

# PuH<sub>2</sub> 分子电子结构的 DVM 研究\*

祝生祥 李 锐 杨修文 薛春荣

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

(2002 年 3 月 11 日收到 2002 年 5 月 28 日收到修改稿)

关于钚的氢化物的分子结构和分子光谱公开解密的资料与数据甚少. 基于密度泛函理论的全数值自洽场计算方法——离散变分方法(DVM)数值解相对论的 Dirac 方程, 在自由的钚原子和氢原子波函数的数值基及原子能级基础上计算了全电子的 PuH<sub>2</sub> 分子电子结构. 得到 PuH<sub>2</sub> 分子基态最佳参数为键长 Pu—H = 0.208617 nm, 键角  $\theta^\circ$  (H—H) = 115.011°, 轨道总能量为 -19838.6630 a.u., 费米能级  $E_F = -12.571$  eV. 比较了冻芯与非冻芯全电子计算结果.

关键词: PuH<sub>2</sub>, 电子结构, 从头计算, 密度泛函理论

PACC: 3310, 7120, 3120L

## 1. 引 言

94 号锕系元素钚是一种重要的核燃料, 在原子能工业中有着相当重要的地位. 钚可与多种元素形成化合物, 如氢化物、卤化物、氧化物、氮化物、碳化物以及各种盐类. 在通常条件下氢可与钚直接化合, 生成的氢化物为 PuH<sub>x</sub>, 其中 H 的组成  $x$  在 2 与 3 之间, 它与温度和氢的压力等参数有关. 钚氢化物的结构除了立方结构外, 还会有六方结构等. 氢化钚易自燃, 它的稳定性与颗粒大小、氢/钚比等因素有关, 通常只能储存在干燥的惰性气体中. 在空气中, 150℃时它被空气迅速氧化, 250℃时它可与氮反应形成 PuN. 钚的氢化物是对人类最危险的毒物之一. 关于钚的氢化物的分子结构和分子光谱公开解密的资料与数据甚少, 为正确、安全地使用和加工钚这些数据是必不可少的. 用理论计算方法研究其物理结构与化学性质就十分重要.

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT) 将复杂的电子波函数和薛定谔方程转化为简单的电子密度函数及其对应的计算体系, 为研究物质的电子结构提供了一种新的计算途径. 在核处于静止的假设条件下, 这个理论可以准确地预言原子、分子和固体基态的能量和电子自旋密度、键长和键角等性

质<sup>[1-3]</sup>. 离散变分方法(Discrete Variational Method, DVM)是基于密度泛函理论的全数值自洽场计算方法. 它将分子或原子的单电子波函数按照密度泛函理论计算时获得的原子轨道基函数用数值基表示, 比较节省计算机时, 适合于处理大分子、大原子和固体体系, 特别适合计算重原子体系.

钚原子的核外有 94 个电子, 内壳层电子受核的束缚作用很强, 相对论效应不可忽略. 在以前的计算中, 常用冻芯的方法以减少计算的复杂性<sup>[4-7]</sup>. 但是, 在 DVM 中冻芯的计算结果有时不够精确, 与实验数据会有一定偏差. 随着计算机运行速度的提高和内存容量的增加, 全电子计算成为可能. 我们用 DVM 数值解相对论的 Dirac 方程, 在自由的钚原子和氢原子波函数的数值基及原子能级基础上计算了非冻芯的 PuH<sub>2</sub> 分子全电子结构. 为研究钚氢化物分子的电子结构和势能函数提供了一个新的途径.

