

锑烯表面铀、钍、钚的吸附性能研究： 线性响应方法结合密度泛函理论

吴飞宏¹ 汤贤¹ 成国栋² 闫隆³ 张洋¹

1(南华大学核科学技术学院 衡阳 421001)

2(南华大学计算机学院 衡阳 421001)

3(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)研究了锑烯表面铀(U)、钍(Th)、钚(Pu)在二维金属材料锑烯表面的吸附特性。采用线性响应法拟合得到描述铀、钚5f轨道电子强格点库仑作用的哈伯德 U 值分别为2.24 eV和2.84 eV。利用DFT+ U 计算发现,锑烯难以吸附钚原子(吸附能为负值),而对铀、钍原子具有较强的表面化学吸附以及丰富的稳定吸附位点。铀和钍原子能量上最稳定的吸附位点分别为桥位——孔位之间和孔位,吸附能分别为4.40 eV和3.62 eV。通过电子结构、电荷转移和最高占据态轨道波函数分析发现,铀、钍原子使锑烯的带隙中出现杂质态,并与锑烯之间通过强p-d轨道耦合使其稳定吸附。进一步计算了吸附率随温度的变化,得出铀和钍在锑烯表面的解吸温度分别达到837 K和660 K。结果预示锑烯是一种良好的铀、钍吸附材料,在海水提铀等领域具有潜在应用。

关键词 锑烯, 锕系元素, 密度泛函理论, 线性响应, 吸附, 电子结构

中图分类号 TL12

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.070301

Study on the adsorption properties of antimonene for U, Th, and Pu: Combination of the linear response approach method and density functional theory

WU Feihong¹ TANG Xian¹ CHENG Guodong² YAN Long³ ZHANG Yang¹

1(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

2(School of Computer Science, University of South China, Hengyang 421001, China)

3(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract [Background] The extraction of uranium (U) and its alternative resources, such as thorium (Th) and plutonium (Pu), from seawater is essential to address the scarcity of terrestrial U resources. The development of a separation material with high adsorption properties is the key to solving this problem. [Purpose] This study aims to reveal the adsorption behavior of actinides (U, Th, and Pu) on the surface of a two-dimensional metal material, antimonene. [Methods] The Hubbard U values, U_{eff} were determined for the on-site Coulomb interactions of 5f

国家自然科学基金(No.12275125, No.12175302)、湖南省自然科学基金(No.2021JJ20038)、湖南省科技创新计划资助项目(No.2021RC3105)资助

第一作者: 吴飞宏, 男, 1997年出生, 2023年于南华大学获硕士学位, 研究领域为二维材料的核素吸附行为研究

通信作者: 汤贤, E-mail: xiantang@usc.edu.cn; 成国栋, E-mail: chenggd@usc.edu.cn

收稿日期: 2022-12-16, 修回日期: 2023-03-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.12275125, No.12175302), the Natural Science Foundation of Hunan Province (No.2021JJ20038), and the Science and Technology Innovation Program of Hunan Province (No.2021RC3105)

First author: WU Feihong, male, born in 1997, graduated from University of South China with a master's degree in 2023, focusing on the study of nuclide adsorption behavior of two-dimensional materials

Corresponding author: TANG Xian, E-mail: xiantang@usc.edu.cn; CHENG Guodong, E-mail: chenggd@usc.edu.cn

Received date: 2022-12-16, revised date: 2023-03-15

electrons of U and Pu atoms using the linear response method. Furthermore, the adsorption energy, adsorption configuration, electronic structures, charge transfer, and highest occupied molecular orbital wavefunction of a U, Th, or Pu atom adsorbed on the surface of monolayer antimonene were analyzed using the DFT+*U* approximation. The variation of the adsorption rate with temperature was further calculated by the equilibrium adsorption rate equation. **[Results]** The calculated U_{eff} values of U and Pu atoms are 2.24 eV and 2.84 eV, respectively. The Pu atom is energetically unfavorable to be adsorbed on antimonene (with a negative adsorption energy for each adsorption site), whereas the U and Th atoms exhibit strong chemical adsorption on its surface. Antimonene also offers abundant surficial stable adsorption sites for the U and Th adatoms. The most energetically stable sites for the U and Th adatoms are the B (Bridge)-H (Hollow) site and H (Hollow) site, with adsorption energies of 4.40 eV and 3.62 eV, respectively. The impurity states are generated in the band gap of antimonene upon the adsorption of the U or Th atom, and the strong p-d coupling between the U or Th adatom and antimonene in the impurity states contributes to the strong adsorption of the adatoms. The desorption temperatures of U and Th on the surface of antimonene reach 837 K and 660 K, respectively. **[Conclusions]** The results indicate that antimonene is an excellent two-dimensional adsorbent material for U and Th and has potential for several applications such as in the extraction of actinides from seawater.

Key words Antimonene, Actinides, Density functional theory, Linear response, Adsorption, Electronic structure

核能由于其极高的能量密度和无温室气体排放等优点,被认为是化石能源的最佳替代品之一^[1]。铀(U)是使用最广泛的传统核燃料,主要通过矿产开采获得。然而长期以来我国被认为是贫铀国,目前我国已探明的陆地铀矿资源非常有限,寻找新的铀资源或者替代品是解决我国乃至世界铀资源困境的必然选择。海水中的铀是陆地上可开采的铀总量的1 000倍,约45亿吨^[2-3],而钍(Th)和钷(Pu)作为铀的替代品,也同时存在于海水中,因此从海水中提取^[4]铀、钍、钷可以作为解决铀资源困境的重要方案之一。然而,较低的浓度(其中铀浓度约 3.3×10^{-9})以及复杂的组成使得从海水中高效回收铀、钍、钷非常具有挑战性^[5],寻找高吸附性能材料是解决这一问题的关键。得益于极大的比表面积、丰富的活性位点、高孔隙率、低密度以及易功能化等特性,二维材料诸如石墨烯及其衍生物^[6-7]、二维过渡金属碳化物或碳氮化物(MXenes)^[8-9]、金属有机骨架(Metal Organic Frameworks, MOFs)^[10]和黑磷(Black Phosphorus, BP)^[11]已开始被研究作为可能的新型吸附剂提取铀或其他锕系元素。

