

# 基态 $UC_2$ 分子的结构和势能函数\*

王红艳<sup>a\*\*</sup>, 朱正和<sup>a</sup>, 傅依备<sup>b</sup>, 汪小琳<sup>b</sup>, 孙颖<sup>b</sup>

(a. 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065; b. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

**摘要:** 采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法和相对论有效原子实势理论模型(RECP)对  $UC_2$  分子可能的结构进行优化计算, 得到  $UC_2$  分子稳定构型为角形 C-U-C ( $C_{2v}$ ); 由微观可逆性原理, 判断了  $UC_2$  分子的离解极限, 并且导出了基态  $UC_2$  分子( $X^5B_1$ )的多体项展式势能函数, 其势能面等值图展现了 C-U-C ( $C_{2v}$ ) 稳定结构, 根据势能面等值图, 讨论了 C+UC ( $X^3\Pi$ ) 反应和 U+C<sub>2</sub> ( $X^1\Sigma_g^+$ ) 反应的势能面静态特征。

**关键词:**  $UC_2$ ; 分子结构; 势能函数

中图分类号: O561.4 文献标识码: A

## The Molecular Structure and Potential Energy Function of the Ground State of $UC_2$ Molecule\*

Wang Hongyan<sup>a</sup>, Zhu Zhenghe<sup>a</sup>, Fu Yibei<sup>b</sup>, Wang Xiaolin<sup>b</sup>, Sun Ying<sup>b</sup>

(a. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065;

b. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

**Abstract** The density function (B3LYP) method with Relativistic Effective Core Potential (RECP) has been used to optimize the structure of the ground state of  $UC_2$  molecule, which is angular C-U-C, whose equilibrium nuclear distance and dissociation energy are  $R_{uc} = 0.21276$  nm,  $R_{cc} = 0.15253$  nm and  $-10.5197$  eV. The analytic potential energy function of the ground state of  $UC_2$  ( $X^5B_1$ ) has been derived by the many-body expansion theory using the equilibrium geometry structure parameters, dissociation energy and force constants, which is successfully used for describing the equilibrium geometry of  $UC_2$  ( $X^5B_1$ ). Finally, the atomic and molecular reaction dynamic processes for the collisions system of C+UC and U+C<sub>2</sub> have been discussed based on the given analytic potential energy function.

**Key words**  $UC_2$ , Molecular structure, Potential energy function

### 1 引言

铀的碳化合物主要有三种: UC、 $UC_2$  和  $U_2C_3$ , 其晶体特性的实验研究较多, Holley 等曾对 UC 晶体的结晶学性质作过深入研究<sup>[1]</sup>; Satish 等利用质谱观察了  $UC_n$  ( $g, n = 1, 6$ ) 的 PVT 性质, 利用生成

焓的实验值, 给出了  $UC_n$  ( $g, n = 1, 6$ ) 的原子化能和标准生成热<sup>[2]</sup>. Satish 在分析气态  $UC_2$  的热力学性质时, 认为  $UC_2$  分子的结构为反对称的 U-C-C, U-C 的键长为 0.180 nm, 类似于过渡金属的二碳化物, 这需要理论和实验验证. 分子的结构和性质对于热力学函数的推导具有重要意义,  $UC_2$  分子的

\* 国家自然科学基金资助项目(10076010). \*\* 通讯联系人, E-mail: wanghyxx@163.net

收稿日期: 2002-07-09; 修回日期: 2002-10-22.

结构和振动光谱未见报道。

基于全电子的 *ab initio* 计算,在小分子的结构与势能函数计算中得到了广泛应用;但在大分子以及含重元素的分子计算时,因电子数太多,常遇到极大困难,尤其是含镧系和铀系元素的分子,不仅产生了  $\alpha$ 、 $\pi$  和  $\delta$  对称性,而且出现了  $\varphi$  轨道,相对论效应明显,作用机理比较复杂,传统的 *ab initio* 计算很难计算其分子结构、光谱数据和热力学数据。鉴于原子性质主要决定于价电子,将固体物理学的有效原子实理论推广到分子的量子力学,形成了分子的相对论有效原子实势 RECP( Relativistic Effective Core Potential)理论。采用 RECP 取代核与电子之间静电势和核的正交效应,同时考虑了轨道扩展和收缩的相对论效应,有效原子实势重新产生价轨道的本征能量和形状,原子实和价电子轨道由 Cowan-Griffin 相对论 Hartree-Fock 方程获得,考虑“mass-velocity”和“Darwin”项等相对论效应,使用比全电子计算少的时间,但恰当地说明了相对论的重要性。应用 RECP 计算 U、Pu 等铀系元素化合物的结构和性质已取得较满意的结果<sup>[3,4]</sup>。

