评述

铜系氮化物燃料性质的第一性原理模拟研究进展

张玉娟^{1,2}, 周张健¹, 蓝建慧², 柴之芳², 石伟群^{2*}

1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

收稿日期: 2016-03-15; 接受日期: 2016-07-25; 网络版发表日期: 2016-11-30

国家自然科学基金(编号: 11505006, 21577144, 91326202)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: FRF-TP-15-074A1)、中国博士后科学基金(编号: 2015T80136)和中国科学院战略研究项目(编号: XDA030104)资助

摘要 铜系氮化物作为未来先进核能系统中的重要候选核燃料近年来备受科学界关注. 由于铜系元素具有放射性和化学毒性, 在实验上开展铜系元素相关的研究工作通常受到诸多条件限制, 因此, 对铜系氮化物的结构和性能作出前瞻性的理论预测具有重要意义. 本文在分析和归纳大量文献的基础上, 结合本实验室在铜系氮化物第一性原理计算方面的研究结果, 从以下 4 个方面总结了当前国内外在铜系氮化物理论研究工作的工作进展: 理论模拟方法发展、基态电子性质、相变和结构缺陷形成及扩散行为, 以期为氮化物燃料的实验研究和应用提供理论参考. 另外, 本文还归纳了当前铜系氮化物研究中亟需解决的科学问题.

关键词 铜系氮化物, 缺陷, 裂变产物, 第一性原理

1 引言

煤炭、石油等传统化石能源日益耗竭以及人类对能源需求的不断增长, 激发了世界各国对核能的需求. 与常规化石能源相比, 核能具有能量密度高、清洁、经济等优点. 核能作为缓解能源危机和环境污染的有效途径之一, 在电力供应等领域发挥着重要的作用^[1]. 目前为止, 全球约有 400 多个反应堆在运行, 分布在 30 多个核能国家. 美国每年生产的核电居世界首位, 在消耗的电能中占比 19%, 法国的核电满足了其 80% 的电力需求. 在中国, 大力发展核能也已成为能源长期发展规划的重点. 据国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)的数据

显示, 截至 2015 年 12 月 31 日, 全球正在建造的核反应堆达到 64 个, 中国在建的有 21 个^[2].

目前全世界运行的反应堆绝大多数是热堆, 核燃料循环是制约未来先进核能发展的主要瓶颈之一, 决定着未来先进核能系统的可行性、安全性和经济性. 铜系氮化物尤其氮化铀是极佳的核燃料. 与传统的氧化物燃料相比, 铜系氮化物具有高铜系元素密度、高熔点和高热率等优势, 成为先进核能系统的重要候选燃料^[3]. 美国 Gen4 Energy 公司(原 Hyperion Power Generation 公司)于 2009 年建立了以氮化铀为燃料的小型铅-铋快堆(功率为 70 MW). 近年来, 铀氮分子材料的实验可控合成也取得了重要进展, 激起了科学界对铜系氮化物研究的浓厚兴趣^[4-6].

引用格式: 张玉娟, 周张健, 蓝建慧, 柴之芳, 石伟群. 铜系氮化物燃料性质的第一性原理模拟研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 92–99
Zhang Y, Zhou Z, Lan J, Chai Z, Shi W. Recent Progress of actinide nitride fuel properties through first-principles simulation. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 92–99, doi: 10.1360/N032016-00057

锕系元素具有放射性和化学毒性,因此在实验上开展锕系元素相关的研究工作通常受到诸多条件限制.随着材料高通量计算科学的发展,开展辐照条件下锕系元素材料行为的高通量计算已经逐渐成为一种高效、低成本、可靠的研究手段.美国能源部的报告甚至称“核能的未来在于软件”,由此可见超级计算和模拟对于核能发展的重要性.高通量的模拟计算用途广泛,可应用于探索辐照缺陷与金属原子、杂质等的相互作用规律,揭示辐照条件与材料性能的关系,预测材料服役性能的演化和使用寿命,逐渐完善极端条件下材料行为的数据库建设,实现极端条件下可靠、快速的结构预测、性能调控和材料设计.近年来,第一性原理计算方法已经取得了突飞猛进的发展,成为研究锕系氮化物材料物化性质的重要手段之一.基于该模拟技术,研究者们重点研究了锕系氮化物的基态电子性质、相变和结构缺陷形成以及杂质扩散行为等,本文将对以上几个方面的研究现状进行总结和展望.

