等电子三原子铀化物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 的结构和谐振频率的 CCSD(T) 计算研究

涂喆研¹ 杨冬冬¹ 王 繁^{1,*} 李象远²⁽¹⁾ 四川大学化学学院, 成都 610064; ⁽²⁾ 四川大学化工学院, 成都 610065

摘要: 用小核相对论有效势和 CCSD(T) 方法计算了三原子铀化物 OUO^{2+} , NUN 和 NUO^+ 的平衡键长和谐振频率. 计算结果显示 U 原子内层 $5s5p5d$ 电子相关能对这些化合物性质的影响非常小. 除 NUN 的弯曲振动频率, 旋轨耦合效应对这些化合物的结构和频率的影响并不明显. 本文的计算结果与其他研究组的计算结果以及已有的实验值相比符合较好, 这表明作为单参考态方法, CCSD(T) 能够对这些体系的键长和频率给出较精确的计算结果. 与此前密度泛函理论(DFT)的计算结果相比, CCSD(T) 方法与 PBE0 泛函的结果吻合最好. 本文的工作有助于在用密度泛函方法研究这些体系时选择合适的交换相关泛函, 也为今后的实验研究提供了新的理论数据.

关键词: 铀化物; 耦合簇理论; 旋轨耦合

中图分类号: O641

A CCSD(T) Study on Structures and Harmonic Frequencies of the Isoelectronic Uranium Triatomic Species OUO^{2+} , NUN and NUO^+

TU Zhe-Yan¹ YANG Dong-Dong¹ WANG Fan^{1,*} LI Xiang-Yuan²⁽¹⁾ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China; ⁽²⁾ College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China)

Abstract: CCSD(T) calculations with small-core relativistic effective core potentials for equilibrium bond lengths and harmonic frequencies are presented for uranium triatomic OUO^{2+} , NUN , and NUO^+ species. The inner shell electron correlation of the U atom has almost no effect on the properties of these species, and the spin-orbit coupling only has a small effect, except in the bending mode of NUN . Our results agree reasonably well with previous theoretical results and the available experimental data, which indicates that the single-reference CCSD(T) method can be employed to study these species. Compared with previous results, the CCSD(T) results agree best with density functional theory (DFT) calculations performed using the PBE0 functional. The present work provides new estimates which are useful for future experimental work and for choosing proper exchange-correlation functionals in DFT calculations for these species.

Key Words: Uranium species; Coupled cluster theory; Spin-orbit coupling

1 引言

传统化石燃料属于不可再生资源, 而核能是极具潜力的替代方案, 铀(U)元素是目前主要的核燃料. 由于与生俱来的毒性和放射性, 解决核能的安

全利用和环保问题对大规模发展核能十分重要. 铀元素所形成的最基本的物种形态之一是 OUO^{2+} 阳离子, OUO^{2+} 和许多阴离子(例如 CO_3^{2-} 和 NO_3^-) 形成配合物, 这些阴离子和 OUO^{2+} 被封存在核废料罐中, 它

Received: March 15, 2012; Revised: May 11, 2012; Published on Web: May 11, 2012.

* Corresponding author. Email: wangf@scu.edu.cn; Tel: +86-28-85403537.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20973116).

国家自然科学基金(20973116)资助项目

们形成的配合物通常具有良好的流动性. 核素一旦泄漏, 将对地下水和生物圈产生很大的影响. 理解核素所构成物种形态的性质对阻止核素在环境中的输运有重要作用. 本文关注 OUO^{2+} 阳离子及其等电子化合物 NUN 和 NUO^+ .

实验上对三原子铀化物 XUY 基态性质的研究均建立在稀有气体基质的基础上, 孤立 XUY 的振动光谱目前无法通过实验直接测得. 目前研究三原子铀化物的主要实验手段是基质离析红外光谱(matrix isolation infrared spectroscopy). 已有研究组将其用于测量 OUO 和 NUN 分子的谐振频率, 并确定其为线性分子.¹⁻⁴ 这将有助于确定离子态 OUO^{2+} 的结构和振动频率.^{5,6} OUO^{2+} 阳离子已通过质谱在气相中被观测到,⁷ 但它的结构、振动频率和电子光谱等未见有实验报道. Zhou 和 Andrews⁸ 结合实验和密度泛函计算, 研究了在固体 Ne 中化合物 NUO^+ 、 NUO 和 NThO 的振动光谱, 但是, 对 NUO 和 NThO 的密度泛函计算结果高估了从 Ar 基质到 Ne 基质振动频率的蓝移, 实验值蓝移了 1.6%–2.9%, 而计算值蓝移了 0.0%–5.8%.