对 UC 分子,已采用 RECP 模型和建立在多体微扰理论基础上的 MP2 方法,进行了 *ab initio* 计算,得到其 U-C 键长为 0.18052 nm,与 Satish 的假设<sup>[5]</sup>一致。本工作应用 B3LYP/RECP 方法,优化出 UC<sub>2</sub> 分子稳定结构,计算其平衡核间距和振动频率,导出电子状态和离解极限,在此基础上,构造了 UC<sub>2</sub> 分子的多体项展式势能函数,并讨论了 C(<sup>3</sup>P<sub>g</sub>) + UC 反应和 U + C<sub>2</sub>(<sup>1</sup> $\Sigma_g^+)反应的势能面静态特征,为研究铀与碳团簇反应提供理论依据。$

## 2 计算方法

近年来,基于 RECP 的 DFT( density functional theory)方法已成功地应用于镧系和铀系元素化合物的研究<sup>[6]</sup>。密度泛函理论是通过构造电子密度的能量泛函来模拟电子相关的一种近似方法,此方法将电子能量分为动能  $E^T$ 、电子-核的吸引势和 Coulomb 排斥势  $E^V$ 、电子与电子的排斥势  $E^J$  以及与交换相关能和电子与电子相互作用  $E^{XC}$  分别计算,即有:

$$E = E^T + E^J + E^V + E^{XC} \quad (1)$$

除了核与核的排斥势( $E^V$ )外,每一项均为电子密度的函数。比如  $E^J$  表示为:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) \chi(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2)$$

难点在于交换能( $E^{XC}$ )的表达,通常:

$$E^{XC} = \int \mathcal{L}[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \Delta\rho_\alpha(\vec{r}), \Delta\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3)$$

不同的近似方法对该项有不同的简化。本工作应用 B3LYP 方法研究 UC<sub>2</sub> 分子的结构,即将包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee、Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起,局域相关泛函按常规采用 Vosko、Wilke 和 Nusai(VWN)局域自旋密度处理,得到 Becke 三参数的泛函:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VMN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VMN3}^C) \quad (4)$$

通过调节参数  $c_0$ 、 $c_X$  和  $c_C$  的值,可优化控制交换能和相关能修正。根据(1)式的泛函形式,用类似于自洽场方法(SCF)的叠代方法进行自洽的 DFT 计算。

## 3 UC<sub>2</sub> 分子几何结构与振动频率

对 U 原子采用 14 个价电子( $6s^2 7s^2 6p^6 6d^1 5f^3$ )的相对论有效原子实势 RECP 及( $5s4p3d4f$ )/ $[3s3p2d2f]$ 收缩价基集<sup>[6]</sup>,碳原子采用全电子的 6-311G\*\* 基集合,应用 Gaussian 98W 程序,采用 B3LYP/RECP 方法,对 UC<sub>2</sub> 分子的一、三、五重态,共 12 种可能构型:线形和角形 C-U-C、U-C-C 进行优化,并计算了其振动频率(表 1)。从表 1 可以看出,角形 C-U-C( $C_{2v}$ )分子的能量比线形 C-U-C( $D_{\infty h}$ )分子的能量低,其中五重态 C-U-C( $C_{2v}^5 B_1$ )的能量最低(-127.48180 a. u.),为最稳定构型,平衡核间距  $R_{UC} = 0.21276$  nm;线形 U-C-C 分子( $C_{\infty v}$ )的五重态和角形 U-C-C 分子( $C_{\infty v}$ )不能优化出稳定结构,表明这种几何构型不存在。线形 U-C-C 分子( $C_{\infty v}$ )的一、三重态能量虽然也较低,但其振动频率中出现虚频,也不能稳定存在。因此, Satish 假设 UC<sub>2</sub> 分子的结构为反对称的 U-C-C 是不正确的。各种构型的 UC<sub>2</sub> 分子中 U-C 键长均比 UC 分子中 U-C 键长(0.18052 nm)大,因为铀原子外壳层的基电子组态为  $[Rn] 5f^3 6d^1 7s^2$ ,成键时,由于组态混合(configuration mixture)使分子的外层轨道是来自于 5f 电子或 7s 电子的贡献无法确定,UC<sub>2</sub> 分子中电子的离域化程度大于 UC 分子,例如,UC<sub>2</sub> 分子中 U-C 键的成键原子间的重叠布居数为 0.34849,小于 UC 分子中 U-C 键的成键原子间的重叠布居数(0.65781),导致 UC<sub>2</sub> 分子中 U-C 键长增加。

