

# BeO 分子在不同方向外电场中的能量和光谱\*

姜 明<sup>1)†</sup> 苟富均<sup>2)</sup> 闫安英<sup>1)</sup> 张传武<sup>1)</sup> 苗 峰<sup>1)</sup>

1) (西南民族大学电信学院, 成都 610041)

2) (荷兰皇家科学院等离子体物理研究所, 荷兰 3430BE)

(2009 年 11 月 28 日收到; 2010 年 1 月 5 日收到修改稿)

用密度泛函理论, 选用 B3LYP/6-311g 方法优化, 研究了不同方向外电场(0.0—0.05 a. u.) 对聚变堆第一壁材料中 BeO 分子的键长、总能量、电荷分布、能级、能隙和红外光谱的影响. 计算结果表明, 随着外电场从 0.0 增加到 0.05 a. u., BeO 分子的键长逐渐增长, 总能量  $E$  逐渐降低, 但能隙  $E_c$  不断增大. 能隙的增大表明了 BeO 分子在外电场中化学反应的活性减弱, 分子结构在外电场中相对稳定, 因此随着外电场的增加, BeO 分子中的 O 原子与从反应堆中逃逸出来的 H 原子结合更困难, 这对 ITER 中的聚变反应是有利的.

**关键词:** BeO, 外电场, 能量, 聚变堆第一壁材料

**PACC:** 3120A, 3620K

## 1. 引 言

国际热核聚变计划(简称: ITER 计划)是为了彻底解决人类未来能源问题而开展的重大国际合作项目. 然而在 ITER 计划的实施过程中人类遇到了前所未有的挑战, 许多问题亟待解决, 其中面向等离子体的第一壁表面覆盖材料的选取是 ITER 计划的一个非常重要的问题<sup>[1-5]</sup>. 第一壁是聚变堆中距等离子体最近的部件, 氦氖反应产生的中子, 强电场、强磁场以及带电粒子等会直接作用在第一壁上, 轰击第一壁表面材料, 从而引起第一壁表面原子的溅射, 起泡和剥落, 损伤第一壁; 同时从第一壁被溅射的原子和剥落的材料又会进入聚变堆等离子体中, 危害聚变反应<sup>[6,7]</sup>. 因此, 聚变堆设计中第一壁材料的选取是非常重要的, 所选取的材料应具有非常好的抗表面溅射、起泡、剥落和辐射等能力.

铍热导率较高, 对氧的亲合力高, 与氢没有相互作用等优点被作为 ITER 第一壁重要候选材料. 实验表明铍的辐照行为受到 BeO 杂质的影响, 一定含量的 BeO 杂质可以增加铍的韧性, 减小铍的肿胀, 因此 BeO 也被认为是 ITER 第一壁的候选材料之一<sup>[8]</sup>.

其次, Be 原子易吸附氧, 从而在聚变堆腔壁表

面形成 BeO 结构层, 从反应堆中逃逸出来的氢、氦、氦等离子体, 以及强电磁场冲击聚变堆第一壁表面时, 就要与腔壁表面的 BeO 分子持续发生相互作用, 冲击对 BeO 分子物理特性和化学特性所造成的影响也成了目前研究的重点.

本文采用密度泛函理论, 选用了 B3LYP/6-311g 方法优化, 研究了来自于聚变堆中不同方向的强电场对 BeO 分子的几何结构、能级、能隙和光谱的影响. 计算结果表明, 不同方向的外电场对 BeO 分子的能量和光谱都会产生影响, 但影响的程度不同, 其中平行于分子轴向的电场影响比垂直于分子轴向的电场要大得多. 计算结果还表明 BeO 分子在外电场中化学反应的活性是减弱的, 分子的结构在外电场中相对稳定, 因此, 腔壁表面 BeO 分子中的 O 原子在外电场作用下与从反应堆中逃逸出来的 H 原子结合更困难.

