

PuC₂ 气态分子的结构与热力学稳定性研究

李 权*, 卢 红

(四川师范大学化学系, 成都 610066)

摘 要: 在相对论有效原子实势近似下, 用密度泛函 B3LYP 方法, 求得 PuC₂ 气态分子的结构与不同温度下的热力学函数. 根据热力学原理, 计算得到 PuC₂ 气态分子在不同温度下的标准生成自由能变均为较大正值, 据此说明, PuC₂ 气态分子不具有热力学稳定性.

关键词: PuC₂; 分子结构; 热力学函数; 热力学稳定性

中图分类号: O642 文献标识码: A

Structure and Thermodynamic Stability of PuC₂(g) Molecules

Li Quan*, Lu Hong

(Chemistry Department, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

Abstract Based on the RECP for Pu atom and 6-311G* basis sets for C atom, the structure and thermodynamic functions for PuC₂(g) have been calculated by the *ab initio* method, and the formed thermodynamic functions for PuC₂(g) molecules have been calculated by the *ab initio* method, and the formed thermodynamic functions for PuC₂(g) molecules have been worked out by the thermodynamic method. The calculation results show that PuC₂(g) molecules have no thermodynamic stability.

Key words PuC₂, Structure, Thermodynamic functions, Thermodynamic stability

1 引 言

金属钷的化学性质很活泼, 极易与 O₂、H₂、CO 等物质反应, 对钷而言, 很难发现高效长久的存储方式, 因此, 钷的表面化学一直成为研究热点之一^[1-3]. 同时, 钷化合物热力学数据的测定研究也引起极大关注, 钷化合物气态分子热力学数据少见报道. 目前报道的有 PuO^[4]、PuH^[5]、PuC^[6]、PuN^[7]和 PuH₂^[8] 分子. PuO、PuH、PuC、PuN、PuO₂、PuC₂、PuN₂ 和 PuH₂ 等均是钷的重要化合物分子, 研究这些分子的热力学稳定性对提高钷材料表面抗腐蚀能力具有较大意义. 用量子力学从头计算方法获得热力学数据已获成功应用. 然而在推广到镧系和锕系元素时遇到极大的困难, 因为锕系元素化合

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* 研究锕系元素化合物时, 在相对论有效原子实势(RECP, relativistic effective core potential) 近似下, 用密度泛函理论可方便地处理电子相关问题, 给出的结果合理可靠, 与实验结果吻合较好^[9]. 本工作用 Gaussian 98 程序, 在 Pu 原子 RECP 近似下, 用 B3LYP(Becke 三参数交换函数与 Lee-Yang-Parr 相关函数组成的杂化 DFT) 方法对 PuC₂ 分子的结构、热力学函数及热力学稳定性进行理论研究.

2 理论方法

根据 Born-Oppenheimer 近似, 分子运动可分离为核运动部分和电子运动部分. 核运动对气体分子的焓 H 和熵 S 的贡献, 可由量子化学从头计算直接

给出. 量子化学计算得到的是单个分子的能量 E 、热容 C_v 和熵 S , 可视理想气体性质. 由焓与能量的关系以及定压热容和定容热容的关系, 即 $H = E + PV = E + RT$, $C_p = C_v + R$, 可以得到气体分子的焓 H , 定压热容 C_p 和熵 S . 在固体晶格中, 可忽略分子平动和转动, 近似地以气体分子的振动能 E_v 、电子和振动熵 $S_{E,v}$ 分别代替其固态分子的能量 E 和熵 S , 且 $E_v = H$. 此外, 固体的能量 E 也可由 Debye 理论^[10] 计算得到.

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

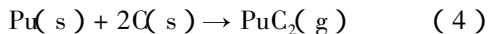
式中, N 、 k 、 h 和 ν_m 分别为阿伏伽德罗常数、波兹曼常数、普朗克常数和谐振子频率. 谐振子频率可以由 Debye 关系式得到, 也可由固体的熔点 T_M 得到:

$$\Theta = h\nu_m/k \quad (2)$$

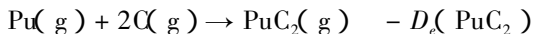
$$\nu_m = 2.80 \times 10^{12} \sqrt{T_M/(mV)^{2/3}} \quad (3)$$

式中, Θ 为 Debye 温度; m 为摩尔质量 (g/mol); V 为摩尔体积 (cm³/mol).

