

分子动力学方法研究金属 Ti 中 He 小团簇的迁移*

陈敏[†]

(西南科技大学国防科技学院, 绵阳 621010)

(2011年1月20日收到; 2011年2月13日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟了不同温度下 He 原子及 He 团簇在金属 Ti 中的迁移特性, 并计算了扩散前系数和激活能. 研究发现这种扩散的各向异性非常显著, 具体表现在 He 原子及 He 团簇在不同方向上扩散系数的前系数完全不同, 但它们的激活能却相同. 研究表明: 在预测金属中 He 的扩散行为时, 必须采用动态模拟方法才能得到准确的前系数, 仅仅考虑势垒的静态模拟方法是不行的. 另外, 还发现一个不同于直觉的现象, 即较低温度下 He 二聚物的扩散系数比单个 He 原子的扩散系数大; 此外, 在所模拟的温度范围内 Arrhenius 方程能够很好地描述它们的扩散. 这说明动力学模拟对预测金属中 He 的扩散行为具有重要的意义.

关键词: 分子动力学, 扩散系数, 各向异性, 氦

PACS: 66.30.-h, 61.72.J-

1. 引言

核材料中常常由于 He 的产生和积累导致材料宏观性能改变. He 是满壳层惰性气体, 不溶于所有金属, 这些性质决定了 He 原子易于在金属中扩散、融合, 在晶界、位错等缺陷处聚集、沉淀, 形成 He 空位复合物, 继而长大成为 He 泡, 引起材料肿胀, 降低材料的机械性能, 缩短材料使用寿命^[1-7]. 扩散系数是描述扩散行为的主要参数, 扩散前系数和扩散激活能给出了关于扩散特征的定量描述, 扩散系数的计算结果可以为长时间、多尺度的动态蒙特卡罗等方法的计算和模拟提供重要的参数. 研究扩散前系数和扩散激活能, 对于理解 He 在金属中的扩散机制、扩散途径、热稳定性及 He 泡的形成有重要的意义. Boisvert 等^[8]模拟了 Au 和 Ag 的自扩散, 发现仅在低温下符合 Arrhenius 方程. 夏吉星等^[9]研究发现, 单个 He 原子在 Ni 和 Pd 中的扩散在一定温度下符合 Arrhenius 方程. 本文研究 He 原子及 He 团簇在金属 Ti 中不同温度下的扩散, 着重讨论扩散前系数、激活能和 He 团簇尺寸对扩散系数的影响, 并验证 He 原子及 He 团簇的扩散是否符合 Arrhenius 方程.

2. 模型和方法

本文采用正则系综分子动力学模拟方法, 在正则系综下, 系统的粒子数 N 、体积 V 和温度 T 都保持不变. 为了使基底的温度保持恒定采用声电耦合模型^[10,11], 在该模型下原子系统和电子系统通过能量交换来保持系统恒温状态. 为了模拟基底在无限大时的情形, 分别沿 [100], [120] 和 [001] 三个方向采用周期性边界条件^[12]. 模拟的时间积分步长为 1 fs.

构建的基底共 24 层, 每层有 20×20 个原子排列在 (001) 面上. 在基底的中心放入一个 He 原子或一个 He 团簇. 在模拟扩散过程之前先将基底热化使之达到指定温度, 然后基底进一步弛豫, 根据不同的温度以及 He 团簇中的 He 原子数, 设定系统弛豫时间为 300 ps—2.5 ns. 模拟的温度范围为 333—667 K.

采用 Lennard-Jones 作用势^[13,14]描述 He 与 He 之间的作用; 采用紧束缚势描述 Ti 与 Ti 之间的作用^[15]; 利用 Gaussian03 软件自行拟合了 Ti 与 He 的相互作用势. 这些势函数已成功应用于我们先前有关 He 在 Ti 中行为的研究^[16-19].

* 西南科技大学博士科研基金 (批准号: 10ZX7125) 和核废物与环境安全国防重点学科实验室基金 (批准号: 10ZXNK01) 资助的课题.

