

钷氧化物的分子结构和分子光谱研究

陈 军^{1)†} 蒙大桥¹⁾ 杜际广²⁾ 蒋 刚²⁾ 高 涛²⁾ 朱正和²⁾

1) (表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 621907)

2) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2009 年 6 月 4 日收到; 2009 年 7 月 3 日收到修改稿)

用杂化密度泛函(B3LYP)方法, Pu 原子采用相对论有效原子实势(RECP), O 原子采用全电子 6-311g(d) 基组优化了 PuO, PuO₂, Pu₂O₃ 的分子结构, 得到了相应的平衡几何构型, 并计算了红外振动频率(IR)、Raman 光谱. 结果表明: PuO, PuO₂ 分子基态几何构型和振动频率与实验值相符. 对 Pu₂O₃ 分子可能的构型和多重性进行结构优化, 发现 Pu₂O₃ 分子基态为¹¹B₂ 的 C_{2v} 构型, 给出了 Pu₂O₃ 分子基态结构的红外和拉曼光谱数据、力常数等系列数据, 并对振动频率的峰值进行了指认. 通过自然键轨道(NBO)分析, 发现由钷到氧的电荷转移. 相对于 PuO 和 PuO₂ 分子, 在 Pu₂O₃ 中形成较弱的 Pu—O 键. 分析自旋布居, 发现在这些分子中, 自旋磁动量大都由 Pu 原子的 5f 电子贡献, 而氧原子的 2p 轨道往往贡献反平行的自旋.

关键词: 钷氧化物, 分子结构与光谱, 密度泛函, 相对论有效原子实势

PACC: 3130J, 3310, 3520D, 7115M

1. 引 言

元素钷被认为是周期表中最复杂的一个元素, 其不寻常的物理、化学性质来源于其 5f 电子的影响^[1]. 钷化合物性质的研究也引起钷科学家的广大兴趣和挑战^[2,3]. 在空气和室温下, 钷表面被迅速氧化, 形成 PuO₂ 氧化层, 使钷的腐蚀速率变得缓慢. 而在钷金属与 PuO₂ 层之间有一很薄的 Pu₂O₃ 层^[4]. 在真空和温度 150—200℃ 条件下, 钷表面的 PuO₂ 层转化为 Pu₂O₃ 层, 它加快了钷的氢化腐蚀. 因此, 获得钷化合物完整的分子结构和光谱数据对研究钷的安全储存、腐蚀研究等非常重要.

钷是具有放射性和化学毒性的元素, 开展其实验工作有较大的难度, 而目前获得实验光谱数据只有 PuO, PuO₂, PuN, PuN₂ 和 PuF₆ 等几种分子^[5-7]. 且由于在室温和大气条件下无法观察到 Pu₂O₃ 的存在, 到目前为止, 关于 Pu₂O₃ 性质研究的文献报道较少^[4,8], 而 Pu₂O₃ 分子结构和光学性质的实验数据也尚未见报道. Gerald Jomard 等^[9] 和 Sun 等^[10] 都采用第一性原理对钷氧化物的原子和电子结构、光学和热力学性质进行了计算, 高涛等^[11-13] 对 PuO,

PuO₂, PuO₃ 进行了分子结构、势能函数及热力学函数的量子力学计算. 本文对钷采用相对论有效原子实势(relativistic effective core potentials, RECP), 使用密度泛函 B3LYP 算法来研究 PuO, PuO₂, Pu₂O₃ 的稳定的基态分子能量、平衡几何结构、振动频率、红外和拉曼光谱性质.

2. 计算方法

常用的从头算方法, 可以得到完整的分子结构和光谱数据, 但在钷系元素的理论计算中, 由于核外电子数多, 相对论效应和电子相关效应明显, 采用全电子计算难以完成. 因此必须采用近似方法, 相对论有效原子实势方法把核外电子分为中心原子实和价电子两部分, 使多电子原子的计算成为可能. 因此采用相对论有效势是对钷系元素进行计算的有效方法, 熊必涛等^[14] 采用密度泛函和相对论有效势计算铀与水蒸气体系的热力学性质. 蒙大桥等^[15] 采用密度泛函和相对论有效势对 Pu₃ 体系进行结构优化和势能函数计算, Wadt^[16] 利用 Pu 的相对论有效原子实势对 PuF₆ 分子低激发态跃迁的计算, 高涛等人^[11] 对 PuO 分子结构的计算, 其结果与实验值符合.

