

Np(NO₃)_n^q ($n = 1\text{---}6$, $q = -2\text{---}+3$) 配合物的结构和性质

马磊 殷耀鹏 丁晓彬 董晨钟

Structures and properties of Np(NO₃)_n^q ($n = 1\text{---}6$, $q = -2\text{---}+3$) coordination compound

Ma Lei Yin Yao-Peng Ding Xiao-Bin Dong Chen-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 063101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.063101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[SrBi₄Ti₄O₁₅ 的化学键性质和铁电性研究](#)

[The chemical bond properties and ferroelectricity studies of SrBi₄Ti₄O₁₅](#)

物理学报.2016, 65(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.063101>

[⁶Li³²S 双原子分子的光谱和辐射跃迁理论研究](#)

[Theoretical study of the spectra and radiative transition properties of ⁶Li³²S](#)

物理学报.2016, 65(3): 033101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.033101>

[In₂O₃ 晶体电子结构和光吸收机理研究](#)

[Study on the electronic structures and the optical absorption mechanism of In₂O₃ crystals](#)

物理学报.2015, 64(19): 193101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193101>

[5d 过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应: 可能存在的二维长程磁有序](#)

[Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms:possible two-dimensional long-range magnetic orders](#)

物理学报.2017, 66(6): 063102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.063102>

[应变对两层半氢化氮化镓薄膜电磁学性质的调控机理研究](#)

[Strain field tuning the electronic and magnetic properties of semihydrogenated two-bilayer GaN nanosheets](#)

物理学报.2016, 65(2): 023101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.023101>

[分子空位缺陷对环三亚甲基三硝胺含能材料几何结构、电子结构及振动特性的影响](#)

[Analyses of the influences of molecular vacancy defect on the geometrical structure, electronic structure and vibration characteristics of Hexogeon energetic material](#)

物理学报.2015, 64(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243102>

Np(NO₃)_n^q ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) 配合物的 结构和性质*

马磊 殷耀鹏 丁晓彬 董晨钟[†]

(西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 兰州 730070)

(2016年10月13日收到; 2016年12月8日收到修改稿)

利用密度泛函理论的B3LYP杂化方法, 在相对论有效芯势模型下, 使用Gaussian 03程序对IV价镎离子(Np⁴⁺)与硝酸根离子(NO₃⁻)形成的几种配合物Np(NO₃)_n^q ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$)的几何结构进行了优化, 给出了其结构参数及性质。研究发现: Np⁴⁺与NO₃⁻在结合过程中均以双齿模式结合, 且Np⁴⁺与2(NO₃⁻)结合形成的Np(NO₃)₂²⁺配合物的Np—N键及Np—O键的键长最短, 但Np⁴⁺与4(NO₃⁻)结合形成的Np(NO₃)₄配合物的结合能最大、结合最稳定。最后, 进一步计算了Np(NO₃)₄配合物的红外光谱, 通过与已有的实验数据对比的一致性, 确认了本文计算结果的可靠性。

关键词: Np(NO₃)_n^q, 密度泛函理论, 结合能, 红外光谱分析

PACS: 31.10.+z, 31.15.E-, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.66.063101

结构及其性质的进一步研究显得尤为重要。

1 引言

随着社会和科学技术的发展, 核能的使用越来越受到重视。但是, 随之而来的是大量核废料处理问题也变得日益尖锐。目前研发的处理核废料主流方法是普雷克斯(PUREX)流程^[1]。在PUREX流程中, 将核燃料在释放能量过程中所产生的裂变产物和逐渐积累起来的超铀元素, 即乏燃料, 溶解到硝酸之中, 通过加入萃取剂以萃取方式将乏燃料中有可利用价值的铀(U)和钚(Pu)进行分离与回收。但是, 分离与回收过程中会受其他超铀元素的影响, 如镎(Np)元素^[2,3]。所以, 分离Np元素对每个分离与回收过程至关重要。另一面, 在溶解乏燃料的硝酸盐溶液中镎离子以IV, V和VI价态存在。其中, Np(V)在硝酸溶液中最稳定, 但是在受硝酸浓度与氧化还原等条件的影响下, Np(V)部分转化为Np(IV)和Np(VI)^[1]。因此, 在转化过程中Np(IV)和Np(VI)与NO₃⁻所形成的镎的硝酸盐的