锑烯是一种与黑磷同属、具有褶皱蜂窝状原子结构的氮族单质二维金属材料,其最稳定相为菱方相(rhombohedral or β -Sb)。自曾海波等^[12]首次通过外延生长法制备出单原子层锑烯以来,锑烯因其独特的电子和光学性质以及良好的环境稳定性而受到人们的广泛关注。当锑烯的原子层数从少层减小到单层时,发生金属到间接带隙半导体(2.28 eV)的转变^[13];而对于单层锑烯,可通过施加双轴应力^[13-14]或引入点缺陷^[15]实现间接带隙向直接带隙的转变和带

隙大小的调控。同时,锑烯具有较高的载流子迁移率(电子和空穴载流子迁移率分别为150和 $510 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[16]、优异的光学响应^[17-19]和非线性吸收特性^[20]、由非磁性吸附原子诱导产生的sp电子高温铁磁性^[21],以及比石墨烯(在300 K时为 $2\ 000 \sim 5\ 000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)小得多的晶格热导率(在300 K时为 $15.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[22-23]和超常的热电性能^[24],因此在众多领域有着广阔的应用前景^[25-26]。

进一步的理论研究发现,锑烯非局域的5s和5p电子轨道形成表面悬挂键或激活键,因此相比于目前广泛关注的石墨烯,锑烯具有更高的表面亲和力和轨道杂化能力。计算发现锑烯对非金属(H、B、C、N、O、F)、碱金属(Li、Na、K)、碱土金属(Be、Mg、Ca)和3d过渡金属(Sc、Ti、Co、Ni)^[15,27]等原子表现出较强的化学吸附作用,然而关于锑烯对锕系元素吸附性能的研究尚未有报道。本文采用线性响应方法对锕系元素(U、Th、Pu)的哈伯德*U*值进行拟合,采用哈伯德*U*值修正的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算方法(即DFT+*U*方法)模拟锑烯对U、Th、Pu原子的吸附行为,揭示其吸附机理,为锑烯及其他二维材料在海水提铀等领域中的应用提供理论依据。

1 计算方法

本研究采用基于DFT的VASP软件包^[28-29]进行计算,交换关联泛函采用PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)形式的广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)^[30],离子实与电子的相互作用通过投影缀加平面波(Projected

Augmented Wave, PAW)^[31] 赝势来描述, 利用 optPBE 方法解释范德华(van der Waals, vdW)相互作用的影响^[32-33], 并使用 Grimme 的零阻尼 DFT-D3 方法进行范德华校正。计算考虑的铀、钍、钷、锆原子的价电子排布分别为 $6s^2 6p^6 5f^6 6d^2 7s^2$ 、 $6s^2 6p^6 5f^6 6d^1 7s^2$ 、 $6s^2 6p^6 5f^4 6d^2 7s^2$ 、 $5s^2 4d^{10} 5p^3$ (分别包含 14、12、16、15 个价电子)。然而, 传统的 DFT 方法低估了镧系元素 5f 电子的强格点库仑斥力 (On-site Coulomb Repulsion), 导致计算结果与实验结果存在较大偏差。为了克服传统 DFT 方法的缺点, 发展了 DFT+ U 方法, 采用有效的哈伯德 U 值 (Hubbard- U or U_{eff}) 修正不同 f 电子的强库仑作用。对于镧系元素, 目前并没有一个普遍接受的 U 值能够解释所有的实验结果^[34]。因此, 针对锆烯吸附镧系元素的特定体系, 有必要对镧系元素的 U 值重新进行评估。本文采用线性响应法^[35]对镧系元素的 U 值进行了估算, 如下:

$$U_{\text{eff}} \approx \left(\frac{\partial N_i^{\text{SCF}}}{\partial V_i} \right)^{-1} - \left(\frac{\partial N_i^{\text{NSCF}}}{\partial V_i} \right)^{-1} = \chi^{-1} - \chi_0^{-1} \quad (1)$$

式中: $\partial N_i^{\text{SCF}}$ 和 $\partial N_i^{\text{NSCF}}$ 分别指自洽和非自洽计算时铀或钍原子的 5f 轨道电子占据数的变化量, ∂V_i 指外加的哈伯德 U 值的扰动变化量。

海水中的铀一般以铀酰离子与碳酸根、氢氧根等络合的形式、或以单独铀酰离子的形式存在, 然而, 作为新型二维材料锆烯表面镧系元素吸附性能的一个初步理论研究, 考虑到铀酰离子及其络合物模型体系在本研究计算方法中的复杂性, 本研究对铀酰离子模型进行简化, 计算了铀、钍、钷原子在锆烯表面的吸附行为。Wang 等^[8]关于铀原子在 MXene 表面吸附的第一原理计算很好地解释了 MXene 对铀酰离子具有较强吸附能力的实验结果^[9], 在一定程度上证明了该简化模型的可行性。在周期边界条件下, 采用菱方相单层锆烯的 $5 \times 5 \times 1$ 超胞 (含 50 个锆原子) 作为单个镧系元素原子的吸附基底, 使锆烯单层位于超胞的 xy 平面, 在 z 方向上取 20 Å 的真空层模拟单层锆烯表面并避免周期性边界引起的层与层之间相互作用。图 1(a) 和 (b) 展示了锆烯的原子构型及其表面可能的 4 个吸附位点: 桥位 (Bridge site, B 位), 即 Sb-Sb 键中心的正上方; 孔位 (Hollow site, H 位), 即 Sb 原子六边形中心正上方; 顶位 (Top site, T 位), 即褶皱顶部 Sb 原子的正上方; 谷位 (Valley site, V 位), 即褶皱底部 Sb 原子的正上方。利用共轭梯度法优化原子位置, 且结构弛豫的能量以及力的收敛阈值分别设置为 10^{-6} eV 和 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$ 。在 300~600 eV 能量范围内, 对结构弛豫和自洽计算的平面波基组展开的平面波截断能进行收敛性测试, 发现截断能设置为

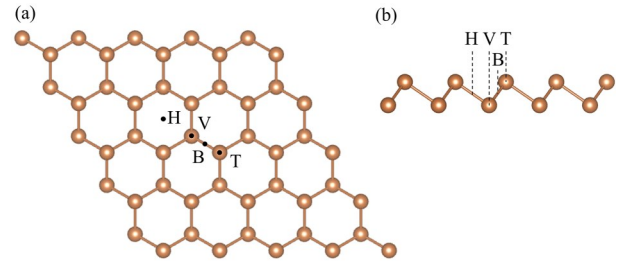


图1 单层锆烯超胞($5 \times 5 \times 1$)的原子结构以及单个镧系原子4个可能的吸附位点(B位、H位、T位、V位)
(a) 俯视图, (b) 侧视图

