

Pu 离子水解反应机理的理论研究

杨贺¹, 张虎¹, 李鹏², 罗文志², 熊雪莲², 钱娇娇², 陈广慧^{2*}

1. 中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京市, 102413;

2. 汕头大学理学院化学系, 广东省 汕头市, 515063

摘要: 通过采用密度泛函理论研究 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 离子与水分子结合形成水解机理。对比 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 的水合能, 发现当结合相同数目的水分子时 Pu^{4+} 的水合物最稳定。此外, 发现相比非相对论密度泛函理论计算, Pu-O 配位键的键长约缩短 10%。但是, 计算的结合能与非相对论近似结果差异不大, 这是由于计算结合能时相对论效应部分被抵消。理论研究 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 PuO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 离子的水解过程, 发现存在两种水解方式, 分析吉布斯自由能变化, 发现 Pu 离子直接与溶液中的氢氧自由基进行配合较易发生。而对于 Pu^{4+} 离子最优的水解方式为夺取水中的氢氧根而产生水合氢离子。采用分子动力学模拟 (MD), 发现 Pu^{3+} 离子与 Pu^{4+} 离子分别倾向与 9 个水分子和 8 个水分子结合, PuO_2^+ 离子和 PuO_2^{2+} 离子与 5 个水分子结合时最稳定。因为 MD 考虑了周期性边界条件, 我们认为其相比密度泛函理论计算结果更可靠。

关键词: 理论研究; 钚离子; 水解; 配合物; 反应机理

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1001-4160(2018)08-625-637

DOI:10.16866/j.com.app.chem201808003

1 引言

随着石油能源的大量消耗, 核能的开发利用越来越受重视, 而在核工业中处理乏燃料的处理一直是一个关键问题。钚(Pu)在民用核燃料生产、核燃料加工、核武器生产管理、核废物处置和环境监测等方面有重要的应用价值^[1]。

由于Pu的研究需要特殊放射性设施和监测设备, 所以对Pu的研究远远落后于对过渡金属、镧系元素和早期的锕系元素(钍, 铀)的研究。1952年, Eugene Staritzky等人^[2]合成了 $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_2\text{PuCl}_6$ 和 $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2\text{PuCl}_6$ 打开了早期Pu(IV)配合物的大门。1957年, Bradley等人^[3]合成了Pu(IV)醇

投稿日期: 2018-06-09; 录用日期: 2018-07-29; 网络出版日期: 2018-08-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.91326111)

作者简介: 陈广慧(1972-), 男, 黑龙江, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事理论化学计算研究. E-mail: ghchen@stu.edu.cn

联系人: 陈广慧(1972-), E-mail: ghchen@stu.edu.cn

盐配合物 $\text{Pu}(\text{OR})_4$ 。1961和1985年Bagnall等人^[4,5]使用 $\text{Cs}_2[\text{PuCl}_6]$ 作为前体合成酰胺和氧化膦加合物 PuCl_4L_2 和 PuCl_4L_3 (L = 酰胺或氧化膦)。1952年, Staritzky 和Singer^[6]合成了最早的非水 Pu 配合物 $\{(\text{CH}_3)_4\text{N}\}_2[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]$ 和 $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]$ 。1965年第一个含Pu有机金属分子 $\text{Pu}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ 被合成^[7]。

由于锕系元素中的5f轨道被6s、6p轨道屏蔽较少且相对离散,从而表现出特殊的配位中心性质^[8,9]。锕系元素由于具有很强的放射性,其化合物性质在实验上很难预测。国内汪东琪^[10,11]报道了近几年锕系配合物的理论研究进展,证明理论计算在光化学、催化等方面具有重要的应用。潘清江等人^[12]通过理论模拟预测了锕系氧化配位化合物 $(\text{AnO}_2)_2(\text{L})$ (L 为环聚吡咯含N配体)结构,发现具有蒽基连接体的多吡咯大环为两个锕系离子提供了配位环境,形成高度不寻常的共面双肌动蛋白配合物 $[(\text{AnO}_2)_2(\text{L})]^{2n-4}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}; n = 2, 1$)。此外,国外Mahesh Sundararajan等^[13]理论研究了一些锕系元素配离子结构及其在溶液中的行为,通过将pydc-pipz-Zr系统中的结晶络合物与溶液中检测到的最丰富物质的化学计量比较,显示在溶液中 ZrL_3 , ZrLQH_3 和 ZrLQ_2H_2 是最丰富的物种。

有关钷元素化合物的理论研究有一些报道。例如:采用DFT方法对模型体系 $\text{Pu}[\text{N}(\text{EPR}_2)_2]_3$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; \text{R} = \text{H}, \text{Pr}, \text{Ph}$)研究钷与氧族元素的键相互作用方面的工作^[14,15]。通过比较应用大核赝势和小核赝势得到 Ce_2PuMe_2 参与的甲烷C-H键活化和乙烯插入反应的活化

能的研究^[16]。关于钷水解第二壳层的影响仍然是计算的局限性,在计算中使用隐式溶剂化模型计算键的距离、振动频率、反应能量等方法得到准确的结果^[17]。对于钷水解过程包含第二壳层的计算可以借助从头算分子动力学(AIMD)方法^[18]来实现,这种方法结合了经典的分子动力学与密度泛函理论,可研究结构、电子性质和动力学性质^[19],其结合各种自由能模拟方法已成功用于锕系元素的水解^[20]。

锕系元素的毒性、放射性及一些核素的短寿命等都阻碍着实验的深度展开。从锕系元素开始,f轨道对化学成键产生显著影响^[21,22]。钷(Pu)作为锕系元素,Pu的价电子结构是 $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$,这使其在不同化学环境可以采取多种氧化态,例如Pu在水溶液中具有+3~+6四种价态。而较大的离子半径使得锕系金属离子可形成高配位数的配合物,这需要通过理论化学计算获取详细的信息,通过理论计算研究Pu离子与 H_2O 配合的空间结构与稳定性对于实验上处理这种带有放射性的元素具有重要的指导意义。

在密度泛函理论水平研究Pu(III)、Pu(IV)、Pu(V)、Pu(VI)水解反应尚未有报道。故本文将理论这些配离子几何结构与水解机理,希望有利于指导实验上开展进一步研究。

2 计算方法

首先在密度泛函理论PBE0、PBE和B3LYP^[23]水平对所有配离子进行优化。需要指出的是,PBE0、PBE和B3LYP泛函在计算锕系元素化合物相对准确且效率较高。孙晓玲等人^[24]通过测试23

种泛函,发现B3LYP对铜系元素的配位化合物结构与性能计算是可靠的。因此,国内外采用该泛函研究含铜系元素的体系也十分常见^[25-27]。此外,我们还计算了水解结合能,其计算公式为 $\Delta E = E(\text{Bond Energy})_{\text{all}} - \{E(\text{Bond Energy})_{\text{a}} + nE(\text{Bond Energy})_{\text{H}_2\text{O}}\}$,其中all代表化合物,a代表离子。由于Pu元素是重元素,计算时还应当考虑旋轨耦合(SOC)相对论效应。水合离子的几何优化在密度泛函理论水平采用Gaussian 09程序包,考虑旋轨耦合的密度泛函理论计算采用ADF程序包^[28]。