表 1 UC<sub>2</sub> 分子的优化结果和振动频率  
Table 1 The optimized results and harmonic frequencies of UC<sub>2</sub>

Geometry structure	Multiplicity	R <sub>e</sub> /nm	E/a. u.	ν/cm <sup>-1</sup>
Linear C-U-C	1	R <sub>UC</sub> = 0.21252	-127.17173	194.10 345.78 607.49
Linear C-U-C	3	R <sub>UC</sub> = 0.19447	-127.30660	263.06 598.59 745.18
Linear C-U-C	5	R <sub>UC</sub> = 0.20214	-127.31819	-54.97 88.09 506.95 642.81
Angular C-U-C	1	R <sub>UC</sub> = 0.19017, ∠CUC = 63.97021	-127.30460	422.64 701.84 792.09
Angular C-U-C	3	R <sub>UC</sub> = 0.20649, ∠CUC = 44.52666	-127.44175	462.19 544.52 862.61
Angular C-U-C	5	R <sub>UC</sub> = 2.12756, ∠CUC = 42.00972	-127.48180	414.67 475.36 900.32
Linear U-C-C	1	R <sub>UC</sub> = 2.28717 R <sub>CC</sub> = 1.26550	-127.46116	-115.43, -88.25 385.56 1863.99
Linear U-C-C	3	R <sub>UC</sub> = 2.23962 R <sub>CC</sub> = 1.26766	-127.54440	-75.19, -61.61 416.23 1862.69

### 4 基态 UC<sub>2</sub> 分子的结构和性质

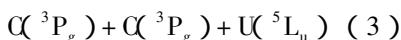
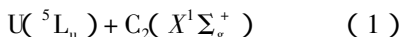
*ab initio* 计算所得到的结果表明, UC<sub>2</sub> 分子的基态为角形结构五重态, 基电子状态为: X<sup>5</sup>B<sub>1</sub>, 分子占据轨道分布是:

α 电子: A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>A<sub>1</sub>A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>2</sub>A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>

β 电子: A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>A<sub>1</sub>A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>B<sub>1</sub>A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>

基态 UC<sub>2</sub> 分子中具有 4 个平行自旋的价电子, 这些价电子占据不同的空间轨道 A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>, 产生自旋极化效应, 对于平行自旋电子其交换积分是正值, 因而降低系统能量的效果, 超过了自旋配对降低能量的效果. 自旋极化效应在铜系元素以及重元素中比较突出, 随着多重性的增加, 分子能量降低, 结构稳定.

基态 UC<sub>2</sub> 分子(X<sup>5</sup>B<sub>1</sub>)属于 C<sub>2v</sub> 构型, 其离解极限为:



根据原子分子反应静力学的构造原理和微观可逆性原理<sup>[7]</sup>可知, 上述离解极限均符合自旋限制和轨道限制. 由上述离解极限, 很容易求得基态 UC<sub>2</sub> 分子(X<sup>5</sup>B<sub>1</sub>)的离解能为:

$$D_e^0 = E_e(U^5L_u) + 2E_e(C^3P_g) - E_e(UC_2 X^5B_1) = -10.5197 \text{ eV}$$

根据谐振频率可计算基态 UC<sub>2</sub> 分子的二阶谐性力常数<sup>[8]</sup>, 表 2 列出基态 UC<sub>2</sub> 分子(X<sup>5</sup>B<sub>1</sub>)的结构参数和力常数.

### 5 多体项展式的势能函数

为了方便地研究 UC<sub>2</sub> 分子的势能函数, 本工作

表 2 基态 UC<sub>2</sub> 的结构参数

Table 2 Parameters of the structure of UC<sub>2</sub>(X<sup>5</sup>B<sub>1</sub>)

	CUC
Equilibrium geometry	R <sub>UC</sub> = 0.21276 nm ∠CUC = 42.0097
Dissociation energy	-10.5197 eV
Force constants <sup>a</sup>	f <sub>11</sub> (UC, UC) = 0.10549 f <sub>33</sub> (CC, CC) = 0.14350 f <sub>12</sub> (UC, UC) = 0.25138 × 10 <sup>-1</sup> f <sub>13</sub> (UC, CC) = 0.76963 × 10 <sup>-2</sup>

a. The unit of force constants is atomic unit.

