

PuO₃ 分子激发态的外场效应*

谢安东, 伍冬兰, 罗文浪, 阮文, 周玲玲

(井冈山大学数理学院, 江西吉安 343009)

摘要: 采用密度泛函 (DFT) 方法 B3LYP/Gen, 在 Pu 为相对论有效原子实势 (RECP) 基组、O 为 6-311 + G* 基组水平上优化得到了分子轴方向不同电偶极场 (-0.005 ~ 0.005 a. u.) 作用下, PuO₃ 的基态电子状态为 C_{2v} (\bar{X}^1B_2)。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) 研究了同样外电场条件下对 PuO₃ 的激发能和振子强度的影响。计算结果表明, 激发能随电场强度增加而减小, 表明在外电场作用下电子容易激发, 且对电场方向的依赖呈现近似对称性, 满足 Grozema 关系。PuO₃ 的前 5 个激发态电子跃迁光谱波长为 900.2 ~ 2 063.3 nm, 属于红外-远红外光谱, 这是钷原子的奇异特征。电场对振子强度的影响仍满足跃迁选择定则。

关键词: PuO₃; 激发态; 电偶极场; TD-DFT

中图分类号: O561.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 01-0049-04

Excited States of PuO₃ in External Electric Fields

XIE Andong, WU Donglan, LUO Wenlang, RUAN Wen, ZHOU Lingling

(School of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract: The ground states of PuO₃ under different electric fields ranging from -0.005 to 0.005 a. u. have been optimized using density functional theory DFT/B3LYP with RECP for Pu and 6-311 + G* for O. The excitation energies and oscillator strengths have been calculated under the same electric fields employing the time-dependent DFT method. The results show that the electronic state and excitation energy are strongly dependent on the field strength of applied electric field. The total energy of the ground state decreases linearly with the applied field strength. The dependence of the calculated excitation energies on the applied electric field strength is fitting well to the relationship proposed by Grozema. The excitation energies of the first five excited states of PuO₃ decrease as the applied electric field increases because the energy gap between the HOMO and LUMO become close with the field, which shows that the molecule is easy to be excited under electric field and hence can be easily dissociated. The spectra of the first five excited electron of PuO₃ are in the region of far infrared. The wavelength is in 900.2 ~ 2 063.3 nm.

Key words: PuO₃; excited state; dipole electric field; Time-Dependent DFT

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长期以来都是研究的热点之一^[1-7]。核武器库存期间核材料的腐蚀和老化的原因之一是

钷的衰变问题, 它涉及两个方面: 钷及其化合物, 如氢氧化物和氧化物的激发态的性质与变化; 氦气泡的生成累积与影响。这些问题与外辐射场、自辐射场 (内辐射场) 相关。因此, 本工作在文献 [8-13] 基础上, 进一步研究外场对分子激发态的影

* 收稿日期: 2010-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10965002); 江西省教育厅科技资助项目 (GJJ10540)

作者简介: 谢安东 (1964 年生), 男, 教授, 博士; E-mail: xieandongzhou@163.com

响。

镧系元素的全电子计算需要大得几乎不可能的计算量, 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^[14]。Pu 原子的基电子组态为 (Rn) $5f^6 7s^2$, 采用相对论有效原子实势 (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 ($6s^2 6p^6 5f^6 7s^2$), 应用文献 [14] 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 PuO_3 在分子轴方向外电场 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.) 作用下的基态几何结构进行了优化, 然后, 在同样的基组水平采用含时密度泛函 (TDDFT) 方法 TD-B3LYP 研究同样外电场作用下对其分子激发态的影响。

1 理论和计算方法

外电场作用下分子体系哈密顿量 H 为

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

其中, H_0 为无外电场时的哈密顿; 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

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

μ 为分子偶极矩。根据 Grozema 等提出的模型^[15-16], 在电场作用下的激发能 E_{exc} 与电场强度 F 、偶极矩和极化率的变化量 $\Delta\mu$ 和 $\Delta\alpha$ 满足关系式