† E-mail: chen3622746@163.com

Pu 在周期表中为 94 号元素,核外电子数为 94,基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$,目前对钷的第一性原理计算使用较多的相对论有效原子实势(RECP)主要有三种,第一种为 Wadt^[16]于 1987 年在研究 PuF_6 分子低激发态间的跃迁计算中提出的,其中心原子势包括 $1s-5d, 6s$ 的 80 个中心电子, $5f 6p 7s$ 的 14 个电子归为价电子,其收缩基函数为 $[3s 4p 3d 4f / 3s 3p 2d 1f]$,其计算结果较好地反应了实验数据;第二种为 Hay 和 Martin^[3]在计算 PuF_6 的分子结构和振动光谱时提出的,其中心原子势包括 $1s-5d$ 的 78 个中心电子,在原子实中标量相对论效应被考虑. $5f 6s 6p 7s$ 的 16 个电子归为价电子,其收缩基函数为 $[7s 6p 2d 4f / 3s 3p 2d 2f]$,前两者的区别主要在于 $6s^2$ 电子,第一种把它放到中心原子实,而第二种则把它归到了价电子. Archibong 等^[17]和 Wu 等^[18]进行 PuO_2 的电子结构等量子化学计算中对 Pu 都采取了此有效原子实势,其结果也与实验有较好的符合性. 第三种为德国斯图加特大学给出的 SDD 有效原子实势^[19],其中心原子势包括 60 个中心电子,包含 34 个价电子,其收缩基函数为 $[26s 17p 16d 8f / 8s 7p 6d 4f]$. 由于需要对很多种 Pu_2O_3 分子可能构型进行优化,计算量较大. 因此在我们的计算中没有考虑 34 个价电子的 SDD 有效势和基组. 而是选取了被广泛使用的文献[3]中提供的相对论有效势和相应的基组.

密度泛函理论(density functional theory, DFT)方法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. B3LYP 密度泛函算法,它是建立在 HF 求解过程的基础上,对薛定谔方程的近似求解过程中,在薛定谔方程的哈密顿算符中增加了电子交换能和电子相关能. B3LYP 中 B3 是 Backe 提出的一种 3 参数交换泛函,LYP 是 Lee, Yang 和 Parr 3 人提出的一种相关泛函. 因此, B3LYP 即考虑了电子的交换能又考虑了电子的相关能. 此方法也一度用于以前的包含 Pu 体系^[11,13,15]的理论计算中,且得到了较好的结果.

本文采用 Gaussian03 软件,使用 B3LYP 密度泛函方法,对 Pu 原子采用 Hay 和 Martin 提出 78 个中心电子的相对论有效势(RECP),O 原子使用 6-311g(d)全电子基函数.

3. 计算结果和讨论

3.1. 基态结构

Pu 的原子基态为 7F_0 , O 的原子基态为 3P_2 . 采用 Pu 的相对论有效原子实势(78 电子), O 的 6-311g(d)全电子基函数以及 B3LYP 方法,首先考虑可能的自旋对 PuO 和 $\text{PuO}_2(D_{\infty h})$ 几何优化计算. 表 1 给出了 PuO 和 $\text{PuO}_2(D_{\infty h})$ 的分子不同多重性对应的键长,总能量.

表 1 PuO 和 $\text{PuO}_2(D_{\infty h})$ 的分子平衡结构

PuO				PuO ₂ (D _{∞h})			
重要性	E/a. u	R ₁ /nm	Exp ^[13] /nm	多重性	E/a. u	R ₁ /nm	Exp ^[13] /nm
5	-146.9990085	0.188		3	-222.21773	0.187	
7	-147.021024	0.189	0.183	5	-222.26953	0.188	0.181
9	-146.960437	0.216		7	-222.23511	0.196	

比较表中不同多重性的 PuO 和 $\text{PuO}_2(D_{\infty h})$ 分子的总能量,发现 PuO 的基态为 7 重态,其能量最低. 而 PuO_2 的 5 重态能量最低. PuO 分子基态的平衡键长为 0.189 nm,与试验测得的 0.183 nm 比较接近. PuO_2 分子的基态结构为 $D_{\infty h}$ 的线型结构,两个 Pu—O 键长为 0.188 nm,同样比较符合实验值: 0.181 nm. 我们的计算结果表示该相对论有效势 RECP 和 B3LYP 方法得到的理论结果符合实验数据,其结果比较可信. 因此,可以用于对 Pu_2O_3 体系的研究.

