

doi: 10.3969/j.issn.1000-0364.2019.05.019

# $\delta$ -Pu 空位缺陷的密度泛函理论计算

李大伟<sup>1</sup>, 高云亮<sup>1</sup>, 董三强<sup>1</sup>, 朱莞江<sup>1</sup>, 李进平<sup>2</sup>

(1. 火箭军工程大学, 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, 计算了空位缺陷对  $\delta$ -Pu 结构稳定性和电子结构的影响. 建立了  $1 \times 1 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$  种晶胞中的空位缺陷模型, 分别计算了其晶格常数、空位形成能、结合能、态密度、电荷密度分布以及 Mulliken 电荷布居. 计算结果表明: 空位缺陷在  $\delta$ -Pu 中不能稳定存在, 且会导致晶体的整体结构稳定性降低. 在 3 种缺陷模型中  $2 \times 2 \times 1$  的模型空位稳定性和结构稳定性都相对更强; 空位导致  $\delta$ -Pu 电子的局域性降低, 电子相互作用也发生了一定的变化, 其中  $2 \times 2 \times 1$  的模型中与空位最邻近的 Pu 原子发生了明显的 sp 杂化, 这在一定程度上说明了其稳定性最强的原因; 空位引起电荷由近空位端向近 Pu 端转移, 且导致最邻近 Pu 原子失去电子, 而这部分电子主要由 6p 轨道贡献.

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

中图分类号: O641

文献标识码: A

文章编号: 1000-0364(2019)05-0831-06

## Density function theory calculations of vacancy defect in $\delta$ -Pu

LI Da-Wei<sup>1</sup>, GAO Yun-Liang<sup>1</sup>, DONG San-Qiang<sup>1</sup>, ZHU Yuan-Jiang<sup>1</sup>, LI Jin-Ping<sup>2</sup>

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

2. State Key Lab of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanicals, Chinese Academic of Science, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The influences of vacancy on structure stability and electronic structure of  $\delta$ -Pu are calculated by a plane wave pseudo-potential method within the framework of density function theory (DFT). The vacancy models of  $1 \times 1 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  and  $2 \times 2 \times 2$  are established, and the lattice constants, vacancy formation energies, cohesive energies, densities of state (DOSs), electron densities and Mulliken populations are calculated. It shows that, vacancy defect is not stable in  $\delta$ -Pu, besides, it can reduce the stability of the whole crystal. Further analysis shows that, the vacancy in the  $2 \times 2 \times 1$  model has the strongest stability, and the stability of the whole crystal is also stronger than the two others. Vacancy reduces the locality of the electrons, and the interaction among electrons is also changed. It's also found that, in the  $2 \times 2 \times 1$  model, there happens obvious sp hybridization in the nearest Pu atom to vacancy, which, to some degree, accounts for its strongest stability. Vacancy causes the electrons to transfer from the near-end of vacancy to the near-end of atom, and leads the nearest atom to lose electrons, which are mainly contributed by 6p orbital.

**Key words:**  $\delta$ -Pu; Vacancy; Density function theory; Stability; Electronic structure

## 1 引言

点缺陷是晶体中最基本的缺陷形式, 也是形成其它高维度缺陷的基础. 一般而言, 晶体中点

缺陷的浓度很低, 但却对其性质有着很大的影响<sup>[1]</sup>. 从室温到 913 K (Pu 的熔点) 的较小范围内, Pu 存在  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\delta'$ 、 $\epsilon$  等 6 种同素异晶体, 其中  $\delta$ -Pu 的力学性能和机械加工性能最好, 应

收稿日期: 2018-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(11472280)

作者简介: 李大伟(1994—), 男, 河北张家口人, 硕士研究生, 主要从事核科学材料计算.

