

第一性原理研究单个水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面吸附行为

马腾飞¹⁾ 朱松林¹⁾ 宋佳璐¹⁾ 虞游²⁾ 田晓峰^{1)†}

1) (成都理工大学核技术与自动化工程学院, 成都 610059)

2) (成都信息工程大学光电工程学院, 成都 610225)

(2025年1月17日收到; 2025年4月30日收到修改稿)

二氧化铀 (PuO_2) 作为一种重要的核燃料材料, 表面特性直接影响放射性元素的稳定性和迁移行为, 在能源储存领域受到广泛关注. 本文通过第一性原理方法研究水分子在二氧化铀 (111) 和 (110) 表面的吸附行为以及氧空位过量电子对这些表面的影响. 模拟表明, $\text{PuO}_2(111)$ 表面比 (110) 表面表现出更高的稳定性, 具有更高的氧空位形成能. 在化学计量的 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上, 水分子的解离吸附构型是最稳定的. 利用轻推弹性带方法, 研究发现在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上, 第 1 个氢原子的解离仅需 0.11 eV 和 0.008 eV 的能垒, 而第 2 步的完全解离则需要更高的能垒, 分别为 0.85 eV 和 1.02 eV. 在还原的 $\text{PuO}_2(111)$ 表面存在氧空位的情况下, 可以促进水分子解离成位于氧空位上方的羟基和与表面氧原子结合的氢原子; 在一定条件下, 克服 3.31 eV 的能垒, 2 个氢原子即可形成 H_2 , 在 $\text{PuO}_2(111)$ 过氢表面产生 H_2 能垒下降到 1.92 eV. 本文研究对于改进核燃料储存技术、延长储存寿命和降低潜在风险具有重要的实际意义.

关键词: 二氧化铀, 第一性原理, 水分子, 氧空位, 吸附行为

PACS: 71.15.Mb, 68.43.Bc, 68.35.B-

DOI: 10.7498/aps.74.20250082

CSTR: 32037.14.aps.74.20250082

1 引言

铀是一种具有高化学活性的锕系金属. 当暴露在空气中时, 铀的表面迅速被一层二氧化铀覆盖, 并且随着环境湿度的增大, 氧化速率会逐渐加快^[1-3]. 二氧化铀 (PuO_2) 作为一种重要的核燃料材料, 表面特性直接影响放射性元素的稳定性和迁移行为^[4]. 然而, 常规下储存的二氧化铀表面存在点缺陷和杂质, 缺陷所带来的过量电荷也会影响其表面的化学反应性^[5-7]. 因此, 研究水分子在二氧化铀表面的吸附行为对于改进核燃料储存技术、延长储存寿命和潜在风险具有重要的实际意义.

在之前的研究中, 科学家们使用局部密度近

似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 方法模拟了水分子在二氧化铀表面的吸附机制^[8]. Wu 和 Ray^[9] 使用 LDA 和 GGA 方法研究了 $\text{PuO}_2(110)$ 表面的水吸附, 显示在低覆盖度下, 水分子解离吸附比分子吸附更有利, 但忽略了铀中 5f 电子的强相互作用效应. 锕系元素因其具有的 5f 电子轨道而展示出特殊的电子结构与成键性质, 难以让科学家去合理估计 5f 电子的强相互作用. Boettger 和 Ray^[10] 使用 GGA 方法研究了 $\text{PuO}_2(111)$ 表面的氢键和羟基化, 但错误地预测 PuO_2 为金属而非绝缘体. 由于 LDA 和 GGA 不足以处理 5f 电子的强相互作用和共线磁性, 科学家们引入密度泛函理论加 Hubbard U 项 (DFT+ U) 方法, 在哈密顿量中引

† 通信作者. E-mail: xiao138711@163.com

入经验 Hubbard U 校正项可以更好地处理相关电子, 以弥补 LDA/GGA 方法的缺陷. Rák 等^[11] 使用 DFT+ U 方法研究了水在 PuO_2 表面的解离和吸附, 并得出 PuO_2 为绝缘体. Jomard 和 Bottin^[12] 在使用广义梯度近似的交换相关泛函加 Hubbard U 项 (PBE + U) 框架时, 弥补了标准 DFT 对钚氧化物电子结构的差表征. 在强电子关联的描述中, 发现氧空位 (111) 化学还原表面非常稳定. 这项工作可以扩展到其他强关联表面, 并对评估由于空位形成而导致的表面电子结构的修改具有重要意义. Wang 等^[13] 使用 DFT+ U 方法对 PuO_2 (111) 表面的氧空位进行自旋极化, 报道称 PuO_2 (111) 表面下层氧空位的形成能比顶层表面氧空位形成能低 0.38 eV. 他们还使用 U 值渐进调节 (U-ramp) 和占据矩阵控制方法定位还原氧化 PuO_2 表面过量电子的最低能量电子结构, 发现过量电子总是位于两个 Pu 原子上, 将其还原为 Pu^{3+} , 而在空位位置没有电子残留. 此外, Wellington 等^[14] 使用 PBE+ U 方法系统研究了 PuO_2 (111), (100) 和 (110) 表面的表面特性及氧空位对稳定性的影响. 他们得出结论, 还原的 PuO_2 表面在存在氧空位时具有不同的水吸附特性. 大多数工作仅处理化学表面, 但在核材料的储存或废物处理过程中, 许多固体材料的表面存在一定的缺陷, 这可能会对吸附过程的能量产生显著影响. 因此, 本研究比较了缺陷表面与化学计量表面.

在本文模拟计算中, 基于 DFT+ U 的电子结构方法以及反铁磁结构方法组织如下: 首先计算干燥环境下化学计量和还原计量 PuO_2 (111) 和 (110) 表面, 比较氧缺陷带来的影响; 然后计算了水分子在化学计量和还原 PuO_2 (111) 和 (110) 表面上的分子以及解离吸附结构和能量, 利用爬升图像轻推弹性带 (CI-NEB) 方法详细讨论水分子在 PuO_2 (111) 和 (110) 表面吸附行为; 最后, 阐述了 H_2 在还原 (111) 表面的形成和解吸机理. 本工作有助于理解水与二氧化钚表面的相互作用.

