

# PuN 基态分子势能函数与热力学函数的理论计算

李 权<sup>a\*</sup>, 卢 红<sup>a</sup>, 王红艳<sup>b</sup>, 朱正和<sup>b</sup>

( a. 四川师范大学化学系, 成都 610068; b. 四川大学原子分子物理所, 成都 610065 )

**摘 要:** 在 Pu 的相对论有效原子实势近似和 N 原子 6-311G\* 全电子基函数下, 用密度泛函 B3LYP 方法计算得到 PuN 分子基态  $X^6\Sigma^+$  的结构与势能函数、力常数与光谱数据. 同时计算得到 PuN(g) 分子在 298 K 时的标准生成热力学函数  $\Delta_f H^0$ 、 $\Delta_f S^0$  和  $\Delta_f G^0$ , 分别为 -487.239 kJ/mol、95.345 J/mol K 和 -515.6661 kJ/mol.

**关键词:** PuN; 势能函数; 热力学函数; 密度泛函

中图分类号: O561.4 文献标识码: A

## The Theoretical Calculation of Potential Energy Functions and Thermodynamic Functions for the Ground State of PuN

Li Quan<sup>a\*</sup>, Lu Hong<sup>a</sup>, Wang Hongyan<sup>b</sup>, Zhu Zhenghe<sup>b</sup>

( a. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610068;

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

**Abstract** The potential energy function, force constant and spectroscopic data for the ground state  $X^6\Sigma^+$  of PuN have been derived by the Gaussian 98 program with the B3LYP method, based on the approximation of relativistic effective core potential for Pu atom and all-electron 6-311G\* basis set for N atom. The separated atomic group method is used to derive the possible electronic states for PuN. The ground states for Pu and N are  $^4S_u$ , respectively, which are the components of irreducible representation of the  $SU(n)$  group. PuN belongs to the  $C_{\infty v}$  group. The irreducible representations of the  $SU(n)$  group can be resolved into those of the  $C_{\infty v}$  group. That is, the possible electronic states of PuN are given.  $Pu(^7F_g)$  and  $N(^4S_u)$  are resolved into the direct sum of  $C_{\infty v}$ . Their direct product and its reduction are the possible electronic states of PuN. Dissociation limit is derived by atomic and molecular reaction statics. The potential energy function of the ground state for PuN molecule is derived by *ab initio* with the B3LYP method, based on the approximation of relativistic effective core potential for Pu atom and all-electron 6-311G\* basis set for N atom and fitting the Murrell-Sorbie (M-S) function. In addition, the thermodynamic function  $\Delta_f H^0$ ,  $\Delta_f S^0$  and  $\Delta_f G^0$  of PuN(g) in the standard state are also calculated, which are -487.239 kJ/mol, 95.345 J/mol K and -515.6661 kJ/mol, respectively.

**Key words** PuN, Potential energy function, Thermodynamic Function, B3LYP

### 1 引 言

分子势能函数是 Born-Oppenheimer 近似下分子

总能量的本征函数(包括电子运动与核运动部分), 是分子总能量的主要描述, 同时也是核运动的势能函数, 是研究原子与分子碰撞和反应动力学的基础.

金属钷的化学性质非常活泼,极易同  $O_2$ 、 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$  等物质发生反应,这给钷材料的防腐蚀带来了极大困难.  $PuO$ 、 $PuH$ 、 $PuC$  和  $PuN$  是钷的重要化合物,研究其基态结构与势能函数和热力学函数对钷表面的抗腐蚀能力的应用研究有重要意义.  $PuO$ 、 $PuH$ 、 $PuC$  分子基态结构与势能函数和热力学函数已有研究<sup>[1-3]</sup>.

镧系和锕系元素化合物分子的核外电子数多,交换作用比较复杂,不仅产生了  $\sigma$ 、 $\pi$  和  $\delta$  对称性,而且出现了  $\phi$  轨道,且相对论效应明显. 密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)可以方便地处理电子相关问题,在量子化学计算中,DFT 成为当前关注的热点,被广泛用于研究各种化学问题<sup>[4-12]</sup>. 但使用 DFT 方法处理镧系和锕系化合物分子的研究近年才出现.

