

[文章编号] 1001-246X(2008)05-0612-05

二氧化钷分子激发态结构的外场效应

谢安东, 周玲玲, 王珍吾, 张霭云, 毛金文,
罗文浪, 伍冬兰, 阮文

(井冈山大学物理系, 江西吉安 343009)

[摘 要] 在相对论有效原子实势近似下, 用 B3LYP 密度泛函方法计算优化得到分子轴方向不同电偶极场 ($-0.005 \sim 0.005$ a.u.) 作用下, 二氧化钷的基态几何结构、电偶极矩和分子总能量. 在优化构型下, 用同样的基组, 采用含时密度泛函 (TDDFT) 方法 (TD-B3LYP), 研究同样外电场条件下, 对二氧化钷的激发能的影响. 计算结果表明, 在外场作用下, 对 PuO_2 的前 5 个激发态电子跃迁光谱属于可见-红外-远红外光谱, 波长为 $501.47 \sim 10291.5$ nm, 这是钷原子的奇异特征; 激发能与外电场的关系近似满足 Grozema 等人提出的关系.

[关键词] 二氧化钷; 激发态; 电偶极场; TD-DFT

[中图分类号] O561.1 [文献标识码] A

0 引言

钷作为武器和能源材料已经获得了极为重要的应用, 但由于其特殊的放射性衰变和活泼的化学性质, 一直难于发现高效长久的存储方式, 因此其表面物理和化学性质长期以来一直是研究的热点之一^[1-7]. 核武器库存期间核材料的腐蚀、老化和相容性的原因之一是钷的衰变问题, 它涉及两个方面: ①钷及其化合物, 如氢化物和氧化物的激发态的性质与变化; ②氦气泡的生成聚集与影响. 这些与外辐射场、自辐射场(内辐射场)相关. 因此, 本文在朱正和等人研究一系列钷钷分子结构的基础上^[8-18], 进一步研究外场对分子的结构和激发态的影响.

锕系元素的全电子计算量极大得几乎不可能完成, 鉴于原子性质主要决定于价层电子, 可应用有效原子实势 (ECP) 或相对论有效原子实势 (RECP, Relativistic Effective Core Potential) 理论^[19]. Pu 原子的基电子组态为 $(\text{Rn})5f^6 7s^2$, 采用 RECP 取代内层 78 个电子 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$), 价电子层含 16 个电子 ($6s^2 6p^6 5f^6 7s^2$), 应用文^[19]给出的 RECP 和收缩价电子基函数 ($7s6p2d4f$)/[$3s3p2d2f$], 即将 ($7s6p2d4f$) 收缩为 ($3s3p2d2f$) 基函数, 对于 O 原子选用 $6-311+G^*$ 基组函数. 首先, 采用密度泛函 (DFT) 方法 B3LYP, 在上述基组水平上, 对二氧化钷在分子轴方向向外电场 ($-0.005 \sim 0.005$ a.u.) 作用下的基态 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^+)$ 几何结构进行优化, 然后, 在同样的基组水平, 采用含时密度泛函方法 TD-B3LYP, 研究同样外电场作用下对其分子激发态、偶极矩和总能量的影响.

1 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (1)$$

其中 H_0 为无外电场时的哈密顿量; H_{int} 为场与分子体系的相互作用哈密顿量. 在偶极近似下, 分子体系与外电场 F 的相互作用能为

$$H_{int} = -\mu F, \quad (2)$$

μ 为分子电偶极矩. 根据 Grozema 等人提出的模型^[20,21], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 、电偶极矩

[收稿日期] 2007-03-27; [修回日期] 2007-09-29

[基金项目] 江西省教育厅科技项目(批准号:2007326)和江西省科技攻关计划项目(批准号:200621)资助项目

[作者简介] 谢安东(1964-), 吉安, 教授, 博士, 从事原子与分子物理研究.

和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足

$$E_{exc} = E_{exc}(0) - \Delta\mu F - \frac{1}{2} \Delta\alpha F^2, \quad (3)$$

其中 $E_{exc}(0)$ 为无外场下的激发能. 本文对 Grimme 的半经验方法^[22,23] 加以推广, 即将含时(TD)和密度泛函(DFT)进行结合, 以精确地计算激发能, 并且在哈密顿量中加入了与电场有关的项^[24,25].

