

PuGa分子结构与势能函数

李如松¹ 何彬¹ 袁勇²

1 (第二炮兵工程学院 西安 710025)

2 (军事医学科学院 北京 100084)

摘要 为对 δ 相Ga稳定Pu合金中的自辐射效应进行分子动力学模拟,本文根据原子分子反应静力学原理,在Pu原子的RECP近似和Ga原子的6-311G*全电子基组条件下,采用B3LYP杂化泛函对PuGa分子的电子状态和势能进行了从头算。计算结果表明,当PuGa分子多重度为10、Pu和Ga原子均处于激发态时,PuGa分子最稳定。最后采用Murrell-Sorbie两体作用势对势能数据进行了拟合。

关键词 从头算,多重度,电子状态,原子分子反应静力学

中图分类号 O561.4

室温下,Pu晶体以单斜 α 相形式存在,该相具有脆性特点,不易于机械加工。自Manhattan工程开始,军事领域一直采用 δ 相Pu^[1]。但 δ 相在室温下不能稳定存在,通过加入Ga等三价元素转变成亚稳定的fcc结构 δ -Pu^[2]。

²³⁹Pu α 衰变时,释放出能量约为5 MeV的 α 粒子以及86 keV的U反冲核。前者将其接近99.9%的能量传递给电子,并使Pu晶格产生热振动;而后者则会引起Pu原子发生移位,引起Pu晶格产生初始损伤,形成空位和自间隙原子(即Frenkel对),每次放射性衰变会产生2500个Frenkel对^[3-5]。虽然大多数Frenkel对会在最初的200 ns内返回其初始的晶格位置,但剩下的Frenkel对将会形成缺陷:自间隙原子(SIA)、空位、自间隙原子或空位团簇^[6-8]。这些缺陷将引起材料的晶格损伤,He泡生长和潜在的空穴膨胀,其宏观效益是密度减少、尺寸膨胀、硬化和蠕变^[9-11]。

Wolfer等人^[12-18]用X射线衍射、膨胀测量、等时退火等实验方法测量了Ga稳定 δ -Pu的晶格参数随时间的演变过程、体积膨胀以及压强对Pu-Ga合金系统中相稳定性的效应,发现在环境温度下样品确实会发生 $\delta \rightarrow \alpha$ 的Martensitic转变。最近,Valone和Baskes等人^[19,20]采用修正嵌入原子方法(MEAM)作用势对Pu-Ga合金进行了原子计算,研究了Pu-Ga合金的热力学性质,以及He泡在合金中的行为。

然而,美国和俄罗斯的Pu-Ga相图相互矛盾,美国研究人员认为 δ 相的亚稳定状态可以保持至室温,但俄罗斯的科学认为亚稳定的 δ 相将会分解为 α -Pu+Pu₃Ga的沉淀物^[21-27],Timofeeva等^[28]认为

该共析分解过程至少需要10000年的时间。

虽然实验结果能显示出Pu的各种老化现象,但是却无法揭示基于原子水平的老化机理。由于Pu金属及其合金具有放射性和毒性,计算机模拟是一种很好的替代手段。对于Pu-Ga合金的研究,有助于准确预测库存核武器的可靠性和安全性,建立可信的Pu/Ga系统原子水平模型^[20]。在预测Pu-Ga合金性质随时间的演变过程中,须回归各种现象的源头,即位移级联过程中的缺陷形成^[29]。而在位移级联分子动力学(MD)模拟、缺陷演变过程模拟以及介观蒙特卡罗(MMC)模拟中,关键的输入参数是原子间相互作用势。目前普遍采用的是(半)经验势、赝势和基于密度泛函理论(DFT)的理论势^[30]。

基于电子结构理论的赝势和密度泛函理论势模型计算效率不高,且最多只能含有 10^3 个原子的系统,所以在进行较大系统的MD模拟时一般采用(半)经验势,其中势函数的参数通过从头算方法或实验数据(如内聚能、晶格常数、体积模量、弹性模量等)拟合法来确定。本文用从头算方法模拟PuGa分子的原子间作用势,获得分子势能曲线、分子基态的电子状态,并采用Murrell-Sorbie两体势^[31]模型对势能数据进行拟合。

1 计算方法

锕系元素的相对论效应较明显,目前常用的解决方法是密度泛函理论(DFT)法。对于具有离域5f电子的轻锕系元素,采用标准的DFT方法就可很好解决;但对于定域5f电子的重锕系元素,由于强烈

