

高压下 δ -Pu 结构稳定性、力学性能与电子结构的密度泛函理论计算

朱芑江¹, 高云亮¹, 丁雄¹, 李进平²

(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赝势平面波法, 计算了 δ -Pu 在基态和高压下的晶格常数、结合能、力学性能以及电子结构。计算结果表明 δ -Pu 为高压不稳定相, 在 10 GPa 左右就会发生相变, 且随压强增大, 其结构稳定性降低。通过对电子结构的分析, 发现随压强的增大, 5f 和 6d 电子的成键能力增强, 但 sp 杂化作用减弱。压强增大导致的成键作用变化, 揭示了 δ -Pu 高压相变的电子机制。

关键词: δ -Pu; 密度泛函理论; 力学性能; 电子结构; 高压相变

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1503-06

钚 (plutonium, Pu) 作为原子能工业的重要原料, 在能源、航天、军事等领域有着广泛的应用。自 1941 年发现以来, 钚的性质机理研究就受到广泛的重视, 20 世纪 40~60 年代, 研究人员对钚及其合金和化合物的基本性质进行了大量的研究, 研究成果在文献[1]中有详细地介绍。然而由于其放射性、毒性以及复杂的物理和化学性质, 给精密的仪器表征造成很大困难, 目前人们对于造成其复杂性质的机理仍然缺乏足够深入的认识[2]。

在元素周期表中, Pu 位于重钢元素和轻钢元素的边界。钢系元素的 5f 电子成键特征复杂且对环境非常敏感, 使得钢系金属大多具有多种相, 其中钚的最多, 共有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 δ' 、 ϵ 等 6 种。钚及其附近的钢系金属, 由于价键态能级比较接近, 而且成键时存在较大程度的杂化[3], 可以很容易地通过压力、温度和化学态的改变而改变它们的相结构。在钚的 6 种相中, δ -Pu 力学性能和机械加工性能最好, 应用也最为广泛[1]。然而由于 δ -Pu 特殊的用途, 在使用过程中可能会承受一定的压力, 导致其结构和性能的改变, 从而影响使用性能, 因此对高压作用下 δ -Pu 研究十分有必要。

密度泛函理论 (DFT) 方法是目前凝聚态物理的主流计算方法, 也是研究钚及其化合物性质的一种可靠方法。但是传统的局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 均无法准确描述 5f 电子的特性, 于是

研究人员采用了一些改进方法开展了相关研究。Bouchet 等[4]用 LDA+U 方法提高了 δ -Pu 平衡体积和体积模量的计算精度, 其中, Hubbard U 是对库仑排斥作用的修正, 有效库仑相关作用能 $U_{\text{eff}}=U-J$ (U 用以描述 5f 电子间的局域库仑相互作用效应, J 用以描述 5f 电子间的局域交换作用效应)。Shorikov 等[5]考虑自旋轨道耦合 (SO) 的条件下, 采用 LDA+U 方法成功计算了 δ -Pu 的磁性和电子结构。Sadigh 等[6]考虑自旋极 (SP) 的条件下, 采用 GGA-PW91 方法成功计算了低 Ga 浓度 Pu-Ga 合金的结构性能和热力学性质。最近, 李如松等[7]用多种密度泛函理论方法, 对 δ -Pu 的 5f 电子构型进行了研究, 发现自旋极化效应会明显增强各构型的内聚性质, 而对于 δ -Pu 晶格常数的计算, SP-LDA 方法得到的结果与实验值吻合得最好。对于高压下 δ -Pu 性质的密度泛函理论研究, 目前报道的还比较少, 但是密度泛函理论方法已经广泛地用于高压下其它材料的性能研究[8-12]。本实验采用赝势平面波方法, 研究 δ -Pu 在不同压强下的结构稳定性和力学性能, 并分析其电子机制。

1 计算方法与结构模型

计算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 $5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$, 采用超软赝势[13] (USP) 描述价电子和离子实之间的相互作用。

收稿日期: 2017-05-23

基金项目: 国家自然科学基金 (11472280)

作者简介: 朱芑江, 男, 1991 年生, 硕士生, 火箭军工程大学, 陕西 西安 710025, 电话: 029-84741256, E-mail: ksnxyj@126.com

