

DOI: 10.20189/j.cnki.CN/61-1527/E.202504009

钚基类钙钛矿结构力学性质第一性原理计算

周 锐, 王金涛*, 蒋泽鑫, 方义林, 王 涛
(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘 要: 针对传统类钙钛矿结构实验领域研究成本高、危险性强的问题, 采用第一性原理计算方法对钚基类钙钛矿结构进行研究, 针对基于晶体结构预测方法筛选出的 8 种 Pu-*TM*-O 稳定结构, 通过应力-应变方法研究其力学稳定性和力学性质, 并计算弹性常数矩阵。最后, 对这些结构的三维杨氏模量以及剪切模量进行计算, 对比不同结构的抗压能力、抗变形能力和抗磨损能力。结果表明: 8 种 Pu-*TM*-O 结构均满足力学稳定性判据, 在力学上表现为稳定性; PuVO₃ 的抗压能力和抗变形能力最优, PuZnO₃ 的抗磨能力最优; 除 PuZnO₃ 外, 其余 7 种结构均显示出较好的延展性; PuCrO₃ 和 PuVO₃ 表现出较好的各向同性, 而其余 6 种结构则在不同程度上表现出各向异性。

关键词: 类钙钛矿; 钚材料; 第一性原理; 力学性质; 力学稳定性

中图分类号: O482

文献标志码: A

开放科学标识码(OSID):

文章编号: 2097-2741(2025)04-076-09



听语音
与作者互动
聊科研

First-Principles Calculation of Mechanical Properties of Plutonium-Based Perovskite Structures

ZHOU Rui, WANG Jintao*, JIANG Zexin,
FANG Yilin, WANG Tao

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: To address the high cost and risks associated with experimental studies of traditional perovskite structures, plutonium-based perovskite structures were investigated using first-principles calculation. For eight stable Pu-*TM*-O structures identified through crystal structure prediction methods, mechanical stability and properties were studied using the stress-strain approach, and their elastic constant matrices were calculated. At the same time, the three-dimensional Young's and shear moduli of these structures were calculated to compare their compressive strength, deformability, and wear resistance. The results show that all eight Pu-*TM*-O structures satisfy mechanical stability criteria and are mechanically stable. Among them, PuVO₃ exhibits the highest compressive strength and deformation resistance, while PuZnO₃ shows the best wear re-

收稿日期: 2024-12-22

修回日期: 2025-03-11

录用日期: 2025-03-17

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目 (2023-JC-YB-026)

第一作者: 周锐 (2003—), 男, 硕士研究生, 主要从事核材料物性与应用研究。E-mail: 2426252915@qq.com

***通信作者:** 王金涛 (1985—), 男, 副教授, 主要从事核科学与技术研究。E-mail: wangjintaolove@126.com

引用格式: 周锐, 王金涛, 蒋泽鑫, 等. 钚基类钙钛矿结构力学性质第一性原理计算[J]. 火箭军工程大学学报, 2025, 39 (4): 76-84. ZHOU Rui, WANG Jintao, JIANG Zexin, et al. First-principles calculation of mechanical properties of plutonium-based perovskite structures [J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2025, 39 (4): 76-84.

sistance. Except for PuZnO_3 , the remaining seven structures show good ductility. Pu-CrO_3 and PuVO_3 show good isotropy, whereas the others show varying degrees of anisotropy.

KEYWORDS: perovskite; plutonium; first principles; mechanical property; mechanical stability

能源是人类发展和生产的基石。随着社会的发展,核能的利用逐渐受到更多的关注。作为 94 号元素,钚位于锕系元素系列的中间,当钚被大量中子轰击时,发生链式反应产生的大量能量,是化学炸药爆炸或化石燃料燃烧所产生能量的数百万倍^[1],因此,被广泛应用于武器和能源领域。此外,钚基材料具有极强的化学活性,在空气中很容易发生化学腐蚀现象^[2]。在当前的钚材料研究领域,混合氧化物材料(氧化铀和氧化钚混合燃料,MOX)占据着极为重要的地位。MOX 作为钚循环利用以及提高铀资源利用率的关键核反应堆燃料,具有显著的应用价值。

