

金红石 TiO_2 纳米团簇与铀酰相互作用的相对论密度泛函理论计算

郑 明¹ 张红星² 袁福龙^{*,1} 潘清江^{*,1}

(¹ 黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室, 化学化工与材料学院, 哈尔滨 150080)

(² 吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

摘要: 采用全电子相对论密度泛函理论方法探索金红石型 TiO_2 纳米团簇与铀酰的相互作用。考察金红石团簇模型(包括层数和表面积大小)变化对吸附铀形成复合物结构、吸附作用能等性质的影响, 确定 2 层、表面积为 $1.1 \text{ nm} \times 0.6 \text{ nm}$ 、包括 63 个原子的纳米团簇(标记为 2L-Ti15)能够合理描述金红石纳米粒子性质的同时, 还能节约计算资源。对 2L-Ti15- $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 复合物计算表明, 纳米团簇和铀酰存在共价键作用; 优化得到 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键长 $0.233 \sim 0.238 \text{ nm}$, 这一距离在已发现铀酰基配合物 $\text{U}-\text{O}$ 距离范围内。在气相条件下, 纳米团簇对铀酰吸附反应为放热过程(-3.02 eV); 考虑溶剂介质环境的影响, 反应则需要吸收少许能量(0.16 eV)。 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键的能量分解发现, 纳米团簇和铀酰的化学键作用为轨道相互作用主导的(占 94%), 它的静电吸引略大于 Pauli 排斥。基于电子密度的 QAIM (quantum theory of atoms in molecule) 分析揭示, $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 作用是介于离子和共价之间的配位键, 其强度高于复合物中的 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键作用, 但比 $\text{U}=\text{O}$ 键弱。波函数分析表明, 来自纳米团簇的 $\text{O}(2p)$ 贡献 HOMO 轨道, 并混有 $\sigma(\text{U}=\text{O})$ 成键性质, 而 LUMO 轨道则为 $\text{Ti}(3d)$ 修饰的 $\text{U}(5f)$ 性质, 复合物 HOMO-LUMO 带隙为 2.40 eV , 相对吸附前的纳米团簇半导体粒子的 3.35 eV 变窄。从吸收光谱角度而言, 复合物体系可能在可见光区域具有更强的捕光性能。

关键词: 金红石 TiO_2 纳米团簇; 铀污染物; 吸附作用本质; 电子结构; 相对论密度泛函理论

中图分类号: O641.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)05-0874-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.120

Relativistic DFT Calculations of Interaction between Rutile TiO_2 Nanoparticle Clusters and Uranyl Species

ZHENG Ming¹ ZHANG Hong-Xing² YUAN Fu-Long^{*,1} PAN Qing-Jiang^{*,1}

(¹Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry of Education Ministry,

School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(²Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: The interaction between rutile TiO_2 nanoparticle clusters (NPCs) and aquouranyl species have been examined using a relativistic functional theory (DFT). Effects of NPCs with various layers (1~4) and different surface areas on structural parameters of uranium adsorption complexes as well as adsorption interaction energies were investigated. It is found that the two-layered (2L) NPC (labeled as 2L-Ti15) with a surface area of $1.1 \text{ nm} \times 0.6 \text{ nm}$ and containing 63 atoms can reasonably stand for experimentally real TiO_2 nanocrystallite. Moreover, the model is able to save computational resources. Calculations reveal a covalent bonding interaction in the 2L-Ti15- $[(\text{UO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ complex. The direct evidences include that the bond lengths of $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ were optimized to be $0.233 \sim 0.238 \text{ nm}$, which fall well within the range of $\text{U}-\text{O}$ distances of reported uranyl complexes. The process that the NPC adsorbs aquouranyl species is exothermic in the gas phase, releasing energy of -3.02 eV ; the consideration of environment media of solution results in a slightly uphill process, requiring 0.16 eV energy. The energetic

收稿日期: 2017-10-28。收修改稿日期: 2018-02-07。

国家自然科学基金(No.21671060, 21273063)资助项目。

*通信联系人。E-mail: pangjqite@163.com, yuanfulong@hlju.edu.cn

decomposition indicates that U-O_{surf} bonds are dominated by orbital interactions, accounting for 94%; other factors show a little effect, although electrostatic attraction is a little larger than Pauli repulsion. Electron density-based QTAIM (quantum theory of atoms in molecule) analyses unravel that the U-O_{surf} interaction is a dative bond per se, whose strength is stronger than that of U-OH_2 , but much weaker than that of U=O_{yl} . Inspection of wavefunction demonstrates that HOMO is contributed by $\text{O}(2p)$ of NPC TiO_2 mixed with a small amount of $\sigma(\text{U=O})$ bonding character, while LUMO is $\text{U}(5f)$ -based character modified by $\text{Ti}(3d)$. The HOMO-LUMO gap was calculated to be 2.40 eV, which much narrower than the one of NPC semiconductor (3.35 eV). From a point of view of absorption spectra, the complex system would present a visible light-harvesting capability.