[†] E-mail: cm907@126.com

3. 扩散系数计算

利用 He 扩散轨迹,通过如下的爱因斯坦方程可以计算得到扩散系数^[20]:

$$D_{xy}^{\text{He}_n} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) + y^2(t) \rangle}{4t}, \quad (1)$$

$$D_z^{\text{He}_n} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle z^2(t) \rangle}{2t}, \quad (2)$$

式中 $\langle \cdot \rangle$ 表示总体均值, $D_{xy}^{\text{He}_n}$ 为 He_n ($n=1, 2, 3$) 在 (001) 面上的扩散系数, $D_z^{\text{He}_n}$ 为 He_n 沿 [001] 方向的扩散系数. 如果 $D_{xy}^{\text{He}_n}$ 和 $D_z^{\text{He}_n}$ 的对数与温度的倒数近似呈线性关系, 则 $D_{xy}^{\text{He}_n}$ 和 $D_z^{\text{He}_n}$ 可以通过下列 Arrhenius 方程来描述^[8]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (3)$$

这里 D 为扩散系数, D_0 为扩散前系数, E_a 为扩散激活能, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为温度. 如果确定了不同温度下的扩散系数, 即可通过 (3) 式的变形得到

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{k_B T}. \quad (4)$$

由 (4) 式可以拟合得到扩散激活能 E_a 的值.

4. 结果及讨论

4.1. 扩散前系数和激活能对 He 扩散的影响

按照以上介绍的计算方法, 拟合 Arrhenius 方程获得单个 He 原子在 Ti 中的扩散系数 D_{xy}^{He} 和 D_z^{He} 与温度 T 的关系 (D_{xy}^{He} 和 D_z^{He} 的单位为 cm^2/s) 如下:

$$D_{xy}^{\text{He}}(T) = (2.1 \pm 0.3) \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{0.18 \pm 0.03}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$D_z^{\text{He}}(T) = (2.6 \pm 0.2) \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{0.18 \pm 0.02}{k_B T}\right). \quad (6)$$

比较 (5) 和 (6) 式可以发现, 单个 He 原子在 (001) 面和垂直于 (001) 面上的扩散激活能相等, 但沿 [001] 方向的扩散前系数比 (001) 面上的扩散前系数大一个数量级. 这再一次说明单个 He 原子的扩散具有明显的各向异性.

He 二聚物在 (001) 面和沿 [001] 方向的扩散系数可以表示为

$$D_{xy}^{\text{He}_2}(T) = (6.6 \pm 0.2) \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{0.06 \pm 0.01}{k_B T}\right), \quad (7)$$

$$D_z^{\text{He}_2}(T) = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{0.06 \pm 0.01}{k_B T}\right). \quad (8)$$

通过比较 (7), (8) 两式可以发现, He 二聚物在 (001) 面上的扩散激活能与沿 [001] 方向的扩散激活能也相等, 但沿 [001] 方向的扩散前系数大约是 (001) 面上的扩散前系数的两倍. 这表明 He 二聚物的扩散也具有各向异性.

He 三聚物的扩散系数可以表示为

$$D_{xy}^{\text{He}_3}(T) = (1.6 \pm 0.3) \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{0.13 \pm 0.03}{k_B T}\right), \quad (9)$$

$$D_z^{\text{He}_3}(T) = (8.8 \pm 0.2) \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{0.13 \pm 0.07}{k_B T}\right). \quad (10)$$

比较 (9) 和 (10) 式可以发现, He 三聚物在 (001) 面和沿 [001] 方向的扩散激活能也是相等的, 但是沿 [001] 方向的扩散前系数大约是 (001) 面上的扩散前系数的五倍. 这说明 He 三聚物扩散的各向异性比 He 二聚物明显, 但没有单个 He 原子显著.

图 1—图 3 给出了 He 原子及 He 团簇在 (001) 面上和沿 [001] 方向的扩散系数与温度 T 的关系. 由图 1—图 3 可以看出, 不同的 He 团簇在 (001) 面上和沿 [001] 方向的两条线都是平行的. 这是因为它们的扩散激活能相同, 即它们的扩散具有相同的势垒. 由图 1—图 3 还可以发现, 沿 [001] 方向的扩散系数比在 (001) 面的扩散系数大. 这体现了单个

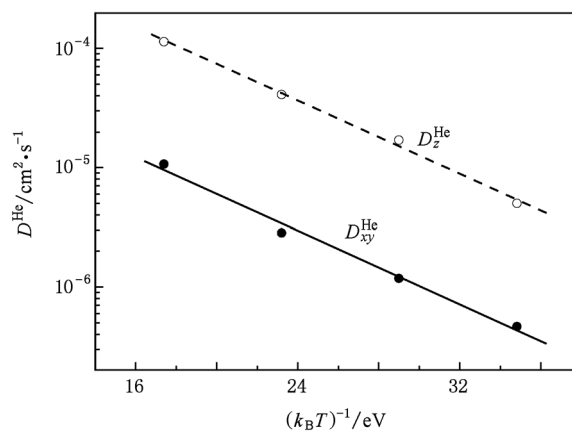


图 1 He 原子在 (001) 面和沿 [001] 方向的扩散系数与温度的关系

He 原子、He 二聚物和 He 三聚物的扩散都具有各向异性.