## 2. 计算原理和方法

单电子的相对论 Dirac 方程可表述为

$$(h - \epsilon_i) \psi_n(\mathbf{r}, \mu) = 0,$$

4 × 4 阶哈密顿矩阵算符为

$$h = c\alpha \cdot \mathbf{p} + c^2 \beta + \mathbf{V}(\mathbf{r})$$

和具有四个分量的波函数为

\* 国家自然科学基金和中国工程物理研究院联合基金(批准号 10176022)资助的课题.

$$\psi_n = (\psi_n^1, \psi_n^2, \psi_n^3, \psi_n^4),$$

其中  $\alpha$  和  $\beta$  是通常的速度和静止质量矩阵算符,  $p$  为电子动量算符,  $c$  为原子单位中的光速  $c = 137.037$ , 势函数  $V(r)$  由特定的多电子模型确定. 在密度泛函理论应用中, 类似于自旋受限的 Hartree-Fock-Slater 非相对论图像, 在 Dirac-Slater 模型中可得到具有对角形式的局域势

$$V(r) = (V_{\text{Coul}}(r) + V_{xc}(r))I,$$

$I$  是单位矩阵, 局域交换势为(原子单位中)

$$V_{xc}(r) \approx -3\alpha(3\rho(r)/8\pi)^{1/3},$$

$\rho(r)$  是电荷密度, 在我们的计算中参数  $\alpha = 0.66667$ . 由于库伦势(包括核吸引势、核排斥势和电子排斥势)由电荷密度惟一确定, 自洽迭代计算程序可建立起分子轨道波函数、轨道能量及其分子势能. 通过选择布居数  $f_n$  并构建分子的电荷密度

$$\rho(r) = \sum f_n \psi_n^* \psi_n.$$

一个完整的自洽迭代循环是  $V(r) \rightarrow \{\psi_n\} \rightarrow \rho(r) \rightarrow V(r)$ . DVM 利用基态自由原子波函数数值解的对称线性组合作为分子波函数的初始基矢集. 在初步迭代后进行 Mulliken 布居数分析<sup>[8]</sup>, 将给出原子轨道占据数, 再根据这些占据数通过原子自洽计算得到新的分子基函数, 然后进行下一轮分子自洽计算. 基态自由原子波函数通常包括原子所有占据轨道和某些能级很靠近的非占据轨道. DVM 的优点在于通过自洽迭代不断地改进这个基矢集的同时, 分子波函数和势函数也得以不断改进, 从而可得到 Dirac 方程的渐进精确解<sup>[9]</sup>.

锕系元素的原子半径有明显的收缩. 在计算模

型中须适当地调整参数, 考虑钚原子的收缩效应. 所以基态自由钚原子的能级参数是计算的关键步骤. 全电子计算时钚原子基态的电子组态取为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 6d^7 7s^2$ , 冻芯时的电子组态取为  $5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2$ , 其中  $5f$  均取为  $5f_{5/2}^6 5f_{7/2}^0$ . 在基态钚原子中  $6d$  为空轨道, 其能量与  $5f$  相近, 有可能参与成键过程, 计算时也应将  $Pu-6d$  轨道考虑进去. 交换势取 Kohn-Sham 势. 我们计算出的自由钚原子基态总库仑能量为  $-59199.8125$  a.u., 与公开发表的数据十分接近<sup>[10]</sup>. 坐标原点取在  $Pu$  原子上, 分别改变键长  $Pu-H$  或键角  $\angle HPuH$ , 即改变  $PuH_2$  分子的几何构型, 系统地计算就能找出最佳的  $PuH_2$  分子参数. 三角形  $PuH_2$  分子的构型为  $C_{2v}$ , 其基态电子态为  $X A_1$ .

### 3. $PuH_2$ 分子的电子结构

1) 全电子 Dirac 计算结果, 基态  $PuH_2$  分子最佳参数为: 键长  $Pu-H = 0.208617$  nm, 键角  $\theta(H-H) = 115.011^\circ$ , 轨道总能量为  $-19838.6630$  a.u., 费米能级  $E_F = -12.571$  eV. 价电子的布居数与能量密度见表 1.

2) 冻芯近似 Dirac 计算结果, 基态  $PuH_2$  分子最佳参数为: 键长  $Pu-H = 0.20671$  nm, 键角  $\theta(H-H) = 114.98^\circ$ , 轨道总能量为  $-100.597442$  a.u., 费米能级  $E_F = -11.027$  eV. 价电子的布居数与能量密度见表 2.

