

相对论赝势的从头计算法 研究铀酰离子电子结构

帅茂兵^a 胡海荣^b 赵鹏骥^a 武胜^a 田安民^{b*}

(a. 中国工程物理研究院 绵阳 621900) (b. 四川大学化学学院 成都 610064)

摘要: 用相对论赝势的从头算法研究了铀酰离子的几何构型和电子结构,得到了与实验数据较一致的键长、键角和 IR 振动频率。铀氧间以 U5f 与 O2p 相互作用为主, U6d 与 O2p 间的键合较小; 同时, U6p、U7s、U6d 和 U5d 杂化轨道与 O2s 间也有强的相互作用,不同自旋多重度时对铀酰离子总能量计算结果表明, UO_2^{2+} 的基态为 $^1\Sigma_g^+$ 的可能性更大。

关键词: 相对论赝势; 从头算; 铀酰离子; 几何构型; 电子结构; 基态

中图分类号: O641.12

文献标识码: A

1 引言

在锕系化学中,铀酰离子 UO_2^{2+} 是很重要的一种离子,它在铀的化合物中广泛存在。实验及理论研究表明, UO_2^{2+} 在化合物中通常是呈直线型^[1-3],铀氧键长实验值在 1.50 ~ 2.08 Å 内。理论上,根据不同的方法对铀氧键长的计算值也各不同^[2],这个问题一直存在着争议。为了解铀酰离子的成键情况, Kazuyuki Tatsumi、Wadt 和 Pekka Pyykkö 从理论上对铀酰离子的电子结构和振动频率进行了计算^[1-4],并与实验数据进行了比较,一致性较好。但是,用从头算 (ab initio) 方法,对铀酰离子在较高基组水平上进行结构全优化的研究不多,已进行的计算多数未进行 Møller-Plesset 电子相关能量校正,因此,计算结果与实验值相差较大。

本文采用 Hay 提出的准相对论赝势 (RECP) 和 [311/211/21/31] 基组^[5],对氧分别用 6-31G 和 6-31G*, 用 ab initio 方法和 HONDO 95.6 程序^[6],对铀酰离子进行自洽场 (HF) 和二级微扰 (MP2) 结构优化和铀氧成键分析,并对铀酰离子的基态进行了讨论。

2 计算方法

对于含有重金属原子体系的从头计算,常常对重金属采用相对论有效芯势 (RECP) 方法,金属铀的 RECP 方法已进行了详细介绍^[5,7,8]。这里仅对本文采用的 RECP 和基组作一简要概述。相对论有效芯势方法是基于 Dirac Hartree Fock 方法,多电子波函数用考虑了相对论效应(即在波函数中增加了质量速度和 Pauli 方程的 Darwin 项)的单电子 Dirac 径向波函数的线

* 通讯联系人, Email: suqcp@mail.sc.cninfo.net

性组合来表示。原子的芯电子用这种单电子有效芯势代替,作精确相对论处理;而对价层电子,用非相对论原子轨道波函数进行计算。对铀原子,本文采用 Hay 提出的基于 U^{3+} 的原子轨道波函数的准相对论赝势(代替铀原子的 78 个芯电子)和 $[5s4p3d4f/3s3p2d2f]$ 基组^[9],对氧分别用 6-31G 和 6-31G* 基组,在 PC 机上用 HONDO 95.6 程序^[10]对铀酰离子进行自洽场和二级微扰优化和振动分析。

3 结果与讨论

3.1 优化构型和振动分析

铀酰离子的 HF 和 MP2 优化键长、总能和键序列于表 1 中,振动分析结果列于表 2 中。可见, UO_2^{2+} 及 UO_2^+ 的优化结构键长处于实验值下限,而 UO_6^{6-} 的优化键长值则稍大于实验值,这与 Pekka Pyykkö 和 Wadt 等的计算结果^[1, 2]一致。增大氧原子的基组水平,优化结果 U-O 键长稍有减小, U-O 键指数有所降低;而在相同的基组水平上经过 MP2 优化后, U-O 键长有所增大,能量降低很多。所有计算结果都证明铀酰离子为直线型。从振动分析结果可以看出,在较高的基组水平上并经 MP2 能量校正后的振动频率数据优于文献值,与实验值符合得更好。

3.2 成键分析

UO_2^{2+} 的原子轨道布居数和原子电荷列于表 3 中, U-O 键长为 1.757 Å 时,分子占据轨道能量和分子轨道的 Milliken 布居数分析列于表 4 中。可见, U5f 和 U6d 与 O2p 间都有键合,但主要是 U5f 与 O2p 间的键合, U6d 与 O2p 间的键合很小,同时, U6p 与 O2s 间也有强的相互作用

