

铀的结构相变及力学性能的第一性原理计算*

刘本琼^{1)†} 谢雷¹⁾ 段晓溪²⁾ 孙光爱¹⁾ 陈波¹⁾ 宋建明¹⁾ 刘耀光¹⁾ 汪小琳¹⁾

1) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2013年1月29日收到; 2013年5月19日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 分别计算了 α , γ 铀的晶格常数、平衡态体积、体弹模量及其导数等, 与实验和其他第一性原理计算结果符合较好; 并根据焓-压强曲线得到了两相的相变压强 ~ 111 GPa. 通过体心立方结构理想拉伸强度的计算, 分析其在极端加载条件下的结构行为. 另外, 计算了小应变情况下 U-Nb (6.25 at.%) 的能量-应变关系, 发现对应于剪切模量 c' 的应变会使得该结构的能量降低, 揭示了该结构的力学不稳定性.

关键词: 铀, 相变, 理想强度, 结构稳定性

PACS: 61.50.Ah, 61.66.Bi, 71.15.Mb, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.62.176104

1 引言

人们在铀系元素及其化合物中发现了许多有趣而复杂的现象, 尤其是对作为反应堆燃料的金属铀, 在冶金方面进行了大量的研究. 得益于核燃料生产, 人们才了解到铀非凡的固态特性, 例如一系列的低温电荷密度波 (CDW) 结构相变, 以及低于 2 K 的超导转变^[1]等. 除此之外, 贫铀在军事上也有极大的应用. 它是铀经过浓缩提取了²³⁵U 后的副产品, 也可能来自于裂变堆的乏燃料. 由于贫铀的密度非常高, 利用它制造的子弹或者射弹具有更小的尺寸, 这将大大减小空气动力阻力. 同理, 利用贫铀制造的坦克装甲对射弹的抵抗性也更强.

在实验方面, Bihan 等^[2]研究了 α 铀的结构参数随压强的变化情况. Akella 等^[3]研究了铀的结构稳定性, 发现在压强低于 100 GPa 时铀不会发生相变. Crummett 等^[4]利用中子非弹性散射技术测量了 α -U 的声子色散曲线. 有关铀的物理性质, Fisher^[5]和 Lander 等^[6]在综述文章中进行了详细的阐述. 另外, 有学者研究了铀的氮化物^[7], 因为它们在作为快反应堆的燃料方面比氧化物更具优势.

在理论方面, 基于量子力学计算的密度泛函

理论已经成为研究 U 的一种可靠途径, 得到了铀的晶格常数^[8,9]、弹性常数^[10]、电荷密度波^[11]、晶格动力学^[12]、以及高温高压相图^[13]. Li 和 Wang^[14]论证, 最新的第一性原理计算可以在实验误差范围内描述 U 的热力学性质. 接下来, 本文将详细探讨铀的结构参数、相变、理想强度以及 U-Nb(6.25 at.%) 的结构稳定性, 这对于基础的凝聚态物理学研究以及实用的冶金学来说都是非常重要的.

2 计算模型及方法

铀具有复杂的晶格结构, 这是由于 5f 电子在费米能级附近形成了非常窄的能带引起的. 常温常压下为 α 相, 底心正交结构, 空间群为 Cmcm, 晶格结构如图 1(a) 所示. 这种低对称性被认为是与电子结构中高度各向异性的 5f 结合电子的自适应有关. 在 775—1132 °C 为 γ 相, 空间群为 $Im\bar{3}m$, 其晶格结构如图 1(b) 所示.

文中的计算工作基于密度泛函理论, 利用投影缀加波赝势 (PAW), 由 VASP (Vienna ab initio simulations package) 软件完成. 对于过渡元素来说, PAW 势的计算结果精确度高. 电子-电子相互作用的交

* 国家自然科学基金 (批准号: 91126001, 11105128, 51231002) 和中国工程物理研究院科技基金 (批准号: 2010A0103002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: LosenQ@gmail.com

换关联势由广义梯度近似 (GGA) 描述, 平面波截断能设置为 650 eV. 对于 α 和 γ 相, 第一布里渊区 Monkhorst-Pack k 点网格大小分别为 $22 \times 22 \times 22$, $18 \times 18 \times 18$. 离子弛豫采取准牛顿算法, 电子态的占据采用一阶 Methfessel-Paxton smearing 方法. 静

态计算时, 采用 Blöchl 修正的四面体方法. 自洽计算时体系总能量的收敛值取 1×10^{-5} eV/atom, 原子上的受力要求低于 0.01 eV/Å. 为了确保结果的准确性, 截断能及 k 点的选取都经过了收敛性测试.