Keywords: rutile TiO_2 nanoparticle clusters; uranium contaminant; adsorption interaction nature; electronic structures; relativistic DFT

0 引言

自从核燃料在军事和工业应用以来,其引发的环境污染问题持续引人关注。为解决已造成的环境污染、存储已生成的高放核废料以及为将来长期安全利用核资源,矿物表面和锕系元素相互作用的界面化学研究凸显重要性^[1-3]。在世界范围内,铀是一种常见的污染物,特别是在核废物管理设施、铀矿开采工厂以及重工业场地中。其中六价氧化态的铀酰离子是一种最为稳定的结构单元。由于铀酰在水中有很高的溶解度,所以铀酰可以借助流动的水进行迁移,进而不可避免地与生物接触^[4]。由于铀元素具有特殊毒性、放射性及其处理成本昂贵等特点,为人类长期健康以及避免铀污染土壤、沉积物、地下水,需要我们深入了解铀,包括矿物/水界面吸附,的多种表面运输过程。研究铀酰离子与多种矿物质表面的吸附行为有助于对核污染铀的扩散进行评估;另外,有实验表明铀酰卤化物具有光催化作用^[5]。将铀酰离子吸附在稳定的矿物质表面有利于解决核废料的回收和处理问题,也可以进一步研究铀酰离子的光催化性质^[6-7]。

溶解的铀酰化合物吸附到矿物表面的过程在调控铀酰在地下水中迁移起着重要的作用^[4]。这个过程涉及到一系列的界面物理/化学反应。还有许多复杂的因素,例如,pH值、金属离子、基底的表面性质(酸度和表面位点密度)和溶液的离子强度^[1]。目前,光谱技术广泛用于研究铀酰与矿物的相互作用^[8-10]。例如X射线吸收精细结构(EXAFS),能够得到 TiO_2 吸附铀酰的结构、组成和铀酰的吸附模式。此外,还有一些铀酰吸附到其它矿物质的实验报

道,包括赤铁矿、三水铝矿、高岭石、和蒙脱石,这也进一步丰富了矿物表面吸附锕系元素的界面化学。

除光谱技术外,理论计算是也是一种优选的探索铀酰与矿物表面相互作用的重要工具。它也成功地补充和支持了实验结果。如,Roques和Simoni课题组使用平面波密度泛函理论(周期性边界条件PBC-DFT)计算铀酰金红石(110)在3个不同的吸附位点的结构和稳定性^[11]。随后,我们课题组曾使用PBC-DFT计算多种铀酰吸附质与金红石(110)的吸附能力^[12]。此外,也有很多关于铀酰吸附到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100)/(110)、 $\alpha\text{-SiO}_2$ (001)、蒙脱石、高岭石(001)、碳化钛、刚玉表面等方面的理论计算报道。与大多数使用PBC-DFT研究铀酰和无限表面的相互作用相比,采用适当尺度的纳米离子团簇(有限表面)作吸附剂模型的量子理论研究仍然很少^[13]。

本文中,采用全电子相对论密度泛函理论方法计算金红石型 TiO_2 纳米团簇对铀酰的吸附行为。考察金红石团簇层数和表面大小对吸附复合物结构、吸附作用能的影响,为探索矿物表面吸附锕系元素的界面行为、阐明它们结构与性质关系以及为锕系元素分离化学提供可参考理论依据。

1 计算细节

金红石型 TiO_2 具有层状结构,以往的周期性边界条件研究通常采用4~6层、且中间层冻结的模型。另外,实验^[8,14]和理论^[11]研究在水合金红石表面发现3种铀酰化合物的吸附位点:bb(铀酰与 TiO_2 表面的2个相邻桥连氧原子 O_b 在赤道方向配位)、bt(铀酰与 TiO_2 表面的1个 O_b 和1个端基氧 O_t 配位)和tt(铀酰与 TiO_2 表面的2个 O_t 配位)。研究表明

具有 bb 位点的复合物最稳定, 其次是具有 bt 和 tt 位点的化合物。因此, 我们的模型使用 bb 吸附这一稳定结构模型。

所有结构优化使用 Priroda 程序^[15]完成, 并且没有任何对称性限制条件。采用全电子(AE)标量相对论方法、广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函以及全电子高斯基组(标记为 B-I)。在优化结构基础上的频率计算没有发现任何虚频, 确认其稳定结构本质。另外, 还计算得到配合物的多种热力学参数和 Mayer 键级。

使用 ADF2014 程序^[16], (1) 计算反应物和产物的溶剂化能, 得出在水溶液中的反应能; (2) 给出了复合物在溶液中的电子结构信息; (3) 对 TiO_2 纳米粒子与铀酰的相互作用($\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$)进行能量分解计算; (4) 对复合物在 $\text{U}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}_{\text{surf}}$, OH_2 和 O_{yl}) 键临界点(Bond critical points, BCPs)进行 QTAIM^[17](Quantum Theory of Atoms in Molecule) 拓扑分析。计算使用 $6.0 \times 6.0 \times 6.0$ 的积分格点参数。采用 COSMO 模型模拟溶剂化效应^[18], 其中溶剂水的介电常数为 78.39。Klamt 半径: 金属原子($r_{\text{U}}=0.170$ nm 和 $r_{\text{Ti}}=0.210$ nm)和主族原子 ($r_{\text{O}}=0.172$ nm、 $r_{\text{C}}=0.200$ nm 和 $r_{\text{H}}=0.130$ nm)。计算使用标量相对论 ZORA 方法^[19]、GGA-PBE 泛函和 Slater 型 TZP 基组。在 ZORA-TZP 模型下, 进行冻结核轨道处理: U 的 $1s-4f$ 轨道、Ti 的 $1s-2p$ 轨道和 C/N/O 的 $1s$ 轨道; 因此, 对 U 的 32 个价电子 ($5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$) 和 Ti 的 12 个价电子 ($3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$) 进行全电子计算。

