

金属钨中氦行为的分子动力学模拟<sup>\*</sup>汪俊 张宝玲 周宇璐 侯 氢<sup>†</sup>

(四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2010年11月12日收到; 2011年1月5日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟了氦在金属钨中的扩散聚集行为. 首先, 建立了氦与钨原子间相互作用势, 短程部分采用 ZBL 势形式, 长程部分采用从头算法数据, 实现了两者之间的平滑连接. 通过计算氦在钨中不同间隙位的形成能发现, 单个氦原子更易存在于金属钨中的四面体间隙位, 这与最新的研究成果是一致的. 在 400—1200 K 的温度范围内, 考察了氦原子在金属钨中的扩散行为, 获得了扩散迁移能, 其值介于实验值和从头算法结果之间. 最后, 研究了氦的聚集行为, 从能量的角度考察了氦团簇形成初期的生长机理. 研究发现, 在氦团簇形成初期, 氦团簇对氦的结合能随着氦团簇的生长有逐渐增大的趋势, 说明氦团簇吸收氦的能力逐渐增强.

**关键词:** 氦扩散, 氦团簇, 辐照损伤, 分子动力学模拟

**PACS:** 66.30.J-, 61.72.J-, 71.15.Pd

## 1. 引言

能源短缺以及由传统能源带来的环境污染问题亟待解决, 核聚变能以其资源丰富和清洁的优点而受到人们的广泛关注和研究. 为了验证和平利用核聚变能的科学和技术可行性, 国际热核聚变堆 (international thermonuclear experimental reactor, ITER) 计划已正式启动. 聚变反应堆中的第一壁材料直接面向高温高热的等离子体, 它关系到等离子体的稳定性和装置的安全性, 因此对第一壁材料的相关研究至关重要<sup>[1-4]</sup>.

金属钨由于其高熔点和良好的抗辐射能力而被作为聚变反应堆第一壁候选材料, 在聚变反应时, 第一壁材料易受到来自于等离子区的氢同位素以及氦离子轰击, 产生溅射、背散射以及辐射损伤, 在第一壁材料内部产生杂质和空位等缺陷, 这些缺陷会成为俘获氦或氢的不饱和陷阱而易于形成团簇, 随着团簇的生长和释放, 导致第一壁材料原子和团簇进入等离子区, 从而形成等离子体污染, 干扰聚变过程<sup>[2-6]</sup>. 因此, 研究氦或氢在钨金属中的作用行为具有重要的意义, 也是目前该领域内的一个热点问题, 本文只考察氦与钨的相互作用.

Kornelsen 和 van Gorkum<sup>[7,8]</sup>采用热解析谱技术研究发现, 在向金属钨中注入 He, Ne, Ar, Kr, Xe 后 (注入能量高于产生晶格损伤的阈值能量), 随后注入的低能氦能够被金属钨中的氦-空位复合物以及 Ne, Ar, Kr, Xe 所俘获从而形成氦团簇. 在金属钨中没有缺陷的情形下, 氦原子能否形成氦团簇在实验上尚无一个确定的结论. Walls 等人<sup>[9,10]</sup>在 200 eV 的能量下向钨晶体中注入氦, 在场离子显微镜下观察到了空洞和位错环, 他们认为这些空洞可能是氦团簇, 也有可能是空位簇. Henriksson 等人<sup>[5]</sup>认为这些空洞很可能就是氦团簇, 因为该注入能量的氦不会在钨中产生空位, 且注入的环境温度也不会出现空位的大量聚集, 他们的分子动力学模拟也表明低能注入到钨中的氦会形成团簇. 但他们所采用的氦-钨作用势预测了氦在金属钨中的稳定位置是八面体间隙位<sup>[11]</sup>, 这与最新的从头算法结果是矛盾的. 不同的研究小组都表明, 氦更易于停留在金属钨中的四面体间隙位<sup>[12-14]</sup>. 氦在金属中的间隙位置关系到其后氦团簇以及其他缺陷的形成和演化, 对金属中的氦行为具有重要影响. 本文的目的是构建一种氦-钨相互作用势, 基于该势, 运用分子动力学方法研究氦在金属钨中的扩散聚集行为.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 10775101) 和国家磁约束聚变项目 (批准号: 2009GB106004) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wuzhubanruo@163.com

