

多种密度泛函方法对 NpO_2^+ 离子研究

孙晓玲, 黄旭慧, 蔡跃飘, 王朝杰*

温州医学院 药学院, 浙江 温州 325035

摘要: 用五类 23 种密度泛函方法在相对论有效势基组和 6-311+G(d) 水平上对 NpO_2^+ 的几何结构、电子结构和振动光谱进行计算研究, 数据分析得到: (1) BLYP、G96LYP 和 B1B95 方法不适合该离子的几何结构计算, 其余密度泛函方法计算的键长值较合理, 如 BHandHLYP 和 B3LYP; (2) 在振动光谱计算方面, BLYP、G96LYP 和 MPWPW91 方法不适用该体系研究, 计算值偏低较多, VSXC 和 B98 方法计算值与文献值吻合, 其余方法计算结果相近; (3) 该离子的布居分析中, NBO 的布居分析数据比 Mulliken 布居分析值更接近化学直观, 而 BHandH 和 BHandHLYP 方法计算的离子前线轨道能差最大。

关键词: 密度泛函; 镎酰离子; 电子结构; 布居分析

中图分类号: O641 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)05-0303-08

doi: 10. 7538/hhx. 2013. 35. 05. 0303

Various Density Functional Methods Study on NpO_2^+

SUN Xiao-ling, HUANG Xu-hui, CAI Yue-piao, WANG Chao-jie*

School of Pharmacy, Wenzhou Medical College, Wenzhou 325035, China

Abstract: The geometrical structure, electronic structure, and vibrational spectra of NpO_2^+ were studied by means of 5 types including 23 kinds of density functional methods using relativistic effective potential together with double zeta basis sets for Np and 6-311+G(d) for O. Various DFT methods data show that: (1) the BLYP, G96LYP and B1B95 methods cannot be suited for the ion bond length, the other methods including the BHandHLYP and B3LYP are in good agreement with experimental values; (2) the vibrational frequencies calculated by the BLYP, G96LYP and MPWPW91 methods are much lower than plausible values, the others are consistent with reported values, especially the VSXC and B98 values; (3) to the population analysis data, the NBO population data are more intuitive compared with the Mulliken population data, furthermore, the frontier orbitals energy difference obtained by the BHandH and BHandHLYP methods are higher than others' values.

Key words: density functional method; neptunyl ion; electronic structure; population analysis

收稿日期: 2012-10-08; **修订日期:** 2013-07-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NSFC21177098); 温州市科技局资助项目 (Y20080103)

作者简介: 孙晓玲 (1989—), 女, 浙江温州龙湾人, 硕士研究生, 中药学专业

* **通信联系人:** 王朝杰, 博士, 副教授, E-mail: chjwang@wzmc.edu.cn

由于核材料开采、核电废料处理及局部战争中贫铀弹的使用,环境中存在并形成多种锕系化合物。因其环境迁移特性和放射性等毒性,锕系化合物体系成为近年来大量理论和实验研究课题之一,然而由于锕系化合物的放射性对于实验条件的限制,理论研究为我们对其深入的了解提供了重要的途径。

目前国内外对锕系元素化学的理论研究主要集中在含铀酰离子体系上,对镎酰离子的研究在国内则相对较少。Matsika 等^[1]用 SOCI(spin-orbital configuration interaction)方法在相对论有效势基组水平对 NpO_2^+ 和 NpO_2^{2+} 的基态和激发态的结构和性质进行了计算,二者的平衡键长 $\text{Np}-\text{O}$ 比实验测得的不同化学环境中配位键长短 0.01 nm,而对称伸缩振动频率则高 150 cm^{-1} 左右,激发态形成源自于 $f-f$ 电子跃迁和电荷转移。Infante 等^[2]用能精确描述静态和动态相关效应的 IHFSCC(intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster)方法对 NpO_2^+ 、 NpO_2^{2+} 和 PuO_2^{2+} 离子的电子光谱做了进一步研究,与实验数据的吻合和态间能差比 Matsika 等^[1]计算结果要好。而研究上述离子及其他锕系酰离子的配合物体系相对较多,如 McKee 等^[3]用 BPW91/TZ2P 方法计算了 NpO_2^+ 和 UO_2^{2+} 与 Hg_2^{2+} 在溶液中离子间的作用。Cao^[4]与 Balasubramanian 等^[5]对于 AnO_x^+ (如 NpO_2^+ 和 PuO_2^{2+}) 离子及其无机物(如 $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2\text{Ca}$ 等)多个体系的结构及溶剂效应进行了高水平从头算如 MRCI(multireference configuration interaction)和密度泛函方法(DFT,density functional theory)的计算研究,早期 Balasubramanian^[6-7]对多个 $\text{AnO}_x^+ \text{L}_n$ ($\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, Cl^- , CO_3^{2-} 等)体系进行了计算报道。辜家芳等^[8]应用相对论密度泛函理论系统研究了水溶液中非水合化和水合化碳酸铀酰化合物的结构,发现碳酸配体对配合物结构和电子跃迁有很大影响。有关锕系原子的反应也引起了不同学者的兴趣,如胡憾石等^[9]总结了锕系元素多重化学键的相对论量子化学理论研究,重点介绍了锕系元素与主族元素碳间形成的双键和叁键的理论结果。王东琪等^[10]总结了过去十年中应用量子力学方法对锕系体系的几何与电子结构和化学反应的研究状况,包括锕系元素化合物中的 $\text{An}-\text{O}$ 键、金属—金属键及水合反应和配体交换反应等。实验研究集中分析探讨在不同的晶体中,不同的锕系元素呈现不同的氧化态和处于不同配位环境下

