

PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的势能函数及热力学函数的量子力学计算*

高 涛 王红艳 易有根 谭明亮 朱正和

(四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

孙 颖 汪小琳 傅依备

(西南核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(1999 年 2 月 5 日收到; 1999 年 3 月 16 日收到修改稿)

在 Pu 的相对论有效原子实势近似和 O 原子 6-311G^{*} 全电子基函数下, 用 quadratic configuration interaction of singly and doubly substitution (QCISD) 方法计算了 PuO 分子基态 $X^5\Sigma^-$ 的 Murrell-Sorbie 解析势能函数和热力学函数, 得到 R_e , D_e , B_e , α_e , ω_e 和 $\omega_e x_e$ 的理论计算值分别为 0.183, 7.3909 eV, 0.3365, 0.001642, 781.15, 2.77 cm⁻¹. PuO(g) 在标准状况下, 生成热力学函数 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 和 C_p 分别为 -118.88 kJ/mol, 96.16 J/mol·K, -147.55 kJ/mol, 31.5656 J/mol·K. 结果与实验数据符合得较好.

PACC: 3120D; 3420; 3520D; 6550

1 引 言

双原子分子势能函数很重要, 一方面它是分子本身几何及电子结构的完全描述, 另一方面还是构造多原子分子全空间势能函数的基础, 而且这种势能函数又是研究反应动力学的关键. 锕系元素及其化合物, 由于核外电子数目多, 相对论效应比较明显. 因此分子势能函数的量子力学计算的难度相当大. 七十年代末提出并在其后完善的相对论有效原子实势(RECP)方法, 才使这种计算成为可能^[1,2].

Pu 化合物势能函数的理论研究一直很少见到文献报道. 只有 Wadt 在文献[3]中引入 Pu 的 RECP 和对应的基函数, 并用于 PuF₆ 分子低激发态间的跃迁计算, 结果较好地反映了实验, 表明这种 RECP 和对应的基函数较好. 而通常的 PuO 分子则没有理论研究的文献报道.

PuO 的实验光谱数据的报道也较少, 其电子结构和实验热力学数据也仅见于一些零散的文献^[4-7], 这些数据极不全面而且本身相互矛盾. 因此实际上无法应用. 其原因可能与 Pu 的剧毒和高度放射性有关, 实验中也难于得到单一的 PuO(g). 然而这些数据对于 Pu 材料的防腐蚀及理论研究都极其重要.

在已知 O₂ 分子的电子状态下, 本文用原子分子反应静力学^[8]导出 PuO 分子的可能

* 中国工程物理研究院基金(批准号: 99050731)资助的课题.

电子状态. 然后基于 Pu/RECP 和 O 原子的全电子 6-311G* 基集合, 用 quadratic configuration interaction of singly and doubly substitution(QCISD) 方法分别计算 PuO 分子基态 $X^5\Sigma^-$ 的系列单点势能值, 再用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie 势能函数, 得到相应态的势能函数, 并由此导出对应的光谱参量. 同时还用同样程序计算了 PuO(g) 和 O₂(g) 分子的热力学函数.

2 PuO 分子的电子状态与离解极限^[4]

要获得合理的 PuO 势能函数就必须有 PuO 分子的电子状态和正确离解极限.

Pu 的基态电子状态为 7F_g ^[9], 当生成 PuO($C_{\infty v}$) 分子时, 其对称性还会进一步降低, 即 7F_g 分解为 $C_{\infty v}$ 不可约表示的直和. 即 $^7F_g = 7\Sigma^- \oplus ^7\Pi \oplus ^7\Delta \oplus \dots$,

设 O₂ 处于基态($X^3\Sigma_g^-$), 则两者直积, 并约化分解为

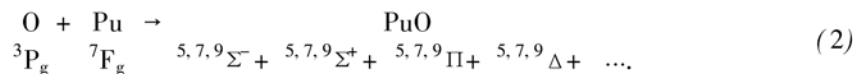
$$X^3\Sigma_g^- \otimes ^7F_g = ^{5,7,9}\Sigma^- + ^{5,7,9}\Pi + ^{5,7,9}\Delta + \dots$$