## 2. 理论模型

外电场作用下分子体系哈密顿量  $H$  为

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

其中  $H_0$  为无外场时的哈密顿量,  $H_{int}$  为外电场与分子体系的相互作用的哈密顿量. 在偶极近似下, 分子体系与外电场  $F$  的相互作用能为

\* 国家自然科学基金(批准号: 10676025), 国家外专局 2009 年度外国文教专家重点项目(批准号: Z-200903)资助的课题.

† E-mail: jiangmingzp@hotmail.com

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

其中  $\boldsymbol{\mu}$  为分子电偶极矩. 本文选取的外电场为 (0.0—0.05 a. u.), 全部计算在 Gaussian03 软件包中进行<sup>[9—13]</sup>.

### 3. 优化方法

采用密度泛函理论, 分别选用 HF/6-311g,

B3P86/6-311++g(d,p), LSDA/6-311++g, B3LYP/6-311g, B3LYP/6-311++g(d,p) 等方法优化, 计算了 BeO 分子的基态键长  $R_e$  和分子体系总能量  $E$ , 计算结果见表 1. 与实验值对比可见, 用 B3LYP/6-311g 方法优化得到的分子基态键长与实验值最为接近. 因此本文选用 B3LYP/6-311g 方法优化, 研究了外电场对 BeO 分子键长、能量和光谱的影响.

表 1 不同方法优化 BeO 分子基态结构参数

	HF/6-311g	B3LYP/6-311g	B3LYP/6-311++g(d,p)	B3P86/6-311++g(d,p)	LSDA/6-311++g	Exp <sup>[14]</sup>
$R_e/\text{nm}$	0.13016	0.13322	0.13236	0.13224	0.13390	0.13310
$E/\text{a. u.}$	-89.4143	-89.9177	-89.9340	-90.1292	-89.4136	

### 4. 结果与讨论

本文在分子轴方向 ( $Z$  方向), 以及垂直于分子轴方向 ( $X$  方向) 上分别施加 0.0—0.05 a. u. 的变化电场  $F_z$  和  $F_x$ , 采用密度泛函理论, 选用 B3LYP/6-311g 方法优化, 研究了施加不同大小、不同方向电场对 BeO 分子的键长、能量、能隙和光谱的影响.

#### 4.1. 外电场中的键长、总能量、电荷和电偶极矩

表 2, 表 3 和表 4 分别给出了施加 0.0—0.05 a. u. 的电场  $F_z$  和  $F_x$  时, 外电场对 BeO 分子的键长  $R_e$ , 总能量  $E$ , 电偶极矩  $\boldsymbol{\mu}$  和电荷分布的影响.

由表 2, 3 可见, BeO 分子键长、总能量、电偶极矩与外电场的大小和方向有着明显的依赖关系, 其变化规律见图 1—4.

表 2 在分子轴方向 ( $z$  方向) 加电场下 BeO 分子的结构参数

$F_z/\text{a. u.}$	0.000	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050
$R_e(z)/\text{nm}$	0.13322	0.13336	0.13354	0.13376	0.13405	0.13438	0.13476	0.13519	0.13567	0.13621	0.13680
$E(z)/\text{a. u.}$	-89.9177	-89.9298	-89.9425	-89.9557	-89.9695	-89.9837	-89.9985	-90.0137	-90.0294	-90.0456	-90.0623
$\mu(z)/\text{D}$	6.0148	6.3095	6.5889	6.8571	7.1170	7.3706	7.6196	7.8655	8.1091	8.3513	8.5930

表 3 在垂直于分子轴方向 ( $x$  方向) 加电场下 BeO 分子结构参数

$F_x/\text{a. u.}$	0.000	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050
$R_e(x)/\text{nm}$	0.13322	0.13324	0.13337	0.13351	0.13370	0.13393	0.13419	0.13448	0.13480	0.13514	0.13550
$E(x)/\text{a. u.}$	-89.9177	-89.9180	-89.9189	-89.9204	-89.9224	-89.9250	-89.9282	-89.9318	-89.9360	-89.9407	-89.9460
$\mu_x(x)/\text{D}$	0	0.3066	0.6081	0.9009	1.1840	1.4579	1.7251	1.9878	2.2486	2.5100	2.7737
$\mu_z(x)/\text{D}$	6.0148	6.0008	5.9605	5.8970	5.8153	5.7198	5.6139	5.5002	5.3805	5.2557	5.1267