采用上述方法,对 Pu_2O_3 可能的分子结构进行了几何优化,在优化过程中,构造了 20 多种几何构型. 图 1 仅给出若干个优化中考虑的分子构型.

通过对 20 多种 Pu_2O_3 可能的分子结构进行了几何优化后,发现大部分分子结构不存在或不稳定. 比较发现不同多重性中,11 重态分子的能量往往最低,如表 2 所示. 从能量分析, Pu_2O_3 分子的基态稳定构型为 C_{2v} 结构,如图 2 所示. 其相应的分子详细结构参数(键长,键角和二面角)在表 3 中给出. 此结构的电子状态为 1B_2 . B3LYP 得到的基态

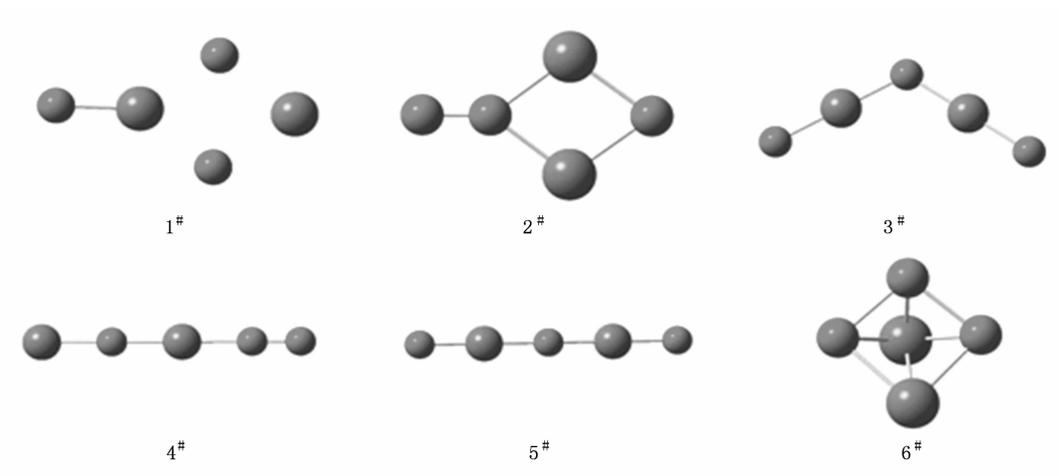


图 1 几种可能的 Pu_2O_3 分子点群构型

表 2 几种主要的 Pu_2O_3 分子多重态能量

(单位: $E/a.u.$)

多重性	1#	2#	3#	4#	5#	6#
5	-369.3245	-369.0933	—	-369.1487	-369.1837	—
7	-369.3464	—	—	-369.1688	-369.2650	—
9	-369.3957	-369.2630	-369.3145	-369.2395	-369.2884	—
11	-369.4323	-369.2847	—	-369.2465	-369.3638	—
13	-369.3991	—	—	—	-369.3112	—

注: — 表示 convergence failure.

