

## PuX<sup>+</sup> (X = H, O, N, C) 的结构与势能函数\*

李 权 王红艳<sup>1</sup> 蒋 刚<sup>1</sup> 朱正和<sup>1</sup>

(四川师范大学化学系, 成都 610066; <sup>1</sup> 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

**摘要** 用密度泛函 B3LYP 方法对 PuX<sup>+</sup> (X = H, O, N, C) 分子离子体系进行了理论研究. 结果表明, 这些分子离子的基态电子状态分别是 X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup> (PuH<sup>+</sup>)、X<sup>6</sup>Σ<sup>-</sup> (PuO<sup>+</sup>)、X<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup> (PuN<sup>+</sup>) 和 X<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup> (PuC<sup>+</sup>); 势能函数为 Murrell-Sorbie 势函数, 并得到了相应的几何性质、力学性质和光谱数据.

**关键词:** 分子离子, 结构, 势能函数, 稳定性, 密度泛函理论 (DFT)

分子势能函数是分子电子能量的完全描述, 同时也是核运动的势能函数, 是研究原子与分子碰撞和分子反应动力学的基础. 金属钷有活泼的化学性质, 极易与 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O(g)、H<sub>2</sub> 和 CO 等物质发生反应. PuH、PuO、PuN、PuC 是钷的重要化合物, 其基态结构与势能函数和热力学函数已有报导<sup>[1-3]</sup>, 而关于正一价分子离子的结构与势能函数未见报导. 这些化合物正一价分子离子的结构与势能函数属钷材料的理论研究, 对钷表面的抗腐蚀能力的应用研究有重要意义.

铜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* 研究铜系元素化合物时, 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 (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<sup>[4-7]</sup>.

本文采用 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) 方法对 PuH<sup>+</sup>、PuO<sup>+</sup>、PuN<sup>+</sup> 和 PuC<sup>+</sup> 分子离子体系进行研究.

### 1 PuX<sup>+</sup> (X = H, O, N, C) 分子离子的电子状态与离解极限

从头计算给出 PuH<sup>+</sup> 分子离子的离解通道为



Pu<sup>+</sup> 的基电子状态<sup>[4]</sup>为 <sup>8</sup>F<sub>g</sub>, H 的基电子状态<sup>[8]</sup>为 <sup>2</sup>S<sub>g</sub>. 根据原子分子反应静力学原理<sup>[9]</sup>, Pu<sup>+</sup>、H 属于 SU(*n*) 群, PuH<sup>+</sup> 属于 C<sub>∞v</sub> 群, SU(*n*) 群的对称性高于 C<sub>∞v</sub> 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<sub>∞v</sub> 群的不可约表示的直和, 通过直积和约化可得 C<sub>∞v</sub> 群的不可约表示, 即所形成分子离子的可能电子状态. Pu<sup>+</sup> (<sup>8</sup>F<sub>g</sub>) 和 H (<sup>2</sup>S<sub>g</sub>) 分别分解为 C<sub>∞v</sub> 群表示的直和:

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

$${}^2S_g \longrightarrow {}^2\Sigma^+$$

两者直积并约化, 得

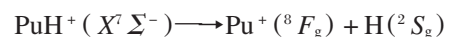
$${}^8F_g \otimes {}^2S_g = ({}^8\Sigma^- \oplus {}^8\Pi \oplus {}^8\Delta \oplus {}^8\Phi) \otimes {}^2\Sigma^+ \\ = {}^7,9\Sigma^- \oplus {}^7,9\Pi \oplus {}^7,9\Delta \oplus {}^7,9\Phi$$

所以, PuH<sup>+</sup> 分子离子的可能电子状态有 <sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>9</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>7</sup>Π、<sup>9</sup>Π……

采用 Pu 原子的 RECP 近似和 H 原子的 6-311G\* 全电子基函数, 用 B3LYP 方法计算 PuH<sup>+</sup> 分子离子 7 重态和 9 重态, 优化结果见表 1.

由表 1 知, PuH<sup>+</sup> 分子离子的基态为 <sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>9</sup>Σ<sup>-</sup> 为激发态.