由于 XUY 的毒性和放射性等因素阻碍了实验的顺利开展, 因此理论研究孤立的 XUY 能够对这类化合物的性质提供非常重要的信息. 理论上来说, 由于 U 是重原子, 而且 $5f$ 电子的存在使得含 U 化合物的成键模式非常复杂, 要得到 XUY 体系的可靠计算结果, 必须考虑相对论效应和电子相关效应. 目前量子化学中最常用的相对论效应计算方法是相对论有效势方法,⁹ 这个方法将内层电子对外层电子的作用使用有效势代替, 并通过适当选取有效势中的参数来考虑相对论效应. 此外, 采用相对论有效势后, 由于不用直接考虑内层电子, 基函数数目和所要处理的电子数都大大减少, 也可以有效降低计算量. 不考虑旋轨耦合效应时, 相对论有效势方法的计算和非相对论有效势的计算完全一致. 如果考虑旋轨耦合效应, 计算量就会显著增加. U 原子外层电子排布为 $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$. 对于 f 区元素, 其电子的非动态相关通常比较明显, 一般要采用多参考态方法才能得到可靠结果. 但是考虑到化合物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 都是闭壳层体系, 其中 U 的表观化合价为 +6 价, $5f$ 、 $6d$ 和 $7s$ 上的 6 个电子原则上会失去, 因此旋轨耦合效应和非动态相关效应都可能相对较小, 用不考虑旋轨耦合效应的单参考态方法研究这类体系还是能够得到比较精确的结果.

理论上对 XUY 体系基态的研究也相对较少. Pyykkö 等¹⁰ 首先采用准相对论赝势在 Hartree-Fock 自洽场(HF-SCF)级别上研究了化合物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 的结构和谐振频率. 因为 HF 方法没有考虑电子相关效应, 其计算结果与实验值相差较远. 在小核相对论有效势的基础上, Gagliardi 和 Roos¹¹ 采用全活性空间二阶微扰方法(CASPT2)研究了化合物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 的结构和伸缩振动频率, 他们选取 O、N 的 $2p$ 轨道和 U 的 $5f$ 、 $6d$ 、 $7s$ 轨道中与 $2p$ 轨道对称性相同的 6 个轨道组合成的 12 个活性轨道作为活性空间, 12 个电子填充其中进行 CASPT2 计算, 其部分结果与实验值符合得较好. 但是 CASPT2 作为非黑箱方法, 计算结果对活性空间的选择依赖性很大, 一般认为需要把 U 的 $5f$ 、 $6d$ 和 $7s$ 轨道都放入活性空间, 但这样会大大增加计算量. de Jong 等¹² 用全相对论四分量(DHF)在 CCSD/CCSD(T)水平上计算了 OUO^{2+} 阳离子的结构和振动频率, 这对之后的研究起到了重要的参考作用. 王红艳等¹³ 用 B3LYP 泛函计算了化合物 OUO 、 CUC 和 CUO 的结构和热力学性质, 并指出 OUO 晶体最稳定. Marsden 等¹⁴ 用基于相对论有效势的密度泛函方法, 采用多种交换相关泛函研究了化合物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 的结构和谐振频率, 他们的结果显示 GGA 泛函比杂化泛函与 CASPT2 的计算结果吻合更好, 但是, 对于 NUN 分子, GGA 泛函计算得到的弯曲振动频率 $\omega(\pi_u)$ 有虚频. 由于实验和理论数据的缺乏, 依然难以判断哪种泛函更适于研究这类化合物.

耦合簇(CC)方法¹⁵ 具有大小一致性, 可以精确地描述电子的动态相关能, 是目前量子化学中精度最高的常用单参考态方法. 闭壳层 XUY 化合物的非动态相关可能并不显著, 而且 CCSD(T)方法中已经考虑了三重激发的贡献, 在一定程度上能够计算非动态相关能. 2008 年, Dixon 等¹⁶ 采用小核相对论有效势, 用 CCSD(T)方法在不同基组水平上对 OUO^{2+} 阳离子的结构和谐振频率做了预测, 并做了非谐性校正和旋轨耦合校正, 发现非谐性和旋轨耦合效应的贡献均非常小. 在此次工作中, 我们用 CCSD(T)方法计算化合物 OUO^{2+} 、 NUN 和 NUO^+ 的平衡构型和谐振频率. 我们的工作对化合物 NUN 和 NUO^+ 提供了新的理论计算结果, 一方面可以和 CASPT2 的结果比较, 相互检验计算结果的可靠性, 另一方面可以为密度泛函理论(DFT)评估泛函提供参考.