在 SP-LDA^[7]论框架下, 采用 BFGS 方法^[14]对结构进行优化, 得到不同外压作用下的结构参数。本实验中加压方式均为流体静压强。计算电子结构时, 采用 SP-LDA+*U* (*U*=4.0 eV, *J*=0.7 eV) 方法^[15]。对于弹性常数, 本实验采用多种密度泛函方法进行了计算, 发现在 SP-LDA 框架下, 采用 Reuss 模型计算结果与实验值符合得最好。经收敛性测试, 平面波截断能取为 550 eV, 布里渊区的特殊 *k* 网格点取样采用 Monkhorst-Pack 方案, 分割为 7×7×7 的格点。自洽计算时总能量收敛精度取为 1×10⁻⁶ eV/atom。

δ -Pu 为面心立方 (fcc) 结构, 所属空间群为 225-FM3M, 晶胞内包含 4 个 Pu 原子。其结构参数为 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c=0.4637$ nm。 δ -Pu 的晶体结构如图 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 基态结构与力学性能

首先对 δ -Pu 的结构进行几何优化, 得到其在基态下的稳定结构, 然后计算了弹性常数。弹性常数可由 6×6 的矩阵表示, 由于晶体结构的对称性, 立方晶系只有 3 个独立的弹性常数, 即 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。通过 Voigt-Reuss-Hill 方法^[10]以进一步计算晶体的体积模量 *B*、剪切模量 *G*、杨氏模量 *E* 和泊松比 ν 。

在 Voigt 模型中:

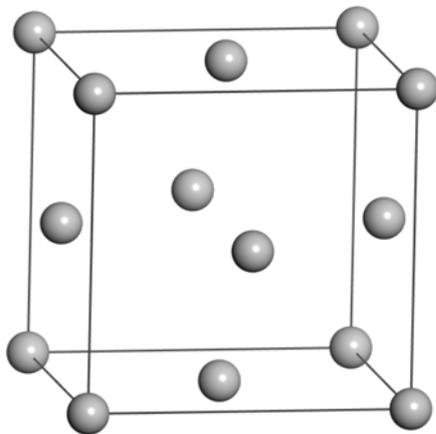


图 1 δ -Pu 的晶体结构

Fig.1 Unitcell structure of δ -Pu

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + p) \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (2)$$

在 Reuss 模型中:

$$B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + p) \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

其中, *p* 为外界压强。Hill 认为, 利用 Voigt 模型和 Reuss 模型计算的体积模量和剪切模量分别对应着其上下限, 他提出可以用两者的平均值来估算实际值, 即

$$B = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (6)$$

E 和 ν 的值可由下式得到:

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (8)$$

立方晶系的力学稳定性条件为:

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}|, \tilde{C}_{11} > 0, \tilde{C}_{44} > 0, \tilde{C}_{11} + 2\tilde{C}_{12} > 0 \quad (9)$$

其中,

$$\tilde{C}_{ii} = C_{ii} - p, \tilde{C}_{12} = C_{12} + p, (i=1, 4) \quad (10)$$

计算得到的晶格常数、弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和相应的文献数据列于表 1。分析表中数据可知, 计算结果与实验值符合得比较好, 且弹性常数满足结构力学稳定性条件。弹性常数 C_{12} 和 C_{44} 的差值可以定义晶体的延性 (脆性)^[16], 若 $C_{12} - C_{44}$ 为正值, 则材料为延性, 反之为脆性。由表 1 中的数据计算结果为正值, 表明 δ -Pu 为延性相。*G/B* 的比值^[17]也可以用来衡量材料的延性 (脆性), 根据经验判据, 当 $G/B < 0.5$ 时材料为延性, 反之为脆性; 由表 1 中的数据计算的 *G/B* 为 0.15, 也表明 δ -Pu 为延性, 与 $C_{12} - C_{44}$ 的判定结果一致。

表 1 基态下 δ -Pu 的晶格常数、弹性常数、体积模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比

Table 1 Lattice constants, elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio of ground-state δ -Pu