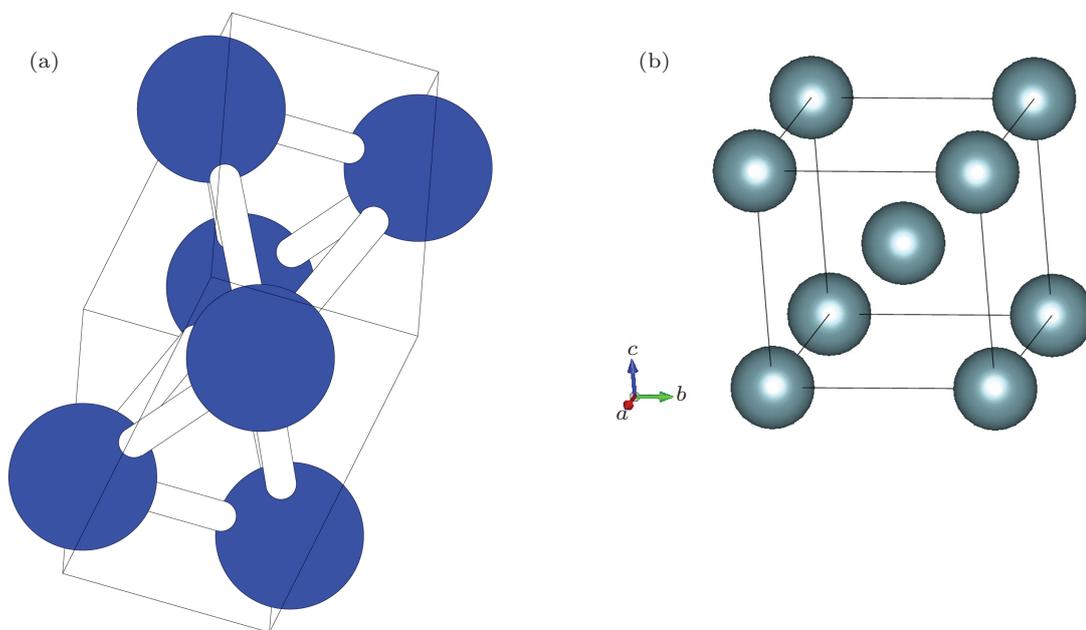


图1 钍的晶格结构 (a) α 相; (b) γ 相

另外, 由于大的核电荷以及复杂的轨道杂化所引起的相对论效应, 探究重元素的电子结构理论是一个很大的挑战. 根据 Richard 等^[15] 的赝势研究以及 Söderlind^[10] 的全电子计算结果, 自旋轨道相互作用对轻锕系元素包括钍元素的贡献非常小^[16], 因此本文中不考虑自旋轨道相互作用.

首先, 为了测试计算方法的可靠性, 计算了总能量 E 随原胞体积 V 的函数, 如图 2 所示.

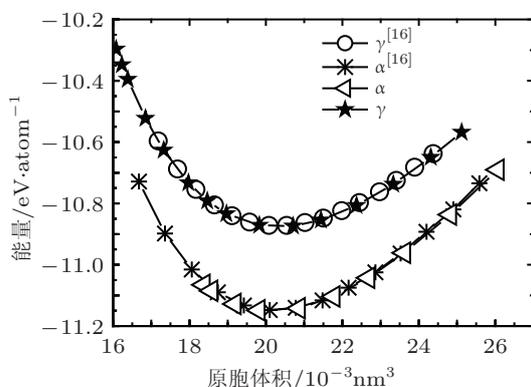


图2 α 相、 γ 相钍的总能量随原胞体积的函数

从图 2 中可以看出, 本文计算结果与文献 [17]

符合得非常好. 在 0 K 时, α 相比 γ 更稳定. 利用三阶 Brich-Murnaghan 状态方程 (EOS)^[18] 进行拟合, 可以分别得到 α , γ 相的平衡态晶格常数, 体弹模量及其对压强的导数, 如表 1 所示.

$$E(V) = -\frac{9}{16}B_0 \left[(4 - B'_0) \frac{V_0^3}{V^2} - (14 - 3B'_0) \frac{V_0^{7/3}}{V^{4/3}} + (16 - 3B'_0) \frac{V_0^{5/3}}{V^{2/3}} \right] + E_0,$$

式中, E_0 和 V_0 分别代表晶格平衡态的总能量和体积, B_0 和 B'_0 分别是零压下的体弹模量和压强导数. 对于 γ 钍, 晶格常数 $a = 3.439$ Å, 与实验数据 3.434 Å 非常符合. 对于 α 相, 晶格常数 $a = 2.803$ Å, $b = 5.872$ Å, $c = 4.905$ Å, 与实验数据^[19] $a = 2.836$ Å, $b = 5.866$ Å, $c = 4.935$ Å 符合得比较好. 原胞体积的 EOS 拟合数值为 $V_0 = 20.18$ Å³/atom, 比实验值^[2] 略低, 是由于这里的计算不计热膨胀. 文中拟合出来的体弹模量为 141.6 GPa, 在已报道的数值范围内 (104—147 GPa); 体弹模量的一阶导数值为 $B'_0 = 4.83$, 也在 (3.78—6.20) 这个范围内.

表 1 铀 α, γ 相的结构参数: 晶格常数、体弹模量及其对压强的导数 B'_0

相	方法	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V_0/\text{\AA}^3 \cdot \text{atom}^{-1}$	B_0/GPa	B'_0
α	本方法	2.803	5.872	4.905	20.18	141.6	4.833
	理论计算 ^[10]	2.845	5.818	4.996	20.67	133.0	5.4
	实验 ^[19]	2.836	5.866	4.935	20.52	135.5	3.8
γ	本方法	3.439	—	—	20.33	132.2	4.86
	理论计算 ^[16]	3.448	—	—	20.50	116.1	5.24
	实验 ^[13]	3.651	—	—	24.33	113.3	3.37

3 结果与讨论

3.1 γ 铀的理想强度

长期以来, 理解、设计并控制材料的力学性能一直是材料学中的一个重要研究领域. 为了获取一种材料的强度, 一般需要计算较大应变下的应力-应变曲线, 也即是理想强度. 它是在不考虑外部影响, 例如有限缺陷密度、有限温度、有限样品尺寸、有限应变率等, 晶体在均匀形变情况下所能承受的最大应力; 也是仅由晶体的原子键所决定的一种固有特性. 值得注意的一点是, 理想拉伸和剪切强度与无缺陷 (defect-free) 材料中的断裂和位错的产生紧密相关, 这对于探索材料的力学性能来说是非常重要的. Price 研究小组^[20] 和 Šob 研究小组^[21,22] 最早进行了整个原子弛豫的理想强度计算. 紧随其后, 许多小组将这项研究推广到了各种体系当中, 详见综述文献^[23,24]. 随着纳米尺度材料处理技术的发展, 目前实验上已经可以观察到由原子键所决定的高强度^[25]. 一般来说, 常用材料中的力学性能是由缺陷所决定的, 讨论起来非常复杂, 本文只考虑无缺陷材料中的理想强度计算. 具体地, 我们在施加应变的方向, 让晶胞逐渐发生形变, 并计算应力-应变曲线. 同时, 对与施加应变的方向垂直的原子基矢进行弛豫, 直到其他的应力分量消失为止. 在每一步的计算中, 要充分弛豫原子的内部自由度. 每一步应变的初始原子位置都是上一步应变经过优化后的原子位置, 以此来保证应变的连续性. 根据文献^[26,27], 单轴拉伸应力 σ 的表达式为

$$\sigma = \frac{1 + \varepsilon}{V(\varepsilon)} \frac{\partial E(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}, \quad (1)$$

其中, E 为应变能量, $V(\varepsilon)$ 是对应于拉伸应变 ε 的体积. 我们检验了 γ 铀沿 $[100]$, $[110]$ 方向拉伸的

形变路径, 如图 3 所示. 它们代表了体心立方结构形变的最易断裂的路线. 我们注意到, 应变 ε 在 0.084—0.086 之间, $[110]$ 方向的应力突然减小, 这对应于与拉伸方向垂直的两个方向的晶格矢长度的突变. 而 $[100]$ 方向的应力-应变曲线则有些类似于正弦曲线, 呈现出波峰波谷, 先是平滑地下降到负的极值处, 随后在应变 ε 约为 0.29 时, 变成正值并增大到正的最大值. 应力的两次正负转变对应于应变过程中能量的两个极值, 这可能与铀在变形中的结构变化有密切关系^[28].

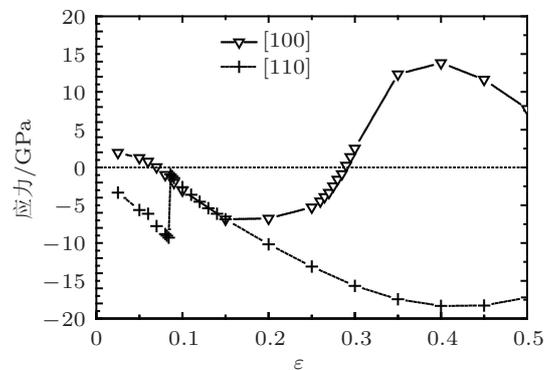


图 3 γ 相铀的理想强度

3.2 铀 α 相与 γ 相的结构相变

从理论上研究晶格结构的稳定性以及由压强促使的相变, 可以计算两个相的 Gibbs 自由能, 即 $G = E + PV - TS$. 在一定温度和压强下, 最稳定结构的 Gibbs 自由能最低. 因为本文计算时取温度 $T = 0 \text{ K}$, 所以 Gibbs 自由能可以写成 $G = E_0 + PV$, 与焓 $H = E_0 + PV$ 的值相等. 两个相的焓相等时的压强即为相变压强. 根据 Murnaghan 方程, 可以得到体积 V 与压强 P 的关系

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right], \quad (2)$$

代入公式 $H = E_0 + PV$, 可得

$$H(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \left[\left(1 + \frac{B'_0 P}{B_0} \right)^{(B'_0 - 1)/B'_0} - 1 \right]. \quad (3)$$

由此得到焓与压强的关系曲线. 如图 4 所示, α 相与 γ 相的曲线交点即为相变点, 可见相变压强约为 111 GPa. 若继续增大压强, 体心立方结构将变得更为稳定.

3.3 U-Nb (6.25 at.%) 的结构稳定性

为了维持铀的高密度, 并同时提高其在常温下的力学性能, 人们通常掺杂其他金属元素, 例如 Mo, Nb, Zr 和 Ti 等, 这些元素可溶于高温 γ 相. 其中, 在铀中添加 Nb 尤其受到学者的关注, 主要是因为加入 Nb 后大大地增强了抗氧化性和韧性 [29]. Xiang 等 [17] 详细研究了 Nb 原子在 γ 结构中的三种占位情况: Nb 替换 U; Nb 位于四面体中心位置的间隙点; 以及 Nb 位于八面体中心位置的间隙点. 它们通过形成能和热力学计算, 结果表明 Nb 替换 U 原子的概率是最大的. 在接下来的计算中, 假设 γ 结构中的一个铀原子被 Nb 原子替换, 构造 $2 \times 2 \times 2$ 的超胞, 计算所得 EOS 参数为 $a = 6.877 \text{ \AA}$, $B_0 = 131 \text{ GPa}$, $B'_0 = 4.89$.

为了考察 U-Nb(6.25 at.%) 合金的结构稳定性, 我们给晶格矢施加一个简单的应变, 其大小在 $\pm 2\%$ 范围内, 增量为 0.25%. 应变过程中, 晶格矢保持不变, 弛豫内部自由度直到形变晶胞的最低能量.

对于应变 ε , 变形后的晶格矢 (a', b', c') 为

$$(a', b', c') = (I + \varepsilon) \cdot (a, b, c), \quad (4)$$

其中 I 为单位矩阵, 应变张量 ε 定义为

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix},$$

这里采用了 Voigt 标记, 进行下标替换 $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $12 \rightarrow 6$, $13 \rightarrow 5$, $23 \rightarrow 4$. 其中, e_i 为应变张量 $\varepsilon = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ 的分量. 特定晶格结构的对称性将会减少独立弹性常数的个数. 对于立方结构来说, 共有三个独立的弹性常数 c_{ij} , 具体地, $c_{11} = c_{22} = c_{33}$, $c_{12} = c_{13} = c_{23}$, $c_{44} = c_{55} = c_{66}$, 其他 $c_{ij} = 0$. 应变较小的情况下, 应变后体系的总能按应变张量可进行泰勒展开:

$$E(\varepsilon) = E_0 + \frac{V_0}{2} \cdot \sum_{i,j} c_{ij} \cdot e_i \cdot e_j. \quad (5)$$

独立的弹性常数 c_{ij} 可以通过改变应变大小 δ 计算特定应变下的总能得到. 比如, 对于应变 $\varepsilon(\delta) = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$, 上式则简化为 $E(\delta) = E_0 + V_0/2c_{11}\delta^2$, 在获得一组 $E-\delta$ 数值之后, 即可得到 c_{11} . 为了得到弹性常数, 在接下来的计算中, 只用到几个最简单的应变, 也即是只有一个分量 $e_i = \delta$, 其他的 e_j 均为零. 鉴于纯的剪切应变使得晶胞的体积守恒, 而拉伸/压缩应变会导致体积改变进而影响到 c_{ij} , 更精确的结果可以利用那些保持晶胞体积不变的应变来得到, 如 $\varepsilon(\delta) = (\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2), 0, 0, 0)$, 该应变可以用来计算弹性常数 $c' = (c_{11} - c_{12})/2$. 在表 2 中, 我们列出了几种不同的应变构造, 对应的能量-应变关系也包含其中, 根据这些关系式进行二次函数拟合, 即可得到铀铌合金的弹性常数, 如表 3 所示. 在弹性形变范围内, 得到的能量-应变曲线如图 5 所示.

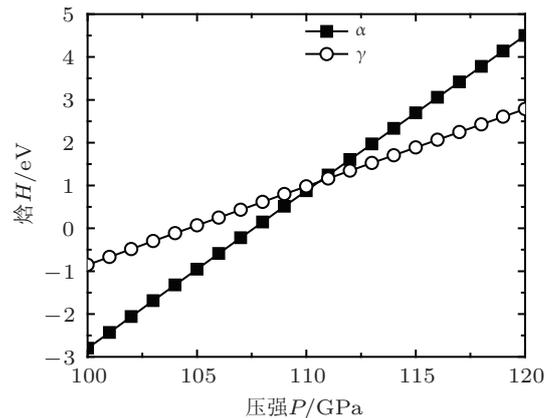


图 4 α 相、 γ 相单胞焓与压强的关系曲线

表 2 计算弹性常数时的应变构造

应变构造	能量-应变关系
$\varepsilon_1 = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$	$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} c_{11} \delta^2$
$\varepsilon_2 = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$	$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{3}{2} c_{44} \delta^2$
$\varepsilon_3 = (\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2), 0, 0, 0)$	$\frac{\Delta E}{V_0} = (c_{11} - c_{22}) \delta^2$

表 3 γ -U, U-Nb (6.25 at.%) 的弹性常数及杨氏模量 E , 单位: GPa

	γ -U	γ -U ^[30]	U-Nb(6.25 at.%)
c_{11}	84.5	84	99
c_{12}	156.1	159	147.6
c_{44}	36.9	38	28.6
E	243.8	243	266.9

尽管所有的独立弹性常数都满足 $c_{ij} > 0$, 然而

从图 5 中我们可以清楚地看到, 与 c' 相关的体积守恒应变 ε_3 会使得应变后的晶格总能量降低. 根据文献 [31] 的理论, 这一现象表明了该结构的力学不稳定性: 零温时, 在一定应变范围内, 晶体发生任意应变都将增大体系的内能 (总能), 这种结构才是稳定的.

4 结论

通过对铀 α, γ 相基本性质的计算, 得到其结构参数, 与先前的一些实验及第一性原理计算的结果符合得较好. 对 γ 铀的理想强度计算, 给出了体心立方结构形变的最易断裂的路线. 在零温下, Gibbs 自由能与焓相等, 通过两相的焓-压强曲线, 得到了

α, γ 相的相变压强约为 111 GPa. 另外, 通过分析小应变范围 ($\delta \in [-0.02, 0.02]$) 内 U-Nb (6.25 at.%) 的能量-应变曲线, 揭示了该结构的力学不稳定性.

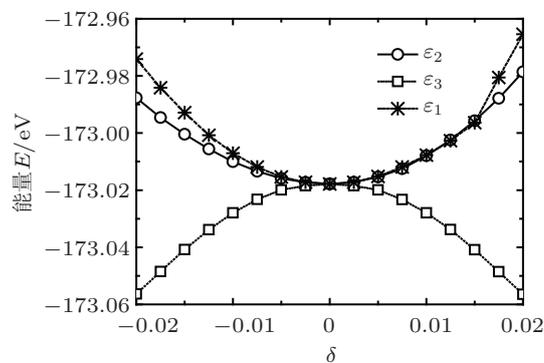


图 5 U-Nb (6.25 at.%) 能量-应变曲线

- [1] Lashley J C, Lang B E, Boerio-Goates J, Woodfield B F, Schmiedeshoff G M, Gay E C, McPheeters C C, Thoma D J, Hulst W L, Cooley J C, Hanrahan R J, Jr Smith J L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224510
- [2] Le Bihan T, Heathman S, Idiri M, Lander G H, Wills J M, Lawson A C, Lindbaum A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 134102
- [3] Akella J, Weir S, Wills J M, Söderlind P 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **L549**
- [4] Crummett W P, Smith H G, Nicklow R M, Wakabayashi N 1979 *Phys. Rev. B* **19** 6028
- [5] Fisher E S 1994 *J. Alloys Compd.* **213/214** 254
- [6] Lander G H, Fisher E S, Bader S D 1994 *Adv. Phys.* **43** 1
- [7] Kotomin E A, Grimes R W, Matrikov Y, Ashley N J 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 106208
- [8] Söderlind P 1998 *Adv. Phys.* **47** 959
- [9] Jones M D, Boettger J C, Albers R C, Singh D J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4644
- [10] Söderlind P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085113
- [11] Fast L, Eriksson O, Johansson B, Wills J M, Straub G, Roeder H, Nordström L 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2978
- [12] Bouchet J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024113
- [13] Yoo C S, Cynn H, Söderlind P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 10359
- [14] Li L, Wang Y 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245108
- [15] Richard N, Bernard S, Jollet F, Torrent M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 235112
- [16] Adak S, Nakotte H, de Châtel, Kiefer B 2011 *Physica B* **406** 3342
- [17] Xiang S, Huang H, Hsiung L M 2007 *J. Nuc. Mater.* **375** 113
- [18] Birch F 1952 *J. Geophys. Res.* **57** 227
- [19] Baret C S, Mueller M H, Hittermann R L 1963 *Phys. Rev.* **129** 625
- [20] Price D L, Cooper B R, Wills J M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 11368
- [21] Šob M, Wang L G, Vetek V 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234** 1075
- [22] Šob M, Wang L G, Vetek V 1998 *Philos. Mag. B* **78** 653
- [23] Ogata S, Umeno Y, Kohyama M 2009 *Model. Simul. Mater. Eng.* **17** 013001
- [24] Šob M, Friák M, Legut D, Fiala J, Vitek V 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **148** 387
- [25] Li J 2007 *MRS Bull.* **32** 151
- [26] Roundy D, Krenn C R, Cohen, M L, Morris J W 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2713
- [27] Roundy D, Krenn C R, Cohen M L, Morris J W 2001 *Philos. Mag. A* **81** 1725
- [28] Wang J, Qi J Y, Zhou X 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **534** 353
- [29] Eckelmeyer K H, Roming A D, Weirick L J 1984 *Metall. Trans. A* **15** 1319
- [30] Shang S, Saengdeejing A, Mei Z, Kim D, Zhang H, Ganeshan S, Wang Y, Liu Z 2010 *Comp. Mater. Sci.* **48** 813
- [31] Wallace D C 1972 *The thermodynamics of crystals* (New York: Wiley)

First principles studies of phase transition and mechanical properties of uranium*

Liu Ben-Qiong^{1)†} Xie Lei¹⁾ Duan Xiao-Xi²⁾ Sun Guang-Ai¹⁾ Chen Bo¹⁾
Song Jian-Ming¹⁾ Liu Yao-Guang¹⁾ Wang Xiao-Lin¹⁾

1) (*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

2) (*Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 29 January 2013; revised manuscript received 19 May 2013)

Abstract

Using density functional theory, the structural parameters of α -U and bcc phases were obtained separately, in reasonable agreement with previous experimental and theoretical results. The enthalpy-pressure curve showed that the phase transition pressure was approximately 111 GPa. The structural behavior of γ -U under extreme loading conditions was exhibited by the ideal strength calculations. In addition, by analyzing the energy-strain relationship we found that the strain corresponding to the shear modulus c' could decrease the total energy of U-Nb (6.25 at.%) alloy, indicating the instability of this structure.

Keywords: uranium, phase transition, ideal strength, structure stability

PACS: 61.50.Ah, 61.66.Bi, 71.15.Mb, 81.40.Jj

DOI: 10.7498/aps.62.176104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91126001, 11105128, 51231002), and the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2010A0103002).

† Corresponding author. E-mail: LosenQ@gmail.com