在过去的一段时间内, 人们对Np(IV, V, VI)在硝酸中所形成的配合物已进行了一些研究。例如, Laidler^[4]对Np(IV, V, VI)的硝酸盐在不同的环境中的磁性、红外光谱和X射线进行了实验测量。Skilling和Nazaroff用噻吩甲酰三氟丙酮萃取法研究了Np⁴⁺和NO₃⁻的络合作用, 得到了硝酸镎(IV)的水溶液的吸收光谱, 并且算出硝酸根络合物的逐级稳定常数和总稳定常数的对数值^[5]。Yin等^[6]对镎酰离子(NpO₂⁺)与n(NO₃⁻)结合形成的NpO₂(NO₃)_n^q ($n = 1\text{--}3$; $q = 0, -1, -2$)配合物结构的稳定性进行了详细研究, 研究表明NpO₂⁺与2(NO₃⁻)结合得最强, 分子最稳定。此外, 也有研究采用密度泛函理论方法对NpO₂⁺与N, N, N', N'-四甲基-3-乙二酸-戊二酰胺(TMOGA)^[7]以及BTBP(bis-triazinyl bipyridine)类^[8]配体的相互作用进行了表征。尽管对Np(IV, V, VI)及NO₃⁻进行了一些研究, 但是这些研究主要针对实验所获得的结论, 理论计算较少且研究比较分散。因此, 系

* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 91126007)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn

统地获得 Np^{4+} 及其与 NO_3^- 所形成的化合物的结构和性质显得更加重要。在本文中，利用 B3LYP 杂化密度泛函理论方法对 Np^{4+} 与 NO_3^- 结合生成 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物的结构和性质进行了系统研究。

2 理论方法

密度泛函理论利用电子密度代替电子波函数来描述分子体系的物理和化学性质。密度泛函理论的核心是确定一个比较好的交换相关泛函形式，并且将交换泛函和相关联合起来进行计算。本文所使用的是包含梯度修正的 B3LYP 方法^[9-13]。对于重元素原子考虑到核电荷数比较大，芯层电子比较多，相对论效果明显，使用常规算法成本较高且时间太长，因此必须采用一个近似方法进行求解。其次，鉴于单原子在形成分子过程中其性质主要由价电子层决定，其内层电子影响并不大。因此，研究中采用相对论原子有效芯势近似。对于元素镎采用斯图加特大学构造的芯层包含 60 个电子的相对论有效芯势 (RECP)^[14-16]。这种有效芯势用一个“赝势”代替重元素中内层电子与价电子层之间的相互作用，将芯层 60 个电子以外的 $n = 5$ 壳层 (5s, 5p, 5d, 5f)，以及 6s, 6p, 6d, 7s 轨道上的电子当作价电子层处理，所对应的收缩基函数为 $(12s11p10d8f)/[8s7p6d4f]$ 。本组在三卤化镎分子的结构和化学键性质的研究中采用了这种 Np 的 60 个电子 RECP，通过计算得到 NpX_3 的电荷转移、电子态密度、分子化学键能、光谱和分子稳定性的相关数据，最终计算结果与实验值较为符合。这表明 Np 采用 60 个电子的 RECP 计算所给出的相关数据结果是可信的^[17]。对于其余元素 (N, O) 采用 6-31+G* 全电子基函数^[18,19]。

计算 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物稳定性的过程实际上是在研究镎离子和硝酸根之间的相互作用强度，需要对镎离子和硝酸根离子的结合能进行计算。在计算过程中使用以下结合能 E 计算公式：

$$\begin{aligned}\Delta E[\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q] \\ = E[\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q] - E[\text{Np}^{4+}] - nE[\text{NO}_3^-],\end{aligned}$$

式中 $E[\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q]$ 为 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物的总能量， $E[\text{Np}^{4+}]$ 为 Np^{4+} 的能量， $E[\text{NO}_3^-]$ 为配体 NO_3^- 的能量， n 为配体的个数。

同时，在结合能计算过程中，除了计算方法以及基组对最终的结果有较大影响外，还需考虑基组叠加误差^[20]，即 BSSE。因此对结合能的计算公式修正如下：

$$\begin{aligned}\Delta E[\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q] \\ = E[\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q] - E[\text{Np}^{4+}] - nE[\text{NO}_3^-] \\ + E[\text{BSSE}].\end{aligned}$$

最后，本文的所有计算过程均在 Gaussian 03^[21] 程序中完成，并且所有结构在优化过程中均加入了频率计算，计算结果均无虚频，从而保证了结构体系的稳定性。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 化合物的稳定结构