	<i>a</i> = <i>b</i> = <i>c</i> /nm	Elastic constant/GPa			<i>B</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	ν
		C_{11}	C_{44}	C_{12}				
This paper	0.4746	49.17	20.23	42.67	44.84	6.55	18.74	0.43
Experiment value ^[18]	0.4637				40.68	6.00	17.17	0.43

2.2 不同压强下的晶体结构与力学性能

本实验计算了 δ -Pu 在 0~40 GPa 压强范围内的晶格常数、结合能、弹性常数和模量, 结果如图 2 所示。其中, 结合能就是将自由原子结合为晶体所释放的能量, 亦即将晶体分解为单个原子所需要做的功, 晶体的结构稳定性与其结合能密切相关。一般来说, 结合能为负值时, 其绝对值越大, 晶体内部原子之间的结合力越强, 其结构越稳定。结合能可按下式进行计算^[19]:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{n}(E_{\text{tot}} - nE_{\text{atom}}) \quad (11)$$

式中, E_{coh} 为结合能, E_{tot} 表示晶胞总能, E_{atom} 表示 Pu 的自由原子的能量, n 表示晶胞中原子个数。

从图 2 中可以看出, 晶格常数随压强的增大而逐渐减小, 但随着原子间距离的减小, 压缩难度增大; 结合能绝对值随压强的增大而降低, 表明 δ -Pu 的稳定性随压强的增大而降低, 可以推测, 当压强增大到一定值时, δ -Pu 的稳定性将不足以支持其稳定存在而发生相变; 弹性常数总体上均随压强的增大而增大, 其中 C_{11} 和 C_{12} 随压强增长幅度较快, 而 C_{44} 的增长比较缓慢。在 10 GPa 时, 它们的增长趋势发生明显变化, C_{44} 甚至出现下降现象, 而在 40 GPa 时, C_{11} 和 C_{44} 明

显下降; B 随压强的增大而增大, 表明压缩难度也随之增大, 与从晶格常数变化规律中得到的结论一致。 B 的增长速度较快, 而 E 和 G 的增长相对缓慢, 在 10 GPa 时, 3 者的增长趋势也发生了明显变化, E 和 G 出现下降现象, 而在 40 GPa 时 E 和 G 明显下降。

从图 2c 和图 2d 中可以看出, 图中曲线存在一个共同特点, 即在 10 和 40 GPa 附近, 曲线变化趋势均发生明显改变, 表明 δ -Pu 在这两个压强附近可能发生了相变。为进一步分析各压强下晶体结构的稳定性, 计算了 \tilde{c}_{11} 和 \tilde{c}_{E} 随压强的变化情况, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 当 $p > 10$ GPa 时, $\tilde{c}_{11} < |\tilde{c}_{\text{E}}|$, δ -Pu 的弹性常数不再满足力学稳定性条件, 说明 δ -Pu 为高压不稳定相, 且在 10 GPa 左右就会发生相变。实际上在 Pu 的 6 种相中, α -Pu 的密度最大, 其次依次为 β 、 γ 、 ε 和 δ' 相, δ -Pu 的密度最小, 各相的原子间最小距离的大小规律与密度相反。在 6 种相中, α 、 β 、 γ 呈脆性, δ 、 δ' 、 ε 呈延性, 它们延脆性的异同与因原子间距离不同而引起的成键作用强弱有关。而随着压强的增大, 原子间的距离减小, 其成键作用将发生变化, 这可能是导致 Pu 高压力学性能变化和相变的根源。

