

放射性核素铀在针铁矿中的占位研究*

金宝 蔡军[†] 陈义学

(华北电力大学核科学与工程学院, 北京 102206)

(2012年8月6日收到; 2012年12月24日收到修改稿)

用第一性原理研究放射性同位素铀在针铁矿 (α -FeOOH) 中的占位情况, 分别考虑铀原子替代针铁矿中的铁的替位缺陷和铀的多种八面体和多种四面体间隙缺陷. 计算发现了三个最稳定的缺陷构型, 它们分别对应于一个铀替位缺陷 (S) 及其中的一个铀的八面体 (O) 和四面体 (T) 间隙缺陷, 其形成能分别为 -13.49 , -3.86 , -1.60 eV. 也研究了两个相邻的铀原子在针铁矿中的占位情况, 发现双铀原子很容易掺入到相邻的 SS 或 OS 位, 它们的形成能分别为 -27.392 和 -16.214 eV, 结合能分别为 -0.417 和 1.131 eV. 表明双原子铀在针铁矿中会以 SS 形式发生偏聚而较难以 OS 形式偏聚.

关键词: 铀, 针铁矿, 占位, 第一性原理

PACS: 71.15.Nc, 61.72.-y, 61.72.S-

DOI: 10.7498/aps.62.087101

1 引言

随着核废料处理压力越来越大, 人们更加关注放射性核素铀在土壤中的吸附特征. 针铁矿是土壤中分布广泛的一种重要物质, 它对重金属具有强烈的亲和作用^[1-3]. 针铁矿 (α -FeOOH) 属于 *Pnma* 正交晶体结构, 它的晶格常数为 $a = 9.9510$ Å, $b = 3.0178$ Å, $c = 4.62$ Å^[4,5]. Forsyth 等^[6] 利用中子衍射对土壤中存在的以及人工合成的针铁矿样品进行检测, 发现针铁矿在 373 K 以下是反铁磁性的. 2008 年 Kubicki 等^[7] 用密度泛函理论计算了针铁矿体相与其 (010) 表面的相关能量, 同时对它们的结构与振动频率也进行了计算. Leung 和 Criscenti^[3] 用第一性原理研究了针铁矿表面羟基群的酸性常数性质.

最近 Kerist 等^[8] 应用经验的分子动力学方法研究单个铀原子在针铁矿中的占位性质. 发现放射性同位素铀容易掺杂在针铁矿八面体的间隙位和替代位, 还发现对于针铁矿中 Fe 原子的第一壳层的羟基失去质子后, 铀原子可以代替 Fe 而不会引起晶格大的畸变. 而在八面体间隙位可引起

7 倍大的晶格形变. 据我们所知, 对于铀原子掺入到针铁矿后的形成能及结合能的研究以及双铀原子在针铁矿的掺入还没有见文献报道. 本研究将利用第一性原理方法对单个铀原子及双铀原子掺入针铁矿的具体构型及其形成能与结合能进行更深入的研究.

2 计算方法

本研究用 VASP^[9-12] 软件进行计算. 选用广义梯度函数投影缀加波赝势^[13] 描述放射性核素原子在针铁矿中的占位时原子间的相互作用. 交换关联函数采用广义梯度近似 Perdew-Wang 91 形式^[14,15]. 关联梯度方法被用来对原子进行弛豫. 为了模拟针铁矿铁原子上的电子自旋方向沿 (010) 面正负交替的反铁磁性^[6], 电子自旋极化计算被考虑. 因为铁及铀原子在针铁矿中其电子之间存在强关联作用, 我们采用 GGA+U 方法, 其中对于铀与铁原子的关联参数分别取为 $U = 4.6, 4.5$ eV; $J = 0.5, 0$ eV^[16-19]. 在目前的计算中针铁矿超晶胞由 $1 \times 3 \times 2$ 个单胞构成, 包含 24 个铁原子, 48 个氧原子, 24 个氢原子. 为了对布里渊区求和, 用

* 国家大型先进压水堆核电站重大专项 (批准号: 2011ZX06004-008) 和国家自然科学基金 (批准号: 11274110) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: caijun@ncepu.edu.cn

Monkhorst-Pack 方法^[20]划分 k 空间网格, $2 \times 2 \times 2$ 个 k 点标样数被使用. 平面波动能的截止半径为 401 eV. 电子自由度收敛判据是两个步长之间的总能变化小于 10^{-5} eV. 离子弛豫收敛判据是两个离子步长的系统总能之差小于 10^{-4} eV.

