

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Pu₃M 和 PuM₃ (M=Ga, In, Sn, Ge)化合物的电子结构和形成热

罗文华* 蒙大桥 李 贛 陈虎翅

(表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907)

摘要: 采用全势线性缀加平面波(FPLAPW)方法, 在广义梯度近似(GGA)+自旋轨道耦合(SOC)+自旋极化(SP)下计算了具有 AuCu₃ 构型的 Pu₃M 和 PuM₃ (M=Ga, In, Sn, Ge)化合物的平衡结构、电子结构和形成热. 计算的晶格常数与实验值符合得很好; 态密度分析表明 Pu 和 M 原子轨道间的杂化作用决定于 Pu 6*d*-Pu 5*f*、M *p*-Pu 6*d* 和 M *sp*-M *sp* 轨道杂化之间的竞争, 而这种竞争又依赖于 M 的含量; 电负性差和电子杂化效应是影响 Pu₃M 和 PuM₃ 化合物形成热和稳定性的两个重要因素, 电负性差越大, M 的 *s*、*p* 带中心距费米能级越远, Pu₃M (PuM₃) 化合物的形成热越负, 稳定性越高.

关键词: 全势线性缀加平面波; Pu₃M 和 PuM₃ 化合物; 电子结构; 形成热

中图分类号: O641

Electronic Structure and Formation Heat of Pu₃M and PuM₃ (M=Ga, In, Sn and Ge) Compounds

LUO Wen-Hua* MENG Da-Qiao LI Gan CHEN Hu-Chi

(National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, Sichuan Province, P. R. China)

Abstract: The equilibrium structure, electronic structure, and formation heat of Pu₃M (PuM₃) (M=Ga, In, Sn and Ge) compounds with AuCu₃ structure have been calculated using full potential linear augmented plane wave (FPLAPW) method with generalized-gradient approximation (GGA) including spin-orbit coupling (SOC) and spin polarized (SP). The calculated lattice parameters are in good agreement with experimental values. Density of state analysis shows hybridization effects between Pu and M are governed by the competitions depending on the M amount: Pu 6*d*-Pu 5*f*, M *p*-Pu 6*d*, and M *sp*-M *sp* interactions. Electronegativity difference and electronic hybridization effect are two important factors to influence the formation heat and stability of Pu₃M (PuM₃) compounds. The larger the electronegativity difference and the lower the M *s*-band or *p*-band center relative to the Fermi heat, the more negative is the formation energy and the more stable are Pu₃M (PuM₃) compounds.

Key Words: FPLAPW; Pu₃M and PuM₃ compounds; Electronic structure; Formation heat

钷是一种重要的核燃料, 在室温至熔点之间存在着六种同素异构相, 其中, δ 相钷由于具有较高的塑性和较好的成形性而备受关注. δ 相虽然只在 593-736 K 温度范围内存在, 但是添加少量的合金化元素(如 Al, Ga, In, Ce, Am)可以使之稳定到室温^[1-3]. δ 相固溶体的稳定性与其电子结构和热力学性质(如形成热)密切相关, 因此有必要对其电子结构

和形成热展开研究, 以了解合金化元素对 δ 相固溶体稳定性的影响. 钷有 94 个电子, 直接采用超原胞方法模拟研究 δ 相固溶体的计算量很大, 因此本文选取结构有序的 Pu₃M 和 PuM₃ 化合物作为研究起点, 这样一方面可以采用全电子计算来保证计算精度, 另一方面可为将来 δ 相固溶体的稳定性研究提供基础. Pu₃M 和 PuM₃ 化合物的理论研究已有一些

Received: July 16, 2007; Revised: November 24, 2007; Published on Web: January 7, 2008.

