

磷酸三丁酯和磷酸二丁酯与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物的密度泛函研究

吕洪彬, 左 臣, 晏太红

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:采用 B3LYP 密度泛函方法, $\text{Pu}(\text{IV})$ 和其他原子分别采用相对论有效原子实势(RECP)和 6-311 g(d,p) 全电子基组, 研究了 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的几何结构、热力学参数及紫外可见光谱。几何结构计算结果表明, 由于配体空间位阻的影响, Pu 与 DBP 的键长更短, 自然布居分析(NPA)结果也表明, Pu 与 DBP 之间的电荷转移更多, 因此二者之间相互作用更强。热力学分析显示, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 与 HDBP 发生配体交换的反应自由能为 -178.9 kJ/mol , 说明 DBP 与 Pu 之间的相互作用更强。 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 的紫外吸收光谱主要来源于硝酸根到 Pu 的 f 轨道的跃迁, TBP 贡献不大; 而 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的跃迁同时来源于硝酸根和 DBP 到 Pu 的 f 轨道的配体-金属电荷转移跃迁(LMCT)。

关键词:钚; 磷酸三丁酯(TBP); 磷酸二丁酯(HDBP); 密度泛函理论

中图分类号: O634.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)05-0282-06

doi: 10.7538/hhx.2016.38.05.0282

Density Functional Theoretical Analysis of Complexes of Tributylphosphate and Dibutylphosphate of $\text{Pu}(\text{IV})$

LU Hong-bin, ZUO Chen, YAN Tai-hong

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: The geometry, thermodynamic selectivity and UV-vis spectra of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ and $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ in the gas phase were investigated by using B3LYP density functional theory method with the RECP basis for Pu and 6-311 g(d,p) basis for other atoms. The structure optimization results show the bond length between Pu and DBP is shorter than the length between Pu and TBP for the steric hinder of the ligands, and NPA charge analysis shows more electron transfer between DBP and Pu ion indicating the stronger coordination ability of DBP. The free energy of ligand exchange between $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ and HDBP was -178.9 kJ/mol , indicating the higher coordination affinity between DBP and Pu. The UV-vis absorption spectra of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ in the gas phase were mainly from nitrate to f orbital of Pu, TBP ligand made few contribution, yet the absorption spectrum of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ were both from nitrate to f orbital of Pu and the ligand-to-metal charge transfer between DBP and Pu.

Key words: plutonium; TBP; HDBP; density functional theory

利用磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂的普雷克斯(PUREX)流程是核燃料后处理中最为成熟的技术。在萃取过程中 TBP 和稀释剂都会在辐射条件下发生辐解,产生包括磷酸二丁酯(HDBP)在内的辐解产物^[1-2]。在实验和工厂运行中存在Pu(IV)不能被充分反萃的现象,而有机相中 TBP 的辐解产物(HDBP)与Pu(IV)的结合被认为是使其无法被充分反萃的重要因素之一^[3]。对 TBP 和 HDBP 与 Pu(IV)的配合物结构和性质的研究将会有助于萃取过程的机理研究和 Pu(IV)回收率的提高。已有文献^[4-6]在实验上对 Pu(IV)和 TBP、HDBP 形成的配合物组成、平衡常数等性质进行了研究,但由于 Pu 的毒性与放射性,对其结构的研究比较少。对铀配合物的理论研究既是相对匮乏的实验数据的补充,还能够加深对铀配合物的认识。近年来,采用 B3LYP、PBE0 等泛函的密度泛函理论(DFT)方法被应用于铀系元素配合物的结构、性质研究及核燃料后处理流程相关的研究中^[7-10]。相对论效应、溶剂效应等因素的引入使得理论计算的结果精确度明显提高。本工作拟在已有实验基础上,采取 DFT 方法对 Pu(IV)和 TBP、HDBP 形成的配合物结构进行研究,并对其热力学参数进行计算,同时对其紫外光谱进行考察和分析,这些结果将有助于对有机相中 TBP 和 HDBP 的 Pu(IV)配位性质的理解,同时为工艺改进提供理论基础。

