

# Pu<sub>3</sub> 体系的结构与势能函数

蒙大桥<sup>1)2)</sup> 蒋 刚<sup>1)</sup> 刘晓亚<sup>1)2)</sup> 罗德礼<sup>1)2)</sup> 张万箱<sup>2)</sup> 朱正和<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 四川大学原子分子物理研究所 成都 610065)

<sup>2)</sup> 中国工程物理研究院 绵阳 621900)

(2000 年 9 月 24 日收到 2000 年 12 月 16 日收到修改稿)

用相对论有效原子实势(RECP)和密度泛函(B3LYP)方法对 Pu<sub>n</sub>(*n* = 2, 3)体系的结构进行了优化,得到了 Pu<sub>2</sub> 和 Pu<sub>3</sub> 分子的几何构型分别为 *D*<sub>∞h</sub>, *D*<sub>3h</sub>, 其基态分别为 13 和 19 重态. 在 B3LYP/RECP 水平上得到 Pu<sub>2</sub> 分子的光谱常数  $\omega_e = 52.3845 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e \chi_e = 0.0201 \text{ cm}^{-1}$  和 Pu<sub>3</sub> 分子的谐振频率( $\nu_1 = 56.9007 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 57.1816 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 64.0785 \text{ cm}^{-1}$ )等性质,并通过正规方程组和多体展式理论,得到了 Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub> 的分析势能函数.

关键词: Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub>, 分析势能函数

PACC: 3120E, 3130, 3420, 3520D

## 1 引 言

计算 Pu<sub>2</sub>、Pu<sub>3</sub> 的结构、性质和导出它们势能函数对了解 Pu 晶体的性质是非常必要和重要的. 由于锕系元素的同核双原子分子间存在 f-f 轨道的相互作用,它们之间的金属键的理论计算具有重要意义,其结构和性质的研究受到广泛关注. 非相对论的 MS-*X*<sub>α</sub> 和相对论有效原子实势(RECP, relativistic effective core potential)方法已用于研究 U<sub>2</sub> 和 Np<sub>2</sub> 分子的电子状态<sup>[1,2]</sup>,并已得到较好的应用.

锕系元素不仅存在  $\sigma$ ,  $\pi$  和  $\delta$  对称性,还出现了  $\phi$  轨道,而且相对论效应十分明显,作用机理比较复杂,全电子计算需要大得几乎不可能的计算量. 即使克服了这些计算困难,一般的 Hartree-Fock 方程和有关的波函数,由于未考虑相对论效应,也必将导致错误. 鉴于原子性质主要决定于价层电子,将固体物理学的有效原子实理论,推广到分子的量子力学,形成了分子的有效原子实势(ECP)及 RECP 理论. 该理论采用 RECP 取代核与电子之间静电势能和核的正交效应,并考虑轨道扩展和收缩的相对论效应, ECP 重新产生价轨道的本征能量和形状. 原子实和价电子轨道由 Cowan-Griffin Hartree-Fock 方程加相对论修正获得,考虑了“mass-velocity”和“Darwin”项以及自旋-轨道耦合效应<sup>[3-5]</sup>. 这样,利用比全电子计算少得多的计算时间,能恰当地说明相对论效应的重要性. 应用 RECP

计算含重元素的分子(UO<sub>2</sub>, PuO 等)的结构与性质已取得较满意的结果<sup>[6,7]</sup>,而应用于计算 Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub> 等分子团簇还未见报道.

本文采用 Gaussian 98 程序<sup>[8]</sup>,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密度泛函理论(DFT)方法)对 Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub> 分子体系的结构和性质进行了理论计算,得到了 Pu<sub>2</sub> 和 Pu<sub>3</sub> 分子的几何构型分别为 *D*<sub>∞h</sub>, *D*<sub>3h</sub>, 其基态分别为 13 和 19 重态,并通过正规方程组和多体展式理论<sup>[9]</sup>,得到了 Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub> 的分析势能函数. 这对于了解固体 Pu 中的 Pu 原子与 Pu 原子之间的相互作用势具有重要的参考价值.