English edition available online at www.sciencedirect.com

* Corresponding author. Email: luowenhua712@yahoo.com.cn; Tel: +86816-3625919

报道,如Becker等^[4]采用全势线性muffin-tin轨道(FPLMTO)方法,在GGA下计算研究了Pu₃M (M=Al, Ga, In, Tl)的电子结构;Robert等^[5]采用FPLAPW方法,在GGA+SOC+SP下计算研究了Pu_{1-x}M_x (M=Al, Ga, In)的结构稳定性.本文在文献报道的基础上^[4,5],将合金化元素由IIIA族扩充至IVA族,计算了具有AuCu₃构型的Pu₃M和PuM₃ (M=Ga, In, Sn, Ge)化合物的平衡结构、电子结构和形成热,并对影响形成热的因素进行了讨论,以较全面地了解Pu₃M和PuM₃化合物的电子结构和热力学性质.在计算方法上,局域密度近似+动态平均场(LDA+DFMT)和LDA+U(反映电子相互作用强弱的Hubbard参数)方法是目前处理Pu 5f电子强关联作用较为有效的方法^[6-10],但它们计算结果依赖于—可调参数U, U的取值随铀的同素异构相、合金化元素的种类和含量的不同而不同,因此难以在同一水平上预测比较被研究体系的性质.此外,计入自旋极化的GGA+SOC+SP方法较好地预测了铀同素异构相及其合金的平衡体积、体模量,能量差异等基态性质^[11-13],尽管在磁序、电子精细结构等方面仍与实验结果存在差异,但比较而言,该方法更适用于本文的研究,能够给出比较合理的计算结果.

1 计算方法

总能和电子结构的计算采用以Kohn和Sham密度泛函理论为基础的全电子FPLAPW方法^[14,15].该方法将晶胞划分为非重叠的muffin-tin球区域和剩余的间隙区,在muffin-tin球区域,电荷密度与势函数按球谐函数展开,基函数为原子径向和球谐部分的乘积.在间隙区,由于势场变化比较平缓,采用平面波来展开其电荷密度、势函数和基函数.交换-相关势采用广义梯度近似(GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE96),铀的基组包括6s、6p、7s、7p、6d、5f, Ga、Ge的基组包括3d、4s、4p, In、Sn的基组包括4d、5s、5p.铀的自旋-轨道耦合(SOC)利用二级变分方法作微扰处理.在基函数组中增加p_{1/2}+LO基函数改善对6p半芯电子的自旋-轨道耦合处理,降低了能量对muffin-tin球大小的依赖关系.同时,为了提高原子径向函数的灵活性,降低基函数组的数量,采用APW+lo基函数描述铀的5f电子.波矢积分采用四面体网格法,波矢k取为1000.除了Ge元素(为了保证最近邻原子不重叠,其muffin-tin球半径R取为2.2 a.u., 1 a.u.=0.0529177 nm),其余元素和化合物的

muffin-tin球半径R均取为2.5 a.u..平面波截止能量取为12.25 Ry,自洽收敛精度为0.1 mRy.整个计算采用WIEN2k软件^[15],以上计算方法均已包含在该程序中.

Pu₃M和PuM₃化合物的形成热 $E_{\text{Pu}_3\text{M}}^f$ 和 $E_{\text{PuM}_3}^f$ 定义为化合物的能量与各组元能量的差值,其正、负符号和数值大小反映了组元形成化合物的可能性和稳定性.

$$E_{\text{Pu}_3\text{M}}^f = E_{\text{Pu}_3\text{M}}^{\text{min}} - (0.75E_{\text{Pu}}^{\text{min}} + 0.25E_{\text{M}}^{\text{min}}) \quad (1)$$

$$E_{\text{PuM}_3}^f = E_{\text{PuM}_3}^{\text{min}} - (0.25E_{\text{Pu}}^{\text{min}} + 0.75E_{\text{M}}^{\text{min}}) \quad (2)$$

式中, $E_{\text{Pu}_3\text{M}}^{\text{min}}$ 、 $E_{\text{PuM}_3}^{\text{min}}$ 、 $E_{\text{Pu}}^{\text{min}}$ 和 $E_{\text{M}}^{\text{min}}$ 分别为Pu₃M、PuM₃化合物、Pu基体和合金化元素M的优化能量, $E_{\text{Pu}_3\text{M}}^{\text{min}}$ 、 $E_{\text{PuM}_3}^{\text{min}}$ 越负,Pu和M形成Pu₃M或PuM₃的倾向性越大,Pu₃M和PuM₃越稳定.

2 结果与讨论

2.1 平衡结构优化

Pu基体、合金化元素M (M=Ga, In, Ge, Sn)、Pu₃M和PuM₃化合物结构优化时,保持晶格常数的比值c/a和b/a不变,仅变化a,计算不同体积V下的能量E,将计算结果拟合为Murnaghan状态方程:

$$E(V) - E(V_0) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3)$$

式中, V_0 、 B_0 和 B'_0 分别为压强p=0时的晶胞平衡体积、晶体体模量和体模量随压力变化的一阶偏导.表1给出了晶格常数和体模量的计算值,为了方便比较,表中还给出了已有的实验结果^[16,17].