为了模拟一个真实的溶剂环境,对体系建立了为水作为溶剂极化连续介质模型(Polarized Continuum Model, PCM)。发现其对结构影响较小(键长在2%以内变化)。最后,考虑周期性边界条件进行了分子动力学模拟,分别采用Material Studio软件中的Forcite和DMol³模块进行^[29-31]。

基于前期的计算与相关文献可以发现选用PBE或B3LYP方法采用DZP基组并考虑相对论效应计算较为准确。

3 结果与讨论

3.1 Pu 水合离子第一壳层的结构与性质

在DFT水平计算Pu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、PuO₂²⁺离子与水分子结合形成水合钚离子时的水分子配位数,确定其几何构型;另外结合能计算式为 $\Delta E = E(\text{Bond Energy})_{\text{all}} - \{E(\text{Bond Energy})_{\text{i}} + n E(\text{Bond Energy})_{\text{H}_2\text{O}}\}$ 其中all代表化合物,i代表离子。

3.1.1 Pu³⁺水合离子的结构与性质

设置Pu的水合离子体系电荷为+3。优化得到8个配离子,如下面图2所示。水为弱场配体,当自旋多重度为6的高自旋时稳定。其中水以每个分子

的氧原子单齿配位。

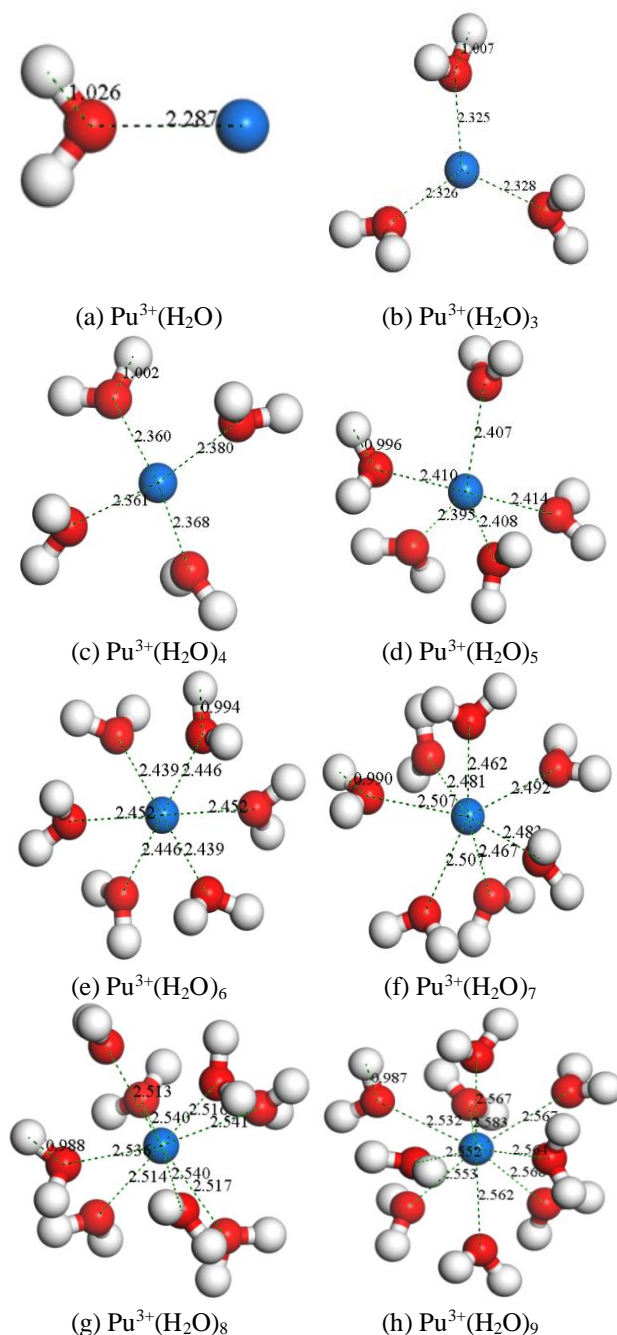


Fig.1 Pu³⁺ hydrated ionic structure optimized using the PBE method considering relativistic effects

图1 采用PBE方法在考虑相对论效应下优化的Pu³⁺水合离子结构

从图1可以发现随着Pu与水的结合,当水分子的数目增多时,Pu与水分子间的距离逐渐增加,从2.285 Å到2.565 Å。减少了空间位阻,有助于配

体与中心结合从而提高配离子稳定性。

表1 计算的 Pu^{3+} 与不同数目的水的结合能 ΔE
(单位 kcal/mol)

Table 1 Calculated Pu^{3+} binding energy ΔE (kcal/mol) to different numbers of water.

数目	ΔE_1^a	ΔE_2^b	ΔE_3^c	ΔE_4^d	ΔE_5^e
1	*	-	-	-	-
		119.23	101.63	102.13	-37.65
2	*	-	*	-	-
		188.25		180.39	125.50
3	*	-	-	-	-
		269.83	263.92	256.27	207.08
4	-	-	-	-	-
	380.2	326.31	324.31	317.07	232.18
5	-	-	-	-	-
	419.4	351.41	375.76	368.06	288.65
6	-	-	-	-	-
	456.7	420.43	421.94	414.25	0.00
7	-	*	-	-	-
	486.2		455.01	448.23	401.61
8	-	*	-	-	-
	514.5		485.44	478.97	439.26
9	-	-	-	-	-
	536.0	527.11	509.74	504.08	445.53

[a]在PBE-DZP条件下不考虑相对论效应;

[b]自旋多重度为6在PBE0-Genecp方法下考虑相对论效应;

[c]是在PBE-DZP条件下考虑旋轨耦合相对论效应;

[d]在B3LYP-DZP条件下考虑旋轨耦合相对论效应;

[e]自旋多重度为2在PBE0-Genecp方法下考虑相对论效应。

*为结构优化不收敛

从表1对 Pu^{3+} 离子水合情况进行分析, 发现对于同一个结构高自旋的结合能大于低自旋的结合能; 同时随着结合水数目的增加结合能增大, 当水分子数目超过9时, 无法形成稳定结合, 即结构不收敛。故当自旋多重度为6, 结合水数目为9时结合能最大, 得到的结构如图1(h)所示。

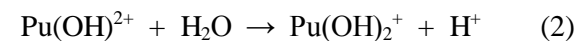
3.1.2 Pu^{3+} 水解机理

由于 Pu 离子水解过程中是由基元反应组成的, 没有中间过渡态, 所以为了探究 Pu^{3+} 的水解机理, 我们根据前期工作及文献^[20-23]推测 $\text{Pu}(\text{OH})_3$ 水解方式可能包括A、B、C、D四条路径。

A:



$$\Delta G_A = -16.7 \text{ kJ/mol}$$

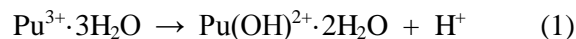


$$\Delta G = -22.3 \text{ kJ/mol}$$

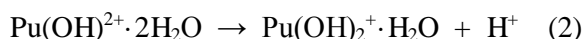


$$\Delta G = -34.8 \text{ kJ/mol}$$

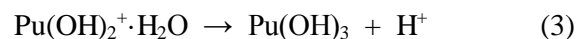
B:



$$\Delta G_B = -6.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -12.7 \text{ kJ/mol}$$