2 方 法

所有计算均使用维也纳从头算模拟包 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[15-17] 中实现的平面波密度泛函理论进行, 采用投影增强波

(PAW)^[18,19] 方法描述电子-离子相互作用. GGA-PBE(Perdew -Burke-Ernzerhof) 使用广义梯度近似下 (Perdew -Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[20] 描述电子交换相关相互作用, 由于传统的 DFT 不能很好地处理 Pu-5f 电子的强在位库仑相互作用, 目前普遍采取 DFT+ U 方法, 引入哈密顿量修正项能够有效解决传统 DFT 在处理局域化电子状态时的不足. 该方法由库伦能 U 和交换能 J 参数之差 $U_{\text{eff}} = U - J$ 描述总能量泛函^[21-23]. 本文 PuO_2 U_{eff} 值采用 4 eV, 该值已被统一识别使用^[24].

本文研究 PuO_2 (111) 表面是使用 12 个 PuO_2 单元组成的三层 O-Pu-O 重复板 (2×2) 结构, (110) 表面使用 16 个 PuO_2 单元, 每层之间的真空为 20 Å, 除去最底部原子固定之外, 其余原子位置允许松弛, 直到净原子间力低于 0.01 eV/Å. 此外还包含了偶极子校正, 以抵消周期性边界条件带来的影响^[25]. 由于二氧化钚是反铁磁还是顺磁态没有确切证明, 我们普遍使用净磁矩为零的 $1-k$ 共线磁序, 将整个系统视为反铁磁性, 从而达到正确的基态. 整个计算过程使用 520 eV 的平面波截止和 $3 \times 3 \times 1$ k 点的最小 Monkhorst-Pack(MP) 网格进行表面模拟布里渊区采样, $11 \times 11 \times 11$ 进行整体计算.

定义表面能 E_{surf} 为

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2S} (E_{\text{slab}}^N - NE_{\text{bulk}}), \quad (1)$$

其中, S 是二氧化钚的板块表面积; E_{slab}^N 是由 N 个 PuO_2 单位组成的板块的能量, E_{slab} 是单个 PuO_2 单位的体相参考能量; E_{bulk} 是单个 PuO_2 晶胞能量. 氧空位的形成能可以定义为

$$E_{\text{for}} = E_{\text{slab} + \text{O}_{\text{vac}}} - E_{\text{slab}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2}, \quad (2)$$

式中, $E_{\text{slab} + \text{O}_{\text{vac}}}$ 为氧缺陷板的总能量, E_{O_2} 是自由氧分子的总能量. 因此, 吸附能 E_{ads} 可计算为

$$E_{\text{ads}} = [E_{\text{slab} + \text{H}_2\text{O}} - (E_{\text{slab}} + n_{\text{mol}} E_{\text{mol}})] / n_{\text{mol}}, \quad (3)$$

式中, $E_{\text{slab} + \text{H}_2\text{O}}$ 为二氧化钚表面吸附水分子后的总能量, E_{mol} 是气相中水分子的能量.

本研究利用 CI-NEB 方法得到了包括过渡态和激活势垒在内的反应路径. 确保计算结果的可靠性与准确性, 其中将能量收敛标准严格设定为 10^{-7} eV, 弹簧常数设为 5, 控制过渡态搜索过程中的优化算法 IOPT 选为 1, 以此精确描绘包括过渡态和激活势垒在内的反应路径.

表 1 PuO₂ 表面能 (单位为 J/m²)
Table 1. PuO₂ surface energies in units of J/m².

Refs.	Methods	γ (111)	γ (110)
Sun et al. ^[29]	LDA/GGA+ <i>U</i> (<i>U</i> = 4 eV)	0.72—1.04	1.20—1.44
Rák et al. ^[11]	DFT GGA+ <i>U</i> (<i>U</i> = 4 eV)	0.74	1.15
This work	GGA+ <i>U</i> (<i>U</i> = 4 eV)	0.72	1.27

3 结果与讨论

3.1 PuO₂(111) 和 (110) 表面的化学计量与还原表面特性

二氧化钚采用立方萤石晶体结构, 其中每个钚离子与 8 个氧离子配位. 本节将研究水分子在 PuO₂ (111) 和 (110) 表面的吸附行为和吸附结构. 图 1(a) 显示了用于模拟的化学计量 PuO₂ 表面模型, 图 1(b), (c) 分别代表具有第 1 层和第 2 层氧空位的还原 PuO₂ 表面模型. 整体模型基于松弛的 PuO₂ 晶体结构构建. 由于应用了反铁磁结构, 计算的 *Fm3m* 的 3 个晶格矢量有所不同. Hou 等^[26] 和 Gryaznov 等^[27] 已报道了这种晶格畸变. 本研究中计算的晶格常数 $a = 5.44 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 5.44 \text{ \AA}$, 与实验测得的晶格参数 5.396 \AA ^[28] 相符. 根据得到的表面能, 讨论了 PuO₂ 表面的相对稳定性, 如表 1 所

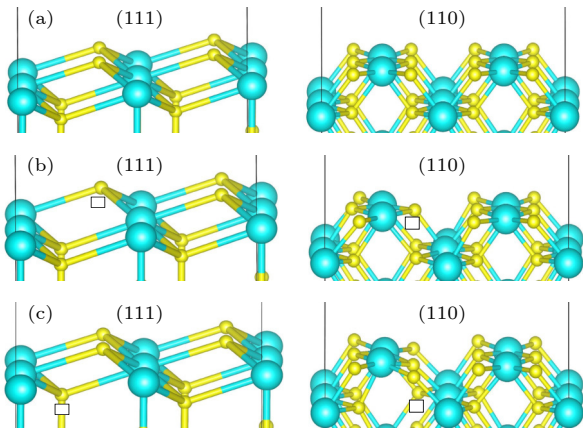


图 1 二氧化钚 (PuO₂) 晶体 (111) 和 (110) 表面 (钚原子和氧原子分别用青色和黄色表示, 白色方框表示氧空位) (a) 化学计量表面; (b) 第 1 层氧空位的还原表面; (c) 第 2 层氧空位的还原表面

Fig. 1. Stoichiometric models and reduction of PuO₂ crystals on the (111) and (110) surfaces: (a) The stoichiometric surface; (b) the reduced surface with first-layer oxygen vacancies; (c) the reduced surface with second-layer oxygen vacancies. Plutonium atoms and oxygen atoms are represented in cyan and yellow, respectively. The white boxes indicate oxygen vacancies.

列, 之前研究结果分别为 0.74 和 1.15 J/m²^[11], 与本文研究的 PuO₂(111) 和 (110) 表面的表面能 0.72 和 1.27 J/m² 相符. 从以上结果可以看出, PuO₂(111) 表面比 (110) 表面情况更稳定.