此外, 使用 Gaussian09 程序^[20], 结合 Multiwfn 3.3.3 程序^[21], 对复合物在 $\text{U}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}_{\text{surf}}$, OH_2 和 O_{yl}) 键临界点进行更为全面的 QTAIM 分析, 包括电子密度 ρ (r)、拉普拉斯密度 $\nabla^2 \rho(r)$ 、能量密度 $H(r)$ 和离域化指数 δ 。计算采用 Stuttgart RSC 1997 ECP 小核有效核势相对论方法和 PBE 泛函, 对铀原子采用相应的赝势基组, 而对其他原子(H、O 和 Ti)采用 6-31G* 基组。

2 结果与讨论

2.1 不同层 TiO_2 纳米团簇吸附水合铀酰复合物的几何结构

为寻找能够合理描述金红石纳米粒子性质的金红石型 TiO_2 纳米团簇模型, 设计并优化 1 到 4 层 4 种不同层纳米团簇模型, 表面积均为 $1.1 \text{ nm} \times 0.6 \text{ nm}$, 团簇模型具体分子式见表 1; 同时, 优化这些团簇吸附水合铀酰的复合物结构, 图 1 可以看出, TiO_2 纳米团簇采用 bb 位点吸附水合铀酰, 而 3 个水分子在铀酰离子赤道进行饱和配位。一方面, 这种铀酰离子赤道方向的五重配位特征证明了 EXAFS 光谱对 TiO_2 吸附铀酰的结构测定^[8,14]; 另一方面, 我们的计算结果也与以前的理论计算^[22]与实验合成的铀酰配合物结构^[23]相符合。

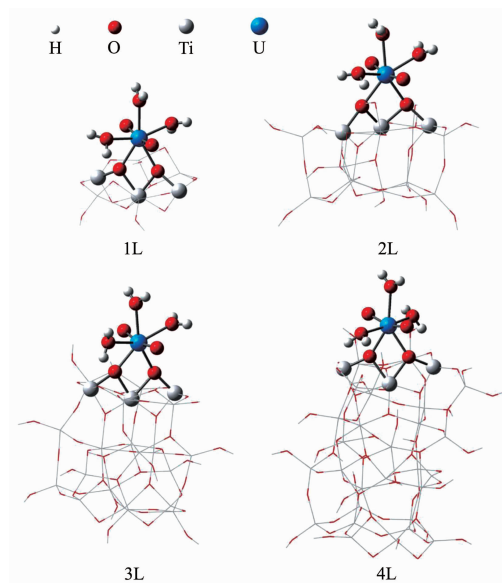


图 1 优化的不同层金红石型 TiO_2 纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物

Fig.1 Structures of optimized aquo uranyl-adsorbed nanoparticle clusters (NPCs) of rutile TiO_2 with 1 to 4 layers

表 1 不同层、不同表面积金红石型 TiO_2 纳米团簇分析

Table 1 Investigated rutile NPCs with different layers and surface areas

Formula of cluster	Cluster	Layer	SA ^a	NA ^b	Abbreviation
$(\text{TiO}_2)_7(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{Ti}_7\text{O}_{16}\text{H}_4$	1	A	27	1L-Ti7
$(\text{TiO}_2)_{15}(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Ti}_{15}\text{O}_{36}\text{H}_{12}$	2	A	63	2L-Ti15
$(\text{TiO}_2)_{22}(\text{H}_2\text{O})_8$	$\text{Ti}_{22}\text{O}_{52}\text{H}_{16}$	3	A	90	3L-Ti22
$(\text{TiO}_2)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	$\text{Ti}_{30}\text{O}_{72}\text{H}_{24}$	4	A	126	4L-Ti30
$(\text{TiO}_2)_{27}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	$\text{Ti}_{27}\text{O}_{64}\text{H}_{20}$	2	B	111	2L-Ti27

^a Surface Area (SA), where A= $1.095 \text{ nm} \times 0.592 \text{ nm}$, B= $1.095 \text{ nm} \times 1.184 \text{ nm}$; ^b Number of atoms (NA).

不同层 TiO_2 纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物的结构参数在表 2 中列出,4 种不同层复合物的 $\text{U}=\text{O}$ 的键长平均为 0.180 nm,对比得到的不同层复合物之间 $\text{U}=\text{O}$ 键键长,发现它们相差不到 1%;与 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 和 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 的 $\text{U}=\text{O}$ 键对比(分别为 0.177 6 和 0.176 2 nm)(表 S1),发现吸附在团簇模型上的铀酰双齿结构 $\text{U}=\text{O}$ 键均比其稍长一些。

我们优化得到的水合铀酰 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键键长在不同层复合物上有所不同,与 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ 的 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键对比(键长为 0.248 6 nm),2 层团簇模型上吸附的水合铀酰 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键与其最为接近。优化得到 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键长 0.233~0.238 nm,这一距离在已发现铀酰基配合物 $\text{U}-\text{O}$ 距离范围内。与实验值 0.233 nm^[24]相比较,2

层与 4 层复合物与实验值更为接近。优化得到的 2 层复合物的 $\text{U}-\text{Ti}$ 间距与最近的 MD 结果 0.24 nm^[25] 十分接近,比实验值 0.305 nm 稍长。这表明理论模型(cluster 和 PBC)与实验有一定的偏差。

4 种不同层复合物的 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ 角度在 $156^\circ \sim 169^\circ$ 之间, $\text{O}=\text{U}-\text{Ti}$ 的角度在 $89^\circ \sim 105^\circ$ 之间,反映出 2 个 $-\text{yl}$ 氧原子是背离团簇模型基底表面的。4 种不同层复合物的 $\text{U}=\text{O}$ 键的键级为 2.41(平均值)反应出其具有三键的性质。1 层到 4 层 4 种复合物铀酰赤道方面配位的 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 的键级(平均值)(表 3)分别为 0.47、0.68、0.77、0.64,这足以表明铀酰和 4 种纳米团簇模型的每一个表面桥氧原子都形成单键,表现出强烈的吸附作用。

