

UHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子的势能函数和稳定性^y

王红艳, 李 权, 朱正和

(四川大学原子分子物理研究所, 四川 成都 610065)

摘 要: 用密度泛函 B3LYP 方法研究了 UH⁺, UH²⁺ 和 UH³⁺ 分子离子的势能函数. UH⁺ 具有稳定极小点, UH²⁺ 是具有极大和极小的“能量阱”分子离子, UH³⁺ 不能稳定存在. 同时由势能函数导出了 UH⁺ 和 UH²⁺ 的力学性质和光谱数据.

关键词: 分子离子; 势能函数; 密度泛函

中图分类号: O561.1 **文献标识码:** A

1 引言

分子离子具有重要特性, 其对称性和稳定性近年来受到广泛关注. 中性或单价基态双原子(H₂, HCl⁺) 的势能曲线仅有一个极小点, 用扩展的 Rydberg 函数——Murrell-Sorbie 势能函数可以精确描述; 而对两价基态双原子分子(HCl²⁺) 则可能同时出现一个极大. 同时具有势能极大和极小的分子电子状态称为“火山态”或“能量阱”, 在新能源的开发和利用中具有重要作用. 对于火山态的分子离子的势能函数, 朱正和教授提出了一种新的解析势能函数形式, 已被成功地应用于许多双电荷双原子分子离子体系中^[1].

金属铀很活泼, 铀的氢化是一种严重的腐蚀, 作为最简单的氢化物, Krauss 和 Stevens^[2] 采用有效原子实势方法(RECP) 对 UH, UH⁻, UH⁺ 进行了 *ab initio* 计算, 发现其势能曲线和电子成键情况类似于碱土金属的氢化物. 本文采用 Gaussian98W 程序, 在铀原子 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密度泛函方法) 方法对 UHⁿ⁺ (n = 1, 2, 3) 分子离子体系进行研究.

2 离解极限和电子状态

为了准确描述双原子分子离子的势能曲线, 首先必须确定合理的离解通道. 不同于中性的双原子

分子, 分子离子具有一些新的特征, 它们的一级和二级电离势决定了离解极限. 铀原子的一级、二级和三级电离势分别为 4.96, 11.07 和 17.74 eV, 氢的一级电离势为 13.598 eV, 因此可能的离解极限为 UH⁺ → U⁺ + H, UH²⁺ → U²⁺ + H, UH³⁺ → U²⁺ + H⁺.

U⁺ 和 H 的基电子状态为 ¹L 和 ³S_g, 根据原子分子反应静力学原理^[3], 原子群可以分解为 C_{∞v}(UH⁺) 群的不可约表示:

$$\begin{aligned} {}^6L &\rightarrow {}^6\Sigma^+ \oplus {}^6\Pi \oplus {}^6\Delta \oplus {}^6\Phi \oplus {}^6\Gamma \oplus \dots \\ {}^2S_g &\rightarrow {}^2\Sigma_g^+ \end{aligned}$$

它们的直积

$$\begin{aligned} {}^2\Sigma_g^+ \otimes ({}^6\Sigma^+ \oplus {}^6\Pi \oplus {}^6\Delta \oplus {}^6\Phi \oplus {}^6\Gamma \oplus \dots) &\rightarrow \\ {}^{5,7}\Sigma^+ \oplus {}^{5,7}\Pi \oplus {}^{5,7}\Delta \oplus {}^{5,7}\Phi \oplus {}^{5,7}\Gamma \oplus \dots \end{aligned}$$

由 *ab initio* 计算, UH⁺ 分子离子最低能量的电子组态是: α 电子: σ π π σ σ π δ; β 电子: σ π π σ σ, 因此 UH⁺ 的基电子状态是 x⁵Σ. 同理可导出 UH²⁺ 和 UH³⁺ 分子离子的基电子状态和离解极限:

$$\begin{aligned} \text{UH}^+ (x^5\Sigma) &\rightarrow \text{U}^+ ({}^6L) + \text{H} ({}^2S_g), \\ \text{UH}^{2+} (x^4\Sigma) &\rightarrow \text{U}^{2+} ({}^5K) + \text{H} ({}^2S_g), \\ \text{UH}^{3+} (x^5\Sigma) &\rightarrow \text{U}^{2+} ({}^5K) + \text{H}^+ ({}^1S_g). \end{aligned}$$

3 势能函数

U 原子采用 14 个价电子(6s²7s²6p⁶6d¹5f³) 的准相对论有效原子实势及(5s4p3d4f)/(3s3p2d2f) 收

^y 收稿日期: 2002 - 02 - 29; 修改日期: 2002 - 06 - 13

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(199740263)

作者简介: 王红艳(1970-), 女(汉族), 四川大邑县人, 博士, 从事分子结构与分子势能函数的研究.