研究发现失去单个氧原子形成的氧空位是 PuO₂ 中最常见的固有缺陷. 为此我们研究了 PuO₂ (110) 和 (111) 表面上氧空位的形成能, 将在第 1 氧层和第 2 氧层分别去除一个氧原子. 表 2 中, 计算出 (110) 表面第 1 氧层氧空位的形成能为 1.17 eV. 所得到的值低于晶胞值, 反映了 PuO₂ 表面比晶胞更具活性. 对于第 2 氧层的氧空位, 计算得到 PuO₂(110) 表面的形成能为 1.39 eV, 大于第 1 氧层氧空位形成能, 表明第 2 氧层氧缺陷比第 1 氧层氧缺陷保留了更多的表面特性. 此外, 还计算了 PuO₂(111) 表面上氧空位的形成能, 第 1 层和第 2 层氧空位形成能分别为 2.66 eV 和 2.58 eV, 与 PuO₂ (111) 面相比, (110) 表面更加稳定, 而 (111) 表面具有更高的氧空位形成能.

表 2 PuO₂(111) 和 (110) 表面第 1 层-Top 和第 2 层-Sub 氧空位的形成能 (以 eV 为单位)

Table 2. Formation energies of top-surface and subsurface oxygen vacancy in PuO₂ (111) and (110) surfaces (in units of eV).

Refs.	Methods	Surface	Top	Sub
Wang et al. ^[13]	DFT+ <i>U</i>	γ (111)	2.81	2.43
		γ (110)	—	—
This work	DFT+ <i>U</i>	γ (111)	2.66	2.58
		γ (110)	1.17	1.39

图 2 所示为化学计量和还原的 PuO₂(111) 和 (110) 表面的投影态密度 (PDOS). 对于化学计量表面, PuO₂(111) 表面的带隙值在 2.1 eV, 与之前计算的实验值 1.8 eV^[30] 很接近. 在模拟计算中, 所有钚原子均为 5f¹ 的电子构型, 并处于 +4 价氧化态, 磁矩为 4 μ_B . 根据图 2(a), (b) 化学计量 PuO₂ (111) 和 (110) 表面 PDOS 结果可以看出: 在 -5 到 -1.5 eV 的价带之间, Pu^{5f} 轨道和 O^{2p} 轨道通过交替杂化形成强共价相互作用, 体现为连续的杂化峰

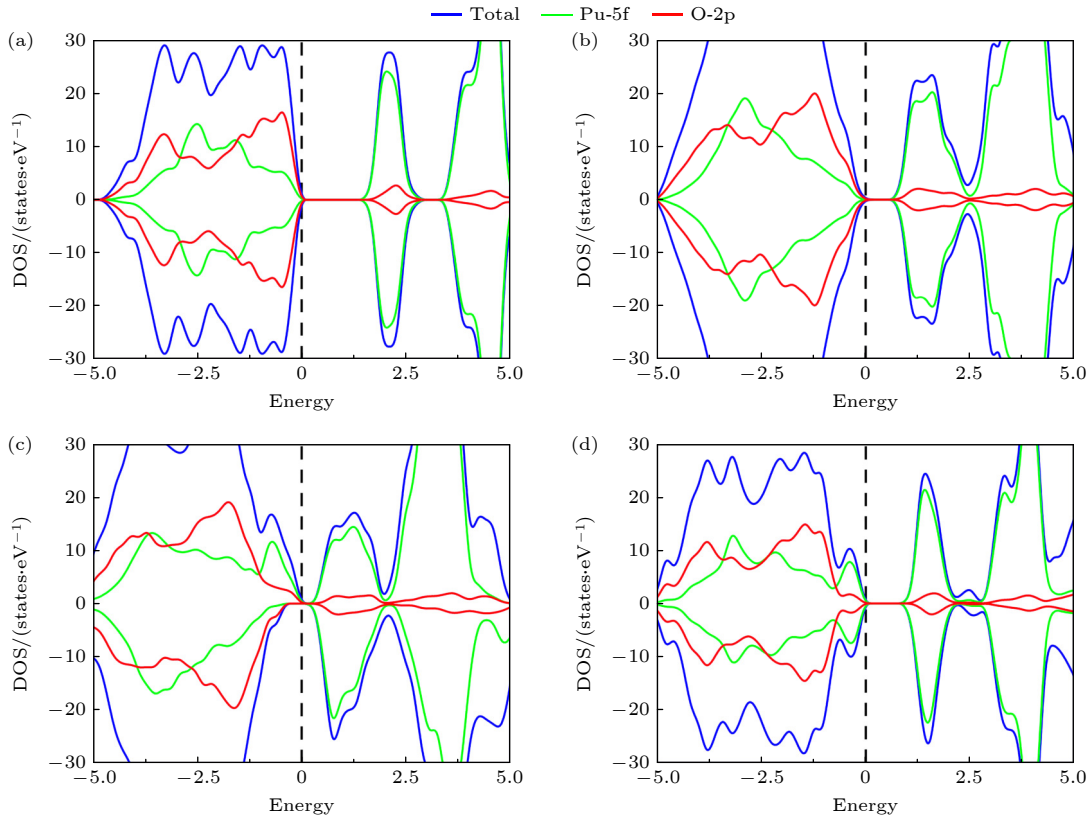


图 2 化学计量 (111) 表面 (a) 和 (110) 表面 (b)、第 1 层氧空位还原 (110) 表面 (c) 和 (111) 表面 (d) 的 PDOS, 其中费米能量设为零
 Fig. 2. Projected density of states (PDOS) of stoichiometric (111) surface (a) and (110) surface (b), first-layer oxygen vacancy reduced (110) surface (c) and (111) surface (d). The Fermi energy is set to zero.

