

自辐射场下  $\text{UN}_2$  分子的光谱研究

谢安东 谢晶 周玲玲 伍冬兰 阮文 罗文浪

Spectrum of  $\text{UN}_2$  under inner radiation fields

Xie An-Dong Xie Jing Zhou Ling-Ling Wu Dong-Lan Ruan Wen Luo Wen-Lang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 063301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.063301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Voigt 线形函数二阶导数研究

Second derivative of Voigt function

物理学报.2014, 63(22): 223301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.223301>

从头计算研究 BP 分子的势能曲线和光谱性质

Ab initio calculation of the potential energy curves and spectroscopic properties of BP molecule

物理学报.2014, 63(7): 073302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.073302>

多参考组态相互作用方法研究  $\text{BS}^+$  离子的势能曲线和光谱性质

Multi-reference calculations on the potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying excited states of  $\text{BS}^+$

物理学报.2013, 62(23): 233302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.233302>

超冷铯分子纯长程态转动常数的精密测量

Precise measurements of rotational constants of the pure long range state of ultracold cesium molecules

物理学报.2013, 62(22): 223301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.223301>

$\text{BP}^+$  基态和激发态的势能曲线和光谱性质的研究

Investigation on the potential energy curves and spectroscopic properties of the low-lying excited states of  $\text{BP}^+$

物理学报.2013, 62(19): 193301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.193301>

自辐射场下UN<sub>2</sub>分子的光谱研究\*谢安东<sup>1)†</sup> 谢晶<sup>2)</sup> 周玲玲<sup>1)</sup> 伍冬兰<sup>1)</sup> 阮文<sup>1)</sup> 罗文浪<sup>1)</sup>

1)(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

2)(西安科技大学电气与控制工程学院, 西安 710054)

(2014年9月26日收到; 2014年10月26日收到修改稿)

对铀原子和氮原子分别使用相对论有效原子实势和6-311+G(d)基组, 采用优选的密度泛函B3P86方法, 研究了铀本身产生自辐射场(-0.005—0.005 a.u.)作用下UN<sub>2</sub>基态分子的能隙 $E_g$ 和谐振频率 $\nu$ . 结果表明: UN<sub>2</sub>分子在自辐射场中反对称伸缩振动频率 $\nu_3(\sigma_g)$ 和对称伸缩振动频率 $\nu_1(\sigma_g)$ 与实验值1051.1 cm<sup>-1</sup>和1008.3 cm<sup>-1</sup>基本符合;  $E_g$ 随自辐射场场强的增大而趋于减少, 占据轨道的电子容易被激发至空轨道而形成激发态; UN<sub>2</sub>分子在自辐射场中趋于不稳定, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>等更容易扩散到表面内层而腐蚀铀表面, 加剧了铀在自辐射场中的腐蚀.

关键词: UN<sub>2</sub>, 自辐射场, 光谱

PACS: 33.20.-t, 31.15.ee

DOI: 10.7498/aps.64.063301

## 1 引言

铀主要用于武器和能源材料中. 铀极易与O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>等物质发生反应, UN<sub>2</sub>分子是金属铀表面腐蚀的基本产物之一, 并测定了部分光谱数据<sup>[1]</sup>. 通过实验获得UN<sub>2</sub>分子光谱等更多的数据有相当大的困难, 其原因是铀的剧毒和高放射性, 且实验也难以得到单一稳定的UN<sub>2</sub>分子. 然而, 这些数据对于铀材料的理论及防腐蚀都极其重要. 关于UN<sub>2</sub>分子在自辐射场作用下的光谱研究未见报道, 研究自辐射场作用下UN<sub>2</sub>分子的光谱对铀表面的抗腐蚀性能研究有重要参考价值.

## 2 理论与计算方法

电场作用下分子体系哈密顿量 $H$ 为

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中,  $H_0$ 为无电场时的哈密顿;  $H_{\text{int}}$ 为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 分子体系

与电场 $F$ 的相互作用能为

$$H_{\text{int}} = -\mu \cdot F, \quad (2)$$

其中 $\mu$ 为分子偶极矩.