## 2 理论方法与计算结果

### 2.1 理论方法

密度泛函理论(density functional theory, DFT)方法就是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法. 将电子能量分成动能、电子-核吸引能和 Coulomb 排斥能以及交换-相关项几部分分别计算,即电子的能量可分成

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}, \quad (1)$$

其中  $E^T$  为电子运动的动能,  $E^V$  包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势,  $E^J$  为电子与电子的排斥势,  $E^{XC}$  为交换相关能和电子与电子相互作用的其余部

分.除了核与核的排斥势外,每一项均可表示为电子密度  $\rho$  的函数,如  $E^J$  可表示为

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

$E^T + E^V + E^J$  与电荷分布  $\rho$  的经典能量相对应,其解析表达式较容易写出,而  $E^{XC}$  是指反对称波函数的交换能和单电子运动的动力学相关. Hohenberg 和 Kohn<sup>[10]</sup> 认为  $E^{XC}$  由电子密度所确定,通常可近似认为是仅包括自旋密度  $\rho$  和其可能的梯度的积分,即

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho_\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho_\beta(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}, \quad (3)$$

总的电子密度  $\rho$  为  $\alpha$  自旋的密度  $\rho_\alpha$  和  $\beta$  自旋的密度  $\rho_\beta$  之和.为了写出其具体的解析表达式,将  $E^{XC}$  分为交换和相关两个独立部分(分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用):

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho), \quad (4)$$

其中的三项均为电子密度的泛函,  $E^X(\rho)$  和  $E^C(\rho)$  两项分别为交换泛函和相关泛函,均由仅与电子密度  $\rho$  有关的局域泛函(local functionals)和与电子密度  $\rho$  及其梯度  $\nabla \rho$  有关的梯度修正泛函(gradient-corrected functionals)组成.1988 年 Becke 给出了基于局域交换泛函形式<sup>[11]</sup>:

$$E_{\text{Becke88}}^X = E_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3 \mathbf{r}, \quad (5)$$

$$E_{\text{LDA}}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 \mathbf{r}, \quad (6)$$

其中  $\rho$  为  $r$  的函数,  $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$ ,  $\gamma$  为被选择拟合已知的情性气体原子的交换能的参数,Becke 定义其值为 0.0042 Hartree a. u. 类似地,1991 年 Perdew 和 Wang 提出了一种相关泛函的形式:

$$E^C = \int \rho \epsilon_C(r_s(\rho), \zeta) d^3 \mathbf{r}, \quad (7)$$

其中

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}, \quad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta},$$

$$\epsilon_C(r_s, \zeta) = \epsilon_C(\rho, 0) + a_C(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^4) + [(\epsilon_C(\rho, 1) - \epsilon_C(\rho, 0))] f(\zeta) \zeta^4,$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)},$$

$r_s$  为密度参数,  $\zeta$  为相关自旋极化. DFT 方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算,本文所用的 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联

系在一起,局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair (VWN) 局域自旋密度处理,得到 Becke 三参数的泛函:

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + c_X \Delta E_{\text{Becke88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C + c_C (E_{\text{LYP}}^C - E_{\text{VWN3}}^C). \quad (8)$$

通过调节参数  $c_0$ ,  $c_X$  和  $c_C$  的值,可以优化控制交换能和相关能修正,Becke 通过在 G1 理论上对第一周期原子的原子化能、电离势、质子亲和能和原子能量进行拟合,得到参数的值分别为  $c_0 = 0.20$ ,  $c_X = 0.72$  和  $c_C = 0.81$ . 根据 (8) 式的泛函形式,用类似于自洽场方法(SCF)的迭代方式进行自洽的 DFT 计算.

## 2.2 计算结果

由于 Pu 原子的核外电子数较多,其基电子组态为  $(\text{Rn}) 5f^6 7s^2$ , 因而计算中采用 RECP 取代内层 78 个电子( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$ ), 价电子层含 16 个电子( $6s^2 6p^6 5f^6 7s^2$ ), 应用文献[5]给出的 RECP 和收缩价电子基函数(7s6p2d4f)(3s3p2d2f), 见表 1.