表 1 全电子 Dirac 计算的轨道布居数与能量密度

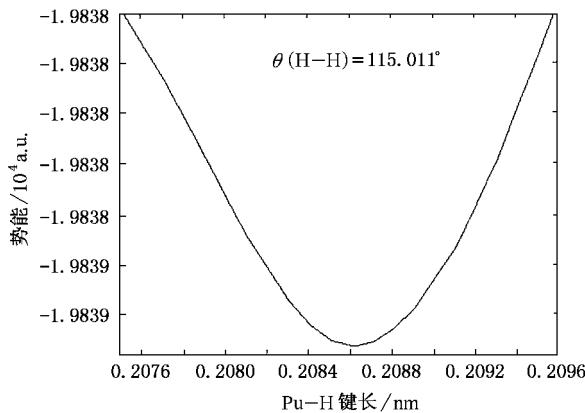
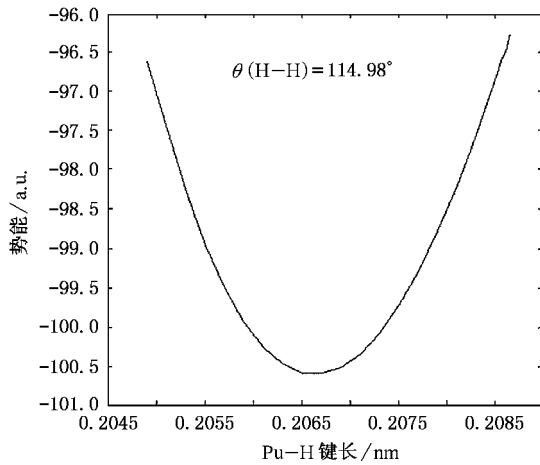
电子轨道	$H-1S_{1/2}$	$Pu-5f_{5/2}$	$Pu-5f_{7/2}$	$Pu-6d_{3/2}$	$Pu-6d_{5/2}$	$Pu-7S_{1/2}$
布居数	0.98823	3.98177	2.79313	0.80272	0.77332	0.57556
能量密度/a.u.	-0.508	-1.766	-1.059	-0.430	-0.399	-0.311

表 2 冻芯近似 Dirac 计算的轨道布居数与能量密度

电子轨道	$H-1S_{1/2}$	$Pu-5f_{5/2}$	$Pu-5f_{7/2}$	$Pu-6d_{3/2}$	$Pu-6d_{5/2}$	$Pu-7S1/2$
布居数	0.99676	3.8026	1.7643	1.0652	1.0155	0.6398
能量密度/a.u.	-0.477	-5.106	-3.673	-1.347	-1.395	-0.792

3) 当键角  $\theta(H-H) = 115.011^\circ$  不变, 键长  $Pu-H$  从  $0.20771$  nm— $0.20951$  nm 变化时, 全电子计算  $PuH_2$  分子的轨道能量有一个极小值  $-19838.6630$  a.u. 位于  $R(Pu-H) = 0.208617$  nm 处, 如图 1 所示. 冻芯计算结果则当键长  $R(Pu-H) = 0.20671$  nm 处能

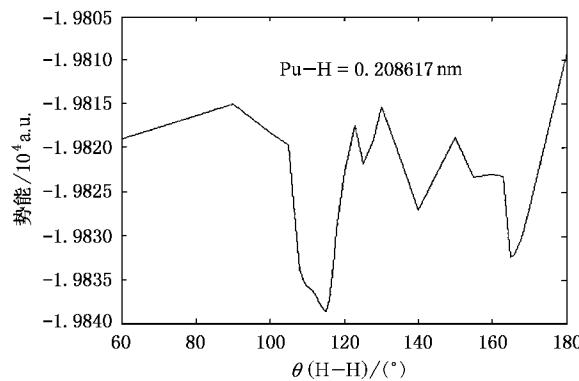
量有极小值为  $-100.597442$  a.u., 如图 2 所示. 冻芯计算的键长比全电子计算结果短  $0.001907$  nm. 差异更大的是势能曲线形状. 若用多项式逼近, 全电子的势能曲线是 8 次多项式, 冻芯计算的势能曲线是 4 次多项式.