硝酸溶液中 Np^{4+} 与 NO_3^- 结合可形成 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物。计算中分别优化了 Np^{4+} 与 $n(\text{NO}_3^-)$ ($n = 1-6$) 结合得到的 $\text{Np}(\text{NO}_3)^{3+}$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_3^+$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_5^-$ 和 $\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 六种硝酸盐的几何结构，得到的稳定几何结构如图 1 所示。可以看到，在稳定的几何结构中所有的硝酸根离子与

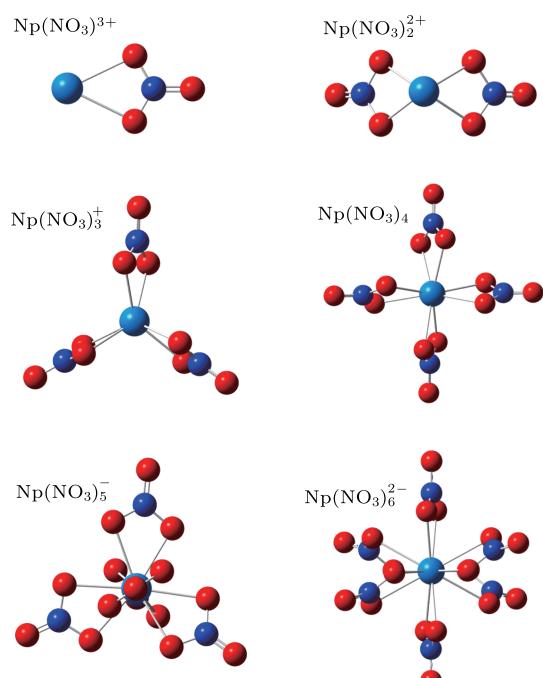


图 1 (网刊彩色) $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物的稳定几何结构

Fig. 1. (color online) The stable geometrical structures of compounds $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$).

镎离子均以双齿模式结合在一起,且硝酸根离子被镎原子束缚在其周围,并且以对称的形式存在。这表明 Np^{4+} 与 NO_3^- 以双齿模式结合时原子之间的相互作用更加强烈,形成的配合物更加稳定。双齿模式的稳定性与施彼得和王金枝^[22]在研究

Nd 与 NO_3^- 结合形成 $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO})_3]2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的结论一致(注:以下 O_{eq} 均表示 NO_3^- 上的两个以双齿形式与 Np^{4+} 结合的氧原子)。

在优化的几何结构中, $\text{Np}(\text{NO}_3)^q$ 配合物中的 Np 原子与 NO_3^- 中的所有原子处在同一平面内。

表1 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n=1-6$, $q=-2-+3$) 配合物的稳定结构参数表(单位: 键长 Å/键角(°))

Table 1. The geometrical parameters of coordination compound $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n=1-6$, $q=-2-+3$) (bond distance Å/ bond angle (°)).

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
$r(\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}})$	2.488	2.213	2.298	2.414	2.463	2.518
	2.487	2.213	2.308	2.358	2.533	2.512
	2.212	2.310	2.413	2.473	2.517	
	2.213	2.300	2.359	2.518	2.512	
		2.297	2.359	2.463	2.513	
		2.308	2.412	2.497	2.516	
			2.358	2.493	2.511	
			2.414	2.518	2.510	
				2.497	2.511	
				2.453	2.510	
					2.511	
					2.512	
						2.51 [23]
$r(\text{Np}-\text{N})$	2.872	2.735	2.787	2.843	2.920	2.956
		2.735	2.784	2.843	2.903	2.988
			2.785	2.843	2.902	2.975
				2.843	2.920	2.988
					2.894	2.955
						2.975
$r(\text{N}-\text{O})$	1.289	1.161	1.179	1.196	1.212	1.226
		1.161	1.179	1.196	1.212	1.227
			1.179	1.196	1.213	1.226
				1.196	1.212	1.227
					1.211	1.228
						1.226
$\theta(\text{O}_{\text{eq}}-\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}})$	51.544	58.123	56.005	54.075	52.277	50.317
		58.123	56.053	54.078	52.243	50.225
			56.113	54.073	51.953	50.443
				54.078	52.277	50.437
					51.956	50.412
						50.225