## 2. 模型与方法

在分子动力学模拟中,原子间相互作用势的选取是至关重要的,它关系到能否正确描述原子间的相互作用,决定着能否真实描述所模拟的物理现象. 我们采用根据惰性气体性质拟合而成的 Lennard-Jones 势来描述氦-氦原子间相互作用,该势被广泛运用于分子动力学相关模拟<sup>[15]</sup>. 对于钨-钨原子间相互作用,我们采用由 Derlet 等人<sup>[16]</sup>建立的具有 Finnis-Sinclair 形式的多体势来描述,该势根据钨晶体的内聚能、晶格常数、弹性常数、空位形成能、间隙原子形成能等物理参数拟合而成,形式如下:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j}^N V(r_{ij}), \quad (1)$$

$$V(r) = \begin{cases} V_{\text{ZBL}}(r), & r \leq 0.18 \text{ nm}, \\ a + br + cr^2 + dr^3, & 0.18 \text{ nm} < r \leq 0.26 \text{ nm}, \\ a'e^{-r/b'} + c', & 0.26 \text{ nm} < r \leq 0.35 \text{ nm}, \\ \varepsilon[(r_0/r)^m - B(r_0/r)^n], & 0.35 \text{ nm} < r \leq 8.0 \text{ nm}, \end{cases} \quad (5)$$

式中  $a, b, c, d, a', b', c', \varepsilon, r_0, m, n, B$  均为拟合参数. 下面简要介绍氦-钨原子间作用势的构建: 首先,运用 DMOL3 软件包计算随着氦-钨原子间距变化的势能,计算时电子的交换关联作用采用广义梯度近似,密度泛函选取 PW91 形式,考虑自旋极化,采用 DNP 基组,芯电子处理方式采用全电子相对论;随后,我们结合 ZBL 势能形式进行函数拟合,拟合过程如下,首先,拟合长程部分( $r > 0.26 \text{ nm}$ ),为了使得拟合结果与 DMOL3 的数据一致,如(5)式所示,我们将其分成两段分别进行拟合,在保证拟合曲线连接点处连续可导的条件下,采用遗传算法<sup>[19]</sup>来确定  $a', b', c', \varepsilon, r_0, m, n, B$  各个拟合参数的值. 在短程部分( $r \leq 0.18 \text{ nm}$ ),采用已有的 ZBL 势能公式,为了使得 DMOL3 数据和 ZBL 势能平滑连接,在  $0.18 \text{ nm} < r \leq 0.26 \text{ nm}$  的范围内采用多项式形式,通过两个连接点处的连续可导条件确定出  $a, b, c, d$  的值. 需要说明的是,所采用的 DMOL3 计算条件设置以及势能拟合结果是否合理可靠,最终需要通过基于该势模拟所获得的物理属性来检验,下面一部分将具体介绍基于该势的模拟结果. 根据上述方法

式中  $E_{\text{tot}}$  是含有  $N$  个原子的系统的总能,  $F(\rho_i)$  是第  $i$  个原子的嵌入能,  $V(r_{ij})$  为第  $i$  个原子与第  $j$  个原子的两体作用部分,它们的具体形式为

$$F(\rho_i) = -A \sqrt{\sum_{j, j \neq i} f(r_{ij})}, \quad (2)$$

$$f(r) = \sum_{n=1}^{Nf} f_n(r_n^f - r)^3 \Theta(r_n^f - r), \quad (3)$$

$$V(r) = \sum_{n=1}^{Nv} V_n(r_n^v - r)^3 \Theta(r_n^v - r), \quad (4)$$

上述各式中参数取值见文献[16].