我们计算缺陷的形成能与结合能定义为^[21,22]: 超级晶胞的能量与其所包含的所有原子的基态能量的和之差; 如果形成能为正则其形成需要吸收能量, 为负则其形成过程会放出能量; 形成能大于零且越大则表示这种系统形成需要的外界能量越大, 即越不容易形成, 也不太稳定, 反之则相反. 结合能定义为^[21,22]: 有两个相互影响的缺陷系统的形成能与各含有单个缺陷的两个系统的形成能的和之差. 结合能为正则表示两缺陷之间相互排斥, 为负两缺陷相互吸引.

3 结果与讨论

针铁矿属于 $Pnma$ 正交晶体结构, 它的实验晶格常数为 $a = 9.9531 \text{ \AA}$, $b = 3.0178 \text{ \AA}$, $c = 4.5979 \text{ \AA}$, 包括了 8 个氧原子, 4 个铁原子与 4 个氢原子. 如果不考虑反铁磁性氧原子有两个等效位子, 其实验分数坐标分别为 (0.19914, 0.25, 0.70569) 和 (0.05298, 0.25, 0.19871), 铁与氢原子各有一个等效位子, 它们的实验分数坐标分别为 (0.85366, 0.25, 0.04892) 和 (0.08170, 0.25, 0.37813). 用 VASP 软件优化针铁矿的晶格常数与原子坐标获得理论晶格常数为 $a = 10.0028 \text{ \AA}$, $b = 3.0432 \text{ \AA}$, $c = 4.6508 \text{ \AA}$ 以及相应的理论分数坐标分别是 (0.19777, 0.25000, 0.69889), (0.05528, 0.25000, 0.19709), (0.85377, 0.25000, 0.04911), (0.08652, 0.25000, 0.40003). 这些理论结果都与上面的实验结果^[4,5]一致. 用理论晶格常数构建针铁矿的 $1 \times 3 \times 2$ 超晶胞, 包括 24 铁、24 氢和 48 氧共 96 个原子. 我们研究单个铀原子及两个铀原子在超晶胞中的多种占位特征. 用 O, T, S 分别表示铀原子占八面体间隙位 (O), 四面体间隙位 (T) 和铀原子替代针铁矿中的 Fe 原子的替代位 (S). SS, OS, TS 分别表示一个铀原子分别为替代原子、八面体与四面体间隙原子时其最近邻存在一个替代铀原子. 它们的初始构型如图 1(a)—(c) 所示.

图 1(a) 对应铀原子在针铁矿中的 S 位掺入, (b) 与 (c) 分别为 O 和 T 位掺入, 从图 1(a) 中可见铀原子在替代位掺入时, 铀原子最近邻有 8 个铁的最近

