

# $\alpha$ -Pu 和 $\delta$ -Pu 电子结构的密度泛函理论计算

朱芫江<sup>1</sup>, 高云亮<sup>1</sup>, 李进平<sup>2</sup>

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025;

2. 中国科学院力学研究所 高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要:**采用密度泛函理论框架下的平面波赝势方法,对  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的电子结构进行了对比研究。由电荷布居分析可知,  $\alpha$ -Pu 中 8 种位置的原子的轨道电荷分布各不相同,净电荷的得失主要由  $s$  和  $p$  电子贡献,而  $\delta$ -Pu 中各原子的轨道电荷分布一致,且无净电荷的得失;由态密度可知,  $\alpha$ -Pu 的态密度主峰较  $\delta$ -Pu 的态密度主峰峰值更低、宽度更宽,表明  $\alpha$ -Pu 中平均键能强于  $\delta$ -Pu,导致其更难发生塑性形变。此外,  $\alpha$ -Pu 电子的能量总体上低于  $\delta$ -Pu 电子的,这也是  $\alpha$ -Pu 的室温稳定性高于  $\delta$ -Pu 的重要原因。 $\alpha$ -Pu 中 8 种不同位置 Pu 原子的分波态密度的计算结果表明,8 号位置 Pu 原子的  $5f$  电子关联性最强,对  $\alpha$ -Pu 的自旋矩贡献最大,而 1 号位置 Pu 原子的  $5f$  电子关联性最弱,对自旋矩的贡献最小;由电荷密度图可知,  $\delta$ -Pu 的电子云为均匀的球形,无明显的相互作用,呈现典型的金属键特征,而  $\alpha$ -Pu 的电子云发生重叠,相互作用明显,具有共价行为,这也在一定程度上揭示了两者呈现不同延脆性机制。

**关键词:**  $\alpha$ -Pu;  $\delta$ -Pu; 密度泛函理论; 电子结构

中图分类号: O641 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931(2017)04-0584-07

doi: 10.7538/yzk.2017.51.04.0584

## Density Functional Theory Calculation for Electronic Structure of $\alpha$ -Pu and $\delta$ -Pu

ZHU Yuan-jiang<sup>1</sup>, GAO Yun-liang<sup>1</sup>, LI Jin-ping<sup>2</sup>

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China;

2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics,

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The comparative study between the electronic structures of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu was conducted by a plane wave pseudo-potential method within the framework of density functional theory. It's learned from the charge population that the 8 kinds of atoms in  $\alpha$ -Pu have different charge distributions, and the gain and loss of net charge are mainly contributed by  $s$  and  $p$  electrons, while the atoms in  $\delta$ -Pu have the same charge distribution with no gain or loss of net charge. It's learned from density of states (DOS) that  $\alpha$ -Pu has relatively lower and wilder DOS peak than  $\delta$ -Pu, indicating that the average bond energy of  $\alpha$ -Pu is stronger than that of  $\delta$ -Pu, which results in a more difficult plas-

收稿日期: 2016-06-07; 修回日期: 2016-10-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11472280)

作者简介: 朱芫江(1991—), 男, 四川荣县人, 硕士研究生, 从事核材料科学计算研究

tic deformation for  $\alpha$ -Pu. Besides, the energy of  $\alpha$ -Pu electrons is generally lower than that of  $\delta$ -Pu electrons, which is an important reason for the better stability of  $\alpha$ -Pu at room temperature. And it's learned from partial density of states (PDOS) that, the correlation of 5f electrons of Pu atom at site 8 is the strongest, with the greatest contribution to the spin moment of  $\alpha$ -Pu, while at site 1 it is the weakest, with the smallest contribution to the spin moment. It's learned from the electron density that the atoms in  $\delta$ -Pu have round electron clouds without obvious interaction, presenting the typical feature of metallic bonds, while the electron clouds of atoms in  $\alpha$ -Pu overlap with each other and the bonds are covalent in character, which to some degree reveals the mechanism of different ductility and brittleness of  $\delta$ -Pu and  $\alpha$ -Pu.