Fig.1 Atomic structure of the $5 \times 5 \times 1$ antimonene supercell and four possible adsorption sites (B, H, T, and V sites) of an actinide adatom (a) Top view, (b) Side view

$\hbar^2 |k + G|^2 / 2m = 500 \text{ eV}$ 时能够达到一个满意的收敛性结果, 且足够大以消除结构弛豫期间 Pulay Stress 引起的误差影响。采用高斯型费米能级涂抹法, 涂抹宽度为 0.1 eV。布里渊区^[36] k 空间采样点采用 Monkhorst-Pack 方案^[37], 网格点设置为 $3 \times 3 \times 1$ 。尽管自旋极化 (或磁性) 和自旋轨道耦合效应在铀^[38]、钍^[39]、钷^[40] 体系中具有不同的特征, 对电子结构的贡献大小不一, 本研究考虑到 f 轨道电子的内禀属性, 并为了保持计算方法的一致性和更贴合实际, 对所有体系的电子结构计算均同时考虑自旋极化以及自旋轨道耦合效应。

铀、钍、钷原子在锆烯表面的吸附能^[41-43] (E_{ads}) 计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sub}} + E_{\text{ad}} - E_{\text{ad/sub}} \quad (2)$$

式中: E_{sub} 指吸附前基底 (锆烯) 的能量; E_{ad} 指吸附前单个孤立吸附原子的能量; $E_{\text{ad/sub}}$ 指吸附原子与基底形成稳定系统的总能。 E_{ads} 值越大, 代表所形成的吸附结构越稳定。根据统计热力学理论, 镧系元素在单层锆烯表面达到吸附平衡时的吸附率 θ ^[44] 表示为:

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi m K_b T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{\text{ads}}}{K_b T}}} \quad (3)$$

式中: n 指体系中镧系元素的密度; m 指镧系元素的相对原子质量; K_b 指玻尔兹曼常数; h 指普朗克常数; T 指吸附时的环境温度。根据式 (3), 吸附率 θ 由温度 T 和吸附能 E_{ads} 两个变量决定, 其中 E_{ads} 可由式 (2) 通过计算得到。

2 结果和讨论

2.1 U 值的确定

本文利用线性响应方法^[35]对超胞体系中镧系元

素的哈伯德 U 值进行了估算，格点库仑项 (U) 与交换项 (J) 将合并为一个有效的 U 参数^[45] ($U_{\text{eff}} = U - J$)，以解释铜系元素 $5f$ 轨道上的交换关联误差。而在所研究的三种铜系元素铀、钍、钷中，钍元素的 $5f$ 轨道电子仅有 1 个，同时衬底锑原子的 f 轨道为空轨道，且一般不存在最外层的 f 轨道跃迁，因此，单个钍吸附原子的 $5f$ 电子以及与衬底 Sb 原子间一般不会产生 f 电子之间的强库伦作用^[46]，不需

要加 U 值进行修正。而对于铀和钷元素，则对体系中铀原子和钷原子 $5f$ 能级上的势进行扰动，并拟合得到线性响应函数。图 2(a) 和 (b) 分别显示了铀原子和钷原子的 $5f$ 能级电子数随扰动势位移 V 的变化，其中，蓝线和红线分别对应一系列扰动后线性拟合得到的非自洽场 (Non-self-consistent Field, NSCF) 裸响应函数和自洽场 (Self-consistent Field, SCF) 响应函数。

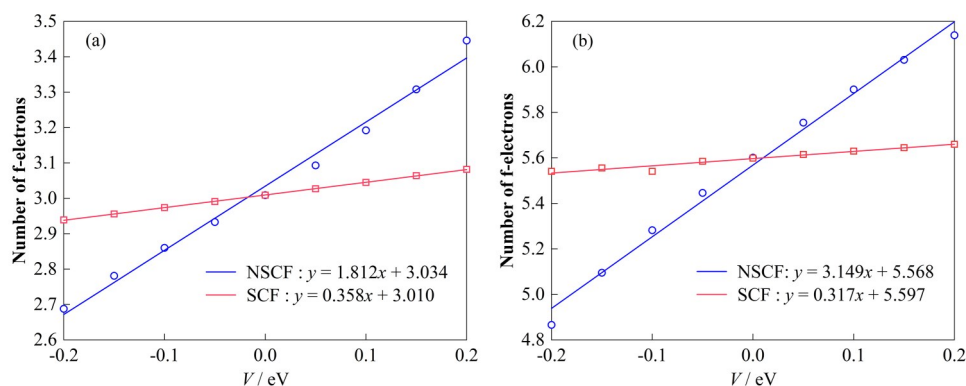


图 2 锑烯吸附铜系元素体系中 (a) 铀原子或 (b) 钷原子的 $5f$ 电子数关于扰动势移 V 的响应函数
 Fig.2 Number of $5f$ electrons of a U (a) or Pu (b) atom as a function of potential shift V , in a system of antimonene adsorbed with an actinide atom

根据式 (1)，图 2(a) 中铀元素的非自洽响应和自洽响应计算 $5f$ 轨道电荷数的拟合直线斜率 χ_0 和 χ 分别为 1.812 和 0.358，则铀元素吸附于锑烯超胞表面的有效相互作用参数 U_{eff} 值为 $U_{\text{eff}} = \chi^{-1} - \chi_0^{-1} = 2.24 \text{ eV}$ ，这与 Lu 等^[47] 测试的与实验结果吻合较好的 U 值 ($U_{\text{eff}} = 2.0 \text{ eV}$) 以及其他使用的 U 值^[38,48] 相接近。图 2(b) 中钷元素的非自洽响应和自洽响应计算 $5f$ 轨道电荷数的拟合直线斜率 χ_0 和 χ 分别为 3.149 和 0.317，则钷元素吸附于锑烯超胞表面的有效相互作用参数 U_{eff} 值为 2.84 eV 。所得的 U_{eff} 值将用于吸附与电子结构的 DFT+ U 计算。