作为传统反应堆燃料 UO_2 的替代品,MOX 燃料通过在 UO_2 基燃料中掺入 PuO_2 粉末来处理工业生产和军事装备中应用的钚。目前 MOX 燃料的发展目标是使其具有高度通用性,以便燃烧大量的钚和超铀物质,消除长期存储的钚废料,减少对环境的危害^[3-7]。在 MOX 燃料的制备和回收过程中,钚氧化物易与过渡金属元素发生反应,影响材料的性能。Kleykamp 等^[8]证明了 MOX 燃料中钙钛矿结构 ABO_3 的存在,其中 $A=(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Cs})$, $B=(\text{U}, \text{Pu}, \text{Zr}, \text{Mo})$ 。Russell 等^[9]在氩气中加热过量混合粉末和石墨,或在氢气中加热钚氧化物和基体材料,成功制备出 PuAlO_3 、 PuVO_3 、 Pu-CrO_3 和 PuMnO_3 等 Pu-TM-O 体系(钚基类钙钛矿型化合物),为本文研究提供了实验支撑。但开展此类实验研究不但成本高昂,而且由于钚材料在实验过程中易形成气溶胶,具有极高的危险性^[8]。鉴于此,理论研究方法的重要性愈发凸显。第一性原理作为一种基于量子力学的计算方法,不完全依赖于实验数据或经验参数,而是直接从量子力学的基本方程出发,通过求解这些方程来得到体系的性质。该方法已经被广泛应用于材料的电子结构和物理性质研究,是一种高效且准确的方法^[10-11]。

Li 等^[12]利用广义梯度理论(GGA)方法研究 PuAlO_3 结构的力学性能和电子结构特性,同时对 PuAlO_3 力学参数的各向异性、各向同性进行研究,但未对 PuAlO_3 的 2 种不同晶系构型力学性质进行比较。Fullarton 等^[13]通过第一性原理计算,预测

了 Pu 在 UO_2 基燃料中可能形成的 PuAlO_3 和 Pu-CrO_3 2 种结构,并研究了 2 种化合物的热导率对于 UO_2 基燃料的影响,但缺乏力学性质方面的研究。Li 等^[14]研究了 PuGaO_3 化合物的相稳定性和晶格动力学性质,并对其总能量、形成焓、力学稳定性和晶格动力学特性进行分析,但并未展开系统的研究。目前,对于 MOX 燃料的传统研究主要聚焦在实验方面,对于 MOX 燃料第一性原理计算领域的研究,特别是针对于 MOX 燃料使用、生产过程中所产生的钚基类钙钛矿结构还缺乏系统的研究。因此,有必要开展对 MOX 燃料中钚基类钙钛矿结构的第一性原理计算研究,以深入探究其在使用和生产过程中的力学性质和稳定性,为 MOX 燃料的安全部署、使用以及下一代反应堆技术的实现提供重要的理论依据和科学支持。

1 计算方法

选用基于密度泛函理论的维也纳从头算模拟包(Vienna ab-initio simulation package, VASP)^[15-16]作为第一性原理计算的基本手段,交换关联泛函为广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)框架下的佩德-伯克-恩策霍夫泛函(Perdew-Burke-Ernzerhof functional, PBE)^[12, 14, 17],布里渊区采用 Monkhorst-Pack^[18]方法生成的 k 点网格,所有计算均在基态条件下进行,温度和压力设置为默认值,结构优化过程中,原子上的受力标准为 $0.01 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$,能量收敛标准为 10^{-6} eV/atom ,截断能设置为 520 eV ,采用 $2\pi \times 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ 的 k 点网格密度进行计算^[14]。力学性质计算过程中,采用应力-应变方法^[12-19]对优化后的结构进行计算。材料在外力的作用下会产生形变,导致材料晶体结构的相对位置变化。应变通常用 ε_{mn} 表示(m 、 n 表示应变施加的方向),晶体结构产生形变之后,就会产生相应的应力 σ_{pq} (p 、 q 表示应力的方向)。应力与应变之间的关系通常用弹性常数表示为

$$\sigma_{pq} = C_{pqmn} \varepsilon_{mn} \quad (1)$$

弹性常数 C_{pqmn} 由 81 个分量组成,但是它们并

不都是相互独立的, p 和 q 、 m 和 n 均可互换, 弹性常数可简写为 C_{ij} , 即为弹性常数张量, 可表示为

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial e_i \partial e_j} \quad (2)$$

式中: E 为杨氏模量; i 为施加力的方向; j 为施加力引起的应变的方向; V 为晶胞体积。

根据计算出的弹性常数, 通过 Born 力学稳定性^[20]判据判断结构稳定性, 并利用 VASPKIT^[21]通过弹性常数 C_{ij} 来得到力学性质。

2 晶胞结构优化

采用 CALPYSO 晶体结构预测方法^[18], 结合力学稳定性、热力学稳定性和动力学稳定性, 获得 8 种可能存在的稳定 Pu-TM-O 体系结构模型, 通过结构优化对预测得到的模型进行弛豫, 为后续的力学性质计算奠定基础。预测得到的结构如图 1 所示, 结构优化后 Pu-TM-O 结构晶格参数如表 1 所示。