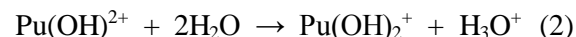


$$\Delta G = -31.3 \text{ kJ/mol}$$

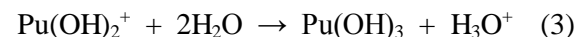
C:



$$\Delta G_C = 40.2 \text{ kJ/mol}$$

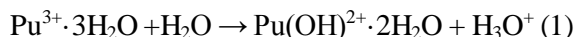


$$\Delta G = 34.6 \text{ kJ/mol}$$

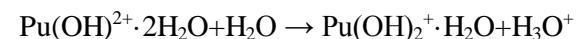


$$\Delta G = 22.1 \text{ kJ/mol}$$

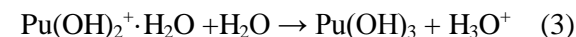
D:



$$\Delta G_D = 2.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -3.5 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -22.1 \text{ kJ/mol}$$

通过上式发现, Pu^{3+} 离子发生水解反应时, 在第一步的水解反应有 $\Delta G_C = 40.2 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta G_D = 2.6 \text{ kJ/mol}$, 说明C、D两个反应路径是不能自发进行的; 而相应 $\Delta G_A = -16.7 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta G_B = -6.6 \text{ kJ/mol}$ 均小于零, 说明A、B两个反应路径是可以自发进行的。因此 Pu^{3+} 离子发生水解反应时, 可以直接结合水中的 OH^- 形成 $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ 离子, 或者 Pu^{3+} 离子先与

3H₂O结合然后再依次解离出H⁺。对比A和B路径, 由 ΔG_A (-16.7 kJ/mol) < ΔG_B (-6.6 kJ/mol)可知A路径更容易发生。

3.1.3 Pu⁴⁺水合离子的结构与性质

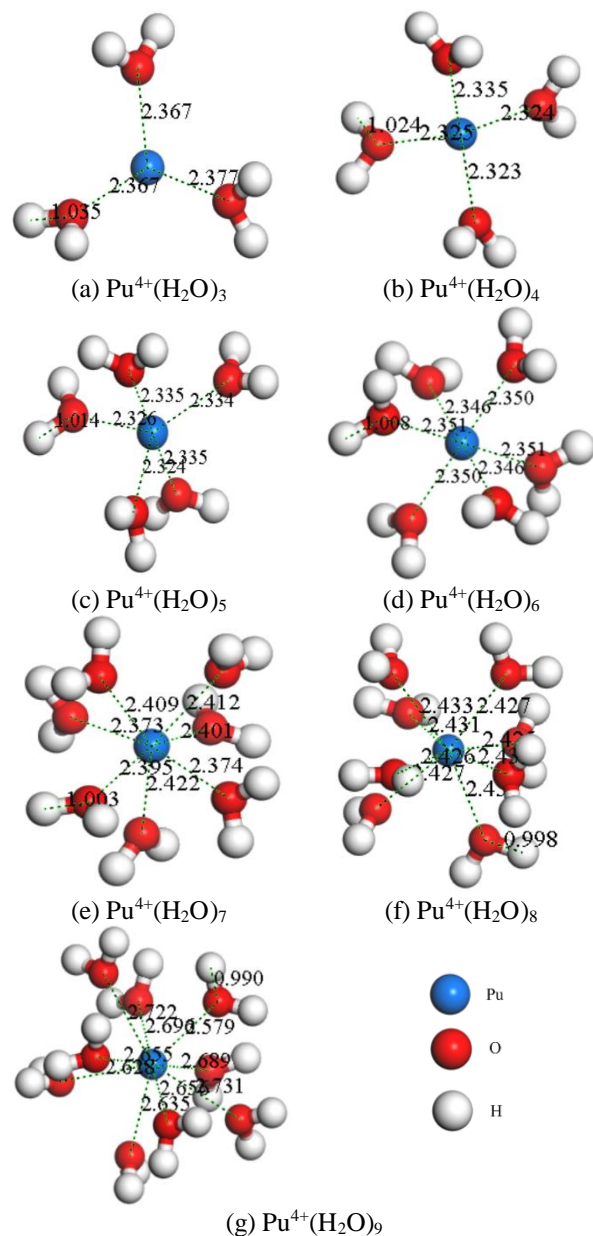


Fig.2 Optimization of Pu⁴⁺ hydrated ionic structure using the PBE method considering SOC relativistic effects.

图2 PBE方法在考虑SOC相对论效应下优化得Pu⁴⁺水合离子结构

当Pu的水合配离子体系电荷为+4时, 优化得到7个配离子, 如图2所示。其中水以单齿配位且

氧原子作为配位原子。

从图2发现随着Pu与水分子结合数目增多时, Pu与水分子氧原子的距离从2.366 Å增加到2.565 Å, 减少了空间位阻有助于配体与中心结合从而提高配离子稳定性。

表2 计算的Pu⁴⁺与不同数目水的结合能 ΔE (单位 kcal/mol)

Table 2 Calculated Pu⁴⁺ binding energy ΔE (kcal/mol) to different numbers of water.

数目	ΔE_1^a	ΔE_2^b	ΔE_3^c
3	*	-516.14	-466.98
4	*	-613.68	-566.85
5	*	-694.85	-649.52
6	-740.46	-768.69	-724.23
7	*	-816.34	-775.88
8	*	-861.65	-822.65
9	*	-901.68	-862.18

[a]、[b]、[c]见表1;

*为结构优化不收敛

从表2发现, 对于Pu⁴⁺离子与水分子配合随着结合水数目的增加而结合能增加, 当增加数目超过9后无法形成稳定结构。故当自旋多重度为6、结合水数目为9时结合能最大, 得到的结构最稳定如图2(g)。同时对比Pu³⁺和Pu⁴⁺离子与水分子的结合情况, 发现Pu⁴⁺离子与水分子结合能较大, 故Pu⁴⁺离子与水分子结合时得到的结构更稳定。

3.1.4 Pu⁴⁺水解机理

由于Pu离子水解过程中是由基元反应组成的, 不存在中间过渡态, 所以为了探究Pu⁴⁺的水解机理, 根据前期工作及文献^[20-23]推测Pu(OH)₄水解方式可能为A、B、C、D四类。

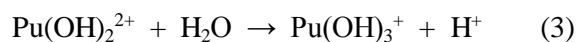
A:



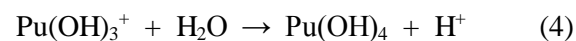
$$\Delta G_A = -1764.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -1018.7 \text{ kJ/mol}$$

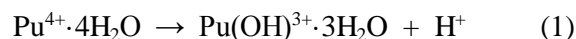


$$\Delta G = 165.7 \text{ kJ/mol}$$

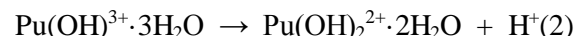


$$\Delta G = 800.1 \text{ kJ/mol}$$

B:



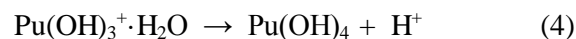
$$\Delta G_B = 4521.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = 22.7 \text{ kJ/mol}$$

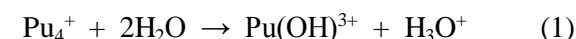


$$\Delta G = 473.3 \text{ kJ/mol}$$

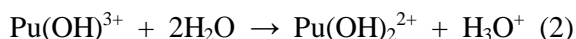


$$\Delta G = 887.1 \text{ kJ/mol}$$

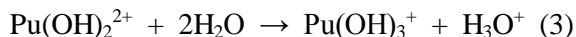
C:



