

PuNⁿ⁺ 分子离子的势能函数与稳定性*

李权^{a**}, 蒋刚^b, 朱正和^b

(a. 四川师范大学化学系, 成都 610066; b. 四川大学原子与分子物理所, 成都 610065)

摘要: 用密度泛函 B3LYP 方法对 PuNⁿ⁺ (n=1, 2, 3) 分子离子进行了理论研究, 结果表明: PuN⁺、PuN²⁺ 分子离子能稳定存在, 基态电子状态是 X²Σ⁺ (PuN⁺) 和 X⁴Σ⁺ (PuN²⁺), 并导出了相应的几何性质、力学性质和光谱数据。PuN³⁺ (⁵Σ、⁷Σ、⁹Σ) 分子离子不能稳定存在。

关键词: PuNⁿ⁺; 分子离子; 势能函数; 稳定性; 密度泛函理论 (DFT)

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

1 引言

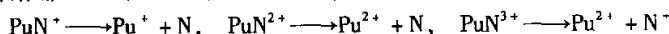
金属钷有活泼的化学性质, 极易与 H₂、H₂O(g)、O₂ 和 CO 等物质发生反应。PuO 分子、PuH 分子和 PuN 分子等是重要的钷化合物, 已知 PuO 分子及分子离子的结构和势能函数^[1,2]、PuHⁿ⁺ 分子离子的势能函数与光谱数据^[3], 关于 PuN 分子离子的势能函数与稳定性还未见研究报道。研究 PuN 分子离子的稳定性对钷材料理论的研究和进一步研究提高钷表面的抗腐蚀能力有重要意义。

钷系元素化合物的核外电子数多, 交换作用比较复杂, 相对论效应不能忽视。用 *ab initio* 研究钷系元素化合物时, 在相对论有效原子实势 (RECP)^[4-6] 近似下, 用密度泛函理论 (DFT) 可方便地处理电子相关问题, 给出的结果合理可靠, 与实验结果吻合甚好^[2,4,7,8]。

本文采用 Gaussian 98 程序, 在 Pu 原子相对论有效原子实势 (RECP, Relativistic effective core potential) 近似下, 用 B3LYP 方法 (Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化 DFT 方法)^[9-11] 对 PuNⁿ⁺ (n=1, 2, 3) 分子离子体系进行研究。

2 PuNⁿ⁺ 分子离子的电子状态与离解极限

从头计算给出 PuN⁺、PuN²⁺ 和 PuN³⁺ 的离解通道分别如下:



Pu⁺ 和 Pu²⁺ 的基电子状态分别为: ⁸F_g 和 ⁷F_g; N 和 N⁻ 的基电子状态分别为: ⁴S₀ 和 ³P_g。根据原子分子反应静力学原理^[12], Pu⁺、Pu²⁺、N 和 N⁻ 属于 SU(n) 群, PuN⁺、PuN²⁺ 和 PuN³⁺ 属于 C_{∞v} 群, SU(n) 群的对称性高于 C_{∞v} 群, 当对称性降低形成分子离子时, SU(n) 群的不可约表示可分解为 C_{∞v} 群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得 C_{∞v} 群的不可约表示, 即所形成分子离子的可能电子状态。Pu⁺ (⁸F_g) 和 N (⁴S₀) 分别分解为 C_{∞v} 群表示的直和为:

$${}^8F_g \longrightarrow {}^8\Sigma^- \oplus {}^8\Pi \oplus {}^8\Delta \oplus {}^8\Phi$$

* 国家自然科学基金资助项目(19974026)和四川省教育厅青年基金(川教计[2000]26号)资助。

** 通讯联系人, Email: zkq2@yahoo.com

收稿日期: 2000-10-22; 修回日期: 2001-04-12。



两者直积并约化为

$$\begin{aligned} {}^8F_g \otimes {}^4S_u &= ({}^8\Sigma^- \oplus {}^8\Pi \oplus {}^8\Delta \oplus {}^8\Phi) \otimes {}^4\Sigma^- \\ &= {}^{5,7,9,11}\Sigma^+ \oplus {}^{5,7,9,11}\Pi \oplus {}^{5,7,9,11}\Delta \oplus {}^{5,7,9,11}\Phi \end{aligned}$$