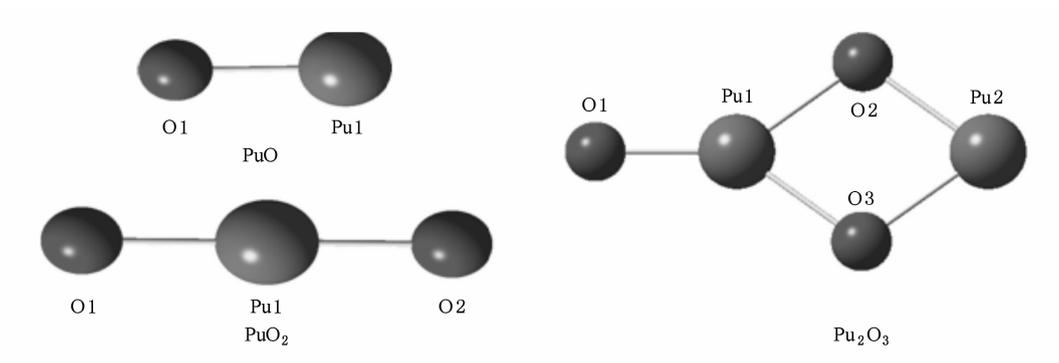


图 2 PuO , PuO_2 , Pu_2O_3 分子平衡结构示意图

表 3 Pu_2O_3 分子平衡结构

键长/ nm			键角/ $(^\circ)$		
R1	$R(\text{Pu1}, \text{Pu2})$	0.34186	A1	$A(\text{O2}, \text{Pu1}, \text{O3})$	76.4317
R2	$R(\text{Pu1}, \text{O2})$	0.21701	A2	$A(\text{O2}, \text{Pu1}, \text{O1})$	141.7841
R3	$R(\text{Pu1}, \text{O3})$	0.21701	A3	$A(\text{O3}, \text{Pu1}, \text{O1})$	141.7841
R4	$R(\text{Pu1}, \text{O1})$	0.19294	A4	$A(\text{O2}, \text{Pu2}, \text{O3})$	76.1525
R5	$R(\text{Pu2}, \text{O2})$	0.21768	$\theta 1$	$\theta(\text{Pu2}, \text{Pu1}, \text{O2}, \text{O1})$	180.0
R6	$R(\text{Pu2}, \text{O3})$	0.21768	$\theta 2$	$\theta(\text{Pu2}, \text{Pu1}, \text{O3}, \text{O1})$	180.0

电子组态为: α 轨道为 $a_1 a_1 b_2 a_1 a_1 a_1 b_2 a_1 b_1 b_2 b_1 a_1 b_2 a_1 a_1 b_1 a_2 a_1 b_2 b_1 a_1 b_1 a_2 b_2 b_1 a_1$; β 轨道为 $a_1 a_1 b_2 a_1 a_1 a_1 b_2 a_1 b_1 b_2 b_1 a_1 b_2 a_1 a_1 b_2 a_1 b_1 b_2 a_2 b_2 a_1$. α 轨道对应的最高占据轨道 HOMO(α) 能量本征值为 -3.767 eV, 最低空轨道 LUMO(α) 为 -1.788 eV, 能量相差 1.979 eV; β 轨道对应的 HOMO(β) 能量本征值为 -6.099 eV, LUMO(β) 为 -1.528 eV, 能隙为 4.571 eV. 这个差值相差较大, 说明了相应的 C_{2v} 结构的 Pu_2O_3 分子的化学稳定性较高. 另外, $\langle S^2 \rangle$ 的值为 30.021694 , 而相应的 11 重态 ($S=5$), 自旋平方期望的本征值为 $S^2 = S \times (S+1) = 30$, 相差 0.021 . 表明这个分子构型的自旋污染相对较小, 从另一角度说明 B3LYP 方法可以较好的描述 Pu_2O_3 的电子结构.

3.2. NBO 布居分析

为了更好的探讨钷氧化物 (PuO , PuO_2 , Pu_2O_3) 的电子结构, 表 4 中我们给出了自然键轨道 (natural bonding orbital, NBO) 分析得到的这些化合物中的 Pu 和 O 原子的电荷, 自然电子分布以及自旋分布. 表中的 Pu1...O1... 等符号与图 2 中的原子一一对应. 从表中不难看出, 在所有的钷氧化物中, 钷原子总是失去电子, 作为电子供体 (donor). 而氧原子作为电子受体 (acceptor) 总是得到电子. 比较氧原子与钷原子的电负性 (electronegativity), 发现氧原子为 3.44 远大于钷原子的 1.28 , 因此根据电负性规则, 氧原子非常容易从钷原子得到电子. 在这些钷氧化物中, 每个氧原子得到的电子在 1.123 — $1.516 e$ 范围内. 这一定程度上表示 $\text{Pu}^+ \text{O}^-$ 形式的 Pu—O 离子键形成. 表 4 还给出了化合物中的 Pu, O 原子的自然电子分布, 比较自由原子的电子结构, 可以发现在 Pu 原子的 $7s$ 和 $5f$ 轨道都有电子失去. 而 $6d$ 有部分电子分布, 因此在钷原子中发生了一定程度的 $7s-6d$ 电子杂化. 对于氧原子, $2p$ 原子轨道总是得到电子. 图 3 给出了 PuO , PuO_2 和 Pu_2O_3 分子的自旋密度以及它们总的自旋磁动量.

