

## \* 学术论文 \*

## 钷氢化物的奇异动力学特征\*

蒙大桥<sup>1,2</sup> 朱正和<sup>1</sup> 罗德礼<sup>1,2</sup> 蒋刚<sup>1</sup>

1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;

2. 表面物理与化学国家重点实验室, 绵阳 718 信箱 621907

**摘要** 用密度泛函理论方法计算  $\text{PuH}$ ,  $\text{PuH}_2$  的结构与光谱数据, 并用多体展式理论导出  $\text{PuH}_2$  的分析势能函数, 以此为基础, 进行了分子反应动力学计算, 得到  $\text{Pu}(^7F_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{PuH}_2(\bar{X}B_1)$  是无阈能的. 讨论了  $5f$  电子在瞬间氢化过程中的作用. 从理论上证明钷氢化反应的惊人速率这一动力学特征.

**关键词** 钷的氢化反应 分子反应动力学 密度泛函  $5f$  电子

钷原子的基电子组态为  $\text{KLMN } 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^7 7s^2$ , 其特征是有 6 个  $5f$  电子, 处于离域和定域的转变间, 因而  $\alpha\text{-Pu}$  的原子体积比  $\alpha\text{-Np}$  的反常地增大, 给理论解释提出严重挑战<sup>[1]</sup>,  $5f$  电子有较大弥漫性, 因而结合能比  $5d$  电子的弱<sup>[2]</sup>, 由于对称性,  $5f$  电子参与形成杂化轨道的相对强度会大些, 例如, 线性轨道  $sp$  和  $sf$  为 1.932 和 2.578, 八面体的  $d^2 sp^3$  和  $d^2 sf^3$  为 2.923 和 3.570<sup>[3]</sup>. 钷原子的第一电离势特别小, 为 6.063 eV<sup>[4]</sup>. 因而, 对两价正离子, 如  $\text{PuO}^{2+}$ , 不可能为  $\text{Pu}^+$  和  $\text{O}^+$ , 而是为  $\text{Pu}^{2+}$  和  $\text{O}$ ,  $\text{PuH}^{2+}$  和  $\text{PuN}^{2+}$  类似<sup>[5]</sup>.

由于钷原子的特殊结构, 钷原子的氢化物 ( $\text{PuH}$  和  $\text{PuH}_2$ ) 有奇异的动力学特征. 钷以惊人的速率与氢快速反应, 这是别的金属从未见到过的<sup>[6,7]</sup>, 例如, 以过渡金属  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  和  $\text{Pt}$  作为乙烯加氢的催化剂, 金属化学吸附和分解氢的速度是慢步骤, 乙烯催化加氢过程是很快的, 但是, 仍有约 2.63 kJ/mol 的活化能<sup>[8]</sup>, 可是金属钷氢化过程的活

化能为零, 所以, 反应瞬间完成. 更有甚者, 表面附有氢化物的钷在室温空气中腐蚀的速率比纯钷在相同条件下的腐蚀速率快  $10^8$  倍<sup>[7]</sup>. 这些特征显然与钷系元素钷及其化合物的结构的特殊性有内在联系.

为了理论研究钷氢化物的动力学特征, 首先要用第一原理方法计算钷氢化物的分子结构, 进而导出其分析势能函数, 并以此为基础研究钷氢化反应的分子动力学. 密度泛函理论(DFT)严格正确, 并将能量各项表示为可观测量电子密度的泛函, 其基础是 Hohenberg 和 Kohn 的两个定理<sup>[9]</sup>, 本方法已用于计算  $\text{Pu}_2$ ,  $\text{Pu}_3$  和  $\text{Pu}_4$  分子结构<sup>[10,11]</sup>.

钷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(relativistic effective core potential, RECP)理论, 该理论采用 RECP 取代核与电子之间静电势能和核的正交效应, 并考虑轨道扩展和收缩的相对论效应, ECP 重新产生价轨道的本征能量和形状. 原子实和价电子轨道由 Cowan-Griffin Hartree-Fock 方程加

2004-10-13 收稿, 2004-12-24 收修改稿

\* 国家自然科学基金(批准号: 10176017)和表面物理与化学国家重点实验室(批准号: 04H683)资助项目

E-mail: zhuxm@scu.edu.cn

相对论修正获得, 考虑了“mass-velocity”和“Darwin”项以及自旋-轨道耦合效应<sup>[12]</sup>, 这样, 利用比全电子计算少得多的计算时间, 但能恰当地说明相对论效应的重要性. 应用 RECP 计算许多含重元素的分子(如,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}$  等)的结构与性质已取得相当满意的结果.