表1 Pu, M, Pu₃M和PuM₃的晶格常数和体模量的计算值
Table 1 Calculated lattice parameters and bulk moduli for Pu, M, Pu₃M, and PuM₃

System	Group	a(b, c)/nm		$\Delta a(b, c)(\%)$	B/GPa	
		expt.	calc.		expt.	calc.
Pu	<i>Fm3m</i>	0.4637 ^[16]	0.4714	1.66	30 ^[16]	16
Ga	<i>Cmca</i>	0.4519 ^[17]	0.4588	1.52	61 ^[17]	50
		0.7663	0.7779			
		0.4526	0.4595			
In	<i>I4/mmm</i>	0.3252 ^[17]	0.3302	1.60	41 ^[17]	35
		0.4946	0.5025			
Ge	<i>Fd3m</i>	0.5658 ^[17]	0.5766	1.91	77 ^[17]	60
Sn		0.6491 ^[17]	0.6642	2.33	53 ^[17]	37
Pu ₃ Ga	<i>Pm3m</i>	0.4507 ^[16]	0.4515	0.18		52
Pu ₃ In		0.4702 ^[16]	0.4699	0.07		53
PuIn ₃		0.4607 ^[16]	0.4645	0.82		57
Pu ₃ Sn		0.4680 ^[16]	0.4717	0.80		66
PuSn ₃		0.4630 ^[16]	0.4661	0.67		60
PuGe ₃		0.4223 ^[16]	0.4245	0.52		82

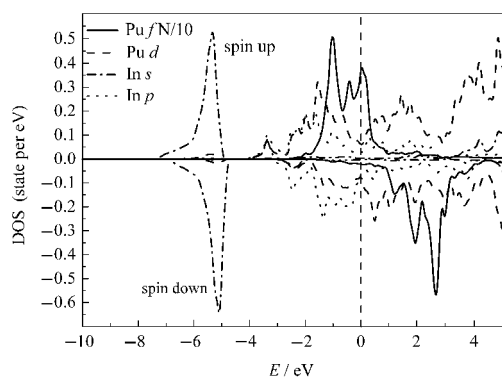


图1 理论平衡结构下 Pu_3In 的分态密度
Fig.1 Partial DOS of Pu_3In at theoretical equilibrium structure

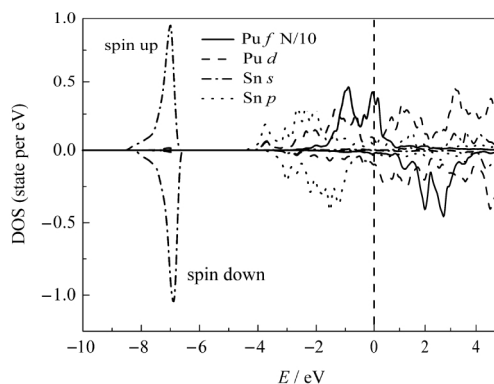


图3 理论平衡结构下 Pu_3Sn 的分态密度
Fig.3 Partial DOS of Pu_3Sn at theoretical equilibrium structure

由表 1 可见, 对于钷基体, GGA+SOC+SP 下计算的晶格常数与实验值符合得较好, 而体模量的偏差较大, 这与文献报道是一致的^[11]. 对于合金化元素 M, GGA 下计算的晶格常数和体模量均与实验值符合得较好, 晶格常数的偏差小于 2.5%. 对于 Pu_3M 和 PuM_3 化合物, GGA+SOC+SP 下计算的晶格常数与实验值符合得很好, 偏差小于 1.0%; 体模量的实验值尚未见报道, 计算值在 50–90 GPa 范围内. 总的来说, GGA+SOC+SP 计算较好地描述了 Pu_3M 和 PuM_3 的基态性质, 因此采用 GGA+SOC+SP 方法计算其电子结构和形成热.