**Key words:**  $\alpha$ -Pu;  $\delta$ -Pu; density function theory; electronic structure

Pu 原子序数为 94, 位于元素周期表中锕系元素中部, 是一种重要的人造放射性元素。锕系元素的 5f 电子处于未填满状态, 从铀(U)到镅(Am), 价电子逐渐由离域性过渡到局域性, 而钷正好位于离域性和局域性的过渡区域<sup>[1]</sup>, 同时有离域性和局域性的特点, 导致其特性尤为复杂。锕系元素的电子成键特征复杂, 且对环境非常敏感, 使得锕系金属大多具有多种相, 其中钷的相最多, 从室温到 913 K(Pu 的熔点)的较小范围内共有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\delta'$ 、 $\epsilon$  等 6 种同素异晶体, 其中最有意义的是在室温下稳定存在的  $\alpha$ -Pu 和机械性能良好的  $\delta$ -Pu<sup>[2]</sup>, 但两者性质相差很大。 $\alpha$ -Pu 的晶体结构对称性很低, 其力学性质类似于矿石, 较脆。而  $\delta$ -Pu 则呈现出典型的金属结构, 其延展性近似于铝, 密度相对于  $\alpha$ -Pu 差别达 20%。Pu 的化学性质也极其复杂, 在溶液中, 其阳离子可与其他粒子形成多达 12 种化学键, 而且能以 4 种氧化态同时存在。导致 Pu 的这些复杂物理化学性质的根本原因在于原子基态外层的 5f<sup>6</sup>7s<sup>2</sup> 结构<sup>[3]</sup>, 且主要取决于 5f 电子。 $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 性质的明显不同, 主要是由于 5f 电子在原子键合中发挥的作用不同,  $\alpha$ -Pu 中有 3 个 5f 电子, 而  $\delta$ -Pu 中有 3 个以上的 5f 电子<sup>[2]</sup>。

基于密度泛函理论的第一性原理是目前凝聚态物理的主流计算方法<sup>[4]</sup>, 可较准确地计算大多数材料的物理化学性质<sup>[5-8]</sup>。应用密度泛函理论方法计算  $\alpha$ -Pu 的性质, 得出了相对理想的计算结果, 但在计算  $\delta$ -Pu 的平衡体积和能量时却出现了显著的偏差, 这主要是由于传统的局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)

方法均无法准确描述  $\delta$ -Pu 中 5f 电子的强关联状态。从已有的文献来看,  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 密度泛函理论计算采用的具体方法是不同的, Sadigh等<sup>[9]</sup>采用 GGA 方法较好地重现了  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 及其低浓度 Ga 合金的结构和热力学性质, 其中仅在计算  $\delta$ -Pu 的性质时考虑了自旋极化效应(SP)。Söderlind 等<sup>[10]</sup>采用 GGA 方法成功计算了  $\alpha$ -Pu 的弹性性质。针对  $\delta$ -Pu 的计算, 研究人员在传统密度泛函理论的基础上提出了一些改进方法, 如库仑相互作用校正(DFT+U, U 为库仑排斥相互作用的修正参数)<sup>[11]</sup>、全势线性缀加平面波(FLAPW)<sup>[12]</sup>、密度泛函加动态平均场理论(DFT+DMFT)<sup>[13]</sup>以及 LDA+Gutzwiller(LDA+G)<sup>[14]</sup>等, 这些方法大幅改进了  $\delta$ -Pu 及其化合物性质的计算。 $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 性质上的差异主要与其电子结构有关, 而目前关于两者电子结构的系统性对比研究的报道相对较少。本文采用密度泛函理论框架下的平面波赝势方法对  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的电子结构进行计算, 并主要从电荷布居、态密度、分波态密度以及电荷密度的角度分析比较两者的异同。

## 1 计算方法与结构模型

### 1.1 计算方法

计算方法采用密度泛函理论框架下的赝势平面波法, 选取 Pu 原子的价电子组态为 5f<sup>6</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>6</sup>7s<sup>2</sup>, 采用超软赝势(USP)描述价电子和离子实之间的相互作用。结构优化时采用 BFGS 算法, 其中, 对  $\alpha$ -Pu 的结构优化, 采用 GGA-PW91 方法<sup>[9]</sup>。对于  $\delta$ -Pu, 李如松等<sup>[15]</sup>