表 4 在  $z$  方向和  $x$  方向分别加电场下 Be 和 O 原子的电荷分布

$F/\text{a. u.}$	0.000	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035	0.040	0.045	0.050
O( $z$ )	-0.6098	-0.6454	-0.6807	-0.7158	-0.7505	-0.7849	-0.8190	-0.8527	-0.8862	-0.9193	-0.9522
Be( $z$ )	0.6098	0.6454	0.6807	0.7158	0.7505	0.7849	0.8190	0.8527	0.8862	0.9193	0.9522
O( $x$ )	-0.6098	-0.6089	-0.6061	-0.6016	-0.5956	-0.5882	-0.5794	-0.5695	-0.5585	-0.5464	-0.5332
Be( $x$ )	0.6098	0.6089	0.6061	0.6016	0.5956	0.5882	0.5794	0.5695	0.5585	0.5464	0.5332

图 1 显示, BeO 分子的基态键长随轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  的增加而增大, 其中, 加轴向电场  $F_z$  时键

长的增加比加垂直电场  $F_x$  大, 表明轴向电场对 BeO 分子键长的影响比垂直电场大.

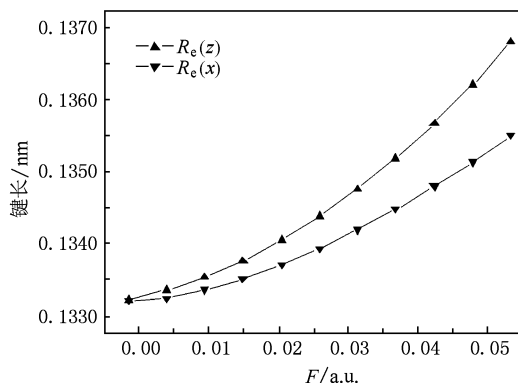


图1 BeO 分子键长随电场的变化

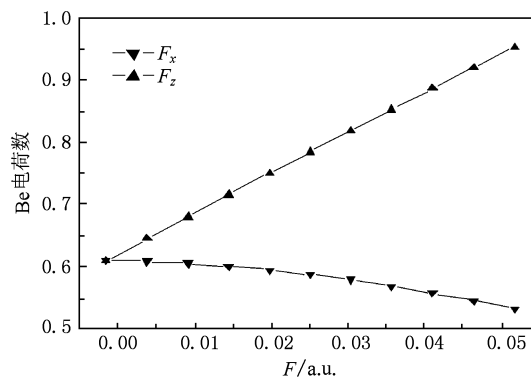


图4 BeO 分子中 Be 原子电荷数随电场的变化

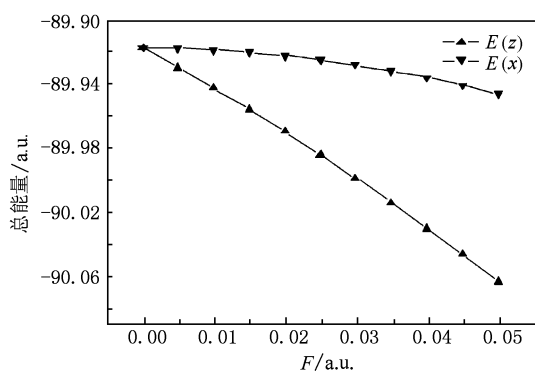


图2 BeO 分子总能量随电场的变化

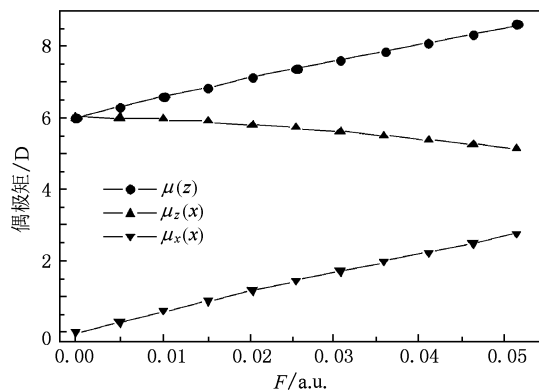


图3 BeO 分子电偶极矩随外电场的变化

表2的计算结果表明,加轴向电场  $F_z$  时,BeO 分子的总能量随电场  $F_z$  的增加而降低,从图2可以看出,总能量随轴向电场  $F_z$  的增加线性地、陡峭地下降,这与 SiO 和 MgO 分子完全不同<sup>[11,12]</sup>. 总能量在外电场中的变化与分子体系和外电场的相互作用能  $H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F}$ , 以及外电场作用下使分子体系内部电场发生变化有着密切的关系. 从表2的计算结果可以看出,BeO 分子的电偶极矩  $\mu(z)$  随轴向电场  $F_z$  的增加逐渐增大,变化规律见图3. 由(2)式可