PuO , PuO_2 和 Pu_2O_3 分子总的磁动量分别为 $6\mu_B$, $4\mu_B$, $10\mu_B$. 由自旋密度可以看出, 这些分子的自旋全部有 Pu 原子贡献, 而 O 原子总是贡献反平行的自旋. 表 4 中给出了详细的自旋分布, 除了在 PuO 分子中磁动量由 Pu 原子的 $7s$ 和 $5f$ 轨道电子共同贡献外, 其他钷氧化物中磁动量都来自 Pu 原子的 $5f$ 轨道电子. 而反平行的自旋都源自 O 原子的 $2p$ 原子轨道. 为了探讨钷氧化物中的 Pu—O 键的强弱, 我们还计算了 Wiberg 键序 (Wiberg bond indices), 结果在表 5 中给出. 表中的符号 Pu1...O1... 等依旧对应图 2 中不同位置的原子. PuO 分子中 Pu1—O1 键序为 1.058 , 表现出一定的单键特征. 在 PuO_2 分子中, 两个 Pu—O (Pu1—O1, Pu1—O2) 对应相同的键序: 1.068 , 同样表现出单键特征. 而在 Pu_2O_3 分子中, 只有 Pu1 与 O1 的相互作用较强, 对应键序为 0.972 , 表现出单键特征. 而对于其他 Pu 与 O 的相互作用相对比较弱, 键序值在 0.361 ($\text{Pu}_2\text{—O}_2$)— 0.410 (Pu1—O3) 范围内.

表 4 钷氧化物 (PuO , PuO_2 , Pu_2O_3) 自然键轨道 NBO 分析

No.	NBO/e	Total	自旋
PuO	Pu(1)	1.318	[core] $7s^{0.89} 5f^{5.43} 6d^{0.30}$
	O(1)	-1.318	[core] $2s^{1.97} 2p^{5.34}$
PuO ₂	Pu(1)	2.334	[core] $7s^{0.03} 5f^{5.51} 6d^{0.23}$
	O(1)	-1.167	[core] $2s^{1.98} 2p^{5.18}$
	O(2)	-1.167	[core] $2s^{1.98} 2p^{5.18}$
Pu ₂ O ₃	Pu(1)	2.542	[core] $7s^{0.10} 5f^{5.17} 6d^{0.23}$
	Pu(2)	1.596	[core] $7s^{0.56} 5f^{5.62} 6d^{0.18}$
	O(1)	-1.516	[core] $2s^{1.97} 2p^{5.54}$
	O(2)	-1.500	[core] $2s^{1.97} 2p^{5.52}$
	O(3)	-1.123	[core] $2s^{1.98} 2p^{5.14}$

表 5 钷氧化物 (PuO , PuO_2 , Pu_2O_3) 中 Wiberg 键序

	Pu1—O1	Pu1—O2	Pu1—O3	Pu2—O1	Pu2—O2	Pu2—O3
PuO	1.058					
PuO ₂	1.068	1.068				
Pu ₂ O ₃	0.972	0.403	0.410	—	0.361	0.371

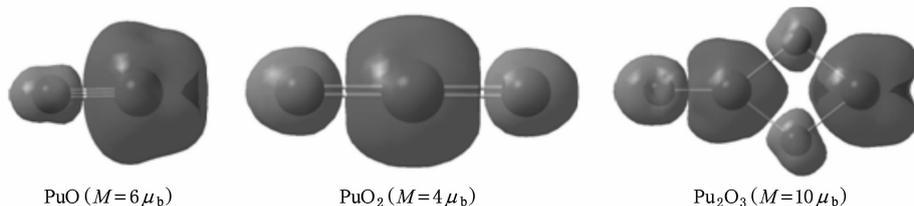


图 3 PuO , PuO_2 和 Pu_2O_3 分子的自旋密度

3.3. 振动光谱分析

对于多原子分子,由于原子间作用力,它们会发生振动,多原子分子的内部振动是一个质点组的振动问题. 直线型分子有 $3n - 5$ 个就是分子内部振动自由度. 非直线分子就有 $3n - 6$ 个振动自由度. 因此对于 PuO 双原子分子,只有 1 个振动自由度;

对于直线型 PuO₂ 三原子分子 4 个振动自由度(其中两个为简并振动);对非直线型 Pu₂O₃ 分子有 9 个振动自由度.