2 模拟理论方法发展

锕系元素的理论研究涉及相对论效应和电子强关联效应,这些效应是传统的密度泛函理论无法处理的.例如,传统的密度泛函理论预测 UN 的基态属于铁磁性,与实验观察到的反铁磁基态性质不一致^[7,8].近年来,基于密度泛函理论的锕系材料计算方法取得了突破性进展,如杂化密度泛函方法^[9]、自洽场相互作用校正^[10]和密度泛函理论加 U (DFT+U) 方法^[11].上述方法校正了 5f 电子间的强关联相互作用,使得准确模拟大体系的锕系材料成为可能.杂化密度泛函方法^[9]在关联能项中引入了非局域的 Hartree-Fock 交换项,校正了传统密度泛函理论(DFT)方法在处理自相互作用方面的不足.此方法能够准确描述绝缘材料的构型、态密度和光学带隙性质等. Wen 等^[9]采用杂化密度泛函方法较准确描述了锕系二氧化物的电子和结构性质,但对锕系氮化物和碳化物的电子性质方面的计算还有待提高.自洽场相互作用校正^[10]则可以看成是考虑动态库仑屏蔽相互作用的广义 Hartree-Fock 近似.它被用来消除自旋极化的局域密度近似 LSDA 能带结构理论中的不真实的电子与自身的相互作用. Chantis 等^[12]采用自相互作用修正方法描述了锕系金属的 f 轨道的电子间相互作用,

发现 f-电子关联相互作用主要表现在铀未占据的 f 态的激发态光谱中. Petit 等^[13]将此方法应用在锕系氮化物的基态电子结构计算中. DFT+U 方法是在哈密顿量上增加了 Hubbard U 项,通过该项可以校正电子间的强关联相互作用能. DFT+U 方法已经发展成为锕系材料领域有效的理论研究工具.

针对 DFT+U 计算中的亚稳态问题, Dorado 等^[14]发展了占据矩阵控制(occupation matrix control, OMC)方法,即列举出体系中所有可能的亚稳态并构建这些电子态对应的近似占据矩阵,确保多电子波函数对应于这些投影波矢所选择的状态.对 UO₂ 点缺陷的第一性原理计算显示, OMC 方法在模拟锕系化合物的点缺陷行为方面具有可行性.但该方法的缺点在于, OMC 方法寻找体系基态需要识别大量可能的亚稳态,构建相应的占据矩阵,并对每一个亚稳态进行测试,是一种费时且昂贵的方法. Meredig 等^[15]开发了 U-ramping 方法,即将 Hubbard 参量 U 和交换参量 J 从零开始绝热地增加到足够大的数值,将每一组 U 和 J 对应的电子密度和波函数作为下一组参数对应的这两个函数的初始猜测.针对每一组 U 和 J,此种方法都要优化得到体系的电子密度和波函数,因而 U-ramping 方法在计算诸如点缺陷性质时也存在耗时大、计算昂贵的问题. Geng 等^[16]开发了准退火(quasi annealing, QA)方法,即在不施加对称性约束的条件下,采用自洽性和结构优化的迭代过程.由于取消了对体系对称性的约束条件,该方法同样存在计算相对昂贵的缺点. Gryaznov 等^[8,11]开发了降低控制对称(controlled symmetry reduction, CSR)方法,即利用晶胞变形或原子位移使低能级态劈裂成为多个电子态,并确保正确的单电子占据态,依此获得的波函数用作初始变形和对称性的初态.采用 CSR 方法解决了 DFT+U 方法模拟 UN 时遇到的多极值问题,可确保 UN 基态预测的准确性.

此外,第一性原理动力学方法结合了求解 Schrödinger 方程的第一性原理方法和经典分子动力学方法,已经逐渐成为锕系材料迁移动力学过程模拟的重要理论研究工具.由于 5f 电子同时具有局域性和巡游性,针对锕系元素的传统力场开发工作遇到了极大挑战,开发适合描述锕系元素性质的原子势难度极大,该现状极大地限制了经典分子动力学在锕系固体材料方面的应用.第一性原理动力学方法与经典分子动力学方法的最大区别在于获取粒子

间作用力的方式. 经典分子动力学方法中的作用力是由势函数得到的, 而第一性原理动力学方法是从电子波函数出发, 由 Hellmann-Feynman 定理^[17]得出粒子间的作用力. 利用第一性原理分子动力学方法, Zhang 等^[18]模拟了有限温度范围内(300~1000 K) Xe 在 UN 中的扩散行为, 并找出了最佳的扩散路径.

