

Ga 掺杂 δ -Pu 的密度泛函理论计算

李大伟¹, 高云亮¹, 朱莞江¹, 李进平²

(1. 火箭军工程大学, 陕西 西安 710038; 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: δ -Pu 为 Pu 的高温相, 掺杂少量的 Ga 即可使其在室温下稳定存在. 本文采用密度泛函理论方法, 对不同掺杂量体系进行晶体结构和电子结构计算, 主要包括体系的晶格常数、密度、形成能、态密度、电荷密度和 Mulliken 布居分析. 结果表明: 在研究范围内, Ga 掺杂后, 体系晶格常数降低, 密度增大 6.25% (原子百分比, 下同). 掺杂量体系的稳定性高于 3.125% 和 12.5% 掺杂量的体系; Ga 掺杂使得 Pu 周围体系电子的局域性增强, 成键能力增强, 揭示了 Ga 稳定 δ -Pu 的电子机制. Ga 和 Pu 之间为金属键, 发生的作用主要由 Pu 的 7s、6p、6d 和 Ga 的 4s、4p 轨道电子贡献, 但这种成键作用相对较弱, 使得掺杂体系可以保持原有的力学性能和机械加工性能. Ga 对 δ -Pu 的稳定作用主要在于改善 Pu 原子的成键性能, 而不是与 Pu 原子直接成键.

关键词: Ga 掺杂; δ -Pu; 晶体结构; 电子结构; 密度泛函理论

中图分类号: O641

文献标识码: A

DOI: 10.19596/j.cnki.1001-246x.7673

0 引言

Pu 是原子能工业的重要原料, 自 1941 年发现以来, 其性质研究就受到广泛的重视. 在元素周期表中, Pu 位于轻钢元素和重钢元素的边界, 其 5f 电子同时具有定域性和离域性的特点^[1]. Pu 的 5f 电子成键特征复杂且对环境非常敏感, 使得 Pu 表现出极其复杂的物理化学性质. 上世纪 40~60 年代, 研究人员对 Pu 及其合金和化合物的基本性质进行了大量的实验研究, 研究成果在文献 [2] 中有详细的介绍. 然而, 由于 Pu 的放射性、毒性及复杂的物理和化学性质, 精密的实验研究很困难. 尽管目前在 Pu 的宏观性质研究方面已经取得了许多成果, 但对其机理仍然缺乏深入的认识, 因而发展理论研究方法越来越受到研究人员的重视^[3-7].

从室温到 913 K (Pu 的熔点) 的较小范围内, Pu 存在 α 、 β 、 γ 、 δ 、 δ' 、 ϵ 等 6 种同素异晶体, 其中 δ -Pu 的力学性能和机械加工性能最好, 应用也最为广泛. 纯 δ -Pu 稳定存在的温度范围为 583 K~725 K, 实验研究表明, 只需 1%~2% (原子百分比, 下同) 的 Ga, 即可使 δ -Pu 保留到室温, 而使之稳定存在的 Ga 含量为 2%~9%^[8]. Nadal 和 Bourgeois^[9] 利用超声脉冲方法研究了温度对 2.3% Ga 含量的 δ 相 Pu-Ga 合金弹性模量的影响, 发现其杨氏模量、体积模量和剪切模量均随温度的升高而降低. Wheeler^[10] 等在实验上采用密度和硬度测量、X 射线衍射及电子探针显微分析等方法研究了 0.61% Ga 含量的 Pu-Ga 合金的结构和性质, 结果表明 0.61% 的 Ga 含量不足以使 δ -Pu 合金在环境温度下稳定存在, 而会以 α -Pu 和 δ -Pu 混合态的形式存在.