缩价基集合^[4], H 原子采用非相对论 6-31G* 集合, 用 Gaussian98W 程序对 UH^+ , UH^{2+} 和 UH^{3+} 分子离子的势能曲线进行单点扫描, 计算采用 B3LYP 方法.

UH^+ 分子离子的势能曲线只有一个稳定极小点 (如图 1(a) 所示), 可以拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数形成^[5]:

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

其中 $\rho = r - r_e$, r 为原子核间距, r_e 为平衡核间距.

UH^{2+} 分子离子的势能曲线呈现“火山态”(见图 1(b)), 具有极大和极小点: 当 $R_{\min} = 0.21436$ nm 时 $E_{\min} = -51.4258211$ ato. unit; $R_{\max} = 0.61436$ nm 时 $E_{\max} = -51.4128212$ ato. unit, $\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 0.3538$ eV. 因此用 Zhu-Wang 势能函数可以描述^[1]. Zhu-Wang 势能函数的形式为:

$$E = \frac{a_1}{\rho - a_2} - \frac{a_3}{(\rho + a_4)^2}, \quad (2)$$

式中 $\rho = R - R_{\min}$. 此式不仅能正确描述“火山态”分子离子势能曲线, 而且在 $R \rightarrow 0$ 和 $R \rightarrow \infty$ 的极限都合理. 而 UH^{3+} 分子离子的势能曲线是无极小点的完全排斥态(如图 1(c) 所示).

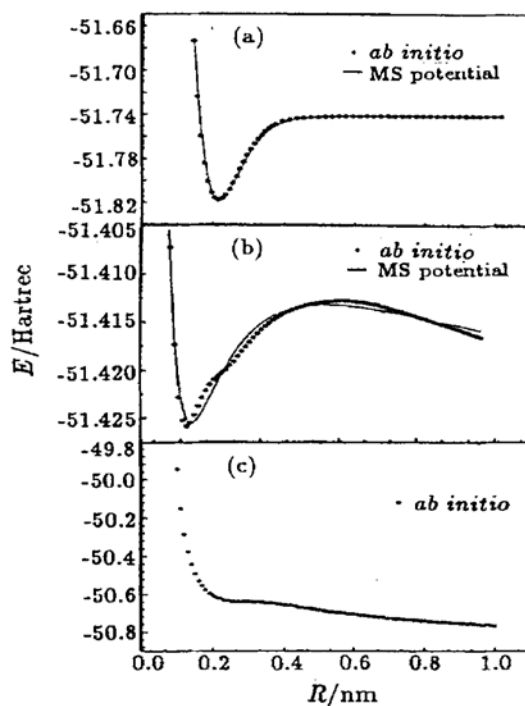


图 1 UH^+ , UH^{2+} 和 UH^{3+} 的势能曲线

采用最小二乘法, 根据式(1)和式(2)分别拟合出 UH^+ 和 UH^{2+} 的势能函数参数(见表 1), 然后根据势能函数参数与力学性质和光谱性质的关系, 导出其力常数和光谱数据(见表 2).

表 1 势能函数参数

分子	a_1	a_2	a_3	a_4
$UH^+ (x^5 \Sigma)$	30.036 nm^{-1}	239.05 nm^{-2}	517.26 nm^{-3}	
$UH^{2+} (x^4 \Sigma)$	$0.63743 \text{ eV} \cdot \text{nm}$	-0.11773 nm	$0.29636 \text{ eV} \cdot \text{nm}^2$	0.23794 nm

表 2 力常数和光谱数据

分子	R_e / nm	D_e / eV	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$	$\omega_{xe} / \text{cm}^{-1}$	B_e / cm^{-1}	$\alpha_e / \text{cm}^{-1}$	$f_2 / (\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-2})$	$f_3 / (\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-3})$	$f_4 / (\text{aJ} \cdot \text{nm}^{-4})$
$UH^+ (x^5 \Sigma)$	0.21627 (0.207)	2.1194 (2.1)	1554.8 (1515)	27.912 (33)	3.5653	0.06950	143.99	-4827.4	76938
$UH^{2+} (x^4 \Sigma)$	0.21436		780.67	31.608	3.6292	0.23667	36.299	-1695.7	76982

注: 括号内值出自文献[2], $1\text{aJ} = 10^{-18}\text{J}$.