表 1 Pu 的价电子 Gaussian 基函数(3s3p2d2f)

指数	收缩基函数	
s 型轨道		
11.56	-0.036486	0.017531
2.487	1.615699	-0.702791
1.799	-3.638856	1.733968
1.176	2.031471	-1.090296
0.359	0.853304	-0.945060
0.113		1.106266
0.04		1.0
p 型轨道		
2.580	0.200502	-0.069709
1.622	-0.591226	0.219611
0.7482	0.797473	-0.357547
0.2793	0.563555	-0.428166
0.100		0.793268
0.037		1.0
d 型轨道		
0.409	1.0	
0.152		1.0
f 型轨道		
4.857	0.206687	
2.031	0.469625	
0.815		0.421215
0.302		0.172522

取代内层 78 个电子的 Pu RECP 按下式拟合：

$$\begin{aligned} & [U_g(r) - Z_{\text{core}}(r)\gamma r]^2 \quad l = 4, \\ & [U_l(r) - U(r)]r^2 \quad l = 0, 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (9)$$

得到 Gaussian 型函数(见表 2)。

$$d^k r^k \exp(-\alpha_k r^2). \quad (10)$$

表 2 Pu RECP 的幂指数  $k$ , Gaussian 指数  $\alpha_k$  和系数  $d_k$

$k$	$\alpha_k$	$d_k$
g 轨道势		
0	1.1870180	-0.2351718
1	320.1179395	-45.4081287
2	107.2740348	-476.8288295
2	29.6307950	-197.0071237
2	9.9804742	-56.9841048
2	3.5674691	-19.1954418
2	1.1899211	-0.9423357
s-g 轨道势		
0	158.8492184	2.5916624
1	89.9329314	62.4462904
2	36.8569318	385.9249706
2	7.1893383	404.6175823
2	4.8242287	-541.9641571
2	3.0576352	383.4766370
2	1.9204674	-95.8282398
2	1.4002527	17.9027180
p-g 轨道势		
0	205.3583344	1.8340376
1	73.8574796	64.7077751
2	26.4937731	280.8660049
2	4.9612440	385.3008049
2	3.6464185	-769.1010536
2	2.8852656	517.2637286
2	1.6913216	-34.2942762
2	1.1024245	2.9362540
d-g 轨道势		
0	236.9374680	2.9040916
1	121.7063684	65.4380888
2	70.3224181	435.7288038
2	24.5731063	287.9883569
2	6.7775423	96.3047822
2	1.4529015	26.8450498
f-g 轨道势		
0	274.1162206	3.9474354
1	131.2837669	52.9504481
2	143.5982730	467.0766447
2	49.6887665	454.3389567
2	14.9990763	189.3942401
2	4.2478349	21.1763500
2	1.5745337	-1.8564639

文献 [5] 曾利用表 1 和表 2 的 RECP 和 DFT 理论计算 PuF<sub>6</sub> 等得到了比较满意的结果。

1) Pu<sub>2</sub> 分子基态的势能函数和光谱常数

用 B3LYP 方法对 Pu<sub>2</sub> 分子的 1—13 重态进行了优化, 结果表明 13 重态的能量最低, 为基态, 平衡距离为  $R_{\text{PuPu}} = 0.4537 \text{ nm}$ , 能量为  $E = -0.85438 \text{ eV}$ . 采用最小二乘法对基态进行拟合, 势能函数形式为 Murrell-Sorbie 势能函数<sup>[9, 12]</sup>:

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

其中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距,  $D_e$  为离解能,  $a_1, a_2, a_3$  为参数, 用正规方程拟合后的值为  $D_e = 0.85438 \text{ eV}$ ,  $a_1 = 10.0078 \text{ nm}^{-1}$ ,  $a_2 = 285.11 \text{ nm}^{-2}$ ,  $a_3 = 932.1 \text{ nm}^{-3}$ .

图 1 是拟合的势能曲线, 图中离散点为 ab initio

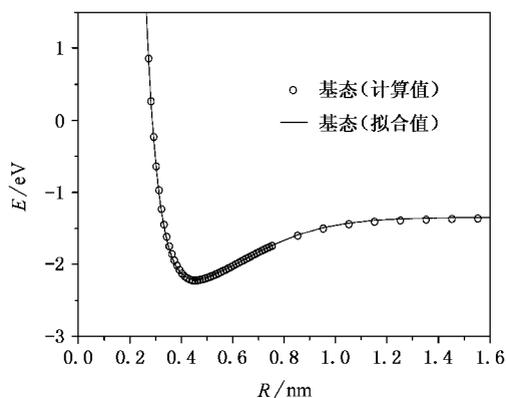


图 1 Pu<sub>2</sub> 分子的拟合势能曲线

计算点, 实线为拟合出的势能曲线. 由 Murrell-Sorbie 势能函数可求得光谱数据和力常数, 其关系如下:

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2),$$

$$f_3 = 6D_e\left(a_1 a_2 - a_3 - \frac{a_1^3}{3}\right),$$

$$f_4 = D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1, \quad (11)$$

$f_2, f_3, f_4$  分别为二阶、三阶和四阶力常数,  $f_i$  与光谱数据关系如下:

$$f_2 = 4\pi^2 m \omega_e^2 C^2,$$

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right),$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2}\right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e}\right]. \quad (12)$$

由(11)和(12)式, 以及  $D_e, a_1, a_2$  和  $a_3$  可计算得到  $f_2, f_3$  和  $f_4$ , 进一步得到光谱常数, Pu<sub>2</sub> 分子的光谱和力常数见表 3.