通讯作者: 高云亮. E-mail: andw0wfm@hotmail.com

用也最为广泛. 在  $\delta$ -Pu 中存在自间隙原子和空位两种本征缺陷, 其中空位易与材料辐照老化产生的 He 结合形成团簇, 进而发展成为氦泡, 对材料的结构和性能造成显著影响<sup>[2-3]</sup>. 当前对于 Pu 中缺陷的研究主要集中于氦点缺陷和氦泡的形成机理以及对基体物性的影响<sup>[4-6]</sup>, 对空位的影响及其机理研究还比较少见.

自 1941 年发现以来, 钚及其化合物的性质研究就受到广泛重视. 然而, 由于 Pu 的放射性、毒性以及复杂的物理性质和化学性质, 精密的实验研究面临很大困难. 尽管目前在 Pu 的宏观性质研究方面已经取得了许多研究成果, 但对其机理仍然缺乏足够深入的认识<sup>[7]</sup>, 因而发展具有预测能力的理论研究方法越来越受到研究人员的重视. 在点缺陷研究方面, Robinson 等<sup>[8]</sup>采用修正嵌入原子法( Modified Embedded Atom Method, MEAM) 计算了  $\delta$  相 Pu-Ga 合金中点缺陷的形成能和扩散势垒, 发现缺陷的形成能与缺陷的种类和其所处环境密切相关. Ao 等<sup>[9]</sup>利用分子动力学方法( Molecular Dynamics, MD) 研究了晶界点缺陷的性质, 发现晶界点缺陷的形成能一般低于晶格内部缺陷的形成能, 且晶界不同位置点缺陷的形成能也不相同. 密度泛函理论( DFT) 是目前凝聚态物理的主流计算方法, 研究人员利用该方法对 Pu 及其化合物的许多性质进行了成功的计算<sup>[10-15]</sup>. 为研究空位缺陷对  $\delta$ -Pu 结构稳定性和电子结构等性质的影响, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了含有空位缺陷的  $\delta$ -Pu 晶体的结构参数、结合能、空位形成能以及电子结构, 探讨了空位缺陷对  $\delta$ -Pu 物性影响的机制.

## 2 理论模型与计算方法

$\delta$ -Pu 为面心立方结构, 空间群为  $Fm\bar{3}m$ , 晶格常数为 0.4637 nm. 本文利用基于  $\delta$ -Pu 单胞扩展的方法, 构建了  $1 \times 1 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$  的超胞, 并删除中心位置的 Pu 原子, 形成了空位浓度分别为 12.5%、6.25% 和 3.125% 的超胞模型, 各含缺陷模型以及不含缺陷的  $\delta$ -Pu 超胞模型如图 1(a) - 1(d) 所示.

本文采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 选取 Pu 原子的价电子组态为  $Pu5f^66s^26p^67s^2$ , 并采用超软赝势( Ultrasoft pseudopotentials, USP)<sup>[16]</sup>描述价电子和离子实之间的相互作用. 对模型的几何优化采用 BFGS 算法<sup>[17]</sup>, 并在自旋