它们的结构特征。Charushnikova 等^[11-13]和 Grigor'ev 等^[14-15]分析了一系列 NpO_2^+ 配合物的 X 射线单晶衍射的晶体结构的实验结果。Allen 等^[16]对 UO_2^{2+} 、 NpO_2^+ 、 Np^{4+} 和 Pu^{3+} 在含氯水溶液中的 X 射线吸收精细结构波谱学进行了研究, $\text{Np}-\text{O}$ 键长在不同环境中数值不同。

锕系元素具有高核电荷数,显著增加了理论研究中的计算量,本研究是作为锕系酰离子与小分子作用体系的前期工作,考察不同密度泛函理论 DFT 方法对自由锕系酰离子系列中的 NpO_2^+ 计算性能。

1 计算方法

DFT 是目前量子化学理论计算研究中应用最广泛的,其中又以采用 Hybrid GGA 中的 B3LYP、PBE0 等计算方法最多,但近来考虑了 Long-rang correction 的 DFT 受到高度重视。本工作将采用 G03W 程序包中直接可用方法对 NpO_2^+ 离子进行结构和性质计算,具体包括 LDA(SVWN、SVWN5)、GGA(BLYP、OLYP、OPBE、HCTH93、HCTH147、HCTH407、G96LYP、G96PW91)、Hybrid GGA(B1LYP、B3LYP、B971、B972、B98、B3P86、B3PW91、BHandH、BHandHLYP、MPWPW91、PBE1PBE)、meta-GGA(VSXC)和 Hybrid-meta-GGA(B1B95)等五类 23 种计算方法。 Np 原子采用 Stuttgart RLC ECP,即包含相对论效应的有效势和价层 DZ 基组,其中有效势采用对芯电子 $1s-5s$ 、 $2p-5p$ 、 $3d-5d$ 、 $4f$ 共计 78 个电子做冻芯处理,外层 15 个电子作为价层,用 $8s8p6d5f2g$ 的高斯原始函数描述,收缩为 $5s5p4d3f2g$ 基组。 O 原子用 $6-311+G(d)$ 基组。对标题离子的几何结构、电子结构和振动光谱进行了计算,并与文献中数值进行比较。所有计算在 DELL 工作站上完成。

2 结果与讨论

本工作用不同 DFT 方法计算的都是直线型的 $^3\Sigma_g^-$ 电子态 NpO_2^+ 离子,其对应电子组态为: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_u)^2(1\pi_g)^4(2\pi_u)^4(4\sigma_g)^2(4\sigma_u)^2(1\varphi_u)^2$,而文献[1]中作者认为 $1d_u^1\varphi_u^1$ 、 $1d_u^2$ 和 $1\varphi_u^2$ 组态均是基态参考态,用 SOCI 计算报道的基态是 $^3H_{4g}$ 态,但与 $^3\Sigma_g^-$ 态能差并不大,而 DFT 仅是单参考态方法。各种 DFT 方法计算中自旋污染相对值在 $1.5\%\sim 8.5\%$ 范围内,小于 10% ,结果较为可靠。

2.1 几何结构

优化的 NpO_2^+ 离子结构示于图 1,其中 $\text{Np}-\text{O}$ 距离为 R ,单位为 nm 。各种 DFT 方法在相同基组水平上的计算结果列入表 1。仅有文献[1]中 SOCI 计算报道的 $^3\text{H}_{\text{ig}}$ 态的 NpO_2^+ 键长 $\text{Np}-\text{O}$ 为 0.173 nm ,其他报道都没有指明具体的电子态,但 $\text{Np}-\text{O}$ 距离在 $0.171\sim 0.186\text{ nm}$ 范围内。图 2 是以上述值为参考,计算不同方法计算键长的偏差,可见Hybrid-GGA方法整体较好但其中