表 2 优化的不同层金红石型 TiO_2 纳米团簇吸附水合铀酰复合物的几何参数

Table 2 Optimized geometry parameters of aquo uranyl adsorbed on NPCs with different layers (Distances in nm and angles in $^\circ$)

NPCs ^a	$\text{U}=\text{O}$	$\text{U}-\text{OH}_2$	$\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$	$\text{U}-\text{Ti}$	$\text{O}=\text{U}=\text{O}$	$\text{O}=\text{U}-\text{Ti}$
1L-Ti7	0.179 3	0.243 5	0.240 5	0.376 6	168.3	95.7
	0.179 3	0.243 6	0.241 0			96.0
		0.246 8				
2L-Ti15	0.179 5	0.242 2	0.233 4	0.337 3	165.6	89.4
	0.180 0	0.251 3	0.238 3			103.3
		0.253 7				
2L-Ti27	0.179 4	0.251 5	0.230 6	0.339 0	171.0	96.6
	0.179 8	0.256 2	0.229 1			92.3
		0.257 7				
3L-Ti22	0.180 1	0.252 0	0.225 8	0.350 0	165.1	95.2
	0.180 3	0.255 0	0.230 2			98.4
		0.253 9				
4L-Ti30	0.180 1	0.247 4	0.234 6	0.371 2	156.8	98.7
	0.180 9	0.247 0	0.235 9			104.1
		0.249 2				

^a $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ moiety is absorbed on NPCs, and will not be repeatedly indicated in following Tables 2~4.

表 3 不同层金红石型 TiO_2 纳米团簇吸附水合铀酰复合物的键级

Table 3 Calculated bond orders of aquo uranyl adsorbed on rutile NPCs with different layers

NPCs	1L-Ti7	2L-Ti15	3L-Ti22	4L-Ti30
$\text{U}=\text{O}$	2.41	2.41	2.40	2.43
	2.41	2.41	2.39	2.43
$\text{U}-\text{OH}_2$	0.50	0.53	0.42	0.51
	0.50	0.41	0.40	0.50
	0.44	0.40	0.39	0.41
$\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$	0.47	0.70	0.80	0.68
	0.47	0.65	0.73	0.60

2.2 不同层金红石型 TiO₂ 纳米团簇与水合铀酰的相互作用

使用 Priroda 程序,我们计算了从 1 层到 4 层的金红石型 TiO₂ 纳米团簇模型与水合铀酰复合物的形成反应能,研究 TiO₂ 吸附水合铀酰的热力学可能性。 ΔE 、 ΔE_0 和 ΔG 都是在气态条件计算的。使用 ADF 程序进一步计算在水溶液条件下额外的溶剂化作用 $\Delta_r G(\text{sol})$ 。设计反应如下:



计算得到所有的能量数据在表 4 中列出,基于每一个反应物和产物优化后的几何结构。铀酰离子在矿物表面的吸附受到 pH 值、铀酰离子浓度、吸附方式以及其他离子干扰等多方面因素的影响,我们这里只讨论纳米团簇模型层数不同导致反应能之间的差异。从图 2 中我们可以看到 4 种复合物 ΔE 、 ΔE_0 、 ΔG 的变化趋势相同。这样的能量变化趋势,是由于在 1 层和 3 层模型中水合铀酰中的水与模型的氧原子形成分子内氢键,从而使其形成反应能降低;4 种复合物的 ΔE 数值分别为 -1.19、-2.63、-1.62、-2.38 eV,4 种模型吸附水合铀酰的过程都是放热过程,并且 2 层和 4 层模型明显对铀酰具有更强的吸附作用;考虑到溶剂化效应的影响,水溶液中水的熵修正,4 种模型的吸附 $\Delta_r G(\text{sol})$ 值计算出分别是 0.73、0.16、0.92、1.90 eV,反应需要少许能量;从图 2 所示, $\Delta_r G(\text{sol})$ 的趋势变化与 ΔE 相比有所不同,是由于 4 层模型层数多、端基羟基较多,溶剂化效应对其影响较大。

同时为进一步研究铀酰的吸附作用,我们用 ADF 程序计算了水合铀酰吸附到 4 种不同层模型表面的相互作用能。计算公式如下:

$$\Delta E = E_{\text{LU-NPC}} - E_{\text{LU}} - E_{\text{NPC}} \quad (2)$$

表达式中 ΔE 为相互作用能 (IE), $E_{\text{LU-NPC}}$ 是优化的水合铀酰吸附到 4 种不同层模型表面的化合物能量, E_{LU} 和 E_{NPC} 分别是优化的吸附物-水合铀酰,吸附质-TiO₂ 纳米团簇模型的能量。ADF 程序计算出相互作用能 ΔE 的能量分解,更有助我们去了解铀酰吸附到 TiO₂ 的本质。

$$\Delta E = E_{\text{Electro}} + E_{\text{Pauli}} + E_{\text{Orbit}} \quad (3)$$

$$\Delta E = E_{\text{Steric}} + E_{\text{Orbit}} \quad (4)$$

$$\Delta E = E_{\text{Electro}} + E_{\text{Kinetic}} + E_{\text{Coulm}} + E_{\text{XC}} \quad (5)$$

在上面的式子中, E_{Electro} , E_{Pauli} , E_{Orbit} 和 E_{Steric} 分别表示静电相互作用能, Pauli 排斥能, 轨道相互作用能, 以及空间相互作用能。 E_{Kinetic} , E_{Coulm} 和 E_{XC} 分别表示动力学能, 库仑能和交换相关能。相互作用能 ΔE 与能量分解的数据在表 5 中列出。水合铀酰吸附到 1 层到 4 层模型的相互作用能 ΔE 分别是 -5.80、

