

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.03.022

# Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结构、弹性和电子性质的 密度泛函理论研究

刘 涛<sup>1</sup>, 杨子义<sup>1</sup>, 周鸿武<sup>1</sup>, 宁江华<sup>1</sup>, 高 涛<sup>2</sup>

(1. 贵阳学院电子与通信工程学院, 贵阳 550005; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的全势能线性缀加平面波方法(FLAPW), 在局域自旋密度近似(LSDA; local spin density approximation)和广义梯度近似(GGA: generalized gradient approximation)及 LSDA/GGA+*U* 下, 系统研究了强关联 5f 电子体系 Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶体结构, 弹性参数, 电子态密度和电荷密度. 优化计算结果表明, LSDA+*U* 的晶格参数 *a*<sub>0</sub> 和 *c/a* 与实验值吻合最好, 同时也在不同的近似下计算了 Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的弹性参数. 与此同时, LSDA/GGA+*U* 计算的态密度在费米能级处分别出现约 1.8 和 2.2 eV 能隙, 而 LSDA/GGA 的计算结果在费米能级处并无能隙, 所以对 Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Pu-5f 加 *U* 能使体系从导体转变为绝缘体, 这与实验测定 Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是绝缘性很好吻合. 此外, 电荷密度计算结果表明, 与 LSDA 相比, LSDA+*U* 计算的 Pu-O 间电荷密度增加且有明显的成键特征.

**关键词:** Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 态密度; 弹性常数; 电荷密度; 密度泛函理论

**中图分类号:** O469      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0490-6756(2018)03-0549-05

## The density functional theory studies of structural, elastic and electronic properties of Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

LIU Tao<sup>1</sup>, YANG Zi-Yi<sup>1</sup>, ZHOU Hong-Wu<sup>1</sup>, NING Jiang-Hua<sup>1</sup>, GAO Tao<sup>2</sup>

(1. School of Electronic and Communication Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The structural, elastic and electronic properties of Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been investigated by means of the density functional theory using the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method and the local spin density approximation (LSDA) and the generalized gradient approximation (GGA) with on-site Coulomb repulsion *U* (LSDA/GGA+*U*) method. Our studies indicated that the calculated lattice parameters *a*<sub>0</sub> and *c/a* of Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are in good agreement with the experimental data, and the calculated elastic constants are close to those given in other articles. At the same time, the density of states of Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by LSDA/GGA+*U* appear 1.8 and 2.2 eV bandgap at the Fermi level, and LSDA/GGA calculation results in the formation of apparent contrast and therefore the *U* value of 5f in Pu makes the system change from a conductor to an insulator, which is in accord with the experiment. In addition, the charge density calculation results show that the charge density between Pu-O and LSDA is increased compared with LSDA+*U*, and it has obvious characteristics of bond formation.

**Keywords:** Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Density of states (DOS); Elastic constants; Electronic density; The density functional theory (DFT)

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 贵州省联合基金(黔科合 LH 字[2014]7196 号)

作者简介: 刘涛(1984-), 男, 陕西富平人, 讲师, 硕士, 主要研究方向为材料微观计算与模拟. E-mail: liutao\_july@163.com

## 1 引言

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  是钚(Pu)金属保存和核反应中十分重要的存在形式,在能源和军事方面有十分重要的用途,然而其剧毒性和高放射性且易于与其他物质快速反应成为核材料长期储存和运输要解决的关键问题. 钚元素恰处在过渡族元素的轻锕系和重锕系的临界位置且属于强关联电子体系使其具有许多奇异的物理化学性质,因而 Pu 金属及其化合物一直是理论和实验方面研究的热点和难点.

众所周知,密度泛函理论(DFT)<sup>[1-3]</sup>在微观理论计算方面对大部分轻元素的物性预测取得了很大成功,但对强关联<sup>[4]</sup>的过渡族元素及其化合物并不能准确捕获其电子特性及其物性,特别是在计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  电子性质时错误地将其是绝缘性判为金属性.  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的特性源于 Pu 的 5f 电子具有强的定域特性,因而如何正确地处理  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  中的 5f 电子在理论计算中就显得至关重要. 为准确计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  晶体结构参数和电子性质,本文采用全势线性缀加平面波方法(FLAPW)在 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+U 下(U 为电子间的库仑排斥项)优化计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的晶体结构、弹性参数和电子性质. LSDA/GGA+U 是在 LSDA/GGA 计算的总能量

中从混合能带(Hubbard 类型)中一个额外原子间库仑相关项和一个原子间(Hund 定则)交换相关项  $J$  中减去一个双数项,即减去已包含在 LSDA/GGA 中电子与电子的相互作用.