采用 Pu 的相对论有效原子实势(78 电子),O 的 6-311g(d) 全电子基函数以及 B3LYP 算法,对 PuO 和 PuO₂($D_{\infty h}$) 进行振动频率计算,结果如表 6 所示.

表 6 PuO 和 PuO₂($D_{\infty h}$) 的基态分子振动频率

PuO($C_{\infty v}$)			PuO ₂ ($D_{\infty h}$)			
模式	$\nu(\text{calc.})/\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{exp.}^{[5]})/\text{cm}^{-1}$	模式	$\nu(\text{calc.})/\text{cm}^{-1}$	文献[21]	$\nu(\text{exp.}^{[5,20]})/\text{cm}^{-1}$
ν	734	822	$\nu_2(\pi_u)$	181	306	230
			$\nu_1(\pi_u)$	614	656	746
			$\nu_3(\pi_g)$	758	744	794

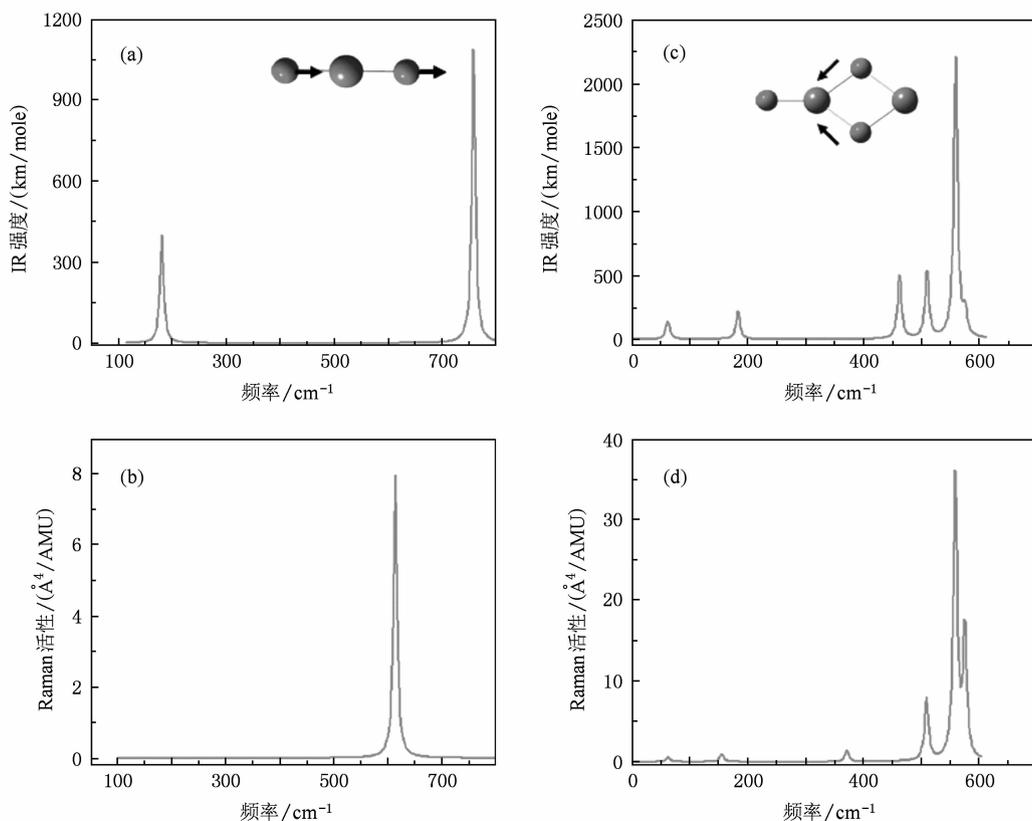


图 4 PuO₂ 和 Pu₂O₃ 分子的红外和拉曼光谱图 (a) PuO₂ 的红外振动光谱; (b) PuO₂ 的振动拉曼光谱; (c) Pu₂O₃ 的红外振动光谱; (d) Pu₂O₃ 的振动拉曼光谱

PuO 分子的振动频率与实验结果相比较, B3LYP 方法对 PuO 和 PuO₂ 频率计算的结果合理. 另外和文献[21]对比其采用的 MP2 算法所得 PuO₂ 的频率, 总体而言我们得到的结果更符合实验值.