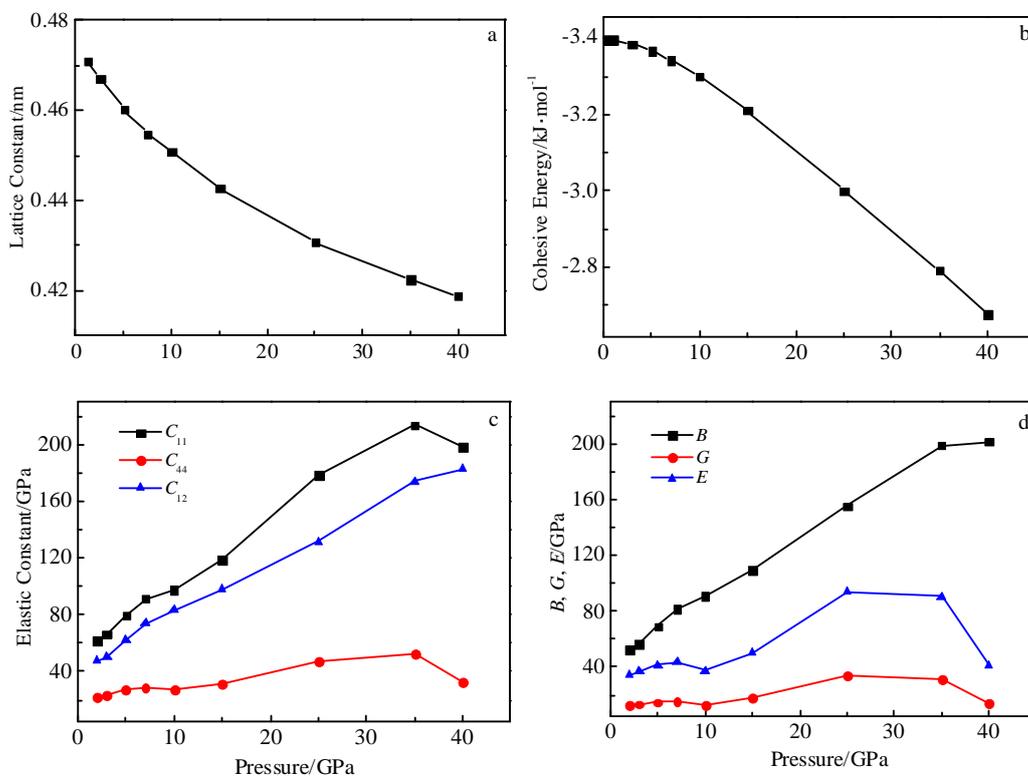


图 2 不同压强下 δ -Pu 的晶格常数、结合能、弹性常数、体积模量、剪切模量和杨氏模量

Fig.2 Lattice constants, cohesive energy, elastic constants, bulk modulus, shear modulus and Young's modulus of δ -Pu under different pressure

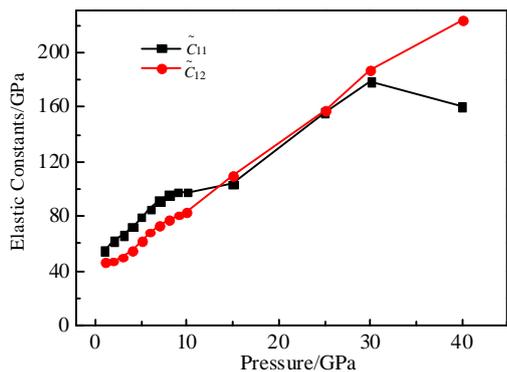


图 3 不同压强下 \tilde{C}_{11} 和 \tilde{C}_{12} 的变化情况

Fig.3 Curves of \tilde{C}_{11} and \tilde{C}_{12} under different pressure

2.3 不同压强下的电子结构

原子间的成键作用可以通过电子结构进行分析，本研究计算了 δ -Pu 在 0~40 GPa 压强范围内的电子结构，包括态密度(DOS)、分波态密度(PDOS)以及轨道电子和键的布居数。

2.3.1 态密度和分波态密度

图 4 和图 5 分别给出了 δ -Pu 在 0, 10, 25 和 40 GPa 压强下的态密度和分波态密度。由图 4 知，基态 δ -Pu 的态密度在费米能级附近存在很大的尖峰，表明 δ -Pu 的性质非常活泼，而从图 5 可以看出，这一部分态密度主要由 5f 电子贡献，说明 δ -Pu 的活泼性质与 5f 电子密切相关。