在理论研究方面, 分子动力学、动力学平均场理论及第一性原理方法在 δ 相 Pu-Ga 合金的研究方面都有广泛的应用. 其中分子动力学方法应用的一个关键是正确描述 Pu-Pu 和 Pu-Ga 的相互作用势, 目前嵌入原子势 (EAM) 及修正嵌入原子势 (MEAM) 在 δ -Pu 及 Pu-Ga 合金的研究中有大量的应用^[11-14], 但分子动力学方法无法从电子的层次理解 Pu-Ga 合金的性质机理. 作为 20 世纪 90 年代发展起来的一种非微扰多体技术, 动力学平均场理论 DMFT 及其团簇扩展 CDMFT 可以同时考虑电子的能带特性和类原子特性, 为研究强关联电子体系提供了有效途径, 但 DMFT 方法迄今难以进行表面电子态的计算^[15]. 基于密度泛函理论 (DFT)^[16-20] 的第一性原理方法是目前凝聚态物理的主流计算方法, 也是研究钷及其化合物性质的一种可靠方法, 有关 δ 相 Pu-Ga 合金性质研究的报道比较广泛. 另外, DFT+DMFT 是目前国际上公认的强关联电子体系计算最精确的方法之一, 其特点是结合 DFT 和 DMFT 各自的优点, 即用 DFT 处理电子的弱关联效应, 而用

收稿日期: 2017-04-11; 修回日期: 2017-08-05

基金项目: 国家自然科学基金(11472280)资助项目

作者简介: 李大伟(1994-), 男, 河北蔚县, 硕士研究生, 核科学与技术专业, E-mail: andw0wfm@hotmail.com

DMFT 处理由 d 电子和 f 电子引起的强关联效应,但 DFT + DMFT 方法的计算成本较高,目前主要局限于一些对称性高、原子数较少的体系计算. Sadigh^[21] 等采用基于自旋极化 (Spin Polarized, SP) 密度泛函理论 (DFT) 的平面波赝势方法研究了 δ 相 Pu-Ga 合金的结构和热力学性质,结果表明考虑自旋极化效应可以成功地计算低 Ga 含量 δ 相 Pu-Ga 合金的全部结构性质和大多数热力学性质. 罗文华^[22] 等采用全势线缀加平面波 (FP-LMTO) 方法,在广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) + 自旋轨道耦合 (SOC) + SP 条件下计算了 Ga 等合金化元素和 Pu 化合物的平衡结构、电子结构和形成热,结果表明 Pu 和合金化元素原子轨道间的杂化作用取决于 Pu 原子的 6d 和 5f、合金化原子的 p 和 Pu 原子的 6d 以及合金化原子的 sp 轨道杂化之间的竞争. 目前理论研究主要集中于某一特定构型的 δ 相 Pu-Ga 合金,有关 Ga 含量对合金性质影响的研究还比较少,因而本文研究 Ga 含量对合金性质的影响,并从电子结构的角度探讨 Ga 稳定 δ -Pu 的机制.

1 模型与计算方法

δ -Pu 为面心立方结构,空间群为 Fm3m,属于立方晶系,晶格常数为 0.463 7 nm,其单胞模型如图 1 (a) 所示. δ 相 Pu-Ga 合金中, Ga 原子主要以无定形状态存在,其晶体结构与纯 δ -Pu 相似,只是 Ga 原子取代了晶格 Pu 原子的位置. 利用基于 δ -Pu 单胞扩展的方法,构建 $1 \times 1 \times 2$ 、 $2 \times 2 \times 1$ 和 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞,并用 1 个 Ga 原子取代中心位置的 Pu 原子形成了掺杂量为 12.5%、6.25% 和 3.125% 的超胞. 掺杂晶胞模型如图 1 (b) ~ (d) 所示.

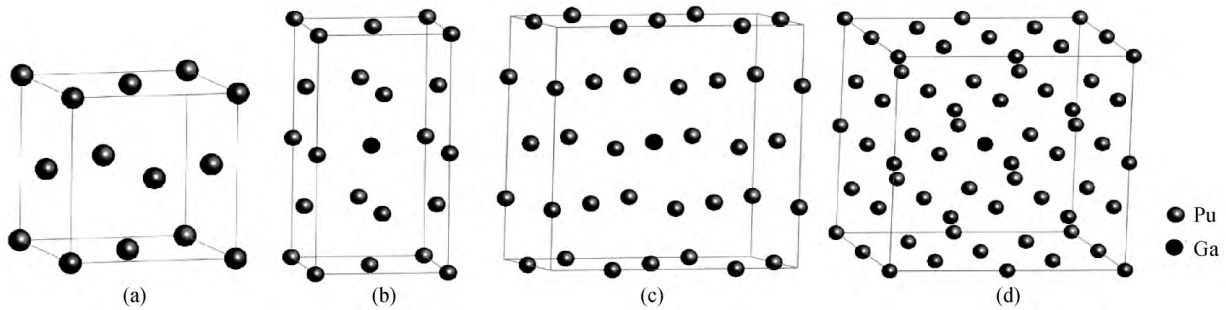


图 1 (a) 单胞模型; (b) $1 \times 1 \times 2$ 掺杂模型; (c) $2 \times 2 \times 1$ 掺杂模型; (d) $2 \times 2 \times 2$ 掺杂模型