根据原子分子反应静力学中的微观过程可逆性原理, 可得 PuH<sup>+</sup> (X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>) 的离解极限为



同理, PuO<sup>+</sup> 分子离子的可能电子状态有 <sup>6</sup>Σ<sup>-</sup>、

表 1 PuH<sup>+</sup> 分子离子的电子组态、电子状态和平衡几何与能量的优化结果

Table 1 Electronic configuration, electronic state and equilibrium geometry, energy for PuH<sup>+</sup>

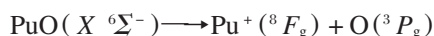
Electronic configuration	Electronic state	R <sub>e</sub> /nm	Equilibrium energy (Hartree)
α electron σ π π σ π σ δ δ φ φ σ β electron σ π π σ σ	<sup>7</sup> Σ <sup>-</sup>	0.208	-72.13649
α electron σ σ π π σ π π δ δ φ φ σ β electron σ σ π π	<sup>9</sup> Σ <sup>-</sup>	0.326	-72.06600

<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>10</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>(2)⋯, 电子组态为

α 电子 σ σ σ π π σ π π σ δ δ π π σ

β 电子 σ σ σ π π σ π π σ

基态电子状态为 X<sup>6</sup>Σ<sup>-</sup>, 离解极限为



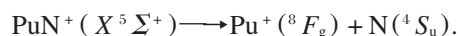
PuN<sup>+</sup>分子离子的可能电子状态有<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>、<sup>7</sup>Σ<sup>+</sup>、

<sup>9</sup>Σ<sup>+</sup>、<sup>11</sup>Σ<sup>+</sup>、<sup>5</sup>Π、<sup>7</sup>Π、<sup>9</sup>Π⋯, 电子组态为

α 电子 σ σ σ π π σ δ δ π π σ φ φ

β 电子 σ σ σ π π σ π π σ

基态电子状态为 X<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>, 离解极限为



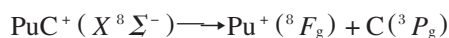
PuC<sup>+</sup>分子离子的可能电子状态有<sup>6</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>、

<sup>10</sup>Σ<sup>-</sup>、<sup>6</sup>Σ<sup>+</sup>⋯, 电子组态为

α 电子 σ σ σ π π σ π π δ δ σ σ π π

β 电子 σ σ σ π π σ π

基态电子状态为<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>, 离解极限为



## 2 PuX<sup>+</sup> (X = H, O, N, C) 分子离子的结构与势能函数

图 1 ~ 图 4 分别为 PuH<sup>+</sup>、PuO<sup>+</sup>、PuN<sup>+</sup>和 PuC<sup>+</sup>

分子离子的势能曲线, 其中实线为拟合函数曲线, 拟合函数为 Murrell-Sorbie (MS) 势能函数:

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

式中 ρ = R - R<sub>e</sub>, R 为核间距, R<sub>e</sub> 为平衡值.

图 1 ~ 图 4 中的势能曲线均具有对应分子稳定平衡结构的极小点, 说明 PuO<sup>+</sup>(X<sup>6</sup>Σ<sup>-</sup>)、PuH<sup>+</sup>(X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>)、PuN<sup>+</sup>(X<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>)和 PuC<sup>+</sup>(X<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>)分子离子是稳定存在的.

用正规方程组拟合 MS 势能函数得到的各参数值见表 2. 由从头计算得到的各电子状态的几何性质和由 MS 参数计算得到的力学性质与光谱数据见表 3.

## 3 结论

在 Pu 原子相对论有效原子实势近似下, H、O、N 和 C 原子用 6-311G\* 全电子基函数, 用密度泛函 B3LYP 方法优化计算得到 PuH<sup>+</sup>、PuO<sup>+</sup>、PuN<sup>+</sup>和 PuC<sup>+</sup>的基态电子状态分别为 X<sup>7</sup>Σ<sup>-</sup>、X<sup>6</sup>Σ<sup>-</sup>、X<sup>5</sup>Σ<sup>+</sup>和 X<sup>8</sup>Σ<sup>-</sup>. 由图 1 ~ 图 4 可看出, 计算值与拟合函数吻合甚好. 所以, 这些分子离子的基态势能函数可用 Murrell-Sorbie 势函数来描述.