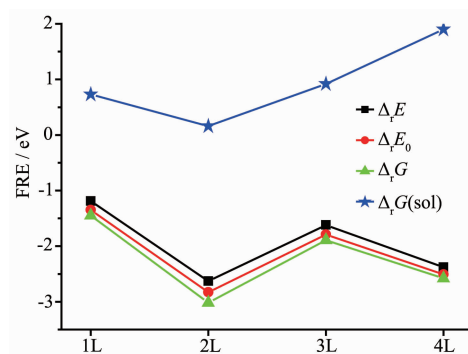


图 2 在气态和水溶液条件下不同层金红石型 TiO₂ 纳米团簇吸附水合铀酰的反应能

Fig.2 Formation reaction energies (FRE, eV) of aquo uranyl adsorbed on rutile NPCs with different layers in the gas phase and aqueous solution

表 4 在气态和水溶液下不同层金红石型 TiO₂ 纳米团簇吸附水合铀酰的反应能^a

Table 4 Calculated formation reaction^a energies of aquo uranyl adsorbed on rutile NPCs model with different layers in the gas phase and aqueous solution

eV				
NPCs	ΔE^b	ΔE_0^b	ΔG^b	$\Delta_r G(\text{sol})^b$
1L-Ti7	-1.19	-1.35	-1.45	0.73
2L-Ti15	-2.63	-2.83	-3.02	0.16
3L-Ti22	-1.62	-1.79	-1.89	0.92
4L-Ti30	-2.38	-2.51	-2.58	1.90
2L-Ti27	-2.71	-2.89	-3.19	0.36

^a See reaction equation (1); ^b $\Delta E_0 = \Delta E + \Delta E_{\text{ZPE}}$; $\Delta G = \Delta E + \Delta G_{\text{sol}}$; $\Delta_r G(\text{sol}) = \Delta G + \Delta_r G_{\text{sol}}$; ΔE , ΔE_0 and ΔG denote the total reaction energy, total reaction energy including zero-point vibrational energy, and reaction free energy in the gas phase, respectively; $\Delta_r G(\text{sol})$ stands for the reaction free energy in water; E_{ZPE} , G_{sol} and G_{sol} denote zero-point vibrational energy, correction value of thermodynamic free energy, solvation energy, respectively.

-8.07、-8.35、-9.29 eV。更负的相互作用能意味着吸附物和基底之间更强的相互作用;对不同层模型的相互作用能通过式(4)分解,轨道相互作用能在 4 种不同层数模型与铀酰的吸附过程中占据主导地位,增加模型层数显著增强了模型吸附水合铀酰的能

力;从能量分解数据来看,随模型层数的增加模型的原子数量增多,静电相互作用能也随之增加。与其他模型相比,4 层模型的体积大、原子数多,其空间相互作用能(-1.24 eV)相对较大,其静电吸引(-8.23 eV)大于 Pauli 排斥能(6.99 eV)。

表 5 ADF 程序计算的水合铀酰与不同层 TiO_2 纳米团簇模型的相互作用能的分解数据

Table 5 Decomposition of the interaction energy between aquo uranyl and rutile NPCs model with different layers Calculated by the ADF Code

NPCs	E_{Electro}	E_{kinetic}	E_{Coulm}	E_{XC}	E_{Pauli}	E_{Orbit}	E_{Steric}	ΔE
1L-Ti7	-5.61	25.31	-20.06	-5.44	5.93	-6.11	0.31	-5.80
2L-Ti15	-6.84	24.22	-20.01	-5.44	6.34	-7.58	-0.49	-8.07
3L-Ti22	-7.16	27.97	-23.47	-5.69	7.02	-8.20	-0.15	-8.35
4L-Ti30	-8.23	24.40	-19.31	-6.15	6.99	-8.05	-1.24	-9.29
2L-Ti27	-6.38	25.10	-21.75	-5.16	6.28	-8.09	-0.10	-8.19

2.3 表面积对 2 层金红石型 TiO_2 纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物结构和性质的影响

为了进一步探索表面积对 2 层金红石型 TiO_2 纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物的影响,我们另外选取表面积更大的模型进行比较研究。模型 2L-Ti27 的表面积为 $1.1 \text{ nm} \times 1.2 \text{ nm}$ (2L-Ti15 为 $1.1 \text{ nm} \times 0.6 \text{ nm}$),分子式为 $(\text{TiO}_2)_{27}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 。我们采用 Priroda 程序在气相条件下对模型进行优化,同时优化吸附水合铀酰复合物的结构,水合铀酰采用 bb 位点吸附在模型表面上。优化的相应结构见图 3,选定的几何参数在表 2 中列出。从键长、键角几何参数看,2

种模型之间的差异很小,表面积的改变对于复合物的整体结构来说没有明显的影响。

同时我们还计算了这 2 种 2 层金红石型纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物的形成反应能和相互作用能,用 Priroda 程序在气态条件计算 ΔE 、 ΔE_0 、 ΔG 。使用 ADF 程序进一步计算在水溶液条件下额外的溶剂化作用 $\Delta G(\text{sol})$ 以及相互作用能,能量数据分别在表 4 表 5 中列出。2 种复合物的 ΔE 数值分别为 -2.63、-2.71 eV,形成复合物都是放热过程。从图 3 中可以看出 2L-Ti27 模型复合物的热力学函数数值整体高于 2L-Ti15 模型复合物,但 2 种复合物的热力学函数之间相差很小。2 种模型与水合铀酰相互作用能 ΔE 为 -8.07 和 -8.19 eV,与水合铀酰之间具有很强的相互作用。能量分解发现,2 种模型和铀酰的化学键作用为轨道相互作用主导的,2L-Ti27 模型轨道相互作用占 98.8%,2L-Ti15 模型轨道相互作用占 93.9%。