二氧化钚分子为 $D_{\infty h}$, 按其标准坐标计算, Pu 和 O 原子位于 yz 平面, 沿 z 轴方向加上一系列有限的外场 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u., 约 $-2.5 \sim 2.5 \times 10^8$ $V \cdot m^{-1}$), 采用 B3LYP 方法, 对全构型能量梯度优化二氧化钚分子结构(图 1). 在 GAUSSIAN03 程序中, 分子的哈密顿量中加入 $H_{int} = -\mu \cdot F$, μ 为分子偶极矩矢量, F 为外场矢量^[24]. 采用 TD-B3LYP 方法, 计算有外场作用下二氧化钚的前 5 个激发态, 全部计算在 GAUSSIAN03 软件包进行^[25].

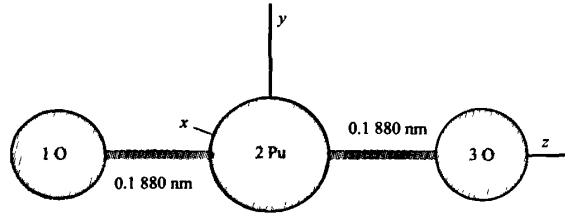


图 1 无外场下优化的 PuO_2 基态 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^-)$ 的分子结构
Fig.1 Optimized ground state geometry of plutonium dioxide $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^-)$ in zero field

2 结果与讨论

2.1 分子的性质

采用含时密度泛函(TDDFT)方法 TD-B3LYP, 分别对不同电偶极场 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.) 作用下二氧化钚的基态几何结构进行优化, 得到其基态为 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^-)$, 优化的几何参数、电偶极矩和分子总能量见表 1.

表 1 用 B3LYP/Gen 优化的二氧化钚基态键长 R 、键角 A 、偶极矩 μ 、相互作用能 E' 和总能量 E 与电场 F 的关系

Table 1 Optimized bond length R , bond angle A , dipole moment μ and total energy E of the ground state of plutonium dioxide under electric fields ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.) with B3LYP/Gen method

$F/a.u.$	R_{PuO}/nm	$A_{OPuO}/^\circ$	μ/D	$E/a.u.$	$\delta E/a.u.$	$E'/a.u.$
-0.005	0.185 1	180.0	0.759 3	-222.270 273 5	$-7.386 0 \times 10^{-4}$	$-2.009 0 \times 10^{-3}$
-0.004	0.185 4	180.0	0.607 6	-222.269 989 2	$-4.543 0 \times 10^{-4}$	$-1.286 1 \times 10^{-3}$
-0.003	0.186 1	180.0	0.434 4	-222.271 231 9	$-1.697 0 \times 10^{-3}$	$-6.896 3 \times 10^{-4}$
-0.002	0.187 5	180.0	0.290 1	-222.271 172 8	$-1.637 9 \times 10^{-3}$	$-3.070 3 \times 10^{-4}$
-0.001	0.187 9	180.0	0.150 8	-222.269 415 4	$1.195 0 \times 10^{-4}$	$-7.980 0 \times 10^{-5}$
0.000	0.188 0	180.0	0.000 0	-222.269 534 9	0.0	0.0
0.001	0.187 9	180.0	0.150 8	-222.269 413 0	$-1.219 0 \times 10^{-4}$	$7.980 0 \times 10^{-5}$
0.002	0.187 4	180.0	0.290 5	-222.271 160 1	$1.625 2 \times 10^{-3}$	$3.074 5 \times 10^{-4}$
0.003	0.186 0	180.0	0.434 8	-222.271 292 7	$1.757 8 \times 10^{-3}$	$6.902 6 \times 10^{-4}$
0.004	0.185 5	180.0	0.607 3	-222.270 003 2	$4.683 0 \times 10^{-4}$	$1.285 5 \times 10^{-3}$
0.005	0.185 0	180.0	0.759 5	-222.270 263 5	$7.286 0 \times 10^{-4}$	$2.009 6 \times 10^{-3}$