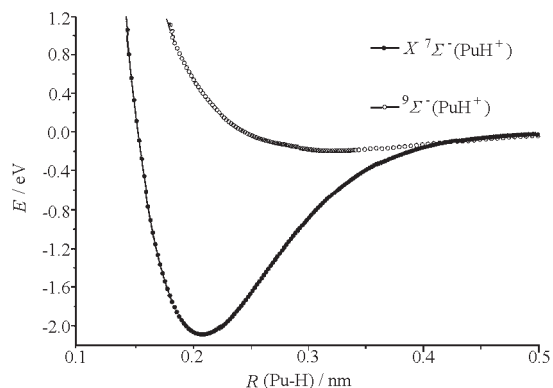


图 1 PuH<sup>+</sup> 分子离子的势能曲线

Fig. 1 Potential energy curves of PuH<sup>+</sup>

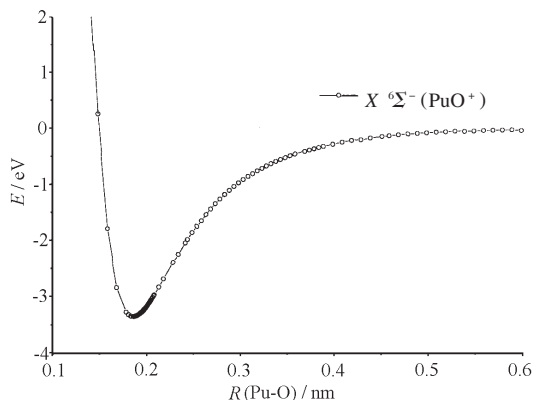
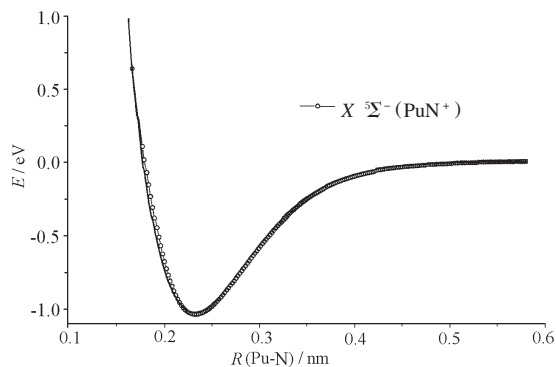
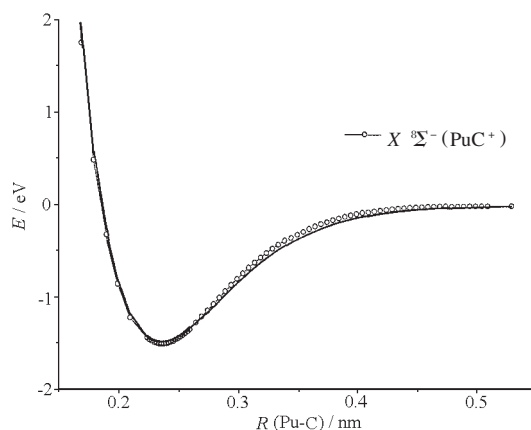


图 2 PuO<sup>+</sup> 分子离子的势能曲线

Fig. 2 Potential energy curves of PuO<sup>+</sup>

图3 PuN<sup>+</sup>分子离子的势能曲线Fig. 3 Potential energy curves of PuN<sup>+</sup>图4 PuC<sup>+</sup>分子离子的势能曲线Fig. 4 Potential energy curves of PuC<sup>+</sup>表2 PuX<sup>+</sup> (X = O, H, C, N) 的MS参数Table 2 Parameters of the potential function for RuX<sup>+</sup> (X = O, H, C, N)

Electronic state	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$
PuO <sup>+</sup> ( $X^6\Sigma^-$ )	0.1875	3.359	23.091	-82.60	943.2
PuH <sup>+</sup> ( $X^7\Sigma^-$ )	0.2080	2.095	29.615	255.56	870.0
PuN <sup>+</sup> ( $X^5\Sigma^+$ )	0.2343	1.029	33.525	360.57	1540.9
PuC <sup>+</sup> ( $X^8\Sigma^-$ )	0.2367	1.491	32.303	291.79	1021.1

$R_e$ : equilibrium nuclear distance;  $D_e$ : dissociation energy;  $a_1, a_2, a_3$ : parameters in Murrell-Sorbie potential energy function.

