

## PuNO分子结构与势能函数

郝丹辉<sup>1)</sup> 孔凡杰<sup>2)</sup> 蒋刚<sup>3)†</sup>

1) (西安建筑科技大学华清学院, 西安 710043)

2) (盐城工学院数理学院, 盐城 224051)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2015年3月4日收到; 2015年4月2日收到修改稿)

本文运用密度泛函理论的B3LYP方法, 对钚原子应用LANL2DZ收缩价基函数, 氮、氧原子采用AUG-cc-pVTZ基函数, 分别对PuN, PuO, NO和PuNO体系进行了结构优化, 得到PuNO分子最稳构型为 $C_{\infty v}$  (Pu-N-O), 电子态为 ${}^6\Sigma^-$  (基态), 平衡核间距 $R_{ON} = 0.12257$  nm,  $R_{NPu} = 0.22951$  nm, 离解能 $D_e = 8.10537$  eV. 同时优化得到PuNO分子存在两种亚稳态平衡构型分别为 $C_{\infty v}$  (Pu-O-N),  ${}^6\Sigma^-$  (电子态) 和 $C_s$  (O-Pu-N),  $A''$  (电子态), 以及分子体系相应的力学常数等. 拟合出PuN, PuO和NO分子的Murrell-Sorbie势能函数, 并使用多体项展式理论得到了PuNO分子的分析势能函数, 其等值势能图准确再现了PuNO分子最稳态构型及两个亚稳态构型的离解能和结构特性, 由此讨论了该分子体系的势能面静态特征.

关键词: PuNO, 分子结构, 势能函数

PACS: 31.15.E, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.64.153103

## 1 引言

锕系金属钚作为一种具有强放射性的剧毒元素, 有着独特的物理化学性质, 在军事、能源、航天等领域有着极为广泛的应用<sup>[1,2]</sup>. 但由于其极易与 $O_2$ ,  $H_2$ 和 $H_2O$ 发生反应, 形成氧化和氢化腐蚀, 造成贮存容器失效, 甚至可能对环境造成极为严重的危害, 故一直难于找到高效的存储方式. 因此对其表面的物理化学性质的研究是个长期的热点之一<sup>[3-7]</sup>.

分子势能函数作为Born-Oppenheimer近似下固定核坐标时给定电子状态下的电子本征能量函数, 它不仅是在整个空间范围内对分子性质的完全描述, 即描述分子的能量、几何、力学与光谱性质, 同时也是研究原子分子碰撞与反应动力学的基础<sup>[8-10]</sup>. 例如, 袁丽等<sup>[11]</sup>用代数-能量自治法

研究双原子分子解析势能函数, Clavaguérasarrio等<sup>[12]</sup>通过密度泛函(DFT)理论和多组态从头算法得到了两个等电子化合物 $PuO_2^{2+}$ 和 $PuN_2$ 的几何构型, 电子结构和振动频率. 李权等<sup>[13]</sup>和熊晓玲等<sup>[14]</sup>通过密度泛函理论方法对氮化物分子PuN,  $PuN_2$ 及TiN基态分子的结构与势能函数进行了优化. 高涛等<sup>[15]</sup>和Zeng等<sup>[16]</sup>分别对氧化物分子PuO和 $PO_2$ 的基态结构与势能函数进行了研究, 并得到了相应的平衡核间距、离解能及谐振频率. 然而, Pu-N-O作为一种重要的三原子体系, 据我们了解尚未见到对该体系的几何构型、电子结构以及其势能函数的相关研究报道. 因此, 研究该体系的微观结构以及势能函数既可以补充和完善实验上无法获得的数据, 又可以为进一步研究PuNO分子体系的微观反应动力学提供基础, 同时也对钚材料表面的抗腐蚀能力的研究有重要意义.

