

## 自辐射场下 PuO 分子光谱研究\*

谢安东<sup>†</sup> 周玲玲 阮文 伍冬兰 罗文浪

(井冈山大学数理学院, 吉安 343009)

(2010年8月25日收到; 2011年3月30日收到修改稿)

在相对论有效原子实势近似下, 以 Pu 为 SDD 基组、O 为 6-311+G\* 基组, 采用优选的密度泛函 B3LYP 方法, 研究了用电场模拟钚本身产生自辐射场 ( $-0.005$ — $0.005$  a.u.) 作用下氧化钚 (PuO) 基态分子的最高占据轨道 (HOMO) 能级  $E_H$ 、最低空轨道 (LUMO) 能级  $E_L$ 、能隙  $E_g$  和费米能级  $E_F$ . 结果表明: 在所加的电场范围内,  $E_H$  随着电场的增加均逐渐减少,  $E_F$  随着电场的增加均逐渐增大,  $E_g$  始终处于增大的趋势, 费米能级  $E_F$  上升, 占据轨道的电子难以被激发至空轨道而形成激发态, PuO 分子在自辐射场中更趋于稳定, 可以阻止  $O_2$ ,  $H_2$  等扩散到表面内层而腐蚀钚表面, 有利于了钚在自辐射场中抗腐蚀.

关键词: PuO, 自辐射场, 光谱

PACS: 33.20.-t, 31.15.ee

## 1 引言

钚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<sup>[1-7]</sup>. 钚极易与  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O(g)$ ,  $N_2$  和  $CO$  等物质发生反应, PuO 分子是金属钚表面腐蚀的起点, 其气态和固态均存在, 并测定了部分光谱数据<sup>[8,9]</sup>, 通过实验获得 PuO 分子光谱等更多的数据有相当大的困难, 其原因是 Pu 的剧毒和高度放射性, 且实验也难于得到单一稳定的 PuO(g), 然而这些数据对于 Pu 材料的理论及防腐蚀都极其重要. 关于 PuO 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 PuO 分子光谱对钚表面的抗腐蚀性能研究有参考价值.

## 2 理论和计算方法

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.

钚本身自辐射  $\alpha$ ,  $\gamma$  等粒子, 称自辐射. 辐射场由电场和磁场组成, 电场占辐射场 94%, 电场是磁场约 100 倍. 因此可用电场模拟钚本身产生自辐射场.

对钚化合物的理论研究: 一是价轨道的能量接近, 电子数目多, 交换作用比较复杂; 二是相对论效应明显. 利用相对论有效原子实势 (relativistic effective core potential, RECP) 近似下, 用密度泛函理论 (DFT) 方法可给出合理结果, 与实验结果符合甚好<sup>[10]</sup>.

PuO 分子按其标准坐标, 沿 Z 轴方向 (Pu-O 连线) 加上一系列有限的电场 ( $-0.005$ — $0.005$  a.u., 约  $(-2.5$ — $2.5) \times 10^8$  V/M), 以 Pu 原子为 SDD 基函数, O 原子为 6-311+G\* 基函数, 采用优选的 B3LYP(Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化 DFT) 方法, 用电场模拟钚本

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10965002) 和江西省教育厅科技项目 (批准号: GJJ11540) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xieandongzhou@163.com

身产生自辐射场对 PuO 分子光谱影响研究.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PuO 分子基态稳定构型

利用 Gaussian03 程序, 以 Pu 原子为 SDD 基函数, O 原子为 6-311+G\* 基函数, 分别选用 HF, B3LYP, B3P86, B3PW91 和 MPW1PW91 等方法对 PuO 基态分子进行优化计算, 优化的平衡核间距  $R_e$  与能量  $E$  列于表 1.

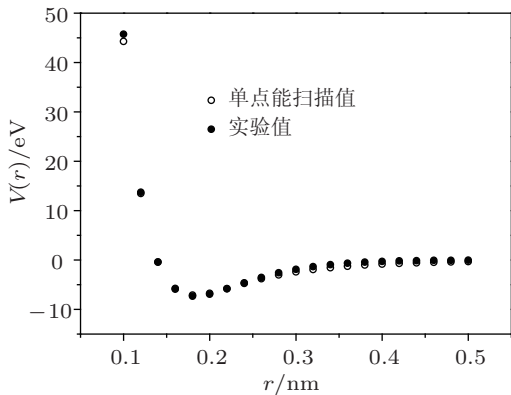


图 1 PuO 的单点能扫描值与实验值比较

从表 1 可以看出 B3LYP 方法优化出的平衡核间距 0.1829 nm 与实验值 0.183 nm 最为接近. 为检验该方法, 本文还对 PuO 基态分子进行了单点能扫描计算, 拟合出了其 Murrell-Sorbie 势能函数的参数, 并利用势能函数的参数与光谱数据的关系<sup>[11]</sup> 计算出了其光谱数据, 列于表 2. 从表 2 可以看出计算的数据与实验值符合较好. 单点能扫描值与实验值见图 1. 以下的计算讨论均选用最佳组合 B3LYP/SDD/6-311+G\* 进行.

