

二氧化钷分子激发态结构的外场效应*

谢安东^{1)†} 蒙大桥²⁾ 罗德礼²⁾ 马美仲¹⁾ 朱正和^{1)†}

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 919 信箱 621900)

3) (井冈山学院物理系, 吉安 343009)

(2005 年 9 月 4 日收到 2005 年 11 月 12 日收到修改稿)

采用密度泛函(DFT)方法 B3LYP/Gen 在 Pu 为 SDD 基组、H 为 6-311++G** 基组水平上优化得到了分子轴方向不同电偶极场(-0.005—0.005 a.u.)作用下, 二氧化钷的基态电子状态、几何结构、电偶极矩和分子总能量. 在优化构型下用同样的基组采用含时密度泛函(TDDFT)方法(TD-B3LYP)研究了同样外电场条件下对二氧化钷的激发能和振子强度的影响. 计算结果表明, 分子几何构型与电场大小和方向呈现较强的依赖, 电场强度增加基态偶极矩随电场强度线性增加, H-Pu-H 的角度线性减小, 分子总能量线性减小, 激发能随电场强度增加而减小, 且对电场方向的依赖呈现近似对称性, 满足 Grozema 关系. 电场对振子强度的影响比较复杂, 但仍满足跃迁选择定则.

关键词: 二氧化钷, 激发态, 电偶极场, TD-DFT

PACC: 3150, 3130J, 3620K, 7970

1. 引言

钷作为武器和能源材料已经获得了极为重要的应用, 但由于其特殊的放射性衰变和活泼的化学性质, 一直难于发现高效长久的存储方式, 因此其表面物理和化学长期以来都是研究的热点之一^[1-7]. 核武器库存期间核材料的腐蚀、老化和相容性的原因之一是钷的衰变问题, 它涉及两个方面: 一是钷及其化合物, 如氢氧化物和氧化物的激发态的性质与变化, 另一是氦气泡的生成聚集与影响. 这些与外辐射场、自辐射场(内辐射场)相关. 因此, 本文在研究一系列钷铀分子结构的基础上^[8-18], 进一步研究外场对分子的结构和激发态的影响.

锕系元素的全电子计算需要大得几乎不可能的计算量, 又鉴于原子性质主要决定于价层电子, 可应用有效原子实势(ECP)或相对论有效原子实势(relativistic effective core potential, RECP)理论^[19]. Pu 原子的基电子组态为 $(R_n) 5f^6 7s^2$, 采用相对论有效原子实势(RECP)取代内层 60 个电子 $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^4)$, 计算在 RECP 作用下的 34 个价电子层 $(5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^6 7s^2)$, 对于

Pu 原子应用 SDD 基组, 对于 H 原子选用 6-311++G** 基组函数, 首先, 采用密度泛函(DFT)方法 B3LYP 在上述基组水平上对二氧化钷在分子轴方向外电场(-0.005—0.005 a.u.)作用下的基态几何结构进行了优化, 然后, 在同样的基组水平采用含时密度泛函(TDDFT)方法 B3LYP 研究了同样外电场作用下对其分子激发态、偶极矩和总能量的影响.

2. 理论和计算方法

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

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

μ 为分子电偶极矩. 根据 Grozema 等提出的模型^[20, 21], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 、电偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系式

$$E_{exc} = E_{exc}(0) - \Delta\mu F - \frac{1}{2}\Delta\alpha F^2, \quad (3)$$

其中, $E_{exc}(0)$ 为无外场下的激发能. 本工作对

* 表面物理与化学国家重点实验室(批准号: 04H683), 国家自然科学基金(批准号: 10376022), 江西省教育厅科技计划项目(批准号: 2006261)资助的课题.

† E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

Grimme 的半经验方法^[22, 23]加以推广,即将含时(TD)和密度泛函(DFT)进行结合以精确地计算激发能,并且在哈密顿量中加入了与电场有关的项^[24, 25].