对于氦-钨原子间相互作用, ZBL 势<sup>[17]</sup>被广泛用于碰撞研究,该势能较好地描述短程排斥作用,但不能描述原子间的吸引作用. 为了精确地描述氦-钨相互作用,我们在短程作用部分采用 ZBL 势,在长程部分采用来自于从头算法软件包 DMOL3<sup>[18]</sup>的数据,并将短程势和长程势进行平滑连接,函数形式如下:

获得的氦-钨作用势曲线见图 1.

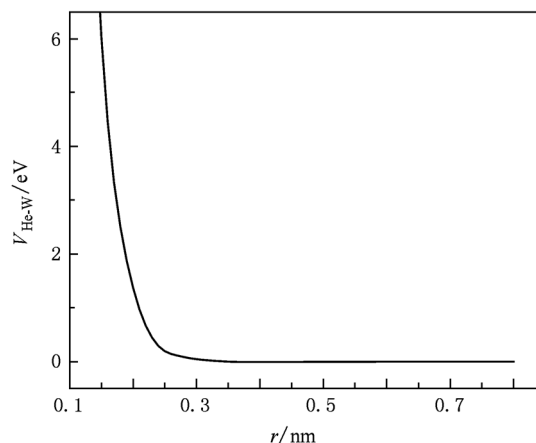


图 1 氦-钨原子间相互作用势与原子间距  $r$  的关系

为了考察不同的氦-钨作用势对氦在钨中间隙位置的影响,我们也采用了只有排斥作用的 ZBL 势.

在进行分子动力学模拟之前,首先构造了一个具有体心立方结构的金属钨晶体,基底共 20 层,每

层  $10 \times 10$  个原子排列在(001)面,为了将体系扩展到无限大情形分别沿三个晶轴方向加上周期性边界条件. 初始基底处于绝对零度,为了模拟所需要的温度条件,将基底中的每个钨原子按 Maxwell 分布随机分配速度,当系统达到热平衡后,向基底中引入氦以考察氦在其中的行为. 由于引入的氦原子打破了局部的热力学平衡,将会导致系统的温度上升,采用声-电耦合模型<sup>[20,21]</sup>实现原子-电子气之间的能量交换以保持系统的恒温状态.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 间隙位

氦在金属钨中可能处于四面体或八面体两种间隙位,氦在不同的间隙位会影响其在钨中的溶解性和迁移行为,这又关系到其后氦团簇、位错缺陷的形成和演化以及氦的释放行为. 基于上述的氦-钨势(5式),本文首先考察了氦在金属钨中的存在位置. 常温下,向基底的间隙位置随机引入一个氦原子,演化 20 ps 当系统达到热平衡后观察氦在钨中的位置变化. 我们发现氦原子大多数时间都在四面体间隙位振动,偶尔会从一个四面体间隙位跳到相邻的四面体间隙位(见图2),氦通过这一间隙扩散机制在钨晶体中迁移运动. 氦在钨中的稳定位置为四面体间隙位,即使将氦引入到钨的八面体间隙位,也会很快跳到四面体间隙位. 我们计算了氦在不同间隙位置的形成能以从能量的角度对这一现象给予解释,形成能计算公式如下:

$$E_F^W(\text{He}) = E_T^W(\text{He}) - E_T^W - E(\text{He}_{\text{isolated}}), \quad (6)$$

式中  $E_T^W(\text{He})$  和  $E_T^W$  分别表示钨基底中含有一个氦原子和不含有氦原子时在 0 K 的总能量.  $E(\text{He}_{\text{isolated}})$  表示孤立氦原子的能量. 计算表明四面体间隙位的形

成能为 7.40 eV,八面体间隙位形成能为 7.66 eV,能量差为 0.26 eV. 这说明氦更易于处于钨晶体的四面体间隙位,八面体间隙位是非常不稳定的.