所以, PuN^+ 的可能电子状态有: ${}^5\Sigma^+$ 、 ${}^7\Sigma^+$ 、 ${}^9\Sigma^+$ 、 ${}^{11}\Sigma^+$ 、 ${}^5\Pi$ 、 ${}^7\Pi$ 、 ${}^9\Pi$... 同理, PuN^{2+} 的可能电子状态有: ${}^4\Sigma^+$ 、 ${}^6\Sigma^+$ 、 ${}^8\Sigma^+$ 、 ${}^{10}\Sigma^+$ 、 ${}^4\Pi$ 、 ${}^6\Pi$ 、 ${}^8\Pi$... , PuN^{3+} 的可能电子状态有: ${}^5\Sigma^-$ 、 ${}^7\Sigma^-$ 、 ${}^9\Sigma^-$ 、 ${}^5\Sigma^+$ 、 ${}^7\Sigma^+$ 、 ${}^9\Sigma^+$ 、 ${}^7\Pi$...。

采用 Pu 原子的 RECP 近似和 N 原子的 6-311G* 全电子基函数, 用 B3LYP 方法计算优化得到 PuN^+ 5 重态、7 重态、9 重态和 11 重态的平衡结构与平衡能量分别为:

$$R_e = 0.23422 \text{ nm} \quad E = -126.2104385 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.23489 \text{ nm} \quad E = -126.1918997 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.23033 \text{ nm} \quad E = -126.1416397 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.39600 \text{ nm} \quad E = -126.1766793 \text{ Hartree}$$

由此可得, PuN^+ 的基态为 5 重态, 优化给出电子组态为:

$$\alpha \text{ 电子: } \sigma \sigma \sigma \pi \pi \sigma \delta \delta \pi \pi \sigma \phi \phi$$

$$\beta \text{ 电子: } \sigma \sigma \sigma \pi \pi \sigma \pi \pi \sigma$$

给出 PuN^+ 的基态电子状态为 ${}^5\Sigma^+$ 。

优化得到 PuN^{2+} 4 重态、6 重态、8 重态和 10 重态的平衡结构与平衡能量分别为:

$$R_e = 0.29041 \text{ nm} \quad E = -125.7579054 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.28770 \text{ nm} \quad E = -125.7201908 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.22901 \text{ nm} \quad E = -125.6876078 \text{ Hartree}$$

$$R_e = 0.30364 \text{ nm} \quad E = -125.6426022 \text{ Hartree}$$

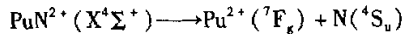
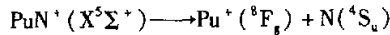
由此可得, PuN^{2+} 的基态为 4 重态, 优化给出电子组态为:

$$\alpha \text{ 电子: } \sigma \sigma \sigma \pi \pi \sigma \sigma \delta \delta \phi \phi \sigma$$

$$\beta \text{ 电子: } \sigma \sigma \sigma \pi \pi \sigma \sigma \pi \pi$$

给出 PuN^{2+} 的基态电子状态为 ${}^4\Sigma^+$ 。

根据原子分子反应静力学中的微观过程可逆性原理可得: PuN^+ ($X^5\Sigma^+$) 和 PuN^{2+} ($X^4\Sigma^+$) 的离解极限为:



A

3 PuN^+ 分子离子的势能函数与稳定性

图 1~图 3 分别为 PuN^+ 、 PuN^{2+} 和 PuN^{3+} 的势能曲线, 图 1 和图 2 中实线为拟合函数曲线, 拟合函数为 Murrell-Sorbie (MS) 势能函数^[13]

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

式中, $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡值。

图 1 和图 2 中的势能曲线均具有对应于分子稳定平衡结构的极小点, 说明 PuN^+ ($X^5\Sigma^+$) 和 PuN^{2+} ($X^4\Sigma^+$) 分子离子是稳定存在的。图 3 中的势能曲线仅具有对应于不稳定排斥态的排斥支, 无平衡核间距和平衡能量, 说明 PuN^{3+} (${}^5\Sigma$ 、 ${}^7\Sigma$ 、 ${}^9\Sigma$) 不能稳定存在。