从结构和能量计算对比,表面积对 2 层金红石型 TiO_2 纳米团簇模型影响很小。我们确定 2 层、表面积为 $1.1 \text{ nm} \times 0.6 \text{ nm}$ 、包括 63 个原子的纳米团簇模型 2L-Ti15 能够合理描述金红石纳米粒子性质。

2.4 2L-Ti15 模型吸附水合铀酰复合物的 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键性质分析及电子结构

水合铀酰吸附到 2L-Ti15 模型采用 bb 位点进行吸附,水合铀酰与底物 TiO_2 纳米团簇模型通过 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键直接相连。为了更清楚的分析 $\text{U}-\text{O}_{\text{surf}}$ 键,我们对其进行 QTAIM 分析。在 QTAIM 分析中,2 个成键的原子之间,键的临界点(BCP)是键径上电子密度

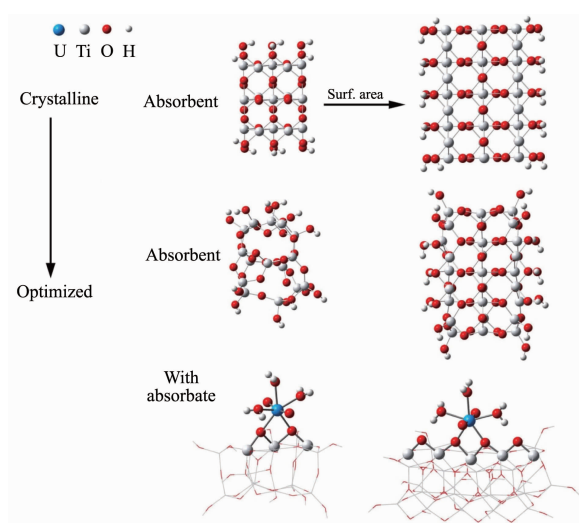


图 3 优化不同表面积的 2 层金红石型 TiO_2 纳米团簇吸附水合铀酰的几何结构

Fig.3 Structures of optimized aquo uranyl-adsorbed 2-layer rutile NPCs with different surface areas

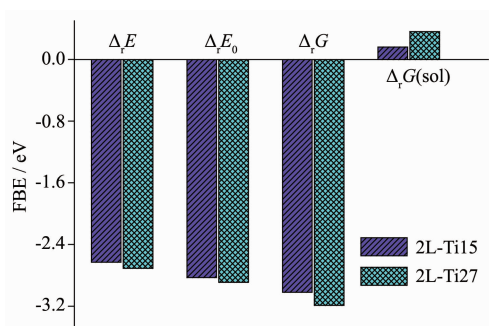


图 4 在气态和水溶液条件下不同表面积的 2 层金红石型 TiO_2 纳米团簇吸附水合铀酰的反应能

Fig.4 Formation reaction energies in the gas phase and aqueous solution with aquo uranyl-adsorbed 2-layer NPCs with different surface areas

最低点。临界点参数例如电子密度 $\rho(r)$ 、拉普拉斯电子密度 $\nabla^2\rho$ 和能量密度 $H(r)$ 经常用来表征化学键的性质和强度。 $\rho(r) > 0.20$ a.u., $\nabla^2\rho < 0$, 表明为共价键或开壳层作用, $\rho(r) < 0.10$ a.u., $\nabla^2\rho > 0$, 说明为闭壳层作用(离子键、范德华作用或氢键等)。椭圆率 ε 值接近于零表明是单键或者三键, 当达到 *ca.* 0.45 时表明双键特征。离域化指数 δ 值被视为测量 2 个成键原子间的键级。

计算的 U-O_{surf} 键、 U=O 键、 U-OH_2 键的临界点 BCP 参数在表 6 中列出。对于 2 个 U-O_{surf} 键的能量密度 $H(r)$ 都为负值且绝对值较小, 表明 U-O_{surf} 之间的键具有共价性且强度较弱; 电子密度 $\rho(r)$ 值都很小, 分别为 0.072 7、0.066 9 a.u., 并且 $\nabla^2\rho$ 都为正值分别为 0.277 1、0.240 9 a.u., 表明 U-O_{surf} 键有闭壳层作用(趋于离子键), 即显示出极性。我们指认 U-

O_{surf} 键为介于离子和共价之间的配位键。计算出 2 个 U-O_{surf} 键的椭圆率 ε 较小, 离域化指数 $\delta(\text{U}, \text{O})$ 值分别为 0.504 0、0.502 4, 这表明 U 与表面 O_{surf} 之间的键为单键, 另一方面键级数据(表 3)也可以证明它们之间成键为单键。计算 U-OH_2 键的临界点 BCP 参数与 U-O_{surf} 键参数相近, U 与 H_2O 之间的键为单键, 但由于其 $H(r)$ 绝对值相对 U-O_{surf} 键的 $H(r)$ 绝对值较小, 其共价作用相对较弱。 U=O 键可以通过其椭圆率 ε 值 0.017 0、0.007 6 以及离域化指数 $\delta(\text{U}, \text{O})$ 2.018 0、1.975 3 判断成键为三键。同时我们用 ADF 程序也计算了它们临界点处电子密度 $\rho(r)$, 拉普拉斯电子密度($\nabla^2\rho$), 对比发现它们之间的差别不大。