电子运动对热力学函数焓的贡献部分 ΔH_e 可用分子的离解能 D_e 来计算. 计算方法为: PuC₂ 分子的生成反应:



可以由以下反应相加而得到:



所以, PuC₂ 生成反应(4)的电子焓变 ΔH_e 为:

$$\Delta H_e = \Delta_{\text{sub}}H(\text{Pu}) + 2\Delta_{\text{sub}}H(\text{C}) - D_e(\text{PuC}_2) \quad (5)$$

式中, $\Delta_{\text{sub}}H(\text{Pu})$ 和 $\Delta_{\text{sub}}H(\text{C})$ 分别为 Pu(s) 和石墨的摩尔升华热, 分别是 343.165 和 716.682 kJ/mol; $D_e(\text{PuC}_2)$ 为 PuC₂ 气态分子的离解能, 计算得到是 366.123 kJ/mol. 由此可求得任意温度下 PuC₂ 气态分子生成反应的电子焓变 $\Delta H_e = 1410.406$ kJ/mol.

这样综合考虑核运动和电子运动的贡献, 可以得到 PuC₂ 气态分子反应(4)的总焓变为:

$$\Delta_f H^0 = \Delta H_e + \Delta H_n \quad (6)$$

$$\Delta H_n = H(\text{PuC}_2(g)) - H(\text{Pu}(s)) - 2H(\text{C}(s)) \quad (7)$$

3 结果与讨论

3.1 PuC₂ 气态分子的微观结构与热力学函数计算

量子化学计算分子的微观结构时, 首先要确定分子的可能电子状态、多重性以及离解极限, 然后才能得到正确的分子结构参数及对应的能量. Pu、C

原子的基电子状态分别为 ⁷F_g 和 ³P_g^[11,12]. 根据原子分子反应静力学原理^[13], PuC₂ 分子的电子状态为: ^{3,5,7,9,11}Σ_g⁻, ^{3,5,7,9,11}Π_g, ^{3,5,7,9,11}A₁, ^{3,5,7,9,11}A₂, ^{3,5,7,9,11}B₁, ... , 可能构型为线型 D_{∞h} 结构和三角形 C_{2v} 结构. 使用 Pu 的 RECP 和收缩基函数, C 的 6-311G* 全电子基函数和 B3LYP 方法对 PuC₂(g) 的结构进行优化计算. 结果表明, PuC₂(g) 基态为三角形 C_{2v} 结构的三重态, 平衡结构 R_{C-Pu} = 0.23116 nm, ∠CPuC = 140.29°, 离解能(基态分子能量与基态原子能量之差)为 3.794 eV, 基态电子状态为 ³A₂, 谐振频率为: $\nu_1(A_1) = 137.2898$ cm⁻¹, $\nu_2(A_1) = 335.6757$ cm⁻¹, $\nu_3(B_2) = 418.0143$ cm⁻¹. 基于统计热力学方法进一步计算, 求得各热力学函数见表 1.

表 1 PuC₂(g) 分子在不同温度下的标准热力学函数
Table 1 Standard thermodynamic functions for PuC₂(g) at various temperatures

T/K	H/(kJ/mol)	C _p /(J/molK)	S/(J/molK)
298.15	18.750	53.974	301.696
398.25	24.243	55.669	317.570
498.15	29.857	56.530	330.147
598.15	35.537	57.024	340.536
698.15	41.256	57.325	349.377
898.15	52.759	57.664	363.866

3.2 PuC₂ 气态分子的热力学稳定性

根据(6)和(7)式, 欲求 PuC₂(g) 的 $\Delta_f H^0$, 还需知道 Pu(s) 和 C(s) 的 H , 可由(8)式求得.

$$H_T - H_{298.15} = aT + \frac{b}{2} \times 10^{-3}T^2 + \frac{c}{3} \times 10^{-6}T^3 - \frac{d}{T} \times 10^5 - A \quad (8)$$

$$S_T = a \ln T + b \times 10^{-3}T + \frac{c}{2} \times 10^{-6}T^2 - \frac{d}{2T^2} \times 10^5 - B \quad (9)$$

式中 $H_{298.15}$ 由(1)~(3)式计算得到. Pu(s): $H_{298.15} = E_{298.15} = 7.678$ kJ/mol, C(s): $H_{298.15} = E_{298.15} = 2.636$ kJ/mol; a 、 b 、 c 、 A 、 B 均为常数^[14], Pu: $a = 21.76$, $b = 15.06$, $c = d = 0$, $A = 7.16$, $B = 71.55$, C(s): $a = 17.154$, $b = 4.268$, $c = 0$, $d = -8.786$, $A = 8.251$, $B = 98.257$. 由这些数据通过公式^[14](8)和(9)计算得到 Pu(s) 和 C(s) 在不同温度下的 H 和 S , 见表 2.

