

文章编号: 1007-4627(2014)01-0075-06

镱氧化物分子结构和光谱的理论研究

武芳线^{1, 2}, 杜磊强^{1, 2}, 董晨钟^{1, 2}, 王永成³

- (1. 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070;
2. 西北师范大学与中科院近代物理研究所极端环境原子分子物理实验室, 兰州 730070;
3. 西北师范大学化学与化工学院, 兰州 730070)

摘要: 运用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法, 优化了NpO, NpO₂, NpO₃和Np₂O₃分子的几何构型, 分析了电子从Np到O的转移情况。结果表明: NpO, NpO₂, NpO₃和Np₂O₃的自旋多重度分别为6, 2, 2和9, 对称性分别为C_{∞v}, D_{∞h}, C_{2v}和D_{3h}时相应分子处于稳定结构; 对所有分子而言, 分子能级在-50 eV左右的态主要由Np-6s轨道形成, 在-20 eV附近的态主要由Np-6p和O-2s轨道混合组成, 而大于-11 eV的态主要由Np-5f和O-2p轨道混合组成。同时, 根据相关计算给出了分子基态结构的振动频率和光谱数据, 并对红外光谱最大峰值的振动模式进行了指认。

关键词: 镱氧化物; 相对论有效芯势; 电子结构

中图分类号: O614.35⁺2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.31.01.075

1 引言

核能已成为越来越重要的能源^[1], 然而核废料的处理是制约核能可持续发展的关键因素之一^[2-3]。核废料中除了含有未用完的²³⁵U之外, 还有新生的Pu和一些长寿命的锕系元素, 如²³⁷Np, ²⁴¹Am和²⁴⁵Am等高放射性裂变产物。这些长寿命的锕系元素具有很强的放射性和毒性, 会对环境与生物产生很大危害。研究表明, 生物体接受一定剂量的 α 离子束照射或吸入一定量的锕系元素氧化物, 会导致肺纤维化及肺癌的发病率明显增加^[4-5]。此外, 这些元素寿命极长, 使得乏燃料一次通过循环后, 其放射性毒性仍需要十几万年才能降至天然铀矿水平。因此, 获得锕系元素及其氧化物完整的电子结构特性和光谱数据对于进一步探索核废料中锕系元素的处理具有非常重要的意义。

锕系氧化物在核废料的循环利用中起着重要的作用^[6], 例如, 它可以在络合剂作用下首先形成硝酸盐, 再进一步形成络合物而被萃取。在过去的30多年里, 人们对某些镱氧化物分子的电子结构和磁多极性曾进

行过一定的研究。如Gubanov等^[7]对NpO和NpO₂的电子结构和化学键进行了研究, 发现其氧化物中Np-5f和O-2p原子轨道的共价混合。Petit等^[8]运用第一性原理对NpO、NpO₂和Np₂O₃的电子结构和电离特性进行了研究, 揭示了优先氧化数和定域度之间的联系。Veal等^[9]曾对NpO₂分子的光电子能谱进行了研究, 比较了NpO₂分子与Np⁴⁺自由离子的价带光电子能谱。对于NpO₂分子, 由于具有复杂的磁多极性质, 更引起了人们的广泛关注^[10-15]。但是目前关于镱氧化物完整的分子结构特性及光谱数据的报道较少, 有待进一步研究。

本文运用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法^[16], 对Np采用78个芯电子相对论有效原子芯势¹⁷(RECP)近似下的价电子基组, O采用6-311g*全电子基组, 优化NpO, NpO₂, NpO₃和Np₂O₃分子的几何构型, 分析分子的电子结构, 并给出稳定结构的振动频率和光谱数据。

2 计算方法

由于Np的电子数目多、壳层结构复杂, 电子关

收稿日期: 2013-04-22; 修改日期: 2013-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91126007)

作者简介: 武芳线(1983-), 男, 甘肃静宁人, 在职硕士, 从事原子与分子物理研究; E-mail: 369966630@qq.com

通信作者: 董晨钟, E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn.