表 7 列出了 Pu₂O₃ 分子振动光谱的 IR 强度和

Raman 散射活性, 此处反应了 Pu₂O₃ 理想分子气体的性质. 同时在图 4 给出了 PuO₂ 和 Pu₂O₃ 的 IR 和 Raman 图, 并指认最大振动频率峰所对应的振动模式. 在图中箭头方向代表振动方向. 从图中不难看出, PuO₂ 分子的振动光谱中最大峰值出现在 758

cm^{-1} , 对应着两个 O 原子的伸缩振动模式. 而 PuO_2 分子的拉曼峰出现在 614 cm^{-1} , 高于实验中测得的 PuO_2 晶体的拉曼峰值 478 cm^{-1} . 对 Pu_2O_3 分子而言, 其最大的红外峰出现在 559 cm^{-1} , 同样对应着两个氧原子(O2, O3)的伸缩振动. 巧合的是 Pu_2O_3 分子的拉曼峰中, 最大值同样出现在 559 cm^{-1} 处.

表 7 Pu_2O_3 的基态分子振动频率

模式	频率/ cm^{-1}	Frc consts	IR 强度	Raman 活性
		/ $(\text{mDyne}/\text{Å})$	/ (km/mol)	/ $(\text{Å}^4/\text{AMU})$
B2	61.6367	0.0417	27.2251	4.3727
B1	64.5468	0.0450	18.3149	3.0237
A1	155.7739	1.8978	1.0530	13.2608
B1	183.8120	0.3429	66.0293	0.0400
B2	371.9330	1.3402	0.0516	19.7640
B2	462.1429	2.1400	143.0638	0.2507
A1	509.5025	2.5032	152.3598	107.4067
A1	559.1497	3.1039	636.0264	492.7369
A1	575.6531	3.3407	52.5416	223.0330

4. 结 论

对钷原子采用相对论有效原子实势 RECP, 氧

原子采用全电子基组(6-311g(d))借助密度泛函(B3LYP)方法对 PuO , PuO_2 , Pu_2O_3 的分子结构和光谱性质进行了确定, 得到了相应的平衡几何构型, 红外振动光谱和拉曼光谱. 计算结果表明 PuO , PuO_2 的基态几何构型和振动频率均符合实验值和以前的理论值. 在 Pu_2O_3 分子的结构优化中, 构建了 20 多种初始结构, 并考虑了可能的自旋多重度, 以期能够准确的得到 Pu_2O_3 分子的基态结构. 根据能量和振动频率判断, 存在 Pu_2O_3 分子的稳定的 C_{2v} 构型, 基电子状态为 1B_2 . 对 PuO , PuO_2 , Pu_2O_3 的 NBO 分析发现在这些分子中发生从 Pu 原子到 O 原子的电荷转移. Wiberg 键序表明 PuO , PuO_2 分子中表现出 Pu—O 单键特征. 而在 Pu_2O_3 分子中表现出较弱的 Pu—O 相互作用. 自旋分布表示所研究的钷氧化物的自旋大都由 Pu 原子的 5f 电子贡献. 在计算还同时首次给出了 Pu_2O_3 分子光谱数据、力常数、电荷布居、自旋密度等系列数据. 对 PuO_2 和 Pu_2O_3 分子的振动分析发现最大的红外振动峰均来源于 O 原子的伸缩振动. 这两分子的拉曼峰分别出现在 614 cm^{-1} , 559 cm^{-1} 处.