Fig. 1 (a) Unit cell model; (b) Doped model ($1 \times 1 \times 2$); (c) Doped model ($2 \times 2 \times 1$); (d) Doped model ($2 \times 2 \times 2$)

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法,计算在 VASP 软件包中进行. 选取 Pu 和 Ga 原子的价电子组态为 $\text{Pu}5f^66s^26p^67s^2$ 和 $\text{Ga}3d^{10}4s^24p^1$, 并采用超软赝势 (Ultrasoft Pseudo-potentials, USP)^[23] 描述价电子和离子实之间的相互作用. 采用多种方案对纯 δ -Pu 晶胞进行结构优化,结果如表 1 所示. 从表中可以看出,在自旋极化 (Spin Polarized, SP) 条件下,采用局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 得到的晶格常数与实验值吻合得最好,这与李如松^[24] 等的结论一致,因而本文对于未掺杂超胞和掺杂超胞的结构优化均采用 SP-LDA 方案. 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^[25],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 $1 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,计算在倒易空间中进行. 由于铜系金

表 1 各种密度泛函理论方法对 δ -Pu 晶格常数的优化结果

Table 1 Optimized lattice constants of δ -Pu with various DFT methods

Method	a/nm	Method	a/nm	Method	a/nm
LDA	0.404 5	SP-LDA	0.474 0	SP-LDA+U(4.0 eV)	0.500 1
GGA-PBE	0.416 2	SP-GGA-PBE	0.507 9	SP-GGA+U(4.0 eV)	0.550 4
GGA-RPBE	0.418 9	SP-GGA-RPBE	0.517 9	SP-LDA ^a	0.473 6
GGA-PW91	0.417 4	SP-GGA-PW91	0.508 4	Experiment value ^b	0.463 7

a) Ref. [23]; b) Ref. [8]

属为强关联电子体系, $5f$ 电子间的库伦相互作用很强, 传统的 GGA 和 LDA 均不能对其进行准确描述^[26-29], 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^[30]. 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. 计算中 U 的值采用 Ao 等^[31-32] 使用的 4.00 eV. 对于 δ -Pu 的计算, 还涉及到自旋轨道耦合 (SOC) 问题. 实际上, 对于钢系元素及其化合物, 不考虑 SOC 效应能够较好地描述其晶体结构和电子特性^[33], 而考虑 SOC 效应会极大地增加运算成本, 因而在计算中未考虑 SOC 效应.

2 结果与讨论

2.1 体系结构和稳定性分析

首先对掺杂前后的晶胞进行几何优化, 使结构充分弛豫, 得到最稳定的晶体结构, 其中未掺杂的晶胞用 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞计算. 优化后的折合晶格常数、晶胞体积和密度如表 2 所示. 由表可见, 未掺杂晶胞的晶格常数计算值为 0.474 0 nm 与实验值 0.463 7 nm 非常接近, 偏差为 2.2%. 还可看出, 对于掺杂体系, 随掺杂量的增大, 晶格常数和密度总体上呈现减小的趋势, 这与实验结论^[8] 一致, 其中 $1 \times 1 \times 2$ 的晶格常数 c 出现反常, 是因为掺杂位置对于体系结构的不对称性.