## 2 计算模型和参数优化

### 2.1 $\text{Pu}_2\text{O}_3$ 的计算模型

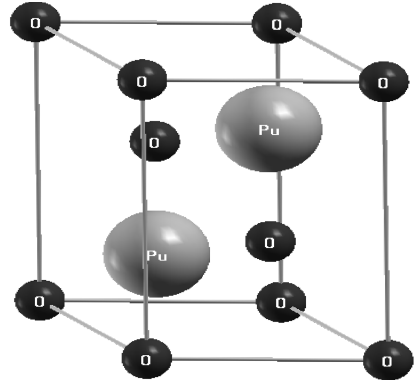


图 1  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的原胞  
Fig. 1 Primary cell of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  是六方的  $\beta$  类型结构,空间群为 P3m1 (164 号),原胞示于图 1. 其晶格位置是  $\text{Pu}(1/3, 2/3, \pm z_{\text{pu}})$ ,  $\text{O}_1(0, 0, 0, 0)$ ,  $\text{O}_2(1/3, 2/3, \pm z_{\text{o}})$ ,对于  $(z_{\text{pu}}; z_{\text{o}})$ 为一组内参数.

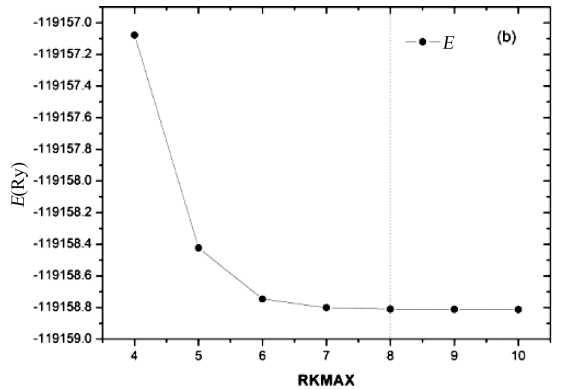
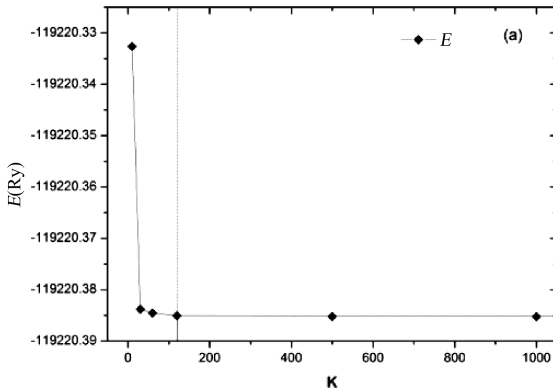


图 2  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  体系的 K 点数和 RKMAX 参数  
Fig. 2 K-points and RKMAX parameter of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$

### 2.2 计算参数优化

采用 LSDA 和 GGA 方法计算和优化  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  体系的原子截断半径(RMT)、K 点数和截断能量(RKMAX),结果示于图 2. 在  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  体系中,通过优化计算选取 Pu 和 O 的 RMT 分别为 2.2 和 1.6 a. u. . 由图 2(a)可见,K 大于 120 时体系的总能量趋于稳定,表示 K 点选取 120 能准确计算体系参数. 由图 2(b)可见, RKMAX 参数在 4~7 之间时,体

系能量陡降,之后趋于平缓,出于计算量和精确度的考虑,选取 RKMAX 为 8. 在计算交换关联能时,内核电子和价电子的分离能为  $-6.0$  Ry. 自洽场的能量收敛精度为  $1 \times 10^{-5}$  eV,同时考虑了自旋极化作用. 在采用 LSDA/GGA+U 计算时,根据优化结果和文献<sup>[4]</sup>采用  $U=4.0$  eV、交换相关项  $J=0.7$  eV 来处理  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  体系的 5f 电子之间的强关联作用.