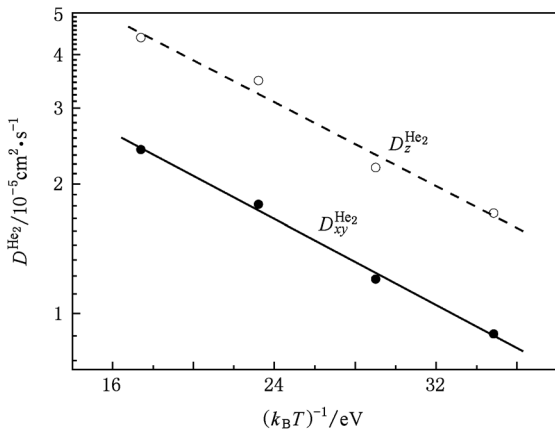


图2 He 二聚物在(001)面和沿[001]方向的扩散系数与温度的关系

He 原子的缘故. 对于 He 二聚物具有较低的扩散激活能,一个可能的原因是 He 二聚物可以骑跨在间隙位,并且对邻近的 Ti 原子仅产生轻微的扰动.

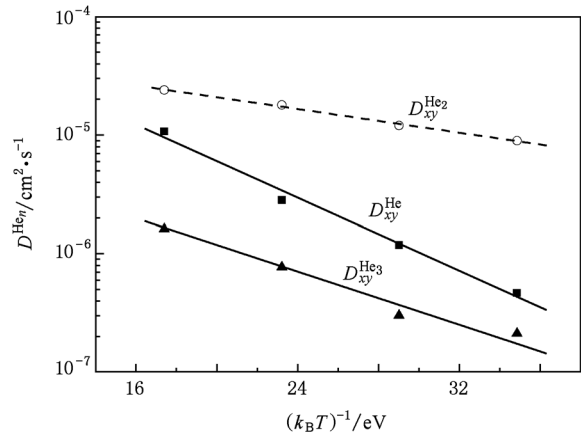


图4 He_n 在(001)面的扩散系数与温度的关系

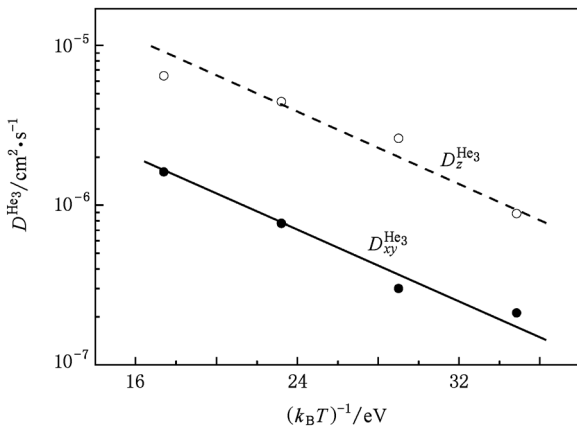


图3 He 三聚物在(001)面和沿[001]方向的扩散系数与温度的关系

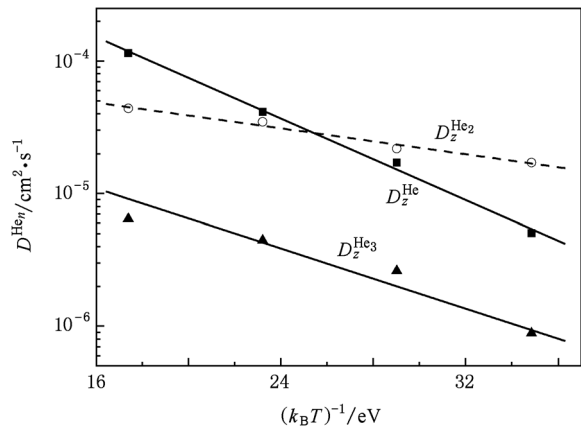


图5 He_n 沿[001]方向的扩散系数与温度的关系

4.2. He 团簇尺寸对 He 扩散的影响

图4 比较了单个 He 原子、He 二聚物和 He 三聚物在(001)面的扩散系数与温度的关系. 直觉上认为,小团簇比大团簇迁移快,但是由图4 我们却发现了一个不同于直觉的现象,即在 333—667 K 的温度范围内,He 二聚物在(001)面上的扩散明显快于单个 He 原子,并且这个差距在较低温度下尤为明显. 图5 比较了单个 He 原子、He 二聚物和 He 三聚物沿[001]方向的扩散系数与温度的关系. 从图5 可以看出,在较低温度(333 和 400 K)下 He 二聚物沿[001]方向的扩散系数也大于单个 He 原子. 这可能是由于 He 二聚物的扩散激活能明显低于单个