二氧化钷分子为 C_{2v} ,按其标准坐标计算, Pu 和 H 原子位于 yz 平面,沿 z 轴方向加上一系列有限的外场(-0.005 — 0.005 a.u.,约 -2.5 — 2.5×10^8 V/m),采用 B3LYP/Gen 方法,对全构型能量梯度优化二氧化钷分子结构(图 1).在 GAUSSIAN03 程序中分子的哈密顿量中加入了 $H_{int} = -\mu \cdot F$, μ 为分子偶极矩矢量, F 为外场矢量^[24].采用 TD-B3LYP/Gen 方法,计算有外场作用下二氧化钷的前 5 个激发态,全部计算在 GAUSSIAN03 软件包进行^[25].

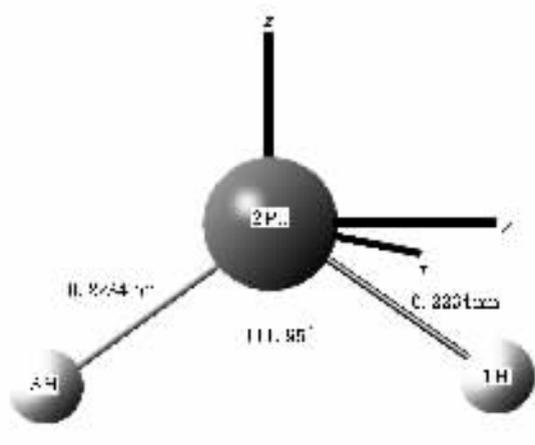


图 1 无外场下优化的 PuH_2 基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_1)$ 的分子结构

3. 结果与讨论

3.1. 分子的性质

采用含时密度泛函(TDDFT)方法 TD-B3LYP/Gen,分别对不同电偶极场(-0.005 — 0.005 a.u.)作用下二氧化钷的基态几何结构进行了优化,得到其基态为 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_1)$,优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量列在表 1.

由表 1 和图 3(a),可以看出分子总能量依电场增加而近似线性减小,因为偶极分子处在外电场中,存在相互作用能

$$E' = -(\mu \cdot F) = -\mu F \cos\vartheta = -\mu F, \quad (4)$$

这时, $\vartheta = 0$. 对于偶极矩, 1 Debye = 0.52918 a.u.,例如,当电场为 -0.005 时, $E' = -2.8313 \times 0.52918 \times (-0.005) = 7.49133 \times 10^{-3}$ a.u.. 计算的结果见表 1 和图 4.

由表 1 还可以看出,几何参数与电场的大小和方向有较强的依赖.由于二氧化钷属于极性分子,随正向电场增加,其 Pu-H 键长 R_{PuH} 增大, 0.2036 nm \rightarrow 0.2063 nm,其 H-Pu-H 键角 A_{HPuH} 逐减小, $104.95^\circ \rightarrow 101.39^\circ$. 当电场反向时, R_{PuH} 随电场强度增加而减小, 0.2036 nm \rightarrow 0.2017 nm, A_{HPuH} 随电场强度增加而增大, $104.95^\circ \rightarrow 107.60^\circ$,如图 2 所示.分子几何参数的

表 1 用 B3LYP/Gen 优化的二氧化钷基态键长 R 、键角 A 、偶极矩 μ 、相互作用能 E' 和总能量 E 与电场 F 的关系

$F/a.u.$	R_{PuH}/nm	$A_{HPuH}/(^\circ)$	μ/D	$E/a.u.$	$\delta E/a.u.$	$E'/a.u.$
-0.005	0.2017	107.60	2.8313	-555.0662138	7.1651×10^{-3}	7.4913×10^{-3}
-0.004	0.2021	107.07	3.1733	-555.0673924	5.9865×10^{-3}	6.7169×10^{-3}
-0.003	0.2025	106.52	3.5010	-555.0687024	4.6765×10^{-3}	5.5579×10^{-3}
-0.002	0.2029	106.00	3.8150	-555.0701395	3.2394×10^{-3}	4.0376×10^{-3}
-0.001	0.2033	105.45	4.1245	-555.0716988	1.6801×10^{-3}	2.1826×10^{-3}
0.000	0.2036	104.95	4.4145	-555.0733789	0.0	0.0
0.001	0.2042	104.24	4.7152	-555.0751768	-1.7979×10^{-3}	-2.4952×10^{-3}
0.002	0.2046	103.76	4.9929	-555.0770889	-3.7100×10^{-3}	-5.2843×10^{-3}
0.003	0.2052	102.93	5.2893	-555.0791205	-5.7416×10^{-3}	-8.3969×10^{-3}
0.004	0.2057	102.18	5.5801	-555.0812680	-7.8891×10^{-3}	-11.8115×10^{-3}
0.005	0.2063	101.39	5.8690	-555.0835306	-10.1517×10^{-3}	-15.5287×10^{-3}

δE 表示用高斯程序计算的相互作用能.