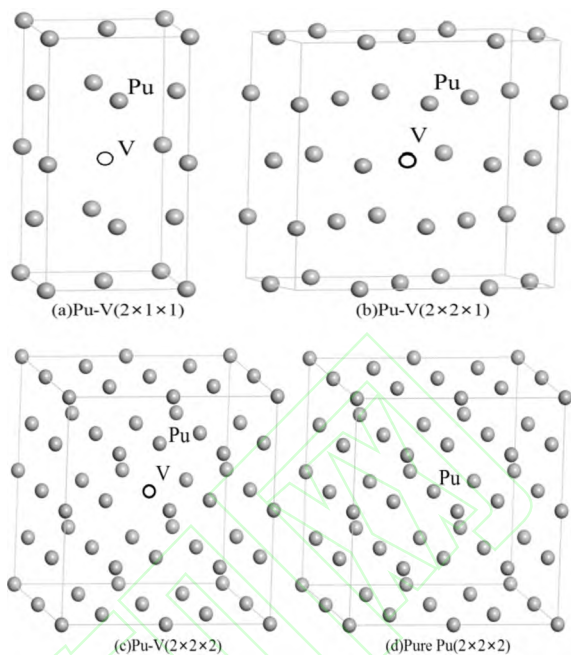


图1 含空位和不含空位的  $\delta$ -Pu 超胞模型

Fig. 1 Supercell models of  $\delta$ -Pu with and without vacancy

极化( Spin Polarized, SP) 条件下, 选用局域密度近似( Local density approximation, LDA) 为交换关联函数. 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<sup>[18]</sup>, 对于  $1 \times 1 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$  的晶胞,  $k$  网格分别取为  $8 \times 8 \times 4$ 、 $4 \times 4 \times 8$  和  $4 \times 4 \times 4$ , 为保证精度, 对截断能和  $k$  网格都进行了收敛性测试. 自洽收敛能量精度取为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom, 计算在倒易空间中进行. 锕系金属为强关联电子体系, 5f 电子的库伦作用很强, 传统的局域密度近似和广义梯度近似( Generalized Gradient Approximation, GGA) 均无法准确描述其电子特性, 因而计算电子结构时, 引入 Hubbard 参数  $U$  来描述这种强关联作用, 即 LDA +  $U$  或 GGA +  $U$  方法<sup>[19]</sup>. 本文中电子结构的计算采用 GGA +  $U$  方案, 它包括两部分, 即对于非局域化的 s、p 和 d 电子仍按 GGA 方法处理, 而对于局域性强的 5f 电子则采用 Hubbard 模型处理. 本文的计算中,  $U$  的值采用文献<sup>[20]</sup>和<sup>[21]</sup>中使用的 4.00 eV.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构和稳定性分析

首先对含缺陷和等大的不含缺陷的晶胞进行了几何优化, 使结构充分弛豫, 优化后的折合晶格常数和体积如表 1 所示. 由表可见, 对于各不含缺陷的模型, 计算得到的折合晶格常数均约为

0.4740 nm, 与实验值 0.4637 nm 非常接近, 偏差为 2.2%, 表明本文的计算条件设置是合理的. 进一步分析可知, 空位使模型的晶格常数和体积减小, 且随着模型的增大, 这种影响逐渐减小, 而  $1 \times 1 \times 2$  的模型的晶格常数  $a$  出现增大的现象则是由于空位位置对于结构的不对称性造成的.

表 1 不同超胞的结构参数

Table 1 Structure parameters of different supercells

Structure	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$V/(\text{nm})^3$	$\Delta V$
$\delta$ -Pu( $2 \times 1 \times 1$ )	0.4739	0.4739	0.2149	-13.96%
Pu-V( $2 \times 1 \times 1$ )	0.4359	0.4866	0.1849	
$\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 1$ )	0.4740	0.4740	0.4261	-9.13%
Pu-V( $2 \times 2 \times 1$ )	0.4563	0.4649	0.3872	
$\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 2$ )	0.4740	0.4740	0.8521	-1.75%
Pu-V( $2 \times 2 \times 2$ )	0.4707	0.4707	0.8372	

空位形成能反映了空位形成的难易程度, 形成能越小表明空位越容易形成, 空位形成能的计算式为<sup>[22]</sup>:

$$E_v = E_{\text{def}} + n\mu_{\text{Pu}} - E_{\text{pure}} \quad (1)$$

式中  $E_v$  为空位形成能,  $E_{\text{def}}$  为含缺陷的超胞总能,  $E_{\text{pure}}$  为等大不含缺陷超胞总能,  $\mu_{\text{Pu}}$  为 Pu 原子的化学势, 即理想晶胞中每个 Pu 原子的能量,  $n$  为空位的数量. 空位形成能的计算结果如表 2 所示. 从表中可以看出, 三种模型中的空位形成能均为正, 表明空位形成过程中需要吸收热量, 这也说明空位是不稳定的, 而实际上在  $\delta$ -Pu 中, 辐照损伤和退火是同时进行的, 辐照损伤产生的自间隙原子会迅速与空位结合<sup>[23]</sup>. 而在 3 种空位模型中, 空位浓度为 6.25% ( $2 \times 2 \times 1$ ) 的模型空位形成能最小, 表明此时的空位最容易形成, 其次为空位浓度为 12.5% 和 3.125% 的模型.