知,磁矩的增大,使分子体系与外电场的相互作用能的数值也随之增大,这是导致 BeO 分子的总能量随电场  $F_z$  的增加而降低的原因之一. 此外,表4的数据显示,随着轴向电场  $F_z$  增大,BeO 分子中的 O 原子电负性增强,相应的 Be 原子的正电荷密度也增大,当电场  $F_z = 0$  时,Be 原子的电荷数为 0.6098,当电场  $F_z = 0.05$  a.u. 时,电荷数上升到 0.9522,其变化规律见图4. O 原子电负性的增强表明了轴向电场  $F_z$  的作用下,Be 原子中的电子逐渐向 O 原子转移,使 O 原子和 Be 原子电荷密度都增加,从而使分子内部离子间的库仑力随着外电场的增加而增大,这也是导致 BeO 分子总能量随轴向电场  $F_z$  的增加而降低的原因.

表2,表3的对比可见,分别加轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  时对 BeO 分子的磁矩影响完全不同. 垂直电场  $F_x$  使 BeO 分子的电偶极矩要向着电场  $F_x$  方向取向,从而使垂直于分子轴的磁矩分量  $\mu_x(x)$  不再为零,从图3中可以看到  $F_x = 0$  时,  $\mu_x(x) = 0$ ,随着  $F_x$  的增加,  $\mu_x(x)$  也随之增大. 图2和表3显示加垂直电场  $F_x$  时也会引起 BeO 分子的总能量降低,这与逐渐增大的磁矩分量  $\mu_x(x)$  和外场  $F_x$  所产生的相互作用能有关.

表4给出了加不同方向的电场对 BeO 分子电荷分布的影响. 与加轴向电场  $F_z$  不同,加垂直电场  $F_x$  时,电子从 O 原子转移到了 Be 原子,从而导致了 O 原子和 Be 原子的电荷数均略有减少,对比曲线见图4.

#### 4.2. 外电场对 BeO 分子能级和能隙的影响

从表5可以看出,所加电场的大小和方向不同,对 BeO 分子的最高占据轨道能量 HOMO( $E_{\text{H}}$ )、最低

空轨道能量 LUMO( $E_L$ )和能隙  $E_G = E_L - E_H$  的影响也不同. 在分子轴向上加电场  $F_z$  时,  $E_H(z)$  和  $E_L(z)$  随着电场  $F_z$  的增加而升高, 其中  $E_L(z)$  的上升趋势比  $E_H(z)$  陡峭. 反之在垂直于分子轴向上加电场  $F_x$  时,  $E_H(x)$  和  $E_L(x)$  却随着电场  $F_x$  的增加略有降低. 图 5 给出了  $E_H$  和  $E_L$  随轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  的变化规律的比较曲线.