注: δE 表示用高斯程序计算的相互作用能

由表 1 和图 2, 可以看出分子总能量依电场变化情况, 分子偶极矩 μ 随电场的增加线性增大. 因为非偶极分子处在外电中, 存在相互作用能

$$E' = -(\mu \cdot F) = -\mu F \cos\vartheta = -\mu F, \quad (4)$$

这时, μ 为诱导偶极矩, $\vartheta = 180^\circ$. 对于偶极矩, 1 Debye = 0.529 18 a. u., 例如, 当电场为 0.005 a. u. 时, $E' = 0.759 5 \times 0.529 18 \times 0.005 = 2.009 6 \times 10^{-3}$ a. u.. 计算的结果见表 1 和图 3.

由表 1 还可以看出, 几何参数对电场的大小和方向有较强的依赖. 由于二氧化钚属于非极性分子, 随正向电场增加, 其 Pu-O 键长 R_{PuO} 逐减小, $0.188 0 \text{ nm} \rightarrow 0.185 0 \text{ nm}$, 其 O-Pu-O 键角 A_{OPuO} 不变. 当电场反向时, R_{PuO} 随电场强度增加而减小, $0.188 0 \text{ nm} \rightarrow 0.185 1 \text{ nm}$, A_{OPuO} 不变, 如图 4 所示. 分子几何参数的变化可以用电荷转移引起分子内电场的变化来定性解释, 随着正向电场增加, 电子的逆向转移使 Pu-O 间的电场减小, 因而 R_{PuO} 减小, A_{OPuO} 不变, 反之亦然. 在一定电场范围内 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.), 分子偶极矩 μ 随正向电场强度的

增加线性增大,随反向电场强度的增加也线性增大,如图 2(b)所示.二氧化钚基态电子状态对称性不随电场改变,仍为 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^+)$.