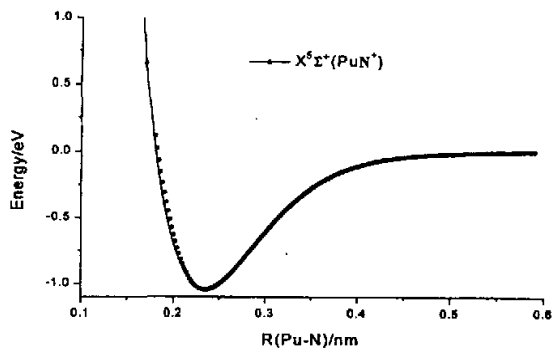


图1 PuN^+ 分子离子的势能曲线
Fig.1 Potential energy curves of PuN^+

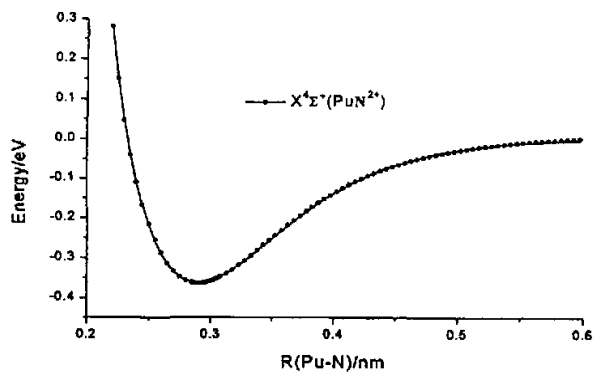


图2 PuN^{2+} 分子离子的势能曲线
Fig.2 Potential energy curves of PuN^{2+}

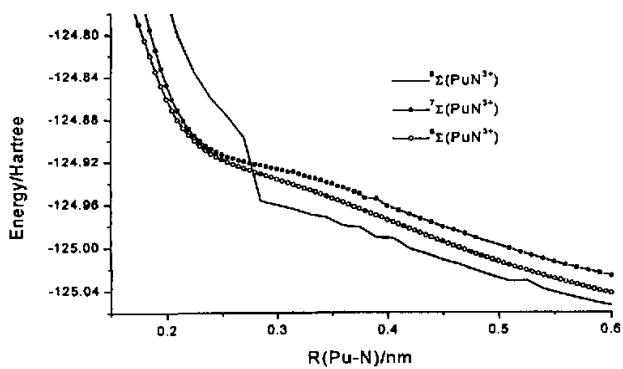


图3 PuN^{3+} 分子离子的势能曲线
Fig.3 Potential energy curves of PuN^{3+}

PuN^+ 、 PuN^{2+} 稳定存在和 PuN^{3+} 不稳定存在与对应的离解通道相关。 PuN^+ 和 PuN^{2+} 的离解通道分别为 $\text{Pu}^+ + \text{N}$ 和 $\text{Pu}^{2+} + \text{N}$, 两原子间只存在化学键力和核排斥力, 无正电荷对之间的排斥, 与一般的双原子分子一样, 势能曲线仅有一个极小点, 对应稳定的分子态, 同 PuO^{2+} 和 PuH^{2+} 。 PuN^{3+} 的离解通道为 $\text{Pu}^{2+} + \text{N}^+$, 两原子间除了化学键力和核排斥力外, 还存在较强的 Pu^{2+} 和 N^+ 的库仑排斥力, 致使 PuN^{3+} 不能稳定存在, 同 PuO^{3+} [2]、 PuH^{3+} [3] 和 HF^{2+} [14, 15]。

尽管 PuN^{2+} 为二价正离子, 但没有出现势能极大。因镧系元素的特征, 低级电离势很小并且比较相近。所以, 在 PuN^{2+} 中不会出现正电荷对 Pu^+ 和 N^+ , 而是 Pu^{2+} 和 N , 因而不出现势能极大。同理可以说明 PuN^+ ($X^5\Sigma^+$) 无势能极大。 PuN^{3+} 的不稳定态是因为其中存在比较强的正电荷间 Pu^{2+} 和 N^+ 的排斥所致。

用正规方程组拟合 MS 势能函数得到的各参数值见表 1, 由从头计算得到的各电子状态的几何性质和由表 1 数据根据文献 [16] 中的公式计算得到的力学与光谱数据见表 2。