第一作者:李如松,男,1983年出生,2007年于第二炮兵工程学院获硕士学位,现为博士研究生,从事核材料老化研究

收稿日期:2010-07-06,修回日期:2010-07-23

的电子-电子相互作用,传统的密度泛函方法不能捕获 f 电子的定域效应。Pu 位于轻钢系和重钢系元素的交界处^[32],故表现出极其异常的行为。目前,对于 Pu 元素的最好解决方法是杂化交换-相关泛函(例如 B3LYP)、自相关修正(SIC)、动力学平均场理论(DMFT)、局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)+U(Hubbard U 参数是对 Coulomb 排斥相互作用的修正)等 DFT+U 方法^[33],本文采用 B3LYP 杂化交换-相关泛函对 Pu 进行计算。

对于自旋轨道耦合问题,Wang 和 Sun^[34]在密度泛函理论中的自旋极化广义梯度近似(SP-GGA)下,采用全势线性缀加平面波(FP-LAPW)算法,发现在没有自旋轨道耦合的情况下,与 δ -Pu 的非磁数值相比,反铁磁状态的晶格常数和体积模量与实验值符合得更好。Landa 等^[35]和 Kollar 等^[36]观察到在研究 δ -Pu 的定量行为时,自旋轨道耦合效应没有明显地影响计算结果。Hay 和 Martin^[37]发现不考虑自旋轨道耦合效应也足可描述钢系元素及其化合物的电子和几何性质。因此,文中未考虑自旋轨道耦合对计算结果的影响。

Pu 原子基态的电子状态^[38]为 $7F_8$ (激发态的电子状态为 $9F_8$),Ga 原子基态的电子状态为 $2P_u$ (激发态的电子状态为 $4P_u$)。根据原子分子反应静力学^[39],Pu 和 Ga 原子属于 SU(n)群。当原子发生反应形成分子时对称性降低,将 Pu 和 Ga 原子按照产生 PuGa 分子的对称性进行分解,再通过直积和约化,即得到分子的可能电子状态。最后比较各种电子状态下的分子势能,从而可以确定分子基态的电子状态。

当 Pu 与 Ga 原子反应生成 PuGa 分子时,存在以下四种情况:

(1) 基态 Pu 原子与基态 Ga 原子反应生成 PuGa 分子($C_{\infty v}$),将 Pu 和 Ga 原子按照 $C_{\infty v}$ 进行分解:

$$\text{Pu: } 7F_8 \rightarrow 7\Sigma_g^- \oplus 7\Pi_g \oplus 7\Delta_g \oplus 7\Phi_g$$
$$\text{Ga: } 2P_u \rightarrow 2\Sigma_u^+ \oplus 2\Pi_u$$

PuGa 分子可能的电子状态为:

$$7F_8 \otimes 2P_u = (7\Sigma_g^- \oplus 7\Pi_g \oplus 7\Delta_g \oplus 7\Phi_g) \otimes$$
$$(2\Sigma_u^+ \oplus 2\Pi_u) = {}^{6,8}\Sigma^+ \oplus {}^{6,8}\Sigma^-(2) \oplus {}^{6,8}\Pi(3) \oplus$$
$${}^{6,8}\Delta(3) \oplus {}^{6,8}\Phi(2) \oplus {}^{6,8}\Gamma$$

(2) 基态 Pu 原子与激发态 Ga 原子反应生成 PuGa 分子($C_{\infty v}$),将 Pu 和 Ga 原子按照 $C_{\infty v}$ 进行分解, PuGa 分子可能的电子状态为:

$$7F_8 \otimes 4P_u = (7\Sigma_g^- \oplus 7\Pi_g \oplus 7\Delta_g \oplus 7\Phi_g) \otimes (4\Sigma_u^+ \oplus$$
$$4\Pi_u) = {}^{4,6,8,10}\Sigma^+ \oplus {}^{4,6,8,10}\Sigma^-(2) \oplus {}^{4,6,8,10}\Pi(3) \oplus$$
$${}^{4,6,8,10}\Delta(3) \oplus {}^{4,6,8,10}\Phi(2) \oplus {}^{4,6,8,10}\Gamma$$