#### 3.2 自辐射场对 PuO 分子的能级和谐振频率的影响

以 Pu 原子为 SDD 基函数, O 原子为 6-311+G\* 基函数, 选用 B3LYP 方法, 沿 Z 轴方向加上电场强度分别为 -0.005, -0.004, -0.003, -0.002, -0.001, 0.0, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 和 0.005 a.u. 的电场, 来考察分子能级、谐振频率. 计算得到 PuO 分子的最高占据轨道 (HOMO) 能级  $E_H$ , 最低空轨道 (LUMO) 能级  $E_L$ 、能隙  $E_g$ 、费米能级  $E_F$ 、谐振频率  $\omega_e$  和光谱强度  $I$ , 列于表 3.

表 1 不同方法优化 PuO 基态分子的结构参数

	HF	B3LYP	B3P86	B3PW91	MPW1PW91	Exp. <sup>[8,9]</sup>
$R_e/\text{nm}$	0.1903	0.1829	0.1812	0.1815	0.1811	0.1830
$E/\text{a.u.}$	-626.8612	-629.2209	-630.1738	-629.2817	-629.2450	

表 2 PuO 分子基态 Murrell-Sorbie 势能函数参数和光谱数据

PuO	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/10^{-2} \text{cm}^{-1}$
Calc.	0.183	7.150	18.375	-77.837	500.819	799.401	3.037	0.334	0.165
Exp. <sup>[8,9]</sup>	0.183	7.337	28.130	140.900	419.000	822.300	2.600	0.337	0.146

表 3 不同电场下 PuO 分子基态最高占据轨道能级、最低空轨道能级、能隙、费米能级、谐振频率和光谱强度

$F/\text{a.u.}$	$E_H/\text{a.u.}$	$E_L/\text{a.u.}$	$E_g/\text{eV}$	$E_F/\text{eV}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$I/\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
-0.005	-0.16317	-0.08265	2.19111	3.31063	788.1061	247.8707
-0.004	-0.16339	-0.08212	2.21152	3.32041	792.7691	245.0473
-0.003	-0.16367	-0.08169	2.23084	3.32742	797.4550	242.1959
-0.002	-0.16399	-0.08127	2.25098	3.33035	802.6079	239.4913
-0.001	-0.16434	-0.08087	2.27139	3.33430	808.4112	236.9323
0.000	-0.16480	-0.08063	2.29043	3.33932	812.0149	234.0343
0.001	-0.16529	-0.08038	2.31057	3.34267	817.6509	231.6200
0.002	-0.16584	-0.08018	2.33098	3.34734	822.8327	229.2774
0.003	-0.16647	-0.08009	2.35057	3.35477	827.5684	227.0497
0.004	-0.16716	-0.08006	2.37017	3.36374	832.3452	225.1577
0.005	-0.16789	-0.07990	2.39438	3.37149	837.1809	223.8313

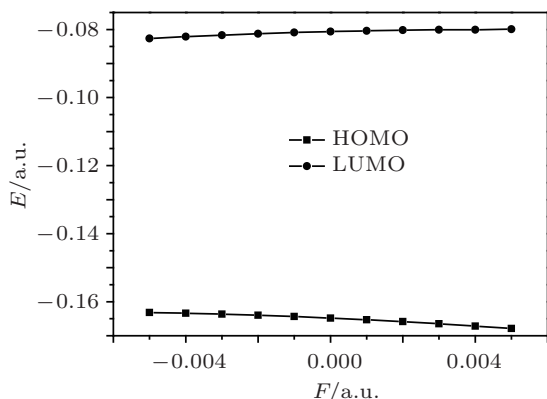


图2 最高占据轨道能级和最低空轨道能级在电场作用下的变化图

HOMO 能级反映了分子失去电子的强弱, HOMO 能级越高, 该分子就越容易失去电子. 而 LUMO 能级在数值上与分子的电子亲和势相当, LUMO 能级越低, 该分子越容易得到电子. 而能隙  $E_g$  的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上代表了分子参与化学反应的能力<sup>[12]</sup>. 从表 3、图 2 和图 3 中可以看出,  $E_H$  随着电场的增加均逐渐减少,  $E_L$  随着电场的增加均逐渐增大,  $E_g$  始终处于增大的趋势, 费米能级  $E_F$  上升, 这说明占据轨道的电子难以被激发至空轨道而形成激发态, PuO 分子在自辐射场中更趋于稳定, 可以阻止  $O_2$ ,  $H_2$  等扩散到表面内层而腐蚀钷表面, 有利于了钷在自辐射场中抗腐蚀.