为了进一步了解复合物的电子性质, 我们用 ADF 程序计算了 2L-Ti15 模型吸附水合铀酰复合物的基态波函数, 重要分子轨道 (MO) 图和态密度 (DOS) 图分别见图 5、图 S4 和图 6。态密度分析对理解和掌握铀酰吸附机理具有重要作用。最高占据轨道 (HOMO) 和最低非占据轨道 (LUMO) 的能级分别是 -7.285 和 -4.881 eV, 能级差为 2.404 eV。在图 6 中可以看到 2L-Ti15 金红石型 TiO_2 纳米团簇模型吸附水合铀酰复合物的 HOMO 和 HOMO-3 主要由基底 $2p(\text{O}_{\text{surf}})$ 和少量铀酰 $f\sigma(\text{U=O})$ 组成, 其 HOMO-11 主要是基底 $2p(\text{O}_{\text{surf}})$ 成分。 $f\pi(\text{U=O})$, $d\pi(\text{U=O})$ 轨道位于较低能量区域, 2 种 $f\pi(\text{U=O})$ 分别位于 H-49 和 H-54, $d\pi(\text{U=O})$ 轨道位于 H-58 和 H-67 处。在态密度 (DOS) 图中可以看到铀酰离子周围的水配位体对高位占据轨道没有贡献, 在 H-11 到 H-49 之间的部分轨道有少许贡献。水合铀酰离子的氧 O_{yl} 同样对高

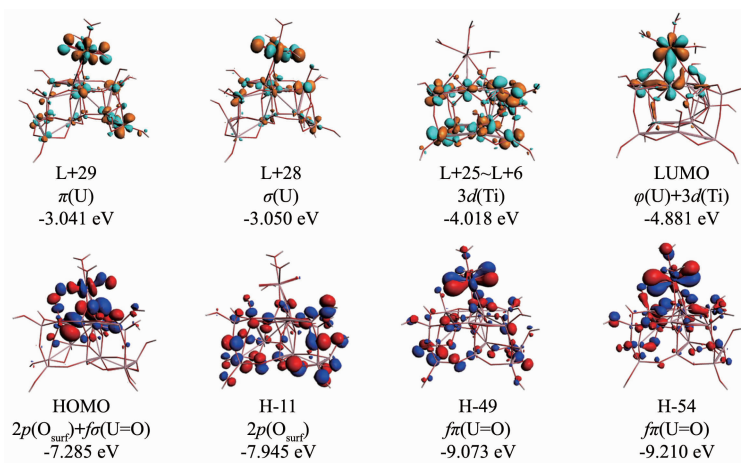


图 5 选取 2L-Ti15 吸附水合铀酰复合物的部分轨道电子云图, 其中具有相似性质的轨道仅绘制一个具有代表性的

Fig.5 Selected orbitals of the aquo uranyl-adsorbed 2L-Ti15, where orbitals with similar character were shown with a representative one

表 6 计算的 U-X 键临界点处 QTAIM 参数(单位为 a.u.)和离域化指数 δ

Table 6 Calculated electron density [$\rho(r)$], Laplacian [$\nabla^2\rho(r)$], energy density [$H(r)$] and ellipticity (ε) at U-X bond critical points (BCPs) (all values in a.u.), together with the delocalization index δ

	Gaussian					ADF	
	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	$H(r)$	ε	δ	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$
U-O _{surf}	0.072 7	0.277 1	-0.005 0	0.108 1	0.504 0	0.076 9	0.256 5
	0.066 9	0.240 9	-0.004 1	0.093 2	0.502 4	0.070 7	0.225 7
U-OH ₂	0.045 5	0.172 6	0.001 0	0.054 6	0.289 6	0.047 4	0.174 5
	0.046 4	0.186 9	0.001 5	0.048 3	0.295 0	0.048 5	0.187 0
	0.058 0	0.215 1	-0.001 5	0.032 6	0.395 4	0.060 6	0.207 4
U=O	0.289 0	0.326 8	-0.258 9	0.017 0	2.018 0	0.286 8	0.373 7
	0.284 7	0.338 9	-0.251 5	0.007 6	1.975 3	0.282 6	0.382 6

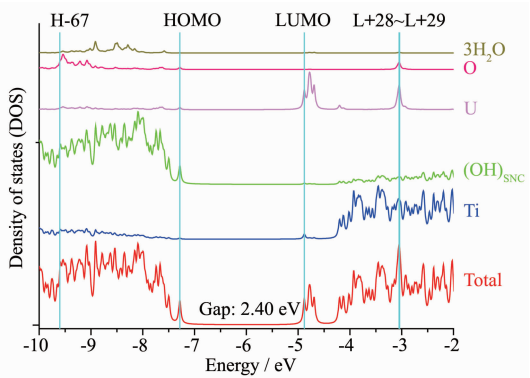


图 6 复合物 2L-Ti15-[(UO₂(H₂O)₃)]²⁺的态密度图

Fig.6 Density of states (DOS) of the 2L-Ti15-[(UO₂(H₂O)₃)]²⁺ complex

位占据轨道没有贡献，在低位占据轨道有少许贡献。

在该复合物中有 5 个 5*f*(U)低位非占据轨道，LUMO-LUMO+4(L+4)，一些 3*d*(Ti)轨道混合到 LUMO 和 L+4 中。在高能量区域 L+4 以上，基底的 3*d*(Ti)的形成最多未填充轨道范围是从 L+6 到 L+25。由于 5*f* π (U)和 2*p* π (O_{yl})之间的相互排斥作用，由此产生的 π^* 轨道(U=O)出现在能量更高的区域 L+28 和 L+29 处。为了与 2L-Ti15 模型吸附水合铀酰复合物对比，在支持信息中列出 2L-Ti27 模型吸附水合铀酰复合物的轨道图(Fig.S1)和态密度(DOS)图(Fig.S2)。可以看出，其能级差为 2.07 eV，高位占据轨道(HOMO-HOMO-34)主要是基底 2*p*(O_{surf})成分，而铀酰 *f* σ (U=O)轨道转移到较低能量区域(H-35)。