随后,我们采用了只有排斥作用的 ZBL 势来描述氦-钨相互作用(其他原子间相互作用势保持不变)以研究其对模拟结果的影响. 模拟发现,氦在钨中更易处于八面体间隙位,形成能为 2.27 eV,四面体间隙位形成能为 2.32 eV,能量差为 0.05 eV,这表明不同的氦-钨作用势对氦在钨中的间隙位置有重要影响. 最新的研究表明<sup>[12-14]</sup>,氦在钨中的四面体间隙位是稳态,八面体间隙位是亚稳态. Becquart 等人的从头计算表明两者的能量差值为 0.22 eV, Lee 等人的计算表明这一差值为 0.25 eV,我们构建的氦-钨势对间隙位的预测结果和他们符合得很好,能量差值为 0.26 eV.

#### 3.2. 氦的扩散

基于(5)式的氦-钨势,本文进一步考察了氦在钨中的扩散行为. 根据 Einstein 公式<sup>[22]</sup>,粒子的扩散系数可表示为

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{2dt}, \quad (7)$$

式中  $\mathbf{r}_i(0), \mathbf{r}_i(t)$  分别是粒子初末态的位置矢量,  $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$  表示粒子的系综均方位移,  $t$  是演化时间,  $d$  是空间维数. 我们将系统在 400, 500, 600, 800, 1000 和 1200 K 这六种温度下进行演化,然后,由(7)式通过系综平均计算出各个温度下的扩散系数. 发现扩散系数和温度满足如下的 Arrhenius 关系(图3):

$$D = D_0 \exp(-E_M/k_B T), \quad (8)$$

式中  $D_0$  和  $E_M$  分别为扩散前因子和迁移能,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度. 根据该式拟合得到了前因子和迁移能分别为  $2.21 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  和 0.166 eV.

Wagner 和 Seidman<sup>[23,24]</sup>采用原子探针场离子显微镜技术研究了氦在金属钨中的扩散,实验测得氦在金属钨中的扩散迁移能在 0.24—0.32 eV 的范围内. 但这一结果的准确性遭到质疑,因为他们在实验中观察到氦只有在高于 90 K 的温度才会扩散,而 Soltan 等人<sup>[25]</sup>的实验发现氦即使在低于 6 K 的温度下也会扩散. Becquart 和 Domain<sup>[13]</sup>通过从头算法获得的氦在钨中的扩散迁移能为 0.06 eV,大大低于 Wagner 等的实验值,他们认为这一差异是由于 Wagner 获得的迁移能中含有氦团簇的贡献. 我们

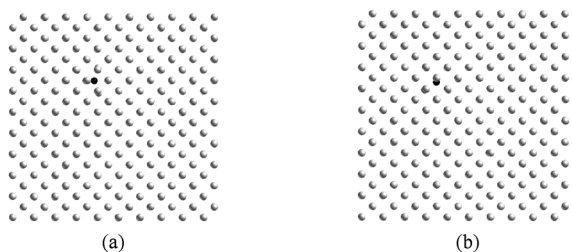


图2 常温下氦原子在钨晶体中的位置随着时间演化的结构图(图中灰色小球和黑色小球分别代表钨原子和氦原子) (a)  $t = 20 \text{ ps}$ ; (b)  $t = 39 \text{ ps}$

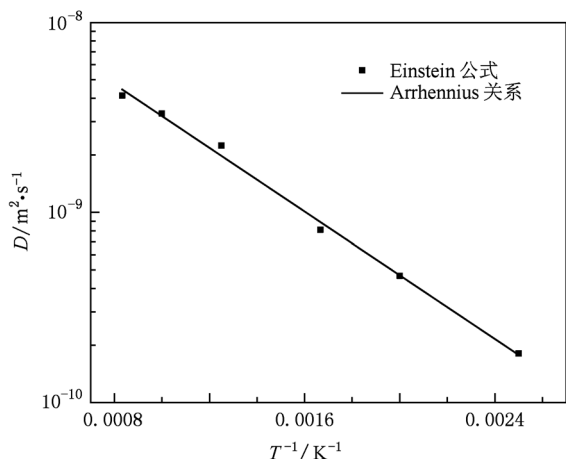


图3 扩散系数和温度的关系(图中黑色小方框是根据 Einstein 公式计算所得的扩散系数,实线是根据 Arrhenius 关系的拟合结果)