2 计算细节

采用CCSD和CCSD(T)方法计算了化合物OUO²⁺、NUN和NUO⁺的结构和谐振频率, 这些计算采用CFOUR程序包¹⁷完成。CFOUR程序是目前效率最高的耦合簇计算程序之一, 而且能够计算解析能量梯度, 这为自动优化构型和谐振频率计算提供了方便。此外, 我们最近还发展了含旋轨耦合的闭壳层耦合簇方法, 可以计算有旋轨耦合情况下的能量和解析能量梯度,¹⁸⁻²⁰ 但是考虑旋轨耦合后, 计算量约为不考虑旋轨耦合计算的十倍。对这些闭壳层体系, 旋轨耦合的影响可能很小, 因此, 本文的CCSD和CCSD(T)计算中没有考虑旋轨耦合效应对这些化合物的影响。对U原子, 我们采用了小核相对论有效势(ECP60MWB), 内层1s到4f轨道上的60个电子对其它电子的作用使用有效势代替, 在计算中只考虑5s²5p⁶5d¹⁰5f³6s²6p⁶6d¹7s²电子,²¹⁻²³ 同时选取与相对论有效势方法相匹配的基组(14s13p10d8f6g)/[6s6p5d4f3g](ECP60MWB_ANO).²¹⁻²³ 对于N和O原子, 使用全电子基组(13s7p4d3f2g)/[6s5p4d3f2g](aug-cc-pVQZ),²⁴ 在做后自洽场计算时冻结了N和O的1s电子。此外, 由于U的5f轨道半径和5s5p5d轨道半径相差不大, 5s5p5d电子可能对这些体系的性质有一定影响。为了评估U的5s5p5d电子相关能对结构和频率的影响, 我们比较了相关能计算中考虑5s²5p⁶5d¹⁰电子和不考虑这些电子所得结果的差异。平衡构型是

在计算一阶解析能量梯度的基础上采用牛顿-拉普森法优化得到。谐振频率计算中, 平衡构型下能量对核坐标的二阶微商是通过一阶解析能量梯度的数值差分得到。化合物OUO²⁺和NUN的最高对称性为D_{∞h}, NUO⁺阳离子的最高对称性为C_{∞v}。由于电子相关能计算中一般采用分子所属点群的最大阿贝尔子群以简化程序编写的难度, 因此对于化合物OUO²⁺和NUN, 实际计算使用的是D_{2h}对称群, 而NUO⁺阳离子实际计算使用的是C_{2v}点群。此外, 我们还利用ADF2010程序包²⁵用BP86泛函^{26,27}考察了这三个化合物的旋轨耦合效应对键长和振动频率的影响。

3 结果与讨论

化合物OUO²⁺、NUN和NUO⁺的结构和谐振频率的计算结果列在表1至表3中。表中*r*、*ω*和Δ分别代表键长, 频率和频率差(详见表注)。

3.1 OUO²⁺的结构和谐振频率

首先, 考察OUO²⁺阳离子的多参考态特性。CCSD(T)方法和ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)基组计算得到*t*₁系数的模为0.154, 根据*T*₁诊断的定义:²⁸ $T_1 = |t_1| / \sqrt{N}$, 式中*N*为价电子数目, 计算得到OUO²⁺阳离子的*T*₁=0.024, 比参考值(0.02)²⁸略大, 其多参考态特性并不特别明显。从表1的结果可以看出, 在此次计算中, 考虑42个价电子(42VE)的CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)和考虑24

表1 OUO²⁺阳离子的键长和谐振频率

Table 1 Bond length and harmonic frequencies of cation OUO²⁺

Method	<i>r</i> (OU)/nm ^a	<i>ω</i> (<i>π</i> _u)/cm ^{-1 b}	<i>ω</i> (<i>σ</i> _g)/cm ^{-1 c}	<i>ω</i> (<i>σ</i> _u)/cm ^{-1 d}	Δ(A-S)/cm ^{-1 e}	Ref.
CASPT2/ANO-s	0.1714		1043	1153	110	11
CASPT2/ANO-L	0.1705		959	1066	107	11
DHF+CCSD/VTZ+cc-pVTZ(24VE)	0.1697	180	1041	1186	145	12
DHF+CCSD(T)/VTZ+cc-pVTZ(24VE)	0.1715	164	974	1121	147	12
PW91/ECP+DZP+diff	0.1720	107	989	1093	104	14
PBE0/ECP+DZP+diff	0.1688	179	1088	1184	96	14
CCSD/ECP+aVTZ(24VE)	0.1680	199	1093	1176	83	16
CCSD(T)/ECP+aVTZ(24VE)	0.1698	177	1019	1109	89	16
CCSD(T)/ECP+aVQZ(24VE)	0.1690	178	1035	1120	85	16
BP86/ZORA+TZ2P	0.1718	124	985	1087	102	this work
BP86/ZORA/SOC+TZ2P	0.1720	124	987	1086	99	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1672	205	1111	1194	83	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1690	185	1039	1130	91	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1671	213	1117	1200	83	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1689	192	1045	1137	92	this work

^a the bond length between O and U; ^b the bending vibrational frequency; ^c the symmetric vibrational frequency; ^d the asymmetric vibrational frequency; ^e Δ(A-S) is the difference between *ω*(*σ*_u) and *ω*(*σ*_g)

个价电子(24VE)的 CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)计算得到的键长差别为 0.0001 nm, 频率差别在 7 cm^{-1} 以内. 这表明 U 原子内层的 $5s5p5d$ 电子的相关能对 OUO^{2+} 阳离子结构和频率的影响很小.