5. 结 论

本文模拟了单个 He 原子、He 二聚物和 He 三聚物在金属 Ti 中不同温度下的迁移特性. 研究发现,在较低温度(333 和 400 K)下 He 二聚物的迁移比单个 He 原子迁移快得多. 虽然由于内在运动和局部结构的重建,He_n 的迁移过程非常复杂,但 Arrhenius 方程还是可以很好地描述 He 原子及 He 团簇的扩散. He_n 沿[001]方向和在(001)面上的扩散激活能相同,但扩散前系数差别很大,使得 He_n 扩散表现出非常明显的各向异性,具体表现在沿[001]方向的扩散比在(001)面上的扩散快得多. 研究表明,预测 He 在金属中的扩散行为时在静态

晶格中仅仅考虑势垒是完全不够的,要采用动态模拟方法来获得数值上准确的前系数. 本文的工作对

金属中的 He 分布形态学演化的大尺度蒙特卡罗模拟等动态计算具有指导意义.

-
- [1] Wilson W D, Bisson C L, Baskes M I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5616
- [2] Wilson W D 1982 *Radiat. Effic.* **78** 11
- [3] Wang P X, Song J S 2002 *The Permeation of Helium and Tritium in Materials* (Beijing: National Defence Industry Press) p6 (in Chinese) [王佩璇、宋家树 2002 材料中的氦及氚渗透 (北京: 国防工业出版社) 第6页]
- [4] Pu J, Yang L, Zu X T, Gao F 2007 *Physica B* **398** 65
- [5] Ao B, Wang X, Hu W, Yang J 2008 *Phys. Stat. Sol. B* **245** 1493
- [6] Zhang C H, Chen K Q, Wang Y S, Sun J G 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1774 (in Chinese) [张崇宏、陈克勤、王引书、孙继光 1997 物理学报 **46** 1774]
- [7] Adams J B, Wolfer W G 1988 *J. Nucl. Mater.* **158** 25
- [8] Boisvert G, Lewis L J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2880
- [9] Xia J X, Hu W Y, Yang T Y, Ao B Y, Wang X L 2006 *Phys. Stat. Sol. B* **243** 579
- [10] Finnis M W, Agnew P, Foreman A J E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 567
- [11] Hou Q, Hou M, Bardotti L, Prével B, Mélinon P, Perez A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2825
- [12] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (New York: Oxford University Press)
- [13] Baskes M I, Stan M 2003 *Metallurg. Mater. Trans. A* **34** 435
- [14] Horstemeyer M F, Baskes M I 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **578** 15
- [15] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [16] Chen M, Hou Q, Wang J, Sun T, Long X, Luo S 2008 *Solid State Commun.* **148** 178
- [17] Chen M, Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1149 (in Chinese) [陈敏、汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 1149]
- [18] Chen M, Hou Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1185 (in Chinese) [陈敏、侯氢 2010 物理学报 **59** 1185]
- [19] Chen M, Hou Q 2010 *Nucl. Sci. Techn.* **21** 257
- [20] Zinke-Allmang M, Feldman L C, Grabow M H 1992 *Surf. Sci. Rep.* **16** 377

Molecular dynamics study of small helium cluster diffusion in titanium^{*}

Chen Min[†]

(School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

(Received 20 January 2011; revised manuscript received 13 February 2011)

Abstract

The diffusions of He atom and small He clusters in Ti at different temperatures are simulated by molecular dynamics. The prefactors and the activation energies of diffusion coefficients are calculated. It can be concluded that the diffusion is anisotropic. Simulations show that prefactors of diffusion coefficients are different from those of He species diffusing in different directions, but the activation energies are the same. The result demonstrates that it is insufficient to predict the diffusion behavior of He in metal when only the energy barrier in static lattice is considered. Dynamics calculations are necessary to obtain the correct prefactors. Another counterintuitive observation is that He-dimer migrates more quickly than single He atom does at room temperature. The results emphasize the importance of dynamics simulations in predicting diffusion behavior of He in metals.

Keywords: molecular dynamics, diffusion coefficient, anisotropy, helium

PACS: 66.30.-h, 61.72.J-

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation for the Doctor of Southwest University of Science and Technology, China (Grant No. 10ZX7125) and the Foundation of Key Subject Laboratory of National Defense for Radioactive Waste and Environmental Security, China (Grant No. 10ZXNK01).

[†] E-mail: cm907@126.com