通过分子动力学模拟获得的迁移能介于实验值和从头算法之间,为 0.166 eV,这也说明了我们构建的氦-钨势是合理可用的。

### 3.3. 氦的聚集

为了考察氦能否在金属钨中聚集成团簇,我们在 400 K 的温度下向基底间隙位置随机引入了两个氦原子(见图 4(a)),两个氦原子在基底中扩散迁移,当演化到 6.5 ns 时,观察到两个氦原子形成了一个氦二聚体(见图 4(b)),对系统缓慢升温直到 1500 K 并继续演化 0.2 ns 也没有发现两者的解离,

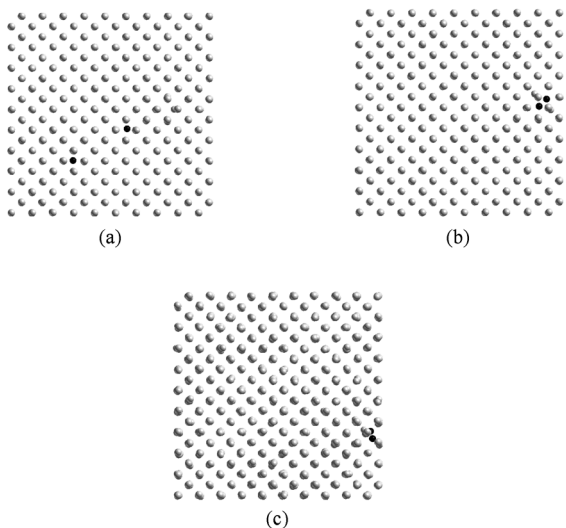


图4 含有两个氦原子的系统在不同时间和不同温度下的结构图(图中灰色小球和黑色小球分别代表钨原子和氦原子) (a) 刚引入氦时系统的初始结构;(b) 系统演化 6.5 ns 时的结构;(c) 系统升温至 1500 K 继续演化 0.2 ns 时的结构

说明该二聚体相当稳定(见图 4(c)). 上述模拟也表明,模拟温度为 400 K 时,在分子动力学的模拟时间尺度下,氦在基底中的扩散是缓慢的. 考虑到氦原子在遇到陷俘点之前的扩散迁移是一随机过程,完全可以忽略,为了加快模拟时间,在模拟中采用了在陷俘点附近随机逐个引入氦原子的方法<sup>[26,27]</sup>. 每 50 ps 向二聚体附近随机引入一个氦原子,直到基底中的氦原子总数达到 10. 在这一过程中,观察到:三个氦原子形成一个等边三角形结构,一个金属钨原子偏离原来的格点位进入间隙位形成自间隙原子,四个氦原子形成一个正四面体结构,五个氦原子形成一个正四棱锥结构,随着氦团簇的生长,其结构变得不规则,产生了更多的自间隙原子(图 5),这一结果与氦在钛中的情形类似<sup>[28]</sup>.

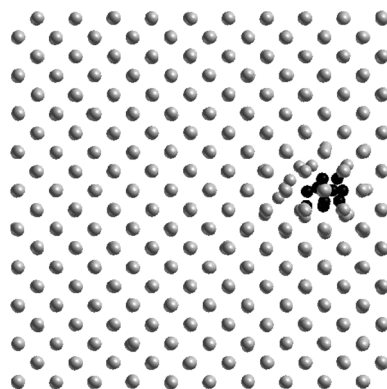


图5 含有 10 个氦原子的系统结构图(图中灰色小球和黑色小球分别代表钨原子和氦原子)