3 基态电子性质

在低温下, 铜系氮化物主要包括两种类型的晶体结构: AnN (An 为铜系元素) 的 NaCl 型结构和 AnN₂ 的萤石型结构. 图 1 给出了这两种铜系氮化物的原子结构示意图, 其中绿色球代表铜系原子, 红色球代表氮原子. 在 AnN 的晶格结构中, An 占据(0, 0, 0)位置, N 占据(0.5, 0.5, 0.5)位置. 在 AnN₂ 的晶格结构中, An 占据(0, 0, 0)位置, N 占据(0.25, 0.25, 0.25)位置. 采用广义梯度近似加 U (generalized gradient approximation, GGA+U)方法, Obodo 等^[19]研究了前铜系元素的氮化合物 AnN 和 AnN₂ (An=Th、Pa、Np、U 和 Pu)的电子结构和力学性质. 在电学性质方面, 研究发现除 UN₂ 晶体外的铜系氮化物均具有半导体属性; 在磁学性质方面, UN、NpN、PuN、NpN₂ 和 PuN₂ 具有沿 z-轴磁矩的磁性体系, 而其他铜系氮化物都是非磁性的; 在机械稳定性方面, 除 ThN₂ 外的铜系氮化物都具有机械稳定性. 采用 FP-LAPW+L0 (full potential all-electron linearized augmented plane wave plus local orbital method)方法, 美国的 Atta-Fyynn 和 Ray^[20]研究了 AnN (An=Ac、Th、Pa、U、Np、Pu 和 Am)的晶格常数、体弹性模量、态密度、电荷分布等基态性质. 能量分析显示, AcN、ThN 和 PaN 具有非磁性基态, 而 UN、NpN、PuN 和 AmN 的基态则呈现铁磁性, 这与第一性原理方法获得的结论一致. 然而根据实验报道^[7], UN、PuN 和 AmN 的基态均不是铁磁性结构, 而 NpN 和 ThN 的基态则分别呈现铁磁性和非磁性结构.

在低温条件下, UN 材料具有反铁磁性(对应的 Néel 温度为 53 K)^[7]. Zhang 等^[21]结合 GGA+U (generalized gradient approximation, GGA; $U=2$ eV)方法和 QA 方法来校正 UN 体系的强电子关联效应, 准确描述了 UN 的反铁磁基态性质, 并计算得到铀原子的磁距为 $1.619 \mu_B$. 从获得的电子态密度分布, 他们确认了 UN 的金属属性, 并利用态密度积分得到

图1 (a) NaCl 型 AnN 和(b)萤石型 AnN₂ 的原子结构示意图 (绿色和红色球分别代表 An 和 N 原子) (网络版彩图)

U 5f 电子在费米能级内的占据数约为 2.4, 与实验数据十分吻合(2.2 ± 0.5)^[22]. 在能量区间 -5.5~-2.5 eV 内, 观测到了 U 的 6d 和 5f 轨道与 N 的 2p 轨道的杂化作用, 反映出 U-N 键中含有一定的共价性成分. Gryaznov 等^[8]采用 DFT+U 方法研究了 UN 体系的强电子关联效应, 研究发现自旋-轨道耦合作用对 U 原子的磁矩再现具有重要作用. 该工作通过不同程度的四方晶格畸变详细分析了体系的亚稳态, 讨论了亚稳态和基态结构特性和磁学性质. 通过分析 Hubbard 参量值与晶格常数、U 原子自旋、总磁性、磁序和态密度等基态性质, 获得了有效的 Hubbard U 值 1.85 eV, 并基于该值准确再现了体系的反铁磁磁序, 但 U 原子的总磁矩和晶胞体积则略高于实验值.