$\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 配合物中的 Np 原子与两个 NO_3^- 成一个“V”字形, 其中 Np 原子位于尖端之上, Np 原子与 N 原子间 ($\text{N}-\text{Np}-\text{N}$) 组成的夹角为 112° . $\text{Np}(\text{NO}_3)_3^+$ 与 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 分子中 Np 原子与 NO_3^- 中的 N 原子均在一个平面上, 并且 N 原子在平面上以一个三角形和矩形的形式存在, Np 原子则基本处在三角形和矩形的重心之上, 且 NO_3^- 的位置则都是等价的, 在空间以 Np 原子为原点对称存在. 值得注意的是在 $\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ 中, 有两个 NO_3^- 与 Np 原子在一个轴上, 其余四个 NO_3^- 则是以交叉对称形式存在.

为了研究 Np^{4+} 在与配体形成配合物过程中是否会影响到配体的结构发生变化, 我们通过计算得到配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 中 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 与 $\text{Np}-\text{N}$ 间的键长以及 NO_3^- 中两个 O 原子与 Np 原子所组成的键角 θ ($\text{O}_{\text{eq}}-\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$), 与此同时得到配体 NO_3^- 中 $\text{N}-\text{O}$ 键键长, 通过结构参数来确定配体的结构变化. 表 1 列出了配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ 中 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$, $\text{Np}-\text{N}$ 间的键长, $\text{O}_{\text{eq}}-\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 间的键角 θ 以及配体 NO_3^- 中 $\text{N}-\text{O}$ 键长的参数大小. 例如: Np^{4+} 在与 $2(\text{NO}_3^-)$ 结合过程中, 配体 NO_3^- 的 $\text{N}-\text{O}$ 间的键长和配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 中的 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 与 $\text{Np}-\text{N}$ 间的键长均发生了突变, 分别减小 0.128 \AA , 0.275 \AA , 0.147 \AA , 之后其键长又平缓的变大. 同样, 配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 中 θ 键角也发生了突变, 增大 6.579° , 达到最大值为 58.12° , 之后随着 NO_3^- 个数的继续增加 θ 键角则在逐渐变小.

综上所述: 随着 NO_3^- 个数的增加 ($n = 1, 2$), Np^{4+} 使得配体 NO_3^- 中的 N, O_{eq} 原子向 Np 原子逐渐靠近; 当 $n = 2$ 时, 配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 中 Np 原子与 N, O_{eq} 原子间 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 与 $\text{Np}-\text{N}$ 键键长及配体 NO_3^- 中 N 原子与 O 原子间 $\text{N}-\text{O}$ 键键长均发生了突变, 且距离达到最小, 这表明 Np^{4+} 对 $2(\text{NO}_3^-)$ 较为敏感. 另一方面, 配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 中 Np 原子与 O_{eq} 原子间的键角 $\theta(\text{O}_{\text{eq}}-\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}})$ 在整个结合过程中变化幅度达到 7.8° , 即 Np^{4+} 在与其配体 NO_3^- 形成配合物过程中对配体 NO_3^- 的结构影响较大.

3.2 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 电荷布居

表 2 列出了配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 中 Np 原子和 NO_3^- 中各原子的电荷布居

情况. 从表 2 可以看到, NO_3^- 作为负电中心, NO_3^- 中两个参与配位的 O_{eq} 原子始终载带负电荷. 随着 NO_3^- 个数的增加 ($n = 1-3$), 从配体到 Np^{4+} 的电荷转移增多, 使 Np 原子载带的正电荷减小. 中心 Np 原子一直处于失电子状态. 当 $n = 2$ 时, Np^{4+} 有较多的正电荷且平均分配到 NO_3^- 后所带的电荷量仍然较大, O_{eq} 也带有较大的电荷量, 此时二者间的库仑引力最强, 且占主导地位, 以至于 NO_3^- 整体向 Np 靠近. 因此, 当 $n = 2$ 时, $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 与 $\text{Np}-\text{N}$ 间的键长最短, $\theta(\text{O}_{\text{eq}}-\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}})$ 键角最大. 当 $n = 3$ 时, 虽然 Np^{4+} 仍然有较强的拉电子能力, 但从每个 NO_3^- 向 Np^{4+} 转移的电荷减少, NO_3^- 整体开始远离 Np 原子. 当 $n \geq 4$ 时, 配合物中的正电荷被中和 ($\text{Np}(\text{NO}_3)_4$) 并逐渐开始带负电荷. 由于硝酸根之间的静电排斥作用以及它们之间与 Np 配位的竞争, 单个硝酸根与 Np 的相互作用趋弱, 并且单个硝酸根向 Np 的电荷转移也减少, 因此, 从表 2 可以看出, 在配合物中硝酸根的数目大于 4 时, 硝酸根中 N 和未参与配位的 O 原子开始载带负电荷. 以上结果与表 1 中的配合物结构参数的变化趋势完全一致, 表明静电相互作用在 Np^{4+} 与硝酸根形成的配合物中有重要作用.