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

其中, $E_{exc}(0)$ 为无外场下的激发能。本工作对 Grimme 的半经验方法加以推广^[17-18], 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^[10,19]。

PuO_3 分子为 C_{2v} , 按其标准坐标计算, Pu 和 3 个 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/M), 采用 B3LYP/Gen 方法, 对全构型能量梯度优化 PuO_3 分子结构 (图 1)。在 GAUSSIAN03 程序中分子的哈密顿量中加入了 $H_{int} = -\mu \cdot F$, μ 为分子偶极矩矢量, F 为外场矢量^[20]。采用 TD-B3LYP/Gen 方法, 计算有外场作用下 PuO_3 的前 5 个激发态, 全部计算在 GAUSSIAN03

软件包进行^[21]。

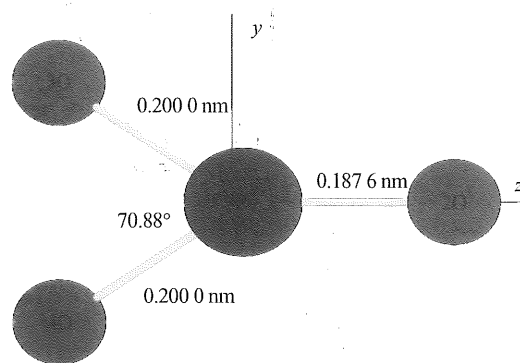


图 1 无外场下优化的 PuO_3 基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_2)$ 的分子结构
Fig. 1 Optimized ground state geometry for PuO_3
 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_2)$ in zero field

2 结果与讨论

对不同电场 ($-0.005 \sim 0.005$ a. u.) 用密度泛函 B3LYP/Gen 优化得到 PuO_3 基态为 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_2)$, 再用含时 TD-B3LYP/Gen 分别计算了前 5 个激发态的激发能和振子强度, 结果列于表 1。

由表 1 可以得出如下结论:

1) 电场的引入改变了 PuO_3 分子激发态出现的顺序。例如, $F = 0.000$ 时, 激发态顺序为 ${}^7A_1, {}^7A_1, {}^7A_2, {}^7B_2, {}^7B_1$, 而 $F = 0.001$ a. u. 时, 第 2、3 激发态发生交换 ${}^7A_1 \leftrightarrow {}^7A_2$, 第 5 激发态由 7B_1 变为 7A_1 , $F = 0.003$ a. u. 时, ${}^7B_2, {}^7A_1, {}^7A_2, {}^7B_2, {}^7B_1$ 发生了更大的变化, 其原因在于电场的引入改变了电子状态。

2) 激发能随正向电场增大而减小, 当反向电场增加时, 激发能也是减小, 如图 2 所示。激发能随电场变化的原因可根据前线轨道理论解释^[22], 例如, 对第一激发态, 当电场由 -0.005 变化到 0.005 a. u. 时, 分子最低空轨道 LUMO 与最高占据轨道 HOMO 能之差分别是 3.553 9、3.560 9、3.572 4、3.579 5、3.581 03、3.585 31、3.565 3、3.550 6、3.484 2、3.476 6 和 3.469 5 eV, 其定性规律与图 2 一致。

3) 由振子强度的计算可知, 从 PuO_3 基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_2)$ 到 7B_1 的跃迁是禁戒的, 因为 C_{2v} 对群 $B_2 \otimes B_1 = A_2$, 属于 xy 对称, 因此电偶极跃迁是禁阻的, 而电四极跃迁和磁偶极跃迁是允许的, 这和无电场情况下的选择定则一致。同理, 从 PuO_3 基态 $C_{2v}(\tilde{X}^7B_2)$ 到 7A_2 的跃迁是禁戒的。电场强度的大小和方向对振子强度影响比较复杂, 有的增大有的