变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性

解释.随着正向电场增加,电子的逆向转移使 Pu-H

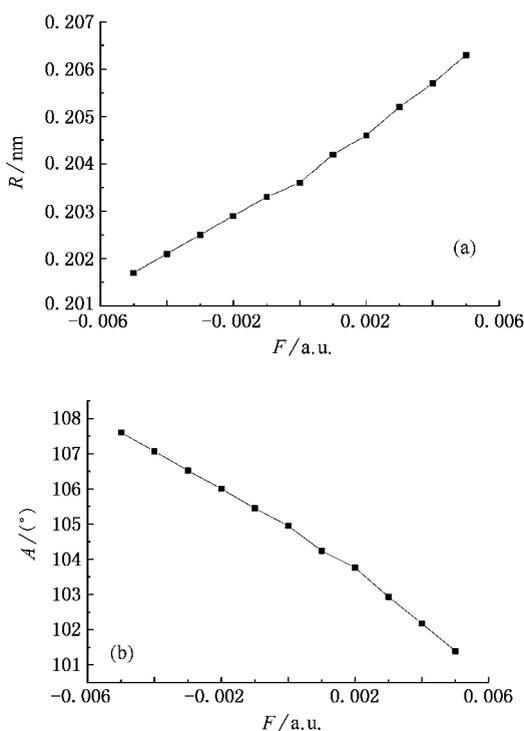


图2 PuH_2 键长(a)和键角(b)随外电场变化的关系

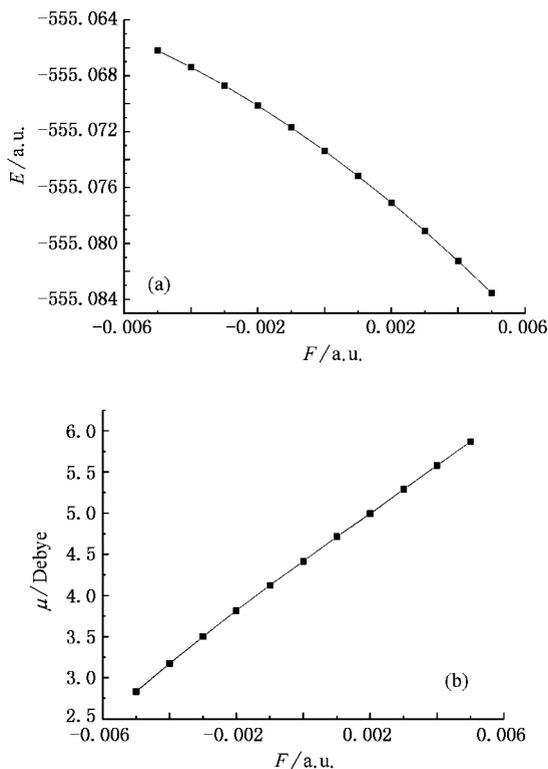


图3 基态 PuH_2 总能量(a)和电偶极矩(b)随外电场变化的关系

然.在一定电场范围内($-0.005\text{--}0.005\text{a.u.}$),分子偶极矩 μ 随电场的增加而线性增大,如图3(b)所示.二氢化钷基态电子状态对称性不随电场改变,仍为 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_1)$.