1 方法和基组

所有的计算均采用密度泛函理论,利用 Gaussian 09 软件包^[11],选取 B3LYP 杂化泛函进行不考虑自旋-轨道耦合的标量相对论计算。对铀原子的计算考虑相对论效应,对内层电子采用相对论有效原子实势(RECP),对 Pu(IV)配合物采用五重态自旋态,对 U(IV)配合物采取单重态自旋态。对铀原子采用相对论有效原子实势基组,在进行结构计算时,对铀原子选取德国斯图加特大学 ECP78MWB_SEG 基组进行计算^[12],这个基组包含 78 个中心电子和 16 个价电子,在进行自由能及紫外光谱计算时,采取德国斯图加特大学 ECP60MWB_SEG 基组,这个基组包含 60 个中心电子和 34 个价电子。本次计算中没有考虑自旋-轨道耦合效应。对其他原子采取 6-311g(d,p)

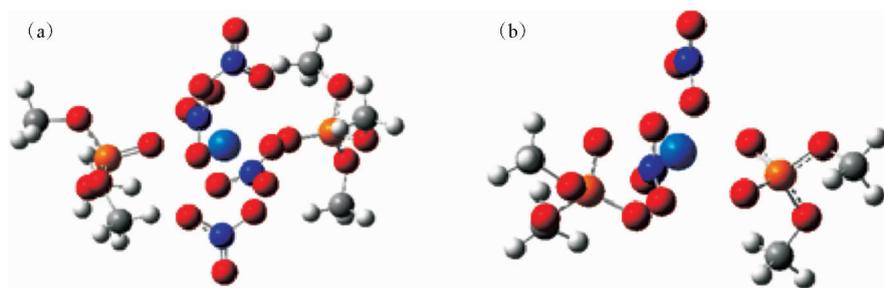
全电子基组^[13],有研究表明,采用 B3LYP/RECP/6-311g(d,p)的理论计算方法对铀系元素及其与有机配体形成的配合物进行计算得到的结果是可靠的^[9]。所有的结构优化都是在气相环境中,采用 B3LYP/RECP/6-311g(d,p)的理论计算方法进行的。在优化结构的基础上,采用相同的方法对振动频率进行计算,在气象环境中得到配合物的自由能以及零点能。采用 Multiwfn 程序对自然原子电荷和 Mayer 轨道键级进行分析。在气相环境优化结构的基础上,利用似导体屏蔽模型得到有机溶剂环境下的自由能以及零点能。利用含时-密度泛函方法(TD-DFT)对其紫外光谱进行模拟同时对紫外峰对应的跃迁进行了分析。为节省计算量,将 TBP 及 HDBP 中的丁基替换为甲基。去质子化的 HDBP 用 DBP 表示。

2 计算结果

2.1 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的几何构型

依据文献^[4]中铀的 TBP 和 DBP 配合物组成,优化得到了气相环境中 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 两种化合物的结构,示于图 1。

如图 1(a)所示, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu(IV)原子与四个硝酸根阴离子和两个 TBP 配位,其配位数为 10,中心 Pu(IV)原子位于扭曲的双帽六面体的中心,其中两个 TBP 的 O 原子位于双帽的顶点位置,Pu(IV)原子与氧原子的平均距离为 2.388 Å(1 Å=0.1 nm,下同),与 X 光吸收精细结构谱(EXAFS)实验中测得的 2.38 Å 的实验值很接近^[14],P=O 键与 Pu(IV)原子呈单齿配位结构,P=O 键键长为 1.498 Å,与自由 TBP 的 P=O 相比(1.480 Å)伸长了 0.018 Å,两个 $\text{O}_{(\text{P}=\text{O})}$ 原子与 Pu 的 O-Pu-O 夹角为 155.2°,两个 TBP 分子以非对称形式在轴向上与 Pu 原子配位。四个硝酸根均以双齿形式与 Pu(IV)进行配位,八个氧原子位于扭曲六面体的顶点位置,Pu-O_(NO₃)平均键长为 2.504 Å,与实验值 2.48 Å 比较接近。理论与实验结果的吻合表明,本工作采取的计算方法对 Pu 与有机配体的配合物体系是合适的。图 1(b)显示了在相同条件下 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的优化结构,其中 Pu(IV)原子与两个 DBP 及两个硝酸根分子配位,其配位数为 8,Pu(IV)原子位



浅蓝色代表 Pu, 红色代表 O, 蓝色代表 N, 橙色代表 P, 灰色代表 C, 白色代表 H

图 1 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ (a) 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ (b) 的结构