表 1  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  在不同近似处理交换关联下的晶格参数, 体弹模量, 原子位置和能隙值Tab. 1 Lattice parameters, bulk moduli, positions of atoms and energy gaps of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  under different approximate exchange correlations

| Method      | $a_0$ (nm) | $B_0$ (GPa) | $\Delta$ (eV) | $c/a$ | $(z_{\text{Pu}}; z_{\text{O}})$ |
|-------------|------------|-------------|---------------|-------|---------------------------------|
| LSDA        | 0.3700     | 186.6301    | 0.0           | 1.556 | (0.2411; 0.6416)                |
| GGA(96)     | 0.3806     | 146.2776    | 0.0           | 1.549 | (0.2435; 0.6414)                |
| LSDA+U      | 0.3844     | 169.9854    | 1.8           | 1.541 | (0.2378; 0.6527)                |
| GGA(96)+U   | 0.3928     | 139.9089    | 2.2           | 1.546 | (0.2434; 0.6484)                |
|             |            |             |               |       | (0.2408; 0.6451)                |
| Expt. [3-5] | 0.3838     |             |               | 1.542 | (0.2422; 0.6489)                |

### 3 结果和讨论

#### 3.1 晶格参数和弹性性质的计算

通过 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+U 方法计算优化了  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的晶格常数  $a$  ( $\text{\AA}$ ), 体变模量  $B$  (GPa), 原子占位 ( $z_{\text{Pu}}; z_{\text{O}}$ ) 和能隙值以及相关的实验数值<sup>[3-5]</sup>, 结果列于表 1. 从表 1 可看出, 传统的 GGA 计算的晶格常数和体变模量优于 LSDA 的计

算结果, 而对于电子的强相互作用, LSDA+U 计算的晶格参数与实验值相比明显要优于 GGA+U 和传统的 LSDA/GGA 的计算结果. 因此, 采用 LSDA+U 优化计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的晶格参数可与实验值吻合最好, 所以其它参数和性质的计算结果也是可靠的. 同时, 与 LSDA/GGA 计算结果相比, LSDA/GGA+U 计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  在费米能级处明显出现 1.8 和 2.2 eV 能隙, 与实验<sup>[6]</sup>测定体系为绝缘性相符.

表 2  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  体系的弹性常数  $C_{ij}$  (GPa) 和体变模量  $B$  (GPa)Tab. 2 Elastic constants  $C_{ij}$  and bulk moduli  $B$  of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ 

| Method               | $C_{11}$ (GPa) | $C_{12}$ (GPa) | $C_{13}$ (GPa) | $C_{33}$ (GPa) | $C_{44}$ (GPa) | $B$ (GPa) |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| LSDA                 | 23.8           | 177.2          | 53.0           | 118.5          | —              | 186.6     |
| LSDA+U               | 99.8           | 10.0           | 60.0           | 125.1          | 64.7           | 169.9     |
| GGA(96)              | 76.5           | 149.9          | 53.0           | 114.6          | —              | 146.3     |
| GGA(96)+U            | 147.3          | 33.1           | 62.6           | 80.3           | 64.5           | 139.9     |
| LDA <sup>[7]</sup>   |                |                |                |                |                | 166.0     |
| PBE <sup>[7]</sup>   |                |                |                |                |                | 131.0     |
| LDA+U <sup>[7]</sup> |                |                |                |                |                | 124.0     |
| PBE+U <sup>[7]</sup> |                |                |                |                |                | 110.0     |

$\text{Pu}_2\text{O}_3$  在 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+U 方法下计算的弹性常数和体变模量与相关的理论值<sup>[7]</sup>, 结果列于表 2.  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  属于立方结构, 体积具有 5 个独立的弹性参数且尚无实验数值, 所以表 2 中只列出相关理论计算的体变模量  $B$ . 鉴于 LSDA+U 能更好优化计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的晶格参数, 所以 LSDA+U 计算体系的弹性参数也应具有很好的参考价值. 对比 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+U 计算的弹性参数, LSDA/GGA 计算的  $C_{11}$  值明显小于 LSDA/GGA+U, 而  $C_{11}$  值恰恰相反, LSDA/GGA+U 的计算明显小于 LSDA/GGA. 从 LSDA+U 计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的 5 个弹性参数,  $C_{12}$  明显小于其它 4 个, 同时四方剪贴常数  $C' = 1/2(C_{11} - C_{12}) >$

0, 说明立方体系在进行四方剪切畸变时体系稳定.

#### 3.2 $\text{Pu}_2\text{O}_3$ 的态密度和电荷密度的计算

通过 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+U 方法计算了  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的总态密度 (Total-DOS) 和晶体中 Pu 和 O 原子的态密度 (Pu/O-DOS), 结果示于图 3. 从图 3(a)、(c) 中可明显看出, 费米能级处 Pu 元素的电子态密度是主要贡献, 氧元素的份额很小. 这是因为氧元素最外层价电子为 2p 电子, 相对于 Pu 元素的 5f 电子, 2p 电子能量较小, 且远离费米能级, 同时 2p 电子的轨道扩展性较大, 即电子密度离散性强. 在图 3(b)、(d) 中费米能级处出现能隙, Pu 的电子密度依然是主要贡献, 但轨道扩展性增强.