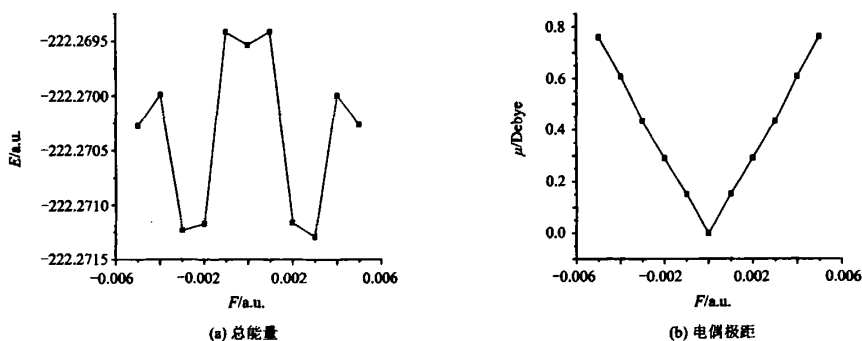


图 2 基态 PuO_2 总能量和电偶极矩随外电场变化的关系

Fig.2 Ground state energy and dipole moment vs. electric field

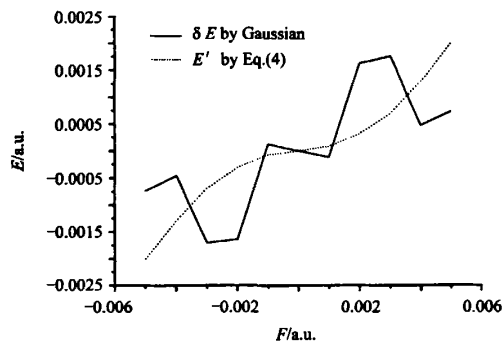


图 3 PuO_2 在外电中的相互作用能

Fig.3 Interaction energy of plutonium dioxide in electric fields

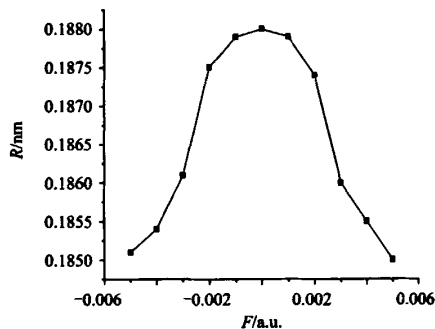


图 4 PuO_2 键长随外电场变化的关系

Fig.4 Bond length of plutonium dioxide vs. electric field

2.2 外场对激发能的影响

对不同电场 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.),用密度泛函 B3LYP 优化得到二氧化钚基态 $D_{\infty h}(\tilde{X}^3\Sigma_g^+)$,再用含时 TD-B3LYP 分别计算前 5 个激发态的激发能和振子强度,结果列在表 2.

由表 2 可以得出如下结论,在外场作用下,对 PuO_2 的前 5 个激发态,电子跃迁光谱属于可见 - 红外 - 远红外光谱,波长为 $501.47 \sim 10\,291.5$ nm;激发能随电场变化如图 5 所示.激发能随电场变化的规律可根据前线轨道理论解释^[26].如对第一激发态,当电场由 -0.005 a. u. 变化到 0.005 a. u. 时,分子最低空轨道 LUMO 与最高占据轨道 HOMO 能级之差分别是 3.245 6, 3.232 3, 3.535 7, 3.441 8, 3.423 6, 3.332 9, 4.387 5, 3.425 3, 3.442 9, 3.273 1 和 3.221 7,其定性规律与图 5 一致.

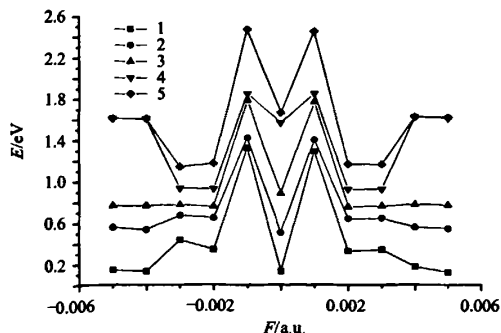


图 5 激发能与电场的关系(拟合到式(3))
(1~5 表示第 1 至第 5 激发态)

Fig.5 Excitation energies of the first five excited states vs. electric fields
(The lines are fitted to Grozema's formular)

表 2 二氧化钚从基态 $D_{\infty h}(\tilde{X}^2\Sigma_g^-)$ 激发的前 5 个激发能 E 和振子强度 f 与外场 F 的关系

Table 2 Excitation energies and oscillator strengths of plutonium dioxide vs. electric fields

$F/\text{a.u.}$	第 1 激发态		第 2 激发态		第 3 激发态		第 4 激发态		第 5 激发态	
	E/eV	f	E/eV	f	E/eV	f	E/eV	f	E/eV	f
-0.005	0.145 5	0.000 0	0.558 2	0.000 0	0.763 9	0.000 0	1.612 1	0.000 0	1.612 2	0.000 0
-0.004	0.1320	0.000 0	0.5326	0.000 0	0.765 0	0.000 0	1.607 7	0.000 1	1.608 0	0.000 0
-0.003	0.435 6	0.000 0	0.673 9	0.000 0	0.775 9	0.000 0	0.931 6	0.000 0	1.140 2	0.000 0
-0.002	0.341 5	0.000 0	0.650 6	0.000 0	0.759 6	0.000 0	0.927 7	0.000 0	1.173 7	0.000 0
-0.001	1.322 7	0.000 0	1.422 3	0.000 0	1.787 3	0.000 0	1.853 4	0.003 3	2.472 4	0.001 0
0.000	0.132 9	0.000 0	0.505 3	0.000 0	0.885 5	0.000 0	1.568 9	0.000 0	1.665 8	0.000 0
0.001	1.287 6	0.000 0	1.402 2	0.000 0	1.771 1	0.000 0	1.852 1	0.003 2	2.451 2	0.001 0
0.002	0.327 5	0.000 0	0.637 5	0.000 0	0.754 6	0.000 0	0.921 9	0.000 0	1.164 7	0.000 0
0.003	0.341 9	0.000 0	0.643 3	0.000 0	0.761 2	0.000 0	0.924 2	0.000 0	1.164 7	0.000 0
0.004	0.173 1	0.000 0	0.555 9	0.000 0	0.773 8	0.000 0	1.621 4	0.000 0	1.621 7	0.000 0
0.005	0.120 5	0.000 0	0.541 5	0.000 0	0.767 1	0.000 0	1.611 1	0.000 0	1.616 8	0.000 0

2.472 4 eV = 501.47 nm, 0.120 5 eV = 10 291.5 nm, 501.47 ~ 10 291.5 nm.