表 1 铀酰离子的 HF 和 MP2 优化键长、总能量和键序

Table 1 Optimized parameters for uranyl with the uranium RECP^[9] and a $[5s4p3d4f]/[3s3p3d2f]$ basis for it and the standard basis sets (6-31G or 6-31G*) for oxygen

Species	Method	Basis set of oxygen	Bond length/Å	Total energy/a.u.	Bond indices		Reference
					U-O	O-O	
UO_2^{2+}	HF	6-31G	1.681	-199.6242	2.23	0.15	
		6-31G*	1.658	-199.6905	2.17	0.18	
	MP2	6-31G	1.789	-200.3062	2.27	0.15	
		6-31G*	1.756	-200.4646	2.15	0.15	
	HF	(9s5p1d)/[3s2p1d]	1.625				[2]
	MP2	(9s5p1d)/[3s2p1d]	1.732				[2]
	HF	-	1.630				[2]
	HF	-	1.700				[2]
UO_2^+	MP2	6-31G*	1.733	-200.2037	1.96	0.13	
	HF	(9s5p1d)/[3s2p1d]	1.712				[2]
	MP2	(9s5p1d)/[3s2p1d]	1.770				[2]
UO_6^{6-}	MP2	6-31G*	2.310	-498.8708	1.06		
	HF	6-31G*	2.190	-497.1771	1.02 ~ 1.10		
	HF	(9s5p1d)/[3s2p1d]	2.148				[2]
	Exp.	-	1.50 ~ 2.08				[2, 3]

表2 铀酰离子进行 HF 和 MP2 优化后振动分析结果

Table 2 Calculated U-O bonding lengths R , ν and IR intensities I

Species	Method	$R/\text{\AA}$	ν_1/cm^{-1}	$I_1/\text{km mol}^{-1}$	ν_3/cm^{-1}	$I_3/\text{km mol}^{-1}$	Reference
UO_2^{2+}	HF (6-31G for oxygen)	1.681	1090	63.0	1022	0.4	
	HF (6-31G* for oxygen)	1.658	1122	66.1	1063	0.8	
	MP2(6-31G for oxygen)	1.757	886	54.6			
	MP2(6-31G* for oxygen)	1.789	870	44.8	819	0.2	
	HF	1.625	1216	-	1209	-	[2]
	MP2	1.732	922	-	922	-	[2]
	Exp.	-	869	-	931	-	[9]
	Exp.	-	874	-	962.5	-	[10]
	Exp.	-	-	-	952.3	-	[11]
UO_2^-	MP2(6-31G for oxygen)	1.733	966	98.5	910	0.3	
	MP2(6-31G* for oxygen)	1.770	1074	-	-	-	
	Exp.	-	808	-	891.9	-	[2]

表3 UO_2^{2+} 的原子轨道布居和原子电荷Table 3 Total mulliken populations for UO_2^{2+} at different optimized bonding length $R(\text{U}-\text{O})/\text{\AA}$

Method	$R/\text{\AA}$	Uranium					Oxygen			
		s^b	p	d	f	q^a	s	p	d	q
HF/6-31G	1.681	2.013	5.975	1.321	2.731	1.960	3.959	4.021		-0.020
HF/6-31G*	1.658	1.970	5.736	1.159	2.578	2.558	3.968	4.256	0.055	-0.279
MP2/6-31G	1.789	2.006	6.003	1.441	2.867	1.683	3.941	3.900		-0.158
MP2/6-31G*	1.757	1.975	5.822	1.309	2.738	2.155	3.967	4.053	0.057	-0.078

a. q is atomic charge. b. Note that 6s electrons are treated explicitly for uranium.