## 1 分子势能函数

### 1.1 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 方法

DFT 方法就是将电子能量分成动能、电子-核吸引能和 Coulomb 排斥能以及交换-相关项几部分, 即电子的能量可分成

$$E = E^T + E^N + E^I + E^{XC}, \quad (1)$$

其中  $E^T$  为电子运动的动能,  $E^N$  包括核与电子的吸引势和核与核的排斥势,  $E^I$  为电子与电子的排斥势,  $E^{XC}$  为交换相关能, 除了核与核的排斥势外, 每一项均可表示为电子密度  $\rho$  的函数:

$$E^T = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) (\Delta \mathbf{r}_{12})^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2)$$

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_a(\mathbf{r}), \rho_b(\mathbf{r}), \nabla \rho_a(\mathbf{r}), \nabla \rho_b(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r}, \quad (3)$$

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho), \quad (4)$$

(4) 式中的三项均为电子密度的泛函,  $E^X(\rho)$  和  $E^C(\rho)$  两项分别为交换泛函和相关泛函, 均由仅与电子密度  $\rho$  有关的局域泛函(local functionals)和与电子密度  $\rho$  及其梯度  $\nabla \rho$  有关的梯度修正泛函(gradient-corrected functionals)组成. 1988 年 Becke 给出了基于局域的交换泛函形式<sup>[13]</sup>:

$$E_{\text{Becke88}}^X = E_{\text{LDA}}^X - \gamma \int \frac{\rho^{1.3} x^2}{(1 + 6\gamma \sin h x)} d^3 \mathbf{r}, \quad (5)$$

$$E_{\text{PWN}}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{1.3} d^3 \mathbf{r}, \quad (6)$$

其中  $\rho$  是  $\mathbf{r}$  的函数,  $x = \rho^{-1/3} |\nabla \rho|$ ,  $\gamma$  是被选择拟合已知的惰性气体原子的交换能的参数, Becke 定义其值为 0.0042 Hartree a. u. 类似地, 1992 年 Perdew 和 Wang 提出了一种相关泛函的形式<sup>[14]</sup>

$$E^C = \int \rho \varepsilon_c(\mathbf{r}, (\rho(\mathbf{r})), \zeta) d^3 \mathbf{r}, \quad (7)$$

式中,

$$r_s = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3}, \quad \zeta = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a + \rho_b},$$

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f'(0)} (1 - \zeta^2) +$$

$$[(\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0))] f(\zeta) \zeta^4,$$

$$f(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{1.3} + (1 - \zeta)^{1.3} - 2]}{(2^{1.3} - 2)},$$

$r_s$  是密度参数,  $\zeta$  是相关自旋极化. DFT 方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算, 本文所用的 B3LYP 方法即是包含梯度修正的 Becke 交换泛函和包含梯度修正的 Lee, Yang 和 Parr 相关泛函联系在一起, 局域相关泛函按常规采用 Vosko, Wilk 和 Nusair(VWN)局域自旋密度处理, 得到 Becke 三参数的泛函<sup>[15]</sup>

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{\text{LDA}}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{\text{LDA}}^X) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C + c_C (E_{\text{LYP}}^C - E_{\text{VWN3}}^C), \quad (8)$$

通过优化参数  $c_0$ ,  $c_X$  和  $c_C$  的值, 可以优化控制交换能和相关能修正, Becke 通过在 Gaussian 程序中能量极精确的多功能综合 G1 方法对第一周期原子的原子化能、电离势、质子亲和能和原子能量进行拟合, 得到参数的值分别为:  $c_0 = 0.20$ ,  $c_X = 0.72$  和  $c_C = 0.81$ . 根据(8)式的泛函形式, 用类似于自洽场方法(SCF)的迭代方式进行自洽的 DFT 计算.

### 1.2 PuH 和 PuH<sub>2</sub> 的结构

Pu 原子的基电子组态为  $(\text{Rn}) 5f^6 7s^2$ , 计算中采用相对论有效原子实势(RECP/SDD)<sup>[16]</sup>取代内层 60 个电子  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14})$ , 价电子层含 34 个电子  $(5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^6 7s^2)$ . 利用 RECP/SDD 和 DFT 理论计算钷氢化合物得到了比较合理的结果.

Pu 原子的基电子状态为  $^7F_6$ , H 原子的基电子状态为  $^2S_{1/2}$ . 当形成 PuH 分子时, 可能的多重态为: 4, 6, 8. 用 B3LYP/SDD 密度泛函方法对 PuH 可能的多重态进行优化, 得到 PuH 的基态为

PuH( $X^8\Sigma$ ), 见表1.

用B3LYP方法对PuH的多重性优化完成后, 对 $X^8\Sigma$ 基态进行单点计算. 当得到 $X^8\Sigma$ 态的一系列单点势能值后, 用正规方程组拟合Murrell-Sorbie函数

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (9)$$

式中 $\rho = r - r_e$ ;  $r, r_e$ 分别为核间距和其平衡距离;  $D_e, a_1, a_2, a_3$ 为拟合系数, 如表1.