表2 Pu(s)和C(s)在不同温度下的热力学函数

Table 2 Standard thermodynamic functions for Pu(s) and C(s) at various temperature

T/K	Pu		C	
	H/(kJ/mol)	S/(J/molK)	H/(kJ/mol)	S/(J/molK)
298.15	7.678	54.390	2.636	5.694
398.15	10.380	64.728	3.760	8.932
498.15	13.230	71.111	5.224	12.203
598.15	16.232	76.598	6.878	15.226
698.15	19.384	81.468	8.660	17.979
898.15	26.139	89.962	12.492	22.797

由表1和表2给出的数据根据式(6)和(7)可求得298.15 K时PuC₂分子生成反应(4)的 ΔH_n 、 $\Delta_f H^0$ 、 ΔS^0 和 $\Delta_f G^0$,即

$$\begin{aligned}\Delta H_n &= H(\text{PuC}_2(\text{g})) - H(\text{Pu}(\text{s})) - 2H(\text{C}(\text{s})) \\ &= 18.750 - 7.678 - 2 \times 2.636 \\ &= 5.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0 &= \Delta H_n + \Delta H_e \\ &= 5.8 + 1410.406 = 1416.206 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= S(\text{PuC}_2(\text{g})) - S(\text{Pu}(\text{s})) - 2S(\text{C}(\text{s})) \\ &= 301.696 - 54.390 - 2 \times 5.694 \\ &= 235.918 \text{ J/mol K}\end{aligned}$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 + T\Delta S^0 = 1345.867 \text{ kJ/mol}$$

同理,可求得不同温度下的 $\Delta_f H^0$ 、 ΔS^0 和 $\Delta_f G^0$,见表3.

表3 不同温度下PuC₂的 $\Delta_f H^0$ 、 ΔS^0 和 $\Delta_f G^0$ Table 3 Standard formed thermodynamic functions for PuC₂(g) at various temperatures

T/K	$\Delta_f H^0$ /(kJ/mol)	ΔS^0 /(J/molK)	$\Delta_f G^0$ /(J/molK)
298.15	1416.206	235.918	1345.867
398.15	1416.749	234.978	1323.193
498.15	1416.585	234.63	1299.704
598.15	1415.955	233.486	1276.295
698.15	1414.958	231.951	1253.021
898.15	1412.042	228.31	1206.985

由表3可看出,随着温度的升高,PuC₂分子的 $\Delta_f G^0$ 虽然略有减小,但变化不大,数值均是很大的正值.根据式 $\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln Q$,因 ΔG^0 足够正, $RT\ln Q$ 不可能改变 ΔG 的负号,由此可以判断任意

温度下,生成反应 $\text{Pu}(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{PuC}_2(\text{g})$ 仍不能自发进行,从而说明PuC₂气态分子不具有热力学稳定性.

综上所述,在Pu的RECP近似下,用B3LYP方法计算PuC₂气态分子的几何构型、电子结构和分子的热力学函数,求得PuC₂气态分子在不同温度下的标准生成自由能变,均为很大的正值,表明PuC₂气态分子不具有热力学稳定性.

参 考 文 献

- [1] Almieda, Cox L E, Ward J W. *Surf. Sci.*, 1993, **287**: 141; 1994, **288**: 243
- [2] Stakebake J L, Larson D T, Haschke J M. *J. Alloys Compd.*, 1993, **202**: 251
- [3] Haschke J M, Rechets T E. *J. Alloys Compd.*, 1997, **252**: 148
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Li Quan (李权), Lu Hong (卢红), Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 99
- [8] Li Quan (李权), Xu Chenggang (徐成刚), Wang Hongyan (王红艳), Zhu Zhenghe (朱正和). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2002, **18**: 952
- [9] Hay P J, Martin R L. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**: 3875
- [10] Fang Junxin (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.
- [11] Toshikatsu K, Shinya W. *Int. J. Quant. Chem.*, 1995, **54**: 261
- [12] Zhu Zhenghe (朱正和), Yu Huagen (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.
- [13] 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.
- [14] Robert, Melrin, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd, 1982~1983.