表4 UO_2^{2+} 分子占据轨道能量和分子轨道的 Milliken 布居数分析Table 4 Several occupied orbital eigenvalues and molecular orbital coefficients of $[\text{O}_1-\text{U}-\text{O}_2]^{2+}$, $R=1.757\text{\AA}$

$\epsilon/\text{a.u.}$	Atom U					Atom O_1		Atom O_2	
	s	p	d	ds	f	s	p	s	p
-0.427									
-1.0330	-0.3570		0.3067				0.4295		-0.4295
							0.2643		-0.2643
-1.0396					0.3210		-0.1606		-0.1606
							0.3623		0.3623
							0.2237		0.2237
-1.0396					-0.3210		-0.1606		-0.1606
							-0.3623		-0.3623
							0.2237		0.2237
-1.0534			0.1880				0.2071		-0.2071
							-0.3474		0.3474
							-0.2350		0.2350
-1.0534			-0.1880				0.2071		-0.2071

续表 4

$\varepsilon / \text{a.u.}$	Atom U					Atom O ₁		Atom O ₂	
	s	p	d	ds	f	s	p	s	p
-1.0534							0.3474		-0.3474
							0.2350		-0.2350
-1.0578					-0.6821		0.2953		0.2953
					-0.1843				
-1.4583		-0.3787				-0.2931		0.2931	
		-0.3632				-0.3471		0.3471	
-1.7399		-0.5016							
		-0.4756							
-1.7399		0.5016							
		0.4759							
-1.7838	0.1794			-0.1702		0.1595		0.1595	
	0.4856					-0.3505		-0.3505	
						-0.4323		-0.4323	
-2.0696		0.3102				-0.2414		0.2414	
		0.2986				-0.1601		0.1601	
-2.8467	-0.5948								
	-0.3036								
	-0.2708								
-						-0.7034		0.7034	
-21.1265									
-						0.7034		0.7034	
-21.1265									

Note: the different coefficients in the bars denote different atomic orbitals.

用, Boring 和 Walch 的 MS-X α 和 DVM 法计算^[12, 13] 也得到相同结论, UO_2^{2+} 化合物的 XPS 和 ESCA 光谱结果表明, U6p 和 O2s 能级范围为 $-12 \sim -32 \text{ eV}$, U6p 与 O2s 间存在共价相互作用^[14]. 另外, 由于铀的 6d 和 7s 轨道能级很接近, 发生轨道的杂化, 与 O2s 和 O2p 相互作用形成分子轨道, 如表中本征能量为 -1.0330 和 -1.7838 a.u. 的分子轨道.

3.3 不同自旋多重度时优化结果

UO_2^{2+} 是对称的直线型分子, 这是公认的结果. 但是, 对该离子的电子状态, 特别对其基态电子结构就有很多争论. 研究者普遍认为, UO_2^{2+} 的基态为 ${}^1\Sigma_g^+$ 、 $D_{\infty h}$ 结构^[15-17]. 但也有人认为^[18] UO_2^{2+} 的基态不大可能是 ${}^1\Sigma_g^+$. 本文从能量、优化构型和电子布居数等方面对 UO_2^{2+} 的基态进一步进行了探讨. 不同自旋多重度 (s) 时, 对 UO_2^{2+} 的优化结果如表 5 所示. 由表中数据可见, 随着多重度的增大, U 与 O 原子间距离增大, 体系总能量随着增大. 而且, 有趣的是当 $s=1, 3$ 时, 两个 U-O 键长都相等, 两个氧原子上的电荷也相等; 而当 $s=5$ 时, 两个 U-O 键长分别为 1.880 和 2.009 \AA , 氧原子上电荷分布也不均匀, 从铀氧间键序随自旋多重度的增大而逐渐减小, 也说明当自旋多重度 $s=1$ 时铀氧间结合力更强, 总之, 当自旋多重度为 $s=1$ 时, 体系能量最低, 结构更稳定. 因此, UO_2^{2+} 的基态为 ${}^1\Sigma_g^+$ 的可能性更大.

表 5 UO_2^{2+} 不同自旋多重度时的优化结果

Table 5 HF optimized values of uranyl cation $[\text{O}_1-\text{U}-\text{O}_2]^{2+}$ with different multiplicity with RECP and [311/211/21/31] basis sets¹⁸ for uranium and 6-31G(D) basis set for oxygen

Spin multiplicity		$s=1$	$s=3$	$s=5$
$R/\text{\AA}$	$\text{U}-\text{O}_1$	1.658	1.712	1.880
	$\text{U}-\text{O}_2$	1.658	1.712	2.009
Total energy/a.u.		-199.6905	-199.5967	-199.4297
Bond indices	$\text{U}-\text{O}_1$	2.165	1.979	1.275
	$\text{U}-\text{O}_2$	2.165	1.979	1.058
	O_1-O_2	0.145	0.220	0.112
Atomic charge	U	2.558	2.602	2.403
	O_1	-0.279	-0.301	-0.255
	O_2	-0.279	-0.301	-0.148
Spin populations	U	0	1.874	2.341
	O_1	0	0.063	0.591
	O_2	0	0.063	0.985
Total atomic orbital population	$\text{U}-s$	1.970	1.963	2.426
	$\text{U}-p$	5.736	5.688	5.973
	$\text{U}-d$	1.159	1.083	1.104
	$\text{U}-f$	2.578	2.665	2.093
	O_1-s	3.968	3.985	3.995
	O_1-p	4.256	4.267	4.234
	O_1-d	0.055	0.048	0.025
	O_2-s	3.968	3.985	4.022
	O_2-p	4.256	4.267	4.105
	O_2-d	0.055	0.048	0.022