Fig. 1 Optimized structure of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ (a) and $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ (b)

于四方反棱柱的中心, 八个氧原子位于其顶点上。两个 DBP 分子呈双齿配位结构, $\text{Pu}(\text{IV})$ 原子与 O 原子的平均距离为 2.372 \AA , 两个 P 原子与 Pu 的 P-Pu-P 夹角为 139.9° , P-O_{DBP} 平均距离为 1.543 \AA , 与自由 DBP⁻ 相比 (1.500 \AA), 伸长了 0.043 \AA 。两个硝酸根均以双齿形式与 Pu 进行配位, Pu-O_{NO₃} 平均距离为 2.443 \AA , 二者均与 Pu 赤道面平行。由于在 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中, Pu 为 8 配位, 配位空间比较充裕, 配体之间的体积位阻较小, 且二者相互作用较强, 因此 Pu 与 DBP 中 O 原子的距离比 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu 与 TBP 中 O 的要短一些, 同时其中的硝酸根与

Pu 的平均距离也要比 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中的短 0.05 \AA 。

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的结构参数与自然布居分析(NPA)结果列入表 1。NPA 分析显示, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu 电荷为 1.863, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中 Pu 电荷为 1.601, 说明 DBP 与 Pu 原子之间电荷转移更多, 这导致了 DBP 与 Pu 的结合能比 TBP 与 Pu 的结合能更大。计算表明, 去离子化的 HDBP 中的配位氧原子电荷 (-1.116) 比 TBP 中的配位氧原子电荷 (-1.074) 更多, 说明 DBP 中氧原子的配位能力比 TBP 中氧原子的配位能力更强。

表 1 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的结构参数与 NPA 分析结果

Table 1 Structure parameters and NPA analyze results of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ and $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$

| 配合物 | Pu-O 平均键长/ \AA | | Pu-NO ₃ 平均键长/ \AA | | P=O 键长/ \AA | Pu 电荷 |
|--|-------------------------|------|---------------------------------------|------|-------------------------|-------|
| | 计算 | 实验 | 计算 | 实验 | | |
| $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ | 2.388 | 2.38 | 2.506 | 2.48 | 1.498 | 1.863 |
| $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ | 2.372 | | 2.443 | | 1.543 | 1.601 |

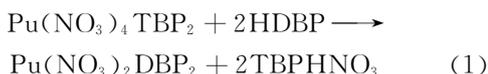
对配合物中 Pu-O 的 Mayer 键级进行了分析^[15], Mayer 键级越高, 化学键的共价成分就越多。在 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu-O_{TBP} 的 Mayer 键级为 0.28 左右, Pu-O_{NO₃} 的键级为 0.27~0.43, 在 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中 Pu-O_{DBP} 的 Mayer 键级为 0.52~0.55, Pu-O_{NO₃} 的键级为 0.40~0.51, 这些结果说明 Pu 与 O 之间有一定的共价成分。Pu-O_{TBP} 的 Mayer 键级比 Pu-O_{DBP} 的键级高, 说明二者之间的共价成分更多, 因此, Pu 与 DBP 的相互作用更强。 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中 Pu-O_{NO₃} 的键级比 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu-O_{NO₃} 的键级更高, 说明 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中 Pu-O_{NO₃} 的作用更强, 这主要是由于空阻原因导致

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中 Pu-O_{NO₃} 的距离更短, 使得二者相互作用更强。与自由 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ 中 Pu-O_{NO₃} 的键级 (0.49~0.54) 相比, TBP 和 DBP 与 Pu 配位后, Pu-O_{NO₃} 的键级都有减少, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中减少的更加明显。

2.2 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的热力学性质研究

实验结果表明, 在有机相环境中, DBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 配合物的稳定常数比 TBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的稳定常数大, 说明 DBP 与 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的相互作用更强。为了研究 TBP 和 DBP 对 $\text{Pu}(\text{IV})$ 的热力学选择性, 首先在气相条件下对反应 (1) 的热力学参数进行了计算, 结果列入表 2。由表 2 可知: $\Delta H =$