MPWPW91 除外,其负偏差最大,GGA 中 BLYP 和 G96LYP 正偏差较大,meta-GGA 和 Hybrid-meta-GGA 方法都是负偏差。

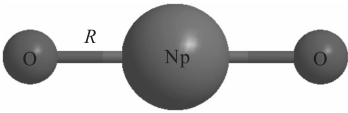


图 1 NpO_2^+ 离子结构示意图
Fig.1 Schematic structure of NpO_2^+

表 1 镎酰离子 NpO_2^+ 总能量(a. u.)、零点振动能(kcal/mol)、键长(nm) 和振动频率(cm^{-1})计算结果
Table 1 Various density functional method calculated total energies(E , in a. u.), zero-point vibrational energies(ZPE, in kcal/mol), bond length(R , in nm), and vibrational frequencies(in cm^{-1}) for NpO_2^+

参量(Quantity)	SVWN	SVWN5	BLYP	OLYP	OPBE	HCTH93	HCTH147
$E/\text{a. u.}$	-210.675 297 1	-210.093 655 3	-211.174 730 8	-211.272 304 8	-211.366 070 4	-211.452 015 6	-211.433 438 4
ZPE/(kcal · mol ⁻¹)	3.5	3.4	2.9	3.0	3.6	3.4	3.4
R/nm	0.171 0	0.171 3	0.178 5	0.175 8	0.170 4	0.171 4	0.171 7
$\pi_{\text{u}}/\text{cm}^{-1}$	275	274	182	184	291	280	280
σ_{g}	915	906	761	804	917	866	866
σ_{u}	1 000	994	900	937	1 005	971	967

参量(Quantity)	HCTH407	G96LYP	G96PW91	BILYP	B3LYP	B971	B972
$E/\text{a. u.}$	-211.452 021 6	-211.195 401 5	-211.344 131 1	-210.917 401 1	-211.087 495 7	-211.013 314 3	-211.076 066 6
ZPE/(kcal · mol ⁻¹)	3.4	2.9	3.5	3.3	3.3	3.4	3.4
R/nm	0.171 2	0.178 1	0.172 5	0.173 8	0.174 3	0.173 7	0.172 4
$\pi_{\text{u}}/\text{cm}^{-1}$	279	185	282	213	209	218	216
σ_{g}	871	771	888	891	876	910	915
σ_{u}	976	908	977	996	985	1 007	1 015

参量(Quantity)	B98	B3P86	B3PW91	BHandH	BHandHLYP	MPWPW91	PBE1PBE
$E/\text{a. u.}$	-211.011 961 5	-211.692 734 5	-211.078 115 1	-209.687 173 9	-210.681 954 4	-211.293 685 7	-210.891 504 2
ZPE/(kcal · mol ⁻¹)	3.4	3.3	3.3	3.6	3.6	3.0	3.4
R/nm	0.173 5	0.173 2	0.173 4	0.169 8	0.170 9	0.176 9	0.172 6
$\pi_{\text{u}}/\text{cm}^{-1}$	221	213	212	223	230	183	215
σ_{g}	911	903	896	1 004	976	792	920
σ_{u}	1 009	1 006	1 001	1 082	1 059	923	1 019

参量(Quantity)	VSXC	B1B95	B3LYP ^[4]	MP2 ^[4]	CCSD ^[4]	B3LYP ^[17]	Exp
$E/\text{a. u.}$	-211.156 804 8	-211.094 184					
ZPE/(kcal · mol ⁻¹)	3.4	3.7					
R/nm	0.171 3	0.168 9	0.170 7	0.173 2	0.170 9	0.181	0.183 ^[18]
$\pi_{\text{u}}/\text{cm}^{-1}$	245	288					
σ_{g}	910	979	954	896	977	794	767 ^[19]
σ_{u}	984	1 041	1 035	985	1 047	904	824 ^[20]