本工作用 GAUSSIAN 98 程序,在 Pu 的相对论有效原子实势(Relativistic Effective Core Potential, RECP)<sup>[4]</sup>近似下,N 用 6-311G\* 基函数和 B3LYP 方法对  $PuN$  基态势能函数与热力学函数进行了理论计算.

## 2 $PuN$ 分子的基态势能函数

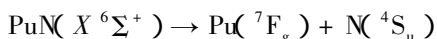
### 2.1 $PuN$ 分子的电子状态与离解极限

要获得合理的  $PuN$  分子的势能函数就必须有  $PuN$  分子的电子状态与离解极限. Pu 的基态电子状态为  $^7F_g$ <sup>[13]</sup>, N 的基态电子状态为  $^4S_u$ ,当二者生成  $PuN(C_{\infty v})$  分子时,其对称性会进一步降低,即  $^7F_g$  和  $^4S_u$  分别分解为  $C_{\infty v}$  不可约表示的直和,即

$^7F_g = ^7\Sigma^- \oplus ^7\Pi \oplus ^7\Delta \oplus \dots$ ,  $^4S_u = ^4\Sigma^-$   
二者直积并约化解为

$$\begin{aligned} ^4S_u \otimes ^7F_g &= ^4\Sigma^- \otimes (^7\Sigma^- \oplus ^7\Pi \oplus ^7\Delta \oplus \dots) \\ &= ^4\phi 8,10\Sigma^+ \oplus ^4\phi 8,10\Pi \oplus ^4\phi 8,10\Delta \oplus \dots \end{aligned}$$

根据原子分子反应静力学原理<sup>[14]</sup>可得到  $PuN$  分子的离解极限为



### 2.2 $PuN$ 分子基态势能函数与光谱常数的计算

双原子分子势能函数的一种形式是 Murrell-

Sorbie(M-S)函数:

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

其中,  $\rho = R - R_e$ ;  $R$  为核间距;  $R_e$  为  $R$  的平衡值. 通过计算优化出平衡核间距  $R_e$  及不同  $R$  时的能量值,然后用最小二乘法拟合出 M-S 势能函数,再计算出力常数与光谱数据.

式(1)中参数  $D_e$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  与力常数与光谱数据的关系<sup>[15]</sup>为:

$$f_2 = D_e(a_1^2 - 2a_2) \quad (2)$$

$$f_3 = -6D_e(a_3 - a_1a_2 + \frac{a_1^3}{3}) \quad (3)$$

$$f_4 = D_e(3a_1^4 - 12a_1^2a_2 + 24a_1a_3) \quad (4)$$

$$B_e = \frac{h}{8\pi c\mu R_e^2} \quad (5)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left( \frac{f_3 R_e}{3f_2} + 1 \right) \quad (6)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{B_e}{8} \left[ -\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left( 1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2} \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}} \quad (8)$$

其中,  $\mu$  为折合质量;  $c$  为光速;  $\omega_e$  和  $\omega_e \chi_e$  分别为谐振频率和非谐振频率;  $B_e$  和  $\alpha_e$  分别为刚性转动因子和非刚性转动因子;  $D_e$  为离解能.

用 Pu 的 RECP 近似、N 的 6-311G\* 基函数和 B3LYP 方法计算优化得出  $PuN$  分子的基态为 6 重态,即基态电子状态为:  $^6\Sigma^+$ .

对基态进行单点计算,并用最小二乘法拟合 M-S 函数. 图 1 示出  $PuN$  基态的势能曲线,由图 1 可以看出,计算值与拟合值吻合较好,拟合参数见表 1. 由表 1 数据,根据式(2)~(8)计算得到的力学与光谱数据见表 2.