表 1 $\text{PuN}^+(X^5\Sigma^+)$ 、 $\text{PuN}^{2+}(X^4\Sigma^+)$ 的 MS 参数

Table 1 Parameters of the potential function

Electronic state	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}
$\text{PuN}^+(X^5\Sigma^+)$	1.02911	33.52486	360.5665	1540.873
$\text{PuN}^{2+}(X^4\Sigma^+)$	0.36140	26.08243	181.7389	549.2945

表 2 $\text{PuN}^+(X^5\Sigma^+)$ 、 $\text{PuN}^{2+}(X^4\Sigma^+)$ 的几何、力学、光谱数据

Table 2 Derived force constants and spectroscopic data

Electronic state	R_e/nm	$f_2/(\text{N}/\text{nm}^2)$	$f_3/(\text{N}/\text{nm}^3)$	$f_4/(\text{N}/\text{nm}^4)$	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
$\text{PuN}^+(X^5\Sigma^+)$	0.23426	0.066413	-1.99112	27.4344	291.8716	1.7279	0.2327	0.001490
$\text{PuN}^{2+}(X^4\Sigma^+)$	0.29041	0.01834	-0.5968	14.3955	153.3980	1.5787	0.1511	0.001928

由表 1 和表 2 数据可看出: 离解能越大, 力常数也越大, 越稳定, 稳定性 PuN^+ 大于 PuN^{2+} 。

4 结论

$\text{PuN}^+(X^5\Sigma^+)$ 和 $\text{PuN}^{2+}(X^4\Sigma^+)$ 能稳定存在, 势能函数由 Murrell - Sorbie 函数表达, $\text{PuN}^{3+}(^5\Sigma、^7\Sigma、^9\Sigma)$ 不能稳定存在。 PuN^{n+} 的稳定性与离解通道相关。

参 考 文 献

- [1] Gao Tao (高涛), Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), *et al.*. *Acta Physica.* (物理学报), 1999, 48: 2222
- [2] Li Quan (李权), Liu Xiaoya (刘晓亚), Zhu Zhenghe (朱正和), *et al.*. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000, 16: 987
- [3] Li Quan (李权), Liu Xiaoya (刘晓亚), Zhu Zhenghe (朱正和), *et al.*. *Acta Physica.* (物理学报), 2000, 49: 2347
- [4] Hay P J, Martin R L. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109: 3875
- [5] Ran Ming (冉鸣), Jiang Gang (蒋刚), Gao Tao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化

- 学物理学报), 2000, **13**: 430
- [6] Shuai Maobing(帅茂兵), Hu Hairong(胡海荣), Zhao Pengyi(赵鹏骥), Wu Sheng(武胜), Tian Anming(田安民). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 165
- [7] Wang S G, Schwarz W H E. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 11687
- [8] Wang S G, Pan D K, Schwarz W H E. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 9296
- [9] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 2155
- [10] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 9173
- [11] Becke A D. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648
- [12] Zhu Zhenghe(朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics* (原子分子反应静力学), Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1996
- [13] Murrell J N, Sorbie K S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1974, **2**: 1552
- [14] Zhu Z H, Wang F H, Chen B, Tan M L, Wang H Y. *Molec. Phys.*, 1997, **92**: 1061
- [15] Wang Fan-Hou, Zhu Zheng-He, Yang Chuan-Lu, Jing Fu-Qian. *Chin. Phys. Lett.*, 1998, **15**: 715
- [16] Zhu Zhenghe(朱正和), Yu Huagen(俞华根). *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function* (分子结构与分子势能函数), Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1997

Potential Energy Function and Stability of PuN^{n+} *

Li Quan^{a**}, Jiang Gang^b, Zhu Zhenghe^b

(a. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066;

b. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract: The theoretical study on PuN^{n+} ($n=1,2,3$) using density functional method(B3LYP) shows that PuN^+ and PuN^{2+} can be stable and PuN^{3+} ($^5\Sigma$ 、 $^7\Sigma$ 、 $^9\Sigma$) can not be stable. Ground electronic states are $X^5\Sigma^+$ (PuN^+) and $X^4\Sigma^+$ (PuN^{2+}), and their Force Constants and Spectroscopic Data have been worked out.

Key words: PuN^{n+} , Molecular ions, Potential energy Function, Stability, Density Functional Theory(DFT)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19974026) and Youth Foundation of Sichuan Education Bureau) ([2000]26).

** To whom correspondence should be addressed, Email address: zkq2@yahoo.com