发现采用 SP-LDA 方法优化后得到的晶格参数与实验值符合得最好,然而该方法并不能较好地描述其电子结构,因此本文计算  $\delta$ -Pu 的电子结构时,采用 SP-LDA+ $U$  ( $U=4.0$  eV,  $J=0.7$  eV)<sup>[1]</sup> 方法。计算时,平面波截断能取 550 eV,布里渊区的特殊  $k$  网格点取样采用 Monkhorst-Pack 方案,对于  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu,格点分别取为  $4 \times 5 \times 2$  和  $7 \times 7 \times 7$ ,为保证精度,对截断能和  $k$  网格进行了收敛性测试。自洽计算的总能量收敛精度取  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom。

## 1.2 结构模型

$\alpha$ -Pu 为简单单斜结构,每个单胞包含 16 个原子,由于结构的对称性,原子实质上只有 8 种位置。 $\delta$ -Pu 为面心立方结构,每个单胞包含 4 个原子,且它们是完全等效的。 $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu

的晶体结构示于图 1,对应的结构参数列于表 1,其中晶胞平行六面体中不共面三条边的棱长分别为  $a, b, c$ ,相应边之间的夹角为  $\alpha, \beta, \gamma$ 。

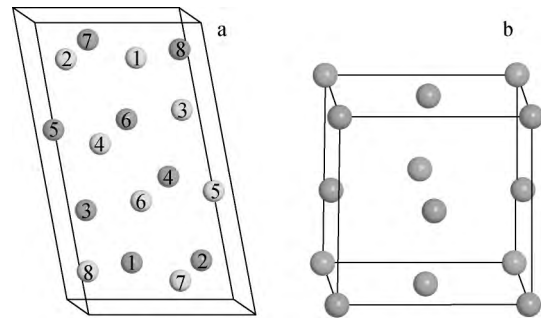


图 1  $\alpha$ -Pu (a)和  $\delta$ -Pu (b)的晶体结构  
Fig. 1 Crystal structures of  $\alpha$ -Pu (a) and  $\delta$ -Pu (b)

表 1  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的结构参数<sup>[16]</sup>

Table 1 Structure parameters of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu<sup>[16]</sup>

相	晶胞群(No.)	晶格参数	原子数	原子位置
$\alpha$ -Pu	P2 <sub>1</sub> M(11)	$a=0.618$ nm,	16	$\pm(x, 1/4, z)$
		$b=0.482$ nm,		$(x, z); (0.345, 0.162), (0.767, 0.168),$
		$c=1.096$ nm,		$(0.128, 0.340), (0.657, 0.457),$
		$\alpha=\gamma=90^\circ$ ,		$(0.025, 0.618), (0.473, 0.653),$
		$\beta=101.79^\circ$		$(0.328, 0.926), (0.869, 0.894)$
$\delta$ -Pu	FM3M(225)	$a=b=c=0.464$ nm,	4	$(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2),$
		$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$		$(1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$

## 2 计算结果与分析

### 2.1 平衡结构参数

为便于比较,本文采用 GGA-PW91 和 SP-LDA 两种方法对  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 进行结构优化。优化后的结构参数列于表 2。由表 2 可知,由 GGA-PW91 计算的和由 SP-LDA 计算的  $\delta$ -Pu 的结构参

数与文献<sup>[16]</sup>(表 1)中提供的数据较吻合,而用 SP-LDA 计算的  $\alpha$ -Pu 的结构参数和用 GGA-PW91 计算的  $\delta$ -Pu 的结构参数则存在一定的偏差,而且对于  $\delta$ -Pu,这种偏差更为显著。这主要是因为  $\delta$ -Pu 处于顺磁性态,且实际自旋数为 1<sup>[17]</sup>,所以,对于  $\delta$ -Pu 的计算,应当考虑自旋极化效应。

表 2  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的平衡结构参数

Table 2 Equilibrium crystal parameters of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu

相	方法	结构参数					
		$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
$\alpha$ -Pu	GGA-PW91	0.595	0.450	1.106	90	102.04	90
	SP-LDA	0.582	0.440	1.073	90	102.21	90
$\delta$ -Pu	GGA-PW91	0.418	0.418	0.418	90	90	90
	SP-LDA	0.474	0.474	0.474	90	90	90