20.36 kJ/mol; $\Delta S=44.40$ J/K, 说明该反应是熵驱动的反应。配体交换过程是配体解离, 新配体再重新配位的过程。配体解离导致熵增, 配体配位导致熵减, 反应过程中伴随着 TBP 和 DBP 交换的过程有两个硝酸根从配合物中解离下来, 因此导致整个反应的熵增加。虽然反应熵值为正值, 但是由于焓变的正值较大, 所以计算得到的反应自由能 $\Delta G=7.13$ kJ/mol, 因此在这种条件下, 配位反应难以发生。



$$\Delta G = \Delta G(\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2) + 2\Delta G(\text{TBPHNO}_3) - \Delta G(\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2) - 2\Delta G(\text{HDBP}) \quad (2)$$

虽然气相计算结果表明, TBP 与 Pu(IV) 的结合能力更强, 为使计算结果与实际状态更加接近, 因此在考虑溶剂情况下进行了计算。因为 Pu 萃取实验的有机相通常为煤油或正十二烷, 因此采用正己烷作为模拟溶剂模型, 计算结果列入表 2。由表 2 可知: 与在气相条件中计算结果不同, 在溶剂条件下计算得到反应 (1) 的 $\Delta H=-154.97$ kJ/mol, 在溶剂条件下反应焓变转为负; $\Delta S=80.27$ J/K, 在溶剂条件下熵变增大, 更有利于反应的进行, 由此计算得到的反应自由能 $\Delta G=-178.89$ kJ/mol, 在液相中反应转变为热

力学有利的反应。热力学计算结果说明, DBP 能够和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 配位, 说明与 TBP 相比, DBP 与 Pu(IV) 的配位能力更强。

表 2 利用 B3LYP/6-311G(d,p)

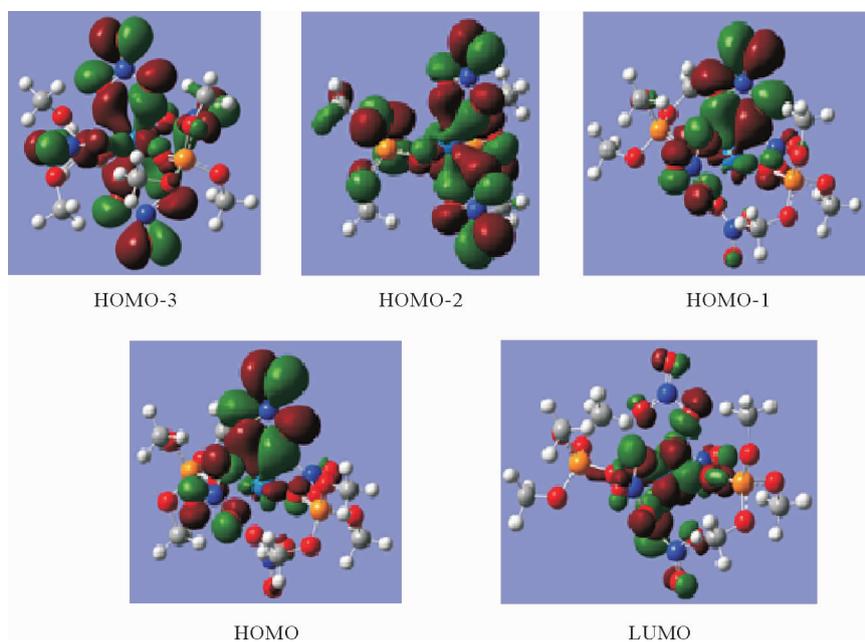
计算得到的反应 (1) 的热力学参数

Table 2 Calculated thermodynamic parameters of reaction (1) by B3LYP/6-311G(d,p) methods

| 溶剂 | $\Delta H/$ | $\Delta S/$ | $\Delta G/$ |
|-----|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| 环境 | (kJ · mol ⁻¹) | (J · K ⁻¹) | (kJ · mol ⁻¹) |
| 气相 | 20.36 | 44.40 | 7.13 |
| 正己烷 | -154.97 | 80.27 | -178.89 |

2.3 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 吸收光谱的理论研究

利用 TD-DFT 方法对气相中 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的紫外光谱进行了模拟, 分子轨道示于图 2、3。 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 的吸收峰主要为 377、407、581、607 nm, 分别对应 HOMO-2 到 LUMO+2、HOMO-3 到 LUMO、HOMO-2 到 LUMO 和 HOMO-1 到 LUMO 的跃迁。由图 2 可知, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 的 HOMO-3、HOMO-2、HOMO-1 和 HOMO 轨道其主要由硝酸根中的 N、O 原子的 p 轨道构成, LUMO 轨道主要由 Pu 原子 f 轨道组成, 因此其紫外光谱主要对应于硝酸根中的 N、O 原子的 p 轨道到 Pu 原子 f 轨道的