减小, 表明电子跃迁光谱强度受外场影响。

4) 由激发能的计算可知, 最高的激发能为 1.377 3 eV, 相应的波长为 900.2 nm, 最低的激发

能为 0.600 9 eV, 相应的波长为 2 063.3 nm。PuO₃ 的前 5 个激发态电子跃迁光谱波长为 900.2 ~ 2 063.3 nm, 属于红外-远红外光谱。

表 1 PuO₃ 从基态 (\bar{X}^7B_2) 激发的前 5 个激发能 E 和振子强度 f 与外场 F 的关系¹⁾

Table 1 Excitation energies and oscillator strengths of PuO₃ vs. electric fields

F/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		
	态	E/eV	f	态	E/eV	f	态	E/eV	f	态	E/eV	f	态	E/eV	f
-0.005	⁷ A ₁	0.606 0	0.000 3	⁷ A ₂	0.752 6	0.000 0	⁷ A ₁	1.134 1	0.000 0	⁷ B ₁	1.228 8	0.000 0	⁷ B ₂	1.232 1	0.000 0
-0.004	⁷ A ₁	0.617 4	0.000 6	⁷ A ₂	0.819 6	0.000 0	⁷ A ₁	1.142 6	0.000 0	⁷ B ₂	1.231 9	0.000 0	⁷ A ₁	1.241 6	0.000 0
-0.003	⁷ A ₁	0.625 4	0.000 7	⁷ A ₂	0.849 6	0.000 0	⁷ A ₁	1.158 0	0.000 0	⁷ B ₂	1.232 4	0.000 0	⁷ B ₁	1.243 4	0.000 2
-0.002	⁷ A ₁	0.639 5	0.001 0	⁷ A ₂	0.872 0	0.000 0	⁷ A ₁	1.161 5	0.000 0	⁷ B ₂	1.254 0	0.000 0	⁷ A ₁	1.351 1	0.000 0
-0.001	⁷ A ₁	0.641 2	0.000 7	⁷ A ₁	0.943 8	0.000 3	⁷ A ₂	1.168 3	0.000 0	⁷ B ₂	1.268 1	0.000 1	⁷ B ₁	1.367 1	0.000 0
0.000	⁷ A ₁	0.705 4	0.000 8	⁷ A ₁	1.162 3	0.000 3	⁷ A ₂	1.211 1	0.000 0	⁷ B ₂	1.278 0	0.000 1	⁷ B ₁	1.377 3	0.000 0
0.001	⁷ A ₁	0.638 8	0.001 3	⁷ A ₂	0.944 2	0.000 0	⁷ A ₁	1.166 5	0.000 1	⁷ B ₂	1.268 7	0.000 0	⁷ A ₁	1.364 2	0.000 0
0.002	⁷ A ₁	0.639 9	0.001 0	⁷ A ₂	0.872 7	0.000 0	⁷ A ₁	1.162 5	0.000 1	⁷ B ₂	1.259 0	0.000 0	⁷ A ₁	1.350 2	0.000 0
0.003	⁷ B ₂	0.625 9	0.000 1	⁷ A ₁	0.848 6	0.001 0	⁷ A ₂	1.157 4	0.000 0	⁷ B ₂	1.2342	0.000 0	⁷ B ₁	1.244 2	0.000 0
0.004	⁷ B ₂	0.617 2	0.000 1	⁷ A ₁	0.819 0	0.001 0	⁷ A ₂	1.143 8	0.000 0	⁷ B ₂	1.2314	0.000 0	⁷ B ₁	1.241 3	0.000 0
0.005	⁷ B ₂	0.600 9	0.000 1	⁷ A ₁	0.754 5	0.001 0	⁷ A ₂	1.133 3	0.000 0	⁷ B ₂	1.2291	0.000 0	⁷ A ₁	1.232 4	0.000 2