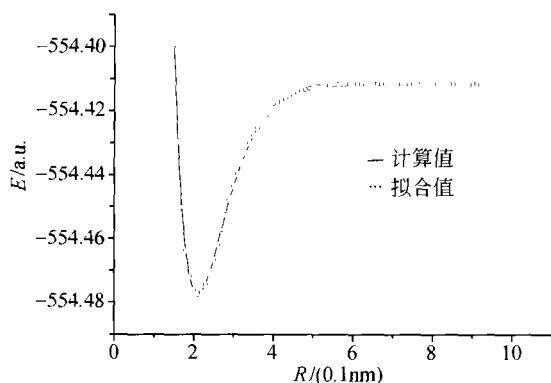


图1 PuH( $X^8\Sigma$ )分子势能曲线

图1中绘出了PuH( $X^8\Sigma$ )势能的单点计算曲线和拟合曲线, 图中的点为单点计算, 可以看出它们符合得很好.

基于所导出Murrell-Sorbie势能函数, 根据参数 $a_i, D_e$ 与力常数关系, 及力常数 $f_i$ 与光谱数据关系, 计算出PuH的力常数与光谱数据, 见表1.

当形成PuH<sub>2</sub>分子时, 可能的多重态为: 5, 7, 9. 用同样的方法对PuH<sub>2</sub>可能的多重态进行优化, 结果列于表2.

为了计算PuH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^7B_1$ )的势能函数和光谱数据, 首先要确定对应于离解极限Pu( $^7F_g$ ) + H( $^2S_g$ ) + H( $^2S_g$ )的离解能 $D_e$ , 优化出PuH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^7B_1$ )平衡结构的能量为-555.0732012Hartree, 然后, 计算Pu( $^7F_g$ )的能量为: -553.9044258Hartree. H的基态能量为-0.502257Hartree, 则PuH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^7B_1$ )的离解能可计算为 $D_e = E_{(Pu)} + 2E_{(H)} - E_{(PuH_2)} = 4.469881217$  eV. 表2列出了计算出的有关参数.

表1 PuH( $X^8\Sigma$ )分子势能曲线参数和光谱数据

$D_e/\text{eV}$	$R_e/\text{nm}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$f_2/(0.1\text{J}\cdot\text{nm}^{-2})$	$f_3/(\text{J}\cdot\text{nm}^{-3})$	$f_4/(10\text{J}\cdot\text{nm}^{-4})$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$a_e/\text{cm}^{-1}$
1.80290	0.21105	26.0351	173.8361	479.0386	0.9537	-3.1815	7.6174	1274.90	22.345	3.8021	$9.1592 \times 10^{-2}$

表2 PuH<sub>2</sub>( $\tilde{X}^7B_1$ )的结构参数和光谱数据性质

	本文	文献[17]PuH <sub>2</sub> ( $\tilde{X}^7B_1$ )
平衡结构	$R_{\text{PuH}} = 0.20372$ nm, $\angle\text{HPuH} = 104.9236^\circ$	$R_{\text{PuH}} = 0.20368$ nm $\angle\text{HPuH} = 105.139^\circ$
谐振频率	$\nu_1 = 1304.7718$ $\text{cm}^{-1}$ , $\nu_2 = 512.5435$ $\text{cm}^{-1}$ , $\nu_3 = 1451.4252$ $\text{cm}^{-1}$	
离解能	4.46988 eV	4.4736 eV
力常数/(aJ·nm <sup>-2</sup> )	$f_{11}(\text{HPu}) = 0.0725225$ , $f_{22}(\text{PuH}) = 0.072470$ , $f_{12} = -7.80447 \times 10^{-3}$ , $f_{13} = -8.83482 \times 10^{-4}$ , $f_{23} = -8.98740 \times 10^{-4}$ , $f_{33}(\angle\text{HPuH}) = 0.0739787$	

### 1.3 多体项展式理论方法和PuH<sub>2</sub>体系的势能函数

PuH<sub>2</sub>体系的多体项展式理论方法的势能函数可写为<sup>[18,19]</sup>:

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{PuH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{PuH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{HH}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HPuH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (10)$$

其中 $R_1 = R_2 = R_{\text{PuH}}$ ,  $R_3 = R_{\text{HH}}$ , (10)式中的二体项采用Murrell-Sorbie势能函数(9). PuH分子的两

体项势能函数的数据见表1,  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$  的势能函数引用文献[18] 的值, 在表3中列出.

在推导的多体项展式的势能函数时, 要选择适当的参考坐标. 本文选取  $C_{2v}$  结构 ( $R_1^\circ = R_2^\circ = R_{PuH}^\circ = 0.203722$  nm,  $R_3^\circ = 0.3230816$  nm) 作为参考坐标, 则内坐标:

$$\rho_i = R_i - R_i^\circ, (i = 1, 2, 3),$$

相应的对称内坐标为:

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix}, \quad (11)$$

(10)式中的  $V_{\text{PuH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项, 采用的形式为

$$V_{\text{PuH}_2}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT \quad (12)$$

式中  $P$  为对称内坐标  $S_i$  的多项式,  $T$  为量程函数. 它们的形式为

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 + C_5 S_1 S_2 + C_6 S_1^2 + C_7 S_1^2 + C_8 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2 \quad (13)$$

和

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] \cdot [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (14)$$

在(13)和(14)式中, 有10个线性系数 ( $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9$ ) 和3个非线性系数 ( $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ ), 对势能表面进行非线性优化, 确定出3个非线性系数, 而10个线性系数由10个已知条件确定. 根据表2,  $\text{PuH}_2$  分析势能函数的参数可由此而确定, 列于表4. 势能函数(10)式的等值势能图如图2、3.