## 2.2 电子结构

### 1) Mulliken 布居分析

为考察 Pu 原子的轨道电子分布情况,对  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 进行了 Mulliken 布居分析,结果列于表 3,其中 G 为 GGA-PW91 方法,S 为 SP-LDA+U 方法。从表 3 可看出,对于  $\alpha$ -Pu, GGA-PW91 和 SP-LDA+U 方法所得的结果差别不大,而对于  $\delta$ -Pu,两种方法的计算结果则存在较大偏差,说明对于强关联电子体系的  $\delta$ -Pu,用 SP-LDA+U 方法描述其电子结构是必要的。 $\alpha$ -Pu 晶胞中的 8 种位置的铀原子的轨道电子分布情况各不相同,1、3、6、7 号位置铀原子得到电子,2、4、5、8 号位置铀原子失去电子。而  $\delta$ -Pu 中各原子的相同轨道电子数是相同的,原子间没有

净电荷的得失。具体分析  $\alpha$ -Pu 中不同原子的轨道电子分布可知,除 1 号和 8 号位置原子外,其余原子的  $d$  和  $f$  电子数差别不大,原子的净电荷得失主要由  $s$  和  $p$  轨道,尤其是  $p$  轨道贡献,这主要是因为  $s$  和  $p$  电子有较强的离域性,而  $d$  和  $f$  电子则更多地体现局域性质。实际上在  $\alpha$ -Pu 晶体中,由于位置的不同,最邻近的 Pu 原子之间的键长是不同的,不同原子电子受到的电荷作用强弱不同,其实际体积也不同。 $\alpha$ -Pu 晶体中,体积最大的为 1 号位置原子,最小的为 8 号位置原子,从净电荷得失情况来看,1 号位置原子得到的净电荷最多,而 8 号位置原子失去的净电荷最多,说明  $\alpha$ -Pu 中原子体积的不同与其周围的实际电荷数量密切相关。

表 3  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 原子的轨道电荷分布

Table 3 Mulliken charge distribution of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu

相	位置	$s$		$p$		$d$		$f$		总电荷		净电荷	
		G	S	G	S	G	S	G	S	G	S	G	S
$\alpha$ -Pu	1	2.09	2.09	5.39	5.40	3.04	3.05	5.84	5.82	16.36	16.36	-0.36	-0.36
	2	2.09	2.09	5.10	5.07	2.90	2.91	5.77	5.75	15.86	15.83	0.14	0.17
	3	2.20	2.21	5.48	5.47	2.87	2.89	5.77	5.75	16.32	16.32	-0.32	-0.32
	4	2.04	2.07	5.18	5.18	2.86	2.88	5.77	5.75	15.85	15.88	0.15	0.12
	5	2.01	2.02	5.20	5.22	2.90	2.91	5.75	5.73	15.87	15.89	0.13	0.11
	6	2.08	2.08	5.51	5.48	2.88	2.90	5.73	5.71	16.20	16.17	-0.20	-0.17
	7	2.15	2.19	5.33	5.29	2.91	2.93	5.75	5.73	16.14	16.14	-0.14	-0.14
	8	2.03	2.06	5.07	5.05	2.68	2.70	5.62	5.60	15.41	15.41	0.59	0.59
$\delta$ -Pu		1.70	2.34	5.86	5.90	2.78	2.00	5.66	5.77	16	16	0	0