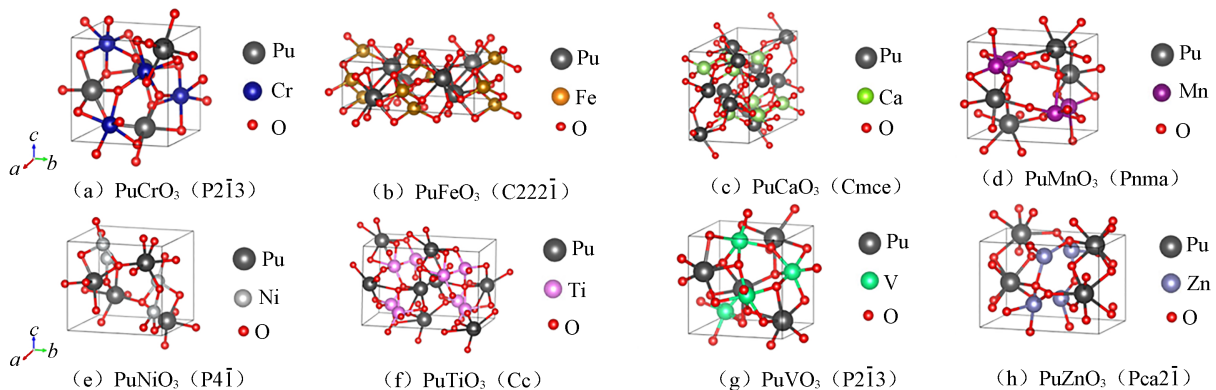


图 1 8 种钚基类钙钛矿结构

Fig. 1 Eight plutonium-based perovskite structures

表 1 结构优化后 Pu-TM-O 结构晶格参数

Table 1 Lattice parameters of Pu-TM-O structures after structural optimization

结构	晶系/空间群	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	α	β	γ	$V/\text{\AA}^3$
PuCrO ₃	立方/P2 $\bar{1}$ 3	6.081	6.081	6.081	90.000	90.000	90.000	224.917
PuFeO ₃	正交/C222 $\bar{1}$	6.662	9.661	3.360	90.000	90.000	90.000	216.241
PuGaO ₃	正交/Cmce	13.015	5.391	7.648	90.000	90.000	90.000	536.586
PuMnO ₃	正交/Pnma	5.460	6.853	6.180	90.000	90.000	90.000	231.242
PuNiO ₃	四方/P4 $\bar{1}$	6.792	6.792	6.313	90.000	90.000	90.000	291.269
PuTiO ₃	单斜/Cc	7.039	10.165	6.946	90.000	91.190	90.000	496.916
PuVO ₃	立方/P2 $\bar{1}$ 3	6.092	6.092	6.092	90.000	90.000	90.000	226.126
PuZnO ₃	正交/Pca2 $\bar{1}$	5.445	8.111	5.614	90.000	90.000	90.000	247.908

注: a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 为晶格常数。

通过 VESTA 软件对晶体结构进行可视化分析, 发现在 8 种 Pu-TM-O 结构中, 有 4 种正交结构, 分别为 PuFeO₃、PuGaO₃、PuMnO₃、PuZnO₃, 2 种立方结构, 分别为 PuCrO₃、PuVO₃, 1 种单斜结构 PuTiO₃ 以及 1 种四方结构 PuNiO₃。基于以上 8 种结构, 开展力学稳定性分析, 通过计算各个结构的弹性模量、泊松比、柯西压力等, 对其力学性能进行分析研究。

3 力学稳定性分析

根据晶体对称性, 晶体可分为 7 大晶系、14 种布拉维格子、32 种点群、230 种空间群。采用 Born 稳定性准则^[22-25], 对 8 种钚基类钙钛矿结构的力学稳定性进行判断。通过力学稳定性判据, 对 8 种钚基类钙钛矿结构的力学稳定性进行判断, 结果如下。

PuVO₃、PuCrO₃结构属于立方晶系, 对于立方晶系而言, 其弹性常数矩阵由独立的3个弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 组成, 其力学稳定性判据为

$$C_{44} > C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (3)$$

PuFeO₃、PuGaO₃、PuMnO₃、PuZnO₃结构属于正交晶系, 对于正交晶系而言, 其弹性常数矩阵由独立的9个弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 组成, 其力学稳定性判据为

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0 \\ C_{66} > 0, C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - \\ C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \end{cases} \quad (4)$$

PuTiO₃结构属于单斜晶系, 对于单斜晶系而言, 其弹性常数矩阵由独立的13个弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{15} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{25} 、 C_{33} 、 C_{35} 、 C_{44} 、 C_{46} 、 C_{55} 、 C_{66} 组成, 其力学稳定性判据为