表 2 掺杂前后体系的折合晶格常数、体积和密度

Table 2 Lattice constants, volume and density of pure and doped systems

System	a/nm	c/nm	V/nm^3	$D/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
δ -Pu-Ga($2 \times 1 \times 1$)	0.459 0	0.476 3	0.200 7	14.42
δ -Pu-Ga($2 \times 2 \times 1$)	0.463 7	0.462 1	0.397 4	15.27
δ -Pu-Ga($2 \times 2 \times 2$)	0.465 7	0.465 7	0.807 8	15.37
δ -Pu($2 \times 2 \times 2$)	0.474 0	0.474 0	0.852 1	14.90

为研究掺杂量对体系稳定性的影响, 计算了各体系的 Ga 原子的形成能^[34]

$$E_f = E_{\text{Pu-Ga}} - E_{\text{Pu}} - \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{Pu}}, \quad (1)$$

式中, E_f 为体系的形成能, $E_{\text{Pu-Ga}}$ 为掺杂体系的总能量, E_{Pu} 为相同大小的未掺杂 Pu 超胞的能量, μ_{Pu} 和 μ_{Ga} 为 Pu 原子和 Ga 原子的化学势, 即基态金属 Pu (Fm3m) 和 Ga (Cmca) 中单个原子的能量.

形成能反映原子掺入的难易程度, 当形成能为正值时, 表明体系形成过程吸热, 体系是不稳定的, 且形成能数值越大, 掺杂越困难, 体系稳定性越差; 当形成能为负值时, 表明体系形成过程放热, 体系是稳定的, 且其绝对值越大, 体系的稳定性越强. 从表 3 中可以看出, 形成能均为负值, 表明 Ga 原子在 δ -Pu 中的溶解过程中放热, 说明其易固溶于 δ -Pu 晶体. 还可看出, 在 3 种含量的掺杂体系中, 6.25% 的体系的形成能数值最小, 表明其相结构最稳定, 其次依次为 3.125% 和 12.5% 的体系. 美国 Pu-Ga 合金平衡相图表明^[8], 室温下稳定 δ -Pu 的 Ga 含量为 2% ~ 9%, 而计算表明 12.5% 体系的稳定性低于这一范围内的 3.125% 和 6.25%, 这与该实验结果是吻合的. 对于 Ga 含量为 3.125% 和 6.25% 体系的稳定性, 尚未发现相关报道, 但可以推测, 在 2% ~ 9% 的范围内, 其稳定性可能存在先增大后减小的变化规律, 因而 6.25% 体系的稳定性强于 3.125% 体系可能符合实际情况, 但需通过实验加以验证.

表 3 掺杂前后体系的总能量和形成能

Table 3 Total energy and formation energy of pure and doped systems

System	$\mu_{\text{Pu}}/\text{eV}$	$\mu_{\text{Ga}}/\text{eV}$	$E_{\text{Pu-Ga}}/\text{eV}$	E_{Pu}/eV	E_f/eV
Pu-Ga($2 \times 1 \times 1$)			-15 717.735	-15 612.804	-1.256
Pu-Ga($2 \times 2 \times 1$)	-1 951.601	-2 055.276	-31 330.718	-31 225.607	-1.436
Pu-Ga($2 \times 2 \times 2$)			-62 556.225	-62 451.217	-1.333

2.2 Ga 掺杂对 δ -Pu 电子结构的影响

态密度和分态密度 前文的计算结果表明, Ga 原子易固溶于 δ -Pu 晶体, 且固溶体系的结构稳定性与 Ga 含量密切相关. 为了进一步分析 Ga 掺杂对 δ -Pu 电子结构的影响, 计算了掺杂前后体系的态密度、分态密度、电荷密度及电荷布居情况.

图 2(a) ~ (c) 为掺杂前后体系的态密度和分态密度, 其中图 2(a) 为各掺杂体系及纯 δ -Pu 超胞的态密度, 图 2(b) 为掺杂体系 ($2 \times 2 \times 2$) 中 Ga 原子和与其最邻近的 Pu 原子及未掺杂体系中 Pu 原子的分态密度, 图 2(c) 为图 2(b) 的局部放大图. 从图 2(a) 中可以看出, 态密度曲线跨过费米能级, 表明掺杂前后体系均呈现明显的金属性, 此外在费米能级处掺杂后体系的态密度峰更尖锐, 表明掺杂后体系这部分电子的局域性更强. 对比掺杂前后的态密度图可知, 掺杂 Ga 原子后, 态密度曲线发生明显变化, 在 -6 eV 附近出现了新的态密度峰, 而且掺杂后费米能级附近的态密度峰相对低缓, 表明其局域性得到一定缓解.