随压强的增大，费米能级处的主峰高度降低，宽度增加，并在 -2 eV 左右形成一个新的次峰。分析 PDOS 图可知，主峰的变化主要是由 5f 电子引起，随压强的增大，5f 电子的态密度峰呈现出高度降低，宽度增加的趋势，表明 5f 电子的定域性减弱，离域性增强，而次峰的形成是由于 5f 电子与 6d 电子发生了强相互作用。在费米能级附近，7s 电子和 6p 电子存在明显的杂化现象，但随压强的增大，杂化现象减弱，这可能是导致 δ -Pu 高压稳定性降低的原因之一。在压强低于 10 GPa 时，6d 电子与 6p 电子未发生明显杂化，在 25 GPa 之后，才开始出现一定的杂化。在 -20~-15 eV 附近的态密度几乎全由 6p 电子贡献，随着压强的增大，这部分态密度高度逐渐降低，能级跨度逐渐增大，成键能力也逐渐增强。分析不同压力下各轨道电子的态密度可知，随着压强的增大，主要的态密度分布呈现出变低变宽的趋势，表明这部分电子的成键能力逐渐增强，使得 δ -Pu 的抗压能力逐渐增强，而成键能力的变化，可能导致晶体结构的变化，进而引起相变。

2.3.2 轨道电子和键的布居数

为了对轨道电子的成键进行量化描述，本研究对

4 种压强下的 δ -Pu 晶体结构进行了 Mulliken 电子和键的布居分析。表 2 列出了 δ -Pu 在不同压强下的轨道电荷分布情况。从表 2 可知，随压力的增大，s 电子数逐渐减少，而 d 电子数增加，这是由于 s 电子向 d 轨道发生转移。p 电子数随压力的增大先减少后增加，p 电子数的减少是因为向 d 轨道发生转移，而增加是因为发生了 pd 杂化。f 电子数在考察范围内基本未发生变化，表明尽管 f 电子的局域性得到一定的缓解，但仍然不容易与其它轨道电子发生成键作用。

键的布居数可以反映两个成键原子之间的电子云重叠程度，并可以通过其分析原子间的成键类型^[20]。不同压强下 δ -Pu 的键布居数如表 3 所示。

键布居数大于零、等于零和小于零，分别对应着共价键、完美离子键和反键，其中，反键表明原子间的键很容易被破坏或者原子间没有明显的成键作用，仅存在范德华力。从表 3 中可以看出在 30 GPa 以下，Pu 原子之间的键布居数为零，表明它们之间形成离子键。而在 35 GPa 之后，Pu 原子之间的键布居数为负值，形成反键，容易被破坏。结合 Pu 的 6 种相的性质和 2.2 中力学性质的计算结果，可以推测，在 10~30 GPa 之间， δ -Pu 的弹性常数不满足力学稳定性条件，会发生了 δ' 和 ϵ 相变，而在 35 GPa 之后则会发生脆性相变。实际上，在各脆性相的晶体中，由于原子位置的不等效而存在多种键，而本研究中，晶体结构实际上未发生改变，晶胞内 4 个原子是等效的，因而只能反映出总体成键效应。