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{11}C_{12} - C_{12}^2 > 0, C_{44} > 0, C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{11}(C_{22}C_{33}C_{55} + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{33}C_{25}^2 - C_{22}C_{35}^2 - \\ C_{55}C_{23}^2) - C_{12}(C_{12}C_{33}C_{55} + C_{23}C_{15}C_{35} + C_{13}C_{25}C_{35} - \\ C_{33}C_{15}C_{25} - C_{12}C_{35}^2 - C_{13}C_{23}C_{55}) + C_{13}(C_{12}C_{33}C_{55} + \\ C_{22}C_{33}C_{15} + C_{13}C_{25}^2 - C_{23}C_{15}C_{25} - C_{22}C_{13}C_{55}) - \\ C_{15}(C_{12}C_{33}C_{55} + C_{22}C_{33}C_{15} + C_{13}C_{23}C_{25} - C_{15}C_{23}^2 - \\ C_{12}C_{33}C_{25} - C_{22}C_{13}C_{35}) > 0 \end{cases} \quad (5)$$

PuNiO₃结构属于四方晶系 II, 对于四方晶系 II 而言, 其弹性常数矩阵由独立的7个弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{16} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{66} 组成, 其力学稳定性判据为

$$\begin{cases} C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2 > 0 \\ C_{44} > 0, C_{11} - |C_{12}| > 0 \\ C_{66}(C_{11} - C_{12}) - 2C_{16}^2 > 0 \end{cases} \quad (6)$$

通过上述判据, 结合表2中弹性常数矩阵的数值, 对PuCrO₃、PuFeO₃、PuGaO₃、PuMnO₃、PuNiO₃、PuTiO₃、PuVO₃、PuZnO₃ 8种钚基类钙钛矿结构的力学稳定性进行计算。结果表明, PuVO₃、PuCrO₃结构满足立方晶系力学稳定性判据, PuFeO₃、PuGaO₃、PuMnO₃、PuZnO₃结构满足正交晶系力学稳定性判据, PuTiO₃结构满足单斜晶系力学稳定性判据, PuNiO₃结构满足四方晶系 II 力学稳定性判据。

4 力学性能分析

材料的力学性能通常由弹性常数表征, 反映应力与应变之间的关系。弹性常数矩阵均为 6×6 的矩阵, 通过拟合应力-应变曲线求解。基于弹性常数, 可计算体积模量、剪切模量等力学性能参数^[26-28]。本文计算了8种钚基类钙钛矿结构的力学性能参数, 并对其力学性能进行了分析。

表2 Pu-TM-O结构的弹性常数

Table 2 Elastic constants of Pu-TM-O structures

C_{ij}	PuZnO ₃	PuFeO ₃	PuGaO ₃	PuMnO ₃	PuNiO ₃	PuTiO ₃	PuVO ₃	PuCrO ₃
C_{11}	195.907	293.246	217.535	143.111	171.764	146.311	291.172	252.518
C_{12}	44.056	120.576	83.094	90.810	31.216	92.111	162.157	168.497
C_{13}	112.847	183.962	63.811	90.592	61.896	127.608	—	—
C_{15}	—	—	—	—	—	-29.628	—	—
C_{16}	—	—	—	—	3.346	—	—	—
C_{22}	109.073	206.408	407.286	325.253	176.347	161.105	—	—
C_{23}	84.936	151.441	145.827	26.094	—	116.769	—	—
C_{25}	—	—	—	—	—	-4.321	—	—
C_{33}	259.019	334.047	203.177	144.427	174.797	215.388	—	—
C_{35}	—	—	—	—	—	-1.290	—	—
C_{44}	45.545	79.182	37.551	53.466	21.423	48.897	83.508	65.26
C_{46}	—	—	—	—	—	-6.337	—	—
C_{55}	77.752	63.244	38.707	62.878	—	53.347	—	—
C_{66}	46.090	32.140	32.100	57.926	14.150	68.609	—	—

4.1 抗弹性形变能力分析

弹性模量是衡量材料在受到外加应力时抵抗形变能力的重要参数,主要包括杨氏模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B 。基于获得的弹性常数,可以通过 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[27-28]计算弹性模量。通常来说,体积模量和剪切模量可以由 Voigt 算法和 Reuss 算法得到结构的平均值

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (7)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (8)$$

$$E = \frac{9GB}{3B + E} \quad (9)$$

式中: B_V 、 G_V 是由 Voigt 算法得到的体积模量和剪切模量; B_R 、 G_R 是由 Reuss 算法得到的体积模量和剪切模量。对于立方晶系而言,其可以表示为

$$B_V = B_R = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (10)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (11)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (12)$$