表 1  $PuN$  分子基态势能函数的 M-S 参数

Table 1 Parameters of the potential function of  $PuN$

State	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
$PuN(X^6\Sigma^+)$	0.1937	3.4328	22.0291	95.5571	601.2379

表 2  $PuN$  基态分子的力学与光谱数据

Table 2 Derived force constants and spectroscopic data

State	$f_2/(\text{fJ}/\text{nm}^2)$	$f_3/(\text{fJ}/\text{nm}^3)$	$f_4/(\text{fJ}/\text{nm}^4)$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e \chi_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
$PuN(X^6\Sigma^+)$	0.1618	-6.7967	257.3428	455.5567	2.1511	0.3395	0.0026

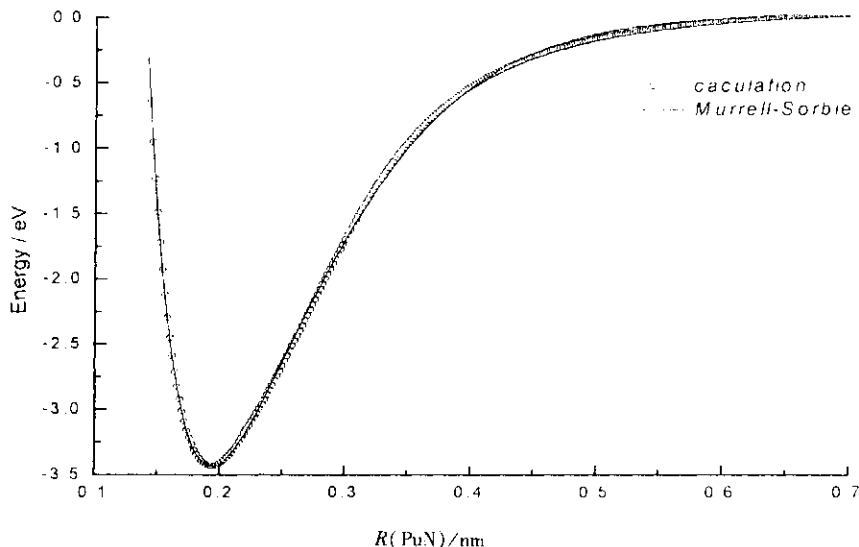


图 1 PuN 基态分子的势能曲线

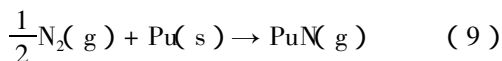
Fig.1 Potential energy curves of the PuN ground state molecule

### 3 热力学函数

应用相同方法计算了 PuN(g)和 N<sub>2</sub>(g)分子在 298 K 和 101.325 kPa 下的热焓 *H*、比热容 *C<sub>p</sub>* 和熵 *S*。量子化学计算的单个原子或分子视为理想气体，由计算的能量 *E* 加上函数 *PV* 得到热焓 *H*，即

$$H = E + PV = E + RT$$

标准状态下，为计算反应



的热力学函数，还需要 Pu(s)的热焓 *H*，而计算程序不能计算固体，所以用 Debye 理论<sup>[16]</sup>计算得到，即

$$E = 3N \frac{h\nu_m}{e^{\frac{h\nu_m}{kT}} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu_m \quad (10)$$

式中，*N*、*k*、*h* 和  $\nu_m$  分别为阿伏伽德罗常数、波尔兹曼常数、普朗克常数和谐振子频率。谐振子频率可以由 Debye 关系式得到，也可由固体的熔点 *T<sub>M</sub>* 得到，即

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k} \quad (11)$$

$$\nu_m = 2.80 \times 10^{12} \sqrt{\frac{T_m}{(mV)^{2/3}}} \quad (12)$$

式中， $\Theta$  为德拜温度；*m* 为摩尔质量；*V* 为摩尔体积；Pu(s)的  $\Theta = 187.5^{[11]}$ ，对固体  $H = E$ 。在 298 K 和 101.325 kPa 下，Pu(s)的 *S* 和 *C<sub>p</sub>* 使用文献值<sup>[11]</sup>，

Pu(s)的焓  $H = E$ ，由式(11)和(10)求得。PuN(g)、N<sub>2</sub>(g)和 Pu(s)的热力学函数列入表 3 中，其中 *H* 没有包含电子运动的贡献。由表 3 不难算出反应(9)的原子核对热力学函数变化的贡献，即 298 K 时的标准生成焓变为

$$\Delta H_n = H_{PuN(g)} - H_{Pu(s)} - \frac{1}{2}H_{N_2} \quad (13)$$

表 3 PuN(X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>)和 N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>)分子 298 K 时的标准热力学函数  
Table 3 Standard thermodynamic functions for PuN(X<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>) and N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>)