联效应明显。同时, 由于其原子序数(Z)大, 低角动量轨道收缩、高角动量轨道外扩等相对论效应很强。因此, 在计算镎氧化物的分子结构时, 分子的电子轨道必须同时很好地包括电子关联效应和相对论效应^[18-19]。B3LYP 方法是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法。在本文的计算中, 对 Np 采用 78 个芯电子 RECP 近似下的价电子基组, O 采用 6-311g* 全电子基组, 对 NpO 和 NpO₂ 分子在可能的自旋多重度下进行了几何优化, 并设计了 NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的各种异构体, 对各个不同结构进行完全优化。所有计算是在 Gaussian03 程序下完成的^[20]。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

对 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的各种异构体, 在不同自旋多重度下进行优化, 将计算所得能量最低, 且无负频率的结构确定为基态结构。图 1

给出了优化之后 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的基态结构, 相应分子的对称性分别为 $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, C_{2v} 和 D_{3h} 对称。表 1 列出了优化后 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的结构参数。其中多重度分别为 6, 2, 2 和 9 时, 能量最低, 分子处于基态结构。

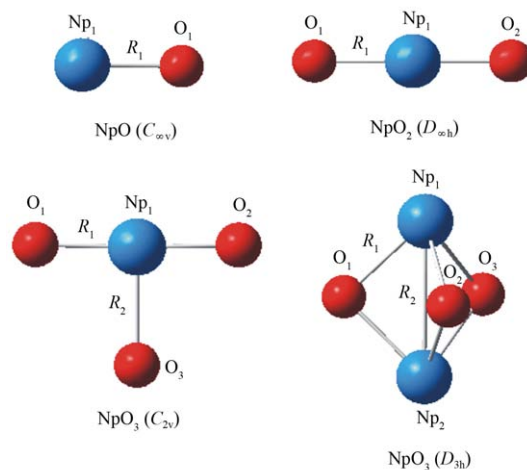


图 1 (在线彩图) NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子平衡几何结构

表 1 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的结构参数*

Molecule	Symmetry	Multiplicity	$E/a.u.$	$R_1/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	Angle/(°)
NpO	$C_{\infty v}$	6	-136.305	1.895	—	—
NpO ₂	$D_{\infty h}$	2	-211.533	1.845	—	180.0
NpO ₃	C_{2v}	2	-286.761	2.159	1.811	177.3 ^a
Np ₂ O ₃	D_{3h}	9	-348.041	2.158	2.988	77.3 ^b

* 其中 $a = \angle O_1-Np_1-O_2$, $b = \angle Np_1-O_x-Np_2 (x = 1, 2, 3)$ 。

由表 1 可见, NpO 和 NpO₂ 分子的键长分别为 1.895 Å 和 1.845 Å。这些值直到目前还没有其它的计算和实验结果可供比较, 但对于与其相邻的 U 和 Pu 的同类氧化物, 已有个别计算。其中, Li 等^[21]运用广义梯度近似方法获得的 UO 和 UO₂ 分子的键长分别为 1.856 Å 和 1.823 Å, Chen 等^[22]运用杂化 DFT 的 B3LYP 方法得到的 PuO 和 PuO₂ 分子的键长分别为 1.89 Å 和 1.88 Å。相比较, 目前计算得到的 NpO 和 NpO₂ 分子的键长恰好也在这些理论计算结果的范围之内。

为了描述分子中的电子束缚程度, 表 2 列出了目前计算的四个分子体系最稳定结构下的 HOMO 和 LUMO 的能级, 能隙值及总键能。可以看出, Np₂O₃ 分子的能隙值最小, NpO₃ 分子的能隙值最大。能隙大小在一定程度上反映了轨道电子被束缚的程度: 能

隙小则结合弱, 表明分子中的电子容易被激发或电离。

表 2 不同分子基态结构的能隙和键能 eV

Molecule	HOMO	LUMO	Gap	Bonding
NpO	-3.9796	-0.5197	3.4599	12.3267
NpO ₂	-4.9881	-1.8022	3.1859	18.9935
NpO ₃	-7.1155	-3.1186	3.9968	25.6331
Np ₂ O ₃	-4.2343	-1.1611	3.0732	36.8170

3.2 电子结构

为进一步探讨镎氧化物的电子结构, 在这里以 Np₂O₃ 分子为例。图 2 进一步给出了 Np₂O₃ 分子的轨道能大于 -55 eV 的总态密度和各原子的分态密度。在 -51.36 ~ -47.00 eV 之间的 4 个能级主要由 Np-6s 形成; -27.71 ~ -18.67 eV 之间的 18 个

能级由 Np-6p 和 O-2s 组成, 且 Np-6p 占主要成分; $-8.162 \sim -3.67$ eV 之间的 26 个能级主要由 Np-5f 和 O-2p 组成。