体积模量反映了材料的抗压缩性能,也就是材料处于外部压力下的表现。体积模量数值越高,材料对外部压力的抵抗能力越强。杨氏模量和剪切模量反映了材料的抗变形能力,即杨氏模量和剪切模量越大,材料的抗变形能力越强。8种钷基类钙钛矿结构的体积模量、杨氏模量和剪切模量的分布情况如图2所示。可以看出,PuVO₃的 B 、 E 和 G 值显著高于其他结构,表明PuVO₃具有更高的刚度和强度,抗弹性形变能力强,而PuNiO₃的 B 、 E 、 G 值相对较低,说明其抗弹性形变能力较弱。同时从Cr到Ni, B 、 E 和 G 值呈现出下降趋势,从Ni到V呈现上升趋势,到Zn又有所下降。但PuMnO₃的 E 、 G 值与PuVO₃的 B 、 E 、 G 值高于周围原子,可能与Mn、V较强的金属键以及电子结构有关,后续将进一步加深研究。8种钷基类钙钛矿结构的抗压缩能力从大到小排序为PuVO₃、PuCrO₃、PuFeO₃、PuGaO₃、PuTiO₃、PuMnO₃、PuZnO₃、PuNiO₃。抗变形能力从大到小排序为PuVO₃、PuFeO₃、PuCrO₃、PuMnO₃、PuGaO₃、PuZnO₃、PuTiO₃、PuNiO₃。抗压缩能力和抗变形能力的趋势基本一致,综合考虑抗压缩性能和抗形变性能,可以看出,PuVO₃的抗弹性形变能力最好。

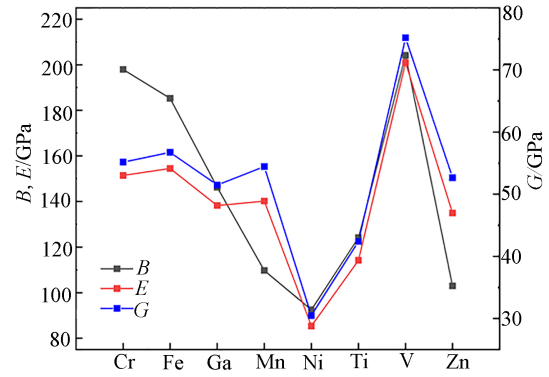


图2 Pu-TM-O体系 $B/E/G$ 分布

Fig. 2 $B/E/G$ distribution of Pu-TM-O systems

4.2 塑性脆性和硬度分析

泊松比 ν 可以衡量化合物受到剪切应力时的稳定性,即剪切稳定性^[29-31],根据经验,泊松比大于0.31的材料可以视其具有延展性,泊松比越大则延展性越好。Pugh比(B/G)通常用来预测材料的脆性和延展性,若材料 B/G 的值大于1.75^[32-33],则表现出良好的塑性;反之则表现出脆性性质, ν 的计算公式为

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (13)$$

此外,柯西压力 C_k 也可用于评估材料的延展性。对于延展性较好的材料来说,柯西压力表现出正值,而柯西压力为负值通常表现出脆性^[34]。不同晶系的柯西压力表达式不同,比如对于立方晶系而言, C_k 可表示为

$$C_k = \frac{C_{11} - C_{13}}{2} \quad (14)$$

同时,基于已经得到的力学性能参数可以进一步研究材料的显微硬度 H ^[35],显微硬度越大,材料的抗塑性变形能力越强,抗磨性能也越好, H 的计算公式为

$$H = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)} E \quad (15)$$

计算结果如表3所示,通过对 B/G 的结果进行分析,发现PuCrO₃等8种结构均表现出塑性。对显微硬度的研究表明,8种结构的抗磨能力从大到小排序为PuZnO₃、PuMnO₃、PuVO₃、PuGaO₃、PuFeO₃、PuTiO₃、PuCrO₃、PuNiO₃。

对泊松比和柯西压力的结果进行分析可以得到,PuCrO₃、PuFeO₃、PuGaO₃、PuMnO₃、PuNiO₃、PuTiO₃、PuVO₃ 7种钷基类钙钛矿结构均表现出延展性,而PuZnO₃结构位于延展性和脆性之间。

4.3 各向异性和各向同性分析

材料的各向异性因素决定了一个物理量在不同方向上的性能参数。通过 ElasticPOST^[36] 计算出 8 种 Pu-*TM*-O 体系的杨氏模量、剪切模量^[12]。8 种 Pu-*TM*-O 体系的三维表面结构如图 3 所示。在 3D 方向相关的显示中，球形表示各向同性，而扭