图 1 当  $\angle \text{HPuH} \theta^\circ = 115.011^\circ$  时全电子 Dirac 计算的势能曲线图 2 当  $\angle \text{HPuH} \theta^\circ = 114.98^\circ$  时冻芯 Dirac 计算的势能曲线

当键长不变, 键角  $\theta^\circ(\text{H}-\text{H})$  从  $90^\circ$ — $180^\circ$  变化时, 有多个稳定的极值点, 在  $115^\circ$  附近有极小值,  $\text{PuH}_2$  分子的基态位于此附近. 在  $165^\circ$  和  $140^\circ$  附近还有两个比较稳定的亚稳态, 如图 3 所示.

4) 氢原子的 1S 轨道的布居数和能量密度两种计算结果基本相近. 对钚原子的  $5f_{5/2}$ 、 $5f_{7/2}$ 、 $6d_{3/2}$ 、 $6d_{5/2}$  轨道的布居数和能量密度两种计算结果相差很大. 特别是  $5f_{7/2}$  轨道, 全电子计算的布居数比冻芯计算大  $1\text{e}$ , 能量密度大  $2.6\text{ a.u.}$ , 但  $6d_{3/2}$  和  $6d_{5/2}$  两个轨道的布居数却又比冻芯计算小约  $0.26\text{e}$ , 能量密度竟小  $1.0\text{ a.u.}$ , 而  $7s_{1/2}$  轨道相差较小. 两种计算都显示不仅钚原子的 5f 和 7s, 而且 6d 轨道都参与了  $\text{PuH}_2$  分子的成键过程, 差异仅在参与的强度有所不同.

5) 全电子计算基态  $\text{PuH}_2$  分子的费米能级  $E_F$  与冻芯计算结果相差  $1.55\text{ eV}$ . 五个最高占据轨道的能量比较见表 3. 为方便比较, 表中轨道标号是从最

图 3 当键长  $\text{Pu}-\text{H} = 0.208617\text{ nm}$  不变, 键角  $\theta^\circ(\text{H}-\text{H})$  从  $90^\circ$ — $180^\circ$  变化时全电子 Dirac 计算的势能曲线

高占据轨道往下排列的. 前三个占据轨道全电子计算结果比冻芯计算低  $1.1$ — $1.2\text{ eV}$ , 后两个轨道全电子计算比冻芯计算高  $4.8$ — $10.7\text{ eV}$ .

表 3 全电子和冻芯计算的五个最高占据轨道的能量(单位 eV)

轨道标号 <sup>1)</sup>	1	2	3	4	5
全电子计算	a -12.761	-13.112	-13.790	-14.269	-14.613
轨道能量	b -12.645	-13.074	-13.768	-14.275	-14.624
冻芯计算	a -11.581	-11.834	-12.385	-19.120	-25.284
轨道能量	b -11.524	-11.860	-12.387	-19.122	-25.286

1) 轨道标号是从最高占据轨道往下排列的. a, b 为轨道对称性标号.