† 通信作者. E-mail: dhhao0527@sina.com

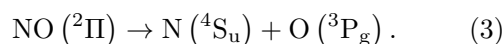
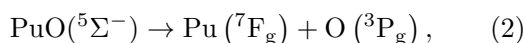
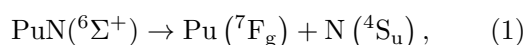
## 2 理论方法

本文用 Gaussian03 程序<sup>[17]</sup>, 运用密度泛函理论中的 B3LYP (Becke 三参数交换泛函与 Lee-Yang-Parr 相关函数的混合密度泛函理论) 方法, 对钚采用文献<sup>[18]</sup>报道的 LANL2DZ 收缩价基组, N 原子和 O 原子采用 AUG-cc-pVTZ 基组, 分别对 PuN, PuO, NO 及 PuNO 分子体系的结构和性质进行了理论计算, 拟合出 PuN, PuO 和 NO 分子的 Murrell-Sorbie (M-S) 势能函数, 并用多体项展式理论导出势能函数的参数<sup>[10]</sup>, 从而给出 PuNO 分子的解析势能函数.

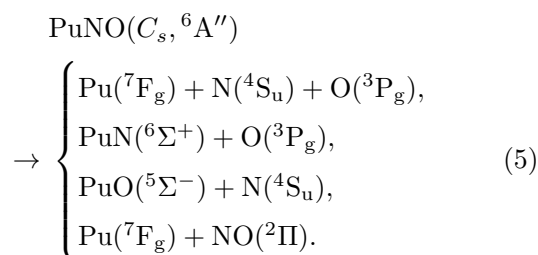
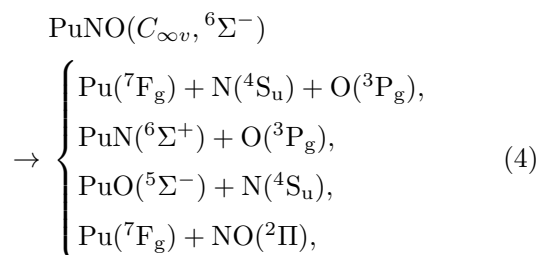
## 3 结果和讨论

### 3.1 PuN, PuO, NO 和 PuNO 分子的电子状态与离解极限

文献<sup>[13, 19]</sup>报道了 PuN, PuO 和 NO 分子基态的电子状态, 分别为  ${}^6\Sigma^+$ ,  ${}^5\Sigma^-$  和  ${}^2\Pi$ . 同时分析了基态 PuN( ${}^6\Sigma^+$ ), PuO( ${}^5\Sigma^-$ ) 和 NO( ${}^2\Pi$ ) 的离解极限, 如下:



优化过程中仅给出基态 PuNO ( $C_{\infty v}$ ) 的多重性为 6, 而未能给出该分子的电子态. 根据群论及原子分子反应静力学原理, 可得 PuNO ( $C_{\infty v}$ ) 基态的电子态为  ${}^6\Sigma^-$ , 同时可以得到 PuNO 的离解极限如下;



### 3.2 PuN, PuO 和 NO 分子基态的势能函数

用 B3LYP 方法分别对 PuN, PuO, NO 及 PuNO 分子的各种多重性及可能结构进行了优化计算, 得到了 PuNO 分子的最稳构型  $C_{\infty v}$  (Pu-N-O), 电子态为  ${}^6\Sigma^-$  (基态), 对应于表 2 中的 a 结构. 同时得到另外两种亚稳态构型  $C_{\infty v}$  (Pu-O-N) 和  $C_s$  (O-Pu-N), 电子态分别为  ${}^6\Sigma^-$  和  $A''$ , 分别对应于表 2 中的 b 和 c 结构, 所得有关参数列于表 3. 此外优化结果还给出了 PuN, PuO 和 NO 分子的基态平衡核间距分别为:  $R_{\text{PuN}} = 0.20897 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{PuO}} = 0.18779 \text{ nm}$ ,  $R_{\text{NO}} = 0.11540 \text{ nm}$ , 并分别对三者基态进行单点能计算, 得到一系列势能值, 用正规方程组拟合得到 M-S 势能函数

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

式中  $D_e$  为离解能,  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距,  $a_1, a_2, a_3$  为拟合参数, 结果列于表 1. 其中 NO 分子的谐振频率  $\omega_e$ 、离解能  $D_e$  及平衡核间距  $R_e$  与文献<sup>[20]</sup>中给出的 NO 分子基态相应参数  $\omega_e = 1904.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_e = 5.29$  或  $6.48 \text{ eV}$ ,  $R_e = 0.11508 \text{ nm}$  符合得较好. 图 1 中分别绘出了 PuN, PuO 和 NO 分子势能的单点计算曲线与拟合曲线, 选取各原子基态能量为零参考点, 可以看出二者也符合得很好.