我们计算了氦团簇与新引入氦原子结合能的变化以从能量的角度揭示氦团簇形成初期的生长机理,结合能计算公式

$$E_B(\text{He}_{n-1}, \text{He}) = E_T^W(\text{He}_{n-1}, \text{He}) - E_T^W(\text{He}_n), \quad (9)$$

式中  $E_B(\text{He}_{n-1}, \text{He})$  表示钨基底中氦团簇(含有  $n-1$  个氦原子)与新引入氦原子的结合能.  $E_T^W(\text{He}_{n-1}, \text{He})$  表示系统在 0 K 时的总能,该系统包含一个氦团簇(含有  $n-1$  个氦原子)和一个新引入氦原子,两者之间的距离远大于势能截断半径,即彼此没有相互作用.  $E_T^W(\text{He}_n)$  表示新引入氦原子被氦团簇(含有  $n-1$  个氦原子)吸收后形成一个新团簇(含有  $n$  个氦原子)后系统在 0 K 时的总能. 详细的计算方法见文献[29],计算结果揭示了氦团簇形成初期的生长机理. 如图 6 所示,氦原子对新引入氦原子的结合能为 2.26 eV,结合能为正值,说明两个氦原子倾向

于结合成二聚体,随着更多氦原子的引入,结合能值有逐渐增大的趋势,最高达到 4.25 eV,说明在氦团簇生长初期,氦团簇对氦的吸收能力逐渐增强.

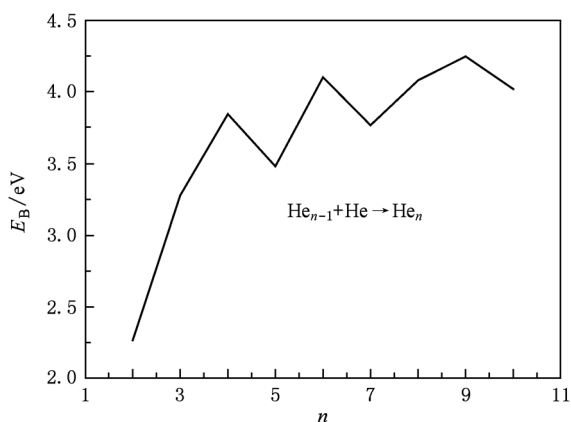


图6 氦团簇生长初期氦团簇与新引入氦原子的结合能变化曲线

## 4. 结 论

本文采用分子动力学方法研究了钨中氦的扩

散聚集行为. 首先建立了氦与钨原子间相互作用势,短程部分采用 ZBL 势形式,长程部分采用从头算法数据,并将两者平滑连接. 通过计算氦在钨中不同间隙位的形成能发现,单个氦原子更易存在于金属钨中的四面体间隙位,这与最新的研究成果是一致的. 当采用了只有排斥作用的 ZBL 势来描述氦-钨相互作用时,模拟表明氦在钨中更易处于八面体间隙位,这说明不同的氦-钨作用势对氦在钨中的间隙位置有重要影响.

在 400—1200 K 的温度范围内,考察了氦原子在金属钨中的扩散行为,获得了扩散迁移能,迁移能值为 0.166 eV,介于实验值和最新的从头算法结果之间. 上述结论都说明了我们建立的氦-钨作用势是合理可靠的. 最后研究了氦原子的聚集行为,模拟发现发现氦原子能够在钨晶体中聚集成团簇,通过结合能的计算,揭示了氦团簇的初期生长机理. 研究发现,在氦团簇的形成初期,氦团簇对氦的结合能随着氦团簇的生长有逐渐增大的趋势,说明氦团簇易于吸收氦原子从而进一步生长.