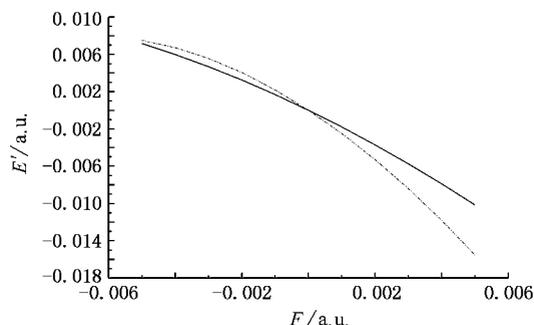


图4 PuH_2 在外电场中的相互作用能(实线表示用高斯程序计算的相互作用能 δE ,点线表示用(4)式计算的相互作用能 E')

3.2. 外场对激发能和振子强度的影响

对不同电场($-0.005\text{--}0.005\text{a.u.}$)用密度泛函

B3LYP/Gen 优化得到二氢化钷基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_1)$,再用含时 TD-B3LYP/Gen 分别计算了前5个激发态的激发能和振子强度,结果列于表2.

由表2可以得出如下结论,电场的引入改变激发态出现的顺序.例如,对二氢化钷 $F = 0.000$ 时的激发顺序为 ${}^7A_2, {}^7B_2, {}^7B_1, {}^7A_1, {}^7A_2$,而 $F = 0.001\text{a.u.}$ 时,第2,3激发态发生交换 ${}^7B_1 \leftrightarrow {}^7B_2$, $F = 0.002\text{a.u.}$ ${}^7B_1, {}^7A_2, {}^7A_2, {}^7B_2, {}^7A_1$ 发生了更大的变化,其原因在于电场的引入改变了电子状态.激发能随正向电场增大而减小,当反向电场增加时,激发能也是减小,如图5所示.激发能随电场变化的规律可根据前线轨道理论解释^[26],例如,对第一激发态,当电场由 -0.005 变化到 0.005a.u. 时,分子最低空轨道 LUMO 与最高占据轨道 HOMO 能之差分别是 2.626, 2.598, 2.561, 2.553, 2.546, 2.489, 2.410, 2.352, 2.301, 2.280 和 2.188,其定性规律与图5一致.由振子强度的计算可知,从二氢化钷基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_1)$ 到 7B_2 的跃迁是禁戒的,因为对 C_{2v} 群 $B_1 \otimes B_2 = A_2$,属于 xy 对称,因此电偶极跃迁是禁阻的,而电四极跃迁和磁偶极跃迁是允许的,这和无电场情况下的选择定则一致.电场强度的大小和方向对振子强度影响比较复杂,有的增大有的减小,表明电子跃迁光谱强度受外场影响.

间的电场减小,因而 R_{PuH} 增大, A_{HPuH} 减小,反之亦

表2 二氧化钷从基态(\tilde{X}^7B_1)激发的前5个激发能 E 和振子强度 f 与外场 F 的关系

$F/a.u.$	第1激发态			第2激发态			第3激发态			第4激发态			第5激发态		
	态	E/eV	f												
-0.005	7A_2	0.3351	0.0001	7B_1	0.5989	0.0001	7B_2	0.7986	0.0000	7B_1	0.8723	0.0002	7A_1	0.9638	0.0057
-0.004	7A_2	0.3777	0.0002	7B_1	0.6059	0.0002	7B_2	0.8494	0.0000	7B_1	0.9234	0.0001	7A_1	0.9823	0.0057
-0.003	7B_2	0.4323	0.0000	7B_1	0.7372	0.0005	7B_1	0.8917	0.0001	7B_2	0.9930	0.0000	7A_1	1.0533	0.0051
-0.002	7B_1	0.6025	0.0005	7A_2	0.8967	0.0003	7A_1	0.9734	0.0036	7B_2	1.0163	0.0000	7A_2	1.0974	0.0004
-0.001	7B_1	0.7017	0.0006	7A_2	0.8896	0.0003	7A_1	0.9969	0.0033	7B_2	1.1000	0.0000	7A_2	1.1749	0.0003
0.000	7A_2	0.8479	0.0001	7B_2	0.9765	0.0000	7B_1	1.0474	0.0001	7A_1	1.1486	0.0022	7A_2	1.2795	0.0005
0.001	7A_2	0.7012	0.0007	7B_1	0.8919	0.0001	7B_2	0.9869	0.0000	7A_1	1.0846	0.0023	7A_2	1.1276	0.0005
0.002	7B_1	0.6056	0.0006	7A_2	0.8453	0.0001	7A_2	0.9011	0.0002	7B_2	0.9905	0.0000	7A_1	1.0607	0.0026
0.003	7B_1	0.4300	0.0005	7A_2	0.7631	0.0002	7A_2	0.8687	0.0002	7B_2	0.9602	0.0000	7B_1	1.0384	0.0001
0.004	7B_1	0.3753	0.0005	7A_2	0.7515	0.0002	7A_2	0.8501	0.0003	7B_2	0.9491	0.0000	7B_1	1.0125	0.0001
0.005	7B_1	0.3335	0.0005	7A_2	0.7079	0.0002	7A_2	0.7967	0.0002	7B_2	0.8956	0.0000	7B_1	0.9388	0.0002