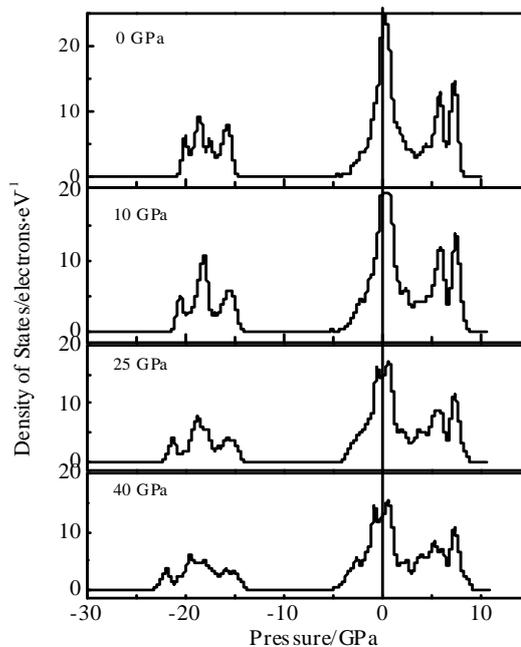
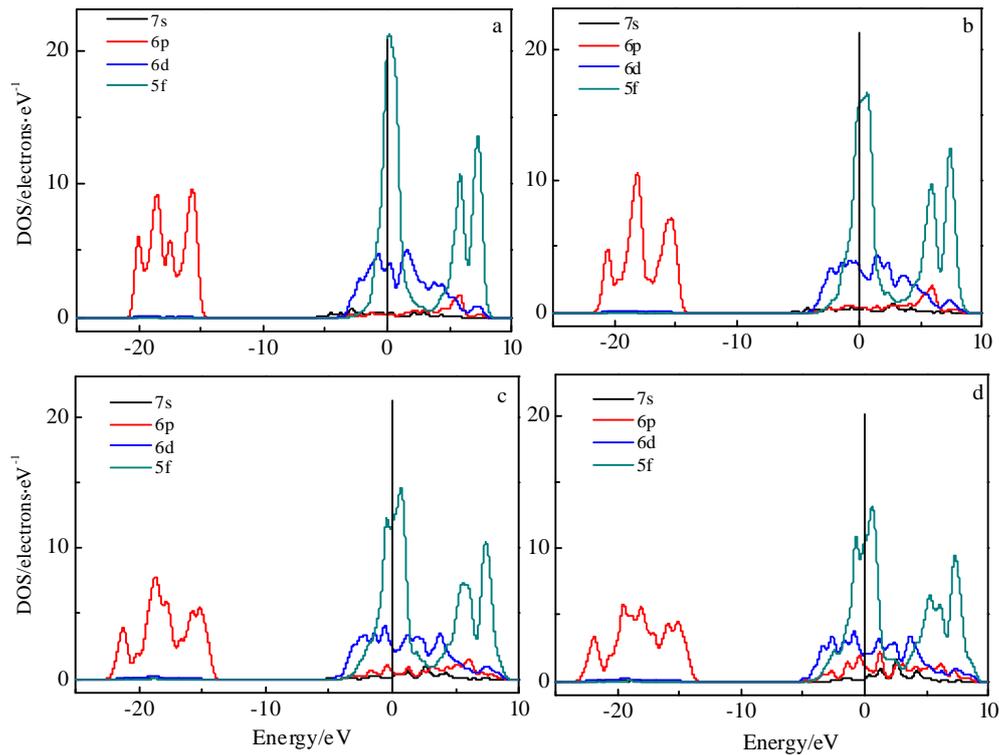


图 4 不同压强下 δ -Pu 的态密度

Fig.4 DOS of δ -Pu under different pressure

图 5 不同压强下 δ -Pu 的分波态密度Fig.5 DOS of δ -Pu under different pressure: (a) 0 GPa, (b) 10 GPa, (c) 25 GPa, and (d) 40 GPa表 2 不同压强下 δ -Pu 的轨道电荷分布Table 2 Mulliken charge distribution of δ -Pu under different pressure

Pressure/GPa	s	p	d	f	Total	Charge/e
0	2.33	5.90	2.00	5.77	16	0
5	2.25	5.85	2.13	5.77	16	0
10	2.19	5.83	2.21	5.77	16	0
15	2.12	5.81	2.30	5.77	16	0
20	2.04	5.82	2.38	5.76	16	0
25	1.96	5.85	2.43	5.76	16	0
30	1.88	5.89	2.47	5.76	16	0
35	1.81	5.92	2.50	5.77	16	0
40	1.74	5.96	2.53	5.77	16	0

表 3 不同压强下 δ -Pu 的键布居数Table 3 Mulliken charge population of δ -Pu under different pressure

Pressure/GPa	Bond	Population	Length/nm
0	Pu-Pu	0	0.3356
5	Pu-Pu	0	0.3255
10	Pu-Pu	0	0.3188
15	Pu-Pu	0	0.3131
20	Pu-Pu	0	0.3085
25	Pu-Pu	0	0.3046
30	Pu-Pu	0	0.3015
35	Pu-Pu	-6.95	0.2987
40	Pu-Pu	-8.03	0.2961

3 结 论

1) δ -Pu 为高压不稳定结构, 且随着压强的增大, 其结构稳定性降低, 在 10 GPa 左右就不再满足力学稳定性条件而发生延性相变, 在 35 GPa 左右发生脆性相变。