由于三重激发的引入, 方法 CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE) 与方法 CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE) 的计算结果相比, 键长增加了 0.0018 nm, 弯曲振动频率 $\omega(\pi_u)$ 减小了 21 cm^{-1} , 对称伸缩振动频率 $\omega(\sigma_g)$ 减小了 72 cm^{-1} , 非对称伸缩振动频率 $\omega(\sigma_u)$ 减小了 63 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 与 $\omega(\sigma_g)$ 的差值 $\Delta(\text{A-S})$ 相差 9 cm^{-1} . 这与通常情况下考虑三重激发对构型和频率的影响相一致, 即键长增加而频率减小. 由此可见, 三重激发组态对结构和频率有明显影响, 但对 $\Delta(\text{A-S})$ 影响不大. 从表 1 中可以看到, 本文中计算得到的三重激发对 OUO^{2+} 阳离子键长和频率的影响与此前基于相对论有效势或者 DHF 耦合簇计算得到的三重激发对键长和频率的影响吻合非常好.

此次工作和 Dixon 等¹⁶的计算采用了相同的准相对论(MWB)有效势, 但 Dixon 使用的基组比我们使用基组略大. 比较 Dixon 的 CCSD(T)/ECP+aVQZ(24VE) 结果和此次工作中 CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE) 的结果可以看到, 这两个计算得到的键长完全相同, 三个振动频率的误差都在 10 cm^{-1} 以内, 这也表明了我们所使用基组的精确性. 通过比较 CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE) 结果与 DHF-CCSD(T) 的结果, 可以看到, 本文得到的键长比 DHF-CCSD(T) 键长小 0.0025 nm, $\omega(\pi_u)$ 和 $\omega(\sigma_g)$ 分别大 21 和 65 cm^{-1} , 而 $\omega(\sigma_u)$ 仅比 DHF-CCSD(T) 的结果大 9 cm^{-1} . 由于较大的 $\omega(\sigma_g)$ 差别, 使 $\Delta(\text{A-S})$ 的结果与 DHF-CCSD(T) 的结果差别较大. 这一差别一方面可能来源于基组, 另一方面可能来源于准相对论有效势的误差.

表 1 中 CASPT2/ANO-s 和 CASPT2/ANO-L 的区别是 ANO-L 中 O 原子添加了 f 轨道基函数. 从表 1 的结果可以看到, 与小基组结果相比, CASPT2 方法采用大基组得到的键长减小了 0.0009 nm. 振动频率并没有相应的增加, 反而 $\omega(\sigma_g)$ 减小了 84 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 减小了 87 cm^{-1} , 这可能是由于 f 轨道的引入使活化空间的轨道产生了较显著变化. CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE) 的计算结果与 CASPT2/ANO-L 的结果相比, 键长减小了 0.0016

nm, $\omega(\sigma_g)$ 增加了 86 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 增加 71 cm^{-1} , $\Delta(\text{A-S})$ 减小了 15 cm^{-1} . 此外, 方法 CASPT2/ANO-L 与 DHF+CCSD(T) 得到的 $\omega(\sigma_g)$ 吻合较好, 但 $\omega(\sigma_u)$ 存在较大差距. 由于缺乏更高级别方法的计算结果, 我们难以判断哪种方法的计算结果更加可靠.

Marsden 等¹⁴用了 B3LYP,²⁹ PBE0^{30,31} 和 PW91³² 等多种交换相关泛函计算了该体系的结构和谐振频率, 这里列出与我们计算结果吻合较好的 GGA 泛函 PW91 和杂化泛函 PBE0 的结果. 从表 1 中可以看出, 与 CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE) 的结果相比, PW91 的键长增加了 0.0031 nm, $\omega(\pi_u)$ 减小了 85 cm^{-1} , $\omega(\sigma_g)$ 减小了 56 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 减小了 44 cm^{-1} ; PBE0 的键长则吻合得非常好, 计算的频率的误差也在 50 cm^{-1} 以内, 分别为 $\omega(\pi_u)$ 减小了 13 cm^{-1} , $\omega(\sigma_g)$ 增加了 43 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 增加了 47 cm^{-1} . 与 PW91 的结果相比, PBE0 的键长减小了 0.0032 nm, $\omega(\pi_u)$ 增加了 72 cm^{-1} , $\omega(\sigma_g)$ 增加了 99 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 增加了 91 cm^{-1} . 可见不同类型的泛函对结果的影响较大. 此外, PW91 泛函结合相对论有效势方法得到的结果与基于 ZORA 方法的 BP86 泛函计算结果吻合较好.

