

单空位缺陷对载能氢原子与石墨层间碰撞的能量交换的影响的分子动力学研究*

李守阳 孙继忠[†] 张治海 刘升光 王德真

(大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2010年6月25日收到; 2010年8月2日收到修改稿)

本文采用分子动力学方法研究空位缺陷对石墨层中碳氢粒子碰撞的影响. 将氢原子以不同能量分别向单空位缺陷边缘的两个碳原子轰击, 分析了入射氢原子的能量损失、发生吸附反应的能量范围和靶原子的能量传递过程. 研究发现, 单空位缺陷边缘的碳氢粒子更易发生吸附反应; 在碳氢粒子正碰过程中, 氢原子随入射能量变化出现了双反射区域; 碳氢粒子在空位缺陷边缘吸附后, 形成了高结合能的 sp^2 结构, 并出现悬挂键, 其临近的碳碳键能未降低; 单空位缺陷边缘的碳原子吸附氢原子能量的能力强而传递能量的能力弱. 这些结果对理解聚变反应中, 碳基材料的化学腐蚀及氦滞留有重要意义.

关键词: 面向等离子体材料, 分子动力学方法, 单空位缺陷

PACS: 79.20.Rf, 52.65.Yy, 61.72.jd

1. 引言

碳基材料因具有良好的热机械性能和较低的原子序数, 成为国际热核聚变实验堆中偏滤器的首选材料之一. 然而, 碳基材料的高腐蚀率和氦滞留严重阻碍其进一步的应用, 使其前景暗淡^[1-4]. 研究表明, 碳基材料的高腐蚀率源于两种原因: 由于碳原子的低原子序数导致较强的物理溅射; 碳氢粒子有较强的亲和力, 极易形成 CH_x 产物, 导致严重的化学溅射和氦滞留. 是否能解决氦滞留问题直接决定其在聚变装置中的应用^[5-7]. 通常, 偏滤器附近的粒子能量为几十电子伏特^[8]. 在这一能量范围的碳氢粒子碰撞过程, 传统的两体碰撞近似理论不能很好的描述, 但是, 应用分子动力学方法可以很好地模拟该过程^[9-11]. Ito 等人采用 Brenner 势研究低能量氢原子轰击单层及多层石墨, 模拟结果表明: 当氢原子以不同能量入射时, 碳氢粒子间的碰撞过程可分为吸附、反射和穿透; 石墨单层中的碳原子与入射的氢原子吸附后, 形成悬挂键; 多层石墨与氢原子碰撞的反应产物多为链状结构, 只有少量氢原

子吸附在产物中^[12-14]. 但是, 实验检测到的反应产物多为 CH_x 自由基, 与模拟结果不符. 因此, 碳基材料中的化学腐蚀机理需要进一步更为细致的研究.

实际中, 石墨不可避免的带有缺陷. 因此, 研究载能氢原子与带缺陷的石墨层间的碰撞过程非常重要. 在模拟研究中, 通过在石墨层中形成空位来模拟缺陷、扶手椅形边缘和锯齿形边缘. Sun 等^[15] 研究了低能氢原子与石墨晶体单层间碰撞, 分析了碳氢粒子碰撞过程中的能量损失和能量传递. 结果发现, 其碰撞过程呈现复杂的多体效应, 两体碰撞近似理论完全失效. 在本工作中, 通过选取带有单空位缺陷的石墨单层作为研究对象, 运用分子动力学方法研究单空位缺陷对碳氢粒子间碰撞的影响. 将单个氢原子向单空位缺陷边缘的两个碳原子轰击, 观察碳氢键能和碳碳键能在碰撞过程中的变化. 结果表明, 与理想石墨层中的碳氢碰撞相比, 单空位缺陷对其边缘的碳氢粒子碰撞产生的影响体现在如下三方面: 氢原子在轰击过程中的能量损失更大; 靶原子向周围传递能量的能力更弱; 碳氢粒子发生吸附反应的能量范围扩大.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2008CB717801, 2010CB832901)和中央高校基本科研业务费专项(批准号:DUT10ZD111)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jsun@dlut.edu.cn

2. 计算模型与方法

石墨中,平行的碳层按 *ABAB* 或 *ABC* 结构交替排列组成. 层内碳碳原子由强共价键结合;层间由弱范德华力维持. 碳氢系统可以用 Brenner 势很好地描述^[16]. Sun 等人采用此作用势开发出相应的分子动力学程序^[15]. 本工作应用该程序研究低能量入射氢原子与单空位缺陷石墨层的碰撞,分析碳氢粒子间的能量传递及能量交换过程. 通常,碳氢粒子间的碰撞反应时间不会超过 1 fs,在如此短时间内系统不能将碰撞所获得的能量全部耗散出去,因此,我们采用 NVE 系综描述此过程. 为获得具有单空位缺陷的石墨层,在单层晶体石墨层中取出一个碳原子,应用 Brenner 势在 NVT 系综下长时间运行,得到具有稳定结构的单空位缺陷石墨层. 本文选择由 512 个碳原子组成的大小为 $39.4 \text{ \AA} \times 34.1 \text{ \AA}$ 的单空位缺陷石墨层为研究对象. 图 1 给出了模拟示意图. 我们将石墨层的 *X-Y* 平面的中心设为坐标原点,并在 *X-Y* 方向设置周期边界条件,粒子在 *Z* 方向无约束条件. 碳氢粒子间最大的作用域为 1.8 \AA . 因此,氢原子以 *Z* 方向坐标为 1.8 \AA 向石墨单层轰击. 入射氢原子的速度为 $(0, 0, v_0)$, 其中 $v_0 = \sqrt{2E_H^k/m_H}$, E_H^k 为入射氢原子的初始动能, m_H 为氢原子的质量. 本次模拟的时间步长为 0.005 fs ,石墨层的初始温度为 300 K ,碳原子的初始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机抽取. 为了分析单空位缺陷对其边缘碳原子的影响,本研究选择单空位边缘的 *A, B* 两点作为靶原子位置. 图 2 给出了 *A, B*

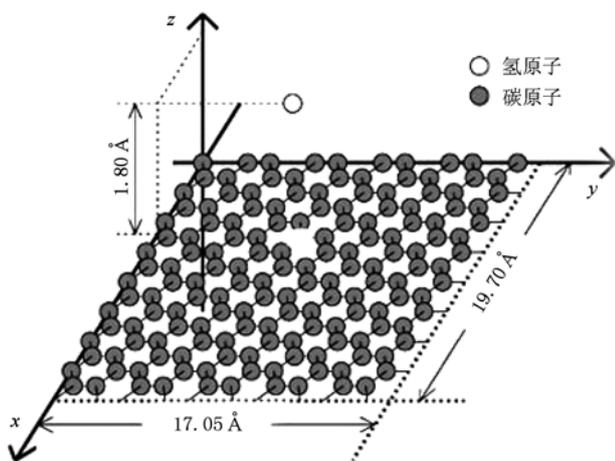


图 1 模拟示意图

两点的俯视图,图中小圆球表示向 *X-Y* 平面轰击的氢原子,大圆球表示石墨层中的碳原子. *A, B* 两点的坐标分别为 $(0.0, 0.1, 0.0) \text{ \AA}$, $(1.26, 0.78, 0.0) \text{ \AA}$. 氢原子的初始位置分别为 $(0.0, 0.1, 1.8) \text{ \AA}$, $(1.26, 0.78, 1.8) \text{ \AA}$.

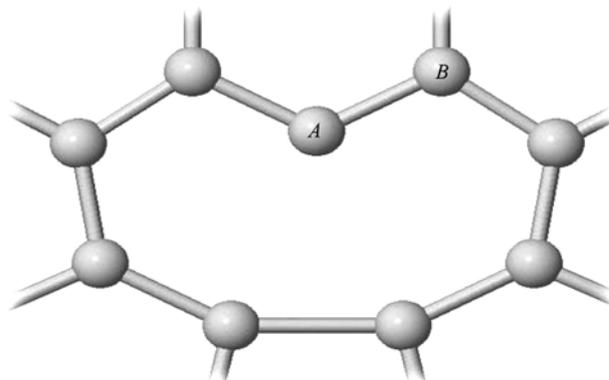


图 2 氢原子的两个入射位置

3. 吸附和反射过程的能量范围

3.1. 吸附和反射过程的能量范围

在研究碳材料的化学腐蚀机理中,低能量氢原子与石墨层间的吸附和反射过程尤为重要. 因此,我们着重分析以上两个过程. 入射氢原子的能量范围为 $0.1 \text{ eV} < E_H^k < 50.0 \text{ eV}$;氢原子在初始时刻分别向 *A, B* 两点轰击. *A* 点为位于石墨层中单空位缺陷边缘的碳原子位置,该原子与 *B* 位置上的碳原子成键. 图 2 给出了 *A, B* 点的位置. 将氢原子分别向 *A, B* 两点轰击,计算出在这两点发生吸附和反射过程的能量范围,表 1 给出了计算结果. 在氢原子轰击

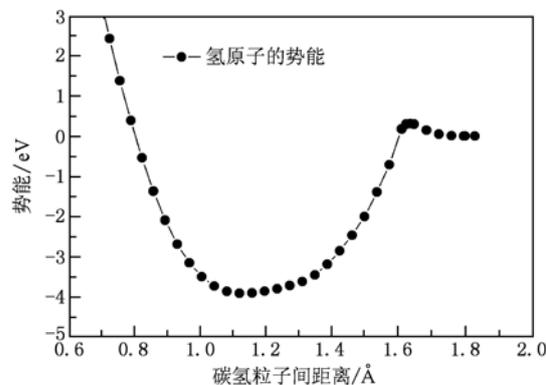


图 3 氢原子向石墨层轰击过程中的势能曲线

无缺陷石墨单层中碳原子的过程中,首先经历一个与入射方向相反的作用力,势垒约为 0.35 eV;而后,经历深度为 -3.7 eV 的势阱,图 3 给出了氢原子在此过程中的势能曲线. 研究发现,与无空位缺陷的石墨层相比,在单空位缺陷边缘的碳氢粒子碰撞过程中,势阱变小,势垒变大:在向 A 点轰击时,势垒为 0.04 eV,势阱为 -4.0 eV;在向 B 点轰击时,势垒为 1.9 eV,势阱为 -4.1 eV. 可见,在单空位缺陷的影响下,A 点上碳原子的吸附范围扩大,而 B 点上碳原子的吸附范围缩小.

表 1 不同能量入射的氢原子发生两种碰撞反应的能量范围

入射点	吸附反应/eV	反射反应/eV
A 点	$0.1 < E_H^k \leq 3.9$	$0.0 < E_H^k \leq 0.1$ $E_H^k > 3.9$
B 点	$1.9 < E_H^k \leq 4.6$	$0.0 < E_H^k \leq 1.9$ $E_H^k > 4.6$

在 A 点,以 2 eV 能量入射的氢原子被靶原子吸附,形成碳氢键. 图 4 给出了此过程中的靶原子与邻位原子形成的碳碳键能和碳氢键能的变化. 吸附后碳氢键能约为 3.8 eV,碳碳键能为 4.8 eV. 在 B 点,碳氢键能约为 4.2 eV;碳碳键能从 4.6 eV 降至 3.3 eV,图 5 给出了此变化过程. 此结果与我们前期的研究结果是一致的. 以上两图中只截取曲线的部分运动轨迹,其余部分均在某平衡位置附近振荡. 图 4 和图 5 说明了在碳氢粒子吸附过程中,单空位缺陷对其边缘的原子的影响:在 A 点的碳原子吸附氢原子后,形成高结合能的 sp^2 共价键,碳碳键能未降低;在 B 点的碳原子吸附氢原子后,形成低结合能的 sp^3 共价键,碳碳键能降低 28%.

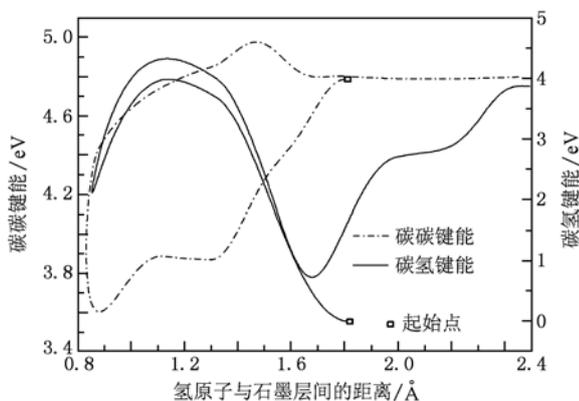


图 4 氢原子向 A 点入射过程中,碳碳键能与碳氢键能的变化

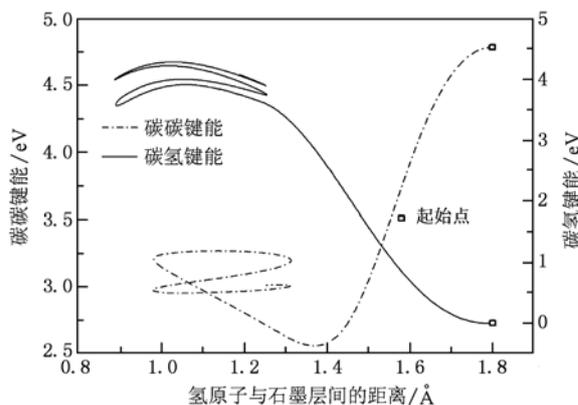


图 5 氢原子向 B 点入射过程中,碳碳键能与碳氢键能的变化

3.2. 能量损失

通过计算入射氢原子的能量随碳氢粒子间距离的变化,可以得到氢原子向 A, B 两点入射过程的能量损失. 图 6 和图 7 分别给出了氢原子向 A, B 点入射的能量损失,并用实心圆圈表示. 在图 6 中, C-H 粒子在 A 点发生正碰,入射粒子能量在 $0.04 < E_H^k \leq 3.9$ eV 时,全部被石墨层吸收,氢原子与 A 点上的碳原子吸附. 当 $E_H^k > 3.9$ eV,氢原子被反射(见表 1). 在 $4.9 < E_H^k \leq 6.9$ eV 时,入射粒子能量损失在 50% 以上. 此过程中碳氢键能达到 4.5 eV,入射粒子脱离其势阱束缚损失了大部分能量. 当 $6.9 < E_H^k \leq 14.9$ eV,能量损失逐渐降为 13.3% 左右,当 $14.9 < E_H^k < 29.9$ eV,能量损失不超过 16%. 在图 7 中,碳氢粒子在 B 点发生正碰,当 $0.0 < E_H^k \leq 3.9$ eV,能量损失约为 66.7%. 当 $3.9 < E_H^k \leq 15$ eV,能量损失逐渐降至 24%,在 $E_H^k > 15$ eV,能量损失稳定在 24%.

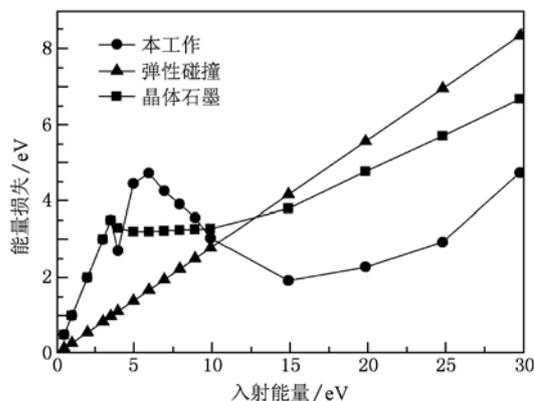


图 6 氢原子向 A 点入射时,入射能量与损失能量的关系

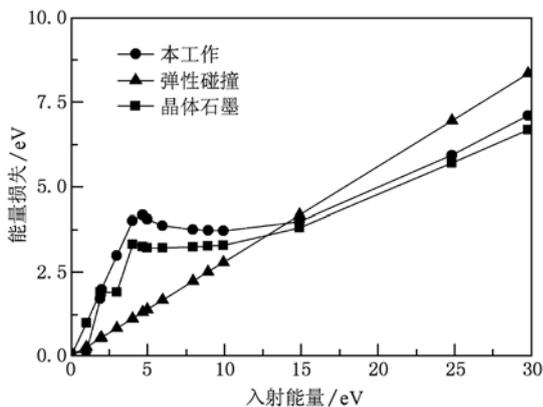


图7 氢原子向B点入射时,入射能量与损失能量的关系

在两体碰撞近似理论^[17-20]中,入射粒子的能量损失分为弹性碰撞能量损失和非弹性碰撞能量损失.在弹性碰撞过程中,靶原子吸收的能量可以由下式得出^[17]:

$$T = \frac{4m_H m_C}{(m_H + m_C)^2} E_H \sin^2(\theta/2), \quad (1)$$

对于两粒子正碰情况下,散射角 θ 为 180° , T 与入射粒子的能量成正比.由此计算出,约 28% 的入射能量传递给靶原子.非弹性碰撞的能量损失可以根据 Lindhard 理论^[21] 计算得出,该值很小,本研究中忽略该部分能量损失.

在图 6 和图 7 中,根据两体碰撞近似理论计算出的能量损失用实心三角号表示,并与本工作进行了比较.在氢原子与 A 点上碳原子碰撞过程中(图 6),能量损失的变化大,即使在 $E_H^k > 25$ eV 时,两种方法的计算结果也有很大差异,其能量损失分别为 16% 和 28%.在氢原子与 B 点上碳原子碰撞过程中(图 7),当 $E_H^k \leq 3.9$ eV 时,能量损失最高达 100%,此时,碳氢粒子间的碰撞为非弹性碰撞;在 $E_H^k > 30$ eV 时,两种方法计算出的能量损失分别为 25% 和 28%.A 点上的碳原子表示单空位缺陷边缘的原子,B 点上的碳原子代表距离缺陷边缘较远的碳原子.图 6 和图 7 表明了:单空位缺陷边缘的碳氢粒子碰撞过程更为复杂,空位缺陷对入射氢原子的能量损失影响很大;同时,两体碰撞近似理论不能描述单空位缺陷边缘的低能量碳氢粒子间的碰撞过程.

3.3. 能量交换

通过研究靶原子及其附近临近原子的总能量变化,我们可以得到碳氢粒子在碰撞过程中的能量传递过程.本研究中, E_H^L 表示入射氢原子损失的能

量, E_C^G 表示靶原子能量的变化量, E_{1NG}^G 表示与靶原子成键的第一邻位原子的能量变化量, E_{2NG}^G 表示与第一邻位原子成键的原子(第二邻位原子)的能量变化量.图 8 给出了氢原子以 30 eV 的初始能量与 A 点上碳原子的碰撞过程中,靶原子及其邻位原子获得能量的变化.当入射粒子进入碳氢粒子的作用范围,氢原子开始损失能量,靶原子获得能量.随着碳氢粒子的接近,靶原子获得的能量迅速增加,在碳氢粒子距离约为 0.55 \AA 时,靶原子获得的能量约为 15 eV,达到最大值,氢原子的能量损失约为 8.5 eV.在极短的时间内($1.5 \times 10^{-17} \text{ s}$),靶原子从石墨层中吸收约 10 eV 能量.在观察石墨层中的粒子时,我们发现靶原子附近的碳原子有向外扩张的趋势,说明它们将能量传递给靶原子,而本身的能量降低.随后,氢原子的运动方向与入射方向相反,被石墨层反射.在反射过程中,氢原子从石墨层中的碳原子吸附能量.靶原子的能量迅速下降,其大部分能量向邻位的碳原子传递.同时,靶原子沿 Z 轴负方向运动,有脱离石墨层趋势.结果表明:即使靶原子具有较高能量(约 8 eV)也不能脱离石墨层的束缚.最终,靶原子在石墨层的 X-Y 平面下方约 1.5 \AA 附近振动.A 点附近的碳原子受到氢原子轰击的影响而偏离石墨层的 X-Y 平面.在碰撞后,16% 的入射氢原子能量被石墨层吸收;其中 90% 的能量损失被靶原子吸收,10% 被靶原子的邻位原子吸收.以上发现与我们之前的研究不同:在氢原子与晶体石墨层中的碳原子碰撞过程中,超过 50% 的入射氢原子的损失能量被靶原子的邻位原子吸收;在氢原子与单空位缺陷边缘的碳原子碰撞过程中,超过 60% 的入

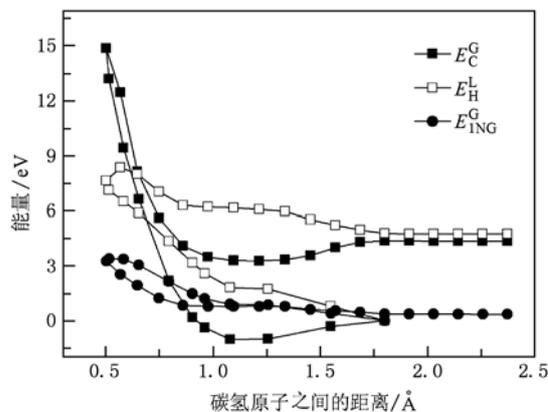


图8 氢原子向A点入射,靶原子的能量传递过程(E_H^L 表示入射氢原子损失的能量, E_C^G 表示靶原子能量的变化量, E_{1NG}^G 表示第一邻位原子的能量变化量)

射氢原子的损失能量被靶原子吸收. 在图 8 中, 在氢原子入射的初始阶段, 靶原子因受到单空位缺陷的影响, 总能量变化为负值. 随着碳氢粒子距离的减小, 靶原子获得的能量迅速增加.

为了进一步研究单空位缺陷对其边缘的影响, 我们选择氢原子以 30 eV 能量向 B 点入射, 并与 A 点的模拟结果比较. 图 9 给出了碳氢粒子碰撞过程中, 靶原子及其邻位原子总能量的变化量. 在碳氢粒子距离约为 0.51 Å 时, 靶原子获得的能量约为 16 eV, 达到最大值, 氢原子的能量损失约为 14 eV. 靶原子在短时间内 (1.0×10^{-17} s) 从石墨层中吸收了 8 eV 能量. 随后, 靶原子将吸附的能量向邻近的碳原子和入射的氢原子传递, 其值迅速下降. 整个碰撞反应前后, 石墨层共吸收入射氢原子 23% 的能量; 其中, 氢原子损失能量的 71% 被靶原子吸收, 29% 被靶原子的邻位原子吸收. 可见, 大部分入射氢原子损失的能量被靶原子吸收. 同时, 靶原子总

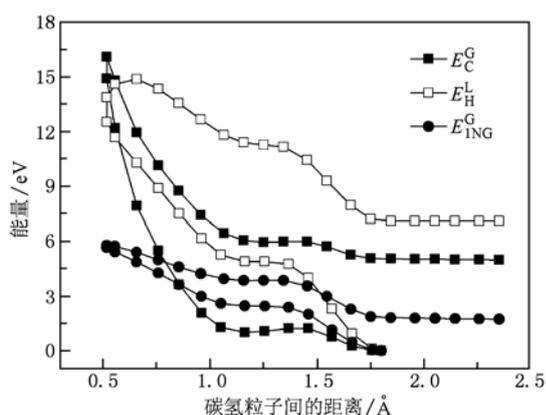


图 9 氢原子向 B 点入射, 靶原子的能量传递过程 (E_H^L 表示入射氢原子损失的能量, E_C^G 表示靶原子能量的变化量, E_{1NG}^G 表示第一邻位原子的能量变化量)

量变化未出现负值, 表明单空位缺陷对 B 点碳原子的影响较小.

综上所述, 通过向 A, B 两点轰击相同能量的氢原子, 分析了碳氢粒子间的碰撞过程, 研究单空位缺陷对低能量碳氢粒子碰撞过程的影响. 我们发现: 单空位缺陷边缘的碳原子吸收能量的能力强, 但传递能量的能力弱; 反之, 远离单空位缺陷边缘的碳原子吸收能量的能力较弱, 而传递能量的能力强. 在碰撞过程中, 单空位缺陷边缘的碳原子因易得到较高能量而具有更高的活性, 易产生 CH_x 自由基.

4. 结 论

本文采用分子动力学方法, 研究了石墨层中单空位缺陷对低能量碳氢粒子间碰撞时能量传输的影响. 与距离单空位缺陷较远的碳氢粒子相比, 得到如下结论:

1. 单空位缺陷边缘的碳原子吸附氢原子的能力更强, 在吸附氢原子后, 形成了的 sp^2 结构. 碳氢键的形成对碳碳键能没有影响.

2. 单空位缺陷边缘的碳氢粒子碰撞过程中, 氢原子的能量损失过程为多粒子相互作用的结果, 不能应用两体碰撞近似理论描述. 同时, 碳氢粒子间的正碰出现了双反射区域.

3. 单空位缺陷边缘的碳氢粒子碰撞过程中, 靶原子吸收入射氢原子能量的能力强, 向石墨层传递能量的能力弱. 因此, 缺陷边缘的碳原子更容易贮存氢原子, 并形成 CH_x 自由基. 这些结果将有助于理解碳基材料的化学腐蚀行为, 对研究石墨基电子器件的储氢介质及绝缘体具有指导意义.

[1] Janeschitz G, Borrass K, Federici G, Igitkhanov Y, Kukushkin M, Pacher H D, Pacher G W, Sugihara M 1995 *J. Nucl. Mater.* **220** 73
 [2] Parker R, Janeschitz G, Pacher H D, Post D, Chiochio S, Federici G, Ladd P, ITER Joint Central Team, Home Teams 1997 *J. Nucl. Mater.* **241** 1
 [3] Tivey R, Ando T, Antipenkov A, Barabash V, Chiochio S, Federici G, Ibbott C, Jakeman R, Janeschitz G, Raffray R, Akiba M, Mazul I, Pacher H, Ulrickson M, Vieider G 1999 *Fusion Eng. Des.* **46** 207

[4] Li Q C, Zheng Y Z, Cheng F Y, Deng X B, Deng D S, You P L, Liu G A, Chen X D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 507 (in Chinese) [李齐良、郑永真、程发银、邓小波、邓冬生、游佩林、刘贵昂、陈向东 2001 物理学报 **50** 507]
 [5] Zakharov A P, Gorodetsky A E, Alimov V K, Kanashenko S L, Markin A V 1997 *J. Nucl. Mater.* **241** 52
 [6] Atsum H 2003 *J. Nucl. Mater.* **313** 543
 [7] Causey R A 2002 *J. Nucl. Mater.* **300** 91
 [8] Mech B V, Haasz A A, Davis J W 1998 *J. Nucl. Mater.* **255** 153

- [9] Wang Z X, Yu G Q, Ruan M L, Zhu F Y, Zhu D Z, Pan H C, Xu H J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1524 (in Chinese) [王震遐、俞国庆、阮美龄、朱福英、朱德彰、潘浩昌、徐洪杰 2000 物理学报 **49** 1524]
- [10] Hu X J, Dai Y B, He Y X, Shen H S, Li R B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1388 (in Chinese) [胡晓君、戴永兵、何贤昶、沈荷生、李荣斌 2002 物理学报 **51** 1388]
- [11] Li R, Hu Y Z, Wang H, Zhang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5455 (in Chinese) [李 瑞、胡元中、王 慧、张宇军 2006 物理学报 **55** 5455]
- [12] Ito A, Nakamura H 2008 *Commun. Comput. Phys.* **4** 592
- [13] Ito A, Nakamura H 2008 *Thin Solid Films* **516** 6553
- [14] Ito A, Wang Y, Irle S, Morokuma K, Nakamura H 2009 *J. Nucl. Mater.* **390** 183
- [15] Sun J Z, Li S Y, Stirner T, Chen J L, Wang D Z 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113533
- [16] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. cond. Matter* **14** 783
- [17] Biersack J P, Haggmark L G 1980 *Nucl. Instrum. Methods* **174** 257
- [18] Biersack J P, Eckstein W 1984 *Appl. Phys. A* **34** 73
- [19] Möller W, Eckstein W 1984 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2** 814
- [20] Möller W, Eckstein W 1988 *Comput. Phys. Commun.* **51** 355
- [21] Lindhard J, Scharff M 1961 *Phys. Rev.* **124** 128

Molecular dynamics simulation of energy exchange during hydrogen collision with graphite sheet containing a vacancy*

Li Shou-Yang Sun Ji-Zhong[†] Zhang Zhi-Hai Liu Sheng-Guang Wang De-Zhen
(School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 25 June 2010; revised manuscript received 2 August 2010)

Abstract

Molecular dynamics simulation is applied to investigation of energy exchanges during hydrogen collision with graphite sheet containing a vacancy. The effects of the monovacancy defect on the energy exchanges are discussed in detail. This paper analyzes the energy loss of the incident hydrogen atom, the energy range for the adsorption process, and the energy transfer process for target atom, in the course of a hydrogen atom bombarding the carbon atom at the edge of monovacancy defect in the graphite sheet. The simulation results show that the adsorption process proceeds more easily when the graphite sheet contains a vacancy than when the graphite sheet has perfect crystalline structure. In certain areas of the graphite sheet, adsorption of an incident hydrogen atom can occur in two energy ranges. The sp^2 structure as well as overhang configuration occurs when a hydrogen atom is adsorbed. This adsorption process does not reduce the C—C bond energy. It is found that the carbon atom at the edge of monovacancy defect can adsorb an incident hydrogen atom more easily but can not diffuse the gained energy as efficiently as in a perfect graphite sheet. These results are helpful for understanding the chemical erosion of carbon based materials and the ensuing tritium retention in fusion devices.

Keywords: plasma facing materials, molecular dynamics simulation, monovacancy

PACS: 79.20.Rf, 52.65.Yy, 61.72.jd

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2008CB717801, and 2010CB832901) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. DUT10ZD111).

[†] Corresponding author. E-mail: jsun@dlut.edu.cn