分布. 在接近费米能级的 $-1.5\text{--}0\text{ eV}$ 范围内, $\text{O}^{2\text{p}}$ 轨道的电子态密度较高, 表明在这个能量范围内, $\text{O}^{2\text{p}}$ 轨道对电子的贡献较大, 且有较多的电子占据这些轨道. 而在导带区域, $\text{Pu}^{5\text{f}}$ 轨道占主导地位. 与化学计量相比, 还原表面接近 0 eV 的窄峰变得更高更宽, 这归因于氧空位周围钷原子局部配位环境改变: 部分价电子从 Pu-O 杂化轨道中脱离, 导致 $\text{Pu}^{5\text{f}}$ 轨道电子占据数增加, 局域态密度增强, 同时空位引起的晶格畸变进一步促进了电子态的空间扩展. 如图 2(c), (d) 所示, 第 1 层引入氧缺陷后, $\text{O}^{2\text{p}}$ 轨道与 $\text{Pu}^{5\text{f}}$ 轨道相互作用显著增强. PDOS 显示, $\text{O}^{2\text{p}}$ 轨道的电子态在低能区和高能区均发生显著变化, 表明其与 $\text{Pu}^{5\text{f}}$ 轨道的杂化程度增强. 这种杂化导致电子云密度在氧原子周围重新分布, 形成新的电子态分布, 且在还原表面的带隙内出现了一小部分 $\text{Pu}^{5\text{f}}$ 峰, 使得还原表面的带隙明显减小, 而表面活性随之提高. 对于还原的 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面, 由于表面氧原子缺陷, 留下两个多余电子被分配给邻近氧空位的两个 Pu^{4+} 离子, 得到电子的 Pu^{4+} 离子被还原为两个 Pu^{3+} 离子, 磁矩为 $5\mu_{\text{B}}$.

3.2 单个水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的吸附结构

分析水分子在二氧化钷 (PuO_2) 表面的吸附行为对于乏燃料储存具有重要意义. 图 3 所示为具有对称且无氧缺陷的 $\text{PuO}_2(111)$ 表面 (a) 和 (110) 表面 (b) 的俯视图. 为了得到最稳定的吸附构型, 在其中寻找出水分子吸附的 4 个点位: 钷的顶点位 (T1)、第 1 层 O 顶部位点 (T2)、第 2 层 O 顶部位点 (T3) 和 Pu-Pu 桥位点 (B1), 水分子将垂直 ($\text{H}_2\text{O-V}$) 或者水平 ($\text{H}_2\text{O-L}$) 松弛地放置在表面上. 计算结果表明, 在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上, 单个水分子只有一个最稳定的吸附状态, 如图 4(a), (c) 所示. 水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面稳定吸附状态下, 氧离子与表面钷离子形成 Pu-O 键, 键长分别为 2.57 \AA 和 2.59 \AA , 其中一个氢离子与相邻表面氧离子配位, 键长分别为 1.71 \AA 和 1.55 \AA , 以增强与表面相互作用的稳定性. 计算得到水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的吸附能分别为 0.53 eV 和 1.25 eV , 与 Wang 等^[13] 使用 $\text{GGA}+U$ 方法计算水在化学计量 $\text{PuO}_2(111)$ 表面的吸附能 0.58 eV

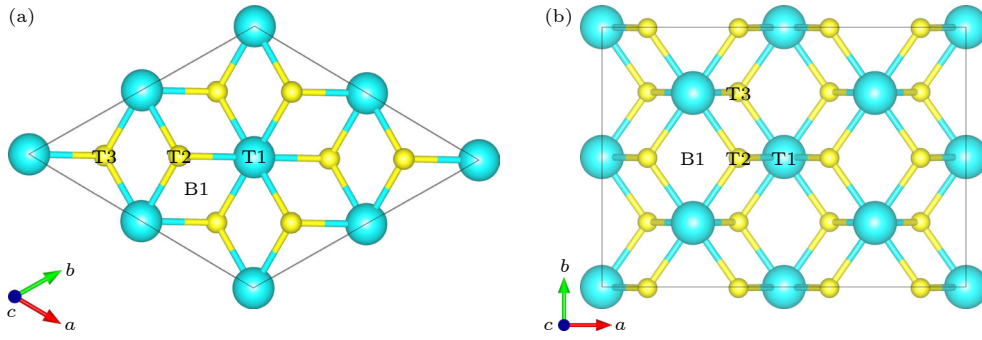


图3 PuO_2 晶体的化学计量模型 (a) (111) 和 (b) (110) 表面俯视图以及水分子吸附点位 (颜色编码与图1 相同)

Fig. 3. Top views of the (a) (111) surface and (b) (110) surface on the stoichiometric model of the PuO_2 crystal and corresponding adsorption sites of water molecules. The color codes are as shown in Fig. 1.

非常接近. 由此可见 $\text{PuO}_2(110)$ 表面具有更高的表面能, 表明有更多的未饱和键和更高的化学活性, 导致吸附能力要大于 $\text{PuO}_2(111)$ 表面. 相比之下, $\text{PuO}_2(111)$ 表面通常更紧密、更稳定, 因此具有较低的化学活性和吸附能.

图 4(b), (d) 所示为水分子在第 1 层氧缺陷状态下的 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的吸附构型. 在 $\text{PuO}_2(111)$ 表面, 水分子被吸附在氧空位的上方, 其中氧离子与附近 Pu 离子形成 2.63 Å 的 Pu—O 键, 一个氢离子与附近 O 离子形成 1.58 Å 的 H—O 键, 计算得到吸附能为 -0.80 eV. 表明在第 1 层氧空位缺陷中, 存在缺陷的吸附强度要高于无缺陷状态下的吸附强度, 其主要是由于 Pu 离子配位没有达到饱和, 多余的价电子可以用来成键. 当第 1 层氧原子中一个氧原子被去除, 多余出的两个电子将

重新分配到氧空位旁边的 Pu^{4+} 离子上面, 从而还原 Pu^{3+} 离子, 还原后的 Pu 离子将具有更高的化学活性并与水分子成键. 在 $\text{PuO}_2(110)$ 氧缺陷表面, 在给定收敛准则下, 得到稳定吸附构型与 $\text{PuO}_2(111)$ 氧缺陷表面相似, 被吸附的水分子中, 氧原子以 2.67 Å 的 Pu—O 键与欠配位的钚原子配位, 一个氢离子以 1.71 Å 的 H—O 键与邻近表面的氧原子配位, 计算得到还原 $\text{PuO}_2(110)$ 表面的吸附能为 -0.98 eV. 氧缺陷会在材料表面产生孤对电子, 这些孤对电子可以与吸附分子发生相互作用, 影响吸附能. 对于 $\text{PuO}_2(110)$ 表面, 氧缺陷可能提供了额外的吸附位点, 这些位点由于孤对电子的存在, 可能与水分子中的氧原子形成较强的相互作用, 从而降低了吸附能^[31].