表3  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$  两体项参数

	$D_e$ /eV	$R_e$ /nm	$A_1$ /nm <sup>-1</sup>	$a_2$ /nm <sup>-2</sup>	$a_3$ /nm <sup>-3</sup>
$H_2(X^1\Sigma_g^+)$	4.747	0.07414	39.61	406.4	3574.0

表4  $\text{PuH}_2(\tilde{X}^7B_1)$  分析势能函数的三体项参数

$C_0$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_3$
-4.384847	2.855640	-9.118243	-1.515451419	-3.988296	-3.748360	2.471955	1.176774	-4.326033	1.0511264	1.2	3.5	1.2
$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$		$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-1}$			

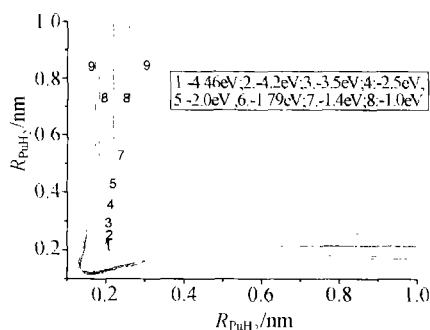


图2  $\text{PuH}_2$  的伸缩振动势能图

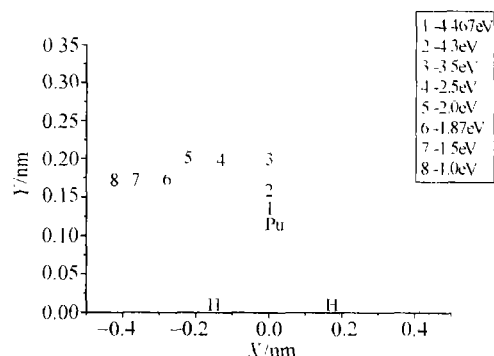


图3 Pu原子绕H-H旋转的势能图

$R_{\text{HH}} = 0.32308$  nm, 坐标原点  $(X, Y) = (0, 0)$

用 B3LYP/SDD 密度泛函方法对 PuH<sub>2</sub> 的可能多重态进行优化计算,并用(11)–(14)式表示.图2,3是根据 PuH<sub>2</sub> 的分析势能函数绘制的等值势能图,图中清晰地再现了 PuH<sub>2</sub> 的结构特征.图2是 Pu-H 键与 Pu-H 键的伸缩振动势能图,从图中我们可以找到 PuH<sub>2</sub> (X<sup>7</sup>B<sub>1</sub>) 的平衡结构 (R<sub>PuH</sub> = 0.203722 nm) 和它的势阱深度为 4.46988eV. 而且在两个等价的通道上 Pu + H<sub>2</sub> → PuH<sub>2</sub> 没有鞍点存在,这说明 Pu 原子与 H<sub>2</sub> 的反应是没有阈能的放热反应.图3是把 R<sub>HH</sub> = 0.32308 nm 固定在 X 轴上, Pu 原子绕 H-H 旋转的等值势能图;图中清晰地显示了 PuH<sub>2</sub> (X<sup>7</sup>B<sub>1</sub>) 的平衡结构的特征,有两个等价的 C<sub>2v</sub> 角型极小.所有这些合理地再现了 PuH<sub>2</sub> 的 C<sub>2v</sub> 结构特征,为 PuH<sub>2</sub> 体系的动力学研究提供了数据.

用 B3LYP 方法分别对 PuH 和 PuH<sub>2</sub> 进行优化,得出其分子的最稳定构型分别为 D<sub>∞h</sub> 和 C<sub>2v</sub>, 及其双原子和三原子分子光谱常数.使用多体项展式理论方法,导出了三原子分子基态的分析势能函数,该势能表面准确地再现了平衡稳态结构构型及能量

关系,使用其势能函数等值图讨论了 Pu(<sup>7</sup>F<sub>g</sub>) + H<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 反应的势能面静态特征,在这些反应通道上均无鞍点,即无能垒出现.这为研究 Pu(<sup>7</sup>F<sub>g</sub>) + H<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 分子反应动力学计算提供了数据.