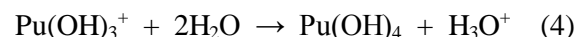
$$\Delta G_C = -2440.7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -1694.6 \text{ kJ/mol}$$

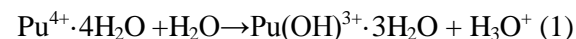


$$\Delta G = -510.2 \text{ kJ/mol}$$

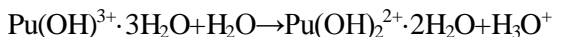


$$\Delta G = 124.2 \text{ kJ/mol}$$

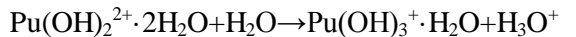
D:



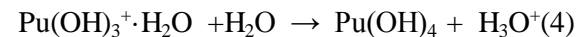
$$\Delta G_D = 3845.9 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -653.2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -202.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -211.1 \text{ kJ/mol}$$

通过上式发现 Pu^{4+} 离子发生水解反应时, 在第一步的水解反应时 $\Delta G_B=4521.8 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta G_D=3845.9 \text{ kJ/mol}$ 均大于零, 说明B、D两个反应

路径是不能自发进行的; 而相应的 $\Delta G_A=-1764 \text{ kJ/mol}$ 和 $\Delta G_C=-2440.7 \text{ kJ/mol}$ 均小于零, 说明A、C两个反应路径是可以自发进行的。因此 Pu^{4+} 离子发生水解反应时, Pu^{4+} 离子可以直接结合水中的 OH^- 形成 $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ 离子; 或者 Pu^{4+} 离子与一个 H_2O 分子协同夺取另一个水分子中的 H^+ 和 $(\text{OH})^-$, 从而形成 $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ 离子和 H_3O^+ 离子。对比A和C路径, 由 $\Delta G_C (-2440.7 \text{ kJ/mol}) < \Delta G_A (-1764.8 \text{ kJ/mol})$ 可知C路径更容易发生。

3.1.5 PuO_2^{2+} 水合离子的结构与性质

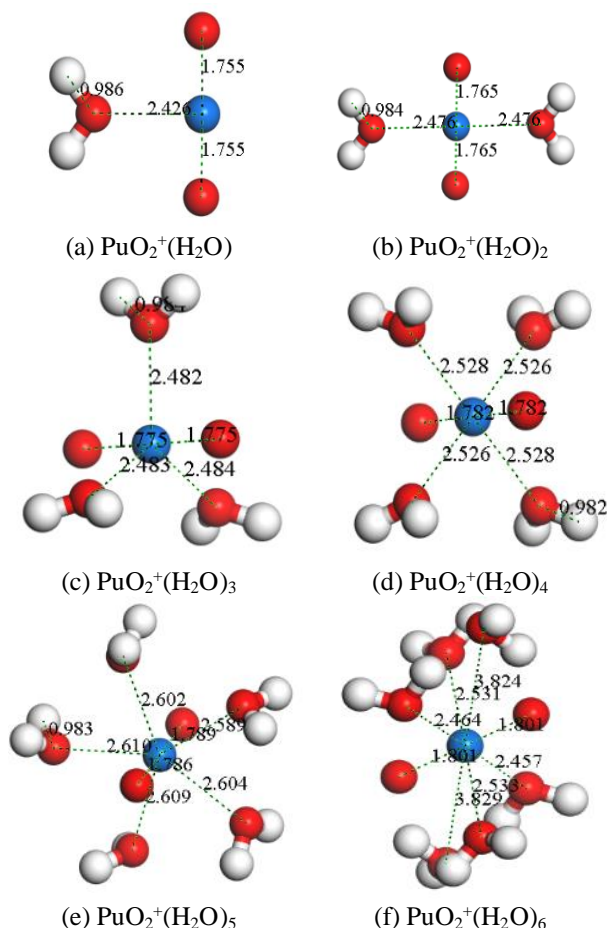


Fig.3 Optimization of PuO_2^{2+} hydrated ionic structure using PBE method considering SOC relativistic effect.
图3 采用PBE方法在考虑SOC相对论效应下优化得 PuO_2^{2+} 水合离子结构

自旋多重度为4时优化 PuO_2^{2+} 得到6个配离子, 如图4所示。其中水以单齿配位且以每个水中的氧

作为配位原子。

从图3发现,随着Pu结合水分子增多,Pu与水分子间的距离逐渐从2.668 Å增加到3.829 Å。当结合的水分子增加到6个时,相比结合5个水分子距离增加了16.15 %。这说明当结合水增加到5个时第一壳层已饱和,获得最稳定结构。

表3 计算的 PuO_2^{2+} 与不同数目的水合能 ΔE (单位 kcal/mol)

Table 3 Calculated PuO_2^{2+} binding energy ΔE (kcal/mol) to different numbers of water.

数目	ΔE_1^a	ΔE_2^b	ΔE_3^c	ΔE_4^d	ΔE_5^e
1	-	21.38	-37.65	-33.43	-35.16
2	-	40.54	-69.03	-62.57	-66.72
3	-	56.86	-94.13	-89.82	-508.10
4	-	70.40	119.23	110.86	919.38
5	0.00	131.78	123.29	*	112.95
6	-	95.71	150.60	142.12	*

[a]、[b]、[c]、[d]、[e]见表1;

*为结构优化不收敛

从表3中发现, PuO_2^{2+} 离子与水分子的结合对于同一个结构在低自旋时不稳定, 只有在高自旋时可获得稳定结构。同时发现随着结合水数目的增加结合能增加, 当增加数目超过6后, 发现无法形成稳定结构。参考优化后的结构, 发现当自旋多重度为4, 结合水数目为5时结合能最大, 得到的结构最稳定如图3(e)。

3.1.6 PuO_2^{2+} 水合离子的结构与性质

当 PuO_2^{2+} 的水配离子体系电荷为+2, 自旋多重度为3, 优化得到6个配离子, 如图2所示。其中水以单齿配位且以每个水中的氧作为配位原子。

从图4发现随着 PuO_2^{2+} 与水的结合, 当水分子的数目增多时, Pu与水分子间的距离逐渐增加,

从2.315 Å到2.765 Å减少了空间位阻, 有助于配体与中心结合从而提高配离子稳定性。

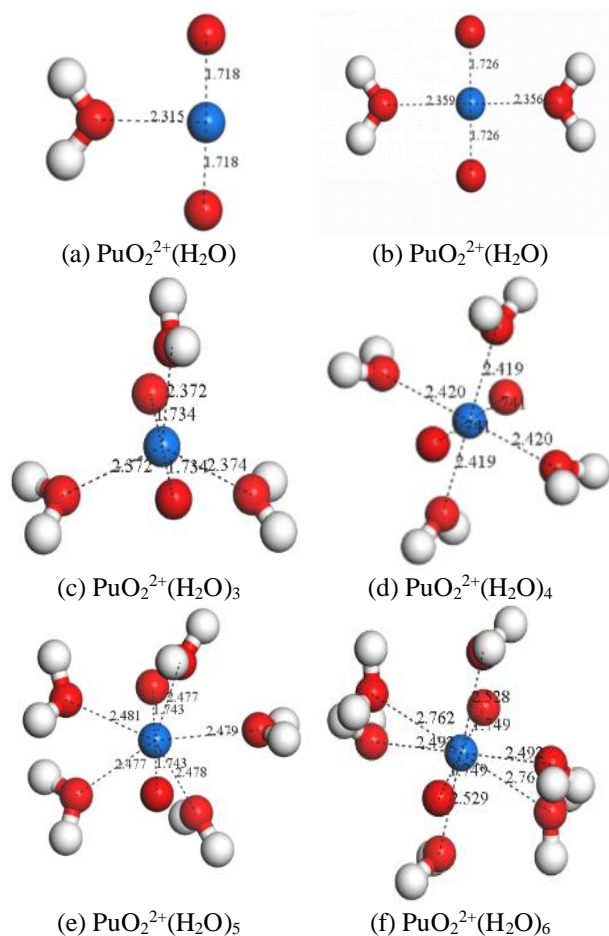


Fig. 4 Optimization of PuO_2^{2+} hydrated ionic structure using PBE method considering SOC relativistic effect.
图4 采用PBE方法在考虑旋轨耦合相对论效应下优化得 PuO_2^{2+} 水合离子结构