	<i>H</i> /(kJ/mol)	<i>S</i> /(J/mol K)	<i>C<sub>p</sub></i> /(J/mol K)
PuN(g)	12.65012	245.446	33.4849
N <sub>2</sub> (g)	23.31095	191.418	29.1085
Pu(s)	5.1779	54.392	26.2476

电子运动对热力学函数焓的贡献部分  $\Delta H_e$  可用分子的离解能 *D<sub>e</sub>* 来计算。计算方法为

$$\Delta H_e = \Delta_{sub}H_{Pu} + \frac{1}{2}D_{eN_2} - D_{ePuN} \quad (14)$$

$\Delta_{sub}H_{Pu}$  为 Pu(s)的摩尔升华热，是 343.1655 kJ/mol (3.5561 eV)<sup>[11]</sup>；*D<sub>eN<sub>2</sub></sub>* 和 *D<sub>ePuN</sub>* 分别是 N<sub>2</sub> 和 PuN 气态分子的离解能，其计算值分别为 942.3142 kJ/mol (9.7649 eV)和 331.2669 kJ/mol(3.4328 eV)。由此可求得在 298 K 下 PuN 气态分子生成反应(9)的电子焓变  $\Delta H_e = -483.0557$  kJ/mol。这样综合考虑核

运动和电子运动的贡献,可以得到反应式(9)的总焓变为

$$\Delta_f H^0 = \Delta H_n + \Delta H_e \quad (15)$$

表 3 中的熵  $S$  已包含上述两部分的贡献,这样反应式(9)的标准自由能变化  $\Delta_f G^0$  可以由下式计算

$$\Delta S^0 = S_{\text{PuN(g)}} - S_{\text{Pu(s)}} - \frac{1}{2}S_{\text{N}_2} \quad (16)$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 + T\Delta S^0 \quad (17)$$

其计算结果为:  $\Delta_f H^0 = -487.239 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = 95.345 \text{ J/mol K}$ ,  $\Delta_f G^0 = -515.6661 \text{ kJ/mol}$ .

## 4 结 论

在 Pu 原子的 RECP 近似下,使用 B3LYP 方法对 PuN 分子进行理论计算的结果用 Murrell-Sorbie 函数拟合较好,由此得到力学与光谱数据,并计算得到 PuN 气态分子 298 K 时的标准热力学函数分别为:  $\Delta_f H^0 = -487.239 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = 95.345 \text{ J/mol K}$ ,  $\Delta_f G^0 = -515.6661 \text{ kJ/mol}$ .

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Gao Tao (高涛), Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), *et al. Acta Physics* (物理学报), 1999, **48**: 2222
- [ 2 ] Gao Tao (高涛), Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), *et al. Chin. J. Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 2000, **17**: 46
- [ 3 ] Li Quan (李权), Liu Xiaoya (刘晓压), Zhu Zhenghe (朱正和). *Shandong Normal University* (山东师范大学学报), 2000, **15**: 26
- [ 4 ] Hay P J, Martin R L. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 3875
- [ 5 ] Dai Dadi (戴大地), Li Lemin (黎乐民). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1997, **18**: 923
- [ 6 ] Dai Dadi (戴大地), Li Lemin (黎乐民). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1997, **18**: 1166
- [ 7 ] Dobado J A, Moliua J. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 4755
- [ 8 ] Pascoli G, Lavendy H. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 3518
- [ 9 ] Shawn T B, Jonathan C R K. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 4065
- [ 10 ] John D G, Chem X Q, Galina O. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 4078
- [ 11 ] Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), Meng Daqiao (蒙大桥), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 285
- [ 12 ] Li Quan (李权), Jiang Gang (蒋刚), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 303
- [ 13 ] Toshikatsu, Shinya W. *Int. J. Quant. Chem.*, 1995, **54**: 261
- [ 14 ] Zhu Zhenghe (朱正和). *Atomic and Molecular Reaction Statics* (原子分子反应静力学), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1996.
- [ 15 ] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huageng (俞华根). *Molecular Structure and Potential Energy Function* (分子结构与分子势能函数), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997.
- [ 16 ] Fang Junxing (方俊鑫), Lu Dong (陆栋). *Solid Physics* (固体物理), Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Press (上海科技出版社), 1980.