曲的形状表示各向异性。红色区域表示在该方向上的力学性能较强，蓝色区域表示在该方向上的力学性能较弱。

由图 3 可以得到，PuCrO₃ 和 PuVO₃ 结构的三维杨氏模量和剪切模量呈现出规则的圆形，表明 PuCrO₃ 和 PuVO₃ 的杨氏模量和剪切模量均表现

表 3 Pu-*TM*-O 结构的力学性能参数

Table 3 Mechanical property parameters of Pu-*TM*-O structures

结构	<i>B</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>B</i> / <i>G</i>	ν	<i>H</i> /GPa ^[28]	<i>C_k</i> /GPa
PuCrO ₃	197.963	151.437	55.168	3.588	0.373	1.671	103.2
PuFeO ₃	185.253	154.488	56.755	3.264	0.361	2.304	41.4
PuGaO ₃	146.248	138.237	51.486	2.841	0.342	2.892	45.5
PuMnO ₃	109.718	140.166	54.451	2.015	0.287	6.085	37.3
PuNiO ₃	92.486	85.358	30.467	3.036	0.352	1.016	9.8
PuTiO ₃	124.089	114.191	42.399	2.927	0.347	2.081	43.2
PuVO ₃	204.106	200.888	75.185	2.715	0.336	4.746	78.6
PuZnO ₃	102.946	134.938	52.647	1.955	0.282	6.226	-1.5