因此由基态的 O₂ 和基态的 Pu 生成 PuO 分子的电子状态有 $^5\Sigma^-$, $^7\Sigma^-$, $^9\Sigma^-$, $^5\Pi$, $^7\Pi$, $^9\Pi \dots$

以上所述可以表述为

$$\begin{array}{ccc} O_2 + Pu & \rightarrow & PuO \\ X^3\Sigma_g^- \quad ^7F_g & & ^{5,7,9}\Sigma^- + ^{5,7,9}\Pi + ^{5,7,9}\Delta + \dots \end{array} \quad (1)$$

同样由基态原子 O(3P_g) 和基态原子 Pu(7F_g) 生成 PuO($C_{\infty v}$) 分子时有如下表式:



根据微观过程可逆性原理, PuO 分子基态 $X^5\Sigma^-$ 的离解极限为 O(3P_g) 和 Pu(7F_g),



计算的势能曲线也表明了这个相同的结论.

3 PuO 分子的 $X^5\Sigma^-$ 态势能函数与光谱参量的量子力学计算

3.1 相对论有效原子实势方法(RECP)

通常的分子结构计算软件不包括镧系和锕系元素的基函数, 应用相对论原子实势方法 RECP 可以解决这个问题, 该方法使用单电子有效势来取代 Hamiltonian 算符中涉及原子实的电子势能项. 这种单电子有效势可以由全电子相对论原子 Hartree-Fock 数值波函数计算得到, 且已经有效地处理了 Darwin 修正和质量速度 mass velocity 修正, 因此是一种准确程度很高的近似方法. 为了计算方便, 各元素的 RECP 与相应的基函数通常被拟合成为若干 Gaussian 函数的和 $\sum d_k r_k^n e^{-\xi_k r^2}$. ⁹⁴Pu 原子的 94 个电子是这样分割的, 原子实包含 80 个电子 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$, 14 个价电子即 $5f^6 6p^6 7s^2$, 文献[5] 列出了它的 RECP 和对应的基函数, 本文不再赘述.

3.2 PuO 分子的 $X^5\Sigma^-$ 电子态的势能函数

采用 Pu 的 RECP 近似和 O 原子的 6-311G* 全电子基函数, 在 QCISD 水平上计算了 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 电子基态的一系列单点势能值, 并用正规方程组拟合 Murrell-Sorbie(M-S) 势能函数,

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (4)$$

式中 D_e 为离解能, $\rho = R - R_e$, R_e 为平衡核间距. 得到 PuO 分子的 $X^5\Sigma^-$ 电子态势能函数见表 1.

表 1 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 电子态的 M-S 势能函数系数及各阶力常量

$X^5\Sigma^-$	D_e^0/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	$f_2/10^{-8}\text{N}\cdot\text{nm}^{-1}$	$f_3/10^{-8}\text{N}\cdot\text{nm}^{-2}$	$f_4/10^{-8}\text{N}\cdot\text{nm}^{-3}$
从头计算	7.3909	21.428	2.38	356.3	538.07	-25471.8	950522.0
实验值 ^[4-6]	7.3372	28.131	140.93	419.4	598.19	-27333.9	971654.0

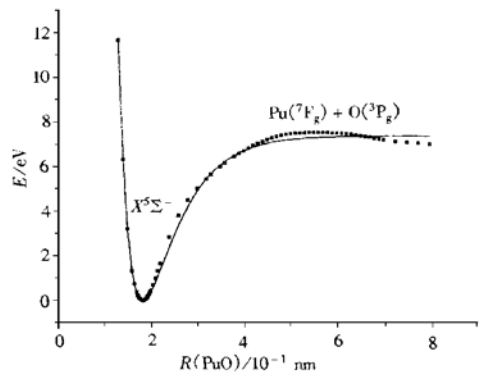


图 1 PuO 分子的 $X^5\Sigma^-$ 态势能曲线

图 1 为根据计算结果所绘势能曲线. 图中离散点为计算点, 实线为拟合给出的 M-S 曲线.