Petit 等^[13]采用自关联相互作用校正的局域自旋密度近似方法(self-interaction corrected local spin-density approximation, SIC-LSD)研究了 AnN (An 为铜系元素)的基态价电子分布. 从图 2 的差分电荷密度分布 $\Delta n(r) = n(\text{AnN}) - n(\text{An}) - n(\text{N})$ 中, 描述了铜系金属 An 与 N 的相互作用. 差分电荷密度公式中 $n(\text{AnN})$ 为 AnN 体系的总电荷密度, $n(\text{An})$ 和 $n(\text{N})$ 分别为金属 An 原子和 N 原子的总电荷密度. 从图 2 中 UN、NpN、PuN 和 AmN 的差分电荷密度分布可以观察到, 由于 N 原子的电负性强于金属铜系 An 原子, N 原子附近出现电荷聚集, 铜系 An 原子附近出现电荷损失. 这种电荷由铜系 An 原子向 N 原子转移的现象反映出 An-N 化学键的离子性. 但是 AcN、ThN 和 PaN 的差分电荷密度分布图中, 这种电荷转移趋势很难观察到, 尤其在 PaN 的差分电荷密度分布中, Pa 附近一个区域电荷减少, 另一区域电荷增加, 表明 Pa-N 化学键出现了共价键的成分. 另外, 他们还发现随着原子序数的增加, 5f 电子的局域化程度逐渐增加, UN 中 5f 电子表现出部分局域化的特点, CmN (f^7)和 AmN (f^6)

图 2 锕系一氮化物在(001)面上的差分电荷密度分布图^[13](单位: e/cubic bohr) (网络版彩图)

中 5f 电子则表现为全局域化分布. 锕系原子 5f 电子的局域化转变还导致了 PuN 到 AmN 的晶格常数突增. Sedmidubský 等^[23]报道指出, 从 ThN 到 AmN, 晶体的结合能随着锕系元素原子序数的增加而呈线性增加趋势, 这与金属 An 中观察到的趋势是一致的. 但 ThN 和 PaN 明显偏离这种线性趋势, 这种偏离正是由于锕系元素 6d 和 5f 电子的特殊行为, 从 AcN 到 AmN, An 与 N 之间键合主要是离子性的, 而 Am 之后的氮化物出现了共价键成分.

Suzuki 等^[24]采用基于局域自旋密度近似的第一性原理方法模拟了 NaCl 型 NpN 的电子结构、磁学和光学等性质. 计算结果显示, 该材料中 Np 的正电场梯度(electric field gradient, EFG)不同于自由离子 Np³⁺的负电场梯度, 表明自旋-轨道耦合作用和共价键作用在这种材料中占有重要地位. 在电子性质方面, 自旋极化和自旋-轨道耦合这两种效应导致 NpN 的能带结构发生了较大程度的能量劈裂.

值得注意的是, 由于锕系元素 5f 电子的巡游性、强电子关联效应及强自旋-轨道耦合等特性, 对锕系氮化物的复杂电子结构、相稳定性等问题的理论研究还存在一些争议. 以 UN₂ 的结构稳定性为例, Lu 等^[25]结合第一性原理计算和声子谱分析提出 UN₂ 为稳定结构, 而 Obodo 等^[19]则计算得出 UN₂ 为亚稳定结构, 而且 N 空穴有利于该体系的稳定性.

4 相转变

UN 存在温致二级相变现象. 二级相变即在发生

相变时, 没有体积变化和相变潜热, 只有焓、热膨胀与压缩系数等发生突变的相变. 在 Néel 温度($T_N \approx 53$ K)以下, UN 具有反铁磁性, 自旋方向沿[100]方向. 当高于 Néel 温度时, UN 转变为顺磁相. Zhang 等^[21]采用第一性原理方法证实了反铁磁性的 UN 发生了四方晶扭曲, 计算得到的晶格参数为: $a=b=4.959$ Å, $c=4.846$ Å. Marples 等^[26]采用 X 射线衍射实验观察到 UN 和 UAs 在铁磁相中的四方晶扭曲现象, 其中 UN 在低于 Néel 温度下得到($|c/a-1|=6.5 \times 10^{-4}$). 由此可见, 四方晶扭曲和磁性转变有着密切的关系, 在已发表文章中还没有关于这方面的报道, 值得以后进一步研究和探讨.