晶体结合能定义为将自由的原子、离子或分子结合成晶体时释放的能量, 结合能数值越大, 则晶体的结构越稳定. 本文中晶体原子的平均结合能可按式(2)进行计算<sup>[24]</sup>:

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{atom}} - \frac{1}{n}E_{\text{tot}} \quad (2)$$

式中  $E_{\text{coh}}$  为晶体原子平均结合能,  $E_{\text{atom}}$  为 Pu 原子的自由能,  $E_{\text{tot}}$  为晶体的总能量,  $n$  为晶体的原子总数. 采用建立一定大小的晶胞, 并在中心添加一个 Pu 原子的方法计算 Pu 原子的自由能, 经计算可知, 当晶格常数大于 2nm 后, 其能量趋于恒定, 可以将此时的能量取为 Pu 原子的自由能. 结

合能的计算结果列于表 2. 从表中可以看出, 对于不含空位的模型, 计算的结合能数值是一样的, 而含空位的模型的结合能均低于不含缺陷的模型, 表明其放热量更少, 结构稳定性也更低. 可以看出, 在 3 种空位模型中, 空位浓度为 6.25% 的模型的结合能最大, 因而其结构稳定型也最好, 其次为空位浓度为 3.125% 和 12.5% 的模型.

表 2 不同超胞的空位形成能和结合能

Table 2 Vacancy formation energies and cohesive energies of different supercells

Structure	$\mu_{\text{Pu}}/\text{eV}$	$E_{\text{atom}}/\text{eV}$	$E_{\text{tot}}/\text{eV}$	$E_v/\text{eV}$	$E_{\text{coh}}/\text{eV}$
$\delta$ -Pu( $2 \times 1 \times 1$ )			-15612.804	-	3.303
Pu-V( $2 \times 1 \times 1$ )			-13660.543	0.660	3.208
$\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 1$ )			-31225.609	-	3.303
Pu-V( $2 \times 2 \times 1$ )	-1951.601	-1948.298	-29273.559	0.449	3.273
$\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 2$ )			-62451.217	-	3.303
Pu-V( $2 \times 2 \times 2$ )			-60498.150	1.466	3.255

### 3.2 空位对 $\delta$ -Pu 电子结构的影响

#### 3.2.1 态密度和分态密度

结构和稳定性分析的结果表明, 空位在  $\delta$ -Pu 中不能稳定存在, 且其稳定性和空位浓度密切相关. 为了进一步分析空位对  $\delta$ -Pu 电子结构的影响, 本文对含空位和不含空位模型的态密度、分态密度、电荷密度以及 Mulliken 电荷布居进行了计算.

图 2 所示为含空位和不含空位模型的态密度, 从图中可以看出, 态密度曲线跨过费米能级, 表明所有体系均呈现明显的金属性. 还可看出, 在费米能级处存在很大尖峰, 表明这部分电子的局域性很强. 对比各态密度图可知, 尽管空位没有在禁带处引入缺陷能级, 但也使态密度曲线发生明显变化, 可以看出随空位浓度增大, 态密度曲线呈现出低缓的趋势, 表明电子局域性逐渐降低. 此外, 由于材料的导电性能主要与费米能级附近的态密度峰有关, 所以随空位浓度的增大, 材料的导电性能也逐渐下降.