(3) 激发态 Pu 原子与基态 Ga 原子反应生成 PuGa 分子($C_{\infty v}$),将 Pu 和 Ga 原子按照 $C_{\infty v}$ 进行分解, PuGa 分子可能的电子状态为:

$$9F_8 \otimes 2P_u = (9\Sigma_g^- \oplus 9\Pi_g \oplus 9\Delta_g \oplus 9\Phi_g) \otimes (2\Sigma_u^+ \oplus$$
$$2\Pi_u) = {}^{8,10}\Sigma^+ \oplus {}^{8,10}\Sigma^-(2) \oplus {}^{8,10}\Pi(3) \oplus {}^{8,10}\Delta(3) \oplus$$
$${}^{8,10}\Phi(2) \oplus {}^{8,10}\Gamma$$

(4) 激发态 Pu 原子与激发态 Ga 原子反应生成 PuGa 分子($C_{\infty v}$),将 Pu 和 Ga 原子按照 $C_{\infty v}$ 进行分解, PuGa 分子可能的电子状态为:

$$9F_8 \otimes 4P_u = (9\Sigma_g^- \oplus 9\Pi_g \oplus 9\Delta_g \oplus 9\Phi_g) \otimes (4\Sigma_u^+ \oplus$$
$$4\Pi_u) = {}^{6,8,10,12}\Sigma^+ \oplus {}^{6,8,10,12}\Sigma^-(2) \oplus {}^{6,8,10,12}\Pi(3) \oplus$$
$${}^{6,8,10,12}\Delta(3) \oplus {}^{6,8,10,12}\Phi(2) \oplus {}^{6,8,10,12}\Gamma$$

2 结果与讨论

2.1 PuGa 分子势能计算

Pu 原子的价电子基函数采用(7s6p2d4f)收缩为[3s3p2d2f]的基函数,采用 RECP 近似^[38,40],Ga 原子采用 6-311G*标准基组。用 Becke 三参数杂化泛函 B3LYP^[41],用 Gaussian 09 软件^[42]进行模拟计算,结果见表 1。当 PuGa 分子多重度为 6、8 时,由于 Pu 的 5f 电子和 Ga 的 4p 电子发生杂化现象,从而导致出现多个极小值;当 PuGa 分子多重度为 10 时势能最低。当 PuGa 分子多重度为 4 和 12 时,计算结果如图 1 所示。

表 1 PuGa 分子多重度计算结果
Table 1 Evaluation of PuGa multiplicity.

多重度 Multiplicity	$R_{\min} / \text{\AA}$	$E_{\min} / \text{a.u.}$	$R_{\min} / \text{\AA}$	$E_{\min} / \text{a.u.}$
4	2.920	-1996.56791		
6	2.952	-1996.57833	3.385	-1996.61148
8	2.952	-1996.58122	3.052	-1996.61339
10	2.906	-1996.58970		
12	3.178	-1996.42703		

$R_{\min}$ 表示势能极小时 Pu-Ga 原子间距, $E_{\min}$ 为极小值
 $E_{\min}$ represents the minimum potential and $R_{\min}$ Pu-Ga interatomic distance for this case.

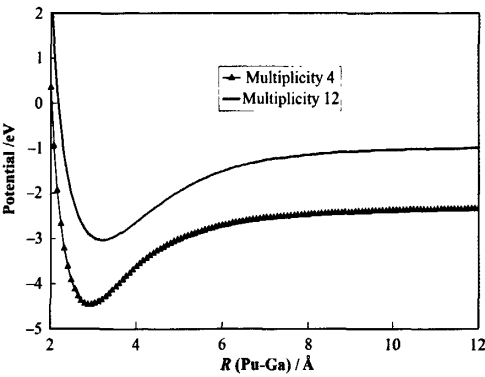


图 1 PuGa 分子多重度为 4 和 12 时的势能曲线
Fig.1 Potential curves of PuGa molecular in multiplicity 4, 12.