NpN 和 CmN 存在压致一级结构相变. 一级相变即在发生相变时, 有体积变化的同时有热量的吸收或释放. Panwar 等^[27]采用离子间相互作用势理论模拟了 AnN (An=Np、Cm)的压致结构相变, 发现 NpN 和 CmN 分别在 78 和 51 GPa 的高压下发生了相变, 两者的晶体结构由 NaCl-型均转变为 CsCl-型. Shibata 等^[28]通过第一性原理计算预测了 UN、NpN 和 PuN 的弹性模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和各向异性因子等力学性质, 与已有的实验结果吻合较好. 值得注意的是, 他们通过计算 NaCl-和 ZnS-型 NpN 的焓值, 预测出 NpN 在 -7.32 GPa 时将发生结构相变, 而在正压下 NaCl 型 NpN 不会发生任何结构相变.

5 结构缺陷形成及扩散行为

作为未来先进核能系统的候选燃料, 锕系氮化

物特别是铀氮化物中的铀系元素在辐照条件下将发生自我维持的裂变反应, 而在此过程中材料内部将产生空位、间隙原子、位错等大量缺陷, 这将直接导致核燃料的微观组织演变, 如级联碰撞中产生和逸出的缺陷可导致燃料热传导系数下降, 从而影响核燃料的构造和性能. Kotomin 等^[29-31]采用传统的密度泛函理论模拟了 UN 中本征点缺陷的稳定性, 通过模拟计算发现, 在 UN 中 Frenkel 和 Schottky 缺陷的形成能非常接近, 认为本征空位和间隙缺陷可以与 UN 共存, 此外还模拟了这两类缺陷及氮原子的输运性质. 但是 Kotomin 等^[29-31]采用的 UN 模型具有铁磁属性, 与实验观察到的低温反铁磁属性不相吻合. Lan 等^[32]采用 DFT+U 方法模拟了具有反铁磁属性的 UN 晶格中的 6 种单点缺陷(铀空位 U_{va} 、氮空位 N_{va} 、铀间隙 U_{int} 、氮间隙 N_{int} 、N 占据 U 位 U_N 、U 占据 N 位 N_U)和 5 种双点缺陷(N-Frenkel 对、Schottky 对、U-双空位、N-双空位和 UN-双空位)的稳定性等相关性质. 在所考虑的点缺陷中, N_{int} 缺陷是 6 种单点缺陷中形成能最低的, 即在单点缺陷中属于最稳定的结构, 而 N-Frenkel 缺陷是 5 种双点缺陷中最稳定的结构, 并且观察到由本征点缺陷导致的晶体体积肿胀现象. Kuksin 等^[33]结合第一性原理和分子动力学方法研究了 UN 中点缺陷的迁移行为, 计算发现, U 反占位缺陷在 U-富集的 UN_{1-x} 体系中发挥着重要作用, 间隙 U 原子在迁移过程中挤出 N 原子, 从而形成间隙原子 N 和 U 反占位缺陷. 由于 N-Frenkel 对和 Schottky 缺陷的形成能非常接近, U 空穴缺陷在 N-富集的 UN_{1-x} 体系中的浓度较高.

铀系氮化物极易与氧发生化学反应, 而材料氧化将直接影响燃料的制备工艺. 在 20 世纪 80 年代, Matzke 等^[34]实验研究了 O 原子在 UN 中的性质. Kotomin 等^[35]模拟研究了 O 原子杂质在 UN 中的稳定性与扩散行为, 构建了 O 原子在不同占据位置的 UN 模型, 并提出 N 位是 O 原子的最稳定位置. 通过计算 O 原子在 UN 中的溶解能和并入能, 认为 O 原子易于渗透到 UN 中, 计算得到的间隙 O 离子在 UN 中的迁移能为 2.84 eV.

在辐照条件下, 裂变产物与燃料基体和包壳会发生一系列的物理化学作用, 裂变产物将以不同的化学组态(金属沉淀、固溶体、二元氮化物沉淀等)存在. Kleykamp^[36,37]总结了裂变产物在常规氮化物核燃料中的行为脉络, 基于该工作, Matzke^[38]进一步调查