邻, 平均距离为 3.336 \AA , 有 6 个氧最近邻, 平均距离为 2.048 \AA , 弛豫之后铀原子与 8 个铁原子的平均距离, 及与氧的平均距离的变化都小于 0.01%, 其结构非常稳定. 图 1(b) 显示八面体间隙位的铀原子掺入, 其顶点是由两个氧构成, 基面由四个氧构成, 其中基面上的两个氧与氢原子构成两个羟基并与另两个氧相对排列, 其余的氧没有羟基, 铀原子与它们的平均距离为 1.804 \AA , 弛豫之后铀原子与这六个氧原子的平均距离变为 2.405 \AA , 其与周围氧原子的距离增加了 33.33%. 图 1(c) 显示四面体间隙位的铀原子掺入, 其顶点是一个铁, 基面由没有羟基的三个氧原子构成, 铀原子与它们的平均距离为 1.844 \AA , 弛豫后铀原子与它们的平均距离变为 3.711 \AA , 其平均距离增加了 101.25%. 后面计算结果也显示它们平均距离的变化大小次序与其单个铀原子在针铁矿中掺入所对应的构形的形成能大小的顺序是一致的. 最近 Kerist 等^[8]用经验的分子动力学方法研究单个铀原子在针铁矿中的占位性质. 发现放射性同位素铀容易掺杂在针铁矿八面体的间隙位和替代位, 还发现对于针铁矿中 Fe 原子的第一壳层的羟基脱去质子后, 铀原子可以代替 Fe 而不会引起晶格大的变形. 而在八面体间隙位可引起 7 倍大的晶格形变. 他们的替代位的近邻原子位置变化结果与目前结论相一致, 而八面体间隙位的位置变化比目前大出很多. 他们没有发现铀原子也可以掺入到针铁矿的一种四面体间隙位中. 目前的计算发现, 铀原子在针铁矿四面体间隙的掺入所引起的周围原子位置变化比 Kerist 等^[8]用经验的方法计算的铀原子八面体间隙位引起的畸变还要小许多. 这可能是由于他们应用经验方法计算造成的. 另外由计算我们发现铀原子在 Fe 的替代位的电子布居数比中性铀原子少约三个电子, 表明此时代位铀原子的价态是三价.

SS, OS, TS 位分别是铀在 S, O 与 T 位置时与其最近邻的 S 位上另一个铀原子组成. 它们的初始原子结构也在图 1 中显示. 图 1(a)—(c) 中黄色的铁原子被一个铀原子替代分别构成了双铀原子掺入针铁矿中, 组成 SS, OS, TS 的初始构型. 弛豫的结果显示对于 SS 与 OS 其构型保持稳定 (SS 构型中的 U—U 键距离从 3.045 \AA 增加到 3.420 \AA , 距离增加了 12.32%, 而 OS 构型的 U—U 键距离从 2.675 \AA 增加到 3.485 \AA , 距离增加了 30.28%. 对于 TS 构型, 根据弛豫后的结构图发现其结构已经完全改变, 计算显示 TS 构型极不稳定.

图1 S, O, T, SS, OS, TS 结构图, 红色为氧原子, 白色为氢原子, 青紫色为铁原子, 蓝色为铀原子, 黄色是一个 Fe 原子, 但在双铀原子掺入的情况下它被一个铀原子替代, 分别构成双铀原子掺入的 SS, OS, TS 结构 (a) S 构型与 SS 构型; (b) O 构型和 OS 构型; (c) T 构型与 TS 构型

我们也计算了它们的形成能与结合能, 结果列于表 1. 表中, E^f 和 E^b 分别表示相应缺陷的形成能与结合能. 其相应的初始原子构型如图 1(a)—(c) 所示.

表 1 铀原子及双铀原子掺杂针铁矿中的形成能 (E^f) 与结合能 (E^b)

构型	E^f/eV	构型	E^f/eV	E^b/eV
S	-13.487	SS	-27.392	-0.417
O	-3.857	OS	-16.214	1.131
T	-1.602	TS	> 20.0	> 20.0

我们研究了铀替代针铁矿中的铁的替位缺陷和铀的多种八面体和多种四面体间隙缺陷, 表 1 列出三种最稳定的单缺陷构型的形成能及三种双铀原子缺陷的形成能与其结合能. 从表 1 可以看出, 铀的替代位、一种八面体间隙位和一种四面体间隙位的形成能分别是 -13.487, -3.857, -1.602 eV, 而其余的八面体、四面体间隙的形成能均大于 20.0 eV (表中没有显示), 其结构不稳定. 对于双铀原子缺陷 SS 位的形成能是 -27.329 eV, 结合能为 -0.417 eV; OS 位的形成能是 -16.214 eV, 结合能为 1.131 eV. 由形成能的定义知道形成能为正则其形成需要吸收能量, 为负则其形成过程会放出能量, 结合能为正则表示两缺陷之间相互排斥, 为负两者相互吸引. 单个铀原子的 S 位、O 位、T 位的形成能均小于零, 说明单个铀原子与针铁矿的结合属于放热反应, 其结构稳定. 它们最稳定的结构为替位铀原子掺入, 八面体掺入次之, 四面体掺入再次之. 对于双铀原子掺入到针铁矿的情形, 从表 1 中可以看出 SS 位与 TS 位的形成能都为负, 说明它们与针铁矿的反应也为放热反应, 在针铁矿中极易形成. 由它们的结合能的计算结果得到 SS 位的结合能小于零, 而 OS 位的结合能大于零, 说明这两种缺陷形成以后, 两个铀原子在 SS 构型时相互吸引, 而在 OS 时相互排斥, 亦即两个铀原子容易以 SS 结构偏聚, 而不易产生 OS 结构的偏聚. X 光的实验结果显