3.3 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 分子化合物的结合能

为了研究配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 中 Np^{4+} 与 NO_3^- 之间的相互作用强度及分子的稳定程度, 我们计算了 Np^{4+} 与 NO_3^- 之间的结合能. 图 2 给出六种 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物结合能的折线图. 通过计算我们发现, Np^{4+} 在结合不同个数 $n(\text{NO}_3^-)$ ($n = 1-6$) 时结合能不同. 其中, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 在结合过程中的结合能最负, 其值为 -417 kcal/mol . 结合能的变化趋势表明, 在这些 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1-6$, $q = -2-+3$) 配合物中, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 中 Np^{4+} 与 NO_3^- 之间的相互作用最强, 这就意味着 Np^{4+} 更倾向于结合 $4(\text{NO}_3^-)$ 形成稳定的 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 配合物, 即配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 更加稳定. 另外, 我们在计算中也考虑了 BSSE, 发现 BSSE 对我们的计算结果影响很小(图 2). 例如, 考虑 BSSE 后, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 中的结合能上升了 11 kcal/mol .

表2 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) 配合物中的Np原子与硝酸根各原子的电荷转移

Table 2. Charge transfer of Np atoms in $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) coordination compound with atoms in nitric acid.

$\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$	Np	O_{eq}	N	$\text{O}(\text{N}-\text{O})$
$\text{Np}(\text{NO}_3)^{3+}$	2.429	[-0.007, -0.007]	0.062	0.496
$\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$	1.960	[-0.095, -0.094] [-0.095, -0.094]	0.040 0.040	0.169 0.169
$\text{Np}(\text{NO}_3)_3^+$	1.727	[-0.181, -0.185] [-0.180, -0.184] [-0.180, -0.183]	0.089 0.083 0.085	0.038 0.038 0.037
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4$	1.789	[-0.157, -0.201] [-0.156, -0.202] [-0.156, -0.202] [-0.157, -0.202]	-0.020 -0.021 -0.021 -0.022	-0.069 -0.069 -0.068 -0.068
$\text{Np}(\text{NO}_3)_5^-$	1.760	[-0.138, -0.166] [-0.106, -0.176] [-0.165, -0.139] [-0.175, -0.103] [-0.185, -0.183]	-0.077 -0.077 -0.138 -0.139 -0.075	-0.147 -0.143 -0.143 -0.137 -0.143
$\text{Np}(\text{NO}_3)_6^{2-}$	1.701	[-0.058, -0.058] [-0.052, -0.054] [-0.044, -0.053] [-0.055, -0.046] [-0.042, -0.050] [-0.043, -0.048]	-0.311 -0.312 -0.312 -0.312 -0.312 -0.311	-0.203 -0.207 -0.203 -0.204 -0.203 -0.204

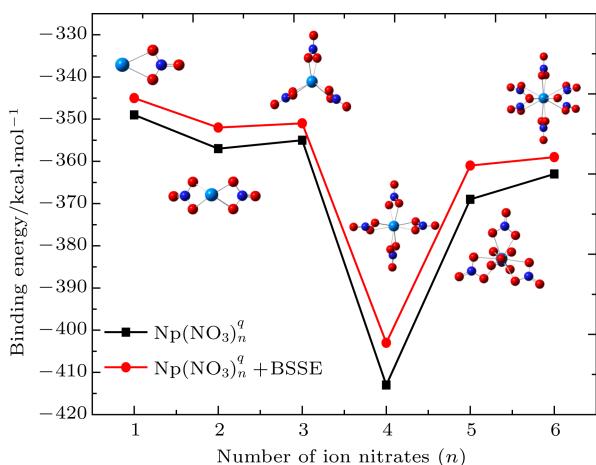


图2 (网刊彩色) $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) 配合物结合能的变化规律

Fig. 2. (color online) Binding energy of coordination compound $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$).