Dixon 等¹⁶此前的计算结果显示: 在考虑了振动非谐性后, $\omega(\pi_u)$ 减小了 1 cm^{-1} , $\omega(\sigma_g)$ 减小了 7.2 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 减小了 8.6 cm^{-1} ; 在经过了旋轨耦合校正后, $\omega(\pi_u)$ 减小了 2.9 cm^{-1} , $\omega(\sigma_g)$ 增加了 3.5 cm^{-1} , $\omega(\sigma_u)$ 增加了 1.6 cm^{-1} . 可见非谐性振动的贡献可以忽略不计. 此次工作中, 我们也用 BP86 泛函对 OUO^{2+} 阳离子的旋轨耦合效应进行了评估, 比较 BP86/ZORA 和 BP86/ZORA/SOC 的结果, 键长的差别仅为 0.0002 nm, 频率的差别也在 3 cm^{-1} 以内. 因此, 在研究 OUO^{2+} 阳离子的结构和谐振频率时, 旋轨耦合对这个阳离子的键长和频率影响可忽略.

此外, 我们基于 HF 方法和 CCSD(T) 方法得到的密度矩阵用 Mulliken 布居分析方法计算了各原子上的电荷数, HF 得到的电荷集聚数为 U: +3.24 a.u., O: -0.62 a.u., CCSD(T) 方法得到的电荷集聚数为 U: +2.88 a.u., O: -0.44 a.u.. 可见电子相关会使电荷从氧原子上迁移到 U 原子上.

3.2 NUN 的结构和谐振频率

对于 NUN 分子, 表 2 中的实验测量是在稀有气体基质(rare-gas matrix)中进行的, 但是经过了基质效应(matrix effect)校正和非谐性校正, 可以作为真空实验的参考值.

首先, 我们对NUN的多参考态特性进行评估. CCSD(T)给出的 t_i 系数的模约为0.157, 相应的 T_i 值约为0.024. 因此NUN的多参考态特性并不明显. 不同相关电子数的CCSD(T)结果显示内层电子相关对NUN的键长和伸缩振动频率影响较小, 但是使弯曲振动频率增加了18 cm⁻¹, 这表明对于NUN分子, 要得到高精度的弯曲伸缩振动频率, 需要考虑内层电子相关.

无论是为实验提供新的理论参考依据, 还是测试泛函的适用性, 用CCSD(T)研究NUN的性质都非常重要. 从表2中计算结果来看, 由于三重激发的引入, 键长增加约0.0015 nm, $\omega(\pi_u)$ 减小了约18 cm⁻¹, $\omega(\sigma_g)$ 减小了约55 cm⁻¹, $\omega(\sigma_u)$ 减小了约46 cm⁻¹. 与仅有的实验值相比, 用24个相关电子和42个相关电子的CCSD(T)方法算得的反对称伸缩振动频率分别比实验值高出23和28 cm⁻¹, 考虑到实验结果的误差, 我们计算得到的结果应该还是比较可靠的. 与CASPT2/ANO-L的结果相比, CCSD(T)(42VE)的键长减小0.0014 nm, $\omega(\sigma_g)$ 增大了58 cm⁻¹, $\omega(\sigma_u)$ 增大45 cm⁻¹, $\Delta(A-S)$ 减小13 cm⁻¹.

从表2给出的采用不同泛函的DFT计算结果可以看到, 与CCSD(T)(42VE)的结果相比, PW91的键长增加了0.0021 nm, $\omega(\sigma_g)$ 减小了44 cm⁻¹, $\omega(\sigma_u)$ 减小了34 cm⁻¹, $\Delta(A-S)$ 增加了10 cm⁻¹. PBE0的结果则与CCSD(T)(42VE)的计算结果吻合更好: 键长减小了0.0004 nm, $\omega(\pi_u)$ 减小了23 cm⁻¹, $\omega(\sigma_g)$ 增加了43 cm⁻¹, $\omega(\sigma_u)$ 增加了42 cm⁻¹. 与PW91的结果相比, PBE0的键长减小了0.0025 nm, $\omega(\sigma_g)$ 增加了87 cm⁻¹, $\omega(\sigma_u)$ 增加了76 cm⁻¹, $\Delta(A-S)$ 仅变化了11 cm⁻¹. 虽然, PW91得到的反对称伸缩振动频率与实验值

吻合很好, 但对于弯曲振动模式却给出了虚频.