图 2 气相中 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 的分子轨道Fig. 2 Molecular orbitals of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ in gas phase

配体-金属电荷转移跃迁(LMCT), TBP 分子的轨道对紫外光谱跃迁贡献不大。

$\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的吸收峰主要在 405、420、432、487、513、612、630 nm, 分别对应于 HOMO-4 到 LUMO+2、HOMO-2/HOMO-1 到 LUMO+2、HOMO-6 到 LUMO/HOMO-3 到 LUMO+1、HOMO-2/HOMO-4 到 LUMO+1、HOMO 到 LUMO+1、HOMO 到 LUMO 的跃迁。由图 3 可

知, HOMO-6、HOMO-4、HOMO-3、HOMO-1 主要由 DBP 中原子轨道组成, HOMO-2 和 HOMO 主要由硝酸根中原子轨道组成, LUMO、LUMO+1 和 LUMO+2 主要由 Pu 的 f 轨道组成, 因此 405、420、32 nm 处吸收峰主要对应于 DBP 到 Pu 的配体-金属电荷转移跃迁(LMCT), 487 nm 吸收峰由 DBP 到 Pu 的 LMCT 和硝酸根到钚的 LMCT 混合而成, 513、612、630 nm 则主要是硝酸根到钚的 LMCT。

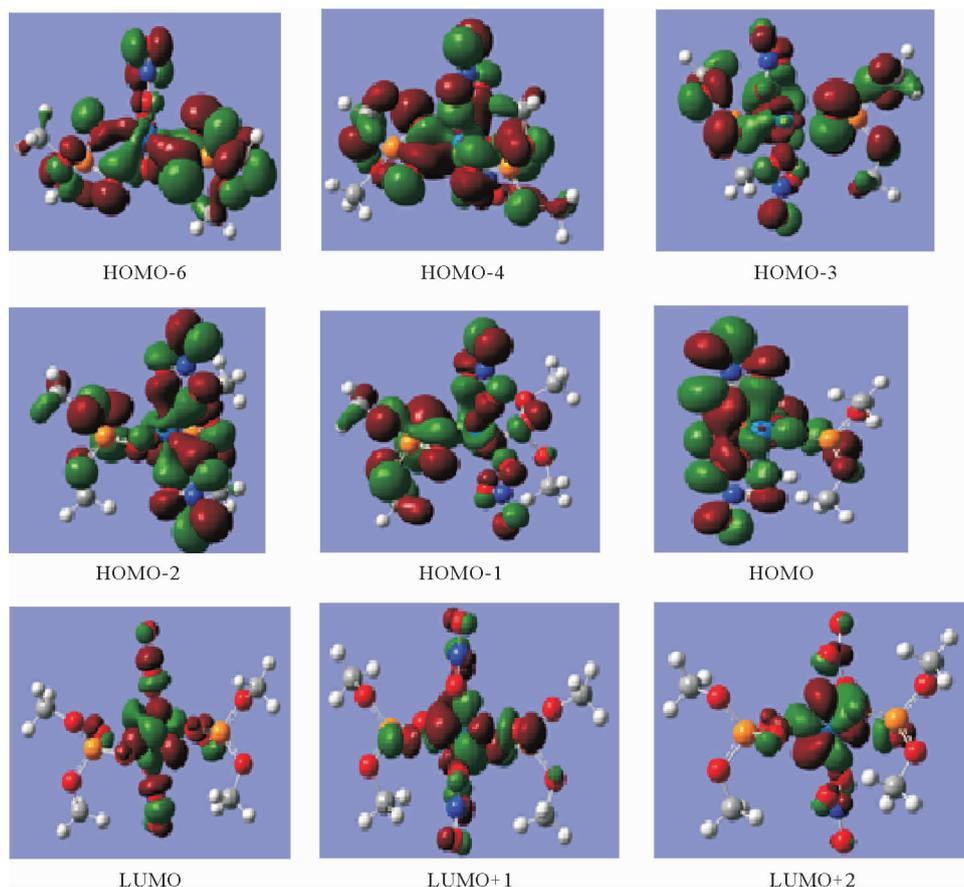


图 3 气相中 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的分子轨道

Fig. 3 Molecular orbitals of $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ in gas phase