### 2) 态密度和分波态密度

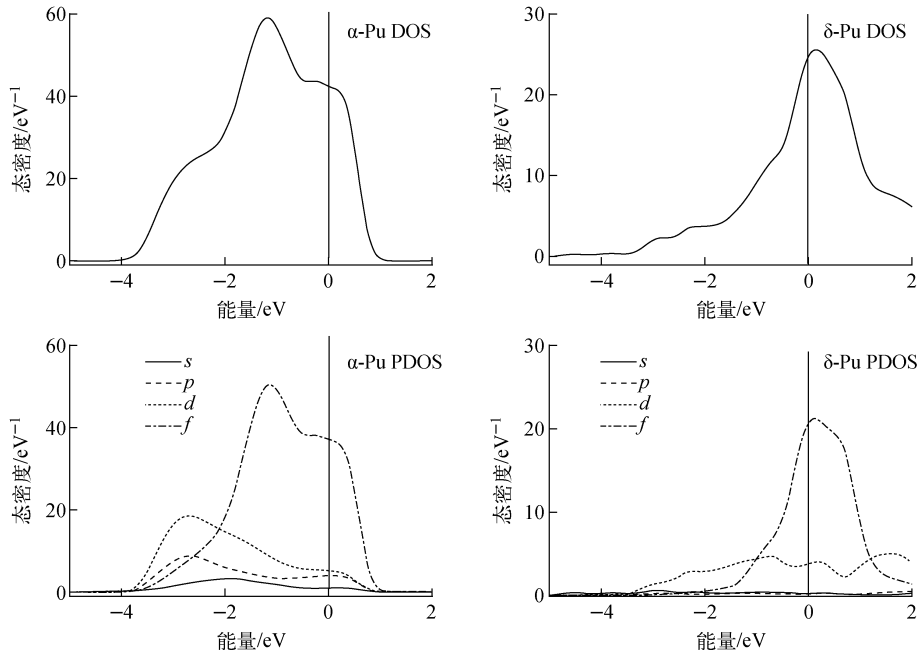
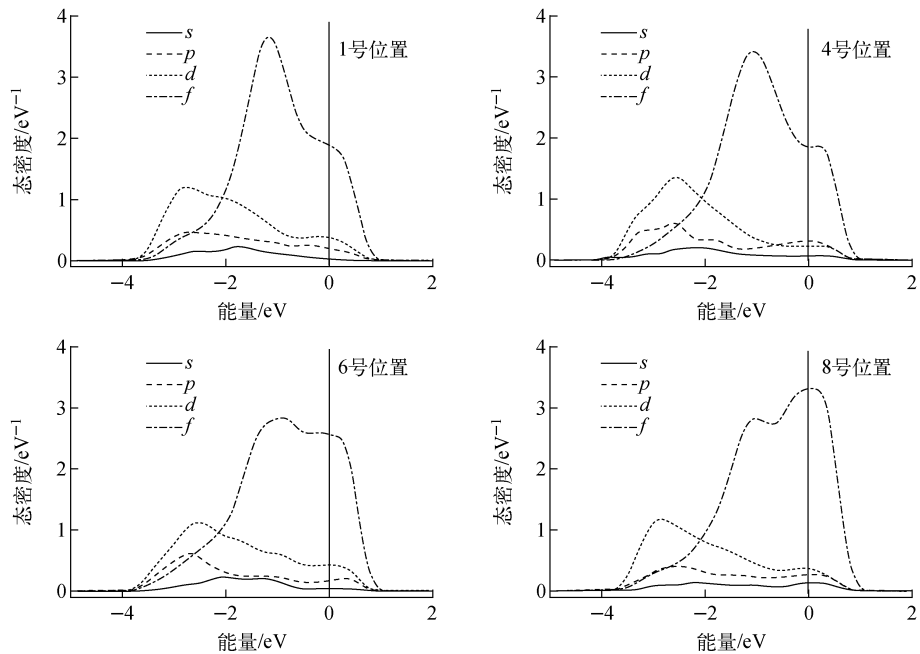
为进一步了解  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的电子特性,计算了两者费米能级附近的态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)。由布居分析结果可知, GGA-PW91 和 SP-LDA+U 对于  $\alpha$ -Pu 的电子结构的计算结果差别很小,其中 SP-LDA+U 的计算结果示于图 2、3,图中费米能级已置零。由图 2 可知,在费米能级处, $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 均具有较高的态密度,表明两者具有显著的金属性,而从分波态密度图可看出,这部分态密度主要由  $5f$  电子贡献,说明它们的活泼性质主要由  $5f$  电子体现。从分波态密度还可看出, $\alpha$ -Pu 的  $6p$  和  $6d$  发生了较明显的轨道杂化,而  $\delta$ -Pu 中, $7s$  和  $6p$  也发生了一定的轨道杂化,但杂化的电子数相对较少。