应用文献[10]的公式(即以下方程(5)–(10)):

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2), \tag{5}$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + a_1^3/3), \tag{6}$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3), \tag{7}$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2}, \tag{8}$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e}(f_3R_e/3f_2 + 1), \tag{9}$$

$$\omega_e x_e = \frac{B_e}{8}(-f_4R_e^2/f_2 + 15(1 + \omega_e\alpha_e/6B_e^2)^2), \tag{10}$$

可由 M-S 解析势能函数求出对应各态的光谱参量, 结果见表 2.

表 2 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的平衡几何及光谱常量

$X^5\Sigma^-$	R_e/nm	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$
从头计算	0.183	0.3365	0.001642	781.15	2.77
实验值 ^[4-6]	0.183	0.3365	0.001461	822.28 ± 0.05	2.60 ± 0.5

3.3 由实验光谱数据导出势能函数

由 PuO 分子 $X^5\Sigma^-$ 态的实验光谱常量 R_e , B_e , α_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 也可以求出对应的 M-S 势能函数^[10].

首先, 根据光谱数据, 用(11)–(13)式计算对应的各阶力常量,

$$f_2 = 4\pi^2\omega_e^2\mu c^2, \tag{11}$$

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e}\left[1 + \frac{\omega_e\alpha_e}{6B_e}\right] \tag{12}$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2}\left[15\left[1 + \frac{\alpha_e\omega_e}{6B_e^2}\right]^2 - \frac{8\omega_e x_e}{B_e}\right]. \tag{13}$$

然后, 根据如下算法((14)–(16)式)求得 M-S 势能函数的系数,

$$D_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0, \tag{14}$$

$$a_2 = (a_1^2 - f_2/D_e)/2, \tag{15}$$

$$a_3 = a_1 a_2 - a_1^3/3 - f_3/D_e. \quad (16)$$

所有计算结果已列于表 1 中.

4 热力学函数

应用相同方法计算了 PuO(g) 和 O₂(g) 分子在 298 K 和 101325 Pa 下的热焓 H , 比热容 C_p 和熵 S 等. 对 Pu 所用的有效势和基函数同上述, 对 O 原子使用 6-311G* 基函数. 量子力学所计算的单个原子或分子可视为气态, 由计算的能量 E 加上函数 PV 得到热焓, 因而, $H = E + PV = E + RT$.

在标准状态下, 为了计算反应 $O_2/2(g) + Pu(\alpha) \rightarrow PuO(g)$ (17) 的热力学函数, 还需要 Pu(α) 的热焓. Pu 的稳定态为 α 型固体, 而这程序不能计算固态, 所以, 用德拜的理论^[11] 计算 Pu(α) 的能量, 即

$$E = 9Nk_B T \left[\frac{T}{\Theta_D} \right]^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^3 - 1} dx, \quad (18)$$

式中 N , k_B 和 Θ_D 分别为阿伏伽得罗常量, 玻耳兹曼常量和德拜温度, Θ_D 和 x 的定义为

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \nu_m = \frac{h \omega_m}{k}, \quad x = \frac{h \nu_m}{k_B T}, \quad (19)$$