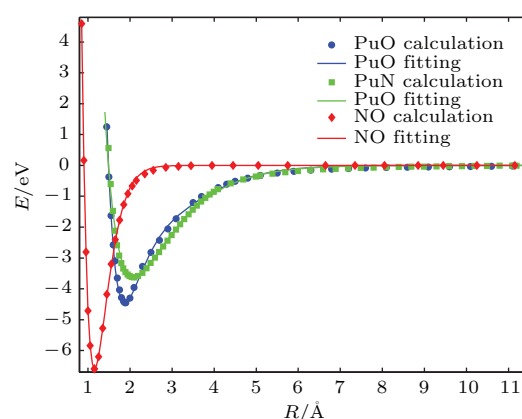


图 1 (网刊彩色) PuN, PuO 和 NO 分子的计算与拟合曲线

Fig. 1. (color online) The calculation and fitted curves of PuN, PuO and NO molecules.

表1 PuN, PuO 和 NO 分子的 M-S 势能函数参数  
Table 1. M-S potential energy function parameters for PuN, PuO and NO molecules.

电子态	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
PuN( ${}^6\Sigma^+$ )	433.24	0.20897	3.6312	$1.66263 \times 10^{-1}$	$0.12295 \times 10^{-2}$	$0.19224 \times 10^{-3}$
PuO( ${}^5\Sigma^+$ )	691.24	0.18779	4.4489	$1.98588 \times 10^{-1}$	$-0.99325 \times 10^{-2}$	$1.26528 \times 10^{-3}$
NO( ${}^2\Pi$ )	1992.26	0.11540	6.5932	$5.8323 \times 10^{-1}$	$8.7400 \times 10^{-2}$	$5.4247 \times 10^{-3}$

### 3.3 PuNO 分子的势能函数

为了获得 PuNO 体系全空间的势能函数, 基于多体项展式理论, PuNO 分子势能函数形式为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{OPu}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{ON}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{NPu}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{PuNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (7)$$

式中  $V_{\text{OPu}}^{(2)}(R_1)$ ,  $V_{\text{ON}}^{(2)}(R_2)$  和  $V_{\text{NPu}}^{(2)}(R_3)$  均是两体的势能函数, 可根据所导出的 M-S 势能函数以及表 1 中的参数值得出.  $V_{\text{PuNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  是三体项, 采用形式为

$$V_{\text{PuNO}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (8)$$

其中  $P$  是坐标  $R_i$  的多项式,  $T$  为量程函数. 由于 PuNO 分子无任何对称性, 同时为了使得构造出的势能函数能再现表 2 中 a, b, c 三结构特性,  $P$  和  $T$  的形式分别取为

$$P = c_1 + c_2 R_1 + c_3 R_2 + c_4 R_3 + c_5 R_2^2 + c_6 R_1^2 + c_7 R_3^2 + c_8 R_1 R_2 + c_9 R_2 R_3 + c_{10} R_1 R_3$$

$$+ c_{11} R_2^3 + c_{12} R_2^2 (R_1 + R_3) + c_{13} R_2 (R_1 + R_3)^2, \quad (9)$$

$$T = (1 - \tanh(\gamma_1(R_1 - R_1^0))) \times (1 - \tanh(\gamma_2(R_2 - R_2^0))) \times (1 - \tanh(\gamma_3(R_3 - R_3^0))), \quad (10)$$