2) 随着压强的增大, sp 杂化作用减弱, 这可能是导致高压下 δ -Pu 稳定性降低的原因之一, 而 d 电子和 f 电子的态密度分布呈现出变低变宽的趋势, 表明这部分电子成键能力逐渐增强, 使得 δ -Pu 的抗压能力逐渐增强。

3) 压强的增大, 导致原子间距离变短, 成键作用也发生变化, 进而引起晶体结构的改变, 这揭示了 δ -Pu 高压相变的电子机制。

参考文献 References

- [1] Wick O J. *Plutonium Handbook—A Guide to the Technology*[M]. La Grange Park: American Nuclear Society, 1980, 2: 34
- [2] Söderlind P, Klepeis J E. *Physical Review B*[J], 2009, 79(10): 104 110
- [3] Ao Bingyun(敖冰云), Ye Xiaoqiu(叶小球), Chen Piheng(陈丕恒). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J],

- 2015, 31(S): 5
- [4] Bouchet J, Siberchicot B, Jollet F *et al.* *J Phys: Condens Matter*[J], 2000, 12(8): 1723
- [5] Shorikov A O, Lukoyanov A V, Korotin M A *et al.* *Physical Review B*[J], 2005, 72(2): 024 458
- [6] Sadigh B, Wolfer W G. *Physical Review B*[J], 2005, 72(20): 205 122
- [7] Li Rusong(李如松), He Bin(何彬), Li Gang(李刚) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2015, 31(S): 75
- [8] Liu Benqiong(刘本琼), Xie Lei(谢雷), Duan Xiaoxi(段晓溪) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2013, 62(17): 176 104
- [9] Yang Xiaocui(杨晓翠), Zhao Yanhui(赵衍辉), Luo Xiangyi(罗香怡) *et al.* *Chinese Journal of High Pressure Physics*(高压物理学报)[J], 2014, 28(5): 545
- [10] Zhai Dong(翟东), Wei Zhao(韦昭), Feng Zhifang(冯志芳) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(20): 206 501
- [11] Tan Xin(谭心), Mu Qingge(穆庆鸽), Wang Yangyang(王洋洋) *et al.* *Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2016, 32(3): 473
- [12] Sang D D, Wang Q L, Han C *et al.* *Chin Phys B*[J], 2015, 24(7): 077 104
- [13] Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 1990, 41: 7892
- [14] Fisher T H, Almolff J. *J Phys Chem*[J], 1992, 96: 9768
- [15] Li Rusong(李如松), He Bin(何彬), Xu Peng(许鹏) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2014, 48(S): 45
- [16] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al.* *J Cent South Univ*[J], 2012, 19: 1478
- [17] Hu J Q, Xie M, Zhang J M *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(11): 2680
- [18] Li Guanxing(李冠兴), Wu Sheng(武胜). *Nuclear Fuel*(核燃料)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 178
- [19] Fu Li(傅利), Zhao Yuhong(赵宇宏), Yang Xiaomin(杨晓敏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2734
- [20] Guo Yu(郭宇). *Thesis for Master Degree*(硕士学位论文)[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015: 22

Density Functional Calculation of Structural Stability, Mechanical Properties and Electronic Structures of δ -Pu under High Pressure

Zhu Yuanjiang¹, Gao Yunliang¹, Ding Xiong¹, Li Jinping²

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

(2. State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanicals, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The lattice constants, cohesive energy, mechanical property and electronic structure of δ -Pu at the ground state and high pressure were calculated by a plane wave pseudo-potential method based on the density functional theory. The result shows that δ -Pu is unstable at high pressure and the phase transition occurs at about 10 GPa. In addition, its structural stability decreases with increasing pressure. The calculated electronic structures indicate that the bonding abilities of the 5f and 6d electrons are enhanced, while the sp hybridization is weakened with the pressure increasing. The change in the bonding effect caused by the increase in pressure reveals the electronic mechanism of the pressure-induced phase transition of δ -Pu.

Key words: δ -Pu; density functional theory; mechanical property; electronic structure; high pressure phase transition

Corresponding author: Zhu Yuanjiang, Candidate for Master, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, P. R. China, Tel: 0086-29-84741256, E-mail: ksnyxjsc@126.com