了裂变产物在氮化铀中的微观行为. 依据裂变产物在燃料中的化学形态, 裂变产物可以划分为以下几种: (1) 可溶裂变产物, 包括稀土元素 Y、La、Ce、Nd、Gd、Nb 和 Zr; (2) 不可溶裂变产物, 包括惰性金属 Mo、Ru、Rh 和 Pd; (3) 易挥发性裂变产物, 包括惰性气体(Xe、Kr 和 He)、卤素(Br 和 I)、碱金属(Rb 和 Cs)和氧族元素(Te 和 Se). 在裂变气体中, Xe、Kr 和 He 由于具有化学惰性, 不易与核燃料中的其他元素发生反应, 而卤族和碱金属则易与其他挥发性元素发生反应并生成 CsI 等化合物. Zhang 等^[21,39]采用 DFT+U 方法模拟了固态裂变产物对铀氮化物基本性能的影响. 以 Ba 和 Zr 为固态裂变产物的典型代表, 该工作模拟了 Ba 和 Zr 在 UN 中的溶解行为, 研究发现 Ba 和 Zr 原子都易占据晶格中的 U 空位, 而 Zr 比 Ba 更易溶解在 UN 中. 随着 Ba 和 Zr 浓度的变化, UN 材料的体积发生了改变: Zr-UN 体系随着 Zr 浓度的增加先略微膨胀而后缩小, Ba-UN 体系则随着 Ba 浓度的增加而持续膨胀. 通过计算 Ba 和 Zr 金属以及它们的氮化物在 UN 中的溶解能, 该研究还发现, 杂质 Zr 可能以 ZrN 的形态稳定存在于 UN 中.

裂变气体的气泡成形和滞留会引起燃料肿胀现象, 导致燃料和包壳层相互发生机械作用, 增加了包壳层的损坏几率. 在辐照条件下, 铀元素的裂变反应将产生 He、Xe 等裂变气体. Zhang 等^[18]采用第一性原理分子动力学和 DFT+U 方法, 模拟了 Xe 在 UN 中的掺杂和扩散行为. 通过计算 Xe 在不同占据位置的并入能和结合能, 发现 Xe 处于空间较大的占据位时更稳定. 利用第一性原理分子动力学, 上述工作还模拟了在有限温度范围内(300~1000 K) Xe 在 UN 中的可能扩散途径, 图 3 展示了在次近邻 U 空位缺陷附近的间隙 Xe 原子的扩散路径. 模拟发现, 当温度为 300 K 时, 由于受周围原子应力的作用, 位于立方间隙位的 Xe 原子推动近邻位置的 U 原子偏离原来的晶格位置, 该 U 原子沿着弧线向次近邻的 U 空位缺陷移动并最终占据该位置, 间隙 Xe 原子则迁移到新形成的近邻 U 空位上, 体系达到平衡. 当温度为 400、600 和 1000 K 时, 间隙 Xe 原子推动近邻 U 原子沿 $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ 方向偏离原晶格位, 与此同时, 间隙 Xe 原子向次近邻 U 空位移动. 当间隙 Xe 原子穿过非对称八面体间隙位后, 被“踢出”的 U 原子开始向原晶格位移动. 最终 Xe 原子迁移到次近邻 U 空位上, 被“踢出”的 U 原子回到原晶格位, 体系达到平衡.

图3 在次近邻 U 空穴缺陷附近的间隙 Xe 原子在 UN 晶格中的扩散路径示意图^[17] (蓝色、绿色和红色小球分别代表 Xe、U 和 O 原子) (网络版彩图)

采用基于过渡态理论的 CI-NEB (climbing-image nudged elastic band) 方法, Zhang 等^[18]还模拟计算了 Xe 原子在 UN 中的可能扩散路径的扩散势垒. 对于图 3 所示的两条扩散路径, 通过第一路径需要克服的扩散势垒(6.26 eV)比第二路径(6.04 eV)高 0.22 eV. 基于以上工作, Zhang 等^[39]提出了 Xe 在 UN 体系中的空穴协助扩散机理. 根据 Einstein 关系, 通过计算均方位移(MSD), Xe 在 UN 中的扩散系数 $D^{[40-42]}$ 可以通过式(1)计算,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{2dt} \quad (1)$$

其中, d 为维度($d=3$), t 为时间, r 为位移. Zhang 等^[18]给出了 Xe 原子在 UN 中沿不同路径的扩散系数, 对于所有扩散路径, 扩散系数均随着温度的增高而逐

渐增加, 在模拟的温度区间 300~1000 K 内, Xe 原子的扩散系数增大了一个数量级.