2.2 态密度分析

图 1 和图 2 分别给出了理论平衡结构下 Pu_3In 和 PuIn_3 的分态密度, 为了清楚地反映 s 、 p 、 d 轨道的特征, 将 f 轨道的分态密度减小了 10 倍. 比较图 1 和图 2 可以看出, (1) 原子的最近邻结构显著影响原子间的键合作用, 对于富 Pu 的 Pu_3In , In 原子主要被 Pu 原子环绕, 由于 In $5s$ 轨道与 In $5p$ 、Pu $6d$ 轨道之

间的杂化很弱, 因此不同于金属 In 的 sp 杂化态, In $5s$ 轨道表现出类原子的特征, 在其和 In $5p$ 、Pu $6d$ 、Pu $5f$ 组成的价带底之间出现了明显的带隙, 且由于 In $5s$ 、In $5p$ 、Pu $6d$ 带自旋极化的差异, Pu_3In 自旋向上态的带隙宽度小于自旋向下态的带隙宽度. 而对于富 In 的 PuIn_3 , In 原子主要被其它 In 原子环绕, 金属 In 的 sp 杂化态得到恢复. (2) 同理, Pu 原子的最近邻结构影响着 In $5p$ –Pu $6d$ 轨道杂化和 Pu $6d$ –Pu $5f$ 轨道杂化之间的竞争以及 $5f$ 电子的离域/局域特性. 对于 Pu_3In , Pu $6d$ –Pu $5f$ 轨道间的杂化强于 In $5p$ –Pu $6d$ 轨道间的杂化, Pu $5f$ 带展宽, $5f$ 电子的离域性增强; 而对于 PuIn_3 , In $5p$ –Pu $6d$ 轨道间的杂化强于 Pu $6d$ –Pu $5f$ 轨道间的杂化, Pu $5f$ 带变窄, $5f$ 电子的局域性增强.

理论平衡结构下 Pu_3Sn 、 PuSn_3 、 Pu_3Ga 和 PuGe_3 的分态密度示于图 3–6. 由图 3–6 可见, 富 Pu 的 Pu_3Ga 和 Pu_3Sn 以及富 Sn(Ge) 的 PuSn_3 和 PuGe_3 的电子结构表现出与 Pu_3In 和 PuIn_3 相同的变化趋势.

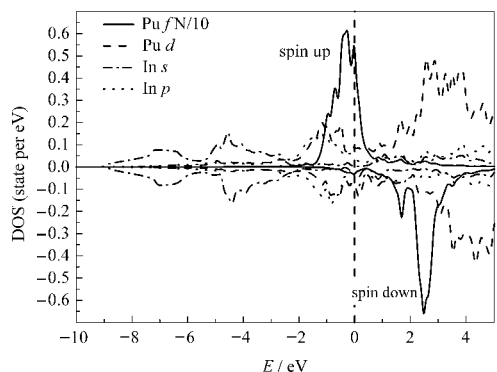


图2 理论平衡结构下 PuIn_3 的分态密度
Fig.2 Partial DOS of PuIn_3 at theoretical equilibrium structure

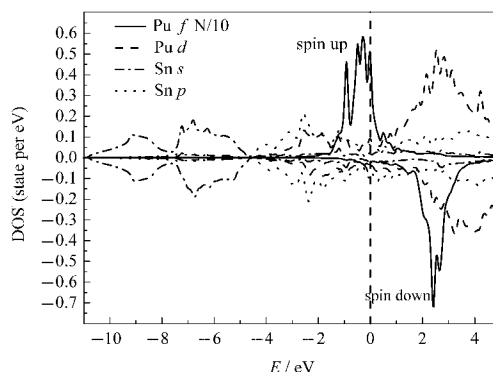


图4 理论平衡结构下 PuSn_3 的分态密度
Fig.4 Partial DOS of PuSn_3 at theoretical equilibrium structure

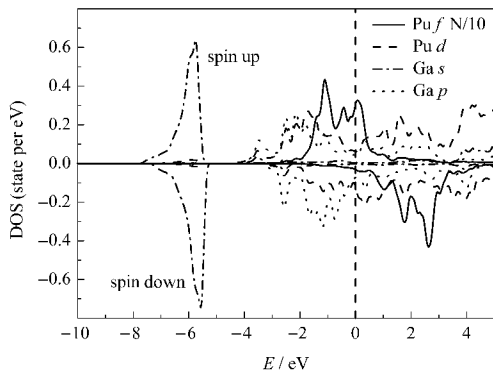


图5 理论平衡结构下 Pu₃Ga 的分态密度
Fig.5 Partial DOS of Pu₃Ga at theoretical equilibrium structure