表4 计算的 PuO_2^{2+} 与不同数目的水的结合能 ΔE (单位 kcal/mol)

Table 4 Calculated PuO_2^{2+} binding energy ΔE (kcal/mol) to different numbers of water.

数目	ΔE_1^a	ΔE_2^b	ΔE_3^c	ΔE_4^d
1	*	-87.85	-64.53	-43.93
2	*	-144.33	-119.66	-144.33
3	*	-194.53	-171.49	-156.88
4	-	186.23	-225.90	-211.62
5	-	208.77	-263.55	-234.89
6	-	227.28	-288.65	-247.85

[a]、[b]、[c]见表1;

*为结构优化不收敛

从表4中发现, PuO_2^{2+} 离子与水分子只有在高自旋时可获得稳定结构。当自旋多重度为3, 结合水数目为6时结合能最大。最稳定结构如图4(f)所示。同时, 对比 PuO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 离子水合情况, 发现 PuO_2^{2+} 离子水合能较大, 故 PuO_2^{2+} 离子与水分子结合时得到的结构更稳定。

3.2 PuO_2^{2+} 水合离子第二壳层的结构与性质

设置 PuO_2^+ 配合物自旋多重度为4(开壳层), 以水中的氧原子与Pu配位, 优化得到4个配合物的结构如下:

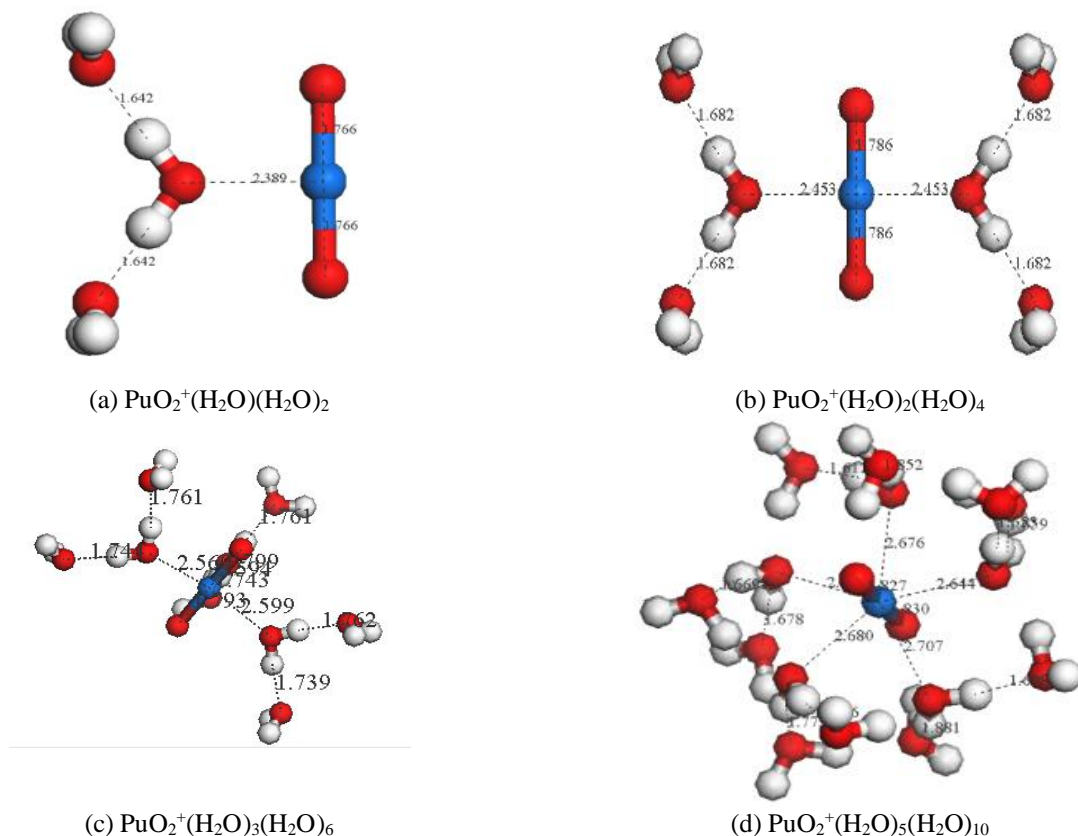


Fig.5 Optimized hydration structure of PuO_2^+ second shell (Spin Multiplicity 4).

图5 PuO_2^+ 第二壳层的优化水合结构(自旋多重度为4)

表5 PBE0下计算的 PuO_2^+ 配合物的键长、角度和结合能(自旋多重度为4)

Table 5 Bond length, angle and binding energy of PuO_2^+ complex calculated under PBE0 (spin multiplicity is 4).

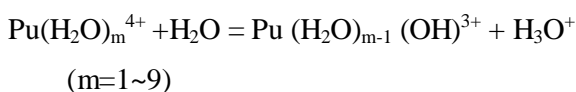
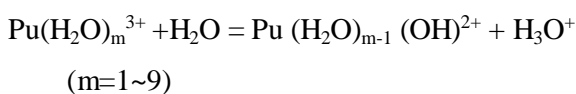
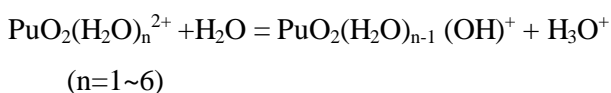
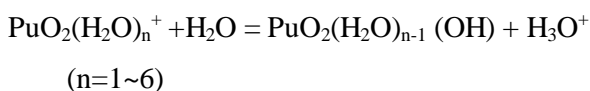
类别	Pu-O _{w1} (Å)	H ₁ -O _{w2} (Å)	Angle(O ₁ -H-O ₂)	E(kcal/mol)	ΔG(kcal/mol)
$\text{PuO}_2^+(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2$	2.45	1.64	178.7	-282649	-81.6
$\text{PuO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.39	1.68	177.3	-426399	-156.9
$\text{PuO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_3(\text{H}_2\text{O})_6$	2.58	1.75	179.5	-570130	-213.4
$\text{PuO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2.67	1.70	179.1	-857630	-363.9