表3 PuX<sup>+</sup> (X = O, H, C, N) 的力学性质与光谱数据

Table 3 Derived force constants and spectroscopic data

Electronic state	$f_2/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-2}$	$f_3/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-3}$	$f_4/\text{fJ} \cdot \text{nm}^{-4}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_e/\text{cm}^{-1}$
PuO <sup>+</sup> ( $X^6\Sigma^-$ )	0.376	-22.456	1024.714	652.31	4.530	0.3198	0.00253
PuH <sup>+</sup> ( $X^7\Sigma^-$ )	0.123	-3.947	79.330	1441.25	22.562	3.8822	0.07703
PuN <sup>+</sup> ( $X^5\Sigma^+$ )	0.066	-1.991	27.434	291.87	1.728	0.2327	0.00149
PuC <sup>+</sup> ( $X^8\Sigma^-$ )	0.110	-4.058	96.606	403.77	2.569	0.2630	0.00197

$f_2, f_3, f_4$ : second, third, fourth order force constant;  $\omega_e$ : harmonic frequency;  $\omega_e x_e$ : non-harmonic frequency;  $B_e$ : constant of rigid rotation;  $\alpha_e$ : constant of non-rigid rotation.

## References

- Gao T, Wang HY, Zhu ZH, *et al.* *Acta physics*, **1999**, **48**(12): 2222 [高涛, 王红艳, 朱正和等. 物理学报 (*Wuli Xuebao*), **1999**, **48**(12):2222]
- Gao T, Wang HY, Zhu ZH, *et al.* *Chinese J. of Atomic and Molecular Physics*, **2000**, **17**(1): 46 [高涛, 王红艳, 朱正和等. 原子分子物理学报 (*Yuangzi Fenzi Wuli Xuebao*), **2000**, **17**(1):46]
- Li Q, Liu XY, Zhu ZH, *et al.* *J. of Shandong Normal University (Natural Science)*, **2000**, **15**(3): 26 [李权, 刘晓亚, 朱正和等. 山东师范大学学报. 自然科学版 (*Shandong Shifan Daxue Xuebao · Zhrankexueban*), **2000**, **15**(3):26]
- Li Q, Liu XY, Zhu ZH, *et al.* *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(11): 987 [李权, 刘晓亚, 朱正和等. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(11):987]
- Wang S G, Schwarz W H E. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 11687
- Wang S G, Pan D K, Schwarz W H E. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 9296
- Hay P J, Martin R L. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**(10): 3875
- Zhu ZH, Yu HG. *Molecular Structure and Molecular Potential Energy Function*, Beijing: Science Press, 1997 [朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数, 北京: 科学出版社, 1997]
- Zhu ZH. *Atomic and Molecular Reaction Statics*, Beijing: Science Press, 1996 [朱正和. 原子分子反应静力学. 北京: 科学出版社, 1996]

## Structure and Potential Energy Function of PuX<sup>+</sup> (X = O, H, N, C) \*

Li Quan    Wang Hong-Yan<sup>1</sup>    Jiang Gang<sup>1</sup>    Zhu Zheng-He<sup>1</sup>

(*Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066; <sup>1</sup>Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065*)

**Abstract**    The theoretical study on PuX<sup>+</sup> (X = O, H, N, C) using density functional method(B3LYP) shows that PuO<sup>+</sup>、PuH<sup>+</sup>、PuN<sup>+</sup> and PuC<sup>+</sup> can be stable. Ground electronic states are  $X^6\Sigma^-$  (PuO<sup>+</sup>)、 $X^7\Sigma^-$  (PuH<sup>+</sup>)、 $X^5\Sigma^+$  (PuN<sup>+</sup>) and  $X^8\Sigma^-$  (PuC<sup>+</sup>) respectively, and their potential energy functions are in well agreement with the Murrell-Sorbie function, their force constants and spectroscopic data have been obtained.

**Keywords:**    Molecular ions,    Structure,    Potential energy function,    Stability,  
Density functional theory (DFT)