我们评估了NUN分子旋轨耦合效应的大小, BP86/ZORA和BP86/ZORA/SOC的结果显示: 在考虑了SOC效应后, 键长拉伸了0.0007 nm, $\omega(\sigma_g)$ 和 $\omega(\sigma_u)$ 相应的都减小了12 cm⁻¹, 但弯曲振动频率却增加了20 cm⁻¹. 这表明NUN分子的旋轨耦合效应比OUO²⁺更加显著, 若要得到更加精准的结构和频率, 需在计算中考虑旋轨耦合. 从旋轨耦合的结果可以估计, CCSD(T)得到的反对称伸缩振动频率如果加上旋轨耦合校正后与实验值更加吻合, 而CASPT2的结果再加上旋轨耦合校正后则偏离实验值更远.

从Mulliken布居数分析可以得到, HF电荷集聚数为U: +1.86 a.u., N: -0.93 a.u., CCSD(T)的电荷集聚数为U: +1.52 a.u., N: -0.76 a.u.. 由于N的电负性不及O, 电子较OUO²⁺更倾向于定域在U原子附近. 与OUO²⁺中的U—O键相比, NUN中的U—N的键长更长.

3.3 NUO⁺的结构和谐振频率

与NUN分子相同, NUO⁺阳离子的实验振动频率结果也经过了基质效应(matrix effect)校正和非谐性校正. 与前面的OUO²⁺阳离子和NUN分子类似, 我们通过 T_i 诊断来判断NUO⁺阳离子的多参考态特性. CCSD(T)给出的 t_i 系数的模约为0.154, 相应的 T_i 值约为0.024, 这个阳离子的多参考态特性也不明显. 内层电子相关对键长影响在0.0002 nm以内, 对伸缩振动频率影响在6 cm⁻¹以内, 而对弯曲振动频率影响稍大, 使其增加13 cm⁻¹. 同NUN类似, 这表明内层电子相关对弯曲振动频率有一定的影响.

比较表3中CCSD和CCSD(T)的计算结果可以看出, 三重激发的贡献还是比较显著. 由于三重激

表2 NUN分子键长和谐振频率
Table 2 Bond length and harmonic frequencies of molecule NUN

	$r(\text{NU})/\text{nm}^a$	$\omega(\pi_u)/\text{cm}^{-1}$	$\omega(\sigma_g)/\text{cm}^{-1}$	$\omega(\sigma_u)/\text{cm}^{-1}$	$\Delta(A-S)/\text{cm}^{-1}$	Ref.
CASPT2/ANO-s	0.1751		999	1064	65	11
CASPT2/ANO-L	0.1734		1015	1072	57	11
PW91/ECP+DZP+diff	0.1741	33i	1029	1083	54	14
PBE0/ECP+DZP+diff	0.1716	119	1116	1159	43	14
expt.				1089		14
BP86/ZORA+TZ2P	0.1743	42	1024	1076	52	this work
BP86/ZORA/SOC+TZ2P	0.1750	62	1012	1064	52	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1707	146	1126	1158	32	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1721	124	1071	1112	41	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1705	163	1129	1164	35	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1720	142	1073	1117	44	this work

^athe bond length between N and U

表3 NUO⁺阳离子键长和谐振频率
Table 3 Bond lengths and harmonic frequencies of cation NUO⁺

	$r(\text{NU})/\text{nm}^a$	$r(\text{OU})/\text{nm}^a$	$\omega(\pi)/\text{cm}^{-1b}$	$\omega(\text{OU})/\text{cm}^{-1c}$	$\omega(\text{NU})/\text{cm}^{-1d}$	$\Delta(\text{A-S})/\text{cm}^{-1e}$	Ref.
CASPT2/ANO-s	0.1710	0.1755		1023	1134	111	11
CASPT2/ANO-L	0.1695	0.1746		942	1081	139	11
PW91/ECP+DZP+diff	0.1705	0.1760	46	965	1133	168	14
PBE0/ECP+DZP+diff	0.1676	0.1732	141	1042	1228	184	14
expt.				979	1134	155	14
BP86/ZORA+TZ2P	0.1706	0.1760	75	957	1129	172	this work
BP86/ZORA/SOC+TZ2P	0.1710	0.1762	75	959	1123	164	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1666	0.1718	169	1052	1236	180	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(24VE)	0.1682	0.1733	147	1002	1174	172	this work
CCSD/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1664	0.1716	181	1057	1242	185	this work
CCSD(T)/ECP+ECP60MWB_ANO(42VE)	0.1681	0.1731	160	1008	1179	171	this work

^athe bond length between N and U or O and U; ^bthe bending vibrational frequency; ^cthe vibrational frequency of O—U bond;

^dthe vibrational frequency of N—U bond; ^e $\Delta(\text{A-S})$ is the difference between $\omega(\text{NU})$ and $\omega(\text{OU})$