表 5 和图 6 显示了加轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  时 BeO 分子的能隙均随着电场的增加而增大. 从图 6 的曲线可以看到, 加垂直电场  $F_x$  时能隙  $E_G$  的增加较少, 加轴向电场  $F_z$  时能隙随电场线性、陡峭增大. 能隙的增大表明 BeO 分子化学反应的活性随外电场的增加而减弱, 它的分子结构在外电场中相对稳定.

表 5 不同方向外电场作用下 BeO 分子的最高占据轨道能量  $E_H$ 、最低空轨道能量  $E_L$  和能隙  $E_G$

$F/a.u.$	$E_H/a.u.$		$E_L/a.u.$		$E_G/eV$	
	$z$	$x$	$z$	$x$	$z$	$x$
0.000	-0.26851	-0.26851	-0.16252	-0.16252	2.88416	2.88416
0.005	-0.26400	-0.26889	-0.15006	-0.16270	3.10049	2.88960
0.010	-0.25987	-0.26996	-0.13785	-0.16329	3.32036	2.90266
0.015	-0.25603	-0.27173	-0.12589	-0.16425	3.54132	2.92470
0.020	-0.25244	-0.27407	-0.11420	-0.16559	3.76172	2.95191
0.025	-0.24906	-0.27691	-0.10277	-0.16736	3.98079	2.98103
0.030	-0.24585	-0.28018	-0.09163	-0.16958	4.19657	3.00960
0.035	-0.24280	-0.28385	-0.08078	-0.17225	4.40882	3.03681
0.040	-0.23989	-0.28788	-0.07022	-0.17542	4.61699	3.06021
0.045	-0.23710	-0.29227	-0.05998	-0.17909	4.81972	3.07981
0.050	-0.23441	-0.29700	-0.05008	-0.18325	5.01591	3.09532

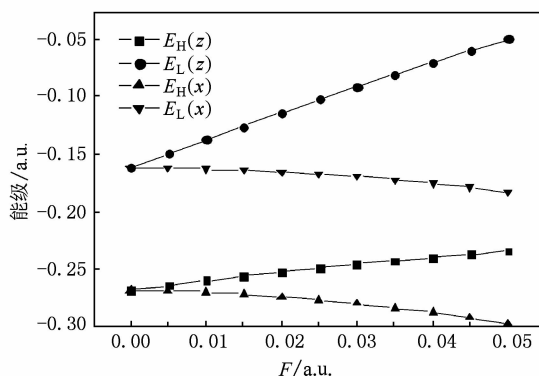


图 5 BeO 能级随外电场的变化

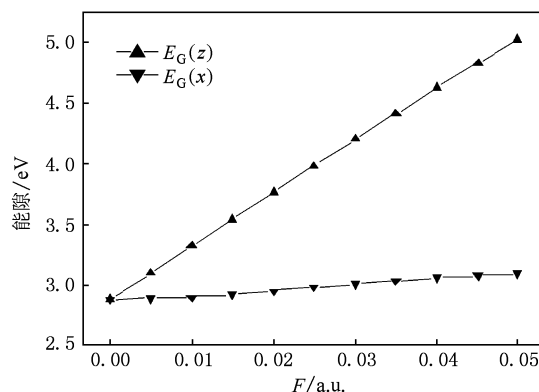


图 6 BeO 能隙随外电场的变化

### 4.3. 外电场对 BeO 分子红外光谱的影响

表 6 的计算结果表明, 无外场时 BeO 分子基态的红外光谱位于  $1511.66 \text{ cm}^{-1}$  处, 与实验值  $1487.32 \text{ cm}^{-1}$  [10] 非常接近. 加轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  时 BeO 分子红外光谱频率均随电场值的增大而减少, 但减小的程度不同, 加轴向电场  $F_z$  时频率的减小程度比加垂直电场  $F_x$  时大. 从图 7 的对比可以看到加轴向电场  $F_z$  时, 频率曲线的下降幅度比加垂直电场  $F_x$  快. 此外, BeO 分子的光谱强度均随电场的增加而减小, 但受外电场的影响都不大.