当基态 Pu 原子与激发态 Ga 原子、激发态 Pu 原子与基态 Ga 原子、激发态 Pu 原子与激发态 Ga 原子发生反应，且 PuGa 分子的多重度为 10 时，计算结果见图 2。当 Pu 和 Ga 原子均处于激发态时，PuGa 分子最稳定(此时离解能最大)，所以 PuGa 分子基态电子状态为 $X^{10}\Sigma^-$ 。

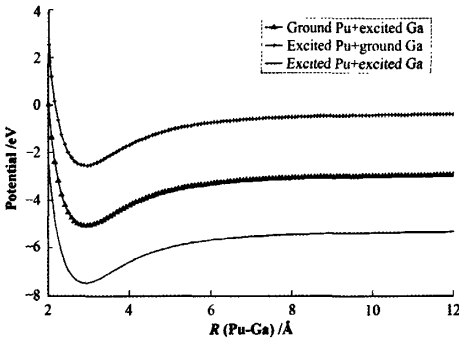


图 2 多重度为 10 时 PuGa 分子的势能曲线。其中 ground 和 excited 分别表示基态和激发态
Fig.2 Potential curves of PuGa molecular in multiplicity 10. Here 'ground' and 'excited' represent the ground state and the excited state, respectively.

2.2 PuGa分子势能函数的拟合

式(1)为 Murrell-Sorbie 两体作用势对 PuGa 分子基态拟合，拟合曲线与计算数据的比较如图 3 所示。

$$E = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho) \quad (1)$$

其中， $D_e=7.4606$ eV 是离解能； $\rho=r-r_e$ ， r 是 Pu 与 Ga 原子间距， $r_e=2.906$ Å 是平衡间距， $a_1=0.7695\text{Å}^{-1}$ ， $a_2=-0.01125\text{Å}^{-2}$ ， $a_3=0.161\text{Å}^{-3}$ 是势能函数参数。

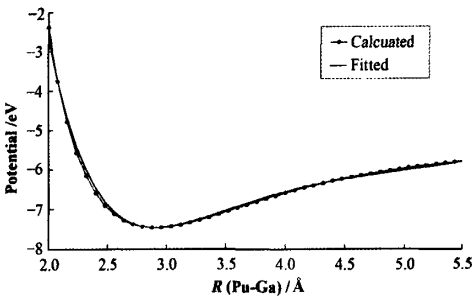


图 3 计算和拟合作用势与 Pu, Ga 原子间距的关系
Fig.3 Calculated potentials of Pu and Ga as a function of the interatomic distance.

3 结论

在 Pu 原子的价电子基函数采用收缩基函数，原子实采用 RECP 近似，Ga 原子在 6-311G*标准基组下，采用 B3LYP 杂化泛函对 PuGa 分子的电子状态和势能进行了从头算。计算结果表明，当 PuGa 分子多重度为 10，且 Pu 和 Ga 原子均处于激发态时，PuGa 分子最稳定。采用 Murrell-Sorbie 两体作用势对势能函数进行了拟合，获得了相应的势能参数，下一步可以采用该势能函数进行分子动力学计算。

参考文献

- 1 Siegfried S H. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39A: 1585-1592
- 2 Baclet N, Oudot B, Grynszpan R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445: 305-309
- 3 Chung B W, Thompson S R, Woods C H, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2006, 355: 142-145
- 4 Vladimir Dremov, Philipp Sapozhnikov, Andrey Kutepov. Phys Rev B, 2008, 77: 224306-224314
- 5 Schwartz A J, WALL M A, WOLFER W G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445: 4-10
- 6 Ao B Y, Wang X L, Hu W Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 2007, 444-445: 300-304
- 7 Caturla M J, Soneda N, Diaz de la Rubia T, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2006, 351: 78-87
- 8 Caturla M J, Diaz de la Rubia T, Fluss M. Journal of Nuclear Materials, 2003, 323: 163-168
- 9 Chung B W, Thompson S R, Lema K E, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2009, 385: 91-94
- 10 Chung B W, Tobin J G, Thompson S R, *et al.* LLNL Report, 2005, UCRL-PROC-210787
- 11 Robinson M, Kenny S D, Smith R, *et al.* Nucl Instrum