图 3 为含空位模型中空位的第一邻近 Pu 原子以及不含空位模型中 Pu 原子的分态密度, 图 4 为图 3 的局部放大图. 由图 3 可知, 费米能级处的态密度峰主要由 5f 电子贡献, 表明  $\delta$ -Pu 的性质与 5f 电子密切相关, 且费米能级处的 5f 电子具有很强的局域性; 空位对各轨道电子产生了明显的

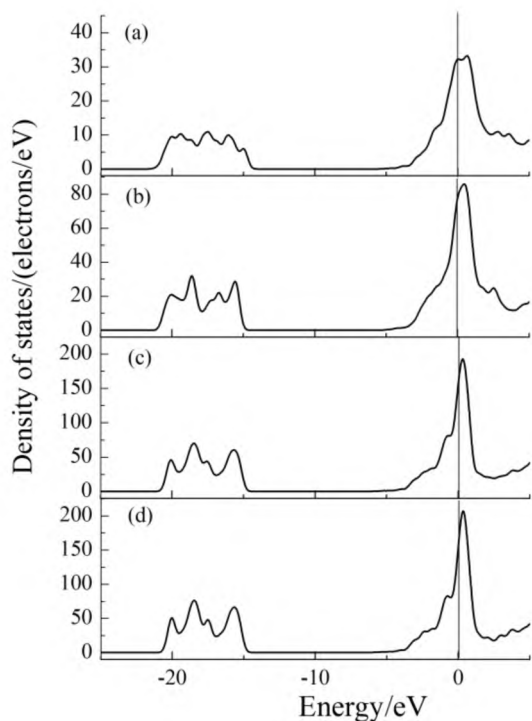


图 2 不同超胞的总态密度

Fig. 2 TDOSs of different supercells

- (a) Pu - V(1 × 1 × 2); (b) Pu - V(2 × 2 × 1);  
 (c) Pu - V(2 × 2 × 2); (d) δ - Pu(2 × 2 × 2)

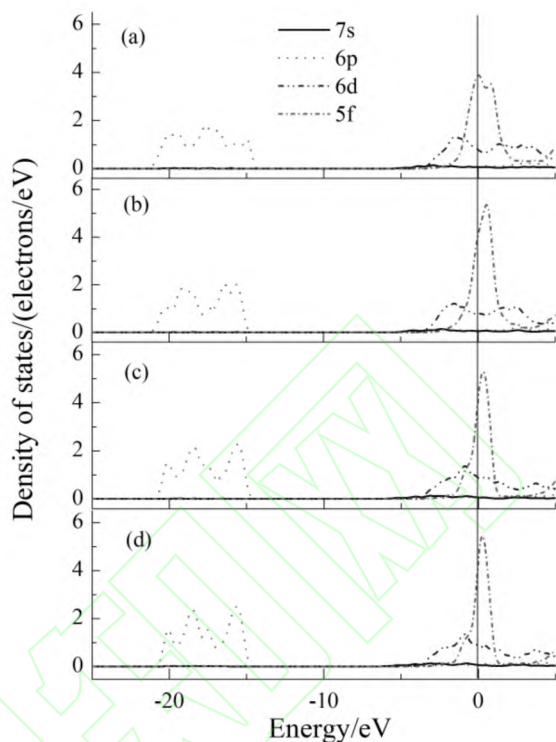


图 3 不同超胞中原子的分态密度

Fig. 3 PDOSs of atoms in different supercells

- (a) Pu - V(1 × 1 × 2); (b) Pu - V(2 × 2 × 1);  
 (c) Pu - V(2 × 2 × 2); (d) δ - Pu(2 × 2 × 2)

影响,随着空位浓度的增加,6p、6d 电子的态密度曲线逐渐平缓,5f 电子态密度峰高度降低,宽度增加,其中从图 3(a) 中还可以看出,6p 电子的态密度区域向两侧明显展宽,5f 电子的态密度峰在晶体场的作用下产生分裂,形成了两个态密度峰.