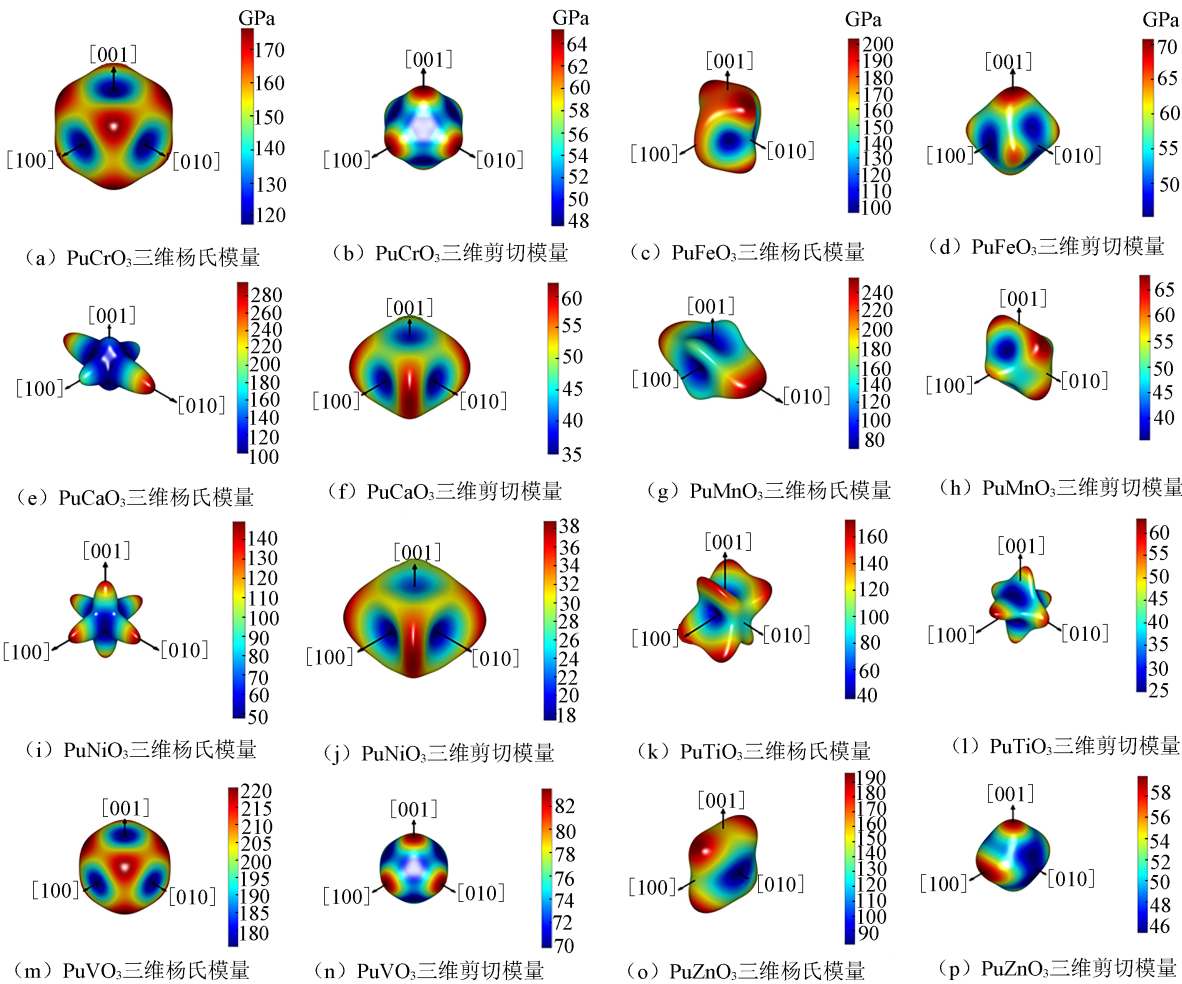


图 3 8 种钚基类钙钛矿结构的三维杨氏模量和剪切模量

Fig. 3 Three-dimensional Young's and shear moduli of eight plutonium-based perovskite structures

出较强的各向同性, 而 PuFeO_3 、 PuGaO_3 、 PuMnO_3 、 PuNiO_3 、 PuTiO_3 、 PuZnO_3 6 种结构的三维杨氏模量和剪切模量则表现出较强的不规则性, 表明这 6 种结构的各向异性较强。

以 PuMnO_3 的三维杨氏模量图为例, $[010]$ 方向上的杨氏模量数值为 220~240 GPa, 而 $[001]$ 和 $[100]$ 方向上的杨氏模量数值为 80~100 GPa, 两者数值相差较大, 表明 PuMnO_3 材料的各向异性较强。

5 结论

基于已有的 Pu-TM-O 体系研究结果, 采用第一性原理计算方法, 以 Pu 与过渡金属元素 Cr、Fe、Ga、Mn、Ni、Ti、V、Zn 形成的 Pu-TM-O 体系为研究对象, 系统开展了结构优化和力学性质的计算分析。采用应力-应变方法对 Pu-TM-O 体系的力学参数进行计算, 并基于 Born 力学稳定性判据分析了不同结构的力学稳定性。同时, 对 8 种结构的各向同性、各向异性进行分析, 为后续的实验研究提供理论依据和研究方向, 主要结论如下。

1) 系统研究了 Pu-TM-O 体系的晶格特性, PuCrO_3 ($\text{P2}_1\bar{3}$)、 PuVO_3 ($\text{P2}_1\bar{3}$) 属于立方晶系, PuNiO_3 (P4_1) 属于四方晶系, PuTiO_3 (Cc) 属于单斜晶系, PuFeO_3 ($\text{C} 222_1$)、 PuGaO_3 (Cmce)、 PuMnO_3 (Pnma)、 PuZnO_3 ($\text{Pca}2_1$) 属于正交晶系。

2) 根据 Born 力学稳定性判据, 8 种钷基类钙钛矿结构在力学上均表现为稳定结构。

3) 对 8 种结构的力学性能进行分析得到, PuVO_3 抗压缩能力和抗变形优于其他结构, PuZnO_3 的抗磨能力最强, PuCrO_3 、 PuFeO_3 、 PuGaO_3 、 PuMnO_3 、 PuNiO_3 、 PuTiO_3 、 PuVO_3 7 种钷基类钙钛矿结构均表现出延展性, 而 PuZnO_3 结构介于延展性和脆性之间, 8 种结构均表现出塑性。

4) PuCrO_3 和 PuVO_3 结构所表现出的各向同性较强, 其余 6 种结构均在不同程度上表现为各向异性。

参考文献

- [1] HECKER S S. The complex world of plutonium science[J]. MRS Bulletin, 2001, 26(9): 672-678.
- [2] MOORE K T, VAN D L G. Nature of the 5f

states in actinide metals[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 235-298.

- [3] PARRISH R, AITKALIYEVA A. A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 510: 644-660.
- [4] BURAKOVSKY L, PRESTON D L, GREEN A A. Liquidus curve of uranium plutonium mixed oxide (MOX) system[J]. Frontiers in Nuclear Engineering, 2025, 3: 1487828.
- [5] MIDDLEBURGH S C, LEE W E, RUSHTON M J D. Ceramics in the nuclear fuel cycle[M]// Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage. Amsterdam: Elsevier, 2020: 63-87.
- [6] ORLOVA A I, OJOVAN M I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization[J]. Materials, 2019, 12(16): 2638.
- [7] ANDERSON E B, BURAKOV B E. Ceramics for the immobilization of plutonium and americium: current progress of R&D of the V. G. Khlopin Radium Institute[J]. MRS Online Proceedings Library, 2003, 807(1): 807-812.
- [8] KLEYKAMP H, PASCHOAL J O, PEJSA R, et al. Composition and structure of fission product precipitates in irradiated oxide fuels: correlation with phase studies in the Mo-Ru-Rh-Pd and BaO- UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 1985, 130: 426-433.
- [9] RUSSELL L E, HARRISON J D L, BRETT N H. Perovskite-type compounds based on plutonium[J]. Journal of Nuclear Materials, 1960, 2(4): 310-320.
- [10] 魏纪源, 兰越景, 叶荣兴, 等. 锆钴贮氚材料的表面氧毒化机制研究[J]. 火箭军工程大学学报, 2024, 38(5): 25-34, 43.
- WEI J Y, LAN Y J, YE R X, et al. Poisoning mechanism of oxygen on surface of zirconium cobalt tritium storage material[J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2024, 38(5): 25-34, 43.
- [11] QIU R Z. Circumventing the metastable states within DFT+ U through random orbital-dependent local perturbation[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2025, 21(3): 1360-1368.
- [12] LI X Q, XIE X Y, SHI M Y, et al. Structural, magnetic, mechanical, thermodynamic, and electronic properties of PuAlO_3 : a first-principles study[J]. AIP Advances, 2023, 13(6): 065304.
- [13] FULLARTON M L, QIN M J, ROBINSON M,