3 结论

1) 由表 2 可知,在外场作用下, PuO_2 的前 5 个激发态电子跃迁光谱属于可见 - 红外 - 远红外光谱,波长为 501.47 ~ 1 0291.5 nm;对轻分子,如 OH, NH, ZnF 和 H_2O , 电子跃迁光谱都在可见与紫外区,波长在 63.98 ~ 594.97 nm. 因为钚原子的基电子组态为 $\text{KLMN}5s^25p^65d^{10}6s^26p^65f^67s^2$, 有 6 个 5f 电子,处于离域和定域的转变间,5f 电子有较大弥散性,结合能比 5d 电子的弱,因而出现在可见 - 红外 - 远红外区. 这是钚原子的奇异特征. 外场下二氧化钚的离解可能是首先由于 Compton 散射产生低能次级电子,然后再由次级电子碰撞使分子激发离解,分离出 O, 进而生成 O_2 , O_2 分子又与 Pu 原子反应生成 PuO_2 , 这样加速了 Pu 的腐蚀.

2) 采用含时密度泛函方法 TD-B3LYP 方法,研究了分子轴方向电偶极场对二氧化钚的激发态的影响,表明激发能与外电场的关系近似满足 Grozema 等提出的关系^[24,25].

[参 考 文 献]

- [1] Larson D T, Haschke J M. XPS-AES characterization of plutonium oxides and oxide carbide. The existence of plutonium monoxide [J]. *Inorg Chem*, 1981, 20: 1945 - 1950.
- [2] Almeida T, Cox L E, Ward J W. Gas adsorption studies on Pu metal by photoemission spectroscopy[J]. *Surf Sci*, 1993, 287: 141 - 145.
- [3] Stakebake J L, Larson D T, Haschke J M. Characterization of the plutonium-water reaction II: Formation of a binary oxide containing Pu(VI) article[J]. *J Alloys Compd*, 1993, 202: 251 - 261.
- [4] Haschke J M, Richetts T E. Adsorption of water on plutonium dioxide[J]. *J Alloys Compd*, 1997, 252: 148 - 156.
- [5] Haschke J M, Oversby V M. Plutonium chemistry: a synthesis of experimental data and a quantitative model for plutonium oxide solubility[J]. *J Nuclear Materials*, 2002, 305: 187 - 201.
- [6] Morel J, Bickel M, Hill C. Results of the international Pu-2000 exercise for plutonium isotopic composition measurements[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2004, 60: 607 - 614.
- [7] Roussel D S. Experimental values for ^{241}Am and $^{239+240}\text{Pu K}_\alpha$'s in French agricultural soils[J]. *J Environmental Radioactivity*, 2005, 79: 171 - 185.
- [8] Wang H Y, Zhu Z H, Jiang G. Potential energy function for the ground state $X^1\Sigma^-$ and excited state $^1\Sigma^+$ of UO [J]. *Molecular Phys*, 2000, 13: 875 - 880.
- [9] Meng D Q, Zhu Z H, Jiang G. Geometrical configuration of Pu_4 and the Jahn-Teller effect[J]. *J Molec Struct*, 2002, 610: 241 - 245.
- [10] Li Q, Zhu Z H. Study of analytic potential energy function and stability for PuO^{2+} with density functional theory[J]. *J Molec Struct*,