采用优化内坐标, 取 C<sub>2v</sub> 为参考结构, 计算中所使用的内坐标经以下变换成为对称内坐标<sup>[9]</sup>:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式中 ρ<sub>i</sub> = R<sub>i</sub> - R<sub>i</sub><sup>0</sup> (i = 1, 2, 3), 平衡结构键长为参考结构. 若基态原子的能量为能量零点, 则满足离解极限的 UC<sub>2</sub> 分子的多体项展式分析势能函数<sup>[9]</sup>为:

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{UC}^{(2)}(R_1) + V_{UC}^{(2)}(R_2) + V_{CC}^{(2)}(R_3) + V_{UC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) \quad (6)$$

式中的双体项采用 Murrell-Sorbie 势能函数形式:

$$V(\rho) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (7)$$

式中, ρ = R - R<sub>e</sub>; R、R<sub>e</sub> 分别为双原子分子的核间距和平衡核间距; D<sub>e</sub> 为离解能; a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub> 为势能函数参数, 可根据光谱数据求得, 或由 *ab initio* 计

算的单点能量拟合出. UC 和  $C_2$  的双体项参数<sup>[5,10]</sup>见表 3.

表 3 UC 和  $C_2$  双体项参数Table 3 Parameters of the 2-body terms of UC and  $C_2$ 

Molecule	$D_e^0/eV$	$R_e/nm$	$a_1/nm^{-1}$	$a_2/nm^{-2}$	$a_3/nm^{-3}$
UC( $X^3\Pi$ )	4.5470	0.18052	55.74	1010	6127
$C_2(X^1\Sigma_g^-)$	4.1522	0.12667	50.89	712.6	4079

式(6)中的  $V_{UC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 采用形式为

$$V_{UC_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT \quad (8)$$

式中,  $P$  为对称内坐标  $S_i$  的多项式;  $T$  为量程函数.

它们的形式为:

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_1^2 + C_5 S_2^2 + C_6 S_3^2 + C_7 S_1 S_2 \quad (9)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2)] \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3)] \quad (10)$$

其中  $S_3$  对  $R_2, R_3$  的交换是反对称的, 但  $R_2$  与  $R_3$  交换后的分子是等同的, 为了满足这一物理意义,  $S_3$  只能取偶次项.

在式(6)中, 有 7 个线性系数( $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ )和 3 个非线性系数( $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ). 对势能表面进行非线性优化, 可确定出 3 个非线性系数; 而 7 个线性系数由表 2 所列 7 个已知条件确定. 分析势能函数式(6)的参数见表 4.

表 4 分析势能函数参数

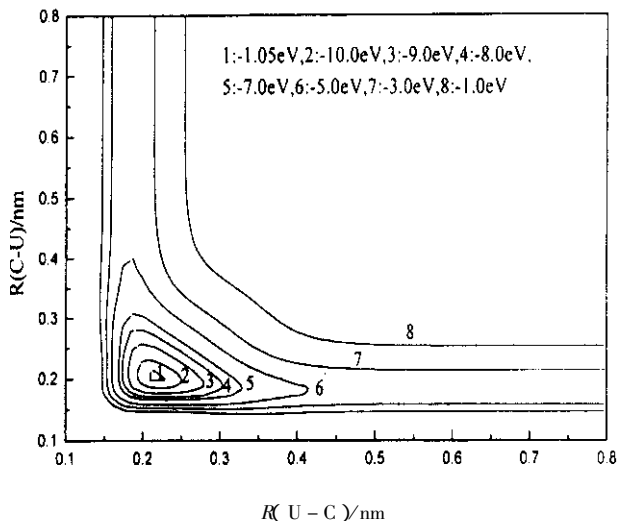
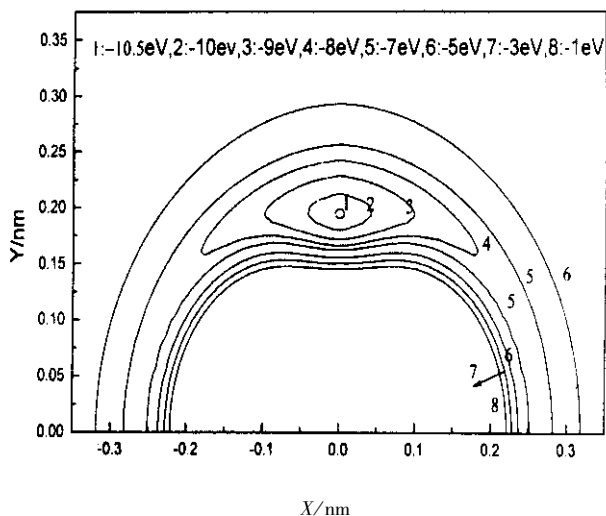
Table 4 Parameters of the potential energy function of  $UC_2$ 