从图 4 中可以看出,7s 和 6p 电子存在一定程度的 sp 杂化,而且空位对于各模型中最邻近 Pu 原子的 7s 和 6p 电子的影响存在较大差异,其中对空位 2 × 2 × 2 的模型最邻近原子的态密度影响较小,对 2 × 2 × 1 和 1 × 1 × 2 的模型的最邻近原子的态密度影响则比较显著.另外一个有趣的现象是,在 2 × 2 × 1 的模型中,7s 和 6p 电子在 0 ~ 4 eV 的区域内出现了明显的“共振”,表明它们发生了较强的杂化作用,然而类似的现象在其它两个空位模型中并没有出现,这在一定程度上解释了前文 2 × 2 × 1 的空位模型的稳定性强于其他两个模型的计算结果.

### 3.2.2 电荷密度和 Mulliken 布居分析

为进一步了解空位对原子的成键以及电荷的分布和转移情况的影响,本文计算了含空位模型(2 × 2 × 2)和不含空位模型的电荷密度分布,并进

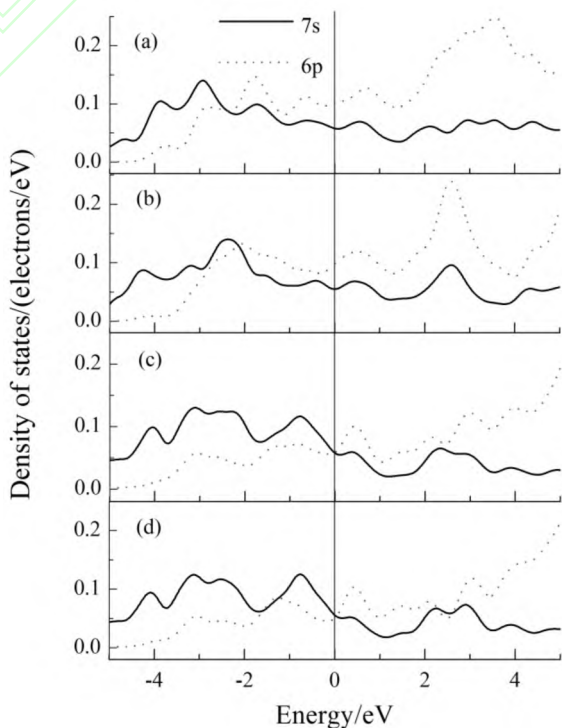


图 4 不同超胞中原子的分态密度局部放大图

Fig. 4 Partially magnified PDOSs of atoms in different supercells

- (a) Pu - V(1 × 1 × 2); (b) Pu - V(2 × 2 × 1);  
 (c) Pu - V(2 × 2 × 2); (d) δ - Pu(2 × 2 × 2)

行了 Mulliken 布居分析. 图 5 为不含空位模型和含空位模型的电荷密度分布图. 从图中可以看出, 在两种模型中, Pu 原子周围均存在大量电荷, 且总体上呈球对称分布, 邻近原子之间的电荷密度较小, 没有明显的相互作用, 体现了明显的金属键特征. 但是空位也导致电荷的密度分布发生了变化, 对比图 5(a) 和图 5(b) 可知, 相对于不含空位的模型, 含空位模型中的 Pu 原子与空位邻近的区域电荷密度有所降低, 而与其它钚原子邻近的区域电荷密度有所升高, 这是由于 Pu 原子的缺失, 导致电子受力不平衡而引起电荷的重新分布.

为了对原子轨道电子的转移和 Pu 原子的成键情况进行量化描述, 本文计算了不含空位模型的 Pu 原子以及含空位模型中与空位最邻近的 Pu 原子的电荷布居以及 Pu 原子之间的键布居, 计算结果列于表 3. 由表 3 可知, 所有模型中 Pu 原子之间的键布居值都为零, 表明尽管空位对原子之间的相互作用产生了一定影响, 但 Pu 原子之间仍然保持为完美的金属键; 与空位最邻近的 Pu 原子均失去部分电子而带正电, 且失去的电子主要由 6p 轨道贡献. 可以看出,  $2 \times 2 \times 1$  和  $2 \times 2 \times 2$  的模型中的 Pu 原子失去电子数多于  $1 \times 1 \times 2$  的模型中的 Pu 原子, 这主要是因为其周围的 Pu 原子数更多. 空位也对 Pu 的轨道电子分布产生了一定影响, 且空位浓度越大, 这种影响越显著, 其中从  $1 \times 1 \times 2$  的模型中可以明显看出, 部分 6p 电子向 7s 和 6d 轨道发生转移, 而且 5f 电子由于局域性降低, 也向 6d 电子发生了部分转移.