如图5和表5所示, 第一壳层的Pu-O_w的键长为2.40 Å ~2.67 Å, 第一壳层的水分子的氢原子与第二壳层的水分子中的氧原子通过氢键相互作用,

H-O键长为1.64 Å ~1.88 Å。同时, 发现随着配位数的增大水分子的结合能逐渐降低, 且结构5(d)的结合能最低。

3.3 Pu 离子的水解机理

在PBE0水平计算Pu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺和PuO₂²⁺离子的水解过程, 计算两种可能的水解方式形成的产物的几何构型。经查阅文献^[35]得到钚水合离子的水解过程为:



上述两种配合物离子的水解反应的吉布斯自由能的公式如下:

$$\Delta G(\text{PuO}_2^+) = G(\text{H}_3\text{O}^+) + G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})] - G(\text{H}_2\text{O}) - G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^+]$$

$$\Delta G(\text{PuO}_2^{2+}) = G(\text{H}_3\text{O}^+) + G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})^+] - G(\text{H}_2\text{O}) - G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}]$$

$$\Delta G(\text{Pu}^{3+}) = G(\text{H}_3\text{O}^+) + G[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})^{2+}] - G(\text{H}_2\text{O}) - G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}]$$

$$\Delta G(\text{Pu}^{4+}) = G(\text{H}_3\text{O}^+) + G[\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})^{3+}] - G(\text{H}_2\text{O}) - G[\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}]$$

在PBE0泛函下优化了H₂O和H₃O⁺的几何结构, 如图6所示, 相关几何参数数据如表7所示。

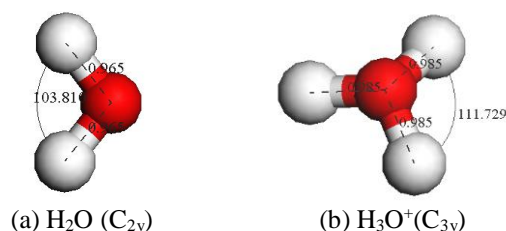


Fig.6 Optimized H₂O and H₃O⁺ structure under PBE0.
图6 在PBE0下优化得H₂O和H₃O⁺结构

在PBE0水平下得到PuO₂(H₂O)_{n-1}(OH) 的几何结构和参数如下:

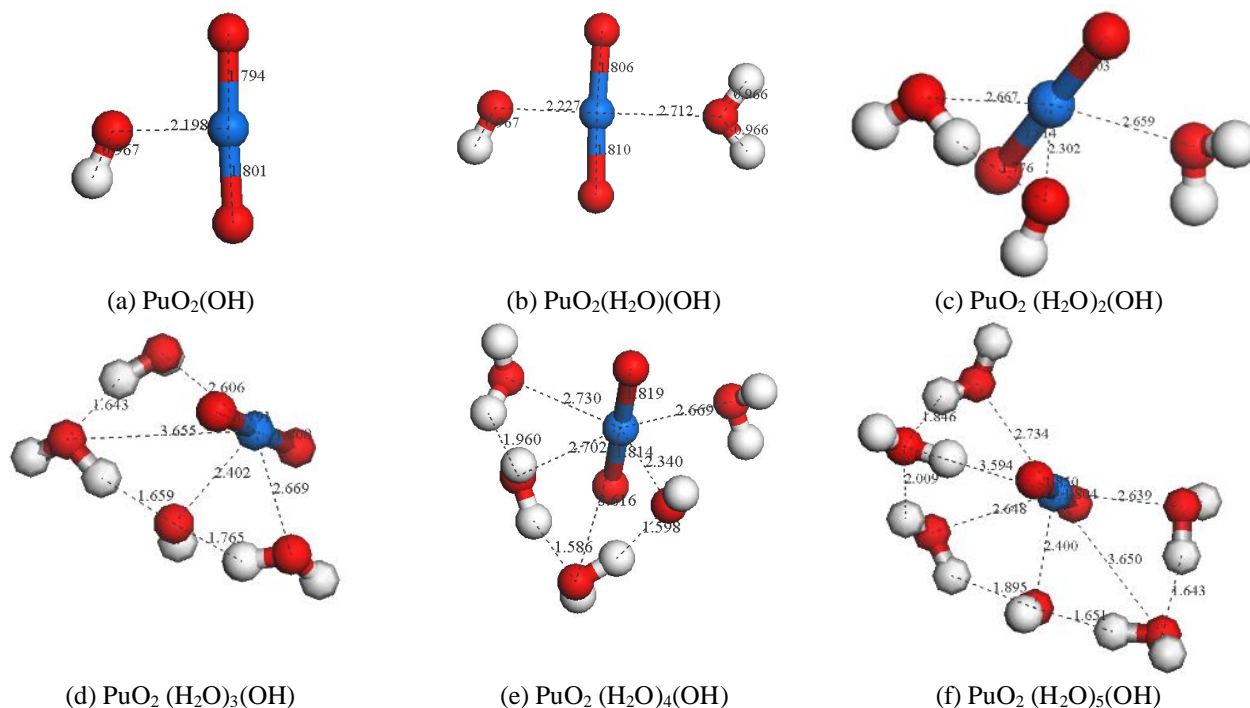


Fig.7 PuO₂⁺ complex structure optimized at PBE0 level (spin multiplicity 4).

图7 在PBE0水平下优化的PuO₂⁺ 复合物结构(自旋多重度为4)

表6 在PBE0水平下优化的 PuO_2^+ 复合物的能量(自旋多重度为4)Table 6 Energy of PuO_2^+ complex optimised at PBE0 level (spin multiplicity is 4).

类别	Pu-O _w (Å)	Angle(O-Pu-O)	E(kcal/mol)	G(kcal/mol)	ΔG(kcal/mol)
$\text{PuO}_2(\text{OH})$	1.80	177.1	-186583	-8.6	-7.70
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$	1.81	177.1	-234494	3.9	-0.96
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$	1.79	177.4	-282417	18.3	2.54
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})$	1.80	178.1	-330333	33.1	7.15
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})$	1.82	178.9	-378250	46.3	5.79
$\text{PuO}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})$	1.80	178.9	-426154	62.3	3.56

由图7发现, 当 PuO_2^+ 配合物发生水解反应时 Pu-O_{OH} 键长为2.19 Å ~2.40 Å, 而 $\text{Pu-O}_{\text{water}}$ 的键长大于2.60 Å, 可见 Pu-O_{OH} 键长比 $\text{Pu-O}_{\text{water}}$ 短。另外, 在(c)-(f)中部分水分子与氢氧根之间存在氢键, 键

长在1.58 Å ~2.00 Å之间。

在PBE0水平下 $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})^+$ 几何结构和参数如下:

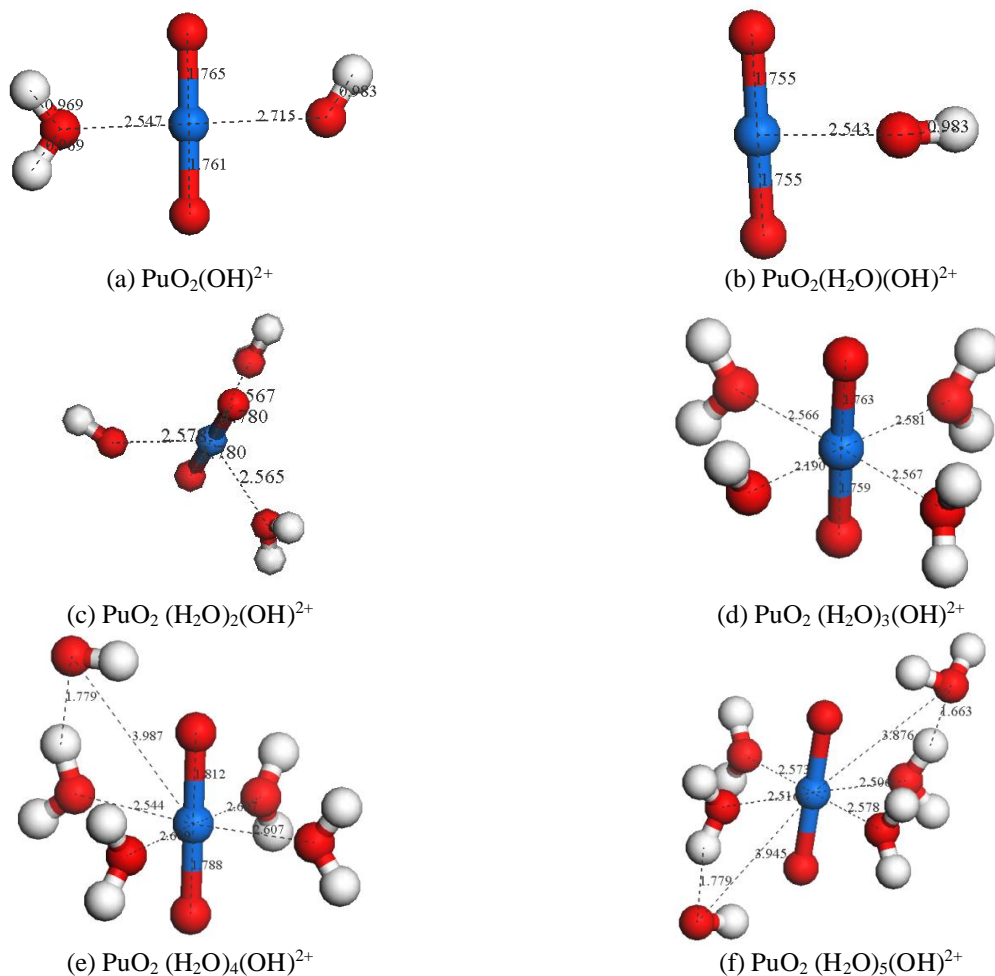
图8 在PBE0下优化 PuO_2^{2+} 复合物结构(自旋多重度为3)Fig.8 Optimization of PuO_2^{2+} complex structure at PBE0 (spin multiplicity is 3).

表7 在PBE0下优化PuO₂²⁺复合物的能量(自旋多重度为3)Table 7 Energy Optimization of PuO₂²⁺ Complexes at PBE0 (Spin Multiplicity is 3)

类别	Pu-O _w (Å)	Angle(O-Pu-O)	E(kcal/mol)	G(kcal/mol)	ΔG(kcal/mol)
PuO ₂ (OH) ²⁺	2.54	179.5	-186383	-10.9	1.05
PuO ₂ (H ₂ O)(OH) ²⁺	2.55(2.72)	179.4	-234305	2.0	-1.20
PuO ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ²⁺	2.57	179.5	-280980	15.4	1.44
PuO ₂ (H ₂ O) ₃ (OH) ²⁺	2.57(2.19)	178.2	-330139	30.6	-1.17
PuO ₂ (H ₂ O) ₄ (OH) ²⁺	2.61(3.99)	179.9	-378068	40.4	0.54
PuO ₂ (H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺	2.54(3.90)	179.8	-425928	56.0	1.26

如图8和表7所示, 当PuO₂²⁺配合物发生水解反应时, 除了(d)外, Pu-O_{OH}键长均在2.54 Å~4.00 Å之间, 而Pu-O_{water}的键长在2.54 Å~2.8 Å之间, 可见Pu-O_{OH}键长明显高于Pu-O_{H2O}的键长。另外, 在(e)和(f)中部分水分子与氢氧根之间存在氢键, 键长为1.779 Å。

4 结 论

本文采用密度泛函理论研究了Pu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、PuO₂²⁺离子与水分子结合后的稳定结构及水解反应, 确定了Pu离子不同价态与H₂O配位的配离子几何结构、形成能等性质及水解的相关机理, 得出以下结论:

(1) 对于Pu³⁺离子与水分子的结合情况进行研究, 发现当自旋多重度为6, 结合水数目为9时结合能最大, 得到的结构最稳定; 而对于Pu⁴⁺离子, 当自旋多重度为5结合9个水分子时的结构最稳定。对比发现, 当结合水的数目为9时, Pu³⁺、Pu⁴⁺与水结合形成最稳定的结构, 发现Pu⁴⁺与水的结合能大于Pu³⁺与水的结合能;

(2) 对于PuO₂⁺离子与水合进行研究, 发现当自旋多重度为4, 结合水数目为5时结合能最大, 得到的结构最稳定; 对于PuO₂²⁺离子水合, 发现当自旋多重度为3, 结合水数目为6时得到的结构最

稳定。对比结合水的数目分别为5、6时, PuO₂⁺、PuO₂²⁺与水结合形成最稳定的结构。发现PuO₂²⁺与水的结合能大于PuO₂⁺。比较Pu³⁺、Pu⁴⁺、PuO₂⁺、PuO₂²⁺与水的结合能, 发现当结合相同数目的水分子时, Pu⁴⁺最稳定;

(3) 采用ADF程序包考虑了旋轨耦合相对论效应进行优化, 体系能量约降低6%, Pu-O配位键长缩短约10%。但是, 获得的结合能与不考虑相对论效应时差异很小, 这是由于在计算结合能时相对论效应部分被抵消;

(4) 对于不同DFT方法PBE、PBE0和B3LYP计算得到的结果基本一致的, 说明当前计算结果是可靠的;

(5) 发现Pu离子水解的方式主要有两种: 一种为Pu离子直接捕获水的氢氧部分; 另一种是Pu离子首先结合3个或4个水, 然后逐步脱去其中的氢质子, 分析Gibbs自由能变化发现第一种方式较易发生。而对于Pu⁴⁺离子最优的水解方式为夺取水中的氢氧根而产生水合氢离子。