表 3  $\text{Pu}_2$  分子的光谱和力常数

$R_e/\text{nm}$	$F_2/10^2 \text{ aJ}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_3/10^3 \text{ aJ}\cdot\text{nm}^{-3}$	$f_4/10^4 \text{ aJ}\cdot\text{nm}^{-4}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$
0.4537	0.1583	-0.1166	0.2494	52.3845
$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$D_e/\text{eV}$	
0.0201	0.0034	6.8343	0.8544	

注:  $f_2, \omega_e$  的值为 Gaussian 98 程序计算值.  $1 \text{ aJ} = 10^{-18} \text{ J}$ .

## 2) $\text{Pu}_3$ 分子基态的结构和力常数

用 B3LYP 方法对  $\text{Pu}_3$  分子的 1—19 重态的  $D_{\infty h}, C_{2v}, D_{3h}$  三种结构进行了优化, 结果表明 19

重态的  $D_{3h}$  结构能量最低, 为基态, 离解能为 2.3228 eV, 结果见表 4. 其中只列出了 19 重态的三种构型.

表 4  $\text{Pu}_3$  分子构型优化结果

	$D_{\infty h}$	$C_{2v} (^{19}\text{B}_1)$	$D_{3h}$
平衡结构	$R_{\text{PuPu}} = 0.3735 \text{ nm}$ $\angle\text{PuPuPu} = 180.0^\circ$	$R_{\text{PuPu}} = 0.40618 \text{ nm}$ $\angle\text{PuPuPu} = 54.125^\circ$	$R_{\text{PuPu}} = 0.42878 \text{ nm}$ $\angle\text{PuPuPu} = 60.0^\circ$
能量	-214.806859 a. u.	-215.2746248 a. u.	-215.3141504 a. u.
力常数 <sup>a)</sup>			$f_{rr}(\text{PuPu}) = 7.02552 \times 10^{-3}$ $f_{rrr}(\text{PuPu}) = 7.02515 \times 10^{-3}$ $f_{rR} = -1.02481 \times 10^{-3}, f_{rr} = -9.61862 \times 10^{-4}$ $f_{RR} = 7.05698 \times 10^{-3}, f_{RRR} = -9.61811 \times 10^{-4}$
谐性频率			$\nu_1 = 56.9007 \text{ cm}^{-1}, \nu_2 = 57.1816 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_3 = 64.0785 \text{ cm}^{-1}$

a) 力常数为内坐标下的力常数, 单位为 a. u.

## 2.3 基态 $\text{Pu}_3$ 体系的多体项展开式分析势能函数

为了方便地研究势能函数, 根据势能面上稳定结构的结构特征, 本文采用优化内坐标. 对于三体项, 取  $C_{2v}$  参考结构,  $R_1^0 = R_{\text{PuPu}}^0 = 0.42878 \text{ nm}, R_2^0 = R_{\text{PuPu}}^0 = 0.21439 \text{ nm}, R_3^0 = R_{\text{PuPu}}^0 = -0.21439 \text{ nm}$ , 故内坐标  $\rho_i$  经下列变换而成为优化内坐标  $S_i$ :

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (13)$$

其中  $\rho_i = R_i - R_i^0 (i = 1, 2, 3)$ .