3.4 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 的红外 (IR) 光谱

IR光谱主要用于化合物鉴定和分子结构的表征,也可以用于定量分析。接下来我们就对稳定结构 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 配合物的 IR 光谱进行讨论。图3为配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 在气相和液相条件下的理论计算 IR 光谱图,在 $0\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 有多个 IR 吸收峰,强的红外振动主要集中在 200 cm^{-1} 以及 $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 波数范围。光谱中相对强度最大的谱峰出现在 1600 cm^{-1} 附近,振动强度最大的位置来自于 NO_3^- 中 $\text{N}-\text{O}$ 的伸缩振动。另外, 269 cm^{-1} 指认为 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 对称伸缩振动, 750 , 800 , 1054 和 1276 cm^{-1} 依次分别为 $\text{N}-\text{O}_{\text{eq}}$ 剪式振动、摇摆振动、伸缩振动以及反对称伸缩振动。

表3 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 配合物在不同溶液中的波数值 (cm^{-1})
Table 3. Wave number of coordination compound in different solutions (cm^{-1}).

compound	v	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2.5\text{DMA}$ [4]	—	1278	1033	751	1515	807
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]	—	1287	1034	762	1524	804
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$ [4]	—	1269	1020	743	1543	801
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ (gas)	281	1243	1024	737	1678	797
$\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ (aq)	269	1276	1054	750	1599	800

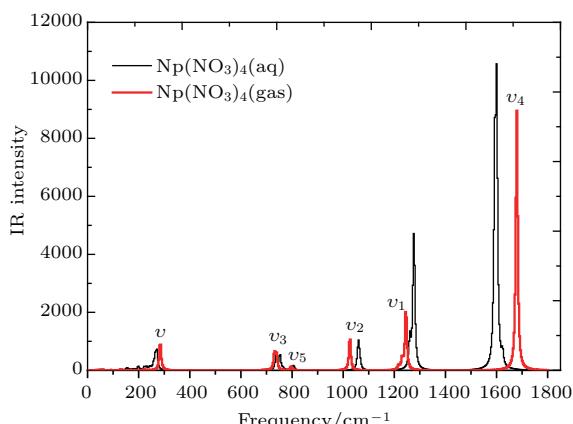


图3 (网刊彩色) 计算得到的 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 配合物的 IR 光谱图

Fig. 3. (color online) The calculated IR spectra for $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ compound.

表3 同时列出了 Laidler 等^[4] 对 Np^{4+} 硝酸盐在不同的溶液环境中的 IR 光谱进行的实验测量结果, 实验中测了 v_1 — v_5 的波数。同时, 也给出了本文通过理论计算得到的 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 在气相和液相条件下相应振动的波数。经过对比不难发现, 配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 在不同溶液中的 v_1 , v_2 , v_3 和 v_5 波数值的实验结果与理论计算结果符合很好, 其中液相条件的计算结果相比气相条件更符合实验结果。但 v_4 的计算结果偏较大, 这可能是因为 v_4 作为 NO_3^- 中 N—O 的伸缩振动, 其 O(N—O) 原子离 Np 原子最远, 受溶液环境的影响较大。

4 结 论

本文基于密度泛函理论的 Gaussian 03 程序, 系统研究了 IV 价镎离子 (Np^{4+}) 与不同个数的硝酸根离子结合形成的配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1$ — 6 , $q = -2$ — $+3$) 的结构和性质。研究结果表明, $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ 配合物以双齿形结合为稳定的结合形式; 其次, 在一般情况下, 键长短、键能大, 破坏该键

就困难, 物质就越稳定。在本文中 Np^{4+} 与 $2(\text{NO}_3^-)$ 之间形成的配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ 中 Np 与 NO_3^- 中的 N, O_{eq} 原子间的距离最短。但是根据结合能的计算, Np^{4+} 更倾向于结合 $4(\text{NO}_3^-)$ 形成稳定的配合物 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 。最后对稳定结构 $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ 配合物进行 IR 光谱计算, 并且与实验数据进行对比, 结果符合比较好。