## 4. 分析与讨论

1) 在基态  $\text{PuH}_2$  分子中, 每一个氢原子的电子布居数均为  $0.98\text{e}$ , 两个氢原子都呈正电性. 钚原子却呈负电性, 不管价壳层  $5f_{5/2}$ 、 $5f_{7/2}$ 、 $6d_{3/2}$ 、 $6d_{5/2}$ 、 $7s$  中每一个亚壳层的电子布居数如何分布, 总的价电荷和布居数均保持在  $8.9\text{e}$  左右, 比基态自由钚原子的  $6$  个价电子多出了  $2.9\text{e}$ . 更进一步, 钚原子在与其他原子化合时,  $5f_{5/2}$ 、 $5f_{7/2}$ 、 $6d_{3/2}$ 、 $6d_{5/2}$ 、 $7s$  电子都参与了化合或成键过程. 在基态  $\text{PuH}_2$  分子中,  $6d$  轨道每一个亚壳层的电子布居数大致保持在  $0.7$ — $0.8\text{e}$  左右, 而  $7s$  电子布居数仅为  $0.57\text{e}$ ,  $5f_{5/2}$  电子布居数基本保持在  $3.98\text{e}$ ,  $5f_{7/2}$  电子布居数约为  $2.79\text{e}$ . 冻芯计算的数据稍有不同. 从迭代过程中揭示出基态自由钚原子中的两个  $5f_{5/2}$  电子首先跃迁到  $5f_{7/2}$  或  $6d_{3/2}$ 、 $6d_{5/2}$  轨道, 在与氢原子化合过程中, 钚原子中的  $7s$  轨道的电子布居数从  $2\text{e}$  逐渐减少到  $0.57\text{e}$ , 不断补充到  $5f_{7/2}$ 、 $6d_{3/2}$  和  $6d_{5/2}$  轨道中, 最后使这些轨道的电子密度趋

于稳定并使分子总能量达到极小. 同时,  $5f_{7/2}$  轨道能量密度由正变为负, 并且负能量密度绝对值逐渐增加到稳定值.

2) 若  $\text{PuH}_2$  分子偏离基态, 每一个氢原子的电子布居数大于 1.00e, 两个氢原子呈现弱负电性. 钚原子总的价电子布居数变化趋势正好与势能曲线相反, 如图 4 所示. 在  $R(\text{Pu}-\text{H})=0.208617\text{nm}$  处达到最大值  $8.9265\text{e}$ . 当  $5f_{5/2}$  轨道的电子布居数从  $3.98\text{e}$  增加到  $4.03\text{e}$  时,  $5f_{7/2}$  的电子布居数由  $2.80\text{e}$  减小为  $2.72\text{e}$ . 而另三个价轨道的电子布居数,  $6d_{3/2}$  在  $0.80\text{e}$  附近波动,  $6d_{5/2}$  在  $0.77\text{e}$  附近变化,  $7s$  在  $0.54\text{e}$ — $0.60\text{e}$  范围变化.

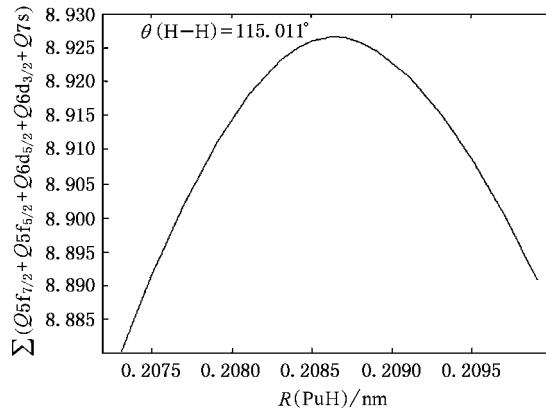


图 4 钚原子价电子总电荷

3) 费密能级附近分子轨道的布居数与未占据的空轨道能量分布反映了分子的运动规律, 冻芯与非冻芯的计算结果也不尽相同. 在冻芯计算中所有的分子轨道均为成键轨道, 其最高的四个空轨道的能量分别为  $-3.27$  和  $-1.18\text{ eV}$ ; 而全电子计算中有四个轨道为反键轨道, 因为这四个最高空轨道的能量分别为  $+4.96$  和  $+8.70\text{ eV}$ . 在冻芯计算中最低空轨

道间的能级差约为  $1\text{eV}$ , 而全电子计算的能级差约为  $2\text{eV}$  或更大. 费密能级附近分子轨道特性的进一步计算分析将在以后的文章中发表.