其中  $R_1^0 = (R_{1a} + R_{1b} + R_{1c})/3 = 0.27334 \text{ nm}$ ,  $R_2^0 = (R_{2a} + R_{2b} + R_{2c})/3 = 0.12607 \text{ nm}$ ,  $R_3^0 = (R_{3a} + R_{3b} + R_{3c})/3 = 0.27727 \text{ nm}$ . 从表 2 可以看出,  $R_{\text{NO}}$  与稳定的 NO 分子的平衡核间距比较接近, 这说明 N 与 O 间的相互作用很大, 它们很大的二阶力学常数是对这一说法的间接论证, 这也就说明势能函数中  $R_2$  的权重应该比较大, 所以选择了多项式  $P$ . 此外多项式  $P$  中的 13 个线性系数 ( $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6, c_7, c_8, c_9, c_{10}, c_{11}, c_{12}, c_{13}$ ) 可以利用双原子势能函数解析表达式以及表 3 中所给出的从头算结果得到, 同时通过对势能曲面进行非线性优化可以确定出量程函数  $T$  中的三个非线性参数  $\gamma_1, \gamma_2$  和  $\gamma_3$ . 各参数列于表 4.

表2 PuNO 分子的结构参数

Table 2. The structure parameters of PuNO molecule.

结构	电子态	键长/nm	键角/(°)	能量/a.u.
$C_{\infty v}$ (Pu-N-O)	a ${}^6\Sigma^-$	$R_2 = 0.12257, R_3 = 0.22951$	$\angle\text{O-N-Pu}=180$	-201.7299058
$C_{\infty v}$ (Pu-O-N)	b ${}^6\Sigma^-$	$R_1 = 0.22466, R_2 = 0.12817$	$\angle\text{N-O-Pu}=180$	-201.7205045
$C_s$ (O-Pu-N)	c $A''$	$R_1 = 0.24329, R_3 = 0.24946$	$\angle\text{O-Pu-N}=29.95$	-201.7253547
	d $A'$	$R_1 = 0.24207, R_3 = 0.24804$	$\angle\text{O-Pu-N}=30.18$	-201.7272875
	$A'$	$R_1 = 0.21408, R_3 = 0.20956$	$\angle\text{O-Pu-N}=40.22$	-201.6696579
	$A'$	$R_1 = 0.18831, R_3 = 0.18426$	$\angle\text{O-Pu-N}=179.97$	-201.7020244

$R_1 = R_{\text{PuO}}, R_2 = R_{\text{ON}}, R_3 = R_{\text{PuN}}$ , a, b, c, d 分别用来标记三种结构.

表3 PuNO 分子的离解能与性质参数

Table 3. The dissociation energies and property parameters of PuNO molecule.

PuNO( $C_{\infty v}$ ) a	PuON( $C_{\infty v}$ ) b	OPuN( $C_s$ ) c
$D_e = -8.10537 \text{ eV}$	$D_e = -7.84954 \text{ eV}$	$D_e = -7.98152 \text{ eV}$
$f_{R_2} = 0, f_{R_3} = 0$	$f_{R_1} = 0, f_{R_2} = 0$	$f_{R_1} = 0, f_{R_2} = 0, f_{R_3} = 0$
$f_{R_2, R_2} = 7003.58 \text{ eV/nm}^2$	$f_{R_2, R_2} = 4885.07 \text{ eV/nm}^2$	$f_{R_2 R_2} = 5016.84 \text{ eV/nm}^2$
$\nu_1 = 1619.69 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_1 = 1345.68 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_1 = 1360.06 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_2 = 146.449 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 = 67.09 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 = 176.951 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_3 = 307.037 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_3 = 333.06 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_3 = 265.086 \text{ cm}^{-1}$

表4 PuNO 分子势能函数的三体项参数

Table 4. The three-body term parameters of potential energy functions for PuNO molecule.

$c_1 = 153.9307913;$	$c_2 = -3.509280027;$	$c_3 = -20.66998584;$	$c_4 = -2.849129840;$
$c_5 = 1.084159723;$	$c_6 = 0.03791089931;$	$c_7 = 0.02728933284;$	$c_8 = 0.2476371692;$
$c_9 = 0.2316096366;$	$c_{10} = 0.04727038238;$	$c_{11} = -0.2475999602;$	
$c_{12} = -1.483988178 \times 10^{-3};$		$c_{13} = -2.001094068 \times 10^{-3}$	
$\gamma_1 = 0.055;$	$\gamma_2 = 0.19;$	$\gamma_3 = 0.005$	