由图 3 可见,采用 LSDA/GGA 计算时,费米能级处有电子密度跨过,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  为金属性,但  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  在实验测定中是绝缘性的. 因此传统的 LSDA/GGA 在计算强关联作用体系的  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  时结

果与实际相差很大,而在 LSDA/GGA+ $U$  所计算的态密度中,费米能级处出现的能隙约为 1.8 和 2.2 eV. 因此, LSDA+ $U$  能很好地预测  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  是绝缘属性的.

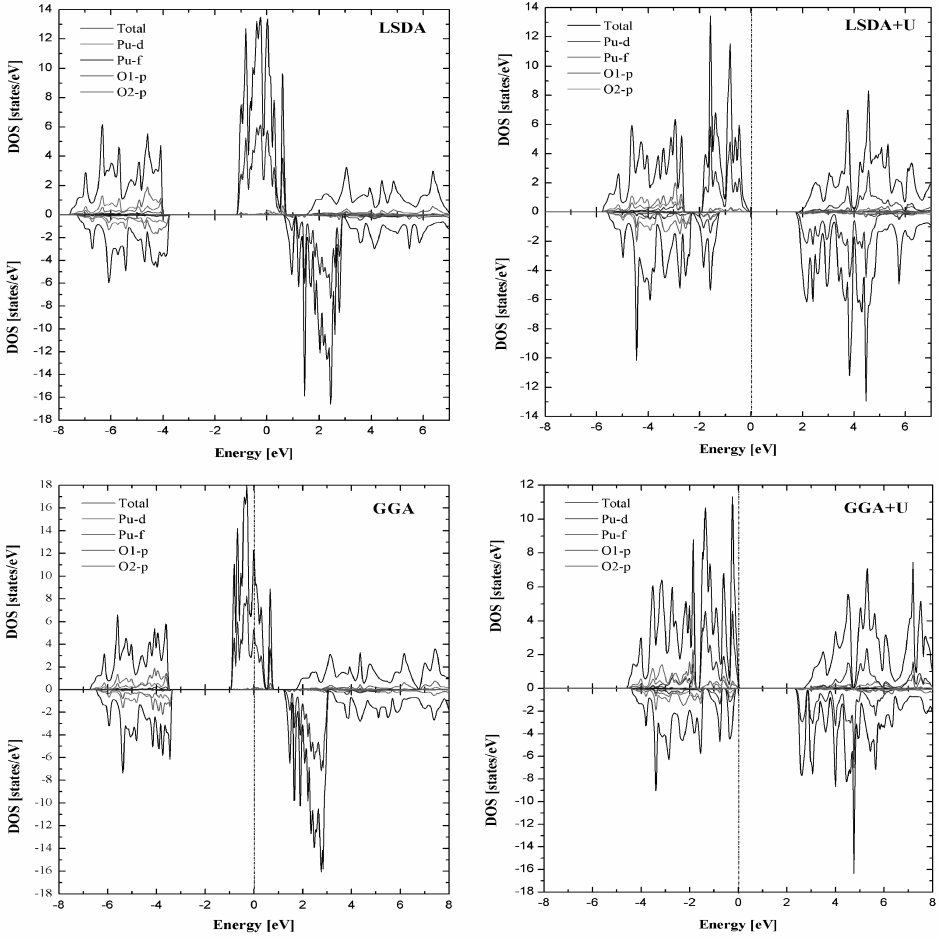


图 3 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+ $U$  计算的  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的总态密度与 Pu 和 O 原子的态密度  
Fig. 3 Total density of states of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  and density of states with Pu and O atoms by LSDA/GGA and LSDA/GGA+ $U$