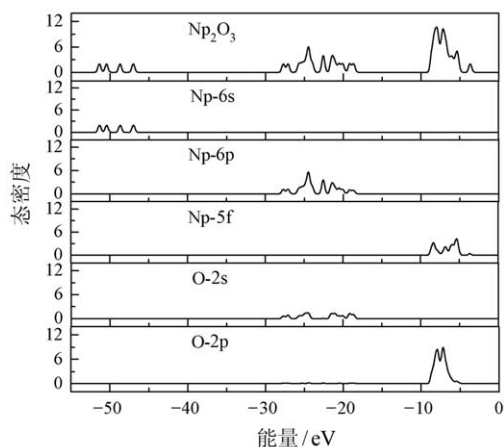


图 2 Np₂O₃ 分子的分态密度

图 3 给出了 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的总的态密度。相似地, 它们在 -50 eV 左右的态主要由 Np-6s 轨道形成, 在 -20 eV 附近的态主要由 Np-6p 和 O-2s 轨道混合组成, 而大于 -11 eV 的态主要由 Np-5f 和 O-2p 轨道混合组成。从图 3 中可以看出: NpO, NpO₂, NpO₃ 分子的总态密度依次整体向左边移动。

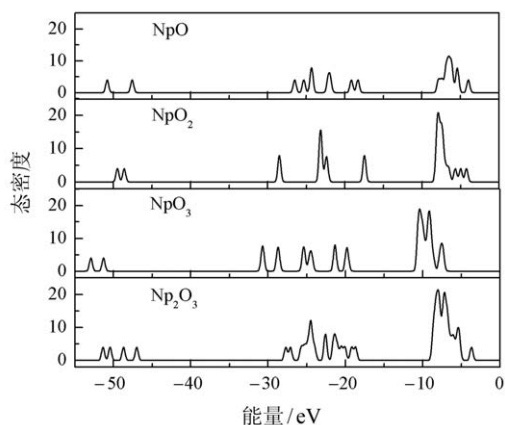


图 3 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的态密度

对于 NpO₂ 分子, Veal 等^[9]曾详细分析过其 X 射线光电子能谱, 并与 Np⁴⁺ 自由离子的计算结果进行了比较, 获得了很好的一致性。图 4 进一步给出了本文计算的 NpO₂ 分子的 5f 价电子态密度与以前的结果比较。可以看出, 本文的计算与以前的结果很好地吻合。从而说明目前运用 DFT 方法计算的铈氧化物分子的态密度是可靠的。

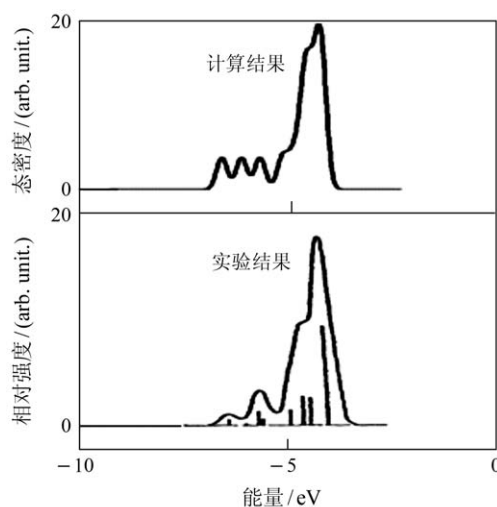


图 4 NpO₂ 分子的态密度与光电子能谱的比较

由于 Np 的电负性为 1.36, O 的电负性为 3.44, O 很容易从 Np 得到电子。表 3 列出了通过自然键轨道分析 (NBO) 所得到的相应分子中原子所含电子的数目。可以看出随着 O 原子数的增多, Np 原子失去的电子逐渐增多, 导致价电子对原子的屏蔽效应逐渐减弱, Np 的 6s, 6p 和 5f 电子受到的束缚变强, 它们的轨道能降低; 单个 O 原子得到的电子依次逐渐减少, O 的 2s, 2p 电子之间的相互作用变弱, 轨道能也降低; 因此各个分子的轨道能依次逐渐降低。Np₂O₃ 比 NpO₃ 多一个 Np 原子, 使得单个 Np 原子失去电子减少, 轨道能升高, 单个 O 原子得到电子增多, 轨道能也升高。因而 Np₂O₃ 分子轨道能升高, 总态密度整体向右边移动 (图 3)。