发态的引入使得键长 $r(\text{NU})$ 和 $r(\text{OU})$ 分别增加了约 0.0017 和 0.0015 nm, $\omega(\pi)$ 、 $\omega(\text{OU})$ 和 $\omega(\text{NU})$ 分别减小了约 21, 50 和 63 cm^{-1} . CCSD(T)/(42VE) 的结果与 CASPT2/ANO-L 的结果相比, 两个键长减小了约 0.0014 nm, $\omega(\text{OU})$ 增加了 66 cm^{-1} , $\omega(\text{NU})$ 增加了 98 cm^{-1} , $\Delta(\text{A-S})$ 增加了 32 cm^{-1} . 与实验结果¹⁴ 相比, CCSD(T)(42VE) 的 $\omega(\text{OU})$ 增大 29 cm^{-1} , $\omega(\text{NU})$ 增大 45 cm^{-1} , $\Delta(\text{A-S})$ 增大 16 cm^{-1} . 可见, 我们的计算结果与实验值吻合较好.

从表 3 所列密度泛函的计算结果可以看到, 与 CCSD(T)(42VE) 的结果相比, PW91 的 $r(\text{NU})$ 增加了 0.0024 nm, $r(\text{OU})$ 增加了 0.0029 nm, $\omega(\pi)$ 减小了 114 cm^{-1} , $\omega(\text{OU})$ 减小了 43 cm^{-1} , $\omega(\text{NU})$ 减小了 46 cm^{-1} , $\Delta(\text{A-S})$ 减小了 3 cm^{-1} ; PBE0 的结果则与 CCSD(T)(42VE) 的结果吻合更好, $r(\text{NU})$ 减小了 0.0005 nm, $r(\text{OU})$ 增加了 0.0001 nm, $\omega(\pi)$ 减小了 19 cm^{-1} , $\omega(\text{OU})$ 增加了 34 cm^{-1} , $\omega(\text{NU})$ 增加了 49 cm^{-1} , $\Delta(\text{A-S})$ 增加了 13 cm^{-1} . 与 PW91 的结果相比, PBE0 的键长明显偏小而频率明显偏大. PW91 的结果与 CASPT2/ANO-L 的结果更加接近, 其频率结果与实验值吻合较好, 但由于缺少实验键长数据, 难以判断 PW91 对键长计算结果的可靠性.

通过比较用 BP86 得到的含旋轨耦合和不含旋轨耦合计算结果, 我们可以看到旋轨耦合效应对 NUO⁺ 阳离子的键长和频率的影响非常小, 键长的差别在 0.0004 nm 以内, 频率的差别在 6 cm^{-1} 以内. 用 CCSD(T) 方法计算得到的 NUO⁺ 阳离子偶极距为 $4.633 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 方向由 O 指向 N. 电荷集聚数 HF 的结果为 U: +2.48 a.u., N: -0.61 a.u., O: -0.87 a.u., CCSD (T) 的结果为 U: +1.15 a.u.,

N: -0.47 a.u., O: -0.68 a.u.. 由于 N 的电负性不及 O, 所以 O 带有更多负电荷, 电子更多地聚集在 O 的一侧. 有趣的是, OUO²⁺ 阳离子中 U—O 键键长比 NUN 分子中的 U—N 键键长要短, 可是对于 NUO⁺ 阳离子, 所有的计算结果显示 N—U 键的键长比 U—O 键键长更短, 这可能与该阳离子所带电荷有关.

从这三个化合物的计算结果可以看到, PW91 总是给出了最大的键长, CASPT2/ANO-L 的键长其次, 且两者的差距通常在 0.001 nm 左右. PBE0 的键长与 CCSD(T)(42VE) 的键长非常接近, 均比 CASPT2/ANO-L 的键长更短. 对于弯曲振动模式而言, CCSD(T)(42VE) 的结果比 PBE0 的结果略大, 而 PW91 的频率则明显小于 CCSD(T)(42VE) 得到的频率. 对于伸缩振动频率, 各个方法得到的频率大小顺序总是 PBE0 > CCSD(T)(42VE) > PW91 > CASPT2/ANO-L.

4 结 论

在小核相对论有效势基础上, 本文用 CCSD 和 CCSD(T) 方法研究了 OUO²⁺、NUN 和 NUO⁺ 三个闭壳层化合物的结构和谐振频率, 这为后续的理论 and 实验研究提供了重要的参考依据. 通过 T_1 诊断值分析显示这几个化合物的多参考态特性都不太明显, 使用 CCSD(T) 应能得到合理的结果. 我们的计算结果表明 U 的 $5s5p5d$ 电子相关对于这些化合物的键长和伸缩振动频率影响很小, 但是对 NUN 和 NUO⁺ 的弯曲振动频率有一定的影响. 此外, NUN 的旋轨耦合效应较 OUO²⁺ 和 NUO⁺ 略大, 要得到更加精确的结果, 还需要考虑旋轨耦合做进一步计算. 与 CASPT2 结果相比, CCSD(T) 方法得到的键长均偏

小0.0015 nm左右,而谐振频率偏大45–98 cm⁻¹,这与所用方法和基函数不同有关.此前的计算结果显示不同的交换相关泛函给出的计算结果相差较大,PBE0泛函得到的键长结果与本文中CCSD(T)的结果吻合非常好,差别通常在0.0005 nm以内,对于振动频率而言,PBE0泛函也与本文中CCSD(T)的结果吻合较好.