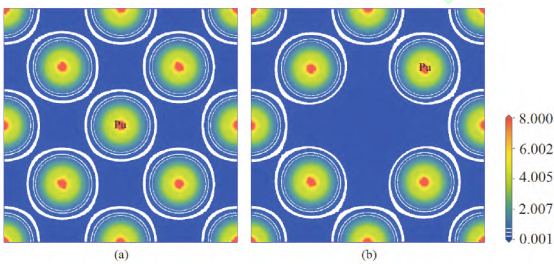


图 5 不含空位超胞和含空位超胞的电荷密度

Fig. 5 Electron densities of supercells with and without vacancy

(a)  $\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 2$ ); (b) Pu-V( $2 \times 2 \times 2$ )

## 4 结 论

(1) 空位导致模型的晶格常数和体积减小, 且空位浓度越大, 减小的幅度也越大; 3 种缺陷模型中, 空位的形成能均为正, 其中  $2 \times 2 \times 1$  的模

表 3 不同超胞中原子的 Mulliken 布居分析

Table 3 Mulliken populations of atoms in different supercells

Structure	s	p	d	f	Total Charge	Bond population	
Pu-V( $1 \times 1 \times 2$ )	2.38	5.72	2.12	5.75	15.97	0.03	0
Pu-V( $2 \times 2 \times 1$ )	2.24	5.86	2.02	5.81	15.93	0.07	0
Pu-V( $2 \times 2 \times 2$ )	2.25	5.88	1.97	5.81	15.92	0.08	0
$\delta$ -Pu( $2 \times 2 \times 2$ )	2.26	5.95	1.97	5.81	16.00	0	0

型的空位形成能最小, 表明空位在  $\delta$ -Pu 中不稳定, 但在  $2 \times 2 \times 1$  的模型中空位的稳定性相对更强; 空位使得  $\delta$ -Pu 晶体的结合能降低, 结构稳定性也降低, 其中  $2 \times 2 \times 1$  的空位模型的结构稳定性也相对更强.

(2) 随空位浓度的增加, 主要的态密度曲线呈现出低缓的趋势, 电子的局域性降低; Pu 原子的 7s 和 6p 电子存在一定程度的 sp 杂化, 且在  $2 \times 2 \times 1$  的空位模型中 sp 杂化明显增强, 这在一定程度上解释了其结构稳定性强于另外两种空位模型的现象; 在空位模型中, Pu 原子之间仍保持为完美金属键, 但空位引起了 Pu 外层电子由近空位端相向近 Pu 原子端转移, 并导致与其最邻近的 Pu 原子失去电子, 而失去的电子主要由 6p 轨道贡献.

## 参考文献:

- [1] Pan J S, Fan L D. *Physics basis for nuclear materials* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 60.
- [2] Wolfer W G. Radiation effect in plutonium [J]. *Los Alamos Science*, 2000, 26: 274.
- [3] Yan S P, Yu Y, Wang H Y, et al. Static constitutive model of aged  $\delta$ -Pu based on Evolution of helium bubbles and dislocation density [J]. *Acta Phys. - Chim. Sin. (Suppl.)*: 59 (in Chinese)
- [4] Robinson M, Kenny S D, Smith R, et al. He migration and bubble formation in Ga stabilized  $\delta$ -Pu [J]. *J. Nucl. Mater.*, 2014, 444: 493.
- [5] Wang L L, Liu J B, Xiao Y H, et al. Molecular-dynamics study transfer and combination of helium bubbles in plutonium crystal [J]. *Comput. Appl. Chem.*, 2015, 32: 107 (in Chinese)
- [6] Zheng Hui, Sun Bo, Liu Haifeng, et al. Modeling of helium bubble growth in plutonium [J]. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, 2015 (Suppl.): 64 (in Chinese)
- [7] Söderlind P, Klepeis J E. First-principles elastic properties of  $\alpha$ -Pu [J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 79:

