; 2 个 f 型轨道, 均用 2 个高斯函数展开. H 原子用 6-311G* 基函数 (4s3p1d), 即 4 个 s 型轨道, 分别用 6 个、3 个、1 个和 1 个高斯函数展开; 3 个 p 型轨道, 分别用 3 个、1 个和 1 个高斯函数展开; 1 个 d 型极化轨道, 用 1 个高斯函数展开. 计算 PuH 分子离子时基函数共为: 7 (s 轨道) + 6 × 3 (p 轨道) + 3 × 5 (d 轨道) + 2 × 7 (f 轨道) = 54 个, 展开基函数所用高斯函数为: 23 + 45 + 15 + 28 = 111 个.

PuH 分子离子属 C_{∞v} 群, 计算时用其子群 C_{2v} 群, C_{2v} 群共有四类不可约表示, 即四个类型的电子状态 A₁, A₂, B₁ 和 B₂ 以及四个类型的分子轨道 a₁, a₂, b₁ 和 b₂. 上述 54 个基函数必须进行对称匹配才有实际物理意义. 根据 C_{2v} 群的原子轨道型对称化基函数可得 PuH 分子离子的四个不可约表示的原子轨道型对称化基函数, 具体如下:

A₁ 23 个 SBF 即 7 个 S, 6 个 P_z, 3 个 d_{z²}, 3 个 d_{x²-y²}, 2 个 f_{z³}, 2 个 f_{z(x²-y²)} 轨道函数,

A₂ 5 个 SBF 即 3 个 d_{xy}, 2 个 f_{zxy} 轨道函数,

B₁ 13 个 SBF 即 6 个 p_x, 3 个 d_{xz}, 2 个 f_{xz²}, 2 个 f_{x(x²-3y²)} 轨道函数,

B₂ 13 个 SBF 即 6 个 p_y, 3 个 d_{yz}, 2 个 f_{yz²}, 2

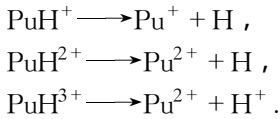
* 国家自然科学基金 (批准号: 19974026), 中国工程物理研究院基金 (批准号: 9950731) 和四川省教育厅青年基金 (川教计 26 号) 资助的课题.

个 $f_3(3x^2 - y^2)$ 轨道函数.

3 PuHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子的离解极限与势能函数

分子势能函数对应一定的电子状态,为了准确表达体系的势能函数,须首先确定正确的离解极限和可能的电子状态.可根据原子分子反应静力学原理^[8]来确定离解极限和可能电子状态.

从头计算给出 PuH⁺, PuH²⁺ 和 PuH³⁺ 分子离子的离解通道分别如下:



Pu⁺ 和 Pu²⁺ 的基电子状态分别为^[2] 8F_g 和 7F_g , H 和 H⁺ 的基电子状态分别为^[9] 2S_g 和 1S_g . 根据原子分子反应静力学原理, Pu⁺, Pu²⁺, H 和 H⁺ 属于 $SU(n)$ 群; PuH⁺, PuH²⁺ 和 PuH³⁺ 属于 $C_{\infty v}$ 群, $SU(n)$ 群的对称性高于 $C_{\infty v}$ 群, 当对称性降低形成分子离子时, $SU(n)$ 群的不可约表示可分解为 $S_{\infty v}$ 群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得 $C_{\infty v}$ 群的不可约表示, 即所形成分子离子的可能电子状态. Pu⁺ (8F_g) 和 H (2S_g) 分别分解为 $C_{\infty v}$ 群表示的直和为

$$\begin{aligned} ^8F_g &\longrightarrow ^8\Sigma^- \oplus ^8\Pi \oplus ^8\Delta \oplus ^8\Phi, \\ ^2S_g &\longrightarrow ^2\Sigma^+. \end{aligned}$$

两者直积并约化为

$$\begin{aligned} ^8F_g \otimes ^2S_g &= (^8\Sigma^- \oplus ^8\Pi \oplus ^8\Delta \oplus ^8\Phi) \otimes ^2\Sigma^+ \\ &= ^7\Sigma^- \oplus ^7\Pi \oplus ^7\Delta \oplus ^7\Phi. \end{aligned}$$

所以, PuH⁺ 分子离子的可能电子状态有 $^7\Sigma^-, ^9\Sigma^-, ^7\Pi, ^9\Pi, \dots$; 同理, PuH²⁺ 分子离子的可能电子状态有 $^6\Sigma^-, ^8\Sigma^-, ^6\Pi, ^8\Pi, \dots$; PuH³⁺ 分子离子的可能电子状态有 $^7\Sigma^-, ^7\Pi, ^7\Delta, ^7\Phi$.