最后, 希望当前的理论研究能为实验Pu离子水解反应提供参考依据。

References

- 1 Morss L R, Edelstein, Fuger J, Katz J J (Eds.). The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3rd ed., Springer, Dordrecht, Netherlands, 2006.
- 2 Staritzky E, Singer J. Optical and X-ray Data on a Group of Isostructural Uranium and Plutonium Compounds[J]. Acta Crystallographica, 2010, 5(4):536-540.
- 3 Bradley C, Harder B, Hudswell F. J. Chem. Soc. Abstr. (1957) 3318.
- 4 Bagnall K W, Deane A M, Markin T L, et al. 314. Some Acetamide Complexes of the Actinide Tetrachlorides. Part I. Uranium, Neptunium, and Plutonium[J]. Journal of the Chemical Society, 1961(APR):1611-1617.
- 5 Bagnall K W, Payne G F, Brown D. Some New Phosphine Oxide and Amide Complexes of Uranium, Neptunium and Plutonium Tetrachlorides[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1985, 109(1):31-36.
- 6 Staritzky E, Singer J. Optical and X-ray Data on a Group of Isostructural Uranium and Plutonium Compounds[J]. Acta Crystallographica, 1952, 5(4): 536-540.
- 7 Baumgärtner F, Fischer E O, Kanellakopulos B, et al. Tri-Cyclopentadienyl-Plutonium [J]. Angewandte Chemie, 1965, 77(19): 866-867.
- 8 周贤明, 叶国安, 肖松涛, 张虎, 罗方祥. 核化学与放射化学. 2013, 35(5): 275-278.
- 9 Arko A J, Joyce J J, Havela L. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3rd Ed.(Eds. Mors L R, Edelstein N M, Fuger J), Springer, 2008.
- 10 王东琪, Wilfred F, van Gunsteren. 化学进展. 2011, 23(7): 1566-1580.
- 11 WANG Dongqi, Wilfred F, van Gunsterenb and CHAI Zhifang. Chem. Soc. Rev. 2012, 41: 5836-5865.
- 12 PAN Qingjiang, Georg Schreckenbach, Polly L. Arnoldc and Jason B. Love. Chem. Commun. 2011, 47: 5720-5722.
- 13 Aghabozorg H, Motieyan E, Salimi A R, et al. Piperazinedium, Zr(IV) and Ce(IV) Pyridine-2,6-Dicarboxylates: Syntheses, Characterizations, Crystal Structures, Ab-initio HF, DFT Calculations and Solution Studies[J]. Polyhedron, 2010, 29(5):1453-1464.
- 14 Odoh S O, Bylaska E J, De Jong W A. Coordination and Hydrolysis of Plutonium Ions in Aqueous Solution using Car-parrinello Molecular Dynamics Free Energy Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(47): 12256-12267.
- 15 Ingram K I M, Kaltsoyannis N, Gaunt A J, Neu M P. J. Alloys Compd., 2007, 444 /445: 369-375.
- 16 SUN Xiaoling, HUANG Xuhui, CAI Yuepiao, WANG Chaojie. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2013, 35(5): 303-310.
- 17 Ingram K I M, Tassell M J, Gaunt A J, Kaltsoyannis N. Inorg. Chem. 2008, 47: 7824-7833.
- 18 Castro L, Yahia A, Maron L. Chem. Phys. Chem. 2010, 11: 990-994.
- 19 Schreckenbach G, Shamov G A. Theoretical Actinide Molecular Science. Acc. Chem. Res. 2010, 43.
- 20 Car R, Parrinello M. Unified Approach for Molecular-Dynamics and Density-Functional Theory. Phys. Rev. Lett. 1985, 55 (22): 2471-2474.
- 21 王健. 几类重要自由基和离子反应机理的理论研究[D]. 吉林大学, 2007.
- 22 Delley B. An all Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules[J]. The Journal of Chemical Physics, 1990, 92(1):508-517.
- 23 Odoh S O, Bylaska E J, De Jong W A. Coordination and Hydrolysis of Plutonium Ions in Aqueous Solution using Car-parrinello Molecular Dynamics Free Energy Simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(47): 12256-12267.
- 24 W Huang, WH Xu, et al. Oxidation States, Geometries, and Electronic Structures of Plutonium Tetroxide PuO₄ Isomers: Is Octavalent Pu Viable[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(24):14237-14245.
- 25 Steele H M, Guillaumont D, Moisy P. 2013, 117(21): 4500-4505.
- 26 Vallet V, Wahlgren U, Grenthe I. 2012, 116(50): 12373-12380.
- 27 Pan Q J, Wang Y M, Wang R X, Wu H Y, Yang W, Sun Z M, Zhang H X. RSC Advances, 2013, 3(5): 1572-1582.
- 28 Chemistry with ADF [J]. Journal of Computational Chemistry, 2010, 22(9): 931-967.
- 29 Atta-Fynn R, Bylaska E J, Schenter G K, de Jong W A. Hydration Shell Structure and Dynamics of Curium(III) in Aqueous Solution: First Principles and Empirical Studies. J. Phys. Chem. A 2011, 115 (18): 4665-4677.
- 30 Atta-Fynn R, Johnson D F, Bylaska E J, Ilton E S, Schenter G K, de Jong W A. Structure and Hydrolysis of the U(IV), U(V) and U(VI) Aqua Ions from Ab-Initio Molecular Simulations.
- 31 Narendra Kumar, Jorge M. Seminario Solvation of Actinide Salts in Water Using a Polarizable Continuum Model. J. Phys. Chem. (A) 2015, 119: 689-703.

Theoretical study on the mechanism of Pu ion hydrolysis reaction

YANG He¹, ZHANG Hu¹, LI Peng², LUO Wenzhi², XIONG Xuelian², QIAN Jiaojiao² and CHEN Guanghui^{2*}

1. China Institute of Atomic Energy, Institute of Radiochemistry, Beijing 102413, China

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Shantou University, ShanTou 515063, Guangdong, China

Abstract: As a new type of clean energy with low cost and huge energy, nuclear energy is gradually being paid attention by all countries in the world. Helium is an important raw material for the atomic energy industry. Its atomic number is 94, and its electronic layer is 7s25f6. It belongs to the artificial radioactive tantalum system. Elements, as a fission agent for nuclear fuel and nuclear weapons, have great application prospects. In this paper, density functional theory was used to study the hydrolysis mechanism of Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, and PuO₂²⁺ with water molecules.

Density-functional theory was used to study the Pu ion hydrolysis. It was found that when the Pu³⁺ spin multiplicity is 6, the bound energy is the maximum when the number of bound water molecules is 9, the resulting structure 61 is the most stable; and for the Pu⁴⁺ ion, it is found that when the spin is more When the number of water molecules is 9, the structure 52 is the most stable. The binding energy of Pu⁴⁺ to water (901.68 kcal/mol) is greater than the binding energy of Pu³⁺ to water (509.74 kcal/mol); for PuO₂⁺ ions, it is found to be spin. The multiplicity is 4, the binding energy is maximum when the binding water number is 5, and the obtained structure 43 is the most stable; for the PuO₂²⁺ ion, the structure 34 obtained when the spin multiplicity is 3 and the bound water number is 5 is the most stable. PuO₂²⁺ and water the binding energy (263.55 kcal/mol) is greater than the binding energy of PuO₂⁺ to water (142.12 kcal/mol). Compared with the hydration energy of Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, and PuO₂²⁺, it was found that the Pu⁴⁺ hydrate is most stable when the same number of water molecules are combined.

In addition, using the ADF program to consider the relativistic effects of orbital coupling to study Pu hydration ion structure and binding energy. It was found that the bond length of the Pu-O coordination bond was shortened by approximately 10% compared to non-relativistic density functional theory calculations. However, the calculated the difference between the binding energy and the non-relativistic approximation is very small. This is due to the fact that the relativistic effect is partially offset when calculating the binding energy.

The chemical behavior of the Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, and PuO₂²⁺ ions in the hydrolysis process was studied using density functional theory. Two types of hydrolysis were found: one was that the exposed ions directly coordinated with the hydroxyl radicals in the solution; the other was The Pu ion first combines 3 or 4 waters and then gradually removes the protons. Analyzing the Gibbs free energy changes, it is found that the first mode is more likely to occur. The optimal hydrolysis method for Pu⁴⁺ ion is to capture hydrogen in water. Oxygen radicals produce hydronium ions.

Keywords: theoretical research; cerium ions; hydrolysis; complexes; reaction mechanism

(Received: 2018-06-09; Revised: 2018-07-29; Published: 2018-08-25)