若基态原子能量设为能量零点,  $\text{Pu}_3$  的多体项展开式分析势能函数为<sup>[9, 42]</sup>

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{PuPuPu}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (14)$$

其中  $V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_1), V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_2)$  和  $V_{\text{PuPu}}^{(2)}(R_3)$  为  $\text{Pu}_3$  分子在基态时的双体项势能函数, 即  $\text{Pu}_2$  双原子分子势能函数, 其解析表达式在前面已做表述.  $V_{\text{PuPuPu}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 采用形式为

$$V_{\text{PuPuPu}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (15)$$

其中  $P$  为优化内坐标  $S$  的多项式,  $T$  为量程函数, 本文所采用的形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2 + C_6 S_3^3 + C_7 S_1^2 + C_8 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2, \quad (16)$$

$$T = [1 - \tan(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tan(\gamma_2 S_2/2)] \cdot [1 - \tan(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (17)$$

这样, 在 (14) 式中有 10 个线性系数  $C_i$  和三个非线性系数  $\gamma_i$ . 对全势能表面进行非线性优化, 确定出三个非线性系数, 而 7 个线性系数  $C_i$  由 7 个已知条件确定, 所确定的分析势能函数 (14) 式的参数见表 5.

表 5 分析势能函数的三体项参数

$C_0$	$4.978847 \times 10^4$	$C_1$	$-1.542800 \times 10^4$	$C_2$	$-2.222434 \times 10^5$
$C_3$	$2.305432 \times 10^3$	$C_4$	$2.254910 \times 10^3$	$C_5$	$2.518999 \times 10^3$
$C_6$	$-1.71806 \times 10^1$	$C_7$	$1.55941 \times 10^3$	$C_8$	$3.775089 \times 10^1$
$C_9$	$-3.20104 \times 10^2$				
	$\gamma_1 = 1.65$		$\gamma_2 = 1.65$		$\gamma_3 = 1.65$

## 3 结果与讨论

图 2 和图 3 是根据非线性优化得到的分析势能函数 (14) 式所绘制的等值势能图. 其中, 图 2 是固定  $\angle\text{PuPuPu} = 60.0^\circ$  时, 表现  $\text{Pu}-\text{Pu}$  键和  $\text{Pu}-\text{Pu}$  键伸缩振动的等值势能图. 从图 2 中可以准确地分析出

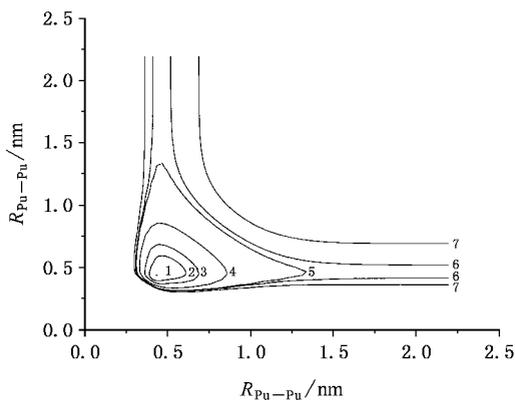


图2  $\text{Pu}_3$  ( $\gamma_{1,2,3} = 1.65$ ) 分子等值势能图 曲线1能量为  $-2.32$  eV 曲线2能量为  $-2.20$  eV, 其余依次为  $-2.00$ ,  $-1.50$ ,  $-0.90$ ,  $-0.80$ ,  $-0.50$  eV

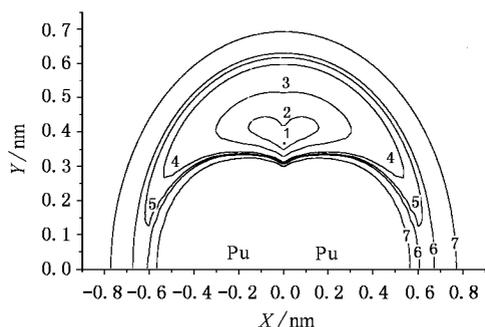


图3  $\text{Pu}_3$  (固定  $R_{\text{PuPu}} = 0.42878$  nm) 分子的等值势能图 曲线1能量为  $-2.32$  eV, 曲线2能量为  $-2.3$  eV, 其余依次为  $-2.2$ ,  $-2.0$ ,  $-1.94$ ,  $-1.9$ ,  $-1.7$  eV

$\text{Pu}_3$  分子的平衡结构为键长  $R_{\text{PuPu}} = 0.42878$  nm, 键角  $\angle \text{PuPuPu} = 60.0^\circ$ , 在该平衡结构下准确地再现了

离解能  $D_e = 2.3228$  eV. 而且从图2可知, 两个等价的通道  $\text{Pu} + \text{Pu}_2 \rightarrow \text{Pu}_3$  上没有鞍点存在, 这表明当任何一个 Pu 原子向  $\text{Pu}_2$  分子接近时都表现为相同的无阈能反应. 同时, 也充分体现了  $\text{Pu}_3$  分子的 Pu 原子与 Pu 原子交换对称性.