从表 3 还可以看出: 外场  $F = 0.002$  a.u. 时, 分子的振动光谱位于  $822.8 \text{ cm}^{-1}$ , 与实验值  $822.3 \text{ cm}^{-1}$  非常接近, 电场对 PuO 分子的振动光谱的强度和振动频率均有较大影响. 当施加反向电场为  $-0.005$  a.u. 时, 分子光谱位于  $788.1 \text{ cm}^{-1}$ ,

光谱的强度为  $247.9 \text{ km/mol}$ , 而施加正向电场达到达到  $0.005$  a.u. 时, 分子光谱位于  $837.2 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱的强度为  $223.8 \text{ km/mol}$ . 随着电场的增大, 振动频率逐渐增大, 振动光谱的强度逐渐减小.

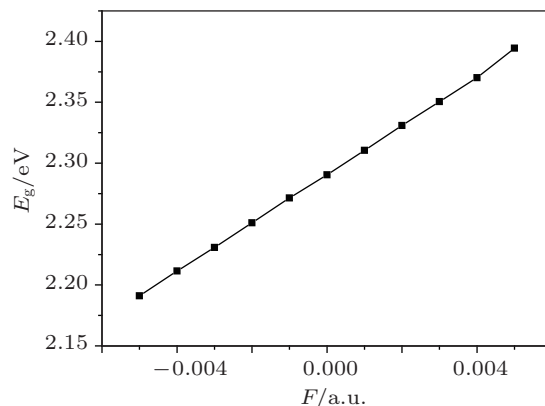


图3 能隙在电场作用下的变化图

## 4 结论

本文选用最佳组合 B3LYP/SDD/6-311+G\* 方法, 优化得到了用电场模拟钷本身产生自辐射场 ( $-0.005$ – $0.005$  a.u.) 作用下 PuO 分子的最高占据轨道 (HOMO) 能级  $E_H$ 、最低空轨道 (LUMO) 能级  $E_L$ 、能隙  $E_g$  和费米能级  $E_F$ . 经分析可得到如下结论:

$E_H$  随着电场的增加均逐渐减小,  $E_L$  随着电场的增加均逐渐增大,  $E_g$  始终处于增大的趋势, 费米能级  $E_F$  上升, 说明占据轨道的电子难以被激发至空轨道而形成激发态, PuO 分子在自辐射场中更趋于稳定, 可以阻止  $O_2$ ,  $H_2$  等扩散到表面内层而腐蚀钷表面, 有利于了钷在自辐射场中抗腐蚀.

- [1] Larson D T, Haschke J M 1981 *Inorg. Chem.* **20** 1945
- [2] Almeida T, Cox L E, Ward J W 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, Richetts 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 2004 *Applied Radiation and Isotopes* **60** 607
- [7] Roussel D S 2005 *J. Environmental Radioactivity* **79** 171
- [8] GREEN D W, REEDY G T 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 544
- [9] Haire R G 1994 *J. Alloys Compd.* **213/214** 185
- [10] Hay P J, Martin R L 1998 *J. Chem.* **109** 3875
- [11] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (Beijing :Science Press) p6 (in Chinese) [朱正和, 俞华根 1997 分子结构与分子势能函数 (北京: 科学出版社) 第 6 页]
- [12] 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]

# Spectrum of PuO under inner radiation fields\*

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

(College of Mathematics and Physics, Jingtangshan University, Ji'an 343009, China)

(Received 25 August 2010; revised manuscript received 30 March 2011)

## Abstract

A density functional method DFT/B3LYP with SDD basis for Pu and 6-311+G\* basis for O is used to study HOMO energy level, LUMO energy level, energy gap, and harmonic frequency of PuO ground state molecule under different inner radiation fields ranging from  $-0.005$  to  $0.005$  a.u.. The results show that the magnitude and the direction of the electric field have important effects on these characteristics of PuO molecule. The HOMO energy level is found to decrease, but the LUMO energy level, energy gap and Fermi energy level are found to increase with the increase of electric field. The electron which occupies orbital is difficult to stimulate to empty orbital and transform into excited state. The PuO molecule is more stable in inner radiation field, and it can prevent O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and so on from proliferating to superficial inner layer and corroding the plutonium surface, which contributes to the plutonium corrosion prevention in inner radiation field.

**Keywords:** PuO, inner radiation fields, spectrum

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

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10965002), and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Jiangxi Province (Grant No. GJJ11540).

<sup>†</sup> E-mail: xieandongzhou@163.com