2.2 吸附特征

为检查吸附构型的稳定性，利用式 (2) 计算了单个铀、钍、或钷原子在单层锑烯表面的 E_{ads} 。三种铜系元素的初始位置设为 B、H、T 或 V 位，距离单层锑烯表面约 1.8 \AA 的高度进行优化。结构优化后单个铀、钍或钷原子在锑烯表面的 E_{ads} 、吸附原子与锑烯之间的 Bader 电荷转移量 ($\Delta\rho$)、吸附原子与锑原子之间的最小键长 ($d_{\text{A-Sb}}$)，以及吸附高度 (h ，指吸附原子与锑烯褶皱顶部 Sb 原子层面之间的垂直距离) 结果如表 1 所示。结果表明：铀、钍原子在锑烯表面不同位点的 E_{ads} 均为正，表明它们能够稳定吸附于单层锑烯表面，且均属于较强的化学吸附。对于铀原子而言，其吸附在单层锑烯表面不同吸附位点的弛豫

结构如图 3(a)~(d) 所示，其中铀原子吸附在锑烯表面 B 位的弛豫后位置向 V 位偏移，使得其能量上最稳定吸附位点为 B 位——V 位的连线之间 (见图 3(a))，此时 E_{ads} 高达 4.40 eV ， $d_{\text{A-Sb}}$ 为 3.09 \AA ，吸附高度 h 为 1.89 \AA ；同时锑烯结构发生了微小形变，靠近铀原子的 Sb-Sb 键的键长减小至 2.88 \AA (本研究中初始锑烯优化后的 Sb-Sb 键长为 2.90 \AA ，与 Wang 等计算的锑烯键长 2.89 \AA 基本一致^[49])。铀原子吸附在 H 位、T 位和 V 位弛豫后均未发生偏移，吸附能分别为 3.80 eV 、 3.44 eV 和 3.64 eV ，表明铀原子在这些位点也能稳定吸附，锑烯能为铀原子提供丰富的表面活性吸附位点。对于钍原子，其吸附在单层锑烯表面不同吸附位点的弛豫结构如图 3(e)~(h) 所示，其中钍原子吸附在锑烯表面 B 位的弛豫后稳定位置同样向 V 位偏移 (E_{ads} 为 3.47 eV)，而吸附在 H 位、T 位和 V 位的钍原子弛豫后均未发生偏移 (E_{ads} 分别为 3.62 eV 、 2.43 eV 、和 3.47 eV)，表明钍原子在这些位点也能稳定吸附，锑烯能为钍原子提供丰富的表面活性吸附位点。与铀原子不同的是，H 位吸附的钍原子最为稳定 (见图 3(f))，此时 E_{ads} 高达 3.62 eV ， $d_{\text{A-Sb}}$ 为 3.02 \AA ， h 为 1.50 \AA ；锑烯结构也发生了微小形变，靠近钍原子的 Sb-Sb 键的键长增大至 3.43 \AA 。然而，钷原子在单层锑烯表面所有吸附位点的 E_{ads} 均为负，因此从能量角度判断钷原子难以在锑烯表面形成稳定的吸附构型。根据 Bader 电荷分析^[50]，两种

稳定吸附的锕系元素(铀和钍)都向锑烯基底提供电荷,且电荷转移量较大,均接近或超过1 e ,表明铀和钍与基底锑烯的结合作用较强,因此锑烯可作为铀

和钍的潜在吸附载体,用于海水中铀、钍提取等领域。

表1 单个锕系元素原子(铀、钍、或钷)吸附在锑烯表面不同位点的吸附能 E_{ads} (eV)、吸附原子与锑烯之间的电荷转移 $\Delta\rho$ (e)、吸附原子与锑原子之间的最小键长 $d_{\text{A-Sb}}$ (Å)以及吸附高度 h (Å)

Table 1 Calculated values for an Actinide atom (U, Th, or Pu) adsorbed at different sites of the surface of antimonene: the adsorption energy (E_{ads} , in eV), the charge transfer between the adatom and antimonene ($\Delta\rho$, in e), the smallest bond length of the adatom and Sb atom ($d_{\text{A-Sb}}$, in Å), and the adsorption height of the adatoms from antimonene (h , in Å)

	B site				H site				T site				V site			
	E_{ads} / eV	$\Delta\rho$ / e	$d_{\text{A-Sb}}$ / Å	h / Å	E_{ads} / eV	$\Delta\rho$ / e	$d_{\text{A-Sb}}$ / Å	h / Å	E_{ads} / eV	$\Delta\rho$ / e	$d_{\text{A-Sb}}$ / Å	h / Å	E_{ads} / eV	$\Delta\rho$ / e	$d_{\text{A-Sb}}$ / Å	h / Å
U	4.40	-0.88	3.09	1.89	3.80	-1.03	3.06	1.63	3.44	-0.75	3.07	2.21	3.64	-0.92	3.10	1.95
Th	3.47	-0.91	3.03	1.83	3.62	-1.14	3.02	1.50	2.43	-0.55	2.99	2.20	3.47	-0.88	3.02	1.80
Pu	-0.33	—	3.04	0.06	-0.45	—	3.14	1.82	-1.23	—	3.56	2.80	-0.92	—	3.15	2.01

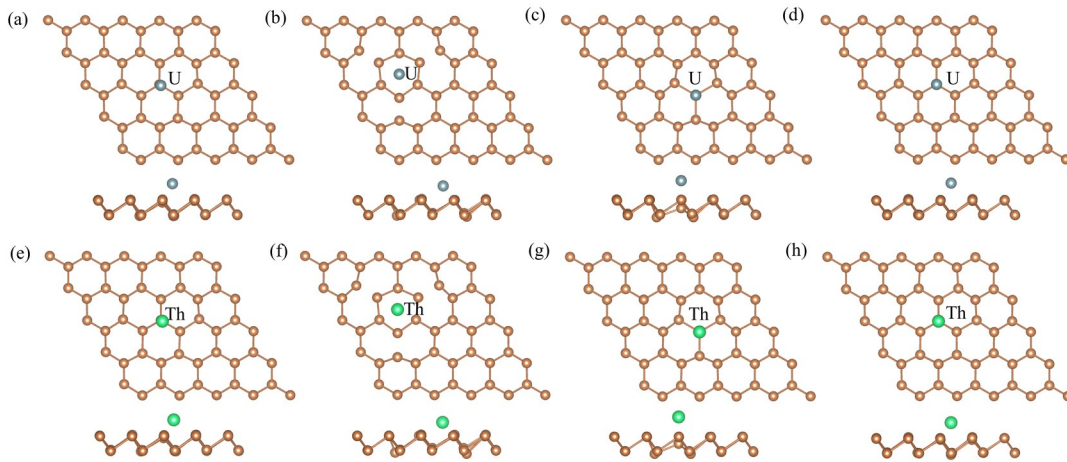


图3 铀原子(a~d)和钍原子(e~f)分别吸附在锑烯表面B位(a, e)、H位(b, f)、T位(c, g)、或V位(d, h)位的吸附构型的俯视图和侧视图

Fig.3 Top and side views of the adsorption structures of a uranium (a~d) or thorium (e~f) atom adsorbed on the surface of antimonene at the B (a, e), H (b, f), T (c, g), or V (d, h) sites