3.3 单个水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的部分解离吸附和完全解离吸附结构

为了探究水分子解离后最稳定的吸附结构, 计算并分析了羟基自由基和氢原子在表面不同位置的吸附结构. 结果表明, 在无缺陷状态下, 羟基自由基和氢原子的最佳吸附位点分别是 Pu 顶位 (T1) 和第 1 层 O 顶位 (T2). 如图 5(a), (b) 所示, 分子解离吸附结构类似于分子吸附结构, 羟基自由基与表面钚配位, 而氢原子与表面氧配位. 水分子在化学计量 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上部分解离后, 形成的 Pu—O 键分别为 2.22 Å 和 2.14 Å, 比分子吸附中的 Pu—O 键短 0.35 Å 和 0.45 Å, 且部分解离水在化学计量 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的吸附能分别为 -0.51 eV 和 -1.72 eV. 这表明 $\text{PuO}_2(111)$ 表面的分子吸附能和解离吸附能非常接近, 而 $\text{PuO}_2(110)$ 表面的解离吸附能大于分子吸附, 使得

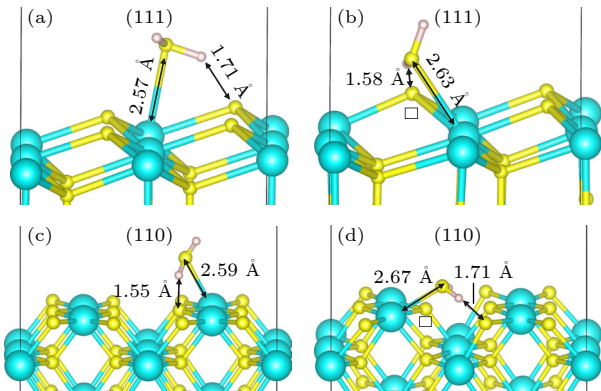


图4 水分子在化学计量 (a), (c) 和还原 (b), (d) $\text{PuO}_2(111)$ 表面和 (110) 表面吸附的最稳定结构, 其中白色方框表示氧空位, 距离单位为 Å, 颜色编码与图 1 相同

Fig. 4. The most stable structures of water molecule adsorption on stoichiometric (a), (c) and reduced (b), (d) $\text{PuO}_2(111)$ and (110) surfaces. The white box indicates oxygen vacancy. Distances are in Å. The color coding is the same as in Fig. 1.

水分子更倾向于在 $\text{PuO}_2(110)$ 表面进行解离吸附, 与 Tegner 等^[24] 和 Wellington 等^[32] 的发现相符.

在还原 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上的部分解离, 模拟了水分子在第 1 层氧空位存在下的吸附情况. 如图 5(c), (d) 所示, 在还原 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面, 最稳定的吸附构型是羟基自由基的氧原子占据氧空位, 剩下的氢原子与附近的表面氧原子结合, 得到吸附能为 -2.24 eV 和 -1.97 eV. 这表明, 由于氧空位的存在, 增强了羟基自由基在 PuO_2 表面的吸附强度.

此外, 本文讨论了完全解离水分子在化学计量比 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上的吸附结构. 如图 5(e), (f) 所示, 完全解离水的优化吸附结构是一个氧原子和两个氢原子分别与表面铀和氧原子结合. 得到完全解离水在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的吸附能分别为 $+0.34$ eV 和 -1.02 eV, 表明水在 $\text{PuO}_2(111)$ 表面的完全解离是一个吸热反应, 在 $\text{PuO}_2(110)$ 表面的完全解离吸附能低于分子吸附能和解离吸附能.

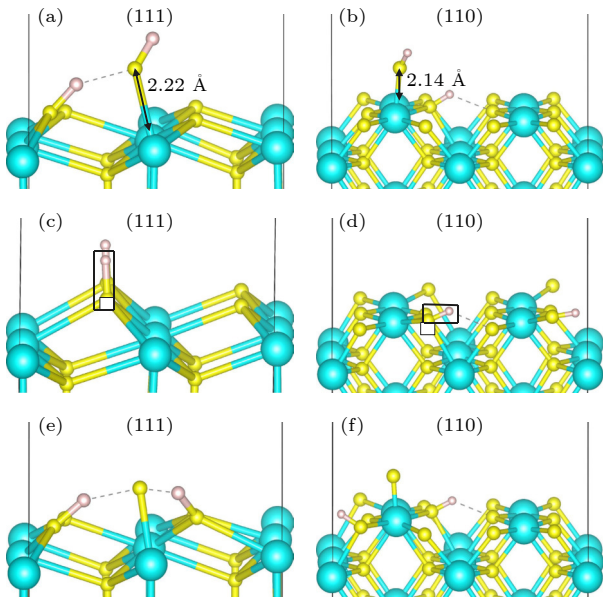


图 5 水分子在 PuO_2 (a), (b), (e), (f) 化学计量和 (c), (d) 还原 (111) 和 (110) 表面部分解离吸附和完全解离吸附的最稳定结构, 其中白色方框表示氧空位, 黑色方框表示水解离产生的羟基自由基, 颜色编码与图 1 相同

Fig. 5. The most stable structures of partially dissociative and fully dissociative adsorption of water molecules on PuO_2 (a), (b), (e), (f) stoichiometric and (c), (d) reduced (111) and (110) surfaces. The white box indicates oxygen vacancy, and the black box indicates the hydroxyl radical from water dissociation. The color coding is the same as in Fig. 1.

3.4 单个水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的解离路径以及在还原 (111) 表面析氢路径

为了深入了解水分子在化学计量 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面解离途径, 选取水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面最佳吸附结构 (T1-L) 作为解离途径的初始结构, 末态结构选取水分子部分解离最佳吸附结构, 采用 CI-NEB 方法建立水解离的最小能量路径, 如图 6 所示, 包含初末态以及跃迁吸附结构和相对能量. 图 6(a), (c) 为水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面部分解离反应路径, 初始结构中一个氢原子脱离水分子与表面氧原子配位, 形成的 O—H 键分别从 1.71 Å 和 1.56 Å 缩短至 1.19 Å 和 0.95 Å, 需要 0.11 eV 和 0.008 eV 能量克服能垒, 意味着该水分子在表面发生部分解离概率较高, 表明水分子在表面吸附稳定性较低, 很容易在表面解离成一个氢原子和羟基自由基. 图 6(b), (d) 为水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面完全解离反应路径, 在第 1 次脱氢过程完成后, 剩余的羟基自由基解离成一个氢原子和一个氧原子, 氧原子继续和表面铀原子结合形成 Pu—O 键从 2.22 Å 和 2.14 Å 缩短至 2.02 Å 和 1.91 Å, 解离的氢原子于最近的表面氧原子结合形成 O—H 键从 2.84 Å 和 3.44 Å 缩短至 1.10 Å 和 1.91 Å, 最终结构中, 水分子中的两个氢原子吸附于表面氧原子顶部, 氧原子吸附于铀原子顶部, 在完全解离过程时, 是需要 0.85 eV 和 1.02 eV 能量克服能垒, 较高的能量需求意味着羟基在表面 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面直接解离概率偏低.