根据计算结果,可进一步比较两者的金属性强弱。材料的金属性可用下式<sup>[18]</sup>进行估算:

$$f_m = \frac{n_m}{n_e} = \frac{0.026D_f}{n_e} \quad (1)$$

式中: $f_m$  为金属性参数; $n_m$  和  $n_e$  分别为晶胞的热激活电子数和价电子密度; $D_f$  为费米能级处的态密度; $n_e = N/V_{\text{cell}}$ ,  $N$  和  $V_{\text{cell}}$  分别为价电子总数和晶胞体积。计算结果列于表 4。从表 4 可知, $\alpha$ -Pu 的金属性参数大于  $\delta$ -Pu 的金属性参数,表明  $\alpha$ -Pu 的金属性强于  $\delta$ -Pu。

通过态密度图还可比较  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 键能的强弱。在态密度图中,强键能对应低且宽的态密度峰,弱键能对应高且窄的态密度峰<sup>[19]</sup>。从图 2 可看出, $\alpha$ -Pu 的态密度峰宽度约为 5 eV,而  $\delta$ -Pu 的态密度峰宽度约为 3 eV。对比峰高, $\alpha$ -Pu 的态密度峰高约为 59 eV<sup>-1</sup>,而

图2  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的态密度和分波态密度Fig. 2 DOS and PDOS of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu图3  $\alpha$ -Pu 的 1、4、6、8 号位置原子的分波态密度Fig. 3 PDOS of atom at site 1, 4, 6 and 8 in  $\alpha$ -Pu

$\delta$ -Pu 的态密度峰高约为  $25 \text{ eV}^{-1}$ , 但由于  $\alpha$ -Pu 单胞原子数为  $\delta$ -Pu 的 4 倍, 所以对于相同原子数的晶胞,  $\delta$ -Pu 的态密度峰远高于  $\alpha$ -Pu 的态密度峰, 由此定量地说明  $\alpha$ -Pu 中平均键能强于  $\delta$ -Pu, 导致  $\alpha$ -Pu 更难发生塑性变形, 从而表现

出脆性。从电子能量的角度来看,  $\alpha$ -Pu 的电子大多分布在费米能级以下, 而  $\delta$ -Pu 的电子更多地分布在费米能级以上, 表明  $\alpha$ -Pu 电子的总体能量低于  $\delta$ -Pu, 这也是  $\alpha$ -Pu 的室温稳定性高于  $\delta$ -Pu 的重要原因。

表4  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的  $D_f$ 、  
价电子总数、晶胞体积及金属性参数

Table 4  $D_f$ , total number of valence electron,  
cell volume and metallicity parameter of  $\alpha$ -Pu and  $\delta$ -Pu

相	$D_f/eV^{-1}$	$N$	$V_{cell}/nm^3$	$f_m$
$\alpha$ -Pu	42.33	256	289.37	1.24
$\delta$ -Pu	24.61	64	106.92	1.07

本文还计算了  $\alpha$ -Pu 的 1、4、6、8 号位置 Pu 原子的分波态密度,其结果如图 3 所示。由图 3 可知,从 1 号位置原子到 8 号位置原子,  $-1$  eV 处的态密度峰逐渐削弱,而费米能级处则逐渐形成态密度峰。8 号位置 Pu 原子在费米能级处的态密度值最大,1 号位置的最小,这与 Sadigh 等<sup>[9]</sup>的计算结果一致。由此也表明,8 号位置 Pu 原子  $5f$  电子的关联性最强,1 号位置原子的  $5f$  电子关联性最弱。因此,对于自旋极化计算,8 号位置原子对于  $\alpha$ -Pu 的自旋矩的贡献最大,而 1 号位置原子的贡献最小。总体来看,与  $\delta$ -Pu 相比, $\alpha$ -Pu 中自旋极化效应不明显,电子的关联性也较弱,所以本文进行密度泛函理论计算时,考虑自旋极化效应以及采用 LDA +  $U$  方法对  $\alpha$ -Pu 的计算结果影响不大。