## 2 分子反应动力学

### 2.1 三原子体系的运动方程

分子势能函数不仅完全描述分子结构与分子光谱,而且是研究含时间过程的基石,势能表面的特征主要地决定原子分子碰撞与反应动力学过程.只有正确的势能函数,才可能解出原子运动方程,以得到弹性、非弹性和反应碰撞的信息,一方面可考察势能表面特征(如定态点、势垒高度与位置、反应途径等)、反应物能量分布、质量等对碰撞动力学总规律的影响,另一方面配合实验从理论上研究动力学过程<sup>[20,21]</sup>.

在质心坐标系中,可以建立内坐标 (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>) 表示的势能函数的 12 个 Hamilton 运动方程如下:

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{Q}_j &= \frac{1}{\mu_{jk}} P_j, \quad (j = 1, 2, 3), \\ \dot{Q}_j &= \frac{1}{\mu_{A, Bk}} P_j, \quad (j = 4, 5, 6), \\ -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_{AB}} \cdot \frac{m_C}{m_B + m_C} \cdot \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \cdot \frac{\partial V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})}{\partial R_{AB}} + \frac{\dot{Q}_j}{R_{AB}} \cdot \\ &\quad \frac{\partial V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})}{\partial R_{BC}} + \frac{1}{R_{CA}} \cdot \frac{m_C}{m_B + m_C} \cdot \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \cdot \\ &\quad \frac{\partial V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})}{\partial R_{CA}}, \quad (j = 1, 2, 3), \\ -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_{AB}} \cdot \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \cdot \frac{\partial V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})}{\partial R_{AB}} - \frac{1}{R_{CA}} \cdot \left( \frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \cdot \\ &\quad \frac{\partial V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})}{\partial R_{CA}}, \quad (j = 4, 5, 6). \end{aligned} \right. \quad (15)$$

方程(15)的 12 个方程即为质心坐标系中的 ABC 三粒子体系在势能面 V(R<sub>AB</sub>, R<sub>BC</sub>, R<sub>CA</sub>) 上运动的运动方程,通过对这 12 个方程求数值解,从而确定出 ABC 三粒子体系中碰撞运动的轨线,计算出反应截面,反应阈能等,从而达到从原子分子水平上研究化学反应动力学.

初始条件确定以后,12 个联立方程采用 Runge-Kutta-Gill (RKG) 方法和 Adms-Moulton (AM) 方法联合进行数值积分求解.计算是用课题组自编的准经典轨线计算程序.

对于反应 A + BC → AB + C 及 A + BC → ABC, 通常计算大量不同起始状态的轨线后,经过下面两

式来确定其反应几率  $P$  和反应截面  $\sigma_r$ ,

$$P(E_r, V, J, b) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_r, V, J, b)}{N(E_r, V, J, b)}, \quad (16)$$

$$\sigma_r(E_r, V, J) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P(E_r, V, J, b) b db = \pi b_{\max}^2 \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_r, V, J)}{N(E_r, V, J)}, \quad (17)$$

其中  $b_{\max}$  叫做最大碰撞参数, 定义为反应能够发生所允许的最大碰撞距离. 式中  $N$  与  $N_r$  分别是计算的总轨线与指定生成物的轨线数,  $E_r$  为初始相对平动能,  $V, J$  分别为振动和转动量子数.

对于反应  $A + BC \rightarrow AB + C$ ,  $A + BC \rightarrow A + BC$  和  $A + BC \rightarrow AC + B$  的产物  $AB$ ,  $BC$  和  $AC$  所处的振、转动能级分布, 给出各自对应的  $V, J$  上的轨线数, 也即反应产物在振、转动能级上的粒子数分布.

通过计算的方法选取  $b_{\max}$ , 即对每一个初始平动能  $E_r$  选一系列的碰撞参数值, 从中选取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态的结果所对应的值作为最大碰撞参数  $b_{\max}$ . 然后, 对碰撞参数从  $0 \sim b_{\max}$  之间随机取样, 计算 20000 条轨线, 作为计算的  $N$  并找出  $N_r$ .

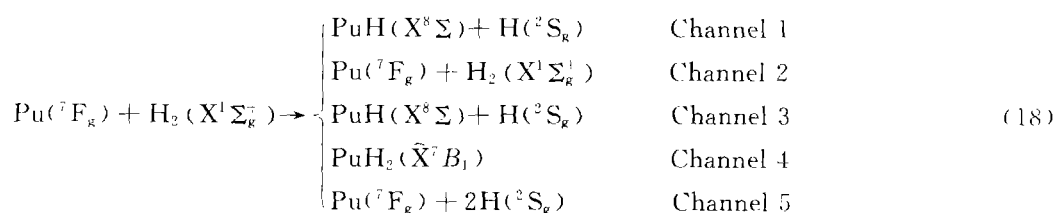
## 2.2 PuH<sub>2</sub> 体系的准经典分子反应动力学

本文采用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了

$\text{Pu}(^7F_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  的原子与分子反应动力学过程. 在微观性质基础上, 进一步了解钚表面腐蚀反应机理, 这些研究对了解 Pu 材料表面腐蚀机理有重要意义.