- [1] Federici G, Skinner C H, Brooks J N, Coad J P, Grisolia C, Haasz A A, Hassanein A, Philipps V, Pitcher C S, Roth J, Wampier W R, Whyte D G 2001 *Nucl. Fusion* **41** 1967
- [2] Bolt H, Barabash V, Federici G, Linke J, Loarte A, Roth J, Sato K 2002 *J. Nucl. Mater.* **307-311** 43
- [3] Barabash V, Federici G, Matera R, Raffray A R 1999 *Phys. Scripta T* **81** 74
- [4] Federici G, Wuerz H, Janeschitz G, Tivey R 2002 *Fusion Eng. Des.* **61-62** 81
- [5] Henriksson K O E, Nordlund K, Keinonen J 2006 *Nucl. Instrum. Meth. B* **244** 377
- [6] Ge C C, Zhou Z J, Song S X, Du J, Zhong Z H 2007 *J. Nucl. Mater.* **363-365** 1211
- [7] Kornelsen E V 1972 *Radiat. Eff.* **13** 227
- [8] Kornelsen E V, van Gorkum A A 1980 *J. Nucl. Mater.* **92** 79
- [9] Walls J M, Boothby R M, Southworth H N 1976 *Surf. Sci.* **61** 419
- [10] Nicholson R J K, Walls J M 1978 *J. Nucl. Mater.* **76-77** 251
- [11] Henriksson K O E, Nordlund K, Keinonen J, Sundholm D, Patzschke M 2004 *Phys. Scripta T* **108** 95
- [12] Becquart C S, Domain C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 196402
- [13] Becquart C S, Domain C 2007 *Nucl. Instrum. Meth. B* **255** 23
- [14] Lee S C, Choi J H, Lee J G 2009 *J. Nucl. Mater.* **383** 244
- [15] Nieminen R M 1991 *Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solid* (New York: Plenum) p3
- [16] Derlet P M, Nguyen-Manh D, Dudarev S L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054107
- [17] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1985 *The Stopping and Range of Ions in Matter* (New York: Pergamon)
- [18] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [19] Winte G 1995 *Genetic Algorithm in Engineering and Science* (New York: Wiley) p1
- [20] Finnis M W, Agnew P, Foreman A J E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 567.
- [21] Hou Q, Hou M, Bardotti L, Prevel B, Melinon P, Perez A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2825
- [22] Boisvert G, Lewis L J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2880
- [23] Wagner A, Seidman D N 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 515
- [24] Amano J, Seidman D N 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 983
- [25] Soltan A S, Vassen R, Jung P 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 793
- [26] Xie Z, Hou Q, Wang J, Sun T Y, Long X G, Luo S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5159 (in Chinese) [谢朝、侯氢、汪俊、孙铁英、龙兴贵、罗顺忠 2008 物理学报 **57** 5159]
- [27] Wang J, Hou Q, Sun T Y, Long X G, Wu X C, Luo S Z 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093510
- [28] Wang J, Hou Q, Sun T Y, Wu Z C, Long X G, Wu X C, Luo S Z 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1666
- [29] Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6408 (in Chinese) [汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 6408]

## Molecular dynamics simulation of helium behavior in tungsten matrix<sup>\*</sup>

Wang Jun Zhang Bao-Ling Zhou Yu-Lu Hou Qing<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Radiation Physics and Technology, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 12 November 2010; revised manuscript received 5 January 2011)

### Abstract

The helium behavior in tungsten matrix is investigated by means of molecular dynamics. Firstly, the He-W potential is created by combining the ZBL potential with the data from an *ab initio* method. The formation energy calculations predict that the most stable configuration for helium in interstitial position is the tetrahedral site, which is in good agreement with recent research results. The helium diffusion is simulated in great detail in a temperature range from 400 K to 1200 K, and the migration energy is obtained to be between the experimental data and the *ab initio* calculation result. Finally, the mechanism of helium accumulation in its initial stage is investigated from the viewpoint of energy. It is found that as the helium cluster grows, the binding energy of each additional helium atom to the cluster tends to increase, which is conducive to the further growth of the helium cluster.

**Keywords:** helium diffusion, helium cluster, radiation damage, molecular dynamics

**PACS:** 66.30.J-, 61.72.J-, 71.15.Pd

---

<sup>\*</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10775101) and National Magnetic Confinement Fusion Program of China (Grant No. 2009GB106004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wuzhubanruo@163.com