图3是  $\text{Pu}_3$  分子的其中两个 Pu 原子固定在 X 轴上, Pu—Pu 的键长固定为  $R_{\text{PuPu}} = 0.42878$  nm, 让另外一个 Pu 原子绕固定的两个 Pu 原子旋转时的等值势能图. 图中已清晰地再现了  $\text{Pu}_3$  分子的  $D_{3h}$  构型的平衡结构, 同时, 从图中可以看出存在两个等价的线性鞍点 ( $X = \pm 0.64$  nm,  $Y = 0.0$  nm), 分析鞍点附近的等值势能线, 得到鞍点的能量为  $-1.935$  eV, 这说明 Pu 原子绕 Pu—Pu 旋转时, Pu 要发生内迁移需翻越  $0.3878$  eV 的能垒.

## 4 结 论

用 B3LYP 密度泛函方法对  $\text{Pu}_2$  分子的 1—13 重态进行了计算, 结果表明  $\text{Pu}_2$  分子的 13 重态为基态, 符合能量最低原理, 并获得了其光谱数据为  $\omega_e = 52.3845$   $\text{cm}^{-1}$  和  $\omega_e \chi_e = 0.0201$   $\text{cm}^{-1}$ . 同时也对  $\text{Pu}_3$  分子的 1—19 重态进行了优化计算, 得到其基态为 19 重态 ( $D_{3h}$  构型), 并计算得到  $\text{Pu}_3$  分子的谐振频率为  $\nu_1 = 56.9007$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 57.1816$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 64.0785$   $\text{cm}^{-1}$ . 利用多体展式理论获得了  $\text{Pu}_3$  分子的分析势能函数. 这些研究为  $\text{Pu}_3$  体系的分子反应动力学以及 Pu 金属的热力学计算提供了数据.

[1] B. E. Bursten, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*, **23**(1984), 2910.  
 [2] M. Pepper, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(1990), 7803.  
 [3] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **71**(1979), 1767.  
 [4] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **79**(1983), 5469.  
 [5] P. J. Hay, R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, **109**(1998), 3875.  
 [6] H. Y. Wang *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2215 (in Chinese) 王红艳等 物理学报 **48**(1999), 2215].  
 [7] T. Gao *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 2222 (in Chinese) [高 涛等 物理学报 **48**(1999), 2222].  
 [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks *et al.*, Gaussian 98 (Rev. A.9) 1998,

Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.

[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] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**(1964), B864.  
 [11] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, **A38**(1988), 3098.  
 [12] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley, A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Wiley, New York, 1984).

## STRUCTURES AND POTENTIAL ENERGY FUNCTIONS OF Pu<sub>3</sub> MOLECULE

MENG DA-QIAO<sup>1,2)</sup> JIANG GANG<sup>1)</sup> LIU XIAO-YA<sup>1,2)</sup> LUO DE-LI<sup>1,2)</sup> ZHANG WAN-XIANG<sup>2)</sup> ZHU ZHENG-HE<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

<sup>2)</sup> *China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*

( Received 24 September 2000 ; revised manuscript received 16 December 2000 )

### ABSTRACT

Density functional ( B3LYP ) method with relativistic effective core potential ( RECP ) has been used to optimize the structures of Pu<sub>2</sub> and Pu<sub>3</sub> molecules. The results show that the ground states of Pu<sub>2</sub> and Pu<sub>3</sub> molecules are of  $D_{\infty h}$  and  $D_{3h}$  symmetry, and of 13 and 19 fold, respectively. The spectral constants of Pu<sub>2</sub>,  $\omega_e = 52.3845 \text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_e x_e = 0.0201 \text{ cm}^{-1}$ , and the harmonic frequencies of Pu<sub>3</sub>  $\nu_1 = 56.9007 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 57.1816 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3 = 64.0785 \text{ cm}^{-1}$ , have also been obtained on the B3LYP/RECP level. The potential energy functions of Pu<sub>2</sub> and Pu<sub>3</sub> have been derived, for the first time so far as we know, from normal equation fitting and the many-body expansion theory.

**Keywords** : Pu<sub>2</sub>, Pu<sub>3</sub>, potential energy function

**PACC** : 3120E, 3130, 3420, 3520D