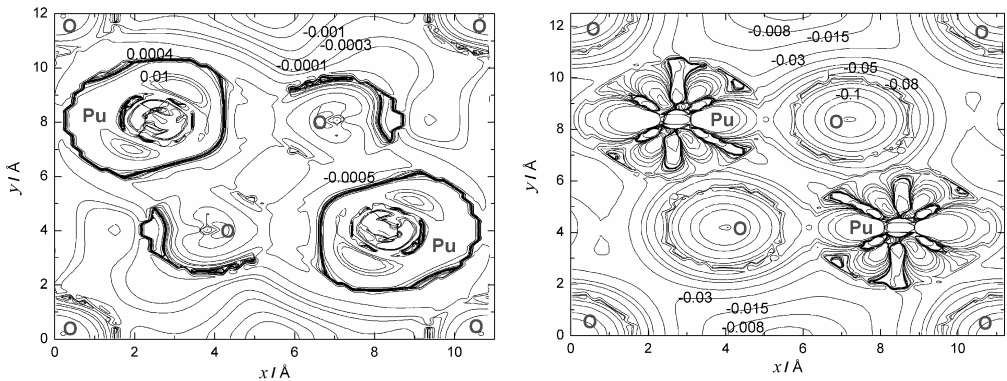


图 4 LSDA 和 LSDA+ $U$  计算的  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  在 (1120) 面的电荷密度  
Fig. 4 Charge density of (1120) of  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  by LSDA and LSDA+ $U$

### 3.3 $\text{Pu}_2\text{O}_3$ 的电荷密度结果和分析

通过 LSDA 和 LSDA+ $U$  计算  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (1 1 2 0) 面的电荷密度图, 结果示于图 4. 由图 4(a) 可看出, 大部分电荷主要集中在 Pu 原子周围, 在间隙区域电荷密度很小, 同时 Pu 和 O 外围有形成明显的成键特征, 而且 Pu 原子的外壳层电子有较大电荷密度且定域性强, 与 Gaussian 计算的 Pu-O 成键特点相似<sup>[8]</sup>. 在 LSDA+ $U$  计算下,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  (1 1 2 0) 面中 Pu 原子外层电荷密度明显减少, 而间隙区域电荷密度明显增加. 这是由于对 5f 电子加  $U$  之后, 5f 电子轨道局域性减弱, 而离域性增强. 图 4 (b) 也可清晰看到 Pu 原子内部的极化现象, 极化电荷趋向周围的 2 个 O 原子, 而且 Pu 和 O 原子间隙区域的电荷密度曲线特征表明, 它们之间有弱共价性特征.

## 4 结 论

通过 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+ $U$  的方法系统研究了  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的晶格参数, 体变模量, 弹性参数, 态密度和电荷密度, 可得到以下结论.

1) 采用 LSDA+ $U$  方法计算体系的晶格参数和体变模量与实验结果符合较好.

2) 采用 LSDA/GGA 和 LSDA/GGA+ $U$  方法计算体系 6 个弹性参数, 特别是 LSDA+ $U$  计算的弹性参数是可靠的, 同时具有很好的参考价值.

3) 对体系的 Pu 元素加  $U$  之后,  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  的电子态密度明显在费米能级处出现能隙, 体系性质从金属性转到绝缘性, 这与  $\text{Pu}_2\text{O}_3$  被公认为是绝缘性不谋而合.

### 参考文献:

- [1] Butterfield M T, Durakiewicz T, Guzewicz E, *et al.* Photoemission of surface oxides and hydrides of delta plutonium [J]. Surf Sci, 2004, 571: 74.
- [2] Prodan I D, Scuseria G E, Martin R L. Covalency in the actinide dioxides: systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory [J]. Phys Rev B, 2007, 76: 033101.
- [3] Wulff M, Lander G H. Magnetic structure and Pu ground state in  $\beta\text{-Pu}_2\text{O}_3$  [J]. J Chem Phys, 1988, 89: 3295.
- [4] Shick A B, Drchal V, Haveal L. Coulomb- $U$  and magnetic-moment collapse in  $\delta\text{-Pu}$  [J]. Europhys Lett, 2005, 69: 588.
- [5] Meccart B, Lander G, Aldred A. Structural and magnetic studies of hexagonal  $\beta\text{-}^{242}\text{Pu}_2\text{O}_3$  [J]. J Chem Phys, 1981, 74: 5263.
- [6] Sun B, Zhang P, Zhao X G. First-principles local density approximation +  $U$  and generalized gradient approximation +  $U$  study of plutonium oxides [J]. J Chem Phys, 2008, 128: 084705.
- [7] Jomard G, Amadon B, Bottin F, *et al.* Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles [J]. Phys Rev B, 2008, 78: 075125.
- [8] 罗文浪, 王青青, 曾小荟, 等. 密度泛函理论研究 Pu +  $\text{O}_2$  反应机理及键的特点 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 219.