铀本身辐射 $\alpha$ ,  $\gamma$ 等粒子, 称自辐射. 辐射场由电场和磁场组成, 电场占辐射场的94%, 电场是磁场的约100倍. 因此可用电场模拟铀本身产生的自辐射场<sup>[2]</sup>.

对铀化合物的理论研究表明, 其价轨道的能量接近, 电子数目多, 交换作用比较复杂; 相对论效应明显. 基于相对论有效原子实势(relativistic effective core potential, RECP)近似下, 用密度泛函理论方法可给出合理的结果, 与实验结果符合甚好<sup>[3]</sup>.

UN<sub>2</sub>分子为 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_u)$ 基态, 按其标准坐标, U和N原子位于 $yz$ 平面, 沿 $z$ 轴方向加上一系列有限的辐射场(-0.005—0.005 a.u., 约-2.5—2.5 × 10<sup>8</sup> V·M<sup>-1</sup>) (图1). 本文采用优选的B3P86密度泛函方法, 对U原子采用Hay和Martin提出78个中心电子的RECP<sup>[3]</sup>, N原子使用

\* 国家自然科学基金(批准号: 11264020, 11364023)和江西省教育厅科技项目(批准号: GJJ11540)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xieandongzhou@163.com

6-311+G(d) 全电子基函数, 研究自辐射场对 UN<sub>2</sub> 分子的光谱影响.

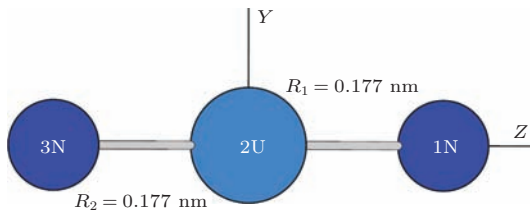


图1 无辐射场下优化的 UN<sub>2</sub> 基态  $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_u)$  的分子结构

### 3 结果与讨论

#### 3.1 UN<sub>2</sub> 分子基态的稳定构型

以 U 原子的 RECP(78 电子) 为基函数, N 原子为 6-311+G(d) 全电子基函数, 分别选用 HF, B3LYP, B3P86, B3PW91 和 MPW1PW91 等方法对 UN<sub>2</sub> 基态分子进行优化计算, 优化的平衡核间距  $R_1, R_2$ , 键角  $A$ , 谐振频率  $\nu$  与能量  $E$  列于表 1.

表1 不同方法优化 UN<sub>2</sub> 基态分子的结构参数和共振频率

	HF	B3LYP	B3P86	B3PW91	MPW1PW91	Exp. [1]
$R_1/\text{nm}$	0.173	0.179	0.177	0.177	0.177	—
$R_2/\text{nm}$	0.173	0.179	0.177	0.177	0.177	—
$A/(\circ)$	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	—
$\nu_2(\pi_u)/\text{cm}^{-1}$	-1207.013	123.708	114.753	112.966	119.800	—
$\nu_1(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$	182.635	826.777	871.660	872.590	883.929	1008.3
$\nu_3(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$	1050.505	884.579	926.429	923.669	948.156	1051.1
$E/\text{a.u.}$	-159.425	-160.978	-161.545	-160.979	-160.950	—

表2 不同自辐射场下 UN<sub>2</sub> 分子基态最高占据轨道能级 ( $E_H$ )、最低空轨道能级 ( $E_L$ )、能隙和共振频率

$F/\text{a.u.}$	$E_H/\text{a.u.}$	$E_L/\text{a.u.}$	$E_g/\text{eV}$	$\nu_2(\pi_u)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_1(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$	$\nu_3(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$
-0.005	-0.26950	-0.10319	4.5256	110.219	867.392	926.396
-0.004	-0.26950	-0.10314	4.5269	108.901	868.767	925.888
-0.003	-0.26950	-0.10310	4.5280	104.700	870.034	926.189
-0.002	-0.26950	-0.10307	4.5288	104.329	870.827	926.154
-0.001	-0.26949	-0.10305	4.5291	107.738	871.152	925.766
0	-0.26947	-0.10303	4.5291	114.753	871.660	926.429
0.001	-0.26949	-0.10303	4.5296	108.315	871.239	926.314
0.002	-0.26949	-0.10307	4.5286	108.978	870.643	925.799
0.003	-0.26950	-0.10308	4.5286	108.998	869.907	926.327
0.004	-0.26950	-0.10314	4.5269	109.019	868.787	925.888
0.005	-0.26950	-0.10319	4.5256	108.118	867.346	925.923
Exp. [1]	—	—	—	—	1008.3	1051.1