$C_1 - 7.6974$	$C_2 - 8.4501$	$C_3 - 2.4760$	$C_4 8.3457$
$C_5 - 11.208$	$C_6 - 1.2221$	$C_7 0.61318$	
$\gamma_1 2.0$	$\gamma_2 2.0$	$\gamma_3 1.0$	

## 6 结果与讨论

$UC_2$  分子的多体项展式势能函数(6)式的等值势能图如图 1、图 2, 两图均正确展现了  $UC_2(X^5B_1)$  的平衡结构特征. 图 1 中固定  $\angle CUC = 42.0097^\circ$ ,  $U-C$  键对称伸缩振动, 从图中可知, 由  $C + UC$  生成  $UC_2(C_{2v})$  分子存在很深的势阱(-10.5 eV), 容易生成  $C-U-C$  络合物分子, 即  $UC_2(C_{2v})$  分子是一个很稳定的分子, 并且反应过程中不存在明显的势垒, 是一个很容易进行的无阈能反应. 图 2 中固定

$R_{CC} = 0.15253$  nm, 且将  $C-C$  键固定在  $X$  轴上, 让  $U$  原子绕  $C-C$  分子旋转时的等值势能图, 图中清楚地表示了基态  $UC_2$  分子的平衡结构特征:  $R_{UC} = R_{CU} = 0.21276$  nm,  $\angle CUC = 42.0097^\circ$ , 所有这些特征都与 *ab initio* 计算结果一致.

图 1  $UC_2$  基态分子势能面的等值图Fig. 1 Contours of the potential for the ground state  $UC_2$ 图 2  $UC_2$  基态分子的旋转( $U$  绕  $C-C$  旋转)图Fig. 2 Contours for the movement of  $U$  around  $C-C$ 

从势能面等值图可看出, 当  $C$  与  $UC$  碰撞时, 存在较深势阱(-10.5 eV), 此时体系总能量由  $UC$  分子解能  $D_e(UC)$ 、平动能  $E_t$ 、转动能量  $E_r$  和振动能量  $E_v$  四部分构成, 即:

$$E = D_e(UC) + E_t + E_v + E_r$$

假定  $UC$  分子处于基态( $v=0, J=0$ ), 则  $E_r = 0, E_v$

很小,当  $E_1$  很小时,  $E = De(UC)$ , 络合物的振动离解所需能量依赖于碰撞能向振动能  $E_v$  传能,两个 U-C 键发生对称伸缩振动,由于  $E_1$  很小,C 原子离解困难,络合物 C...U...C 能稳定存在. 碰撞络合物的稳定性,除了与势能面特征有关外,还受反应物质量限制. U 与 C<sub>2</sub>( $X^1\Sigma_g^+$ ) 分子碰撞时,若 U 从 C-C 分子中间进攻时,可直接形成角形 C...U...C 稳定络合物;当 U 从 C-C 分子侧面进攻时,首先形成 U...C...C 中间态,由于 U 原子质量很大,具有一定位阻效应,不利于 C 原子迁移,中间态 U...C...C 分子发生不对称伸缩振动,因此,中间络合物 U...C...C 中的 C...C 键断裂,形成 UC 和 C,这是能量上有利的,说明 U 与碳团簇碰撞反应生成 UC<sub>2</sub> 分子与碰撞方位有关. UC<sub>2</sub> 分子的这些动力学特征尚需分子反应动力学研究进一步证明.

### 参 考 文 献

- [1] Culbicciotti E H P (科德芬克). Uranium Chemistry (铀化学), Beijing (北京): Atomic Energy Press (原子能出版社), 1977.
- [2] Satish K Gupta, Karl A Gingerich. *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**: 3072
- [3] Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和), Meng Daqiao (蒙大桥), Zhang Wanxian (张万箱), Liu Xiaoya (刘晓亚). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 285
- [4] 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
- [5] Wang Hongyan (王红艳), Gao Tao (高涛), Tan Mingliang (谭明亮), Zhu Zhenghe (朱正和), Fu Yibei (傅依备), Wang Xiaolin (汪小琳), Sun Ying (孙颖). *Chin. J. Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 2000, **17**: 17
- [6] Jeffrey Hay P, Richard L Martin. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 3875
- [7] 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.
- [8] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas A J C. Molecular Potential Energy Functions, John Wiley, Sons Ltd. M, 1984.
- [9] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (俞华根). Molecular Structure and Potential function (分子结构与分子势能函数), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1997.
- [10] Wang Hongyan (王红艳), Yi Yougen (易有根), Tang Yongjian (唐永建), Gao Tao (高涛), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chin. J. Atomic and Molecular Physics* (原子与分子物理学报), 1998, **15**: 468