4) 对于键长的变化, 冻芯计算的费密能级、轨道总能量以及各个价轨道的布居数都不十分敏感. 键长与键角的数据都比全电子计算偏小. 由于冻芯计算时  $5d$  和  $6p$  电子无法参与分子的成键贡献, 使得价轨道的布居数和价轨道总电荷变化不大, 且数据偏小. 实际上根据全电子计算结果显示, 分别有  $0.1\text{e}$ — $0.2\text{e}$  的  $5d$  和  $6p$  电子参与分子成键. 冻芯虽然计算的是钚原子, 实际相当于计算核外有相同价电子的镧系 62 号元素 Sm 原子. 但是, 钚原子的价轨道的电荷分布与 Sm 原子并不相同. 全电子方法计算钚 94 个电子; 冻芯仅计算钚原子外层的 26 个电子, 内层的 68 个电子仅起到屏蔽核电荷的作用, 从而扭曲了钚原子和的电场和力场. 计算结果自然不够精确. 冻芯与非冻芯的差异反映了在多少程度上考虑电子间相互排斥和电子相关性. 因此, 相对论有效原子实势的近似函数是当前研究的一个热点.

## 5. 结 论

离散变分方法(DVM)是研究锕系元素及其化合物基态的几何构型和电子结构的有力工具, 特别在解全电子的相对论 Dirac 方程时有其独特优势. DVM 的一个显著优点是能够观察和分析原子、分子内部原子轨道或分子轨道的布居数和能量的变化规律. 用 DVM 研究分子基态几何构型可达到尽可能的精确. 其全电子的计算结果比其冻芯的结果更加合理、精确, 可能更能与实验数据比较. 我们得到的  $\text{PuH}_2$  分子基态最佳参数为: 键长  $\text{Pu}-\text{H} = 0.208617\text{nm}$ , 键角  $\theta(\text{H}-\text{H}) = 115.011^\circ$ , 轨道总能量为  $-19838.6630\text{ a.u.}$ , 费米能级  $E_F = -12.571\text{ eV}$ .

- [1] Yang Z Q, Sun Q, Ye L and Xie X D 1998 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **7** 851
- [2] Gulzari L, Malli and Jacek Styszynski, 1996 *J. Phys. Chem.* **104** 1012
- [3] Shen H X et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 95 (in Chinese) [沈汉鑫等 2001 物理学报 **50** 95]
- [4] Hay P J and Martin R L, 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3785
- [5] Craw J S et al. 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 10181
- [6] Wadt W R, 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 339
- [7] Li Q et al 2001 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **18** 91 (in Chinese) [李权等 2001 原子与分子物理学报 **18** 91]
- [8] Umrigar C and Ellis D E 1980 *Phys. Rev. B* **21** 852
- [9] Ellis D E 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 4051
- [10] Brooks M S S et al 1984 *Handbook on the physics and chemistry of the actinides* ed. by A. J. Freeman and G. H. Lander (North-Holland Physics Publishing) vol 1 p189

# Study on electronic structures of $\text{PuH}_2$ with DVM

Zhu Sheng-Xiang Li Rui Yang Xiu-Wen Xue Chun-Rong

( Pohl Institute of Solid State Physics , Tongji University , Shanghai 200092 , China )

( Received 11 March 2002 ; revised manuscript received 28 May 2002 )

## Abstract

There is very little data public about the molecular structures and molecular spectroscopy for plutonium hydride. The full-electronic structures in the molecule  $\text{PuH}_2$  are calculated with the discrete variational method ( DVM ) based upon the density functional theory. The optimal data of the ground level molecule  $\text{PuH}_2$  is as follows : bond angle( H-H ) =  $115.011^\circ$  , bond length( Pu-H ) =  $0.208617\text{nm}$  , total orbital energy is  $-19838.6630\text{ a.u.}$  , Fermi energy level is  $-12.571\text{ eV}$ . The comparisons of the results of full - electronic calculation with the frozen core calculation are given.

**Keywords** :  $\text{PuH}_2$  , electronic structures , ab initio , density functional theory

**PACC** : 3310 , 7120 , 3120L

\* Project supported by the Combined Foundation of the National Natural Science of China and China Academy of Engineering Physics ( Grant No. 10176022 ).