### 3) 电荷密度分布

电荷密度分布对材料的力学性能影响很大,可推测, $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的电荷密度分布存在较大差异。图 4 为  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的电荷密度分布图。由图 4 可知, $\alpha$ -Pu 的相邻原子的电子云发生重叠,相互作用明显,具有共价键的特征。 $\delta$ -Pu 的电子云呈均匀球形,相邻原子的电子云无明显的相互作用,原子周围有大量电荷存在,呈典型的金属键特征。由于共价键的键能较强,导致  $\alpha$ -Pu 难以发生塑性形变,而  $\delta$ -Pu 中为

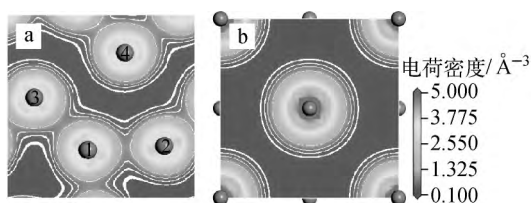


图4  $\alpha$ -Pu(a)和  $\delta$ -Pu(b)的电荷密度分布

Fig. 4 Electron density distribution  
of  $\alpha$ -Pu (a) and  $\delta$ -Pu (b)

金属键,键能相对较弱,当发生塑性变形时,外层电子可自由运动,使得变形可顺利进行,这与  $\alpha$ -Pu 表现为脆性而  $\delta$ -Pu 表现为延性的实验现象一致。

## 3 结论

采用密度泛函理论框架下赝势平面波方法计算了  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 的晶体结构和电子结构。结果表明,计算  $\alpha$ -Pu 的晶体结构时,GGA-PW91 可得出更准确的结果,而计算  $\delta$ -Pu 的晶体结构时,SP-LDA 可得出更准确的结果。对于  $\alpha$ -Pu 电子结构的计算,SP-LDA +  $U$  和 GGA-PW91 方法得到的结果差别不大,但对于  $\delta$ -Pu 的计算,两种方法存在很大差异,这主要是由于  $\delta$ -Pu 为强关联电子体系,传统的 LDA 和 GGA 方法无法描述其电子结构。

$\alpha$ -Pu 中 8 种原子的轨道电荷分布各不相同,原子净电荷的得失主要由  $s$  和  $p$  电子贡献。其中 1 号位置原子得到的电子数最多,其  $5f$  电子关联性最弱,对  $\alpha$ -Pu 的自旋矩的贡献最小。8 号位置原子失去的电子数最多,其  $5f$  电子关联性最强,对自旋矩的贡献也最大。而  $\delta$ -Pu 中各原子的轨道电荷分布一致,原子间无净电荷的得失。 $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 均呈现明显的金属性,并且  $\alpha$ -Pu 的金属性强于  $\delta$ -Pu,此外  $\alpha$ -Pu 的电子能量总体上低于  $\delta$ -Pu,这是其室温稳定性更高的重要原因。 $\alpha$ -Pu 的态密度主峰较  $\delta$ -Pu 的态密度主峰峰值更低、宽度更宽,表明其平均键能更强,而且从电荷密度分布图进一步看出, $\alpha$ -Pu 中存在共价键,而  $\delta$ -Pu 中仅为金属键,这在一定程度上揭示了  $\alpha$ -Pu 和  $\delta$ -Pu 呈现不同延脆性的机制。

## 参考文献:

- [1] 李如松,何彬,许鹏,等. Pu 化合物电子结构的密度泛函理论计算[J]. 原子能科学技术,2014,48(增刊):43-49.  
LI Rusong, HE Bin, XU Peng, et al. Density function theory calculation for electronic structures of plutonium compounds[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2014, 48(Suppl.): 43-49(in Chinese).
- [2] 李冠兴,武胜. 核燃料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