示铀原子极易掺入到针铁矿的结构当中^[8], 从表 1 可看出目前计算的 S, O, T, SS, OS 结构的形成能都小于零说明它们与针铁矿的反应为放热反应, 它们在针铁矿中极易形成, 这与 X 光的实验结果一致.

我们也计算了单个铀原子掺入到针铁矿中的另外一种八面体和另外 6 种四面体构型以及双铀原子的 TT, OO 构型的形成能和结合能. 图 2 给出了它们与针铁矿中近邻原子作用的初始结构. 与图 1(b) 周围全是氧原子不同, 图 2(a) 对应八面体间隙位的铀原子掺入, 其顶点是由两个氧原子构成, 基面由两个氧和两个铁构成, 其中基面上的两个氧与氢原子构成两个羟基并与铁相对排列, 其余的氧没有羟基. 图 2(b)—(g) 都对应四面体间隙位的铀原子掺入, 它们的构型与图 1(c) 构型不同, 图 1(c) 中顶点是一个铁原子基面是不带羟基的三个氧原子. 图 2(b) 中的顶点是由一个氧原子构成, 基面由一个氧原子两个铁原子构成; 图 2(c) 中的顶点是由一个铁原子构成, 基面由两个铁原子和一个氧原子构成; 图 2(d) 中的顶点是由一个氧原子构成, 并与一个氢原子组成一个羟基, 基面由三个氧原子构成; 图 2(e) 中的顶点是由一个氧原子构成, 并与一个氢原子组成一个羟基, 基面由两个氧原子和一个铁原子构成, 其中一个氧原子与氢原子组成一个羟基; 图 2(f) 中的顶点是由一个铁原子构成, 基面由一个铁原子和两个氧原子构成其中一个氧原子与氢原子组成一个羟基; 图 2(g) 的结构与图 2(e) 的类似, 其顶点是一个铁原子, 基面是三个原子, 其中的两个氧原子与氢形成羟基, 它们之间 U—O 与 U—Fe 的键长稍有不同; 图 2(h) 是双铀原子占据两个相邻的八面体位 (OO 结构), 两个八面体共用一个氧原子; 图 2(i) 是双铀原子占据两个相邻的四面体位 (TT 结构), 两个四面体共用一个基面. 我们计算这些结构发现它们的 E^f 和 E^b 都远大于零, 说明它们的结构不稳定. 结构弛豫结果也表明它们的初始构型变形的十分巨大, 从在其附近的原子构型已经不能辨认出针铁

矿的体相结构了,这与计算能量推断的结论一致.

面上的铁原子与铀原子产生相互排斥;在四面体构型中,图 1(c) 中的铀原子与其余原子的初始的最小距离为 1.510 Å,而图 2 中 6 个四面体间隙位中铀原子与其余原子的初始的最小距离均小于 1.304 Å. 对于双铀原子占位也有同样的情形. 这说明与图 1 比较,图 2 中的铀原子与周围原子距离太近导致其结构极其不稳.

4 结论

用第一性原理计算放射性核素铀在针铁矿 S, O, T 位的形成能,发现单个铀很容易掺入到针铁矿中的替位、八面体间隙位(其顶点是由两个氧构成,基面由四个氧构成,其中基面上的两个氧与氢原子构成两个羟基并与另两个氧相对排列,其余的氧没有羟基,弛豫后铀原子与这六个氧原子的平均距离增加了 33.33%)、以及四面体间隙位的铀原子掺入(其顶点是一个铁,基面由没有羟基的三个氧原子构成,弛豫后铀原子与它们的平均距离增加了 101.25%). 铀原子以这样的 S, O, T 位掺入到针铁矿中时,其与针铁矿结合都属于放热反应. 它们最稳定的结构为替位铀原子掺入,该八面体掺入次之,该四面体掺入再次之. 通过计算分析双铀原子在针铁矿 SS, OS, TS, OO, TT 的形成能和结合能,我们发现双铀原子很容易掺入到 SS 和 OS 位,但是双原子铀在针铁矿中会以 SS 形式发生偏聚而难以 OS 偏聚.