6 总结及展望

与铜系氧化物的理论研究相比, 当前国际上对铜系氮化物的理论研究还较少, 对相关性质还缺乏系统性研究. 根据当前的研究现状可以看出, 关于铜系氮化物的理论研究还存在诸多亟待解决的问题: (1) 对铜系元素 5f 电子在不同组分的铜系氮化物材料中的行为差异的理解不够充分, 有待进一步的深入研究; (2) 有待开发和完善更加精确、快速的计算模拟方法来准确模拟铜系氮化物复杂电子结构性质及成键性质等; (3) 对铜系氮化物与裂变产物形成的固溶体的电子结构、热力学等性质的研究尚较空白; (4) 在辐照条件下, 对于各种缺陷的迁移、扩散和聚集等微观演化行为的认识还不够完善; (5) 虽然对于单一裂变产物对铜系氮化物的物性影响有了初步的理解和认识, 但针对多种裂变产物对材料物性的综合性影响的探讨还极度缺乏.

铜系元素 5f 电子的特殊行为使得铜系元素在元素周期表中占据重要的地位. 铜系氮化物具有高熔点、高铜系元素密度等优势, 有望应用于未来的先进核能系统. 随着材料基因工程的大力推进, 计算模拟方法将会快速发展和完善, 对铜系氮化物的理论研究有助于加深对先进核燃料材料物性的全面理解和认识, 为极端条件下铜系氮化物燃料的损伤控制和安全性评估提供理论指导和依据.

参考文献

- Glenzer SH, MacGowan BJ, Michel P, Meezan NB, Suter LJ, Dixit SN, Kline JL, Kyrala GA, Bradley DK, Callahan DA, Dewald EL, Divol L, Dzenitis E, Edwards MJ, Hamza AV, Haynam CA, Hinkel DE, Kalantar DH, Kilkenny JD, Landen OL, Lindl JD, LePape S, Moody JD, Nikroo A, Parham T, Schneider MB, Town RP, Wegner P, Widmann K, Whitman P, Young BK, Van Wonerghem B, Atherton LJ, Moses EI. *Science*, 2010, 327: 1228–1231
- <http://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/world-nuclear-power-reactors-archive/reactor-archive-december-2015.aspx>, 2015-12-01
- Mizuno T, Crawford DC, Fromont M, Lee JW, Abram T, Babelot JF. Status of the advanced fuel project for sodium-cooled fast reactor as a generation iv nuclear energy system. In: *Proceedings of the International Conference Nuclear Energy System for Future Generation and Global Sustainability (GLOBAL 2005)*. Tsukuba, Japan, 2005
- <http://www.neimagazine.com/news/newshyperion-launches-u2n3-fuelled-pb-bi-cooled-fast-reactor>, 2009-11-20
- Thomson RK, Cantat T, Scott BL, Morris DE, Batista ER, Kiplinger JL. *Nat Chem*, 2010, 2: 723–729
- King DM, Tuna F, McInnes EJ, McMaster J, Lewis W, Blake AJ, Liddle ST. *Science*, 2012, 337: 717–720