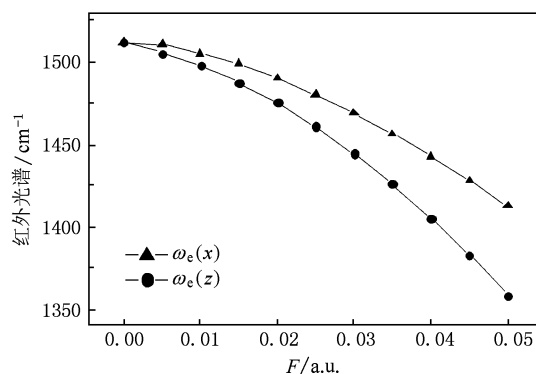


图 7 BeO 红外光谱随电场的变化

表6 在  $z$  方向和  $x$  方向分别加外电场下 BeO 分子的振动频率和强度

$F/\text{a. u.}$	频率/ $\text{cm}^{-1}$		强度	
	$z$	$x$	$z$	$x$
0.000	1511.6600	1511.6600	4.5835	4.5835
0.005	1505.3116	1510.4902	4.5141	4.5707
0.010	1497.5729	1505.0523	4.4299	4.5113
0.015	1487.4704	1498.6028	4.3205	4.4411
0.020	1475.1395	1490.1620	4.1880	4.3496
0.025	1460.6816	1480.0989	4.0339	4.2412
0.030	1444.1671	1468.6718	3.8596	4.1189
0.035	1425.6377	1456.0877	3.6663	3.9852
0.040	1405.1013	1442.4701	3.4553	3.8418
0.045	1382.5427	1427.8769	3.2274	3.6896
0.050	1357.9145	1412.3484	2.9840	3.5294

## 5. 结 论

本文采用密度泛函理论, 选用了 B3LYP/6-311g 方法优化, 计算了外电场  $F = 0.0-0.05$  a. u. 作用下 BeO 分子的分子结构, 研究了不同方向、不同大小的外电场对聚变堆第一壁材料 BeO 分子的键长、能量、电荷分布、HOMO 能级、LUMO 能级、能隙、红外光谱和频率的影响. 计算结果表明:

1. 无论加轴向电场  $F_z$  还是垂直电场  $F_x$  对 BeO 分子键长、总能量、电荷分布、HOMO 能级、LUMO 能

级、能隙及红外光谱频率都有影响, 但影响的程度不同, 其中加轴向电场  $F_z$  比加垂直电场  $F_x$  对 BeO 分子各量的影响要大得多.

2. 加轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  时分子的键长均随电场的增加而增大, 总能量随电场的增加而降低.

3. HOMO 能级和 LUMO 能级随轴向电场  $F_z$  增加而升高, 但随着垂直电场  $F_x$  的增加而降低.

4. 加轴向电场  $F_z$  时 O 原子的电负性增强, 电子从 Be 原子转移到了 O 原子, 加垂直电场  $F_x$  时 O 原子的电负性略有减弱, 电子从 O 原子转移到了 Be 原子.

5. 加轴向电场  $F_z$  时, 电偶极矩  $\mu(z)$  的值随着电场的增加而增大; 加垂直电场  $F_x$  时, 垂直于分子轴方向的极矩分量  $\mu_x(x)$  不再为零, 也随着电场的增加而增大.

6. 红外光谱频率均随着轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  的增加而减小, 但强度变化不大.

7. 能隙均随轴向电场  $F_z$  和垂直电场  $F_x$  的增加而增大, 其中加轴向电场  $F_z$  时, 能隙曲线随电场的增加陡峭上升. 能隙的增大表明了 BeO 分子化学反应的活性随外电场的增加而减弱, 其分子结构在外电场作用下稳定性增加. 因此随着外电场的增加, BeO 分子中的 O 原子与从反应堆中逃逸出来的 H 原子结合更困难, 这对 ITER 中的聚变反应是有利的.