利用 Monte-Carlo 方法随机选择初始变量, Pu 原子的初始平动能分别设为: 4.184, 41.84, 83.68, 209.2, 251.04, 292.88, 418.4, 627.6, 836.8, 1046.0 和 1255.2 kJ/mol. 用 General Trajectory Program 计算了  $\text{Pu} + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  体系的分子反应动力学过程. 基态  $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  的初始振动量子数设为 0. Pu 原子与  $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  质量中心的初始距离设为  $\rho = 2$  nm,  $\text{H}_2$  分子初始振动位相及体系的方位角均由 Monte Carlo 方法随机选取,  $b$  在  $0 \sim b_{\max}^2$  之间均匀分布.

对于  $\text{Pu}(^7F_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  体系的碰撞反应产物有五种通道<sup>[22]</sup>:



选用前面计算得到的  $\text{PuH}_2$  分子的全空间解析势能函数, 根据(15)式建立 12 个联立微分方程组, 采用程序求解得到  $\text{Pu} + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  碰撞的轨线, 通过对这些轨迹的统计分析可以得到反应产物的分布与初始平动能的关系.  $\text{Pu} + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$  反应产物的结果见表 5, 图 4.

为了确定反应  $\text{Pu}(^7F_g) + \text{H}_2(v=j=0)$  生成络

合物( $\text{PuH}_2$ )和产生交换反应  $\text{Pu}(^7F_g) + \text{HH}'(v=j=0) \rightarrow \text{PuH} + \text{H}$  的碰撞截面, 计算了大量不同初始状态的碰撞轨线, 使其具有统计分布的规律. 对于给定  $v, j$  和  $b$ , 反应几率和反应截面可根据公式(16)和(17)来计算. 表 6 和 7 记录了  $\text{Pu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{PuH}_2$  和  $\text{Pu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{PuH} + \text{H}$  的反应截面.

表5 Pu+H<sub>2</sub> (X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 反应产物的分布

$E_i / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$b_{\text{max}} / \text{nm}$	Channel 1	Channel 2	Channel 3	Channel 4	Channel 5
4.184	0.68		9725			9778
41.84	0.54		16505		3279	
83.68	0.50		19525		440	
209.2	0.44		19991		9	
251.04	0.11	2	19992	1	4	
292.88	0.16	949	18090	961		
418.4	0.24	735	18304	961		
627.6	0.25	262	18440	372		926
836.8	0.24	100	18120	60		1720
1046	0.23	40	17969	27		1964
1255.2	0.22	13	17826	7		2154

表6 Pu+H<sub>2</sub>→PuH<sub>2</sub> 的反应截面

$E_i / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	4.184	41.84	83.68	209.2	251.04
$b_{\text{max}} / \text{nm}$	0.68	0.54	0.50	0.44	0.11
$\sigma_r / \text{nm}^2$	0.710212	0.150193	0.01727876	0.000274	7.6E-06

表7 Pu+H<sub>2</sub>→PuH+H 的反应截面

$E_i / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	251.04	292.88	418.4	627.6	836.8	1046	1255.2
$b_{\text{max}} / \text{nm}$	0.11	0.16	0.24	0.25	0.24	0.23	0.22
$\sigma_r / 10^{-3} \text{ nm}^2$	5.7E-06	0.00768	0.01535	0.00622	0.00145	0.00056	0.00015

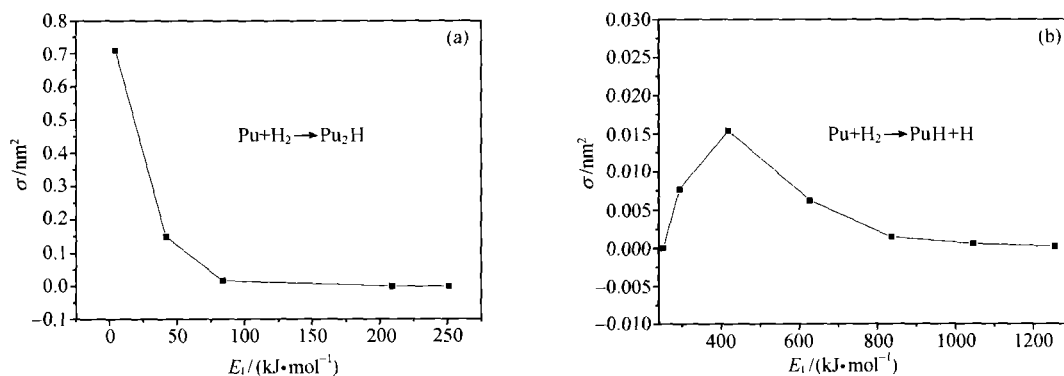


图4 Pu+H<sub>2</sub>→PuH<sub>2</sub> 与 PuH 的反应截面随能量变化的趋势

(a) Pu+H<sub>2</sub>→Pu<sub>2</sub>H; (b) Pu+H<sub>2</sub>→PuH+H

从表6和7, 我们可以发现: 当 $E_i$ 为4.184—251.04kJ/mol时, Pu+H<sub>2</sub>→PuH<sub>2</sub>的反应截面随Pu原子的初始平动能的增加而减少, 这说明在低能碰撞下, 反应是无阈能的放热反应, 如图4. 当碰撞能 $E_i$ 为251.04—836.8 kJ/mol时, Pu+H<sub>2</sub>→