1) 1.377 3 eV→900.2 nm, 0.600 9 eV→2 063.3 nm, 900.2 ~ 2 063.3 nm。

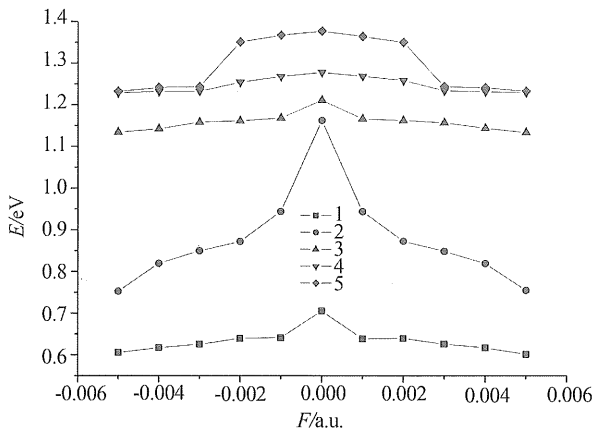


图 2 激发能与电场的关系 (1 表示第 1 激发态; 2 表示第 2 激发态; 3 表示第 3 激发态; 4 表示第 4 激发态; 5 表示第 5 激发态)

Fig. 2 Excitation energies vs. electric fields

1 - 5 the excitation energies for the first five excited states

3 结 论

1) 由表 1 可知, 在外场作用下对 PuO₃ 的前 5 个激发态电子跃迁光谱属于红外-远红外光谱, 波长为 900.2 ~ 2 063.3 nm; 然而, 对轻分子, 如 OH, NH, ZnF 和 H₂O, 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 KLMN5s²5p⁶5d¹⁰6s²6p⁶5f⁶7s², 有 6 个 5f 电子, 处于离域和定域的转变间, 所以 5f 电

子有较大弥漫性, 结合能比 5d 电子的弱, 因而出现在红外-远红外区. 这是钚原子的奇异特征. 外场下 PuO₃ 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 O₂, O 原子和 O₂ 分子又与 Pu 原子反应生成 PuO、PuO₂、PuO₃, 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 PuO₃ 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. 由于激发能随电场增大而减小, 表明在外电场作用下电子容易激发。

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, RICHELTS 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_{α} '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 $X^3\Sigma^-$ 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^{n+} with density functional theory [J]. *J Molec Struct*, 2001, 10 (6): 501-505.
- [11] LI Q, ZHU Z H, WANG H Y, et al. Potential energy function for PuO^{2+} , PuH^{2+} and PuN^{2+} ions [J]. *J Molec Struct: Theochem*, 2002, 578: 177-180.
- [12] 高涛, 王红艳, 易有根, 等. PuO 分子 $X^3\Sigma^-$ 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] KJEELLBERG P, ZHI H, TONU P. Bacteriochlorophyll in electric field [J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13737-13742.
- [18] STEFAN G. Density functional calculations with configuration interaction for the excited states of molecules [J]. *Chem Phys Lett*, 1996, 259: 128-137.
- [19] 陈晓军, 罗顺忠, 蒋树斌, 等. 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.
- [20] CRAMER C J. *Essentials of Computational Chemistry* [M]. England: Wiley, 2002, 441.
- [21] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHEGEL H B. *Gaussian03, Revision B 03* [R]. Pittsburgh P A: Gaussian Inc, 2003.
- [22] 刘华蓉, 葛学武, 倪永红, 等. 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.

(上接第 48 页)

- [11] 查鸿山, 宗志坚, 刘忠途, 等. 纯电动汽车动力匹配计算与仿真 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2010, 49 (5): 47-51.
- [12] DKARIMI M, MOKHTARI H, IRAVANI M R. Wavelet based on-line disturbance detection for power quality applications [J]. *Power Delivery*, 2000, 15 (14): 1212-1220.
- [13] 石坚, 卓斌, 李伟华. 汽车加速工况的仿真实验 [J]. *上海交通大学学报*, 2000, 34 (4): 437-440.
- [14] ZELLER P. A highly dynamic ellgine test bed with vehiele and driver simulation [J]. *Antomobile-Industrie*, 2002, 35 (1): 89-101.