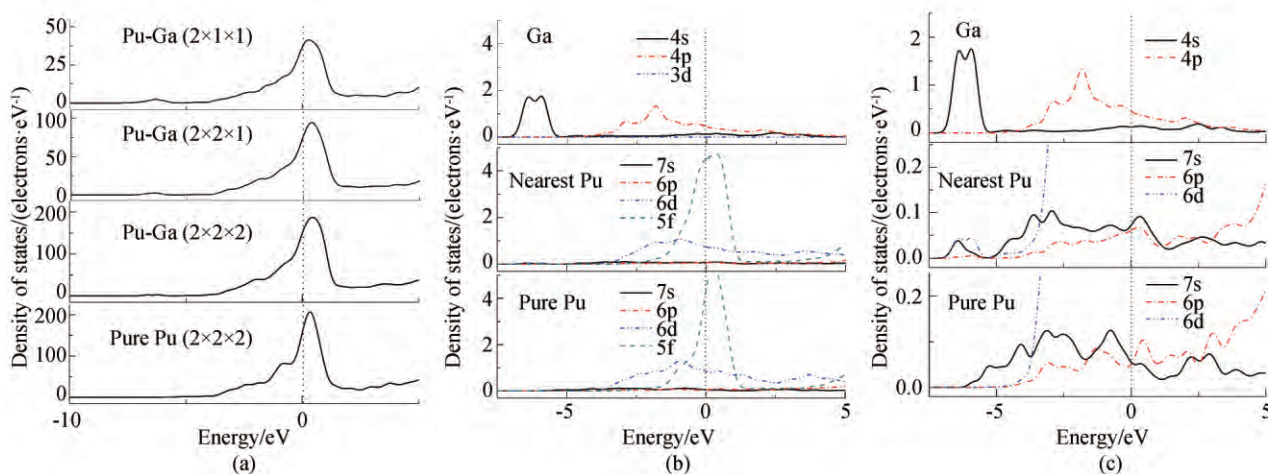


图 2 掺杂与未掺杂体系的态密度和分态密度

(a) 掺杂与未掺杂体系的态密度; (b) 掺杂与未掺杂体系的分态密度; (c) 图 2(b) 的局部放大

Fig. 2 DOS and PDOS of doped and pure systems

(b) DOS of pure and doped systems; (b) PDOS of atoms in doped and pure systems; (c) partially magnified graph of (b)

电荷密度和 Mulliken 布居分析 为了进一步了解掺杂前后体系中原子的成键及电荷的分布和转移情况, 计算掺杂前后体系 ($2 \times 2 \times 2$) 的电荷密度分布, 并进行 Mulliken 布居分析^[35]. 图 3 为掺杂前后体系的电荷密度分布图. 从图 3 中可以看出, Pu 和 Ga 原子周围有大量电荷且呈球对称分布, 而且邻近原子之间的电荷密度较小, 没有明显的相互作用, 这是金属键的典型特征. 可以看出, Ga 原子导致 Pu 原子周围电荷密度分

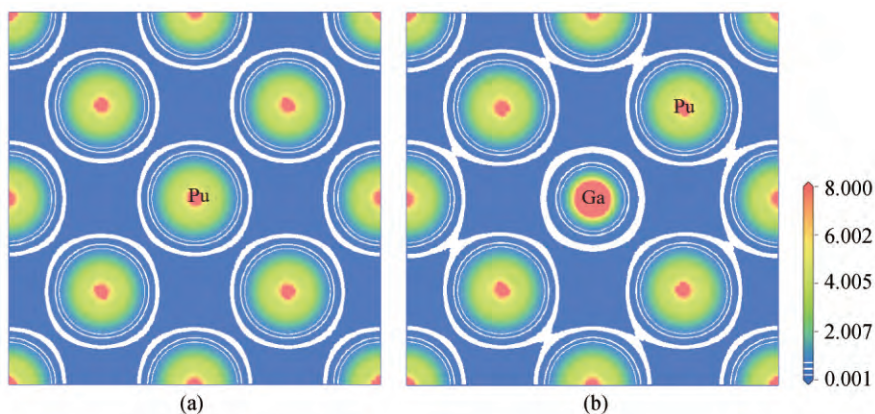


图 3 掺杂前后体系的电荷密度: (a) 掺杂前体系的电荷密度; (b) 掺杂后体系的电荷密度

Fig. 3 Electron density of pure and doped systems: (a) Electron density of pure system; (b) electron density of doped system