[1] Gou F, Kleyn A W, Gleeson M A 2008 *Int. Rev. Phys. Chem.* **27** 229

[2] Gou F, Gleeson M A, Kleyn A W 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 5522

[3] Lu X, Ning J, Qin Y, Qiu Q, Zhang C W, Yan Y, Jiang M, Gou F 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267** 3235

[4] Lu X, Qin Y, Ning J, Zhou T, Deng C Y, Meng C, Qiu Q, Zhang C W, Yan Y, Jiang M, Gou F 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267** 3242

[5] Lu X D, Qin Y, Ning J, Zhou T, Deng C Y, Meng C, Qiu Q, Gou F, Zhang C W, Yan Y, Jiang M 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267** 3238

[6] Fu Y Z, Zhu Y B, Zhong G Q, Cheng J Q 2007 *At. Energ. Sci. Technol.* **41** 172 (in Chinese) [傅彦彰、朱玉宝、钟国强、陈珏铨. 2007 原子能科学与技术 **41** 172]

[7] Khakshouri S, Duffy D M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 035415

[8] Hao J K. 2007 *Fusion Materials* (Beijing: Chemical Industry

Press) p76 (in Chinese) [郝嘉琨 2007 聚变堆材料 (北京: 化学工业出版社) 第 76 页]

[9] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B 2003 *Gaussian 03, Revision B03* (Pittsburgh PA: Gaussian Inc.)

[10] Zhao J, Cheng X L, Yang X D, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5280 (in Chinese) [赵俊、程新路、杨向东、朱正和 2009 物理学报 **58** 5280]

[11] 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]

[12] Huang D H, Wang F H, Min J, Zhu Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3052 (in Chinese) [黄多辉、王藩侯、闵军、朱正和 2009 物理学报 **58** 3052]

[13] Wu D L, Cheng X L, Yang X D, Xie A D, Wan H J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7582 (in Chinese) [伍冬兰、程新路、杨向东、谢安东、万慧军 2008 物理学报 **57** 7582]

[14] Herzberg G (Translated by Wang D C) 1983 *Molecular Spectra*

*and Molecular structure I. Spectra of Diatomic Molecules* (Beijing: Science Press) p403 (in Chinese) [赫兹堡著,王鼎昌译 1983

分子光谱与分子结构第一卷双原子分子光谱(北京:科学出版社)第403页]

## Energy and spectrum of BeO molecule under the electric field from different directions \*

Jiang Ming<sup>1)†</sup> Guo Fu-Jun<sup>2)</sup> Yan An-Ying<sup>1)</sup> Zhang Chuan-Wu<sup>1)</sup> Miao Feng<sup>1)</sup>

1) (College of Electrical Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

2) (Institute for Plasma Physics, Rijnhuizen 3430BE Nieuwegein, The Netherlands)

(Received 28 November 2009; revised manuscript received 5 January 2010)

### Abstract

Based on the density functional theory DFT/ B3LYP at 6-311g level, the ground states of BeO molecule are optimized. The effects of electric field on the bond length, the system energy, the charge distribution, the energy levels, the HOMO-LUMO gaps and the infrared spectrum of BeO molecule are studied. The results indicate that the bond length of BeO molecule increases, but the system energy decreases as the external electric field increases from 0.0 to 0.05 a. u. At the same time, the energy gaps between the HOMO and LUMO become separated with the increase of electric field. It shows that the structure of BeO molecule is steady under external electric field so that oxygen atom in BeO is difficult to combine with hydrogen atom escaping from the reactor.

**Keywords:** BeO, external electric field, energy, the first wall materials in a fusion reactor

**PACC:** 3120A, 3620K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10676025), the Foreign Culture and Education Experts Key Foundation of State Administration of Foreign Experts Affairs, China (Grant No. Z-200903).

† E-mail: jiangmingzp@hotmail.com