接下来系统研究水分子在氧缺陷 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上的逐步解离途径, 如图 7 所示, 利用 CI-NEB 方法建立单个水分子在还原 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上解离的最小能量路径, 同时显示了根据第一性原理计算所得到的 H_2 生成反应路径的计算能量. 第 1 种 H_2 形成途径如图 7(a) 所示. 在这种情况下, 水分子一旦被吸附在表面氧空位上方 (Stage 2), 其中的一个氢原子便脱离水分子向邻近表面氧位点迁移, 羟基自由基则被填充空位并与 3 个相邻的铀离子成键 (Stage 3). 最初在空位位置的多余电子分别移动到 2 个 Pu^{4+} 上, 形成 Pu^{3+} . 整个过程中仅需要克服 0.03 eV 能垒, 表明第 1 层氧缺陷促进水分子在 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上的解离反应, 得到在 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上的放热能为 -2.24 eV. 尽管初始脱氢过程具有较小的能垒, 但最后表面上的两个氢

原子脱离表面氧原子形成氢气时, 需要克服 3.31 eV 高能垒. 表明氧空位的存在促进了水分子的解离, 氢气的析出则需要一定能量, 因此在提供一定外部条件下, 氧空位的存在可以促进氢气析出, 并使表面重新氧化.

由于第 1 种氢气析出需要一定能量, 图 7(b) 提供了第 2 种 H_2 形成途径, 其中过量的氢原子被吸附在表面反应位点附近 (Stage 1). 这个过程的关键步骤是打破吸附在氧空位 (TS1) 顶部的一个水分子的 H—O 键, 并在解离的 H 原子和表面上

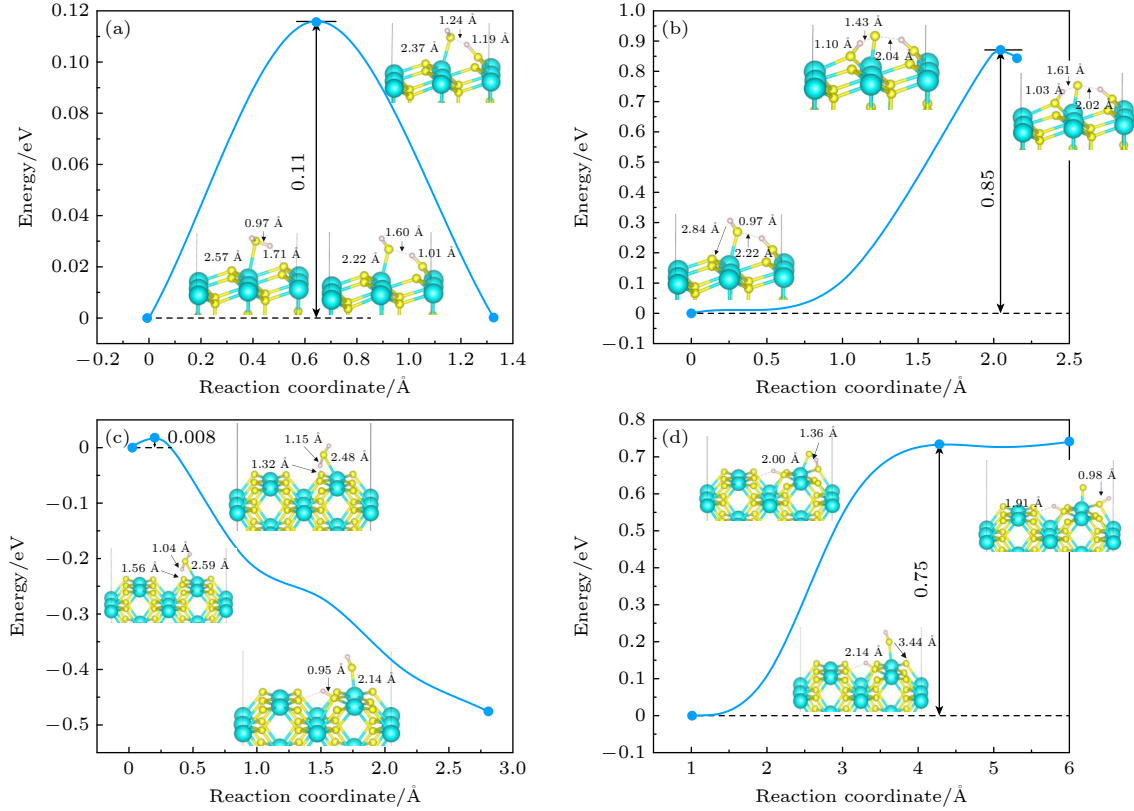
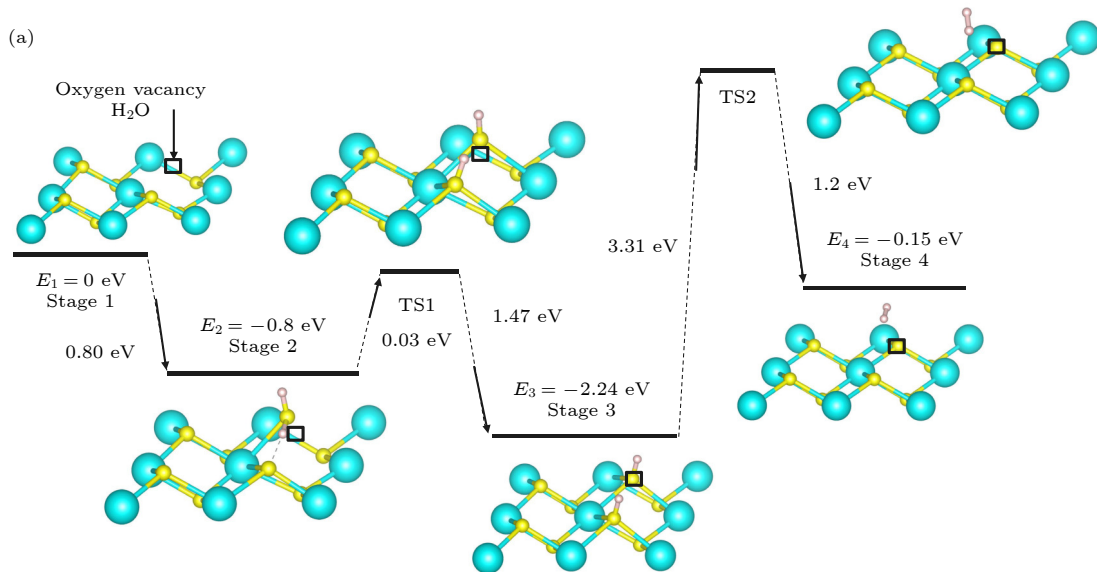