- 2001, **10** (6): 501 – 505.
- [11] Li Q, Zhu Z H, Wang H Y, Jiang G. Potential energy function for PuO^{2+} , PuH^{2+} and PuN^{2+} ions[J]. *J Molec Struct: Theochem*, 2002, **578**: 177 – 180.
- [12] 谢安东, 蒙大桥, 罗德礼, 马美仲, 朱正和. 二氧化钚分子激发态结构的外场效应[J]. *物理学报*, 2006, **55**(5): 2180 – 2184.
- [13] 高涛, 朱正和, 等. PuO 分子 $X^1\Sigma^-$ 的势能函数及热力学函数的量子力学计算[J]. *物理学报*, 1999, **12**: 2222 – 2227.
- [14] 蒙大桥, 蒋刚, 朱正和. Pu_3 体系的结构与势能函数[J]. *物理学报*, 2001, **50**: 1268 – 1273.
- [15] 罗德礼, 孙颖, 朱正和. UH 和 UH_2 分子的结构与势能函数[J]. *物理学报*, 2001, **50**: 1896 – 1901.
- [16] 李权, 朱正和. PuX^{2+} ($X = \text{O}, \text{H}, \text{N}, \text{C}$) 分子离子的势能函数与稳定性[J]. *物理化学学报*, 2001, **17**(7): 622 – 625.
- [17] 薛卫东, 王红艳, 朱正和, 等. CUO 分子结构与势能函数[J]. *物理学报*, 2002, **51**: 2480 – 2484.
- [18] John M H, Thomas H A. Plutonium hydride, sesquioxide and monoxide monohydride: pyrophoricity and catalysis of plutonium corrosion [J]. *J Alloys and Compounds*, 2001, **320**: 58 – 71.
- [19] Hay P J, Martin R L. Theoretical studies of the structures and vibrational frequencies of actinide compounds using relativistic effective core potentials with Hartree-Fock and density functional methods: UF_6 , NpF_6 , and PuF_6 [J]. *J Chem Phys*, 1998, **109**: 3875 – 3881.
- [20] Grozema F C, Telesca R, Joukman H T. Excited state polarizabilities of conjugated molecules calculated using time dependent density functional theory[J]. *J Chem Phys*, 2001, **115**: 10014 – 10021.
- [21] Kjeellberg P, Zhi H, Tonu P. Bacteriochlorophyll in electric field[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 13737 – 13742.
- [22] Stefan G. Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules[J]. *Chem Phys Lett*, 1996, **259**: 128 – 137.
- [23] Cramer C J. *Essentials of computational chemistry*[M]. England: Wiley, 2002: 441.
- [24] 陈晓军, 罗顺忠, 蒋树斌, 黄玮, 高小铃, 马美仲, 朱正和. 外场下二甲基硅酮双自由基的从头计算研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2004, **21**: 203 – 209.
- [25] Frisch M J, Trucks G W, Schegel H B. *Gaussian03, Revision B 03*[Z]. Pittsburgh P A: Gaussian Inc, 2003.
- [26] 刘华蓉, 葛学武, 倪永红, 叶强, 张广祥, 张志成. 水溶液中金属团簇的脉冲辐解研究进展[J]. *化学物理学报*, 2001, **14**: 1 – 18.

Excited States of Plutonium Dioxide in External Electric Fields

XIE Andong, ZHOU Lingling, WANG Zhenwu, ZHANG Aiyun, MAO Jinwen, LUO Wenlang,
WU Donglan, RUAN Wen

(Department of Physics, College of Jinggangshan, Ji'an 343009, China)

Abstract: Ground state of plutonium dioxide in electric fields ranging from -0.005 to 0.005 a.u. are optimized using density functional theory DFT/B3LYP with SDD for Pu and $6-311+G^*$ for O. Excitation energies in electric fields are calculated with time-dependent DFT method. It is shown that electronic state, total energy, molecular geometry, dipole moment and excitation energy are strongly dependent on the strength of applied electric field. Dependence of excitation energies on applied electric field strength agrees approximately with that proposed by Grozema. Spectra of the first five excited states are in the region of visible-infrared-far infrared with wavelength ranging from 501.47 to 10 291.5 nm.

Key words: plutonium dioxide; excited state; dipole electric field; time-dependent DFT