从表 1 可以看出, B3P86 方法优化出的基态能量 -161.545 a.u. 为最低, 平衡核间距 0.177 nm, 键角 180°; 振动频率 114.753, 871.660 和 926.429 cm<sup>-1</sup> 与实验值最为接近 [1]. 计算结果表明 RECP 和 B3P86 方法得到的理论结果符合实验数据, 其结果比较可信. 因此, 以下的计算选用最佳方法 B3P86/RECP/6-311+G(d) 进行.

#### 3.2 自辐射场对 UN<sub>2</sub> 分子的能级和谐振频率的影响

选用最佳方法 B3P86/RECP/6-311+G(d), 沿 Z 轴方向加上辐射场强度分别为: -0.005, -0.004, -0.003, -0.002, -0.001, 0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 和 0.005 a.u., 计算 UN<sub>2</sub> 分子的能隙  $E_g$  和谐振频率  $\nu$ , 列于表 2. UN<sub>2</sub> 分子在不同自辐射场下的能隙  $E_g$  和谐振频率  $\nu$  随自辐射场变化的规律如图 2 和图 3 所示.

能隙  $E_g$  的大小反映电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表分子参与化学反应的能力<sup>[4,5]</sup>. 从表 2 和图 2 中可以看出,  $E_g$  随自辐射场场强的增大而趋于减少, 占据轨道的电子容易被激发至空轨道而形成激发态.  $\text{UN}_2$  分子在自辐射场中趋于不稳定,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  等更容易扩散到表面内层而腐蚀铀表面, 加剧了铀在自辐射场中的腐蚀.

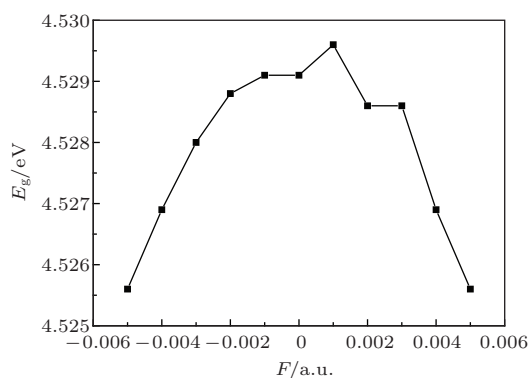


图 2 能隙在自辐射场作用下的变化

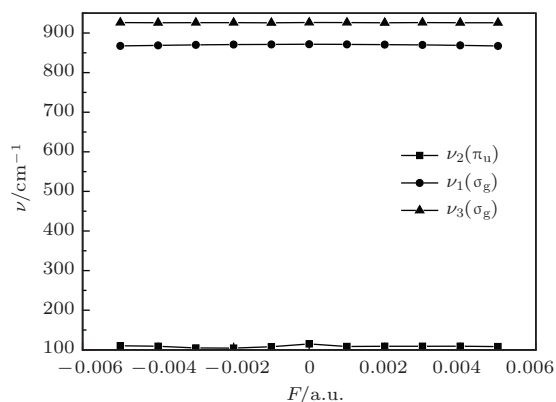


图 3 谐振频率在自辐射场作用下的变化

从表 2 和图 3 中可以看出: 对弯曲振动频率  $\nu_2(\pi_u)$  随场强的增强而减少, 反对称伸缩振动频

率  $\nu_3(\sigma_g)$  和对称伸缩振动频率  $\nu_1(\sigma_g)$  随场强的增强而增大.  $\text{UN}_2$  分子在自辐射场中反对称伸缩振动频率  $\nu_3(\sigma_g)$  和对称伸缩振动频率  $\nu_1(\sigma_g)$  与实验值  $1051, 1008 \text{ cm}^{-1}$  随场强的增大趋于符合.