布发生明显变化,对比图 3(a)和图 3(b)可知,Ga 原子引起 Pu 原子的电荷向与其它 Pu 原子邻近的区域转移,这是由于 Ga 原子的引入,导致电荷相互作用变化而引起的重新分布.还可以看出,与 Pu 原子相比,Ga 原子的电荷分布相对集中,这是因为 Ga 的价电子分布在 3 个轨道上,且主要集中于内层的 3d 轨道,而 Pu 原子的价电子分布在 4 个轨道上,各轨道电子分布相对均匀.

为了对原子轨道电子的转移和成键情况进行定量化描述,对掺杂前后体系($2 \times 2 \times 2$)原子进行了 Mulliken 布居分析,其中掺杂体系中的 Pu 原子为 Ga 原子的最邻近原子,结果如表 4 所示.从表 4 可以看出,未掺杂的 δ -Pu 晶胞中的 Pu 原子之间的 Mulliken 重叠密度为 0,表明这些成键原子之间为金属键,而掺杂体系中的 Pu 原子和 Ga 原子之间也为金属键;Ga 原子在 δ -Pu 中固溶后,主要是 Pu 的 7s、6p、6d 和 Ga 的 4s、4p 轨道电子之间发生相互作用,而 Ga-3d 和 Pu-5f 电子几乎没有发生变化,这是由于其局域性很强,难以与其它电子发生相互作用,这与分态密度的分析结果是一致的;在掺杂系统中,Ga 原子得到部分电子,显电负性,而与其最邻近的 Pu 原子失去部分电子,显电正性,失去的电子主要由 Pu 原子的 7s 和 6p 轨道贡献.总体上来看,Pu 原子和 Ga 原子之间实际发生转移的电子数较少,它们之间的作用力并不强,因而在掺杂少量 Ga 之后, δ -Pu 依然可以保持原有的力学性能和机械加工性能.分析对比分态密度和电荷布居的结果可以看出,Ga 原子对 δ -Pu 稳定性的主要贡献是改善了 Pu 原子成键性能,而不是与 Pu 原子的直接成键.

表 4 掺杂前后体系原子的 Mulliken 布居分析
Table 4 Mulliken population of atoms in pure and doped systems

System	Atom	s	p	d	f	Total	Charge	Population
δ -Pu($2 \times 2 \times 2$)	Pu	2.26	5.95	1.97	5.81	16	0	0
	Ga	1.43	2.08	9.99	0	13.49	-0.49	0
δ -Pu-Ga($2 \times 2 \times 2$)	Pu	2.23	5.88	2.20	5.80	15.93	0.07	0

3 结论

1) 对 Ga 掺杂 δ -Pu 进行密度泛函理论计算.结果表明:用 SP + LDA 方法计算得到的 δ -Pu 晶格常数与实验值最吻合.在掺杂量为 3.125% ~ 12.5% 的范围内,随 Ga 掺杂量的增大,体系的晶格常数降低,密度增大,与实验规律符合.

2) 形成能的计算表明,Ga 原子易固溶于 δ -Pu,且 6.25% 掺杂量体系的相稳定性高于 3.125% 和 12.5% 的体系.

3) 电子结构的计算表明,掺杂体系电子的局域性增强,成键能力增强,稳定性提高,有助于 δ -Pu 稳定到室温;Ga 原子和 Pu 原子的成键特征为金属键,相互作用主要发生在 Pu 的 7s、6p、6d 和 Ga 的 4s、4p 轨道电子之间,但这种作用较弱.总体而言,Ga 原子对 δ -Pu 稳定性的主要贡献是改善了 Pu 原子的成键性能,而不是与 Pu 原子直接成键.