2.3 电子结构分析

为了解释锕系元素在锑烯材料表面的吸附特征,计算了锑烯吸附单个铀或钍原子的电子结构。铀或钍原子吸附在锑烯表面的总态密度(Total Density of States, TDOS)和元素轨道投影态密度(Projected Density of States, PDOS)如图4所示。Zhang等^[13]在2015年报道了单层锑烯是一种带隙为2.28 eV的间接带隙半导体。然而,从图4(a)中的TDOS可以看出,铀在锑烯表面的B位稳定吸附后,锑烯的带隙中出现明显的杂质态并具有约0.4 eV的展宽。铀原子没有改变体系的半导体性质,费米能级位于杂质能级与导带底之间,但带隙减小至0.27 eV。对于钍原子吸附在H位的情况,如图4(b)中的TDOS所示,带隙中的杂质态穿越费米能级,使吸附体系转变成金属性质。同时从图4(a)中铀和钍的PDOS可知,在费米能级以下-0.4~0 eV的最高杂

质占据态位置,锑原子的p轨道和铀原子的d轨道都具有明显的PDOS峰,表明锑烯与铀吸附原子形成了较强的p-d轨道杂化态^[51],使铀具有较大的 E_{ads} 。同样,如图4(b)铀和钍的PDOS所示,在费米能级以下的-0.4~0 eV的最高杂质占据态位置,锑原子的p轨道和钍原子的d轨道也都具有明显的PDOS峰,因此也产生了明显的p-d耦合,但其耦合程度略小于铀原子,这可能是钍原子的 E_{ads} 较铀原子 E_{ads} 小的原因。

为理解铀和钍原子吸附在锑烯表面的p-d耦合来源,计算了Gamma点处最高占据分子轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)波函数等值面图。铀原子吸附在B位时,其HOMO如图5(a)所示,铀原子周围表现为电子富集区域,使得其原本“纺锤+圆环”状的 d_{z^2} 轨道角度分布图变得膨胀。铀原子的3个最近邻锑原子则表现为电子贫乏

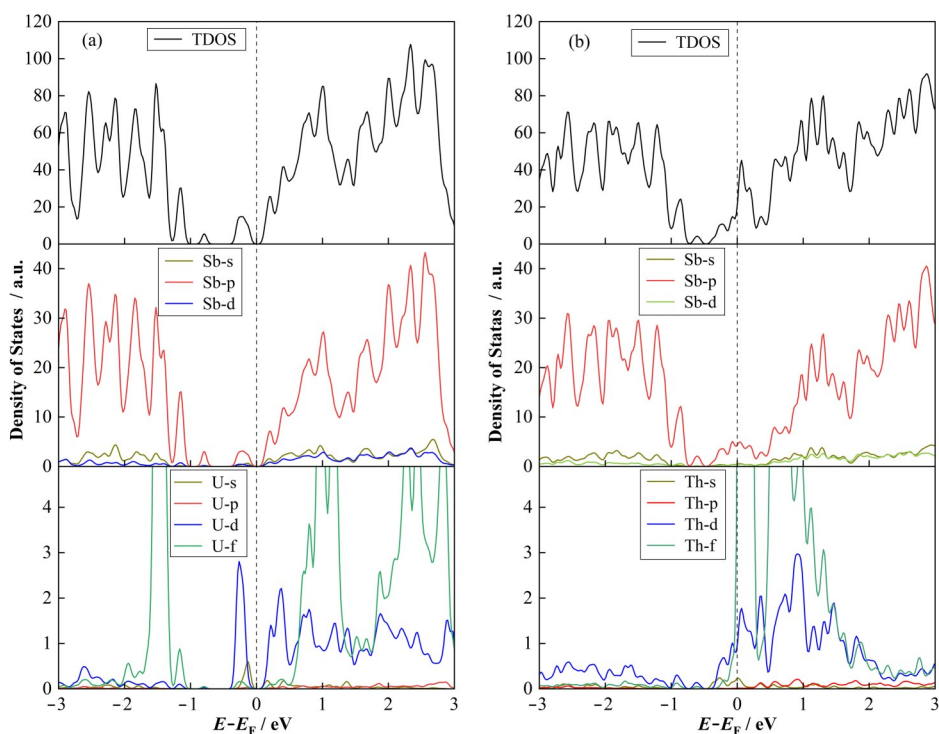


图4 单个铀原子(a)或钍原子(b)吸附在锑烯表面的总态密度以及投影态密度图
Fig.4 TDOS and PDOS of a single U (a) or Th (b) atom adsorbed on antimonene

区,其哑铃状的p轨道角度分布图变为球形,而次近邻锑原子的p轨道形状保留较完好,因此,可推断费米能附近的p-d耦合主要来源于铀原子的d轨道与3个最近邻锑原子的p轨道之间的电荷转移。钍原子吸附在H位时,其HOMO如图5(b)所示,钍原子处

d_{z^2} 轨道的形状保留较为完好,但总体表现为电子贫乏区,同时一个最近邻锑原子(Sb1)处为富电子区域,其p轨道发生变形,因此,可推断费米能附近的p-d耦合也主要来自于钍原子的d轨道与最近邻锑原子的p轨道之间的电荷转移。