- [3] 王同权,于万瑞,冯煜芳. 钚材料的老化[J]. 原子核物理评论,2006,23(3):343-347.  
WANG Tongquan, YU Wanrui, FENG Yufang. Overview of plutonium aging[J]. Nuclear Physics Review, 2006, 23(3): 343-347(in Chinese).
- [4] 敖冰云,叶小球,陈丕恒. 钚固体材料理论研究进展[J]. 物理化学学报,2015,31(增刊):3-13.  
AO Bingyun, YE Xiaoqiu, CHEN Piheng. Progress in theoretical research on plutonium-based solid-state materials[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(Suppl.): 3-13(in Chinese).
- [5] 伍冬兰,谭彬,温玉峰,等. MgH 分子特性和势能随外场的变化规律[J]. 原子能科学技术,2015,49(12):2 118-2 123.  
WU Donglan, TAN Bin, WEN Yufeng, et al. Change law of MgH molecular characteristics and potential energy with external electric field[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2015, 49(12): 2 118-2 123(in Chinese).
- [6] YE L H, LUO N, PENG L M. Dielectric constant of NiO and LDA+ $U$ [J]. Physical Review B, 2013, 87(7): 075115-075121.
- [7] 马贺,陈立佳,郭连权,等. 金属 Al 电子结构与热力学性质的第一性原理计算[J]. 沈阳工业大学学报,2015,37(4):399-403.  
MA He, CHEN Lijia, GUO Lianquan, et al. First-principle calculation for electronic structure and thermodynamic properties of metal Al[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2015, 37(4): 399-403(in Chinese).
- [8] SCLAUZERO G, EDERER C. Structural and electronic properties of epitaxially strained LaVO<sub>3</sub> from density functional theory and dynamical mean-field theory[J]. Physical Review B, 2015, 92(23): 583-586.
- [9] SADIGH B, WOLFER W G. Gallium stabilization of  $\delta$ -Pu: Density-function calculations[J]. Physical Review B, 2005, 72(20): 2 424-2 433.
- [10] SÖDERLIND P, KLEPEIS J E. First-principles elastic properties of  $\alpha$ -Pu[J]. Physical Review B, 2009, 79(10): 104110.
- [11] SUN B, ZHANG P. First-principles local density approximation (LDA) +  $U$  and generalized approximation(GGA) +  $U$  studies of plutonium oxides[J]. Chinese Physics B, 2008, 17(4): 1 364-1 370.
- [12] 李競,赖新春,孙颖. FLAPW 方法研究  $\delta$ -钚单层表面几何和电子结构[J]. 物理化学学报,2005,21(6):686-689.  
LI Gan, LAI Xinchun, SUN Ying. An all-electron FLAPW study of geometric and electronic structures for  $\delta$ -pumonolayer[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 21(6): 686-689(in Chinese).
- [13] ZHU J X, MCMAHAN A K, JONES M D, et al. Spectral properties of  $\delta$ -plutonium: Sensitivity to 5*f* occupancy [J]. Physical Review B, 2007, 76(24): 245 118-245 123.
- [14] DAI Xi. Topological phases in mix valence rare-earth compounds[C]//首届中国钢系物理化学学术交流会议论文集. 绵阳:中国工程物理研究院,2014.
- [15] 李如松,何彬,李刚,等. 基于密度泛函理论方法的  $\delta$ 相 Pu 5*f* 状态电子结构计算[J]. 物理化学学报,2015,31(增刊):75-80.  
LI Rusong, HE Bin, LI Gang, et al. An electronic structure calculation for 5*f* states of  $\delta$  phase plutonium based on the density functional theory method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(Suppl.): 75-80(in Chinese).
- [16] WICK O J. Plutonium handbook; A guide to the technology[M]. US: Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1967.
- [17] 刘以良,肖培.  $\delta$ -Pu 态密度的动力学平均场理论研究[J]. 西南民族大学学报:自然科学版,2010,36(6):1 014-1 017.  
LIU Yiliang, XIAO Pei. Density of state study for  $\delta$ -Pu with dynamical mean-field theory[J]. Journal of Southwest University for Nationalities: Natural Science Edition, 2010, 36(6): 1 014-1 017(in Chinese).
- [18] 杨晓敏. Mg-Al 基强化相及固溶体结构和性能的第一性原理研究[D]. 太原:中北大学,2014.
- [19] 庄严,陈敬超,吕连灏. 第一性原理研究铌金属的致脆机理[J]. 材料导报 B: 研究篇,2015,29(1):150-154.  
ZHUANG Yan, CHEN Jingchao, LV Lianhao. First-principles study on the embrittlement mechanism of iridium metal[J]. Materials Review B, 2015, 29(1): 150-154(in Chinese).