3 结 论

本文采用全电子相对论密度泛函理论方法计算金红石型 TiO₂ 纳米团簇对铀酰的吸附行为。

设计 1 层到 4 层 4 种模型，考察金红石团簇层数和表面大小对吸附复合物结构、吸附作用能的影响。通过比较优化的结构参数和计算的吸附作用能，确定 2 层、表面积为 1.1 nm×0.6 nm、包括 63 个原子的纳米团簇 2L-Ti15 能够合理描述金红石纳米粒子性质。

对 2L-Ti15-[(UO₂(H₂O)₃)]²⁺复合物结构优化和性质计算表明，在气相条件下，纳米团簇模型对铀酰的吸附反应为放热过程，能量为-3.02 eV；在引入溶剂化效应时，反应则需要吸收 0.16 eV 能量。就热力学能量而言，反应能够在较温和的条件下进行。这与实验报道的 TiO₂ 纳米粒子可以吸附铀的结果相符合。

计算表明纳米团簇和铀酰存在共价化学键作用。首先，优化得到 U-O_{surf} 键长 0.233~0.238 nm；其次，对 U-O_{surf} 进行能量分解，发现这一作用是轨道相互作用主导的，而其它的静电吸引则略大于 Pauli 排斥；另外，QTAIM 拓扑分析指认 U-O_{surf} 键为以介于离子和共价之间的配位键，其强度大于复合物中的 U-OH₂ 键，但却小于 U=O 作用。波函数分析表明复合物的 HOMO-LUMO 带隙为 2.40 eV，相对吸附前纳米团簇半导体粒子的 3.35 eV 变窄；复合物的电子结构特征为 HOMO 轨道主要由 TiO₂ 的 O(2*p*) 贡献，并混有少量的 σ (U=O)成键性质，而 LUMO 轨道则为 U(5*f*)性质为主、Ti(3*d*)仅有少量修饰作用。

总之，我们的研究一方面为半导体材料吸附分离高毒性、高放射性锕系元素提供理论支持。另一方面，从吸收光谱角度而言，由于复合物体系带隙变窄，使其在可见光区域具有更强的捕光性能；吸附在 TiO₂ 纳米粒子半导体表面的铀酰离子对光生电子有吸引作用、促进电子-空穴的空间分离、降低

电子-空穴复合几率; 因而有作为光催化剂应用的潜在可能性。

参考文献:

- [1] Hashke J M, Stakebake J L. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Dordrecht: Springer, **2006**:3199-3272
- [2] Chen Z, Zhuang Z Y, Cao Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(2):1301-1305
- [3] GU Jia-Fang(辜家芳), XU Ke(许可), CHEN Wen-Kai(陈文凯). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(9):1579-1586
- [4] Natrajan L S, Swinburne A N, Andrews M B, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2014**,**266**:171-193
- [5] Sandhu S S, Kohli K B, Brar A S. *Inorg. Chem.*, **1984**,**23**(22):3609-3612
- [6] Nieweg J A, Lemma K, Trewyn B G, et al. *Inorg. Chem.*, **2005**,**44**(16):5641-5648
- [7] Krishna V, Kamble V S, Gupta N M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(40):15832-15843
- [8] Vandenborre J, Drot R, Simoni E. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(4):1291-1296
- [9] Zhao S, Zhong Y, Guo Y, et al. *Acta Chim. Sinica*, **2016**,**74**(8):683-688
- [10] GU Jia-Fang(辜家芳), MAN Mei-Ling(满梅玲), LU Chun-Hai(陆春海), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(7):1324-1332
- [11] Perron H, Domain C, Roques J, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(17):6568-6570
- [12] Pan Q J, Odoh S O, Schreckenbach G, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(29):8878-8885
- [13] Zhao H B, Zheng M, Schreckenbach G, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(5):2763-2776
- [14] Dossot M, Cremel S, Vandenborre J, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**(1):140-147
- [15] Laikov D N. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**,**281**(1/2/3):151-156
- [16] Fonseca Guerra C, Snijders J G, te Velde G, et al. *Theor. Chem. Acc.*, **1998**,**99**(6):391-403
- [17] Bader R F W. *J. Phys. Chem. A*, **1998**,**102**:7314-7323
- [18] Pye C C, Ziegler T. *Theor. Chem. Acc.*, **1999**,**101**(6):396-408
- [19] van Lenthe E, Baerends E J, Snijders J G. *J. Chem. Phys.*, **1993**,**99**(6):4597-4610
- [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [21] Lu T, Chen F. *J. Comput. Chem.*, **2012**,**33**(5):580-592
- [22] Pan Q J, Schreckenbach G. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(14):6509-6517
- [23] Arnold P L, Jones G M, Odoh S O, et al. *Nat. Chem.*, **2012**,**4**(3):221-227
- [24] Den Auwer C, Drot R, Simoni E, et al. *New J. Chem.*, **2003**,**27**(3):648-655
- [25] Sebbari K, Roques J, Simoni E, et al. *Surf. Sci.*, **2012**,**606**(15/16):1135-1141