最明显的差异在于 Pu₃M 的带隙宽度(Pu₃Sn 自旋向上态的带隙宽度 2.3 eV 较 Pu₃Ga 的 1.5 eV 和 Pu₃In 的 1.0 eV 要大)和 PuM₃ 的 M sp-M sp 轨道间的杂化(不同于 PuIn₃、PuSn₃ 和 PuGe₃ 的 s 带与价带之间存在着小的带隙), 这些差异可以归因于 Ge 和 Sn 的半导体性质, 即在化合物平衡体积下, 组元 Ge 和 Sn 的 s、p 带分离的倾向较金属导体 Ga 和 In 要强. 总的来说, Pu₃M 和 PuM₃ 中 Pu 和 M 原子轨道间的杂化作用决定于 Pu 6d-Pu 5f 轨道杂化、M p-Pu 6d 轨道杂化和 M sp-M sp 轨道杂化之间的竞争, 而这种竞争又依赖于 M 的含量.

2.3 形成热计算

表 2 给出了 Pu₃M 和 PuM₃ 化合物的形成热 E^f 和影响 E^f 的因素. 由表 2 可见, 化合物形成热的负值按 In、Ga、Sn、Ge 的顺序逐渐增大, 表明化合物的稳定性按上述顺序逐渐增强. 根据 Miedema 理论^[18-20], 化合物的形成热与化学亲和力、原子尺寸、价电子和电子杂化效应等因素相关. 由于 In、Ga、Sn、Ge 的价

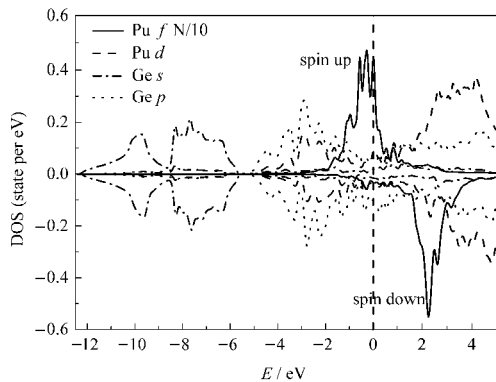


图6 理论平衡结构下 PuGe₃ 的分态密度
Fig.6 Partial DOS of PuGe₃ at theoretical equilibrium structure

表 2 Pu₃M 和 PuM₃ 的形成热 E^f 和影响 E^f 的因素
Table 2 Formation heat E^f of Pu₃M and PuM₃ and influence factors of E^f

Compound	$\Delta\Phi$	$\Delta R(\%)$	$\Delta E_s/eV$	$\Delta E_p/eV$	E_f/eV
Pu ₃ In	0.45	14.3	5.20	1.61	-0.33
Pu ₃ Ga	0.53	28.6	5.81	1.77	-0.42
Pu ₃ Sn	0.68	20.0	6.94	2.18	-0.56
PuIn ₃	0.45	14.3	5.22	2.04	-0.39
PuSn ₃	0.68	20.0	6.80	2.53	-0.54
PuGe ₃	0.72	30.3	8.16	2.97	-0.70

$\Delta\Phi(=\Phi_{Pu}-\Phi_M)$: electronegativity difference

电子差别很小, 因此主要分析了 E^f 与组元的电负性差, 组元的原子半径相对差值 $\Delta R(\Delta R=(R_{Pu}-R_M)/R_{Pu})$, 组元 M 的杂化 s 带、杂化 p 带的中心能级与费米能级之间的能差 $\Delta E_s(\Delta E_s=E_f-E_s)$ 和 $\Delta E_p(\Delta E_p=E_f-E_p)$ 之间的关系. 从电负性来看, 化合物电负性差值越大, 组元越倾向于离子键合, 化合物的形成热越大, 表现出明显的规律性. 从原子尺寸来看, ΔR 对 Pu₃M 形成热的影响没有明显的规律, 而 PuM₃ 的形成热随 ΔR 的增大而增大. ΔE_s 和 ΔE_p 与 E^f 的关系示于图 7, 由图 7 可见, ΔE_s 和 ΔE_p 随组元 M 的不同而不同, ΔE_s 或 ΔE_p 越大, E^f 越负, 表现出较明显的线性规律, 这符合电子距费米能级越远, 结合能力越强的一般规律. 计算结果表明, 电负性差和电子杂化效应是影响 Pu₃M 和 PuM₃ 化合物形成热和稳定性的两个重要因素.