1.2795eV = 9690.1Å, 0.3335eV = 37176.8Å, 969.0—3717.7nm.

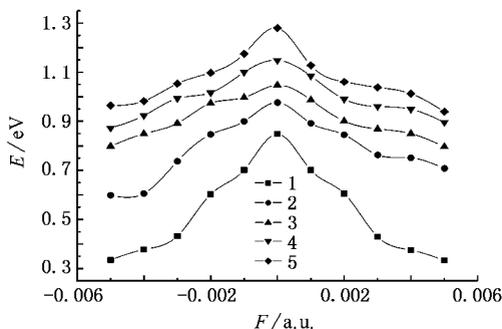


图5 激发能与电场的关系(拟合到(3)) 1表示第1激发态, 2表示第2激发态, 3表示第3激发态, 4表示第4激发态, 5表示第5激发态)

4. 结 论

1. 由表2可知,在外场作用下对 PuH_2 的前5个激发态电子跃迁光谱属于红外—远红外光谱,波长为 969.0—3717.7nm,然而,对轻分子,如 OH, NH, ZnF 和 H_2O , 电子跃迁光谱都在可见与紫外区,波长在 63.98—594.97nm. 因为钷原子的基电子组态为

$KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^65f^67s^2$, 有6个5f电子,处于离域和定域的转变间,所以5f电子有较大弥漫性,结合能比5d电子的弱,因而出现在红外—远红外区. 这是钷原子的奇异特征. 外场下二氧化钷的离解可能是首先由于 Compton 散射产生低能次级电子,然后再由次级电子碰撞使分子激发离解,分离出 H, 进而生成 H_2 , H_2 分子又与 Pu 原子反应生成 PuH_2 , 这样加速了 Pu 的腐蚀.

2. 采用含时密度泛函方法 TD-B3LYP 方法研究了分子轴方向电偶极场对二氧化钷的激发态的影响,表明激发能与外电场的关系近似满足 Grozema 等提出的关系^[20,21]. 由于激发能随电场增大而减小,表明在外电场作用下电子容易激发.

3. 外电场作用下电子状态的确定是一个难点,由于电场的引入使分子构型及分子轨道对称性与无外场时有很大不同,因此,为了得到外场作用的分子激发态,必须在相同外场作用下对分子几何结构进行优化. 计算结果表明,分子几何构型与电场大小和方向有关,偶极矩大小在一定范围内随电场线性增加,分子总能量减小.

[1] Larson D T, Haschke J M 1981 *Inorg. Chem.* **20** 1945
 [2] Almeida T, Cox L E, Ward J W *et al* 1993 *Surf. Sci.* **287** 141
 [3] Stakebake J L, Larson D T, Haschke J M 1993 *J. Alloys Compd.* **202** 251

[4] Haschke J M, Rechets T E 1997 *J. Alloys Compd.* **252** 148
 [5] Haschke J M, Oversby V M 2002 *J. Nuclear Materials*, **305** 187
 [6] Morel J, Bickel M, Hill C *et al* 2004 *Applied Radiation and Isotopes* **60** 607