图 6 计算得到的水分子在化学计量 (a), (b) (111) 和 (c), (d) (110) 表面的水解离能量剖面 (a), (c) 第 1 次脱氢; (b), (d) 第 2 次脱氢; 插图分别对应初始态 (左)、过渡态 (中) 和最终态 (右) 的优化结构, 距离单位为 Å, 颜色编码如图 1 所示

Fig. 6. Dissociation energy profiles of a single water molecule on stoichiometric (a), (b) (111) and (c), (d) (110) surfaces: (a), (c) The first dehydrogenation on the surface; (b), (d) the second dehydrogenation. The insets correspond to the optimized structures of the initial state (left), transition state (middle), and final state (right). Distances are measured in Å. Color codes are as shown in Fig. 1.



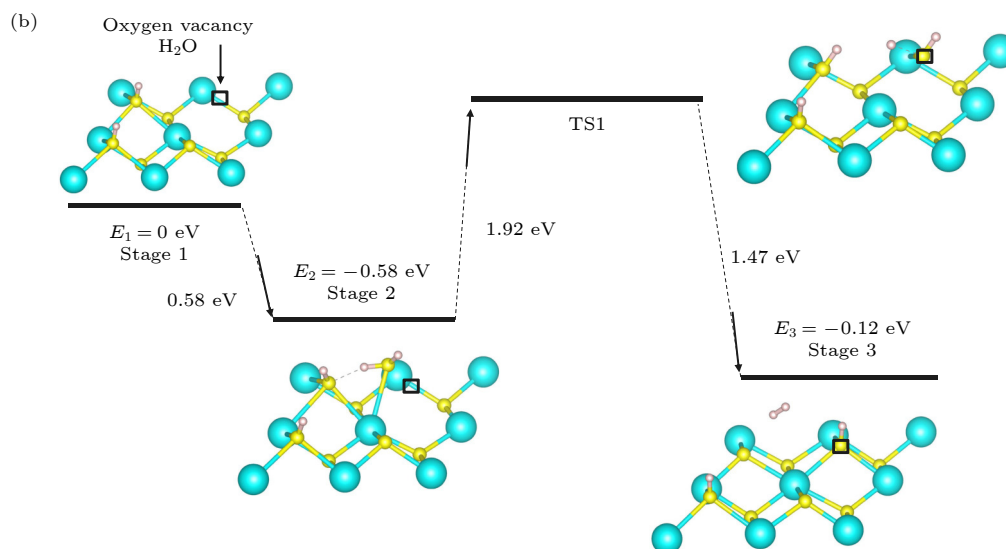


图 7 计算得到的在还原的 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上水分子解离路径和两种 H_2 形成的能量, 其中白色方框表示氧空位, TS 是相对于前一状态的过渡态能量, 距离单位为 \AA , 能量单位为 eV, 颜色编码与图 1 相同

Fig. 7. Calculated dissociation pathways of water molecules and the energies of two types of H_2 formation on the reduced $\text{PuO}_2(111)$ surface. The white box indicates an oxygen vacancy, and TS represents the transition state energy relative to the previous state. Distances are in \AA , and energies are in eV. The color coding is shown in Fig. 1.

的另一个 H 原子之间相互作用距离开始缩短. 这个过程是需要 1.92 eV 的能垒, H_2 分子的解吸保持 0.15 eV 的放热状态, 接近第 1 条途径的能量. 由此 H_2 形成途径在两者比较下, 当反应过程中出现过量氢原子时, 氢气析出所需能垒便会降低, 因此, 这些过量氢原子为 H_2 的产生提供了上限.

4 总结

本文系统研究了水分子在化学计量和还原 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面上的吸附行为, 以及水分子在化学计量和还原计量 $\text{PuO}_2(111)$ 表面上的解离行为和还原 $\text{PuO}_2(111)$ 表面析氢过程. 经过模拟计算, 得出 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面的表面能分别为 0.72 和 1.27 J/m^2 . 表明 $\text{PuO}_2(111)$ 表面的稳定性要高于 (110) 表面, 从而导致氧空位的形成需要更高的能量. 因此得到 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面第 1 氧层氧空位形成能分别为 2.66 eV 和 1.17 eV. 通过 PDOS 模拟得出, 由于氧空位的出现使得 PuO_2 表面的带隙值减小, 得出氧缺陷会使得表面活性增强.

研究发现单个水分子在化学计量和还原 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面更倾向于部分解离吸附, 由于 $\text{PuO}_2(110)$ 表面活性大于 (111) 表面, 水分子在 $\text{PuO}_2(110)$ 表面有更高的吸附能. 单个水分子

在化学计量 $\text{PuO}_2(111)$ 和 (110) 表面进行第 1 次脱氢仅需要克服 0.11 eV 和 0.008 eV 能垒解离成一个羟基以及脱离后吸附在附近氧原子上的一个氢原子. 而第 2 次脱氢需要的能垒达到 0.85 eV 和 1.02 eV 左右. 单个水分子在还原 (111) 表面从分子吸附状态到部分解离吸附状态仅仅克服 0.03 eV 能垒, 表明氧空位的存在促进了水分子进行解离吸附. 由于多余的电子停留在 Pu^{5f} 轨道上, 水解离后进行 H_2 生成需要 3.31 eV 的高能垒.

通过第一性原理方法, 可以深入理解水分子在二氧化铀表面的吸附和解离行为, 评估氢气的生成条件, 为改进核燃料储存技术提供理论支持. 这些研究成果对于核能的安全利用和环境保护具有重要的实际意义.