### 3.4 PuNO 分子势能函数的等值势能图

为了更直观分析PuNO分子的结构和性质,我们绘出了该分子体系的伸缩振动等值势能图和旋转等值势能图. 图2展示的是PuNO分子最稳构型及两个亚稳构型(对应于表2的a, b, c三个结构)的伸缩振动势能图. 其中图2(a)在p点清楚地再现了PuNO分子最稳构型 $C_{\infty v}$ (Pu-N-O) ( $R_{\text{Pu-N}} = 0.22951$  nm,  $R_{\text{N-O}} = 0.12257$  nm,  $D_e = -8.1053$  eV). 另外, 从图可以看出, 由

Pu+NO 或 PuN+O 生成稳定分子 PuNO ( $C_{\infty v}$ ) 的反应途径上不存在势垒, 而存在一个很深的势阱.

图2(b)在p点清楚地再现了PuON ( $C_{\infty v}$ ) 亚稳态(表2的b结构)的平衡结构( $R_{\text{Pu-O}} = 0.22466$  nm,  $R_{\text{N-O}} = 0.12817$  nm,  $D_e = -7.84954$  eV). 此外图2(c)也在p点再现了PuNO ( $C_s$ ) 亚稳态(表2的c结构)的平衡结构( $R_{\text{Pu-O}} = 0.24329$ nm,  $R_{\text{Pu-N}} = 0.24946$  nm,  $D_e = -7.98152$  eV). 图3分别对应于表2中 a, b, c 三结构的旋转等值势能图,