- [7] Roussel D S J 2005 *Environmental Radioactivity* **79** 171
- [8] Wang H Y , Zhu Z H , Jiang G , Zhu Z H *et al* 2000 *Molecular Phys.* **13** 875
- [9] Meng D Q , Zhu Z H , Jiang G 2002 *J. Molec. Struct.* **610** 241
- [10] Li Q , Zhu Z H 2001 *J. Molec. Struct.* **10** 501
- [11] Li Q , Zhu Z H , Wang H Y , Jiang G 2002 *J. Molec. Struct. : Theochem* **578** 177
- [12] Gao T , Wang H Y , Zhu Z H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **12** 2222 (in Chinese) [高 涛、王红艳、朱正和等 1999 物理学报 **12** 2222]
- [13] Meng D Q , Jiang G 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋 刚、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [14] Luo D L , Sun Y , Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼、孙 颖、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [15] Li Q , Zhu Z H 2001 *Acta Chem. Sin.* **59** 1376 (in Chinese) [李 权、朱正和 2001 化学学报 **59** 1376]
- [16] Xue W D , Wang H Y , Zhu Z H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2480 (in Chinese) [薛卫东、王红艳、朱正和等 2002 物理学报 **51** 2480]
- [17] Gao T , Meng D Q , Zhu Z H 2004 *Acta Chem. Sin.* **62** 454 (in Chinese) [高 涛、蒙大桥、朱正和 2004 化学学报 **62** 454]
- [18] John M H , Thomas H A 2001 *J. Alloys and Compounds* **320** 58
- [19] Hay P J , Martin R L 1998 *J. Chem. Phys* **109** 3875
- [20] Grozema F C , Telesca R , Joukman H T *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 10014
- [21] Kjeellberg P , Zhi H , Tonu P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 13737
- [22] Stefan G 1996 *Chem. Phys. Lett.* **259** 128
- [23] Cramer C J 2002 *Essentials of Computational Chemistry* (England : Wiley) 441
- [24] Chen X J , Luo S Z , Jiang S B *et al* 2004 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **21** 203 (in Chinese) [陈晓军、罗顺忠、蒋树斌等 2004 原子与分子物理学报 **21** 203]
- [25] Frisch M J , Trucks G W , Schegel H B *et al* 2003 Gaussian03 , Revision B 03 , Gaussian , Inc. ,Pittsburgh P A
- [26] Liu H R , Ge X W , Ni Y H *et al* 2001 *Chin. J. Chem. Phys.* **14** 1 (in Chinese) [刘华蓉、葛学武、倪永红等 2001 化学物理学报 **14** 1]

The effect of external electric field on the excited states of plutonium dihydride *

Xie An-Dong^{1)B)} Meng Da-Qiao²⁾ Luo De-Li²⁾ Ma Mei-Zhong¹⁾ Zhu Zheng-He^{1)†}

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

2) (State Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry , Mianyang 621900 , China)

3) (Department of Physics , College of Jinggangshan , Ji 'an 343009 , China)

(Received 4 September 2005 ; revised manuscript received 12 November 2005)

Abstract

The ground states of plutonium dihydride under electric field ranging from -0.005 to 0.005 a. u. have been optimized using density functional theory DFT/B3LYP with SDD for Pu and 6-311 + + G** for H. The excitation energies and oscillator strengths have been calculated under the same electric field employing the time-dependent DFT method. The results show that the electronic state , total energy , molecular geometry , dipole moment and excitation energy are strongly dependent on the applied field strength. As the electric field changes from -0.005 to 0.005 a. u. , the bond length of Pu-H increases whereas the bond angle of H-Pu-H decreases because of the charge transfer induced by the applied electric field. The dipole moment of the ground state increases linearly with the applied field strength. The total energy of the ground state decreases linearly with the applied field strength. The dependence of the calculated excitation energies on the applied electric field strength fits well to the relationship proposed by Grozema. The excitation energies of the first five excited states of plutonium dihydride decrease as the applied electric field increases because the energy gap between the HOMO and LUMO become narrower with the field , which shows that the molecule is apt to be excited under electric field and hence can be easily dissociated.

Keywords : plutonium dihydride , excited state , dipole electric field , time-dependent DFT

PACC : 3150 , 3130J , 3620K , 7970

* Project supported by the State Key Laboratory of Surface Physics and Chemistry (Grant No. 04H683) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10376022) and the Scientific Project of Jiangxi Education Departments of China (Grant No. 2006261) .

† E-mail : zhuxm@scu.edu.cn