参考文献

- Zhou W G 2011 *Prog. In. Chem.* **23** 1272 (in Chinese) [韦悦周 2011 化学进展 **23** 1272]
- Tian G X 2015 *J. Nucl. Radioanal.* **37** 276 (in Chinese) [田国新 2015 核化学与放射化学 **37** 276]
- Wu Y P 1996 *Atom. En. Sci. Technol.* **30** 179 (in Chinese) [吴宇平 1996 原子能科学技术 **30** 179]
- Laidler J B 1966 *J. Chem. Soc. A* **88** 780
- Sergei Mikhailov B A (translated by Zhang X X, Zhu J, Zhao S Z) 1971 *Neptunium in Analytical Chemistry* (Beijing: Atomic Energy Press) pp19—23 (in Chinese) [米哈伊洛夫 B A 著(张心祥, 祝疆, 姜延林, 赵守真 译)1971 镎的分析化学 (北京: 原子能出版社) 第 19—23 页]
- Yin Y P, Dong C Z, Ding X B 2015 *Chem. Phys. Lett.* **635** 134
- Zeng J H, Yang X, Liao J L, Liu N, Yang Y Y, Chai Z F, Wang D Q 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16536
- Yang X, Liang Y N, Ding S D, Li S J, Chai Z F, Wang D Q 2014 *Inorg. Chem.* **53** 7848
- Vallet V, Macak P, Wahlgren U, Grenthe I 2006 *Theor. Chem. Acc.* **115** 145
- Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- Schreckenbach G, Hay P J, Martin R L 1999 *J. Comput. Chem.* **20** 70
- Ehlers A W, Frenking G 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 1514
- Zheng Y Y, Ren G M, Chen R, Wang X M, Chen X H, Wang L, Yuan L, Huang X F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 213101 (in Chinese) [郑圆圆, 任桂明, 陈锐, 王兴明, 谌晓洪, 王玲, 袁丽, 黄晓凤 2014 物理学报 **63** 213101]
- Cao X, Dolg M, Stoll H 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 487

- [15] Cao X, Dolg M, Stoll H 2004 *J. Molec. Struct. (Theochem)* **673** 203
- [16] Kuchle W, Dolg M, Stoll H, Preuss H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7535
- [17] Yin Y P, Dong C Z, Du L Q 2014 *Eur. Phys. J. D* **68** 1
- [18] Hay P J, Martin R L 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3875
- [19] Glukhovtsev M N, Pross A, McGrath M P 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 1878
- [20] Boys S F, Bernardi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 553
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery Jr J A, Vreven T, Kudin K N, Burant J C 2004 *Gaussian 03 Revision B. 05* (Wallingford: Gaussian Inc)
- [22] Shi B D, Wang J Z 1991 *J. Xiamen Univ.* **1** 55 (in Chinese) [施彼得, 王金枝 1991 厦门大学学报 (自然科学版) **1** 55]
- [23] Allen P G, Bucher J J, Shuh D K, Edelstein N M, Reich T 1997 *Inorg. Chem.* **36** 4676

Structures and properties of $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) coordination compound*

Ma Lei Yin Yao-Peng Ding Xiao-Bin Dong Chen-Zhong[†]

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

(Received 13 October 2016; revised manuscript received 8 December 2016)

Abstract

In the process of nuclear waste disposal, the valuable uranium and plutonium are recycled and separated by dissolving the spent fuel in nitric acid. However, transuranic Np greatly influences the process of separation and recovery. Therefore, it is vital to study the structure and properties of nitrate, which is combined with neptunium ions and nitric acid. Furthermore, there are few researches about nitrate formed by tetravalent neptunium ions. So in this article, by using B3LYP hybrid method of density functional theory, the Gaussian 03 program is used to optimize the geometric construction of the coordination compounds $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$ ($n = 1\text{--}6$, $q = -2\text{--}+3$) formed by the tetravalent neptunium ions (Np^{4+}) and nitrate ion (NO_3^-). Under the relativistic effective core potential model, the structure parameters and properties are reported. It is found that NO_3^- coordinates to Np^{4+} as a bidentate ligand, and the $\text{Np}-\text{N}$ and $\text{Np}-\text{O}$ bonds are the shortest in $\text{Np}(\text{NO}_3)_2^{2+}$, while the binding energy of the $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ is the largest. The infrared spectra of $\text{Np}(\text{NO}_3)_4$ are calculated in the gas and liquid phase. Comparing with the available experimental data, the reliability of the calculation results in this work is confirmed.

Keywords: $\text{Np}(\text{NO}_3)_n^q$, density functional theory, binding energy, infrared spectral analysis

PACS: 31.10.+z, 31.15.E-, 31.15.es

DOI: 10.7498/aps.66.063101

* Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91126007).

† Corresponding author. E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn