

PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 光学性质的经验势模拟

褚明福[†] 蒙大桥 赖新春 吕学超 白 彬 张永彬

(表面物理与化学国家重点实验室 绵阳 621907)

(2008 年 9 月 18 日收到 2008 年 12 月 10 日收到修改稿)

用 GULP 程序拟合出 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的 Pu-O 作用 BMH 经验势参数. 结合氧离子壳模型势, 运用分子静力学和动力学计算出 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 理想晶体的结构参数和光学性质. 结果显示: 它们的空间群、晶胞参数、密度和熵等, 与文献报道值接近, 相对误差均小于 1.2%, 并计算出 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的高频和静态介电张量、红外介电函数谱、晶格振动峰等. 用椭圆偏振光谱仪证实了部分计算结果, 得到 PuO_2 的间接能带间隙为 2.1 eV.

关键词: PuO_2 , $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$, 光学性质

PACC: 7115Q, 7240, 7820D

1. 引 言

PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 是金属钚的两种重要氧化物. 金属单质钚具有高化学活性, 极易发生氧化. 把干净表面的钚暴露在 10^{-7} Pa 的氧气中就会生成 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 是银灰色有光泽的高活性物质. 暴露在 10^{-4} Pa 的空气中, 部分 Pu_2O_3 就会继续被氧化为 PuO_2 , 形成 PuO_2 与 Pu_2O_3 双层氧化膜^[1]. PuO_2 层与 Pu_2O_3 层之间存在着动力学的竞争反应. 当在加热或高真空条件下, PuO_2 被金属钚还原, 使 Pu_2O_3 层厚度增加^[2]. 当前钚氧化膜中 PuO_2 层和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 层的厚度分布是武器研究的重要问题.

为了能够利用椭圆偏振光谱仪和反射光谱等方法, 准确测量钚表面 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 双层氧化膜的厚度, 首先需要研究掌握它们的折光指数 n 、消光系数 k 和振动光谱等光学性质. 另外介电函数 ϵ 和光电导率 σ 由于和 n, k 有关, 也常被称为光学常数. 但由于钚的放射性和强化学毒性, 使实验非常困难, 因此本文通过经验势分子力学对 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 光学性质进行了计算模拟研究.

经验势模拟是以原子相互作用势和统计物理学为基础, 该方法在核材料老化和核燃料混合氧化物性质研究中已有广泛的应用. Baskes 等^[3]通过拟合原子嵌入势 (EAM), 模拟出金属钚各种复杂的反常

性质. Kurosaki 等^[4-7]应用 Morse 势和 BMH (Born-Mayer-Haggins) 势对各种核反应堆燃料的热性能进行了经验势分子动力学 (MD) 研究. 由此计算了 UN, PuN , UO_2 , PuO_2 等在 300—2500 K 的晶格参数、热容、热导、晶格膨胀对热容的贡献率等物理化学性质. Terentyev^[8]还用 Kurosaki 建立的 BMH 势函数分别对 UO_2 , PuO_2 和 $\text{Pu}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2$ 核燃料进行了性能模拟, 还计算出氧离子的嵌入和缺陷位移能, 自扩散相关系数.

本文主要是利用 GULP (General Utility Lattice Program) 代码, 通过 BMH 对势和离子壳模型势, 进行分子静力学结构优化和动力学计算, 模拟 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的晶体结构和光学性质等.

2. 理论模型和计算方法

2.1. 晶体结构

理想的 PuO_2 晶体结构如图 1(a), 为 CaF_2 型面心立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶胞参数 $a = 5.3960$ Å. $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体结构如图 1(b), 为 Mn_2O_3 型体心立方结构, 空间群为 $Ia\bar{3}$, 晶胞参数 $a = 11.04$ Å. 该结构等效于氧空位率为 25% 的 PuO_2 晶体, 从 fcc 型 PuO_2 结构的对角规律性地移走氧原子, 即可得到 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶相看起来像 PuO_2 的“双”晶胞, 其

[†] E-mail: chumingfu@hotmail.com

a_0 约为 PuO_2 的两倍,是低温下氧离子在先前存在的 fcc 金属晶格中简单移动形成的^[9].

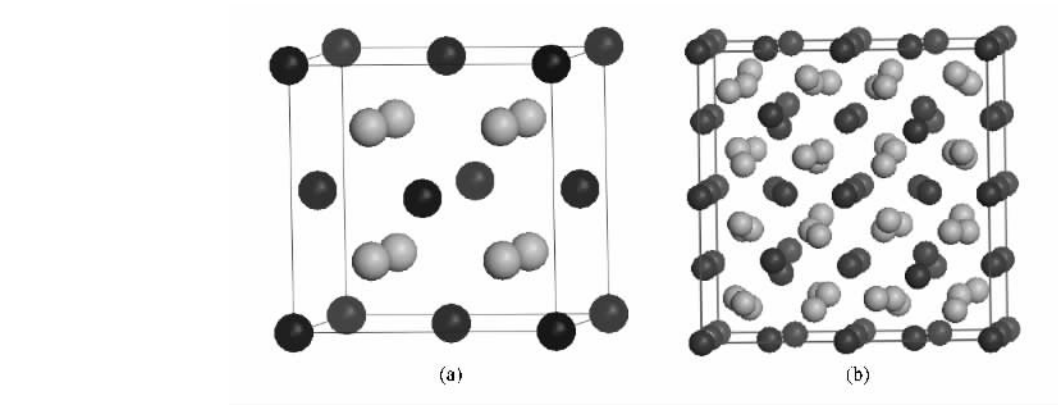


图 1 PuO_2 (a) 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ (b) 的晶胞结构图(● :Pu, ⊕ :O)

2.2. 势模型的建立和计算方法

在经验势模拟计算中,关键是选择合适的势模型和正确地拟合出模型中相关参数.本文采用 BMH 对势和离子壳模型势对 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体的结构和物性进行计算模拟.

BMH 势可以很好地表达 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 等离子结合型物质的原子间相互作用.其势函数常见形式为

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{c}{r_{ij}^\epsilon}. \quad (1)$$

该势最适合描述离子晶体中原子间的短程相互作用.它包含指数型的近程排斥势, C/r^6 型的近程吸引势和长程库仑势.式中参数 A, ρ, C 需要拟合确定^[10,11].

对氧离子而言,最外层电子云受周围离子影响比较容易引起变形,因此需要考虑极化作用. Dick 和 Overhauser 提出的壳模型来定量的计入离子的极化.该模型中离子包括原子核及内层电子构成的核和容易极化变形的电子云外层壳,核带有少量正电荷以及离子的全部质量,壳则带有负电荷.核和壳之间的相互作用有库仑吸引势,以及近程排斥势,一般采用(2)式各向同性弹性系数 K 表征的简谐振振对势描述.在钷氧化物体系中 K 为氧离子核壳弹性极化系数, r 和 r_0 分别表示氧原子核和电子云外壳的中心位置^[10,11].

$$\phi = 1/2K(r - r_0)^2. \quad (2)$$

$\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的 BMH 势参数是根据其晶胞空间结构、晶格参数和密度等性质拟合所得,其他各参数均引至相关文献. PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的势参数见表 1.

表 1 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的 BMH 势和壳模型参数表

离子 1	离子 2	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/\text{eV}\cdot\text{\AA}^6$	$K(\text{eV}/\text{\AA}^2)$	截断半径/ \AA	出处
$\text{Pu}^{4+}(\text{c})$	$\text{O}^{2-}(\text{s})$	1129.7	0.3830	0	—	10	[7]
$\text{Pu}^{3+}(\text{c})$	$\text{O}^{2-}(\text{s})$	1416.8	0.3604	0	—	10	本文
$\text{O}^{2-}(\text{s})$	$\text{O}^{2-}(\text{s})$	22764	0.1490	31.984	—	12	[12]
$\text{O}^{2-}(\text{c})$	$\text{O}^{2-}(\text{s})$	—	—	—	52.308	0.6	[12]

注:氧离子的中心电荷为 0.86,外壳的电荷为 $-2.86^{[12]}$, c 代表离子的核 Core, s 代表离子的壳 shell.

利用表 1 中的离子势参数,采用原子晶格计算程序 GULP,按照能量最低原理进行结构优化.基于优化过程中晶体表面能量的曲线和二阶导数 Hessian 矩阵^[10],可以计算 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 各种物理性质,如体积模量、弹性常数等力学性质、光电性质和热力学性质等.本文重点讨论 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的光电性质,如高频(静态)介电常数、红外介电函数、

声子振动吸收峰等.

3. 计算结果及讨论

3.1. 结构优化

输入 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体结构参数,共计算 64

个 PuO₂ 晶胞(4 × 4 × 4),分子式为 Pu₂₅₆O₅₁₂, 8 个 α-Pu₂O₃ 晶胞(2 × 2 × 2), 分子式为 Pu₂₅₆O₃₈₄. 根据表 1 中的势参数进行分子静力学结构优化 ,收敛条件为 : 计算晶体总晶格能标准梯度小于 0.001 eV ,每个原子优化位移的能量变化均小于 0.00001 eV. 由此计算 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 的晶胞参数、体积密度和空间群 .

表 2 经验势计算的 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 晶体标准状态下的结构对比表

计算数据	PuO ₂			α-Pu ₂ O ₃		
	分子静力学	分子动力学	实验 ^[19]	分子静力学	分子动力学	实验 ^[19]
晶格常数 <i>a</i> /Å	5.375	5.389	5.3964	11.09	11.05	11.04
晶胞体积 <i>V</i> /Å ³	155.3	156.5	157.11	1364.6	1349.2	1345.6
密度 <i>ρ</i> /g·cm ⁻³	11.59	11.45	11.46	10.24	10.35	10.2
熵 <i>S</i> /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	—	66.3	66.1	—	117.0	115.4
空间群	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	—	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	<i>Ia</i> 3	—	<i>Ia</i> 3

另外选择 NPT 和 NVT 系综 ,采用 Verlet 算法对钚氧化物进行平衡分子动力学模拟研究 ,计算 125 个 PuO₂ 晶胞(分子式为 Pu₅₀₀O₁₀₀₀)和 8 个 α-Pu₂O₃ 晶胞(分子式为 Pu₂₅₆O₃₈₄),步长 0.5fs ,设置结构弛豫 30000 步使计算体系达到热力学平衡 ,然后输出 60000 步 .由分子动力学平衡结构计算和静力学优化的结果与实验数据对比见表 2 ,最大相对误差小于 1.2% ,证明本文选择和优化的 PuO₂ 和 α- Pu₂O₃ 势模型参数正确合理 .

用分子动力学模拟常压下 300—1500 K 范围内不同温度下平衡态时 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 的原子运动 .由此可计算其晶格常数、晶体密度和内能等随温度的变化规律 .晶胞参数随温度的变化关系见图 2. 图 2(a)中虚线为报道实验数据^[13] ,圆点为 Arima 等人用部分离子模型 BMH 势分子动力学模拟计算的结果^[7] .由图对比可知本文计算结果与文献值基本符合 .在模拟温度范围内 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 体积随温度的变化近似成线性关系 .并计算得 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃

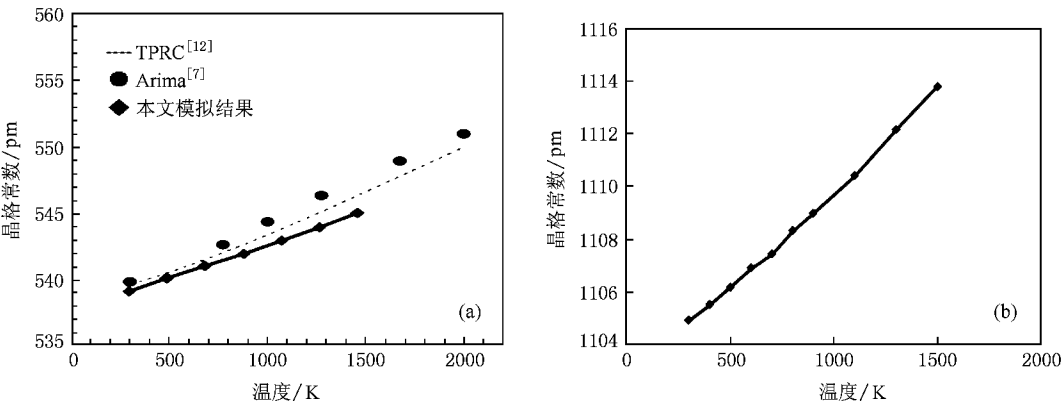


图 2 PuO₂(a)和 α-Pu₂O₃(b)晶体晶格参数随温度的增长曲线

热膨胀系数为 0.60 mm³/K·mol 和 1.05 mm³/K·mol .

3.2. 介电常数

介电常数的实际值根据电磁场的频率而变化 .一般常用的两个数据是静态和高频介电常数 .GULP 程序中根据晶胞中所有粒子的迪卡尔坐标二阶导数矩阵 *D*_{*αβ*} ,向量 *q* 和电荷 *δ*_{*αβ*} ,按照 (3) 式可以计算三阶矩阵静态介电常数 :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{\nu} (q D_{\alpha\beta}^{-1} q). \tag{3}$$

高频介电常数的表达式和静态公式相似 ,除了二阶导数矩阵外 ,仅仅包括模型中所有壳的迪卡尔坐标 .用分子力学方法对 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 晶胞进行结构优化后 ,直接计算出它们的静态介电常数和高频介电常数 .由于 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 均为立方结构 ,所以介电常数为三阶对角矩阵 ,且 $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$,以

下均简写为 ϵ , 数据见表 3. 目前文献中只有 PuO_2 的静态介电常数可对比参考, 其他三个常数均未见文献报道. Gale 等^[12, 14] 虽然通过量子化学和分子力学分别计算了 PuO_2 的静态介电常数, 但他们计算的晶胞参数等与实验值对比并没有本文符合得好.

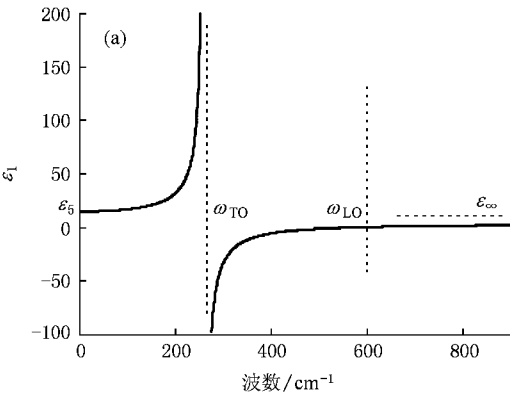
表 3 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 高频和静态介电常数表

	PuO_2		$\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$	
	计算结果	参考值	计算结果	参考值
静态介电常数 ϵ_s	14.6	19.27 ^[12] 21.03 ^[14]	8.6	—
高频介电常数 ϵ_∞	2.79	2.7	2.53	2.6

根据光与物质相互作用的洛伦兹经典理论模型:

$$\tilde{\epsilon}_\omega = \epsilon_{1\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - (\hbar\nu)^2 - iB_k\hbar\nu}. \quad (4)$$

用椭圆偏振光谱仪可在紫外可见区对金属钷、 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 氧化膜的表现介电系数 ϵ 和光学指数进行测试. (4) 式中 $\epsilon_{1\infty}$ 为高频介电常数, k 代表第 k 级共振吸收, A_k 为晶体共振吸收峰增益, E_k 为吸收峰中心能量, B_k 为峰宽, $\hbar\nu$ 为入射光子能量(eV). 据



此解析出氧气中 PuO_2 (含少量 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$) 氧化膜的高频介电常数和高真空下 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 的高频介电常数分别为 2.7 和 2.6. 由表 3 对比可知, 经验势模拟的介电常数与实验值基本相同.

由于介电常数张量是一个对角矩阵, 且各在标准方向上 ϵ 相同, 可简化 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体为各向同性结构, 因此直接对介电常数开平方根, 计算出 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体的高频折光指数分别为 1.67 和 1.59, 静态折光指数为 3.82 和 2.93.

3.3. 红外介电函数谱

除了静态和高频介电常数外, 其他光波频率 ω_f 下的介电函数也可以直接计算. 基于波恩有效电荷 q 和本征向量 e , 对每一个共振模式的共振强度 Ω 进行计算后, 那么指定光波频率的介电函数是

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\omega_f) = \epsilon_{\alpha\beta}(\infty) + \frac{4\pi}{\nu} \left(\sum_{m=1} \frac{\Omega_{\alpha\beta}^m}{(\omega_m^2 - \omega_f^2)} \right). \quad (5)$$

并由此可进一步计算不同波长下 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 晶体的折光指数和吸收光谱等.

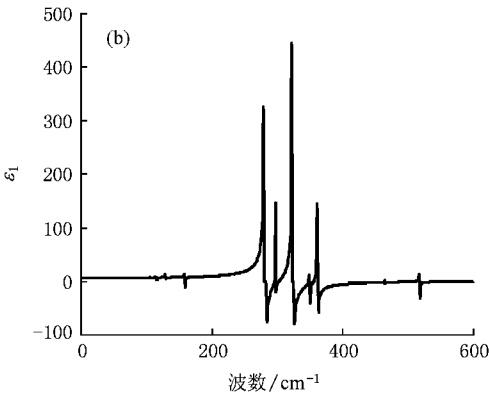


图 3 经验势计算得 PuO_2 (a) 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ (b) 在红外光区域介电函数谱

通过分子静力学计算得 PuO_2 和 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 在红外光区域的介电函数实部 ϵ_1 随波数变化关系(如图 3). 根据黄昆方程和 LST 关系, 由图 3(a) 可知: PuO_2 离子晶体 $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ 时, 对应长光学横波频率 ω_{TO} 为 276 cm^{-1} , 介电常数 $\epsilon_1 = 0$ 时, 对应长光学纵波频率 ω_{LO} 为 598 cm^{-1} . 在 276 cm^{-1} 与 598 cm^{-1} 之间, $\epsilon(\omega) < 0$, 表明在该频率范围内的电磁波不能在 PuO_2 晶体中传播, 将在晶体表面发生全反射. 在 ω_{TO} 附近区域, 会出现光电磁波与 PuO_2 晶体格波的强烈耦合, 产生共振. PuO_2 红外活性 T_{1u} 晶格振动对应于其光学横

波频率, 红外介电函数虚部 ϵ_2 在 276 cm^{-1} 出现共振吸收峰. Begun 等^[15] 实验测试 PuO_2 粉末的红外光谱吸收峰为 302 cm^{-1} , 理论计算较实验值相对偏差 8.6%.

$\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 在红外光区域介电函数谱如图 3(b) 所示. $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 体系中存在多个共振频率, 钷氧离子在 7 个频率处发生强弱不同的共振. 这是由于 PuO_2 晶体发生还原反应, 对角氧离子移走后, 生成的 $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ 结构发生一定畸变, 导致晶体对称性下降所引起的. 体系总的介电函数需对七级晶格共振吸收

峰求和,解析的 α-Pu₂O₃ 对应晶格振动吸收峰为 159 280 298 323 350 362 和 518 cm⁻¹. 由于 α-Pu₂O₃ 的不稳定性,未有红外光谱测量数据对比.

3.4. 紫外可见区光学性质

根据(5)式,用分子静力学计算出 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 晶体在紫外可见区对应的折光指数为 1.71 和 1.62,近似于高频介电常数.椭圆偏振光谱仪测试钶表面氧化膜,解析得它们在紫外区有强吸收,可见区的折光指数范围分别为 2.0—2.1 和 1.9—2.2. 计算模拟值较实验数据约小 15%—25%. 这是由于用经验势模拟计算时,把外层电子简化为电子云整体考虑,不涉及单个电子的能级跃迁,未能考虑紫外吸收对可见光区域光学性质的影响所引起的. 因此经验势模拟不适用于研究 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 晶体的紫外可见光谱.

根据实验测试的 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 表面氧化膜

紫外吸收光谱,得到它们的吸收峰中心能量分别为 4.1 eV(300 nm)和 3.3 eV(391 nm),其中 PuO₂ 吸收边对应间接能带间隙 E_g 与 Maehira 等^[16]报道实验和计算结果一致,均约为 2.0—2.1 eV.

4. 结 论

用 GULP 程序拟合出 α-Pu₂O₃ 的 Pu-O 作用 BMH 经验势参数,结合氧离子壳模型势,运用分子静力学和分子动力学计算出 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 理想晶体的结构参数和光学性质. 它们的空间群、晶胞参数、密度和焓等,均与实验值非常接近,说明选用势模型参数准确合理. 由此计算得 PuO₂ 和 α-Pu₂O₃ 的热膨胀系数为 0.60 mm³/K·mol 和 1.05 mm³/K·mol,高频介电常数分别为 2.79 和 2.53,静态介电常数为 14.6 和 8.6,以及它们的红外介电函数谱,晶格振动光谱吸收峰等,并设计光谱实验对计算结果进行了验证.

[1] Haire R G 2000 *Advance in plutonium chemistry* 1967—2000 (Alamos :American Nuclear Society)p212

[2] Haschke J M , Allen T H , Morales L A 2000 *Los Alamos Science* **26** 128

[3] Baskes M I 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15532

[4] Kurosaki K , Yano K , Yamada K 2000 *Journal of Alloys and Compounds* **311** 305

[5] Arima T , Yamasaki S , Inagaki Y 2006 *Journal of Alloys and Compounds* **415** 43

[6] Kurosaki K , Yano K , Yamada K 2000 *Journal of Alloys and Compounds* **313** 242

[7] Arima T , Yamasaki S , Inagaki Y 2005 *Journal of Alloys and Compounds* **400** 43

[8] Terentyev D 2007 *Computational Materials Science* **40** 319

[9] Wriedt H A 1992 *Bull Alloy Phase Diagram* **11** 184

[10] Gale J D , Rohl A L 2003 *Molecular Simulation* **29** 291

[11] Cheng T ,Liu T Y ,Zhang Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 474(in Chinese) 陈 腾、刘廷禹、张启仁 2007 物理学报 **56** 474]

[12] Meis C , Gale J D 1998 *Materials Science and Engineering B* **57** 52

[13] Yamashita T , Nitani N , Tsuji T 1997 *Journal of Nuclear Materials* **245** 72

[14] Jackson R A , Catlow C R A 1988 *Molecular Simulation* **1** 207

[15] Begun G M ,Haire R G ,Wilmarth W R 1990 *Journal of the Less-Common Metals* **162** 129

[16] Maehira T , Hottab T 2007 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310** 754

Optical properties of PuO_2 and $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ studied by empirical potentials simulation

Chu Ming-Fu[†] Meng Da-Qiao Lai Xin-Chun Lü Xue-Chao Bai Bin Zhang Yong-Bin

(*State Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, Mianyang 621907, China*)

(Received 18 September 2008 ; revised manuscript received 10 December 2008)

Abstract

The BMH empirical potentials of Pu-O bond in $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ are fitted by GULP program. The structure and optical properties of PuO_2 and $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$ crystal are calculated by molecular statics and molecular dynamics using BMH and shell potentials. The result shows that their simulated space groups, cell parameters, densities and entropies are approximately the same as the data in published papers, with relative error less than 1.2%. Furthermore, their static (high frequency) dielectric constant tensor, IR dielectric function spectra and crystal lattice vibration peaks are all calculated. Part of the results are validated by experiment of spectroscopic ellipsometry, and the indirect energy bandgap of PuO_2 is found to be 2.1 eV.

Keywords : PuO_2 , $\alpha\text{-Pu}_2\text{O}_3$, optics property

PACC : 7115Q, 7240, 7820D

[†]E-mail: chumingfu@hotmail.com