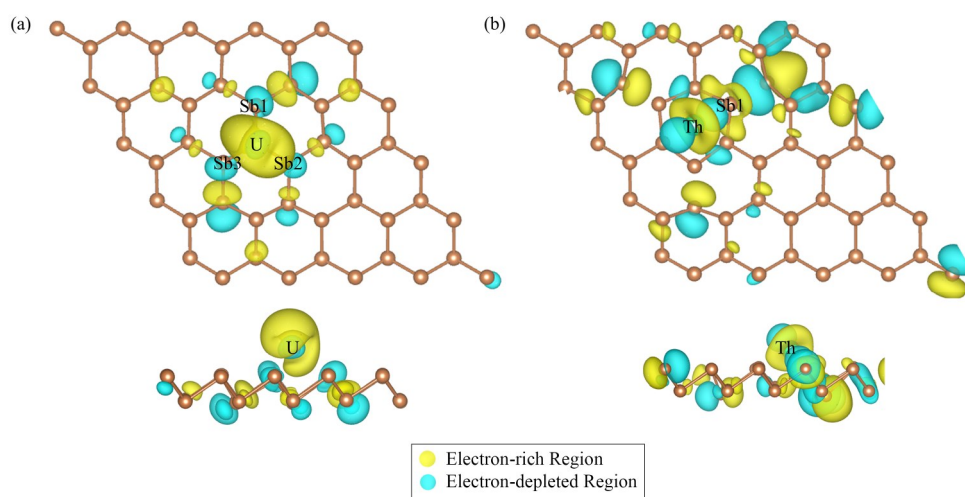


图5 锑烯吸附铀原子(a)或钍原子(b)后的最高占据分子轨道波函数等值面的俯视图和侧视图
(黄色和青色分别代表电子富集区和电子贫乏区,彩图见网络版)
等值面分别取(a) $1.6 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 和(b) $4 \times 10^{-7} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Fig.5 Top and side views of wavefunction isosurfaces of HOMO for a U (a) or Th (b) atom adsorbed on antimonene
(The yellow and cyan patterns denote the electron-rich and electron-depleted regions, respectively, color online)
The isosurface values for (a) and (b) are set by $1.6 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ and $4.0 \times 10^{-7} \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, respectively

2.4 吸附率

对锕系铀、钍原子在锑烯表面的平衡吸附率(θ)进行了计算。图6给出了铀、钍原子的 θ 值随环境温度(T)的变化。根据海水中锕系元素的浓度(约 3.3×10^{-9} [5]),取锕系元素的密度 $n = 8.35 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ 。随着环境温度 T 升高,铀、钍原子的 θ 值分别在708 K和612 K开始呈急剧的指数衰减,表明铀、钍原子在此温度开始发生快速解吸过程。铀、钍原子的 θ - T 曲线在急剧衰减段都存在一个拐点,在拐点处吸附速率方程式(3)对 T 的二阶导数为零,该拐点所对应的温度定义为临界温度 T_c ,即锕系元素在单层锑烯表面发生吸附到解吸的转变温度(即接近于 $\theta = 0.5$ 时对应的 T 值)。当 $T \leq T_c$ 时,锕系元素几乎被锑烯完全吸附,当 $T > T_c$ 时,大部分锕系元素会从锑烯表面释放。因此,选择一个合适的温度有助于提高锕系元素在锑烯表面的吸附率。当锕系元素密度 $n = 8.35 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ 时,铀、钍原子吸附在单层锑烯表面的临界温度 T_c 分别达到837 K和660 K,能够满足在海水提铀等实际场景中对吸附材料 T_c 值的要求。

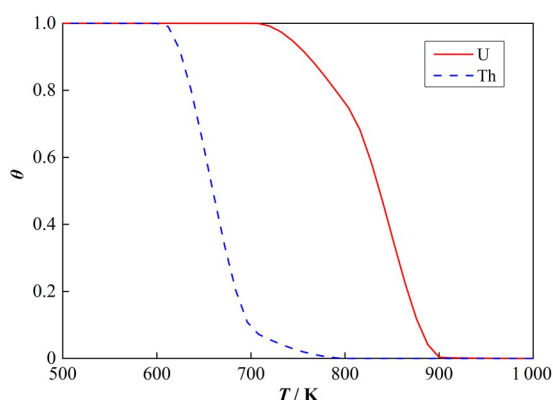


图6 铀和钍原子在锑烯表面的吸附率随温度的变化曲线
Fig.6 Variation curves of adsorption rate with temperature for a U or Th atom adsorbed on antimonene

3 结语

通过第一性原理计算研究了锕系元素(铀、钍、钷)在锑烯单原子层表面的吸附性能。利用线性响应的方法拟合得到铀、钍原子的有效哈伯德 U 值分别为2.24 eV和2.83 eV,并采用DFT+ U 计算获得了铀、钍、钷原子在锑烯表面的最佳吸附位点与吸附能,结果表明:单层锑烯难以实现钷原子的稳定吸附,而对铀、钍原子具有较强的化学吸附效果。锑烯能为铀和钍原子提供丰富的表面活性吸附位点,这些位点的吸附能位于2.43 eV和4.40 eV之间,其中铀原子在桥位——孔位之间最稳定,而钍原子在孔位最稳定,两者的吸附能分别为4.40 eV和3.62 eV。

对吸附系统的电子结构进行了Bader电荷、DOS以及轨道波函数分析,发现铀、钍原子的d轨道与最近邻锑原子之间发生电荷转移,形成较强的p-d耦合,使得单层锑烯对铀、钍原子具有稳定吸附。通过吸附速率方程得出铀、钍原子在单层锑烯表面的吸附-解吸转变温度分别为837 K和660 K。本研究揭示了锑烯表面锕系元素的吸附特征,为开辟锑烯及其他二维材料在锕系元素分离提取(如海水提铀)等领域中的应用提供了理论基础。

作者贡献声明 吴飞宏负责计算操作和数据处理分析、论文初稿撰写和修改;汤贤负责论文构思、研究方案指导、研究经费获取、数据分析、论文撰写和修改;成国栋负责计算方法指导、数据处理分析和论文撰写;闫隆负责数据分析;张洋负责计算方法的验证分析。