表 3 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子中原子所含电子的数目

Molecule	NpO	NpO ₂	NpO ₃	Np ₂ O ₃
Np ₁	91.64	90.61	90.13	91.81
Np ₂	—	—	—	91.81
O ₁	9.35	9.19	8.94	8.79
O ₂	—	9.19	8.94	8.79
O ₃	—	—	8.98	8.79

3.3 光谱结构

在多原子分子中, 由于原子间的相互作用, 原子之间发生振动。这里 NpO 分子仅有 1 个振动自由度, NpO₂ 分子有 4 个振动自由度, NpO₃ 分子有 6 个振动自由度; 而 Np₂O₃ 分子有 9 个振动自由度。表 4 列出了 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的振动频率、IR 强度和 Raman 活性数据。

表 4 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的振动频率、IR 强度和 Raman 活性

Molecule	Mode	Freq/cm ⁻¹	IR/ (km/mole)	Raman/ (Å ⁻⁴ /AMU)
NpO	$\nu_1(\sigma)$	788.52	208.625 0	37.989 1
NpO ₂	$\nu_1(\pi_u)$	179.73	58.585 6	0.000 0
	$\nu_2(\pi_u)$	199.22	54.557 2	0.000 0
	$\nu_3(\sigma_g)$	768.85	0.000 0	32.139 4
	$\nu_4(\sigma_u)$	813.28	483.069 0	0.000 0
NpO ₃	$\nu_1(a_1)$	170.87	2.423 9	4.889 3
	$\nu_2(b_2)$	209.62	39.482 4	0.011 4
	$\nu_3(b_1)$	249.57	14.685 1	0.045 4
	$\nu_4(a_1)$	477.02	57.471 9	6.676 5
	$\nu_5(a_1)$	758.51	0.995 7	58.911 1
	$\nu_6(b_2)$	857.73	371.550 9	2.032 1
Np ₂ O ₃	$\nu_1(a'_1)$	208.84	0.042 1	32.766 4
	$\nu_2(e''_1)$	293.19	0.409 2	21.118 9
	$\nu_3(e'_1)$	308.38	0.516 8	28.595 4
	$\nu_4(e'_1)$	329.03	41.516 7	1.181 2
	$\nu_5(e'_1)$	333.62	42.207 1	0.751 4
	$\nu_6(a''_2)$	544.11	604.483 9	0.050 8
	$\nu_7(e'_1)$	546.40	122.403 9	18.235 6
	$\nu_8(e'_1)$	552.34	120.961 1	18.969 8
	$\nu_9(a'_1)$	588.18	0.933 4	322.950 8

由表 4 可见, NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 振动频率均为正值, 表明 4 种氧化铈分子的最稳定结构均为势能面上的极小值点。对于 NpO₂ 三原子直线分子, 其弯曲振动是简并的, 即 2 个振动自由度只有 1 个振动频率。Renner-Teller 效应会导致电子态与

弯曲振动的简并度降低, 从而使弯曲振动的 2 个振动自由度简并消失, 具有 2 个不同的振动频率。但是, Gaussian 计算中关于 Renner-Teller 效应简并度降低而产生的振动频率分裂的结果并不是太可靠, 因此, 图 5 给出的 NpO₂ 分子振动频率 179.73 cm⁻¹ 和