4 讨论

双原子分子的势能曲线通常存在三类可能的极大: (1) 由预离解所致; (2) 由不相交规则所致; (3) Van der Waals 分子极大, 还存在第四类由离子对间排斥力所致的极大. 对于双原子分子, 离子间

的电荷排斥力表示为:

$$E = E^0 + \langle \phi^0 | \hat{V} | \phi^0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \phi^0 | \hat{V} | \phi^n \rangle|^2}{E^0 - E^n} + \Lambda, \quad (3)$$

式中各项分别为零阶、一阶、二阶……微扰能, 微扰算符是

$$\dot{V} = \frac{q_1 q_2}{R}, \quad (4)$$

R 是核间距, q_1 和 q_2 表示电荷, Coulomb 排斥势与核间距有关, 且正比于离子电荷的乘积, 因此, 高荷电的分子离子总是不稳定.

UH^{2+} 分子离子的势能极大是由离子对间排斥力所致, 图 2 表示 UH^{2+} 离解产生的 U^+ 电荷的布居分布也呈现火山态, 且极大与极小的位置和势能曲线中一致. 尽管 U 原子的二阶电离势小于 H 原子的一级电离势, 研究表明在 UH^{2+} 的离解过程中, U 和 H 的电荷不为零, 当 $R_{\max} = 0.61436 \text{ nm}$, U 原子的电荷为 1.972211, H 原子的电荷为 0.027789, q_1 和 q_2 都不为零, 将产生离子对电荷的微扰效应, 微扰算符 \dot{V} 不会消失, 导致了势能极大. 最近研究^[6]表明 $\text{PuO}^{2+} (x^5 \Sigma^-)$, $\text{PuH}^{2+} (x^8 \Sigma^-)$, $\text{PuN}^{2+} (x^4 \Sigma^+)$

和 $\text{PuC}^{2+} (x^9 \Sigma^-)$ 不存在势能极大, 它们的离解通道为 $\text{PuX}^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{2+} + \text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{N}, \text{O}$ 和 C), 其中一个为中性原子, 未产生离子间的排斥力. 实际上, 离子间的排斥效应总是存在的, 但在上述体系中太小, 在计算过程中未能反映出.

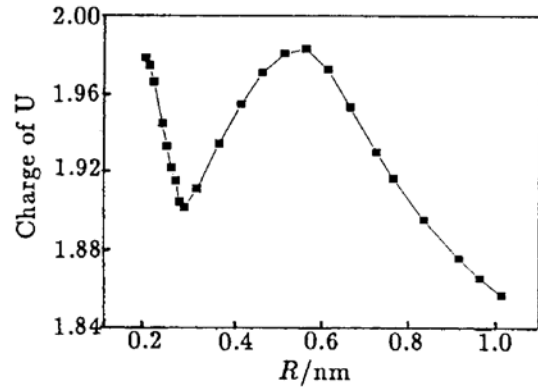


图 2 UH^+ 中 U^+ 的电荷分布

参 考 文 献:

- [1] Zhu Z H, Wang F H, Chen B. An New Analytical Potential Energy Function for Doubly Charged Ions[J]. Molec Phys, 1997, **92**(6): 1 061.
- [2] Krauss M, stenvens W J J. Electronic Structure of UH, UF, and Their Ions[J]. Comput Chem, 1983, **4**: 127.
- [3] Zhu Z H. Atomic and Molecular Reaction Statics[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [4] Hay P J, Martin R L. Theoretical Studies of UF_6 , NpF_6 and PuF_6 [J]. J Chem Phys, 1998, **109**(10): 3 875.
- [5] Li Q, Liu X Y, Wang H Y. *et al.* Potential Energy Function and Stability of PuH^{n+} [J]. Acta Physica Sinica, 2000, **49**(12): 2 347.

Analytic Potential Energy Function and Stability for $\text{UH}^{n+} (n=1, 2, 3)^*$

WANG Hong-yan, LI Quan, ZHU Zheng-he

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The theoretical study on $\text{UH}^{n+} (n=1, 2, 3)$ ions using density functional method shows that $\text{UH}^+ (x^5 \Sigma^-)$ is stable, and $\text{UH}^{3+} (x^5 \Sigma^-)$ ion is unstable. While the potential energy curve of $\text{UH}^{2+} (x^4 \Sigma^-)$ has both minimum and maximum, which is so-called the "energy trapped" molecules. This sort of potential maximum is chiefly due to Coulomb repulsion. The perturbation effect of ionic charges has been proposed to explain why the maximum can exist for diatomic ions. The force constants and spectroscopic data have been worked out from their analytic potential energy functions.

Key words: molecular ion; potential energy function; density function theory

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(199740263)