PuH+H 交换反应开始出现, 所以, 此交换反应有阈能, 其截面随Pu原子的初始平动能的增加而增加, 到初始平动能为418.4 kJ/mol后, 大致呈下降趋势, 因而出现极大, 因为在很高动能下, H<sub>2</sub>分子开始断裂, H<sub>2</sub>分子的离解能为4.7474 eV, 即

458.0 kJ/mol. 这是反应竞争的结果.

从图和表的结果我们可以看出, 在低能范围 (4.184–251.04 kJ/mol) 反应  $\text{Pu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{PuH}_2$  是强烈的无阈能放热反应, 在碰撞能量到 251.046 kJ/mol 时开始有交换反应  $\text{PuH} + \text{H}$  产生, 但是交换反应的截面远小于生成络合物的反应截面. 这说明在低能时络合物很容易生成, 而交换反应的发生相对要困难一些.

### 3 讨论与结论

用密度泛函的理论方法 B3LYP 分别对  $\text{PuH}$  和  $\text{PuH}_2$  进行计算, 得出其分子的最稳定构型分别为  $C_\infty(\text{X}^{\infty}\Sigma)$  和  $C_{2v}(\tilde{\text{X}}^{\infty}\text{B}_1)$  及其光谱常数. 应用多体项展式理论方法, 导出了三原子分子基态的分析势能函数, 该势能表面准确地再现了平衡稳态结构构型及能量关系, 呈现了  $\text{Pu}(\text{F}_g) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g)$  反应的势能面静态特征, 在反应通道上无鞍点, 即无能垒出现.

用准经典分子反应动力学研究了  $\text{Pu}(\text{F}_g) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g)$  的微观过程, 得到在低能下  $\text{Pu}(\text{F}_g) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g) \rightarrow \text{PuH}_2(\tilde{\text{X}}^{\infty}\text{B}_1)$  是明显的无阈能反应, 而在碰撞能量达到 251 kJ/mol 之后开始出现交换反应生成  $\text{PuH}(\text{X}^{\infty}\Sigma) + \text{H}(\text{S}_k)$ , 其交换反应的截面仅为生成络合物  $\text{PuH}_2$  截面的百分之一. 这与铈的氢化反应瞬间完成的实验完全相符合, 而且主要是生成  $\text{PuH}_2$ . 这也与热力学计算相合<sup>[25]</sup>.

铈金属在氢气氛下极不稳定是铈的 5f 电子向氢原子瞬间转移的结果. 电子转移的必要条件决定于热力学 Gibbs 函数的变化  $\Delta G$ , 它比例于给予体 (donor) 和接受体 (acceptor) 的电离势之差, 对  $\text{PuH}$ ,  $I_0(\text{Pu}) - I_0(\text{H}) = 6.063 - 13.575 = -7.512 \text{ eV} = -721.84 \text{ kJ/mol}$ , 而对  $\text{PuH}_2$ ,  $I_0(\text{Pu}) - I_0(\text{H}_2) = 6.063 - 15.4259 = -9.3629 \text{ eV} = -903.43 \text{ kJ/mol}$ , 两者的热力学趋势均极大. 电子转移的充分条件决定电子转移的速度常数, 近似地可用单电子模型计算<sup>[21]</sup>, 本文用分子反应动力学已严格计算其阈能或活化能为零.

与其他金属氢化过程相比, 锕系元素铈氢化速率之快是独特奇异的, 如何防止铈快速氢化有重要实际意义.