参 考 文 献

- [1] SHORIKOV A O, LUKOYANOV A V, KOROTIN M A, ANISIMOV V I. Magnetic state and electronic structure of the δ and α phase of metallic Pu and its compounds[J]. Physical Review B, 2005, 72(2): 024458(1) - 024458(18).
- [2] WICK O J. Plutonium handbook—A guide to the technology[M]. New York, London, Paris: 1967.
- [3] SÖDERLIND P, WILLS J M, JOHANSSON B, et al. Structural properties of plutonium from first-principles theory[J]. Physical Review B, 1997, 55(4): 1997 - 2004.
- [4] BOUCHET J, SIBERCHICOT B, JOLLET F, et al. Equilibrium properties of δ -Pu: LDA + U calculations[J]. J Phys Condens Matter, 2000, 12: 1723 - 1733.
- [5] ZHU J X, MCMAHAN A K, JONES M D, et al. Spectral properties of δ -plutonium: Sensitivity to 5f occupancy[J]. Physical Review B, 2007, 76(24): 245118(1) - 245118(6).
- [6] SÖDERLIND P, KLEPEIS E. First-principles elastic properties of α -Pu[J]. Physical Review B, 2009, 79(10): 104110(1) - 104110(6).

- [7] ROBINSON M , KENNY S D , SMITH R , et al. He migration and bubble formation in Ga stabilized δ -Pu [J]. Journal of Nuclear Materials , 2014 , 444: 493 – 500.
- [8] LI Guanxing , WU Sheng. Nuclear fuel [M]. Beijing: Chemical Industry Press , 2007: 143 – 207.
- [9] NADAL M H , BOURGEOIS L. Elastic moduli of Pu and Ga stabilized δ -Pu: Experimental data and phenomenological behavior at high pressure [J]. Journal of Applied Physics , 2010 , 108(7) : 073532(1) – 073532(6) .
- [10] WHEELER D W , JENKINS R F E , GOVER R K B , et al. Structure and properties of a Pu – 0. 18wt% Ga alloy [J]. Journal of Nuclear Materials , 2013 , 440: 21 – 27.
- [11] AO B Y , WANG X L , HU W Y , et al. Molecular dynamics simulation of helium-vacancy interaction in plutonium [J]. Journal of Nuclear Materials , 2009 , 385: 75 – 78.
- [12] ROBINSON M , KENNY S D , SMITH R , et al. Point defect formation and migration in Ga stabilized δ -Pu [J]. Journal of Nuclear Materials , 423 , 16 – 21.
- [13] SCOTT C , KENNY S , STORR M T , et al. Modelling of dissolved H in Ga stabilized δ -Pu [J]. Journal of Nuclear Materials , 2013 , 442: 83 – 89.
- [14] WANG Lili , LIU Jianbo , XIAO Yonghao , et al. Molecular-dynamics study transfer and combination of helium bubbles in plutonium crystal [J]. Computers and Applied Chemistry , 2015 , 32(1) : 107 – 110.
- [15] 刘以良 , 肖培. δ -Pu 态密度的动力学平均场理论研究 [J]. 西南民族大学学报(自然科学版) 2010 (06) : 1014 – 1017.
- [16] HOHENBERG P , KOHN W. Inhomogeneous electrons gas [J]. Physical Review B , 1964 , 136(3) : 864 – 871.
- [17] KOHN W , SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Physical Review A , 1965 , 140(4) : 1133 – 1138.
- [18] CHEN Hongxia , XIE Jianming , LIU Chenglin , et al. Structures and magnetic properties of ZnS nanotubes doped with Cr atom [J]. Chinese Journal of Computational Physics , 2016 33(01) : 91 – 98.
- [19] LI Jing , LIU Xiaoyong , LIAO Yongliang , et al. Density functional study of Mg-Al-N ternary clusters [J]. Chinese Journal of Computational Physics , 2013 , 30(02) : 285 – 295.
- [20] WANG Bin , LIU Ying , YE Jinwen. Electronic , magnetic and elastic properties of Mn-doped Mo_2FeB_2 : First-principles calculations [J]. Chinese Journal of Computational Physics , 2016 33(06) : 726 – 736.
- [21] SADIGH B , WOLFER W G. Gallium stabilization of δ -Pu: Density-function calculations [J]. Physical Review B , 2005 , 72(20) : 205122(1) – 205122(12) .
- [22] LUO Wenhua , MENG Daqiao , LI Gan , et al. Electronic structure and formation heat of Pu_3M and PuM_3 ($M = \text{Ga} , \text{In} , \text{Sn} , \text{and Ge}$) compounds [J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2008 , 24(3) : 388 – 392.
- [23] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudo-potentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B , 1990 , 41(11) : 7892 – 7895.
- [24] LI Rusong , HE Bin , LI Gang , et al. An electronic structure calculation for 5f states of δ phase plutonium based on the density functional theory method [J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2015 , (Suppl) : 75 – 80.
- [25] MONKHORST H J , PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B , 1979 , 13: 5188 – 5192.
- [26] SAVRASOV S Y , KOTLIAR G , ABRAHAMS E. Corrected electrons in δ -plutonium with a dynamical mean-field picture [J]. Nature , 2001 , 410: 793 – 795.
- [27] SUZUKI M , OPPENEER P M. Theory of the insulator ground state of the plutonium monochalcogenides: An LDA + DMFT investigation [J]. Materials Science and Engineering , 2010 , 9 , 012086(1) – 012086(7) .
- [28] ANISIMOV V I , DREMOV V V , KOROTIN M A , et al. First principles electronic structure calculation and simulation of the evolution of radiation defects in plutonium by the density functional theory and the molecular dynamics approach [J]. The Physics of Metals and Metallography , 2013 , 114(13) : 1087 – 1122.
- [29] AO Bingyun , YE Xiaoqi , CHEN Piheng. Progress in theoretical research on plutonium-based solid-state materials [J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2015 , (Suppl) : 3 – 13.
- [30] ANISIMOV V I , ARYASETIWAN F , LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated system: The LDA + U method [J]. J Physics: Condensed Matter , 1997 , 9(4) : 767 – 808.
- [31] AO B Y , SHI P , GUO Y , GAO T. The abnormal lattice of plutonium hydrides studied by first-principles calculations [J]. Chinese Phys B , 2013 , 22(3) : 037103(1) – 037103(5) .