- et al. Structure, properties and formation of Pu-CrO₃ and PuAlO₃ of relevance to doped nuclear fuels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (46): 14633-14640.
- [14] LI S C, YE X Q, LIU T, et al. New insight into the structure of PuGaO₃ from ab initio particle-swarm optimization methodology[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (45): 22798-22808.
- [15] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [16] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(1): 558-561.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77 (18): 3865-3868.
- [18] WANG Y C, LYU J, ZHU L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(9): 094116.
- [19] 王嘉华. 钛铝合金力学性质与热力学性质研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019: 16-22.
- WANG J H. Research on mechanical and thermodynamic properties of titanium-aluminum alloys[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019: 16-22.
- [20] 刘瑶, 翟芳艺, 米国发, 等. Zr-Be二元体系金属间化合物结构、电子、力学和热力学性能的第一性原理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(5): 1643-1649.
- LIU Y, ZHAI F Y, MI G F, et al. First-principles investigation on structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of intermetallics in Zr-Be binary system[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(5): 1643-1649.
- [21] MOMMA K, IZUMI F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2008, 41(3): 653-658.
- [22] BORN M. On the stability of crystal lattices. I [J]. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1940, 36(2): 160-172.
- [23] WANG V, XU N, LIU J C, et al. VASPKIT: a user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. *Computer Physics Communications*, 2021, 267: 108033.
- [24] ZHANG G T, BAI T T, FENG G D, et al. Crystal structures and mechanical properties of TaB5 and TaB6 from first-principles calculations [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 41: 110318.
- [25] 高娟, 刘其军, 蒋城露, 等. 7大晶系的力学稳定性判据及其应用: 以SiO₂为例[J]. *高压物理学报*, 2022, 36(5): 3-13.
- GAO J, LIU Q J, JIANG C L, et al. Criteria of mechanical stability of seven crystal systems and its application: taking silica as an example[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2022, 36(5): 3-13.
- [26] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, 65(5): 349-354.
- [27] MARMIER A, LETHBRIDGE Z A, WALTON R I, et al. ELAM: a computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties[J]. *Computer Physics Communications*, 2010, 181(12): 2102-2115.
- [28] GAILLAC R, PULLUMBI P, COUDERT F X. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28 (27): 275201.
- [29] PETTIFOR D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics[J]. *Materials Science and Technology*, 1992, 8 (4): 345-349.
- [30] 杨彪, 易勇, 王丽阁, 等. V-5Cr-5Ti合金弹性和力学性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2024, 41(2): 137-142.
- YANG B, YI Y, WANG L G, et al. First-principles study on the elastic and mechanical properties of V-5Cr-5Ti alloy[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2024, 41(2): 137-142.
- [31] GERCEK H. Poisson's ratio values for rocks[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 2007, 44(1): 1-13.
- [32] LIU W N, NIU Y T, LI W Q. Theoretical prediction of the physical characteristic of Na₃MO₄ (M= Np and Pu): the first-principles calculations[J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (16): 25359-25365.
- [33] HUME-ROTHERY W. Elasticity and anelasticity of metals[J]. *Nature*, 1949, 164: 84-85.
- [34] PUGH S F. XCII. Relations between the elastic

- moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367): 823-843.
- [35] CHEN X Q, NIU H Y, LI D Z, et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses[J]. Intermetallics, 2011, 19(9): 1275-1281.
- [36] LIAO M Q, LIU Y, CUI P C, et al. Modeling of alloying effect on elastic properties in BCC Nb-Ti-V-Zr solid solution: from unary to quaternary [J]. Computational Materials Science, 2020, 172: 109289.
- (编辑: 于福兴)