### 参 考 文 献

- Kollár J, Vitos L, Skriver H L. Anomalous atomic volume of  $\alpha$ -Pu. *Phys Rev B*, 1997, 55: 15355
- Soderlind P, Wills J M, Johansson B, et al. Structural properties of plutonium from first-principle theory. *Phys Rev B*, 1997, 55: 1997
- Eisenstein J C. Use of orbitals in covalent bonding. *J Chem Phys*, 1956, 25: 142
- Martin W C, Hagan L, Reader J, et al. Ground levels and ionization potentials for lanthanide and actinide atoms and ions. *J Phys Chem Ref Data*, 1974, 3: 771
- Li Q, Zhu Z H, Wang H Y, et al. Potential energy function for  $\text{PuO}^{2+}$ ,  $\text{PuH}^{2+}$  and  $\text{PuN}^{2+}$  ions. *J Mol Struct*, 2002, 578: 177
- Larson D T, Haschke J M. Characterization of plutonium oxides and oxide carbide. *Inorg Chem*, 1981, 20: 1915
- Haschke J M, Allen T H, Morales L A. Surface and corrosion chemistry of plutonium. Los Alamos Science, 2000, Number 26: 252
- German J E, 著, 郑绳安, 高 滋, 译. 多相催化. 上海: 上海科学技术出版社, 1963, 84
- Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B*, 1961, 136: 864
- 蒙大桥, 蒋 刚, 刘晓亚, 等.  $\text{Pu}_3$  体系的结构与势能函数. *物理学报*, 2001, 50: 1268
- Meng D Q, Zhu Z H, Jiang G. Geometrical configurations of  $\text{Pu}_3$  and the Jahn Teller effect. *J Molec Struct*, 2002, 610: 241
- 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;  $\text{UF}_6$ ,  $\text{NpF}_6$ , and  $\text{PuF}_6$ . *J Chem Phys*, 1998, 109: 3875
- Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev*, 1988, 38: 3098
- Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13241
- Becke A D. Density functional thermochemistry III. the role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993b, 98: 5648
- Frisch M J, Trucks G W, et al. Gaussian 98 (Revision A. 1). Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 1998
- 高 涛, 王红艳, 蒋 刚, 等.  $\text{PuH}$  和  $\text{PuH}_2$  的分子结构与分子光谱. *原子核物理评论*, 2002, 19: 13
- 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
- Murrell J N, Carter S, Farantos S C, et al. *Molecular Potential Energy Functions*. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, 1984



- 20 俞书勤. 微观化学反应. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1985
- 21 Levine R D, Bernstein R B. Molecular Reaction Dynamics. New York: Oxford University Press, 1974
- 22 朱正和. 原子分子反应静力学. 北京: 科学出版社, 1996
- 23 邹乐西, 孙颖, 薛卫东, 等. 氯化钪与空气反应的热力学平衡计算. 原子与分子物理学报, 2000, 17: 459
- 24 Schatz G C, Ratner M A. Quantum Mechanics in Chemistry, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993

## 寒武纪大爆发之前生命和地球环境演变过程的新解

美国 Science 杂志的网络版“科学快讯”于 2005 年 2 月 24 日发表了由一个中美联合研究小组根据宜昌三峡地区的岩石样品测得的一组同位素年龄和系统的碳同位素数据, 对寒武纪大爆发之前的全球性冰期、海水化学成分异常变化、多细胞动物起源与演化过程等科学问题提出了新的解释. 他们认为地球历史上规模最大的一次冰期以非常快的速度在各个大陆几乎同时于 6.35 亿年前结束, 在 5.8 亿年前又发生一次小冰期, 而后地球上才出现原始的动物. 多细胞生物, 特别是动物的出现和繁盛是 5.5 亿年之前全球一次规模巨大的海水成分异常事件的直接原因, 生物加速繁盛致使大气层氧含量急剧增加, 为随后的寒武纪生命大爆发奠定了基础.

这个研究小组由中国科学院南京地质古生物研究所与美国麻省理工学院的专家组成. 论文的第二作者朱茂炎博士带领的研究小组, 在国家自然科学基金委员会、中国科学院等单位的资助下, 对该成果的取得做出了实质性的贡献.

此外, 研究结果还得出一个非常重要的科学结论: 地球上动物最早出现的时间不早于 5.8 亿年. 因为发现含有动物最早化石的“瓮安生物群”介于 6.35—5.51 亿年之间的岩石地层中, “瓮安生物群”之下的地层具有一个明显的“岩溶喀斯特”面, 它代表了一次大的海平面下降事件, 推测是由南沱冰期之后又一次冰期所引起的. 这个冰期就是 5.8 亿年前在加拿大纽芬兰和欧洲等地区的有典型地质记录的一次冰期. 这一结论与用其他方法做出的综合地层时代对比结果相吻合. 如果这一结论可靠, 那么地球上动物最早出现于南沱大冰期之后的一次冰期结束之后, 表明华南代表最早动物化石记录的“瓮安生物群”与当时地球其他地区大量繁盛的“埃迪卡拉生物群”差不多是同时的, 改变了“瓮安生物群”早于“埃迪卡拉生物群”认识. 那么, 动物起源和早期演化的模式和过程将需要在新的时间坐标上重新认识.

地质年代测定的精度和密度愈高, 对不同地质环境和生物演化事件之间关系的认识就愈高. 这次他们发表的年龄仅仅确认了发生于距今 7.5—5.3 亿年这一关键地质时期一系列重要环境和生物演变事件其中的几个年龄, 这一时期还有许多重要事件需要用不同的研究方法去揭示, 事件的年龄和时间先后需要等待确定. 例如: 这一阶段有 3 次冰期, 每次冰期持续时间和它们之间的间隔时间还未确定, 动物首次出现时间的确定还是通过与其他地区的年龄对比所获得的. 同时新的年龄将促使地质学家对地球历史上这一关键转折阶段内的时间划分重新提出方案. 因此相关的研究还将继续.

(供稿: 刘羽 姚玉鹏)