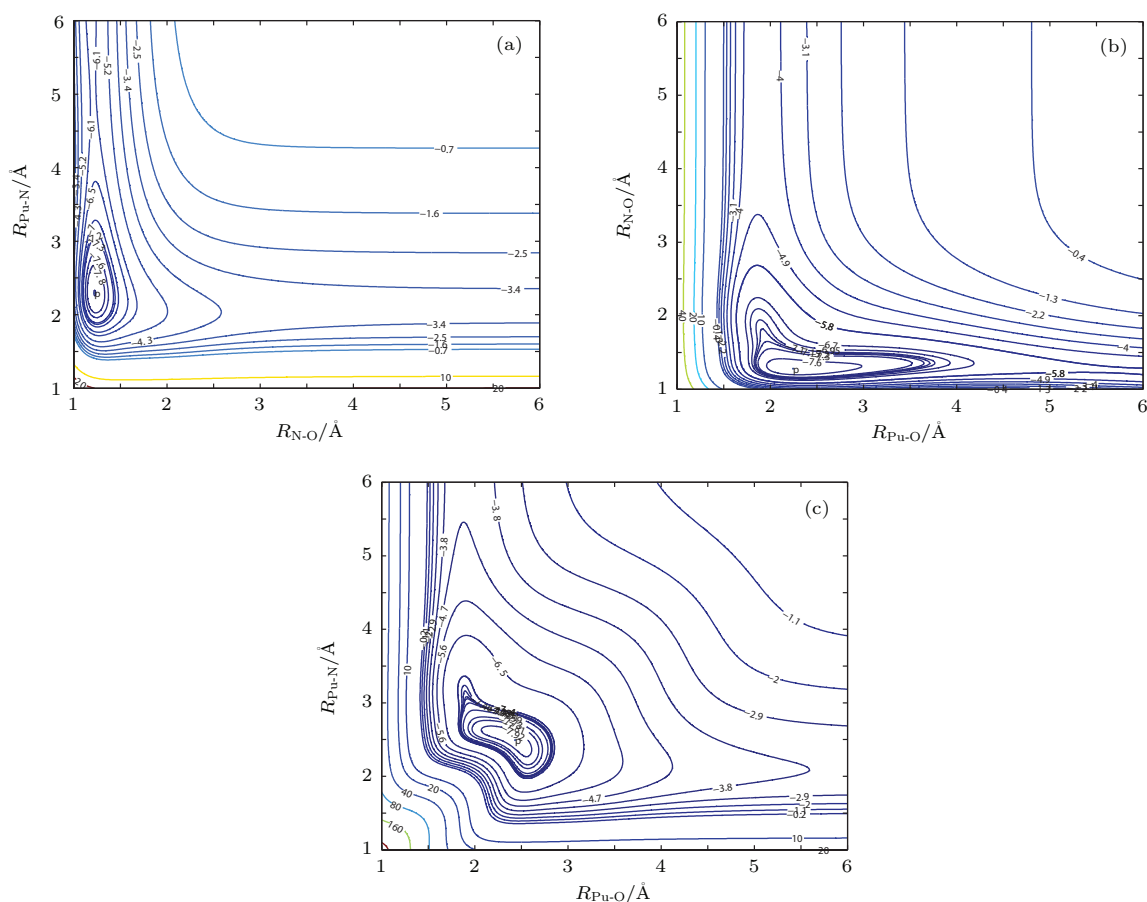


图2 (网刊彩色) PuNO 分子的伸缩振动等值势能图 (a) N 原子固定,  $\angle\text{O-N-Pu}=180^\circ$ ; (b) O 原子固定,  $\angle\text{N-O-Pu}=180^\circ$ ; (c) Pu 原子固定,  $\angle\text{O-Pu-N}=29.95^\circ$

Fig. 2. (color online) The stretching vibrational contours of PuNO molecule; (a) the nitrogen atom is fixed and the O-N-Pu angle is kept by  $180^\circ$ ; (b) the oxygen atom is fixed and the N-O-Pu angle is kept by  $180^\circ$ ; (c) the Pu atom is fixed and the O-Pu-N angle is kept by  $29.95^\circ$ .

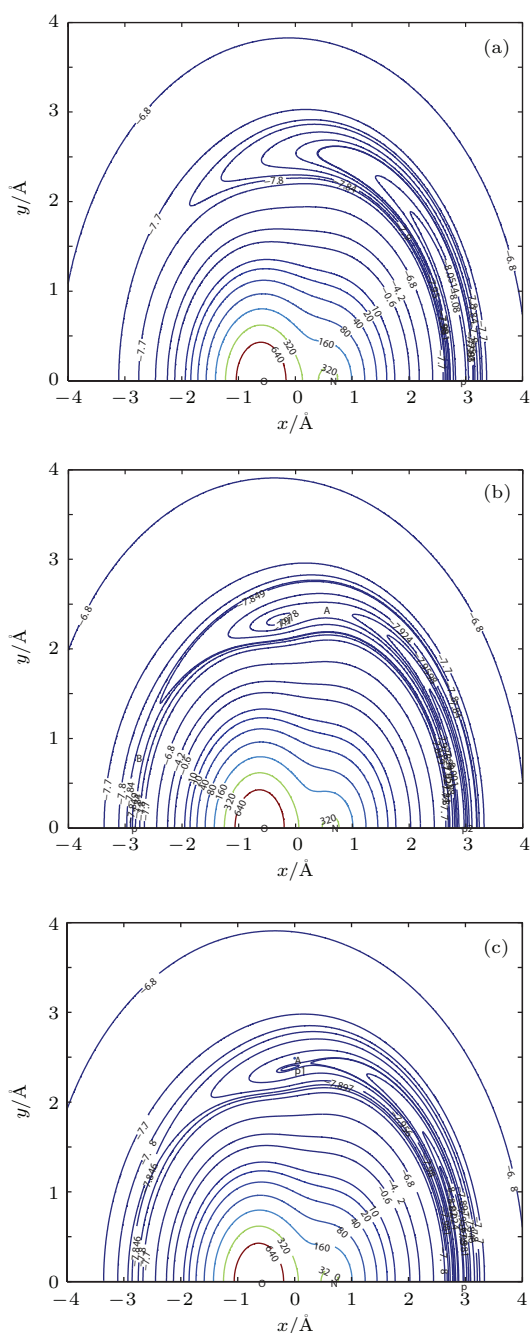


图3 (网刊彩色) PuNO分子的旋转等值势能图, 其中均把N-O固定, 让Pu在全平面空间旋转 (a) N坐标为(0.061285 nm, 0), O坐标为(-0.061285 nm, 0); (b) N坐标为(0.064085 nm, 0), O坐标为(-0.064085 nm, 0); (c) N坐标为(0.063735 nm, 0), O坐标为(-0.063735 nm, 0)

Fig. 3. (color online) The rotational contour of PuNO molecule. (a) N and O atoms are located at (0.061285 nm, 0) and (-0.061285 nm, 0) respectively. (b) N and O atoms are located at (0.064085 nm, 0) and (-0.064085 nm, 0) respectively. (c) N and O atoms are located at (0.063735 nm, 0) and (-0.063735 nm, 0) respectively.