References

- (1) Gabelnick, D.; Reedy, G. T.; Chasanov, M. G. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 4468. doi: 10.1063/1.1679009
- (2) Green, D. W.; Reedy, G. T. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2921. doi: 10.1063/1.433406
- (3) Hunt, R. D.; Andrews, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3690. doi: 10.1063/1.464045
- (4) Hunt, R. D.; Yustein, J. T.; Andrews, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6070. doi: 10.1063/1.464845
- (5) Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563. doi: 10.1021/cr00085a006
- (6) Pepper, M.; Bursten, B. E. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 719. doi: 10.1021/cr00005a005
- (7) Cornehl, H. H.; Heinemann, C.; Marcalo, J.; de Matos, A. P.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35*, 891. doi: 10.1002/anie.199608911
- (8) Zhou, M.; Andrews, L. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 11044.
- (9) Dolg, M. Effective Core Potentials. In *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*; Grotendorst, J. Ed.; John Neumann Institute for Computing: Jülich, 2000; Vol. 3, p 507.
- (10) Pyykkö, P.; Li, J.; Runeberg, N. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4809. doi: 10.1021/j100069a007
- (11) Gagliardi, L.; Roos, B. O. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 229. doi: 10.1016/S0009-2614(00)01218-5
- (12) de Jong, W. A.; Harrison, R. J.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *107*, 22. doi: 10.1007/s002140100293
- (13) Wang, H. Y.; Chen, C. A.; Sun, Y.; Zhu, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, *19*, 651. [王红艳, 陈长安, 孙 颖, 朱正和. 物理化学学报, **2003**, *19*, 651.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20030717
- (14) Clavaguéra-Sarrio, C.; Ismail, N.; Marsden, C. J.; Bégué, D.; Pouchan, C. *Chem. Phys.* **2004**, *302*, 1. doi: 10.1016/j.chemphys.2004.03.011
- (15) Czek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 4256. doi: 10.1063/1.1727484
- (16) Jackson, V. E.; Craciun, R.; Dixon, D. A.; Peterson, K. A.; de Jong, W. A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4095. doi: 10.1021/jp710334b
- (17) Stanton, J. F.; Gauss, J.; Harding, M. E.; Szalay, P. G. with contributions from Auer, A. A.; Bartlett, R. J.; Benedikt, U.; Berger, C.; Bernholdt, D. E.; Bomble, Y. J.; Cheng, L.; Christiansen, O.; Heckert, M.; Heun, O.; Huber, C.; Jagau, T. C.; Jonsson, D.; Jusélius, J.; Klein, K.; Lauderdale, W. J.; Matthews, D. A.; Metzroth, T.; Mück, L. A.; O'Neill, D. P.; Price, D. R.; Prochnow E.; Puzzarini, C.; Ruud, K.; Schiffmann, F.; Schwalbach, W.; Stopkowicz, S.; Tajti, A.; Vázquez, J.; Wang, F.; Watts, J. D. and the integral packages MOLECULE (Almlöf, J. and Taylor, P. R.), PROPS (Taylor, P. R.), ABACUS (Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Jørgensen, P. and Olsen, J.), and ECP routines by Mitin, A. V. and van Wüllen, C.; *CFOUR*, Version1.2; For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- (18) Wang, F.; Gauss, J.; van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 064113. doi: 10.1063/1.2968136
- (19) Wang, F.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174110. doi: 10.1063/1.3000010
- (20) Wang, F.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 164113. doi: 10.1063/1.3245954
- (21) Kuechle, W.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535. doi: 10.1063/1.466847
- (22) Cao, X.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 487. doi: 10.1063/1.1521431
- (23) Cao, X.; Dolg, M. *J. Mol. Struct. -Theochem* **2004**, *673*, 203. doi: 10.1016/j.theochem.2003.12.015
- (24) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796. doi: 10.1063/1.462569
- (25) te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931. doi: 10.1002/jcc.1056
- (26) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098
- (27) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822
- (28) Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1989**, *23*, 199.
- (29) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623. doi: 10.1021/j100096a001
- (30) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463. doi: 10.1002/jcc.20078
- (31) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029. doi: 10.1063/1.478401
- (32) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Peterson, M. R.; Sing, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671. doi: 10.1103/PhysRevB.46.6671