- 101410.
- [8] Robinson M , Kenny S D , Smith R , *et al.* Point defect formation and migration in Ga stabilized  $\delta$  - Pu [J]. *J. Nucl. Mater.* , 2012 , 423: 16.
- [9] Ao B Y , Xia J X , Chen P H , *et al.* Molecular dynamics simulations of point defects in plutonium grain boundaries [J]. *Chin. Phys. B* , 2012 , 21: 026103.
- [10] Söderlind P , Wills J M , Johansson B , *et al.* Structural properties of plutonium from first - principles theory [J]. *Phys. Rev. B* , 1997 , 55: 1997.
- [11] Sadigh B , Wolfer W G. Gallium stabilization of  $\delta$  - Pu: Density - function calculations [J]. *Phys. Rev. B* , 2005 , 72: 205122.
- [12] Zhu J X , McMahan A K , Jones M D , *et al.* Spectral properties of  $\delta$  - plutonium: Sensitivity to 5f occupancy [J]. *Phys. Rev. B* , 2007 , 76: 245118.
- [13] Luo W L , Wang Q Q , Zeng X H , *et al.* Density function theoretical study on the Pu + O<sub>2</sub> reaction mechanism [J]. *J. At. Mol. Phys.* ( 原子与分子物理学报 ) , 2017 , 34: 219 ( in Chinese )
- [14] Li R S , He B , Li G , *et al.* An electronic structure calculation for 5f states of  $\delta$  phase plutonium based on the density function theory method [J]. *Acta Phys. - Chim. Sin.* , 2015 ( Suppl. ) : 75 ( in Chinese )
- [15] Liu Tao , Yang Ziyi , Zhou Hongwu , *et al.* The density functional theory studies of structural , elastic and electronic properties of Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *J. Sichuan Univ. : Nat. Sci. Ed.* ( 四川大学学报: 自然科学版 ) , 2018 , 55: 550 ( in Chinese )
- [16] Vanderbilt D. Soft self - consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B* , 1990 , 41: 7892.
- [17] Pfrommer B G , Cote M , Louie S G. Relaxation of crystals with the quasi - newton method [J]. *J. Comput. Phys.* , 1997 , 131: 233
- [18] Monkhost H J , Pack J D. Special points for brillouin - zone integrations [J]. *Phys. Rev. B* , 1976 , 13: 5188.
- [19] Anisimov V I , Aryasetiawan F , Lichtenstein A I. First - principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated system: The LDA + U method [J]. *J. Phys. : Condens. Matter* , 1997 , 9: 767.
- [20] Ao B Y , Shi P , Guo Yong , *et al.* The abnormal lattice of plutonium hydrides studied by first - principles calculations [J]. *Chin. Phys. B* , 2013 , 22: 037103.
- [21] Guo Y , Ai J J , Gao T , *et al.* Structure , magnetic , electronic and elastic properties of face - centered cubic PuH<sub>x</sub> ( x = 2 , 3 ) : GGA( LSDA ) + U + SO [J]. *Chin. Phys. B* , 2013 , 22: 057103
- [22] Zhang Wei , Xu Zhaopeng , Wang Haiyan , *et al.* First - principles study of the native defects in InI crystal [J]. *Acta Phys. Sin.* , 2013 , 62: 243101 ( in Chinese )
- [23] L G X , Wu S. *Nuclear fuel* [M]. Beijing: Chemical Industry Press , 2007: 168.
- [24] Tan X , Li Y Q , Li X J , *et al.* First - principles study of structure and mechanical properties of Hf<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N and HfSi<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> [J]. *Mater. Rev. Res.* , 2012 , 26: 123 ( in Chinese )