参考文献

- [1] Haschke J M, Allen T H, Morales L A 2001 *J. Alloys Compd.* **314** 78
- [2] Haschke J M, Allen T H, Stakebake J L 1996 *J. Alloys Compd.* **243** 23
- [3] Korzhavyy P A, Vitos L, Andersson D A, Johansson B 2004 *Nat. Mater.* **3** 225
- [4] Flores H G G, Roussel P, Moore D P, Pugmire D L 2011 *Surf. Sci.* **605** 314
- [5] Ao B Y, Lu H Y, Qiu R Z, Ye X Q, Shi P, Chen P H, Wang X L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 14879
- [6] Hernandez S C, Holby E F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 13095

- [7] Wang L F, Sun B, Liu H F, Lin D Y, Song H F 2019 *J. Nucl. Mater.* **526** 151762
- [8] Huang H, Zhu M, Wu F, Li L X, Li Y 2024 *RSC Adv.* **14** 10995
- [9] Wu X, Ray A K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 085403
- [10] Boettger J C, Ray A K 2002 *Int. J. Quantum Chem.* **90** 1470
- [11] Rák Zs, Ewing R C, Becker U 2013 *Surf. Sci.* **608** 180
- [12] Jomard G, Bottin F 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195469
- [13] Wang G X, Batista E R, Yang P 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 30245
- [14] Wellington J P W, Tegner B E, Collard J, Kerridge A, Kaltsoyannis N 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 7149
- [15] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [16] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [17] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 13115
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Bo T, Lan J H, Wang C Z, Zhao Y L, He C H, Zhang Y J, Chai Z F, Shi W Q 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 21935
- [22] Zhang L, Sun B, Zhang Q L, Liu H F, Liu K Z, Song H F 2020 *Appl. Surf. Sci.* **516** 146164
- [23] Zhang C, Yang Y, Zhang P 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 371
- [24] Tegner B E, Molinari M, Kerridge A, Parker S C, Kaltsoyannis N 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 1675
- [25] Siebenhofer M, Nenning A, Rameshan C, Blaha P, Fleig J, Kubicek M 2024 *Nat. Commun.* **15** 1730
- [26] Hou Y F, Jiang W, Li S J, Fu Z G, Zhang P 2023 *Chin. Phys. B* **32** 027103
- [27] Gryaznov D, Heifets E, Sedmidubsky D 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 12273
- [28] Moten S A, Atta-Fynn R, Ray A K, Huda M N 2016 *J. Nucl. Mater.* **468** 37
- [29] Sun B, Liu H F, Song H F, Zhang G C, Zheng H, Zhao X G, Zhang P 2012 *J. Nucl. Mater.* **426** 139
- [30] Jomard G, Amadon B, Bottin F, Torrent M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075125
- [31] Qu J, Liu W, Liu R, He J, Liu D, Feng Z 2023 *Chem. Catalysis* **3** 100759
- [32] Wellington J P W, Kerridge A, Austin J, Kaltsoyannis N 2016 *J. Nucl. Mater.* **482** 124

First-principles study of adsorption behavior of single water molecule on (111) and (110) surfaces of PuO_2

MA Tengfei¹⁾ ZHU SongLin¹⁾ SONG Jialu¹⁾ YU You²⁾ TIAN Xiaofeng^{1)†}¹⁾ (*College of Nuclear Technology and Automation Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China*)²⁾ (*College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China*)

(Received 17 January 2025; revised manuscript received 30 April 2025)

Abstract

Plutonium dioxide, as one of the primary materials for nuclear fuel, serves as a critical component in fast neutron reactor fuel and mixed oxide (MOX) fuel due to its distinctive physical and chemical properties. It can significantly enhance the utilization efficiency of uranium and diminish the demand for natural uranium resources. Moreover, plutonium dioxide constitutes an essential component of spent nuclear fuel. However, during long-term storage, oxygen vacancies on its surface can facilitate hydrogen release under the influence of water molecules, thereby posing potential risks to nuclear safety. Therefore, it is crucial to have a deep understanding of the interaction mechanism between water molecules and the plutonium dioxide surface. Such insights provide valuable theoretical guidance for ensuring the safe storage of spent nuclear fuel. The adsorption behavior of H_2O molecules on the PuO_2 (111) and (110) surfaces, as well as the effects of oxygen vacancies and excess electrons on these surfaces, is investigated numerically based on the first-principles calculations in this work. The simulation results show that the PuO_2 (111) surface is very stable compared with the PuO_2 (110) surface, indicating that PuO_2 (110) is more prone to oxygen vacancies. For the adsorption of water molecules on PuO_2 (111) and (110) surfaces, the plutonium atom vertex site is identified as the only stable adsorption site, with one hydrogen atom of the water molecule preferentially bonding to a surface oxygen atom. Due to the higher reactivity of the PuO_2 (110) surface than that of the stoichiometric PuO_2 (111) surface, water molecules exhibit molecular adsorption configurations on the latter, while dissociative adsorption configurations are favored on the former. Using the CI-NEB method, the energy barriers for the dissociation of the first hydrogen atom on stoichiometric surfaces of PuO_2 (111) and (110) are determined to be 0.11 eV and 0.008 eV, respectively. In contrast, the energy barriers for complete dissociation are 0.85 eV and 1.02 eV, respectively, which are significantly higher. For reduced PuO_2 (111) surfaces containing surface oxygen vacancies, the energy barrier for H_2 production via water decomposition is calculated to be 3.31 eV. On the over-hydrogenated PuO_2 (111) surface, the energy barrier for H_2 production decreases markedly to 1.92 eV, providing theoretical insights into the mechanism of hydrogen release during nuclear fuel storage.

Keywords: plutonium dioxide, first-principles method, water molecular, oxygen vacancy, adsorption behavior**PACS:** 71.15.Mb, 68.43.Bc, 68.35.B-**DOI:** [10.7498/aps.74.20250082](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250082)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20250082](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250082)† Corresponding author. E-mail: xiao138711@163.com

第一性原理研究单个水分子在PuO₂ (111)和(110)表面吸附行为

马腾飞 朱松林 宋佳璐 虞游 田晓峰

First-principles study of adsorption behavior of single water molecule on (111) and (110) surfaces of PuO₂

MA Tengfei ZHU SongLin SONG Jialu YU You TIAN Xiaofeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 157101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250082

CSTR: 32037.14.aps.74.20250082

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250082>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氢气在 γ -U (100)/Mo表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on γ -U (100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>

3D NAND闪存中TiN与氧化表面F吸附作用的第一性原理研究

First-principles study of F adsorption by TiN with its oxide surface in three-dimensional NAND flash memory

物理学报. 2024, 73(12): 128502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240254>

Ag, Cu掺杂氧化石墨烯吸附NH₃的第一性原理研究

First-principles study of NH₃ adsorption on Ag- and Cu doped graphene oxide

物理学报. 2025, 74(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241737>

单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

金刚石(111)/Al界面形成及性能的第一性原理研究

First-principles study of formation and performance of diamond (111)/Al interface

物理学报. 2021, 70(18): 188101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210572>