- [1] Darleane C H *Advance sin. Plutonium Chemistry* 1967—2000
- [2] Schreckenbach G, Hay P J, Martin R L 1999 *J. Comp. Chem.* **20** 70
- [3] Hay P J, Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [4] Haschke J M, Allen T H, Morales L A 2000 *Los Alamos Science Number* **26** 252
- [5] Green D W, Reedy G T 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 544
- [6] Green D W, Reedy G T 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 552
- [7] Person W B, Kim K C, Campbell G M, Dewey H J 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 5524
- [8] Haschke J M, Allen T H, 2001 *J. Alloys Compd.* **320** 58
- [9] Gerald Jomard, 2008 *Phys. Rev.* **B 78** 075125
- [10] Sun B, Zhang P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1364
- [11] Gao T, Zhu Z H, Li G, Sun Y, Wang X L 2004 *Chin. J. Chem. Phys.* **17** 554 (in chinese) [高 涛、朱正和、李 赣、孙 颖、汪小琳 2004 化学物理学报 **17** 554]
- [12] Gao T, Wang H Y, Yi Y G, Tan M L, Zhu Z H, Sun Y, Wang X L, Fu Y B 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2222 (in chinese) [高 涛、王艳红、易有根、谭明亮、朱正和、孙 颖、汪小琳、傅依备 1999 物理学报 **48** 2222]
- [13] Gao T, Zhu Z H, Wang X L, Sun Y, Meng D Q 2004 *Acta Chim. Sin.* **62** 454 (in chinese) [高 涛、朱正和、汪小琳、孙 颖、蒙大桥 2004 化学学报 **62** 454]
- [14] Xiong B T, Meng D Q, Xue W D, Zhu Z H, Jiang G, Wang H Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1617 [熊必涛、蒙大桥、薛卫东、朱正和、蒋 刚、王红艳 2003 物理学报 **52** 1617]
- [15] Meng D Q, Jiang G, Liu X Y, Luo D L, Zhang W X, Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in chinese) [蒙大桥、蒋 刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [16] Wadt W R 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 339
- [17] Archibong E F, Ray A K 2000 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **530** 165
- [18] Wu X Y, Asok K Ray 2001 *Phys. B* **301** 359
- [19] Kuechle W The RECP and Basis for Pu in homepage: <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/>
- [20] Fink J K 1982 *Int. J. Thermophys* **3** 165
- [21] Gao T, Wang H Y, Huang Z, Zhu Z H, Sun Y, Wang X L, Fu Y B 1999 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **15** 1082 (in Chinese) [高 涛、王艳红、黄 整、朱正和、孙 颖、汪小琳、傅依备 1999 物理化学学报 **15** 1082]

Molecular structures and molecular spectra for plutonium oxides

Chen Jun^{1)†} Meng Da-Qiao¹⁾ Du Ji-Guang²⁾ Jiang Gang²⁾ Gao Tao²⁾ Zhu Zheng-He²⁾

1) (*National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China*)

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

(Received 4 June 2009; revised manuscript received 3 July 2009)

Abstract

Employing hybrid HF/DFT functional in conjunction with the relativistic effective core potential for Pu atoms and all-electron basis set 6-311g(d) for O atoms, the equilibrium geometrical structures of PuO, PuO₂ and Pu₂O₃ molecules are obtained in the geometry optimization. The infrared and Raman spectra are also calculated. The bond lengths and harmonic vibration frequencies of ground states of PuO and PuO₂ molecules are all in agreement with available experimental data. In geometry optimization of Pu₂O₃ molecule, we have tested more than twenty initial structures with different spin multiplicities (1, 3, 5, 7, 9, 11 and 13). A C_{2v} geometry corresponding to electronic state of ¹¹B₂ is considered as the ground state of Pu₂O₃ molecule. The harmonic frequency, IR intensity, Raman scattering activity and depolarization ratio of Pu₂O₃ molecule are obtained for the first time in theory. The vibrational modes corresponding to the maximum peaks are assigned for PuO₂ and Pu₂O₃ molecules. In all studied molecules, the charge transfers from Pu to O atoms are found from natural bonding orbital analysis (NBO). Relative to PuO and PuO₂ molecules corresponding to Pu-O single-bond, the interactions between Pu and O in Pu₂O₃ are much weaker. The spin magnetic moments of studied molecules stem mainly from the 5f atomic orbitals of Pu atoms, but for O atoms the antiparallel spins from 2p atomic orbital are exhibited.

Keywords: plutonium oxides, molecular structure and molecular spectra, density functional theory, relativistic effective core potential(RECP)

PACC: 3130J, 3310, 3520D, 7115M