3 结论

利用 B3LYP 密度泛函理论方法, 采用 Gaussian 09 程序和相对论赝势基组, 对 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 和 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 两种化合物进行了结构优化。结果表明: $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 的优化结构与实验结果相吻合, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 的优化结构中, Pu 与 DBP 和硝酸根的键长都比 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 Pu 与 TBP 和硝酸根的键长要短, 相互作用更强。在优化结构基础上进行 NPA

分析, 发现在 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 中, DBP 到 Pu 的电荷转移比 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中 TBP 与 Pu 的电荷转移更多, 且 DBP 与 Pu 之间的 Mayer 键级比 TBP 与 Pu 的键级更大。利用 TD-DFT 方法对紫外可见光谱进行了模拟并对吸收峰所对应的轨道跃迁进行了分析。对紫外光谱的比较可以发现, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2\text{DBP}_2$ 在 400~430 nm 处的紫外吸收峰更强, 这一部分主要对应于 DBP 到 Pu 的 LMCT 跃迁, 而在 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{TBP}_2$ 中, TBP 分子则对紫外吸收贡献较少。

参考文献:

- [1] Mincher B J, Elias G, Martin L R, et al. Radiation chemistry and the nuclear fuel cycle[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2009, 282(2): 645-649.
- [2] Bellido A V, Rubenich M N. Influence of the diluents on the radiolytic degradation of TBP in TBP, 30% (V/V)-diluent-HNO₃ systems[J]. *Radiochim Acta*, 1984, 36: 61-64.
- [3] Mincher B J, Mezyk S P. Radiation chemical effects on radiochemistry: a review of examples important to nuclear power[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97(9): 519-534.
- [4] May I, Taylor R J, Wallwork A L, et al. The influence of dibutylphosphate on actinide extraction by 30% tributylphosphate[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88(5/2000): 283-290.
- [5] Sokhina L P, Solovkin A S, Teterin E G, et al. Dibutylphosphates of tetravalent plutonium, zirconium and thorium, formed in solutions of tri-n-butyl phosphate (TBP)[J]. *Radiokhimiya*, 1978, 20(1): 28-31.
- [6] Sulka M, Cantrel L, Vallet V. Theoretical study of plutonium(IV) complexes formed within the PUREX process: a proposal of a plutonium surrogate in fire conditions[J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(43): 10073-10080.
- [7] 王东琪, van Gunsteren W F. 锕系计算化学进展[J]. *化学进展*, 2011, 23(7): 1566-1581.
- [8] Steele H, Taylor R J. A theoretical study of the inner-sphere disproportionation reaction mechanism of the pentavalent actinyl ions[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46(16): 6311-6318.
- [9] Xiao C L, Wu Q Y, Wang C Z, et al. Quantum chemistry study of uranium(VI), neptunium(V), and plutonium(IV, V) complexes with preorganized tetradentate phenanthrolineamide ligands[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(20): 10846-10853.
- [10] Pahan S, Boda A, Ali S M. Density functional theoretical analysis of structure, bonding, interaction and thermodynamic selectivity of hexavalent uranium (UO₂²⁺) and tetravalent plutonium (Pu⁴⁺) ion complexes of tetramethyl diglycolamide (TMDGA)[J]. *Theor Chem Acc*, 2015, 134(4): 1-16.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A.1[R]. U S A: Gaussian, Inc. Wallingford, CT, 2009.
- [12] Kuchile W, Dolg M, Stoll H, et al. Energy-adjusted pseudopotentials for the actinides. parameter sets and test calculations for thorium and thorium molecules[J]. *J Chem Phys*, 1994, 100: 7535-7542.
- [13] Ditchfield R, Hehre W J, Pople J A. Self-consistent molecular orbital methods extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules[J]. *J Chem Phys*, 1971, 54: 724-728.
- [14] Den Auwer C, Revel R, Charbonnel M C, et al. Actinide coordination sphere in various U, Np and Pu nitrate coordination complexes[J]. *J Synchrotron Radiat*, 1999, 6: 101-104.
- [15] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *J Comput Chem*, 2012, 33(5): 580-592.