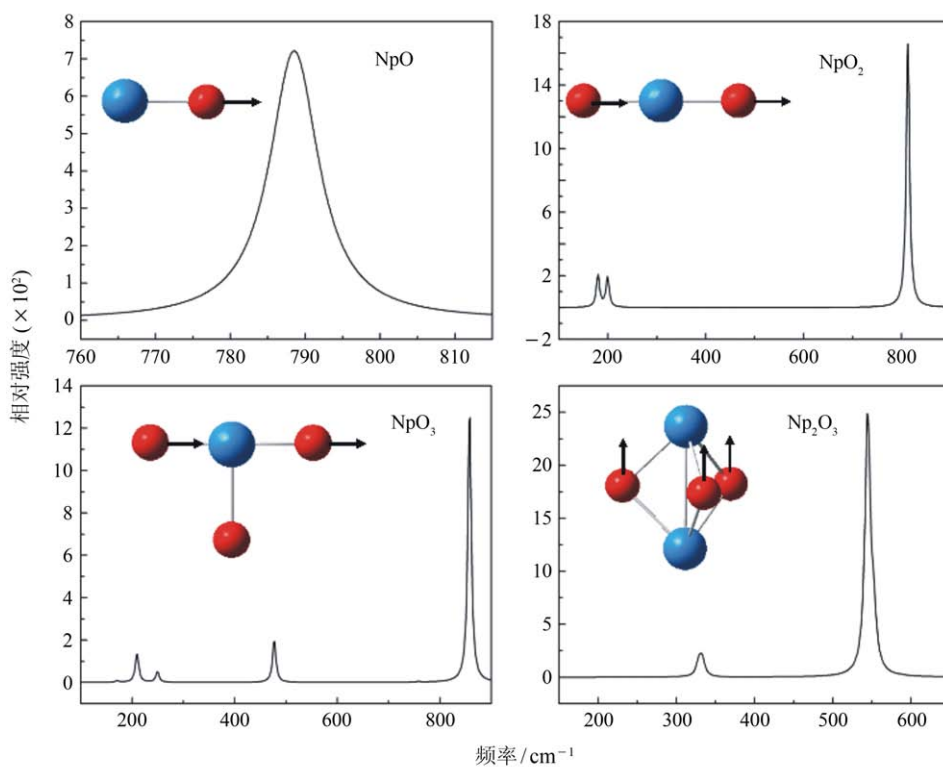


图 5 (在线彩图) 不同基态分子的红外振动光谱 (IR) 及对应最大光谱峰值的振动模式

199.22 cm^{-1} 的 2 个小峰可能是不可靠的。NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的最大红外光谱峰值对应的振动频率分别为 788.52 cm^{-1} , 813.28 cm^{-1} , 857.73 cm^{-1} 和 544.11 cm^{-1} , 最大拉曼光谱对应的振动频率分别为 788.52 cm^{-1} , 768.85 cm^{-1} , 758.51 cm^{-1} 和 588.18 cm^{-1} 。图 5 进一步给出了 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 的红外光谱和最大红外峰对应的振动模式, 其中箭头方向表示原子的振动方向。

4 结论

利用 DFT 的 B3LYP 方法, 对 Np 采用 78 个芯电子 RECP 近似下的价电子基组, O 采用 6-311g* 全电子基组, 优化了 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的几何构型, 得到自旋多重度分别为 6, 2, 2 和 9, 对称性分别为 $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, C_{2v} 和 D_{3h} 时相应分子处于稳定结构。电子结构分析表明: 分子能级在 -50 eV 左右的态主要由 Np-6s 轨道形成, 在 -20 eV 附近的态主要由 Np-6p 和 O-2s 轨道混合组成, 而大于 -11 eV 的态主要由 Np-5f 和 O-2p 轨道混合组成。并给出了电子从 Np 到 O 的转移情况。同时, 还给出了 NpO, NpO₂, NpO₃ 和 Np₂O₃ 分子的最大红外光谱峰值对应的振动频率分别为 788.52 cm^{-1} , 813.28 cm^{-1} , 857.73 cm^{-1} 和 544.11 cm^{-1} , 最大拉曼光谱对应的振动频率分别为 788.52 cm^{-1} , 768.85 cm^{-1} , 758.51 cm^{-1} 和 588.18 cm^{-1} 。并对红外光谱最大峰值的振动模式进行了指认。

由于 Np 元素复杂的近简并能级结构, 很难用光谱法测量, 理论计算也非常困难。所以目前相关的理论和实验研究都较少。本文选取了准确的适合分子计算的价电子基函数和核有效势, 对 Np 的氧化物的结构和性质进行了精确的量子化学计算, 为进一步探索其它锕系元素的结构和性质提供了普适的理论方法, 从而为研究核燃料及其后处理过程相关的锕系化合物的物理化学性质奠定基础, 同时为核废弃物对环境危害性的评估以及放射性废弃物处理方案的制定提供了理论基础和科学依据。

参考文献:

[1] KORZHAVYL P A, ANDERSSON D A, JOHANSSON B,

et al. Nat Mater, 2004, **3**: 225.