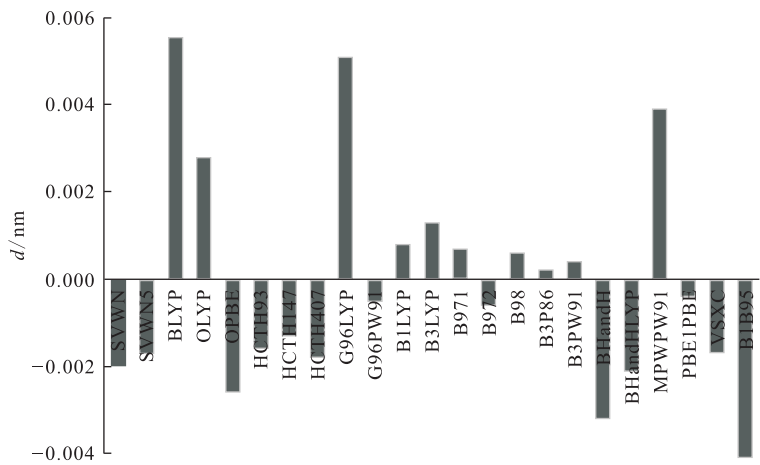


图 2 23 种密度泛函方法与文献[1]中 SOCI 方法所得 NpO_2^+ 键长的偏差
Fig. 2 Deviation (d in nm) of bond length of NpO_2^+ for the 23 kinds of DFT methods compared with SOCI method in reference [1]

从表 1 中各种 DFT 方法计算的 R 值分析发现,BLYP 和 G96LYP 方法计算结果达到 0.178 5 和 0.178 1 nm,为最大值,MPWPW91 方法的计算结果为 0.176 9 nm,次之,而 B1B95 方法的计算结果为 0.168 9 nm,为最小值,其他泛函方法计算键长值都位于 0.168 ~ 0.176 nm 范围内。 NpO_2^+ 离子在水溶液中的 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 实验中得到 $\text{Np}-\text{O}$ 键长为 0.183 nm^[18],由于水的配位作用,故该键长值比气相值大。文献[4]运用 B3LYP、MP2 和 CCSD 三种方法采用相对论有效原子实势(RECPs)计算气相 NpO_2^+ ,结构优化得到 $\text{Np}-\text{O}$ 键长分别为 0.170 7、0.173 2 和 0.170 9 nm。结合文献理论和实验报道数据进行比较分析,BLYP 方法计算值要偏长 0.005 3 ~ 0.007 8 nm,而 B1B95 方法计算值要偏短 0.001 8 ~ 0.004 3 nm,故此两种方法不适合 NpO_2^+ 离子的几何结构计算,而其余方法计算的键长值在 0.170 ~ 0.174 nm 范围内的有 BHandHLYP、PBE1PBE、

B3PW91、B3LYP 等方法,这些方法对计算该离子的几何结构比较合理。

2.2 振动光谱

表 1 中列出不同方法计算的 NpO_2^+ 离子振动光谱的频率数值,其中具有 π_u 对称性的为面内和面外弯曲振动模式,具有红外活性而 Raman 非活性,具有 σ_g 对称性的为对称伸缩振动,具有 Raman 活性而红外非活性,具有 σ_u 对称性的非对称伸缩振动,具有红外活性。

图 3 是 B3LYP 方法计算得到的红外和拉曼谱图,计算中以谐振子近似得到,理论计算值普遍较实验值高。溶液中 NpO_2^+ 离子在 EXAFS 实验下测得的对称和非对称伸缩振动频率数值分别为 767 和 824 cm^{-1} [19-20]。文献[4]中用 B3LYP 和 MP2 方法对含水溶液中的水合 NpO_2^+ 离子进行振动频率计算所得红外对称和非对称振动频率分别为 792 和 860 cm^{-1} 及 793 和 856 cm^{-1} ,与实验值较吻合,只略偏高。而文献[17]中同样用 B3LYP

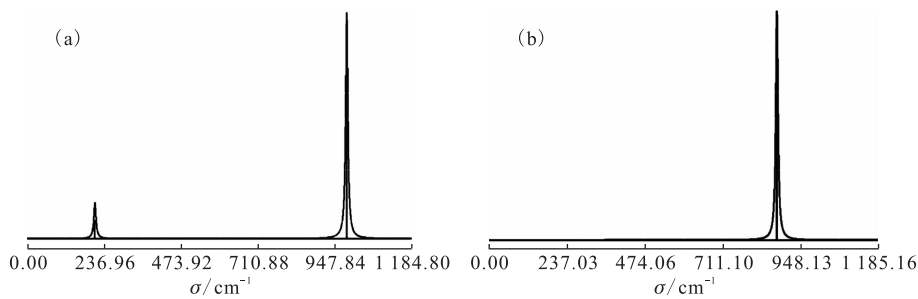


图 3 B3LYP/6-311+G(d)(RLC ECP)计算 NpO_2^+ 离子的红外光谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig. 3 IR(a) and Raman(b) spectra of NpO_2^+ calculated at the B3LYP/6-311+G(d)(RLC ECP) level