4 结 论

对铀原子采用相对论赝势和相应的收缩基组,对氧原子采用 6-31G 和 6-31G* 基组,在 HF 和 MP2 水平上对铀酰离子进行结构优化和振动分析。结果表明,铀酰离子为直线型结构, $\text{U}-\text{O}$ 键长和振动频率更接近实验值; $\text{U}-\text{O}$ 间以 $\text{U}5f$ 与 $\text{O}2p$ 相互作用为主, $\text{U}6d$ 与 $\text{O}2p$ 间的键合较小,同时, $\text{U}6p$ 与 $\text{O}2s$ 间以及铀的 $6d$ 、 $7s$ 和它们的杂化轨道与 $\text{O}2s$ 间也有强的相互作用。不同自旋多重度时对铀酰离子总能量计算结果表明, UO_2^{2+} 的基态为 ${}^1\Sigma_g^+$ 的可能性更大。

参 考 文 献

- [1] Wadt W R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**: 6053
- [2] Pyykkö P, Zhao Y F. *Inorg. Chem.*, 1991, **30**: 3787
- [3] Pyykkö P, Li J, Runeberg N. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 4809
- [4] Tatsumi K. *Inorg. Chem.*, 1980, **19**: 2656
- [5] Hay P J. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**: 5469

- [6] Dpuis M, Marquez A, Davidson E R, *et al.* . HONDO 95.6, IBM Corporation, 1995
- [7] Liu Wenjian (刘文剑), Li Lemin (黎乐民). *Huaxue Tongbao* (化学通报), 1994, **11**: 1
- [8] Kahn L R, Hay P J, Cowan R D. *J. Chem. Phys.* , 1978, **68**: 2386
- [9] Loewenschass A, Marcus Y. *Chem. Rev.* , 1984, **84**: 89
- [10] Gal M, Goggin P L, Mink J. *Spectrochem. Acta A*, 1992, **48**: 121
- [11] Hunt R D, Andrews L. *J. Chem. Phys.* , 1993, **98**: 3690
- [12] Boring M, Wood J H, Moskowitz J W. *J. Chem. Phys.* , 1975, **63**: 638
- [13] Walch P F, Ellis D E. *J. Chem. Phys.* , 1976, **65**: 2387
- [14] Veal B W, *et al.* . *Phys. Rev. B: Solid State*, 1975, **12**: 5651
- [15] McGlynn S P, Smith J K. *J. Mol. Spectrosc.*, 1961, **6**: 164
- [16] Newman J B. *J. Chem. Phys.* , 1967, **47**: 85
- [17] Wood J H, Boring M, Woodruff S B. *J. Chem. Phys.* , 1981, **74**: 5225
- [18] Zhu Zhenghe (朱正和), Yin Yong (殷勇), Tan Mingliang (谭明亮), *et al.* . *Chinese J. Atom. Mol. Phys.* (原子与分子物理学报), 1996, **13**: 468

Relativistic Pseudopotential *ab initio* Study of Electronic Structure in Uranyl Cations

Shuai Maobing^a Hu Hairong^b Zhao Pengji^a Wu Sheng^a Tian Anmin^{b*}

(*a. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900*)

(*b. Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064*)

Abstract Geometry and electronic structure of uranyl cations have been calculated with harmonic vibration analysis, using relativistic effective core pseudopotential (RECP) method. The calculated bond lengths and vibrational frequencies have compared favorably with experimental value. U5f-O2p bond dominates in the U-O bonding, while there are strong bonds between U6p, U6d, U7s and d-s hybridizing orbitals with O2s atomic orbital. The calculated results with different spin multiplicity show that the ground state of UO_2^{2+} prefer $^1\Sigma_g^+$.

Key words Uranyl cation, *ab initio*, RECP, Geometry, Electronic structure, Ground state

* To whom correspondence should be addressed, Email: suqcp@mail.sc.cninfo.net