采用 Pu 原子的 RECP 近似和 H 原子的 6-311G * 全电子基函数, 用 B3LYP 方法计算 PuH⁺ 分子离子 7 重态和 9 重态, PuH²⁺ 分子离子 6 重态和 8 重态, PuH³⁺ 分子离子 7 重态, 优化结果见表 1、表 2 和图 1—图 4.

由表 1 和图 1 知, PuH⁺ 分子离子的基态为 X $^7\Sigma^-$, 而 $^9\Sigma^-$ 为激发态, 由表 2 知, PuH²⁺ 分子离子的基态为 X $^8\Sigma^-$.

表 1 PuH⁺ 分子离子的电子组态、电子状态和平衡几何与能量的优化结果

电子组态	电子状态	平衡核间距 R _e /nm	平衡能量 E/Hartree
α 电子 σ π π σ π σ δ δ φ φ σ	$^7\Sigma^-$	0.208	-72.13649
β 电子 σ π π σ σ			
α 电子 σ σ π π σ π π δ δ φ φ σ	$^9\Sigma^-$	0.326	-72.065997
β 电子 σ σ π π			

表 2 PuH²⁺ 分子离子的电子组态、电子状态和平衡几何与能量的优化结果

电子组态	电子状态	平衡核间距 R _e /nm	平衡能量 E/Hartree
α 电子 σ π π σ σ σ δ δ π π σ	$^8\Sigma^-$	0.262	-71.65720
β 电子 σ π π σ			
α 电子 σ π π σ σ δ δ π π σ	$^6\Sigma^-$	0.196	-71.64430
β 电子 σ π π σ σ			

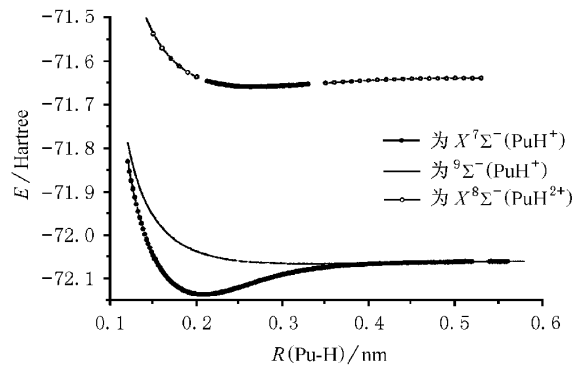


图 1 PuH⁺ 和 PuH²⁺ 分子离子的势能曲线

从头计算 Pu⁺ (8F_g), Pu²⁺ (7F_g) 和 H (2S_g) 的能量 E 分别为 -71.5773664, -71.149496 和 -0.5021559 Hartree; $E(\text{Pu}^+) + E(\text{H}) = -72.0795223$ Hartree 与 PuH⁺ 分子离子势能曲线(图 1)的渐近线能量值(-71.63664 Hartree)接近, $E(\text{Pu}^{2+}) + E(\text{H}) = -71.6516519$ Hartree 与 PuH²⁺ 分子离子势能曲线(图 1)的渐近线能量值(-72.63664 Hartree)接近, 所以, 根据原子分子反应静力学中的微观过程可逆性原理可得到, PuH⁺ (X $^7\Sigma^-$) 和 PuH²⁺ (X $^8\Sigma^-$) 的离解极限为

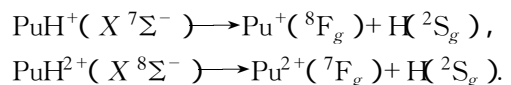


图 1—图 4 分别为 PuH⁺, PuH²⁺ 和 PuH³⁺ 分子离子的势能曲线, 图 2 和图 3 中实线为拟合函数曲线, 拟合函数为 Murrell-Sorbic (M-S) 势能函数⁸¹,

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

其中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡值.

图 2 和图 3 中的势能曲线均具有对应于分子稳定平衡结构的极小点, 说明 PuH⁺ ($X^7\Sigma^-$) 和 PuH²⁺ ($X^8\Sigma^-$) 分子离子是稳定存在的. 图 4 中的势能曲线仅具有对应于不稳定排斥态的排斥支, 无平衡核间距和平衡能量, 说明 PuH³⁺ ($7\Sigma^-$) 分子离子不能稳定存在.

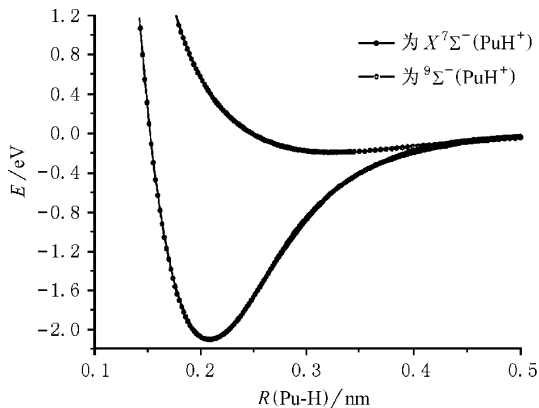


图 2 PuH⁺ 分子离子的势能曲线

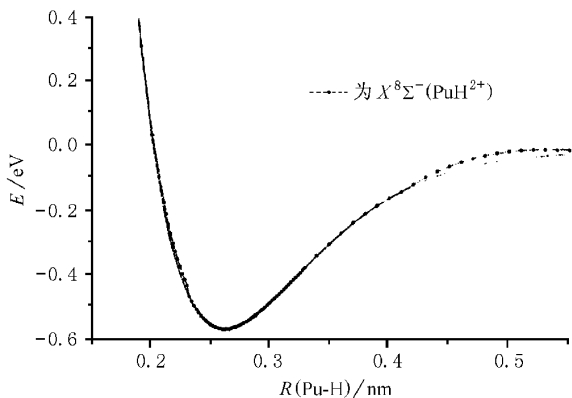


图 3 PuH²⁺ 分子离子的势能曲线

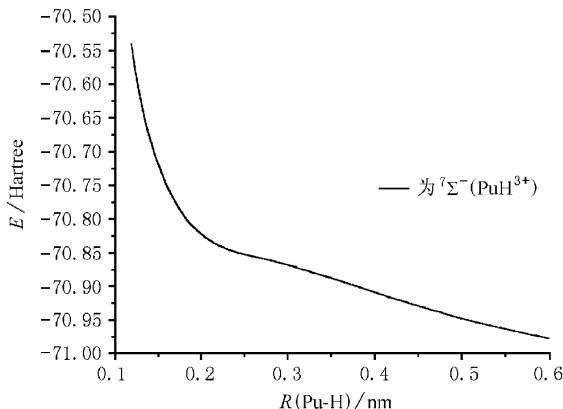


图 4 PuH³⁺ 分子离子的势能曲线

PuH⁺, PuH²⁺ 分子离子稳定存在和 PuH³⁺ ($7\Sigma^-$) 分子离子不稳定存在与对应的离解通道相关. PuH⁺ 和 PuH²⁺ 分子离子的离解通道分别为 Pu⁺ + H 和 Pu²⁺ + H, 两原子间只存在化学键力和核排斥力, 与一般的双原子分子一样, 势能曲线仅有一个极小点, 对应稳定的分子态. PuH³⁺ 分子离子的离解通道为 Pu²⁺ + H⁺, 两原子间除了化学键力和核排斥力外, 还存在较强的 Pu²⁺ 和 H⁺ 的库仑排斥力, 致使 PuH³⁺ ($7\Sigma^-$) 分子离子不能稳定存在.

用正规方程组拟合 M-S 势能函数得到的各参数值见表 3, 由从头计算得到的各电子状态的几何性质和由表 3 数据计算得到的力学与光谱数据见表 4.

由表 3 和表 4 数据可看出, 离解能越大, 力常量也越大, 分子离子越稳定, 稳定性 PuH⁺ 大于 PuH²⁺.

表 3 PuH⁺ ($X^7\Sigma^-$, $9\Sigma^-$), PuH²⁺ ($X^8\Sigma^-$) 的 M-S 参量

电子状态	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
PuH ⁺ ($X^7\Sigma^-$)	2.09511	29.615	255.56	869.98
PuH ⁺ ($9\Sigma^-$)	0.18998	21.143	129.63	302.20
PuH ²⁺ ($X^8\Sigma^-$)	0.571172	25.595	181.40	483.70

表 4 PuH⁺ ($X^7\Sigma^-$, $9\Sigma^-$), PuH²⁺ ($X^8\Sigma^-$) 的几何、力学、光谱数据

电子状态	R_e/nm	$f_2/aJ \cdot nm^{-2}$	$f_3/aJ \cdot nm^{-3}$	$f_4/aJ \cdot nm^{-4}$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/cm^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	偶极矩/Debye
PuH ⁺ ($X^7\Sigma^-$)	0.208	122.83	-3946.6	79330	1441.250	22.5623	3.8822	0.07703	3.6331
PuH ⁺ ($9\Sigma^-$)	0.326	5.715	-130.02	1749.2	310.8857	11.6836	1.5804	0.07096	1.0080
PuH ²⁺ ($X^8\Sigma^-$)	0.262	26.75	-785.1	14512	672.5718	18.7542	2.4468	0.0835	0.7560

4 分子离子的稳定性

原子离子的正价数可以很高,例如, U 原子可电离为 U^{91+} 甚至为裸核,然而稳定的三、四价以上正离子很少存在.这与分子内正电荷对之间的排斥有关.通常双原子分子或分子离子的势能曲线有一个势能极小的稳定态或为无极小的排斥态,或者同时有势能的极小和极大.已经熟知有三种可能出现势能极大,即由预离解所致,如 S_2 的 $^3\Sigma_u^-$ 和 $^3\Pi_u$ [10] 相交预离解,由不相交规则(noncrossing rule)所致,即分子群同一不可约表示的势能曲线避免相交而导致极大,还有由简并态消失所导致的 van der Waals 极大.

最近系列研究 [11-13] 指出,分子内正电荷对之间的排斥可导致第四种势能极大.例如, $HCl^{2+}(X^3\Sigma^-) \rightarrow H^+(^1S_g) + Cl^+(^3P_g)$, 可同时出现势能极小与极大, $R_{\min} = 0.1440 \text{ nm}$, $R_{\max} = 0.2180 \text{ nm}$, 两者能量差 $\Delta E = 0.6150 \text{ eV}$. 势能极小是核排斥与化学键力平衡所致,势能极大是化学键力与正电荷对(如 H^+ 和 Cl^+) 排斥平衡所致.同时具有势能极小与极大的分子,称为能量阱或火山态分子,有重要理论与应用研究价值.

高价分子离子的离解通道会增加,例如 AB^{2+} 分子离子有两种可能的离解通道, 1) $AB^{2+} \rightarrow A^{2+}$

+ B 2) $AB^{2+} \rightarrow A^+ + B^+$. 满足第一种离解通道的分子离子内只有化学键力和核排斥力,无正电荷对之间的排斥,与通常的双原子分子和单价双原子分子离子一样,只有势能极小,可稳定存在.如 PuH^{2+} 和 PuO^{2+} 分子离子 [2]. 符合第二种离解通道的分子离子内除了化学键力和核排斥力外,还存在正电荷对的库仑排斥力,如果库仑排斥力与核排斥力总是占优势,则其势能曲线将是完全排斥的,无能量极小点,如 HF^{2+} 分子离子 [12], PuO^{3+} 分子离子 [2]; 若化学键力与核排斥力平衡,将出现能量极小点,以及化学键力与库仑排斥力的平衡将引起势能极大值,如 HCl^{2+} , HBr^{2+} 和 HI^{2+} 分子离子 [11] 和 BH^{2+} , CH^{2+} , NH^{2+} 分子离子 [13].

本文研究进一步证实上述看法. $PuH^{2+}(X^8\Sigma^-)$ 尽管为二价正离子,但没有出现势能极大.因镧系元素的特征,低级电离势很小并且比较相近,例如, U 的第一,二,三级电离势为 4.96, 11.07 和 17.74 eV; 而 O 的第一,二,三级电离势为 13.58, 35.13 和 55.13 eV; H 的第一电离能为 13.595 eV. 所以,在 PuH^{2+} 中不会出现正电荷对 Pu^+ 和 H^+ , 而是 Pu^{2+} 和 H, 因而不出现势能极大.同理,可以说明 $PuH^+(X^7\Sigma^-)$ 无势能极大. $PuH^{3+}(^7\Sigma^-)$ 的不稳定态是因为在分子离子中存在比较强的正电荷间 Pu^{2+} 和 H^+ 的排斥所致.

- [1] T. Gao, H. Y. Wang, Z. H. Zhu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999) 2222 [in Chinese] 高 涛、王红艳、朱正和等, *物理学报* **48**(1999) 2222.]
- [2] Q. Li, X. Y. Liu, Z. H. Zhu *et al.*, *Acta Physico-Chimica Sinica* (to be accepted) [in Chinese] 李 权、刘晓亚、朱正和等, *物理化学学报* (待发表)]
- [3] T. Gao, H. Y. Wang, Z. H. Zhu *et al.*, *Chinese J. Atomic and Molec. Physics.*, **17**(2000) A6 [in Chinese] 高 涛、王红艳、朱正和等, *原子与分子物理学报*, **17**(2000) A6.]
- [4] H. Y. Wang, T. Gao, Z. H. Zhu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999) 2215 [in Chinese] 王红艳、高 涛、朱正和等, *物理学报* **48**(1999) 2215.]
- [5] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, **99**(1995), 11687.
- [6] S. G. Wang, D. K. Pan, W. H. E. Schwarz, *J. Chem. Phys.*, **102**(1995) 9296.
- [7] P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **109**(1998) 3875.

- [8] Z. H. Zhu, *Atomic and Molecular Reaction Statics* (Science Press, Beijing, 1996) [in Chinese] 朱正和, *原子分子反应静力学* (科学出版社, 北京, 1996).]
- [9] Z. H. Zhu, H. G. Yu, *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Science Press, Beijing, 1997) [in Chinese] 朱正和、俞华根, *分子结构与分子势能函数* (科学出版社, 北京, 1997).]
- [10] Y. J. Tang, Y. K. Zhao, Z. H. Zhu *et al.*, *Acta Physica Sinica* **47**(1998) 1600 [in Chinese] 唐永键、赵永宽、朱正和等, *物理学报* **47**(1998) 1600.]
- [11] Z. H. Zhu, F. H. Wang, B. Chen, M. L. Tan, H. Y. Wang, *Molec. Phys.*, **92**(1997) 1061.
- [12] F. H. Wang, Z. H. Zhu, C. L. Yang, F. Q. Jing, *Chin. Phys. Lett.*, **15**(1998) 715.
- [13] F. H. Wang, Z. H. Zhu, F. Q. Jing, *J. Molec. Structure*, **453**(1998) 71.

POTENTIAL ENERGY FUNCTION AND STABILITY OF PuHⁿ⁺(n = 1 , 2 , 3)*

LI QUAN^{a) b)} LIU XIAO-YA^{a)} WANG HONG-YAN^{a)} ZHU ZHENG HE^{a)}

^{a)} *Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China)*

^{b)} *Department of Chemistry , Sichuan Normal University , Chengdu 610066 ,China)*

FU YI-BEI WANG XIAO-LIN SUN YING

(Southwestern Institute of Nuclear Physics and Chemistry , Mianyang 621900 ,China)

(Received 2 April 2000 ; revised manuscript received 25 June 2000)

ABSTRACT

The theoretical study on PuHⁿ⁺(n = 1 , 2 , 3) using density functional method(B3LYP) shows that PuH⁺ and PuH²⁺ can be stable and PuH³⁺(⁷Σ⁻) cannot be stable. Electronic ground states are X ⁷Σ⁻(PuH⁺) and X⁸Σ⁻(PuH²⁺) ,and their force constants and spectroscopic data have been worked out.

Keywords : PuHⁿ⁺ , molecular ions , potential energy function , density functional theory

PACC : 3120D , 3420

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19974026) and by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 9950731).