综合比较而言, 本文 Pu₃Ga、Pu₃In 和 PuIn₃ 平衡结构和态密度的计算结果与文献的计算结果^[5]符合得很好; 但在形成热上存在不大于 0.1 eV 的差异, 这主要源于 Ga、In 组元能量计算所选取结构的差异, 文献^[5]对 Ga、In 组元的构型作了 fcc 近似, 而本文选取了 Ga、In 组元的实验构型, 因此本文计算的

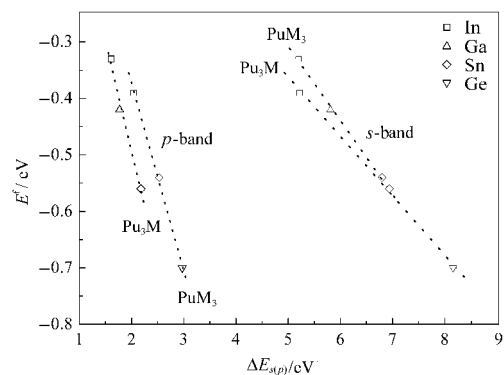


图7 Pu₃M 和 PuM₃ 的形成热 E^f 与 $\Delta E_{s(p)}$ 的关系
Fig.7 Formation heat E^f of Pu₃M and PuM₃ vs $\Delta E_{s(p)}$

形成热更加合理.

3 结 论

计算了具有AuCu₃构型的Pu₃M和PuM₃(M= Ga, In, Sn, Ge)化合物的平衡结构、电子结构和形成热. 计算所得晶格常数与实验值符合得很好, 偏差小于1%; Pu 和 M 原子轨道间的杂化作用决定于 Pu 6d-Pu 5f、M p-Pu 6d 和 M sp-M sp 轨道杂化之间的竞争, 而这种竞争又依赖于 M 的含量; 电负性差和电子杂化效应是影响 Pu₃M 和 PuM₃ 化合物形成热和稳定性的两个重要因素, 电负性差越大、M 的 s、p 带中心距费米能级越远, Pu₃M 和 PuM₃ 化合物的形成热越负, 稳定性越高.

References

- 1 Kassner, M. E.; Peterson, D. E. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1989**, (10): 459
- 2 Kassner, M. E.; Peterson, D. E. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1990**, (2): 1843
- 3 Okamoto, H. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **1990**, (2): 2278
- 4 Becker, J. D.; Wills, J. M.; Cox, L. *Phys. Rev. B*, **1996**, **54**: 17265
- 5 Robert, G.; Pasturel, A.; Siberchicot, B. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**: 075109
- 6 Savrasov, S. Y.; Kotliar, G. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84**: 3670
- 7 Savrasov, S. Y.; Kotliar, G.; Abrahams, E. *Nature*, **2001**, **410**: 793
- 8 Bouchet, J.; Siberchicot, B.; Jollet, F.; Pasturel, A. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2000**, **12**: 1723
- 9 Shick, A. B.; Drchal, V.; Havela, L. *Europhys. Lett.*, **2005**, **69**: 588
- 10 Anisimov, V. I.; Shorikov, A. O.; Kunes, J. *J. Alloys Comp.*, **2006**, **421**: 24
- 11 Robert, G.; Pasturel, A.; Siberchicot, B. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, **15**: 8377
- 12 Soderlind, P.; Landa, A.; Sadigh, B. *Phys. Rev. B*, **2002**, **66**: 205109
- 13 Kutepov, A. L.; Kutepova, S. G. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, **15**: 2607
- 14 Cottenier, S. *Density functional theory and family of (L)APW-method: a step-by-step introduction*. Vienna: Vienna University of Technology Press, 2002: 15
- 15 Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. *An augmented plane wave plus local orbital program for calculating crystal properties*. Vienna: Vienna University of Technology Press, 2001: 8
- 16 Wick, O. J. *Plutonium handbook: A guide to the technology*. Gordon and Breach: Science Press, 1972: 21
- 17 Villar, P.; Calvert, L. D. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phase*. Ohio: ASM International Press, 1985: 279
- 18 Miedema, A. R.; Chmel, P. R.; Boer, F. R. *Physica B*, **1980**, **100**: 1
- 19 Miedema, A. R. *Physica B*, **1981**, **103**: 67
- 20 Miedema, A. R. *J. Less-Common Metal.*, **1976**, **46**: 97