参考文献

- Hoffert M I, Caldeira K, Benford G, *et al.* Advanced technology paths to global climate stability: energy for a greenhouse planet[J]. *Science*, 2002, **298**(5595): 981 - 987. DOI: [10.1126/science.1072357](https://doi.org/10.1126/science.1072357).
- Endrizzi F, Rao L F. Chemical speciation of uranium(VI) in marine environments: complexation of calcium and magnesium ions with $[(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ and the effect on the extraction of uranium from seawater[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2014, **20**(44): 14499 - 14506. DOI: [10.1002/chem.201403262](https://doi.org/10.1002/chem.201403262).
- Sugasaka K, Katoh S, Takai N, *et al.* Recovery of uranium from seawater[J]. *Separation Science and Technology*, 1981, **16**(9): 971 - 985. DOI: [10.1080/01496398108057594](https://doi.org/10.1080/01496398108057594).
- Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, **532**(7600): 435 - 437. DOI: [10.1038/532435a](https://doi.org/10.1038/532435a).
- Liu C, Hsu P C, Xie J, *et al.* A half-wave rectified alternating current electrochemical method for uranium extraction from seawater[J]. *Nature Energy*, 2017, **2**: 17007. DOI: [10.1038/nenergy.2017.7](https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.7).
- Li Z J, Chen F, Yuan L Y, *et al.* Uranium(VI) adsorption on graphene oxide nanosheets from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **210**: 539 - 546. DOI: [10.1016/j.cej.2012.09.030](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.030).
- Sun Y B, Yang S B, Chen Y E, *et al.* Adsorption and desorption of U(VI) on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7):

- 4255 - 4262. DOI: [10.1021/es505590j](https://doi.org/10.1021/es505590j).
- 8 Wang Y H, Xue J M, Nie G, *et al.* Uranium adsorption on two-dimensional irradiation resistant MXenes from first-principles calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, **750**: 137444. DOI: [10.1016/j.cplett.2020.137444](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137444).
- 9 Wang L, Yuan L Y, Chen K, *et al.* Loading actinides in multilayered structures for nuclear waste treatment: the first case study of uranium capture with vanadium carbide MXene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8** (25): 16396 - 16403. DOI: [10.1021/acsami.6b02989](https://doi.org/10.1021/acsami.6b02989).
- 10 Chen M W, Liu T, Zhang X B, *et al.* Photoinduced enhancement of uranium extraction from seawater by MOF/black phosphorus quantum dots heterojunction anchored on cellulose nanofiber aerogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(22): 2100106. DOI: [10.1002/adfm.202100106](https://doi.org/10.1002/adfm.202100106).
- 11 Yuan Y H, Niu B Y, Yu Q H, *et al.* Photoinduced multiple effects to enhance uranium extraction from natural seawater by black phosphorus nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(3): 1220 - 1227. DOI: [10.1002/anie.201913644](https://doi.org/10.1002/anie.201913644).
- 12 Ji J P, Song X F, Liu J Z, *et al.* Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**: 13352. DOI: [10.1038/ncomms13352](https://doi.org/10.1038/ncomms13352).
- 13 Zhang S L, Yan Z, Li Y F, *et al.* Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(10): 3112 - 3115. DOI: [10.1002/anie.201411246](https://doi.org/10.1002/anie.201411246).
- 14 Zhao M W, Zhang X M, Li L Y. Strain-driven band inversion and topological aspects in Antimonene[J]. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 16108. DOI: [10.1038/srep16108](https://doi.org/10.1038/srep16108).
- 15 Bafekry A, Ghergherehchi M, Farjami Shayesteh S. Tuning the electronic and magnetic properties of antimonene nanosheets *via* point defects and external fields: first-principles calculations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(20): 10552 - 10566. DOI: [10.1039/c9cp01378d](https://doi.org/10.1039/c9cp01378d).
- 16 Wang Y Y, Huang P, Ye M, *et al.* Many-body effect, carrier mobility, and device performance of hexagonal arsenene and antimonene[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(5): 2191 - 2201. DOI: [10.1021/acs.chemmater.6b04909](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04909).
- 17 Zhang G J, Tang X, Fu X, *et al.* 2D group-VA fluorinated antimonene: synthesis and saturable absorption[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(4): 1762 - 1769. DOI: [10.1039/C8NR07894G](https://doi.org/10.1039/C8NR07894G).
- 18 Xu Y F, Peng B, Zhang H, *et al.* First-principle calculations of optical properties of monolayer arsenene and antimonene allotropes[J]. *Annalen Der Physik*, 2017, **529**(4): 1600152. DOI: [10.1002/andp.201600152](https://doi.org/10.1002/andp.201600152).
- 19 Wang G Z, Higgins S, Wang K P, *et al.* Intensity-dependent nonlinear refraction of antimonene dispersions in the visible and near-infrared region[J]. *Applied Optics*, 2018, **57**(22): E147 - E153. DOI: [10.1364/AO.57.00E147](https://doi.org/10.1364/AO.57.00E147).
- 20 Zhang F, Wang M X, Wang Z P, *et al.* Excellent nonlinear absorption properties of β -antimonene nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(11): 2848 - 2853. DOI: [10.1039/C8TC00306H](https://doi.org/10.1039/C8TC00306H).
- 21 Tang X A, Hu L A, Fan T W, *et al.* Robust above-room-temperature ferromagnetism in few-layer antimonene triggered by nonmagnetic adatoms[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(15): 1808746. DOI: [10.1002/adfm.201808746](https://doi.org/10.1002/adfm.201808746).
- 22 Wang S D, Wang W H, Zhao G J. Thermal transport properties of antimonene: an *ab initio* study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, **18**(45): 31217 - 31222. DOI: [10.1039/C6CP06088A](https://doi.org/10.1039/C6CP06088A).
- 23 崔洋, 李寿航, 应韬, 等. 基于第一性原理的金属导热性能研究[J]. *金属学报*, 2021, **57**(3): 375 - 384. DOI: [10.11900/0412.1961.2020.00250](https://doi.org/10.11900/0412.1961.2020.00250).
- CUI Yang, LI Shouhang, YING Tao, *et al.* Research on the thermal conductivity of metals based on first principles [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, **57**(3): 375 - 384. DOI: [10.11900/0412.1961.2020.00250](https://doi.org/10.11900/0412.1961.2020.00250).
- 24 Chen K X, Lyu S S, Wang X M, *et al.* Excellent thermoelectric performance predicted in two-dimensional buckled antimonene: a first-principles study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(24): 13035 - 13042. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b03129](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03129).
- 25 Wang X, Yu X T, Song J, *et al.* Two-dimensional semiconducting antimonene in nanophotonic applications - A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **406**: 126876. DOI: [10.1016/j.cej.2020.126876](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126876).
- 26 Wang X, Song J, Qu J L. Antimonene: from experimental preparation to practical application[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(6): 1574 - 1584. DOI: [10.1002/anie.201808302](https://doi.org/10.1002/anie.201808302).
- 27 Üzengi Aktürk O, Aktürk E, Ciraci S. Effects of adatoms and physisorbed molecules on the physical properties of