- Meth Phys Res B, 2009, **267**: 2967–2970
- 12 Wolfer W G, Alison Kubota, Per Söderlind, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 2007, **444–445**: 72–79
- 13 Oudot B. Doctoral thesis, Université de Franche-Comte, February 2005
- 14 Freibert F J, Dooley D E, Miller D A. Journal of Alloys and Compounds, 2007, **444–445**: 320–324
- 15 Ravata B, Oudot B, Baclet N. Journal of Nuclear Materials, 2007, **366**: 288–296
- 16 Allen P G, Henderson A L, Sylwester E R, *et al.* Phys Rev B, 2002, **65**: 14107–14113
- 17 Fluss M J, Wirth B D, Wall M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds, 2004, **368**: 62–74
- 18 Harbur D R. Journal of Alloys and Compounds, 2007, **444–445**: 249–256
- 19 Valone S M, Baskes M L, Martin R L. Phys Rev B, 2006, **73**: 214209–214219
- 20 Baskes M I, Muralidharan K, Stan M, *et al.* Journal of the Minerals, 2003, **55**: 41–50
- 21 Hecker S S, Timofeeva L F. Los Alamos Sci, 2000, **26**: 244–251
- 22 Ellinger F H, Lend C C, Struebing V O. J Nucl Mater, 1964, **12**: 226–233
- 23 Chebotarev N T, Utkina O N. Plutonium and Other Actinides. Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1976. 559–564
- 24 Adler P H. Metall Trans, 1991, **22A**: 2237–2246
- 25 Thiebaut Christophe, Baclet Nathalie, Ravat Brice, *et al.* Journal of Nuclear Materials, 2007, **361**: 184–191
- 26 Turchi P E A, Liu Z K, Zhou S, *et al.* UCRL-TR-206658, 2004
- 27 Massalski T B, Schwartz A J. Journal of Alloys and Compounds, 2007, **444–445**: 98–103
- 28 Timofeeva L F: in Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials, Mallinson L G, ed., New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, 191
- 29 Pochet P. Nucl Instrum Meth Phys Res B, 2003, **202**: 82–87
- 30 陈舜麟. 计算材料科学. 北京: 化学工业出版社, 2005. 125–150
- CHEN Shunlin. Computation material science, Beijing: Chemistry and Industry Press, 2005. 125–150
- 31 Sorbie K S, Murrell J N. Mol Phys, 1975, **29**: 1387–1407
- 32 SUN Bo, ZHANG Ping, ZHAO Xiangeng. J Chem Phys, 2008, **128**: 084705–084711
- 33 Gérald Jomard, Bernard Amadon, François Bottin. Phys Rev B, 2008, **78**: 075125–075135
- 34 Wang Y, Sun Y. J Phys Cond Matt, 2000, **12**: L311–314
- 35 Landa A, Sadigh B. Phys Rev B, 2002, **66**: 205109–205114
- 36 Vitos L, Kollar J, Skriver H L. Phys Rev B, 1997, **55**: 4947; Kollar J, Vitos L, Skriver H L. Phys Rev B, 1997, **55**: 15353–15355
- 37 Hay P J, Martin R L. J Chem Phys, 1998, **109**: 3875–3881
- 38 李 权. 钷化合物分子及分子离子的势能函数. 四川大学博士论文, 2001. 22–24
- LI Quan. Potential functions of Plutonium compounds and their ions. Doctor dissertation of Sichuan University, 2001. 22–24
- 39 朱正和. 原子分子反应静力学. 北京: 科学出版社, 2007. 56–62
- ZHU Zhenghe. Atomic and molecular reaction statics. Beijing: Science Press, 2007. 56–62
- 40 蒙大桥. 钷化合物分子结构、势能函数及分子反应动力学. 四川大学博士论文, 2002. 21–26
- MENG Daqiao. Molecular structures and potential functions of Plutonium compounds and molecular reaction kinetics. Doctor dissertation of Sichuan University, 2002. 21–26
- 41 Becke A D. J Chem Phys, 1993, **98**: 5648–5652
- 42 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009

Structure and potential energy function of PuGa molecule

LI Rusong¹ HE Bin¹ YUAN Yong²

1 (*The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China*)

2 (*The Military Medical Academy, Beijing 100084, China*)

Abstract In this paper, molecular dynamics (MD) simulation is performed for the self-radiation effects in δ phase Ga-stabilized Pu alloys. According to atomic and molecular reaction statics, ab initio calculations was implemented on the electronic states and potentials of PuGa molecule using relativistic effective core potential (RECP) for Pu atom, and 6-311g* all electron basis sets for Ga atom with Becke-3 hybrid functional (B3LYP). The calculation results show that PuGa molecule is the most stable when it is in multiplicity 10, with the Pu and Ga atoms being in their excited state. Finally, potential data were fitted with Murrell-Sorbie two-body potential.

Key words Ab initio, Multiplicity, Electronic state, Atomic and molecular reaction statics

CLC O561.4