ν_m (s^{-1}) 和 ω_m (cm^{-1}) 为固体振子频率, Pu(α) 的 $\Theta_D = 187.5$ ^[12]. 显然, 对固体 $H = E$. 在 298 K 和 101325 Pa 下的 Pu(α) 的熵 S 和热容 C_p 使用文献值^[13]. PuO(g), O₂(g) 和 Pu(α) 的热力学函数一并列入表 3 (其中 H^0 没有包含电子运动的贡献). 由表 3, 不难算出反应 (17) 式的原子核的热力学函数变化的贡献. 例如, PuO(g) 在 298 K 时的标准生成热为

$$\Delta H_n^0 = H_{PuO}^0 - H_{O_2}^0/2 - H_{Pu}^0. \quad (20)$$

此外, 根据 PuO(g) 和 O₂(g) 的离解能以及考虑 Pu(α) 的原子化能可计算得到电子的能量变化(焓变), 计算方法为 $\Delta H_e^0 = D_e(PuO) - D_e(O_2)/2 - D_a(Pu)$, (21) 其中 ΔH_e^0 为电子对反应 (17) 式的焓变的贡献; $D_e(PuO)$ 为 PuO 分子的离解能; $D_e(O_2)$ 为 O₂ 分子的离解能为 5.213 eV^[10]; $D_a(Pu)$ 为 Pu 金属的原子化能, 本文为 3.5561 eV^[14].

反应 (17) 式的总焓变表示为核与电子焓变之和 $\Delta H^0 = -\Delta H_e^0 + \Delta H_n^0$. (22) 表 3 中的 S^0 已经包含上述两部分的贡献. 这样标准吉氏自由能变化 ΔG^0 可以由公式

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0 \quad (23)$$

表 3 PuO($X^5\Sigma^-$) 和 O₂($X^3\Sigma_g^-$) 热力学函数的理论计算

		$H^0 / (kJ/mol)$	$S^0 / (J/mol \cdot K)$	$C_p / (J/mol \cdot K)$
PuO(g)	计算值	11.3153	253.0600	31.5656
	实验值 ^[13]	—	—	(37.2376)
O ₂ (g)	计算值	18.3853	204.9658	29.3052
	实验值 ^[13]	—	205.0285	29.3549
Pu(α)	计算值	5.1779	54.3920 ^[13]	26.2476 ^[13]

计算得到. 所有结果见表 4, 为便于比较, 表 4 中还列出了实验结果和实验离解能导出的 ΔH^0 .

表 4 PuO(g) 的标准生成热力学函数 ΔH^0 , ΔS^0 和 ΔG^0 的理论计算

	$\Delta H^0 / (\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0 / (\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$\Delta G^0 / (\text{kJ/mol})$
计算值 ^{a)}	- 118.88	96.16	- 147.55
计算值 ^{b)}	- 123.93	—	—
实验值 ^[6]	- 91.0 ± 5.0	—	—

a) 本文 QCISD 方法计算拟合的离解能, 即 $D_e^0 = 7.3909 \text{ eV}$; b) 使用文献[4]的离解能, 即 $D_e^0 = 7.3372 \text{ eV}$.

5 结论与讨论

本文用原子分子反应静力学原理推导出 PuO 的分子基态 $X^5\Sigma^-$ 的离解极限, 在考虑相对论有效原子实势近似下, 用 QCISD 方法计算了 PuO 分子基态 $X^5\Sigma^-$ 的 Murrell-Sorbie 解析势能函数及其对应的平衡几何与光谱参量, 结果与实验数据符合较好.

分析表明, 计算的势能函数与实验值比较一致. 首先, 虽然势能函数的理论计算系数与实验值之间有一定的误差, 如离解能 D_e 略为偏高, a_2 偏低, 但是由此而计算出的各阶力常量却与实验值相当一致, 如表 1. 其次, 由量子力学计算拟合得出的势能函数推出分子光谱数据也与实验光谱常量符合得相当好, 见表 2. 所有这些都表明采用相对论有效原子实势近似基础上的量子力学计算 PuO 分子结构和势能函数的结果是可信的. 这个结论与我们对 ThO 分子的量子力学计算结果是一致的^[15]. 由此可见相对论有效原子实势近似用于锕系元素分子势能函数计算是可行的.