- antimonene[J]. *Physical Review B*, 2016, **93**(3): 035450. DOI: [10.1103/physrevb.93.035450](https://doi.org/10.1103/physrevb.93.035450).
- 28 Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, **6**(1): 15 - 50. DOI: [10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- 29 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. DOI: [10.1103/physrevb.54.11169](https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169).
- 30 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, **77**(18): 3865 - 3868. DOI: [10.1103/physrevlett.77.3865](https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865).
- 31 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1758 - 1775. DOI: [10.1103/physrevb.59.1758](https://doi.org/10.1103/physrevb.59.1758).
- 32 Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A. Chemical accuracy for the van der Waals density functional[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, **22**(2): 022201. DOI: [10.1088/0953-8984/22/2/022201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/2/022201).
- 33 Klimeš J, Bowler D R, Michaelides A. Van der Waals density functionals applied to solids[J]. *Physical Review B*, 2011, **83**(19): 195131. DOI: [10.1103/physrevb.83.195131](https://doi.org/10.1103/physrevb.83.195131).
- 34 Shi H L, Zhang P, Li S S, *et al.* Electronic structures and mechanical properties of uranium monocarbide from first-principles and calculations[J]. *Physics Letters A*, 2009, **373**(39): 3577 - 3581. DOI: [10.1016/j.physleta.2009.07.074](https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.074).
- 35 Cococcioni M, de Gironcoli S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method[J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(3): 035105. DOI: [10.1103/physrevb.71.035105](https://doi.org/10.1103/physrevb.71.035105).
- 36 Ramírez R, Böhm M C. Simple geometric generation of special points in brillouin-zone integrations. Two-dimensional bravais lattices[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1986, **30**(3): 391 - 411. DOI: [10.1002/qua.560300306](https://doi.org/10.1002/qua.560300306).
- 37 Chadi D J. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1977, **16**(4): 1746 - 1747. DOI: [10.1103/physrevb.16.1746](https://doi.org/10.1103/physrevb.16.1746).
- 38 Kocovski V, Rehn D A, Cooper M W D, *et al.* First-principles investigation of uranium mononitride (UN): effect of magnetic ordering, spin-orbit interactions and exchange correlation functional[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, **559**: 153401. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2021.153401](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153401).
- 39 Nakamura H, Machida M. First-principles calculation study on phonon thermal conductivity of thorium and plutonium dioxides: intrinsic anharmonic phonon-phonon and extrinsic grain-boundary - phonon scattering effects [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **519**: 45 - 51. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2019.03.033](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.033).
- 40 Söderlind P, Landa A, Sadigh B. Density-functional theory for plutonium[J]. *Advances in Physics*, 2019, **68** (1): 1 - 47. DOI: [10.1080/00018732.2019.1599554](https://doi.org/10.1080/00018732.2019.1599554).
- 41 张洁茹, 杨波, 潘海映, 等. 高放废物包装容器铁基材料的Cl吸附腐蚀微观机理研究[J]. *核技术*, 2021, **44**(10): 100301. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.100301](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.100301). ZHANG Jieru, YANG Bo, PAN Haiying, *et al.* Corrosion mechanism of iron-based materials adsorption Cl in high level radioactive waste packaging containers[J]. *Nuclear Techniques*, 2021, **44**(10): 100301. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.100301](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.100301).
- 42 董兰, 蒋树斌, 成琼, 等. W及W-Mo团簇吸附H₂分子的密度泛函研究[J]. *核技术*, 2011, **34**(10): 796 - 800. DONG Lan, JANG Shubin, CHENG Qiong, *et al.* Hydrogen molecule adsorption of W and W-Mo clusters studied by density functional theory[J]. *Nuclear Techniques*, 2011, **34**(10): 796 - 800.
- 43 耿继国, 王宽. 碳掺杂氮化硼纳米管吸附气体小分子的DFT计算[J]. *核技术*, 2016, **39**(5): 050501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050501). GENG Jiguo, WANG Kuan. DFT calculations on the adsorption of small gas molecules onto C-doped boron nitride nanotubes[J]. *Nuclear Techniques*, 2016, **39**(5): 050501. DOI: [10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050501](https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2016.hjs.39.050501).
- 44 Luo X F, Fang C, Li X, *et al.* Study of interaction between radioactive nuclides and graphite surface by the first-principles and statistic physics[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **285**: 278 - 286. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.08.050](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.050).
- 45 Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, *et al.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study[J]. *Physical Review B*, 1998, **57**(3): 1505 - 1509. DOI: [10.1103/physrevb.57.1505](https://doi.org/10.1103/physrevb.57.1505).
- 46 Wang L, Maxisch T, Ceder G. Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework[J]. *Physical Review B*, 2006, **73**(19): 195107. DOI: [10.1103/physrevb.73.195107](https://doi.org/10.1103/physrevb.73.195107).

- [physrevb.73.195107](#).
- 47 Lu Y, Wang B T, Li R W, *et al.* Structural, electronic, and thermodynamic properties of UN: systematic density functional calculations[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, **406**(2): 218 - 222. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2010.08.026](#).
- 48 Söderlind P, Kotliar G, Haule K, *et al.* Computational modeling of actinide materials and complexes[J]. MRS Bulletin, 2010, **35**(11): 883 - 888. DOI: [10.1557/mrs2010.715](#).
- 49 Wang G X, Pandey R, Karna S P. Atomically thin group V elemental films: theoretical investigations of antimonene allotropes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, **7** (21): 11490 - 11496. DOI: [10.1021/acsami.5b02441](#).
- 50 Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. Computational Materials Science, 2006, **36**(3): 354 - 360. DOI: [10.1016/j.commatsci.2005.04.010](#).
- 51 Li H X, Zhang W B, Zhou G H. Giant interlayer magnetic exchange interaction and charge-spin coupling in a van der Waals magnetic interface driven by p-d coupling[J]. Physical Review B, 2022, **105**(7): 075405. DOI: [10.1103/physrevb.105.075405](#).