## 4 结 论

本文采用优选的 B3P86/RECP/6-311+G(d) 方法, 得到了用电场模拟铀本身产生自辐射场 ( $-0.005$ — $0.005 \text{ a.u.}$ ) 作用下  $\text{UN}_2$  分子的能隙  $E_g$  和谐振频率  $\nu$ . 得到如下结论:

1)  $\text{UN}_2$  分子在自辐射场中反对称伸缩振动频率  $\nu_3(\sigma_g)$  和对称伸缩振动频率  $\nu_1(\sigma_g)$  与实验值  $1051 \text{ cm}^{-1}$  和  $1008 \text{ cm}^{-1}$  随场强的增大趋于符合, 说明采用优选的方法可信度大, 以此方法计算  $\text{UN}_2$  分子在自辐射场中的其他参数有参考价值;

2)  $E_g$  随自辐射场场强的增大而趋于减少, 占据轨道的电子容易被激发至空轨道而形成激发态,  $\text{UN}_2$  分子在自辐射场中趋于不稳定,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  等更容易扩散到表面内层而腐蚀铀表面, 加剧了铀在自辐射场中的腐蚀.

## 参考文献

- [1] Rodney D H, Jason T Y, Lester A 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 6070
- [2] Xie A D, Xie J, Zhou L L, Wu D L, Ruan W, Luo W L 2014 *J. At. Mol. Phys.* **31** 521 (in Chinese) [谢安东, 谢晶, 周玲玲, 伍冬兰, 阮文, 罗文浪 2014 原子与分子物理学报 **31** 521]
- [3] Hay P J, Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [4] Xu G L, Liu Y F, Sun J F, Zhang X Z, Zhu Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5704 (in Chinese) [徐国亮, 刘玉芳, 孙金锋, 张现周, 朱正和 2007 物理学报 **56** 5704]
- [5] Li P, Jia T T, Gao T, Li G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043301

# Spectrum of UN<sub>2</sub> under inner radiation fields\*

Xie An-Dong<sup>1)†</sup> Xie Jing<sup>2)</sup> Zhou Ling-Ling<sup>1)</sup> Wu Dong-Lan<sup>1)</sup>  
Ruan Wen<sup>1)</sup> Luo Wen-Lang<sup>1)</sup>

1) (School of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

2) (School of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

( Received 26 September 2014; revised manuscript received 26 October 2014 )

## Abstract

A density functional method DFT/B3P86 with relativistic effective core potential basis for U and 6-311+G(d) basis for N is used to study the energy gap and harmonic frequency of UN<sub>2</sub> ground state molecule under the action of the uranium-produced spontaneous radiation fields ranging from  $-0.005$  to  $0.005$  a.u.. The results show that UN<sub>2</sub> has an anti-symmetry expansion vibrational frequency  $\nu_3$  ( $\sigma_g$ ) that is close to experimental value  $1051.1 \text{ cm}^{-1}$  under the action of different spontaneous radiation fields, and a symmetrical expansion vibrational frequency  $\nu_1$  ( $\sigma_g$ ) that is close experimental value  $1008.3 \text{ cm}^{-1}$ . The energy gap is found to decrease with increasing the spontaneous radiation field. The electron which occupies an orbital is easy to excite to empty orbital and transform into an excited state. The UN<sub>2</sub> molecule turns unstable in the spontaneous radiation field; N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and others more easily diffuse into the surface interior, thus corroding the uranium surface and aggravating the corrosion of uranium in the spontaneous radiation field.

**Keywords:** UN<sub>2</sub>, inner radiation fields, spectrum

**PACS:** 33.20.-t, 31.15.ee

**DOI:** [10.7498/aps.64.063301](https://doi.org/10.7498/aps.64.063301)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11264020, 11364023), and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ11540).

† Corresponding author. E-mail: [xieandongzhou@163.com](mailto:xieandongzhou@163.com)