- 7 Curry NA. *Proc Phys Soc*, 1965, 86: 1193
- 8 Gryaznov D, Heifets E, Kotomin E. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 4482–4490
- 9 Wen X, Martin RL, Scuseria GE, Rudin SP, Batista ER. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13122–13128
- 10 Chantis AN, Albers RC, Jones MD, van Schilfgaarde M. *Phys Rev B*, 2008, 78: 81101
- 11 Gryaznov D, Heifets E, Kotomin E. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 7241–7247
- 12 Chantis AN, Albers R, Jones MD, van Schilfgaarde M, Kotani T. *Phys Rev B*, 2008, 78: 081101
- 13 Petit L, Svane A, Szotek Z, Temmerman WM, Stocks GM. *Phys Rev B*, 2009, 58: 1132–1136
- 14 Dorado B, Amadon B, Freyss M, Bertolus M. *Phys Rev B*, 2009, 79: 235125
- 15 Meredig B, Thompson A, Hansen H A, Wolverton C, van de Walle A. *Phys Rev B*, 2010, 82: 195128
- 16 Geng HY, Chen Y, Kaneta Y, Kinoshita M, Wu Q. *Phys Rev B*, 2010, 82: 94106
- 17 Marzari N. Ab-initio molecular dynamics for metallic systems. Doctor Dissertation. San Diego: University of Cambridge, 1996
- 18 Zhang Y, Lan J, Wang C, Wu Q, Bo T, Chai Z, Shi W. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5783–5789
- 19 Obodo KO, Chetty N. *J Nucl Mater*, 2013, 442: 235–244
- 20 Atta-Fynn R, Ray AK. *Phys Rev B*, 2007, 76: 115101
- 21 Zhang YJ, Lan JH, Bo T, Wagn C, Chai Z, Shi W. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14579–14585
- 22 Bondarenko GG, Bulatov GS, Gedgovd KN, Lyubimov DY, Yakushkin MM. *Russ Metall*, 2011, 2011: 1074–1078
- 23 Sedmidubský D, Konings RJM, Novák P. *J Nucl Mater*, 2005, 344: 40–44
- 24 Suzuki S, Li MF, Ariizumi T. *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77: 74703–74708
- 25 Lu Y, Wang B, Li R, Shi H, Zhang P. *J Nucl Mater*, 2010, 406: 218–222
- 26 Marples JA, Sampson CF, Wedgwood FA, Kuznirtz M. *J Phys C: Solid State Phys*, 1975, 8: 708–715
- 27 Panwar YS, Aynyas M, Arya BS, Sanyal SP. *AIP Conf Proc*, 2013, 1536: 929
- 28 Shibata H, Tsuru T, Hirata M, Kaji Y. *J Nucl Mater*, 2010, 401: 113–117
- 29 Kotomin EA, Grimes RW, Mastrikov Y, Ashley NJ. *J Phys Condens Mat*, 2007, 19: 106208
- 30 Kotomin EA, Mastrikov YA, Rashkeev SN, Van Uffelen P. *J Nucl Mater*, 2009, 393: 292–299
- 31 Kotomin EA, Mastrikov YA. *J Nucl Mater*, 2008, 377: 492–495
- 32 Lan J, Zhao Z, Wu Q, Zhao Y, Chai Z, Shi W. *J Appl Phys*, 2013, 114: 223516
- 33 Kuksin AY, Starikov SV, Smirnova DE, Tseplyaev VI. *J Alloy Compd*, 2016, 658: 385–394
- 34 Turos A, Fritz S, Matzke H. *Phys Rev B*, 1990, 41: 3968
- 35 Kotomin EA, Gryaznov D, Grimes RW, Parfitt D, Zhukovskii YF, Mastrikov YA, Van Uffelen P, Rondinella VV, Konings RJM. *Nucl Instrum Meth B*, 2008, 266: 2671–2675
- 36 Kleykamp H. *J Nucl Mater*, 1985, 131: 221–246
- 37 Kleykamp H. *J Nucl Mater*, 1993, 206: 82–86
- 38 Matzke H. *Science of Advanced LMFBR Fuels: A Monograph on Solid State Physics, Chemistry and Technology of Carbides, Nitrides and Carbonitrides of Uranium and Plutonium*. North Holland: Springer Netherlands, 1986
- 39 Zhang Y, Lan J, Wu Q, Wang C, Bo T, Chai Z, Shi W. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1–7
- 40 Crispin KL, Saha S, Morgan D, Van Orman JA. *Earth Planet Sc Lett*, 2012, 357: 42–53
- 41 Bengtson A, Nam HO, Saha S, Sakidja R, Morgan D. *Comp Mater Sci*, 2014, 83: 362–370
- 42 Saha S, Bengtson A, Crispin KL, Van Orman JA, Morgan D. *Phys Rev B*, 2011, 84: 184102

Recent progress of actinide nitride fuel properties through first-principles simulation

Yujuan Zhang^{1,2}, Zhangjian Zhou¹, Jianhui Lan², Zhifang Chai², Weiqun Shi^{2*}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

² Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: shiwq@ihep.ac.cn)

Abstract: Actinide nitride, as a potential nuclear fuel in future advanced nuclear energy system, has attracted much attention recently. Due to the chemical and radioactive toxicities of actinides, related experimental work are sometimes challenging. So it is of important significance to theoretically simulate and predict the structure and property evolution of actinide nitride fuels under various extreme conditions. Based on a large number of literature reports, with emphasis on our theoretical simulation results about actinide nitrides, here we selectively review the recent research progress on actinide nitrides by first-principles simulations, including the advancement of theoretical simulation methods, the ground state electronic properties, phase transition and the formation and diffusion behaviors of structural defects, so as to provide theoretical insights into further experimental endeavors on nitride nuclear fuels. In addition, this review also summarizes the key scientific issues which need to be solved or addressed in the study of actinide nitride.

Keywords: actinide nitride, defect, fission product, first-principles

doi: 10.1360/N032016-00057