方法计算的 NpO₂(H₂O)₅⁺ 的红外对称和非对称振动频率分别为 794 和 904 cm⁻¹,较实验值略高。又因气相中 NpO₂⁺ 离子的振动频率要高于溶液中的计算值^[4],而分析表 1 中各种 DFT 方法计算得到的振动频率数值,对称伸缩振动频率多在 800~900 cm⁻¹左右,非对称伸缩振动频率在 900~1 000 cm⁻¹,比在水相中含水复合物的振动频率要分别高约 70~100 cm⁻¹和 0~180 cm⁻¹,与文献[4]中用 MP2 计算气相中 NpO₂⁺ 离子的振动频率 896 cm⁻¹和 985 cm⁻¹较相符,可见所得计算值较为合理。其中 BLYP、G96LYP、MPWPW91 和 OLYP 方法计算所得对称伸缩振动频率为 761、771、792、804 cm⁻¹,比文献[4]中气相中计算值均偏低 100 cm⁻¹左右。VSXC 方法计算所得对称伸缩振动频率为 910 和 984 cm⁻¹,较水溶液频率值要高 100 cm⁻¹左右,与文献[4]中气相计算值相符,故此种方法计算较为合理。

从图 4 可见 LDA 和 meta-GGA 计算值与文献[4]中数值吻合较好,GGA 方法基本都是呈现负偏差,尤其是 BLYP 和 G96LYP 两种方法,但 OLYP 仅有较小的正偏差。Hybrid-GGA 中 B971、B972 和 B98 数值与文献[4]中 MP2 结果接近。

2.3 布居分析

表 2 中列出了不同方法计算的 NpO₂⁺ 离子 Mulliken 电荷数、NBO 电荷数、总自旋密度(atomic spin densities, ASD)、最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能级以及前线轨道能差 Δε。

用 Mulliken 布居分析,发现各种方法所得 Np 原子带正电荷,两个 O 原子带较多负电荷,除 OPBE 方法外。Cao 等^[4]用 B3LYP、MP2 和 CCSD 三种方法计算,得到在 NpO₂⁺ 气相体系中 Np 原子所带电荷为 +1.52e、+1.82e 和 +1.56e, O 原子所带电荷为 -0.26e、-0.41e 和 -0.28e。比较表 2 中 Mulliken 电荷数分析,其中 SVWN5、SVWN 和 B1B95 方法计算 Np 原子所带电荷为 +1.048e、+1.049e 和 +1.055e,偏小最明显。而 BHandHLYP、B1LYP、B3LYP 和 BLYP 方法计算 Np 原子所带正电荷为 +1.243e、+1.218e、+1.204e、+1.198e,较为接近文献值。Mulliken 布居分析的结果数值比直观形式电荷值总体偏低。

用另外一种布居分析方法——自然键轨道(natural bond orbital,NBO)布居分析数值,计算得到 Np 原子带较多正电荷,两个 O 原子带负电荷,且 Np 原子与 O 原子所带电荷均明显大于 Mulliken 电荷值。锕系元素 Np 原子价电子构型为 5f⁴6d¹7s²,O 原子价电子构型为 2s²2p⁴。B3LYP 方法计算得到的 Np 原子的自然电子组态为 5f^{4.40}6d^{10.29}7s^{0.05},O 原子的自然电子组态 2s^{1.95}2p^{4.82},体现离子体系的所带电荷主要集中在 Np 原子的 7s 轨道上,6d 轨道上电子发生转移,而 5f 轨道参与成键作用并且获得部分电子,O 原子的 2p 轨道得到部分电子。原子自旋密度(atomic spin densities, ASD)表示单电子主要集中于离子体系中的哪个原子上,从表 2 中数据可见 α 单电子主要分布在 Np 原子上。如 B3LYP 计算的 Np 有 2.416 个 α 电子,而 O 有 0.208 个 β 电子。