- [32] GUO Y , AI J J , GAO T , et al. Structure , magnetic , electronic and elastic properties of face-centered cubic PuH_x ($x = 2 , 3$) : GGA(LSDA) + U + SO [J]. Chinese Phys B , 2013 , 22(5) : 057103(1) – 057103(7) .
- [33] HAY P J , MARTIN R L. Theoretical studies of the structure and vibrational frequencies of actinide compounds using relativistic effective core potentials with Hartree-Fock and density functional methods: UF_6 and PuF_6 [J]. J Chem Phys , 1998 , 109(10) , 3875 – 3881.
- [34] SUN Shunping , LI Xiaoping , LEI Weining , et al. Calculation of point defect structures and bonding behavior of $\text{Li}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ intermetallic based on first-principles [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals , 2013 , 23(8) : 2147 – 2155.
- [35] MULLIKEN R S. Electron population analysis on LCAO-MO molecular wave functions II . Overlap populations , bond orders , and covalent bond energies [J]. J Chem Phys , 1955 , 23(10) : 1841 – 1846.

Density Functional Theory Calculations of Ga Doped δ -Pu

LI Dawei¹ , GAO Yunliang¹ , ZHU Yuanjiang¹ , LI Jinping²

(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 Sciences , Beijing 100190 , China)

Abstract: As a high-temperature phase of Pu , δ -Pu doped with little Ga can stay to room temperature. Crystal structure and electronic structure of systems with different contents of Ga are calculated with density functional theory (DFT) method. Calculations mainly include lattice constant , density , formation energy , density of states(DOS) , electron density and Mulliken population. It shows that within studied doping scope , lattice constant of systems decrease and density of systems increase with increase of content of Ga , while stability of system with 6.25 % content of Ga is superior to that with 3.125 % and 12.5 % content of Ga. Ga-doping enhanced locality and strengthens bonding ability of electrons , which , to some degree , reveals electronic mechanism of Ga stabilizing δ -Pu. Character of Pu-Ga bond is metallic state , and interaction is mainly contributed by Pu 7s , 6p , 6d and Ga 4s , 4p orbital electrons. While interaction is relatively weak , doped systems maintain fine mechanical properties and machining performance. Contribution of Ga to stability of δ -Pu lies mainly in its improvement on bonding performance of Pu , instead of its immediate bonding effect with Pu.

Key words: Ga-doping; δ -Pu; crystal structure; electronic structure; density functional theory