对于 PuO(g) 热力学函数的量子力学计算结果也有同样的结论. 比较用 QCISD 和实验的离解能计算得到的 ΔH^0 及与实验的标准生成焓 ΔH^0 , 见表 3, 不难发现这些结果符合得比较好. 可见, 相对论有效原子实势近似下, 用量子力学方法计算得到 PuO(g) 的热力学函数也应该是可信的.

综上所述, 相对论有效原子实势近似用于简化锕系元素化合物的量子力学计算是一种有效可靠的方法.

- [1] L. G. M. Pettersson, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chem. Phys.*, **114**(1983), 53.
- [2] L. R. Kahn, P. J. Hay, R. D. Cowan, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 2386.
- [3] W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 339.
- [4] R. G. Haire, *J. Alloys Compd.*, **213/214**(1994), 185.
- [5] D. W. Green, G. T. Reedy, *J. Chem. Phys.*, **69**(1978), 544.
- [6] D. W. Green, *Int. J. Thermophys.*, **1**(1980), 67.
- [7] J. K. Fink, *Int. J. Thermophys.*, **3**(1982), 165.
- [8] 朱正和, 原子分子反应静力学(科学出版社, 北京, 1996) [Z. H. Zhu, Atomic and Molecular Reaction Statics (Science Press, Beijing, 1996) (in Chinese)].
- [9] K. Toshikatsu, W. Shinya, *Int. J. Quant. Chem.*, **54**(1995), 261.
- [10] 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) [Z. H. Zhu, H. G. Yu, Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function (Science Press, Beijing, 1997) (in Chinese)].
- [11] 方俊鑫, 陆 栋, 固体物理(上册)(上海科学技术出版社, 上海, 1980) [I. X. Fang, D. Lu, Solid State Physics (Part I) (Shanghai Scientific Press, Shanghai, 1980) (in Chinese)].
- [12] P. W. Sutcliffe, Report 1972, AERE-R-7172, 226pp, Avail. Dep. NTIS UKAEA (from *Nucl. Sci. Abstr.*, **28**(1973), 8661).

- [13] C. W. Robert, J. A. Melvin, CRC Handbook of Chemistry and Physics(63rd Edition) (CRC Press, Inc. , Boca Roton, Florida, 1982—1983) .
- [14] J. W. Ward, *J. Less-Common Met.* , **93**(1983) , 279.
- [15] 高 涛、王红艳、朱正和等, 中国核科技报告(原子能出版社, 北京, 1998) [T. Gao, H. Y. Wang, Z. H. Zhu, Y. Sun, Y. B. Fu *et. al.* , CNIC-01277, SU-0019 (Beijing: Atomic Energy Press, 1998) (in Chinese)] .

ab initio* CALCULATION OF THE POTENTIAL ENERGY FUNCTION AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR GROUND STATE $X^5\Sigma^-$ OF PuO

GAO TAO WANG HONG-YAN YI YOU-GEN TAN MING-LIANG ZHU ZHENG-HE

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

SUN YING WANG XIAO-LIN FU YI-BEI

(*Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Mianyang 621900*)

(Received 5 February 1999; revised manuscript received 16 March 1999)

ABSTRACT

The potential energy function for ground state $X^5\Sigma^-$ of the PuO molecule was worked out by the quadratic configuration interaction of single and double substitution method, based on the approximation of relativistic effective core potential for Pu atom and all-electron 6-311G* basis set for O atom. The calculated results for R_e , D_e , B_e , α_e , ω_e and $\omega_e \times_e$ are 0. 183 nm, 7. 3909 eV, 0. 3365, 0. 001642, 781. 15, and $2. 77 \text{ cm}^{-1}$, respectively. In addition, the thermodynamic functions ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 and C_p of the PuO(g) in standard state are also calculated, which are - 118. 88 kJ/mol, 96. 16 J/mol·K, - 147. 55 kJ/mol, and 31. 5656 J/mol·K, respectively. All these results are in good agreement with the experimental data.

PACC: 3120D; 3420; 3520D; 6550

* Project supported by the Science Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 99050731) .