三者中均是把N-O固定, 让Pu在全平面空间旋转. 其中图3(a)只在p点再现了一个稳定

结构, 即最稳构型 $C_{\infty v}$  (Pu-N-O). 而图3(b)给出了三个极小点, 其中极小点p对应的是亚稳结构b ( $R_{\text{Pu-O}} = 0.22466$  nm,  $\angle\text{N-O-Pu}=180^\circ$ ,  $D_e = -7.84954$  eV). 对于极小点p2 ( $x = 0.2925$ ,  $y = 0$ ,  $D_e = -8.0073$  eV), 虽然它的能量比p点的低, 但它并不是稳定结构. 当减小N—O键长时, 在p2点附近会出现一个平衡结构, 能量还会继续降低, 这说明极小点p2所在处并不是平衡位置. 至于极小点p1 ( $x = -0.026$ ,  $y = 0.2325$ ,  $D_e = -7.98225$  eV), 此处的能量比亚稳结构c的能量低, 通过优化量程函数里的三个非线性参数无法获得比亚稳结构c能量更高的结构. 我们预测在p1附近应该还有一亚稳结构存在, 且能量比亚稳结构c的低. 通过优化确实能得到这个亚稳结构即表2中的第四个结构d. 但由于它和结构c接近, 导致我们开始优化PuNO结构时忽略了它. 但此结构也无法再现, 因为它的离解极限与(4)或(5)式的不一样.

此外, 图3(b)中存在鞍点A, B, 由于从p到p1的内迁能为0.00254 eV, 从p1到p2的内迁能为0.01025 eV, 所以亚稳结构b容易转化为更稳定的结构. 图3(c)在p1点很好地再现了亚稳态构型c ( $x = -0.0119$ ,  $y = 0.2377$ ,  $D_e = -7.98152$  eV), 另外在p ( $x = 0.2925$ ,  $y = 0$ ,  $D_e = -8.0286$  eV)存在极小点, 但它并不是最稳定结构, 能量比基态的高, 但和基态位置很接近, 故此处预测了PuNO分子基态的结构. 同时图3(c)中存在鞍点A, 从p1到p的内迁能为0.00072 eV, 说明亚稳结构c也不稳定.

## 4 结 论

运用密度泛函理论中的B3LYP方法对PuN, PuO, NO及PuNO分子进行了结构优化, 得到PuNO分子体系最稳构型为 $C_{\infty v}$  (Pu-N-O),  $^6\Sigma^-$  (基态), 亚稳态构型为 $C_{\infty v}$  (Pu-O-N),  $^6\Sigma^-$ 和 $C_s$  (O-Pu-N),  $A''$ . 拟合出PuN, PuO和NO分子的Murrell-Sorbie势能函数, 并使用多体项展式理论得到了PuNO的分析势能函数, 再现了PuNO分子最稳构型和两个亚稳态构型及它们的能量关系. 同时使用等值势能图讨论了PuNO分子体系势能面的静态特征, 预测了一个亚稳态构型(表2中的d结构). 此外从内迁能上看, 再现的两个亚稳态结构b和c均不稳定, 容易向基态转化.