- [2] DIN Sundong, YIA Chuanqin, CHEN Wenjun. Chemical Research and Application, 2000, **12**: 1. (in Chinese)
(丁颂东, 夏传琴, 陈文浚. 化学研究与应, 2000, **12**: 1.)
- [3] SHEN Yaosun, LIU Chengan. Nuclear Physics Review, 2000, **17**(4): 225. (in Chinese)
(沈姚崧, 刘成安. 原子核物理评论, 2000, **17**(4): 225.)
- [4] LUNDRGREN D L, HAHN F F, CARLTON W W, *et al.* Radiat Res, 1997, **147**: 598.
- [5] OGHISO Y, YAMSDA Y, ISHIGREW N, *et al.* J. Radiat Res, 1994, **35**: 222.
- [6] CHOPPIN G R, LILJENZIN J O, RYDBERG J. Radiochemistry and Nuclear Chemistry[M]. London: Butterworth Heinemann, 2001: 21.
- [7] GUBANOV V A, ROSEN A, ELLIS D E. J Phys Chem Solids, 1978, **40**: 17.
- [8] PETIT L, SVANE A, SZOTEK Z, *et al.* Phys Rev B, 2010, **81**: 045108.
- [9] VEAL B W, LAM D J, DIAMOD H, *et al.* Phys Rev B, 1977, **15**: 2929.
- [10] KUBO K, HOTTA T. Phys Rev B, 2005, **72**: 144401.
- [11] PAIXAO J A, DETLEFS C, LONGFIELD M J, *et al.* Phys Rev Lett, 2002, **89**: 187202.
- [12] TOKRNAGA Y, AOKI D, HOMMA Y, *et al.* Phys Rev Lett, 2006, **79**: 257601.
- [13] LOVESEY S W, BALCAR E, DETLEFS C. J Phys C, 2003, **15**: 4511.
- [14] MAGNANI N, CARRETTA S, CACIUFFO R. Phys Rev B, 2008, **78**: 104425.
- [15] SAKAI O, SHIINA R, SHIBA H, *et al.* J Phys Soc Jpn, 2005, **74**: 457.
- [16] BECKE A D. J Chem Phys, 1993, **98**: 5648.
- [17] HAY P J, MARTIN R L. J Chem Phys, 1998, **109**: 3875.
- [18] KAHN L R, HAY P J, COWAN R D. J Chem Phys, 1978, **68**: 5.
- [19] KAHN L R, BAYBUTT P, TRUHLAR D G. J Chem Phys, 1976, **65**: 10.
- [20] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 03. Revision E.01. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2004.
- [21] LI Peng, JIA Tingting, GAO Tao, *et al.* Chin Phys B, 2012, **21**: 043301. (in Chinese)
(李鹏, 贾婷婷, 高涛, 等. 物理学报, 2012, **21**: 043301.)
- [22] CHEN Jun, MENG Daqiao, DU Jiguang, *et al.* Acta Physica Sinica, 2010, **59**: 1658. (in Chinese)
(陈军, 蒙大桥, 杜际广, 等. 物理学报, 2010, **59**: 1658.)

Theoretical Study on Molecular Structure and Spectrum of Neptunium Oxides

WU Fangxian^{1, 2}, DU Lei qiang^{1, 2}, DONG Chenzhong^{1, 2}, WANG Yongcheng³

(1. Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics & Functional Materials of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Joint Laboratory of Atomic and Molecular Physics, Northwest Normal University and Institute of Modern Physics of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730070, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The NpO, NpO₂, NpO₃ and Np₂O₃ molecules geometric configurations have been optimized by using the B3LYP method of density functional theory (DFT), and the information of the electron transfers from Np to O atoms has also been analyzed. The results show that NpO, NpO₂, NpO₃ and Np₂O₃ molecules stay in the stable structure when their spin multiplicities are 6, 2, 2 and 9, and symmetries are $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$, C_{2v} and D_{3h} , respectively; For all molecules, molecular orbitals were formed from Np-6s orbital when energy near -50 eV, formed from Np-6p mixture with O-2s orbitals when the energy near -20 eV, and formed from Np-5f mixture with O-2p orbitals when the energy greater than -11 eV. Meanwhile, the vibrational frequencies and spectral data of the ground state structure have been given. We also identified vibrational modes corresponding to the maximal peaks of infrared spectrum.

Key words: neptunium oxide; relativistic effective core potential; electronic structure

Received date: 22 Apr. 2013; **Revised date:** 14 May 2013

Foundation item: National Natural Science Foundation of China(91126007)

Corresponding author: DONG Chenzhong, E-mail:dongcz@nwnu.edu.cn.

<http://www.npr.ac.cn>