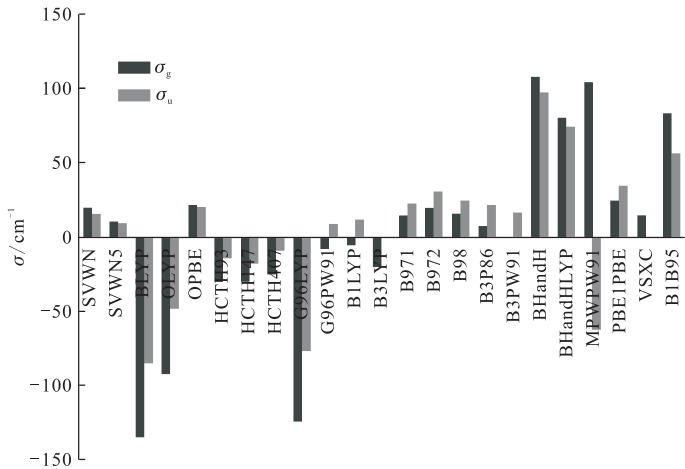


图 4 23 种密度泛函方法与文献[4]中 MP2 方法所得 NpO₂⁺ 振动频率的偏差
Fig. 4 Deviation (*d*) of frequency of NpO₂⁺ for the 23 kinds of DFT methods compared with MP2 method in reference [4]

表 2 铈酰离子 NpO_2^+ 的原子电荷(q_1, e)、自然电荷(q_2, e)、原子自旋密度(ASD,e)、前线轨道能量($E, \text{a. u.}$)及能差($\Delta\epsilon, \text{eV}$)

Table 2 Mulliken atomic charges(q_1, e), natural charge(q_2, e), atomic spin densities(ASD,e), energy level of frontier molecular orbitals energy($E, \text{a. u.}$) and energy difference($\Delta\epsilon, \text{eV}$)

方法(Method)	SVWN	SVWN5	BLYP	OLYP	OPBE	HCTH93	HCTH147
$q_1(\text{Np})/\text{e}$	1.049	1.048	1.198	1.095	0.961	1.089	1.081
$q_1(\text{O})/\text{e}$	-0.025	-0.024	-0.099	-0.047	0.019	-0.045	-0.040
$q_2(\text{Np})/\text{e}$	2.398	2.398	2.434	2.383	2.386	2.425	2.421
$q_2(\text{O})/\text{e}$	-0.699	-0.699	-0.717	-0.692	-0.693	-0.712	-0.711
ASD(Np)/e	2.372	2.399	2.569	2.595	2.452	2.551	2.535
ASD(O)/e	-0.186	-0.200	-0.285	-0.298	-0.226	-0.275	-0.268
$E_{\text{HOMO}}/\text{a. u.}$	-0.475 6	-0.459 6	-0.445 9	-0.436 1	-0.461 5	-0.471 8	-0.477 5
$E_{\text{LUMO}}/\text{a. u.}$	-0.460 8	-0.444 4	-0.416 3	-0.422 9	-0.426 2	-0.432 2	-0.439 6
$\Delta\epsilon/\text{eV}$	0.40	0.41	0.81	0.36	0.96	1.08	1.03

方法(Method)	HCTH407	G96LYP	G96PW91	B1LYP	B3LYP	B971	B972
$q_1(\text{Np})/\text{e}$	1.087	1.215	1.107	1.218	1.204	1.176	1.103
$q_1(\text{O})/\text{e}$	-0.044	-0.107	-0.054	-0.109	-0.102	-0.088	-0.052
$q_2(\text{Np})/\text{e}$	2.401	2.442	2.468	2.570	2.541	2.540	2.513
$q_2(\text{O})/\text{e}$	-0.701	-0.721	-0.734	-0.785	-0.771	-0.770	-0.757
ASD(Np)/e	2.546	2.584	2.367	2.399	2.416	2.400	2.372
ASD(O)/e	-0.273	-0.292	-0.183	-0.200	-0.208	-0.200	-0.186
$E_{\text{HOMO}}/\text{a. u.}$	-0.473 3	-0.444 8	-0.479 9	-0.500 2	-0.493 4	-0.486 6	-0.480 7
$E_{\text{LUMO}}/\text{a. u.}$	-0.441 6	-0.414 5	-0.425 4	-0.338 6	-0.361 0	-0.349 8	-0.358 1
$\Delta\epsilon/\text{eV}$	0.86	0.82	1.48	4.40	3.60	3.72	3.34

方法(Method)	B98	B3P86	B3PW91	BHandH	BHandHLYP	MPWPW91	PBE1PBE
$q_1(\text{Np})/\text{e}$	1.183	1.134	1.125	1.168	1.243	1.099	1.118
$q_1(\text{O})/\text{e}$	-0.092	-0.067	-0.062	-0.084	-0.121	-0.049	-0.059
$q_2(\text{Np})/\text{e}$	2.551	2.525	2.525	2.633	2.683	2.411	2.535
$q_2(\text{O})/\text{e}$	-0.776	-0.762	-0.762	-0.816	-0.842	-0.706	-0.768
ASD(Np)/e	2.411	2.430	2.459	2.298	2.301	2.600	2.441
ASD(O)/e	-0.205	-0.215	-0.229	-0.149	-0.151	-0.300	-0.221
$E_{\text{HOMO}}/\text{a. u.}$	-0.492 4	-0.507 2	-0.487 8	-0.533 5	-0.551 4	-0.444 5	-0.494 5
$E_{\text{LUMO}}/\text{a. u.}$	-0.348 9	-0.383 9	-0.364 0	-0.260 8	-0.259 9	-0.426 9	-0.346 7
$\Delta\epsilon/\text{eV}$	3.90	3.35	3.37	7.42	7.93	0.48	4.02

方法(Method)	VSXC	B1B95	B3LYP ^[4]	MP2 ^[4]	CCSD ^[4]
$q_1(\text{Np})/\text{e}$	1.092	1.055	1.52	1.82	1.56
$q_1(\text{O})/\text{e}$	-0.046	-0.027	-0.26	-0.41	-0.28
$q_2(\text{Np})/\text{e}$	2.487	2.474			
$q_2(\text{O})/\text{e}$	-0.743	-0.737			
ASD(Np)/e	1.872	2.322			
ASD(O)/e	0.064	-0.161			
$E_{\text{HOMO}}/\text{a. u.}$	-0.457 4	-0.508 9			
$E_{\text{LUMO}}/\text{a. u.}$	-0.363 4	-0.348 2			
$\Delta\epsilon/\text{eV}$	2.56	4.37			

注(Note): q_1 和 q_2 采用 Mulliken 和 NBO 布居分析(q_1 and q_2 are Mulliken and NBO population)

分析表 2 中 $\Delta\epsilon$ 值,发现前线轨道能差则出现较大差异,其中能差最大的为 BHandHLYP 和 BHandH 方法的计算结果,达到 7.93 和 7.43 eV,能差最小的为 OLYP、SVWN、SVWN5、MPWPW91、BLYP、OPBE 和 HCTH407 方法的计算结果,均小于 1 eV;能差在 1~2.5 eV 之间的有 HCTH147、HCTH93、G96PW91 和 VSXC

方法;其余的方法计算所得能差值均在 3~4.5 eV 之间。图 5 所示为 B3LYP 方法计算的 NpO_2^+ 离子的 HOMO-1、HOMO、LUMO 和 LUMO+1 等前线轨道的等密度图,可见该离子的 HOMO-1 和 HOMO 主要是 Np 的 $5f_\varphi$ 组成,而 LUMO 和 LUMO+1 则是 Np 的 $5f_\delta$ 组成。

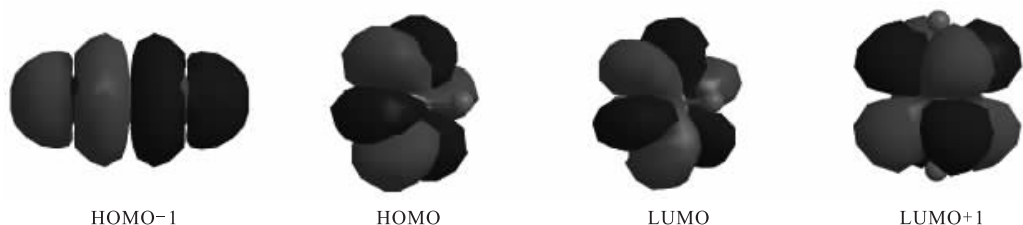


图 5 B3LYP 计算 NpO_2^+ 离子的前线轨道组成图

Fig. 5 The iso-contour graphs of frontier orbitals of NpO_2^+ at the B3LYP/6-311+G(d)(RLC ECP) level

3 结 论

本工作对 NpO_2^+ 离子采用五类 23 种密度泛函方法在相对论有效势基组和 6-311+G(d) 水平进行了计算比较研究,从以上分析可以得到如下结论:

(1) BLYP、G96LYP 和 B1B95 方法不适合该离子的几何结构计算,其余密度泛函方法计算的键长值较合理,如 BHandHLYP 和 B3LYP;

(2) 在振动光谱计算方面,BLYP、G96LYP、MPWPW91 方法不适用该体系研究,计算值偏低较多,VSXC 和 B98 方法计算值最好;

(3) 该离子的布居分析中,Mulliken 布居分析的结果数值偏小,NBO 分析的自然电荷数值较为合理,其中 OPBE 方法的布居分析数值与其他方法差异明显;BHandH 和 BHandHLYP 方法计算得到的离子前线轨道能差最大。

参考文献:

- [1] Matsika S, Pitzer R M. Electronic Spectrum of the NpO_2^{2+} and NpO_2^+ Ions[J]. J Phys Chem A, 2000, 104(17): 4 064-4 068.
- [2] Infante I, Gomes A S P, Visscher L. On the Performance of the Intermediate Hamiltonian Fock-Space Coupled-Cluster Method on Linear Triatomic Molecules: the Electronic Spectra of NpO_2^+ , NpO_2^{2+} , and PuO_2^{2+} [J]. J Chem Phys, 2006, 125: 074301(1-9).
- [3] McKee M L, Swart M. Study of Hg_2^{2+} and Complexes of NpO_2^+ and UO_2^{2+} in Solution, Examples of Cation-Cation Interactions[J]. Inorg Chem, 2005, 44: 6 975-6 982.
- [4] Cao Z J, Balasubramanian K. Theoretical Studies of $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, $\text{NpO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+$, and $\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ Complexes ($n=4-6$) in Aqueous Solution and Gas Phase[J]. J Chem Phys, 2005, 123: 114309(1-12).
- [5] Balasubramanian K, Cao Z J. Theoretical Studies on Structures of Neptunyl Carbonates: $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n^{q-}$ ($m=1-3$, $n=0-3$) in Aqueous Solution[J]. Inorg Chem, 2007, 46: 10 510-10 519.
- [6] Balasubramanian K, Cao Z J. Fluxional Motions and Internal Rotational Barriers of Water Molecules Bound to UO_2^{2+} , NpO_2^+ , and PuO_2^{2+} [J]. Chem Phys Lett, 2007, 433: 259-263.
- [7] Cao Z J, Balasubramanian K. Theoretical Studies of $\text{UO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$, $\text{NpO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n$, and $\text{PuO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n \leq 21$) Complexes in Aqueous Solution[J]. J Chem Phys, 2009, 131: 164 504(1-12).
- [8] 辜家芳,陆春梅,陈文凯,等. 水溶液中碳酸铀酰化物的电子结构[J]. 物理化学学报, 2012, 28(4): 792-798.
- [9] 胡憾石,吴国是,李隽. 铜系化合物多重化学键的理论研究[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31: 25-34.
- [10] 王东琪, Wilfred F van G. 铜系计算化学进展[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1 566-1 581.
- [11] Charushnikova I A, Krot N N, Polyakova I N. Synthesis and Crystal Structure of a New Np(V)

- Oxalate, $\text{Na}_4(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. Radiochem, 2006, 48(1): 1-5.
- [12] Charushnikova I A, Krot N N, Polyakova I N. Crystal Structure of Neptunium(V) Sulfate Hexahydrate, $(\text{NpO}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. Crystallogr Rep, 2006, 51(2): 201-204.
- [13] Charushnikova I A, Krot N N, Polyakova I N. Crystal Structure of a Np(V) Sesquioxalate, $\text{Na}_4(\text{NpO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Radiochem, 2007, 49(2): 112-116.
- [14] Grigor'ev M S, Charushnikova I A, Krot N N. Crystal Structure of a Double Np(V) Lanthanum Nitrate, $\text{La}(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [J]. Radiochem, 2005, 47(6): 549-551.
- [15] Grigor'ev M S, Antipin M Yu, Krot N N. Crystal Structure of a Double Np(V) Ammonium Propionate, $\text{NH}_4[(\text{NpO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. Radiochem, 2006, 48(1): 6-10.
- [16] Allen P G, Bucher J J, Shuh D K, et al. Investigation of Aquo and Chloro Complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} , and Pu^{3+} by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy[J]. Inorg Chem, 1997, 36: 4 676-4 683.
- [17] Hay P J, Martin R L, Schreckenbach G. Theoretical Studies of the Properties and Solution Chemistry of AnO_2^{2+} and AnO_2^+ Aquo Complexes for An = U, Np, and Pu[J]. J Phys Chem A, 2000, 104: 6 259-6 270.
- [18] Combes J M, Chisholm-brause C J, Brown G E, et al. EXAFS Spectroscopic Study of Neptunium(V) Sorption at the α -FeOOH/Water Interface[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 376-382.
- [19] Basile L J, Sullivan J C, Ferraro J R, et al. The Raman Scattering of Uranyl and Transuranium V, VI, and VII Ions[J]. Appl Spectrosc, 1974, 28: 142-145.
- [20] Jones L H, Penneman R A. Infrared Spectra and Structure of Uranyl and Transuranium (V) and (VI) Ions in Aqueous Perchloric Acid Solution[J]. J Chem Phys, 1953, 21: 542-544.