## 参考文献

- [1] Lu H, Zhu M, Li Q 2002 *Journal of Sichuan Normal University (Nature Science)* **3** 284 (in Chinese) [卢红, 朱明, 李权 2002 四川师范大学学报(自然科学版) **3** 284]
- [2] Li Q, Wang H Y, Zhu Z H 2001 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **4** 396 (in Chinese) [李权, 王红艳, 朱正和 2001 原子分子物理学报 **4** 396]
- [3] Pepper M, Bursten B E 1991 *Chem. Rev.* **91** 719
- [4] Gagliardi L, Roos B O 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 893
- [5] Valerie V, Peter M, Ulf W, Ingmar G 2006 *Them. Chem. Acc.* **115** 145
- [6] Heaven M C 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 4497
- [7] Xie A D, Zhou L L, Ruan W, Wu D L, Luo W L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 43302 (in Chinese) [谢安东, 周玲玲, 阮文, 伍东兰, 罗文浪 2012 物理学报 **61** 43302]
- [8] Yang Z J, Gao Q H, Li J, Linghu R F, Guo Y D, Cheng X L, Zhu Z H, Yang X D 2011 *Chin. Phys. B* **20** 53102
- [9] Zhang H, Tian D L, Yan S Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 93101
- [10] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) pp130–132 [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京: 科学出版社)] 第130—132页
- [11] Yuan L, Fan Q C, Sun W G, Fan Z X, Feng H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 043102 (in Chinese) [袁丽, 樊群超, 孙卫国, 范志祥, 冯灏 2014 物理学报 **63** 043102]
- [12] Clavaguérasarrio C, Vallent V, Maynau D, Marsden C J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 5312
- [13] Li Q, Wang H Y, Zhu Z H 2003 *Acta Chim. Sin.* **12** 1930 (in Chinese) [李权, 王红艳, 朱正和 2003 化学学报 **12** 1930]
- [14] Xiong X L, Wei H Y, Chen W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 13401 (in Chinese) [熊晓玲, 魏洪源, 陈文 2012 物理学报 **61** 13401]
- [15] Gao T, Zhu Z H, Li G, Sun Y, Wang X L 2004 *Chinese 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]
- [16] Zeng H, Zhao J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 78202
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R 2003 *Gaussian 03* (Revision B.02) Gaussian Inc. Pittsburgh PA
- [18] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [19] Masataka M, Keizo I 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** 317
- [20] Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular structure* (Vol.1) (New York: Van Nostrand Reinhold) p558

# Structure and potential energy function of PuNO molecules\*

Hao Dan-Hui<sup>1)</sup> Kong Fan-Jie<sup>2)</sup> Jiang Gang<sup>3)†</sup>

1) (*Xi'an University of Architecture and Technology, Hua Qing College, Xi'an 710043, China*)

2) (*Department of Basic Courses of Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China*)

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

( Received 4 March 2015; revised manuscript received 2 April 2015 )

## Abstract

Density functional (B3LPY) method has been utilized to optimize the possible structures of PuN, PuO, NO and PuNO molecules using the contracted valence basis set (LANL2 DZ) for Pu atom, and the AUG-cc-pVTZ basis set for N and O atoms. It is shown that the ground state of the PuNO molecules has  $C_{\infty v}$  (Pu-N-O) symmetry and the ground electronic state is  ${}^6\Sigma^-$ . The equilibrium nuclear distances for Pu-N and N-O bonds in the PuNO molecules are  $R_{\text{PuN}} = 0.22951$  nm and  $R_{\text{NO}} = 0.12257$  nm, and the dissociation energy is  $D_e = 8.10537$  eV. Furthermore, the other two metastable states of the PuNO molecules are also obtained, and the electronic states of the two configurations are  ${}^6\Sigma^-$  and  $A''$  with  $C_{\infty v}$  (Pu-O-N) and  $C_s$  (O-Pu-N) symmetry, respectively. Then the Murrell-Sorbie potential energy functions of the PuN, PuO and NO molecules have been simulated and the analytical potential energy function of the PuNO molecules has been derived using the many-body expansion theory. The contours of the potential energy functions reproduce exactly the most stable equilibrium structures, the two metastable state structures as well as the dissociation energy of the PuNO molecules. The molecular static reaction pathway, based on the potential energy function, is also discussed.

**Keywords:** PuNO, molecular structure, potential energy function

**PACS:** 31.15.E, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.64.153103](https://doi.org/10.7498/aps.64.153103)

† Corresponding author. E-mail: [dhhao0527@sina.com](mailto:dhhao0527@sina.com)