图 2 铀与针铁矿中近邻原子作用的另外几种构型,红色为氧原子,白色为氢原子,青紫色为铁原子,蓝色为铀原子,OO 与 TT 分别表示双铀原子占据两个相邻的八面体位和两个四面体位的双铀在针铁矿中的掺杂构型 (a) 另一种八面体构型; (b)—(g) 另外 6 种四面体构型; (h) OO 构型; (i) TT 构型

分析图 1 与图 2 的结构可以发现,图 2 中这些结构不稳定的原因可能是因为铀原子与其余原子之间的距离较近,空间较小所引起的. 例如在八面体构型中,图 1(b) 中 U—O 距离最小为 1.682 Å,而图 2(a) 中 U—O 距离最小仅为 1.310 Å. 并且由计算发现 Fe 与铀在针铁矿中同带正电荷,因此在基

- [1] Goli E, Rahnemaie R, Hiemstra T, Malakouti M J 2011 *Chemosphere* **82** 1475
- [2] Xia S W, Zhong B W, Chou M, Yu L M 2011 *Periodical of Ocean Univ. China* **41** 57 (in Chinese) [夏树伟, 钟炳伟, 仇萌, 于良民 2011 中国海洋大学学报 **41** 57]
- [3] Leung K, Criscenti L J 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 124105
- [4] Hayes K F, Roe A L, Brown G E B, Hodgson, K O, Leckie J O, Parks G A, 1987 *Science* **238** 783
- [5] Yang H X, Lu R, Downs R T, Costin G 2006 *Structure Report Online* **62** i250
- [6] Forsyth J B, Hedley I G, Johnson C E 1968 *J. Phys. C* **1** 179
- [7] Kubicki J D, Paul K W, Sparks D L 2008 *Geochem. Trans.* **9** 4
- [8] Kerist S, Felmy A R, Ilton E S 2011 *Environmental Science & Technology* **45** 2770
- [9] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [10] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [11] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [12] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** RC558
- [13] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [14] Ziesche P, Eschrig H 1991 *Electronic Structure of Solids* (Berlin: Akademie) p6
- [15] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [16] Baer Y, Schoenes J 1980 *Solid State Commun.* **33** 885
- [17] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Szotek Z, Temmerman W M, Sutton A P 1998 *Phys. Status Solidi A* **166** 429
- [18] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [19] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5467
- [20] Monkhorst H J, Pack J D 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [21] Domain C, Besson R, Legris B 2002 *Acta Materialia* **50** 3513
- [22] Cai J, Lu D G 2013 *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)* **26** 25

Occupancy sites of uranium atom in goethite by first-principles calculation*

Jin Bao Cai Jun[†] Chen Yi-Xue

(School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

(Received 6 August 2012; revised manuscript received 24 December 2012)

Abstract

Occupancy sites of uranium atom in goethite are studied by first principles calculations. It is found that the formation energies of substitution (S), octahedral (O), and tetrahedral (T) sites of uranium in goethite are -13.49 , -3.86 , and -1.60 eV, respectively. The formation energies of dual uranium in S and O sites in goethite are -27.392 and -16.214 eV, respectively, and corresponding binding energies are -0.417 and 1.131 eV, respectively. It is concluded that dual uranium atoms can aggregate together in S site formation in goethite, but not in O site formation.

Keywords: uranium, goethite, occupancy site, first principles

PACS: 71.15.Nc, 61.72.-y, 61.72.S-

DOI: 10.7498/aps.62.087101

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2011ZX06004-008) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274110).

[†] Corresponding author. E-mail: caijun@ncepu.edu.cn