

# 载能氢原子与石墨 (001) 面碰撞过程中的能量传递行为的分子动力学研究\*

张治海 孙继忠<sup>†</sup> 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12月7日收到; 2011年4月27日收到修改稿)

本文采用分子动力学方法研究了单一载能氢原子与石墨碰撞时氢原子被石墨反射、吸附和石墨被氢原子穿透的发生系数以及碰撞中的能量传递机理. 研究发现: 与单层石墨相比, 多层石墨之间的长程相互作用增加了氢原子发生反射的能量范围, 尤其当入射能量大于 20.0 eV 时, 对反射过程的影响很明显; 当氢原子的入射能量大于 25.0 eV 时, 有一定的概率穿透四层石墨; 当氢原子入射能量高于 28.0 eV 时, 载能氢原子的能量传递给第二层石墨烯的比传递给第一层石墨烯的多. 这些结果对理解聚变反应中, 碳基材料的化学腐蚀及氚滞留有重要意义.

**关键词:** 面向等离子体材料, 分子动力学方法, 石墨

**PACS:** 79.20.Rf, 52.65.Yy, 81.05.uf

## 1 引言

在高温热核聚变中, 碳基材料具有良好的热传导性, 并且韧致辐射和复合辐射低, 成为国际热核聚变实验堆中偏滤器的首选材料之一. 然而与钨、钼等高原子序数相比, 碳基材料不仅具有高的化学腐蚀率<sup>[1,2]</sup>而且具有很强的氚滞留能力<sup>[3]</sup>. 这些缺点严重影响了碳基材料进一步的应用, 使其前景暗淡<sup>[4,5]</sup>. 要克服这些不足, 需要理解氢原子和石墨相互作用机理. 基于二体碰撞理论的 TRIM 程序很好地描述了原子之间的相互作用<sup>[6,7]</sup>, 已经作为一种普遍的工具被应用于研究氚滞留和化学腐蚀问题<sup>[8,9]</sup>. 但是传统的基于两体碰撞近似的理论无法很好地描述低能碰撞问题<sup>[10,11]</sup>, 特别在聚变装置的偏滤器附近<sup>[12]</sup>.

分子动力学方法可以很好地模拟低能粒子相互碰撞过程<sup>[13]</sup>, Ito 等采用修改后的 Brenner 势<sup>[14]</sup>分别研究了单一低能氢原子轰击单层石墨<sup>[15,16]</sup>及低能氢原子连续轰击多层石墨<sup>[17]</sup>. 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; 入射氢原子被吸附后, 与石墨单层中的碳原子形成悬挂键; 氢原子与多层石墨碰撞, 出现层层剥落现象, 产物多为链状结构, 只有少量氢原子吸附在产物中. 但是, 实验检测到的反应产物多为  $\text{CH}_X$  自由基, 与模拟结果不符. Sun 等人<sup>[11,18]</sup>研究了低能氢原子与石墨单层间碰撞, 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. 但是, 由于 Sun 等人的研究对象为单层石墨, 他们并未考虑石墨层与石墨层之间的长程相互作用, 模型仍然需要进一步完善.

在 Sun 等人工作的基础上, 我们扩展单层石墨到多层石墨, 考虑了石墨层之间的长程相互作用, 研究了吸附、反射、穿透系数以及入射氢原子与不同石墨层之间的能量传递过程.

## 2 计算模型与方法

晶体石墨具有层状结构. 层内碳碳原子以六

\* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2008CB717801, 2010CB832901) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: DUT10ZD111) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jsun@dlut.edu.cn

方点阵形式排列, 形成  $sp^2$  键, 而碳层按 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. Brenner 势<sup>[19]</sup> 可以很好地描述碳氢系统的强共价键作用. 由于 Brenner 势采用了截断半径, 它没有包含石墨层与石墨层之间的弱范德华力. Ito 等人提出了描述石墨层间弱的长程相互作用的半经验势函数<sup>[14]</sup>, 它可以很好的描述石墨的堆栈结构. 在 Sun 等人开发出的分子动力学程序的基础上, 我们加入了 Ito 等人提出的半经验势使整个程序可以更加完整地描述石墨晶体. 本工作正是基于该程序展

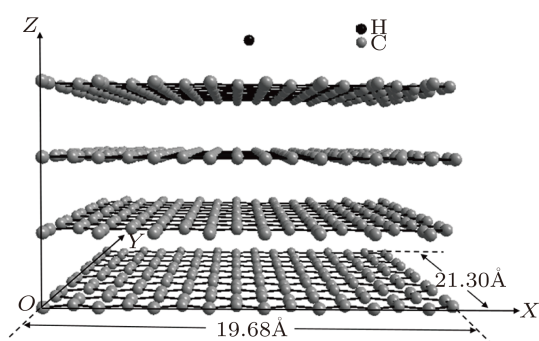


图1 模拟示意图

开的. 通常, 能量在石墨层与石墨层之间的传递过程是一个毫秒量级的过程. 而由于计算量的原因, 分子动力学方法模拟的时间尺寸仅可达到纳秒量级. 因此严格的来讲分子动力学方法不能够完整的描述这个过程. 但是经模拟发现, 经过 50.0 fs 后吸附于石墨层的低载能氢原子的动能都已经耗散尽, 而穿透石墨层反射的低载能氢原子已经不再与石墨层有能量传递. 在此时间段内采用分子动力学方法模拟低载能氢原子与石墨层的能量传递是可行的. 我们采用 NVE 系综描述此过程, 即在模拟过程中模拟的原子数、体积、总能量保持不变; 每次入射都是独立的, 没有累计效应. 本文选择的石墨晶体由四层大小为  $19.68 \text{ \AA} \times 21.30 \text{ \AA}$  的无缺陷的石墨烯构成. 每层石墨烯包含有 160 个碳原子, 石墨烯间距离为  $3.35 \text{ \AA}$ , 按照 ABAB 结构交替排列. 图 1 给出了模拟示意图. 石墨烯平行于 X-Y 平面, 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  $1.8 \text{ \AA}$ . 因此, 氢原子以高于第一层石墨烯  $2.0 \text{ \AA}$  的距离向石墨晶体轰击, 这样在模拟的初始时刻入射氢原子不会与石墨层发生作用. 入射氢原子的初始 XY 坐

标是随机选定的. 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. 入射氢原子的初始动能范围为 1.0—50.0 eV. 本次模拟的时间步长为 0.005 fs, 石墨晶体的初始温度为 300 K, 碳原子的初始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机抽取. 为了得到统计的结果, 对于每种氢原子入射动能的情况, 本工作重复模拟了 400 次.

### 3 模拟结果及分析

#### 3.1 吸附和反射的能量范围

当氢原子以不同的能量入射石墨晶体时, 氢原子与石墨晶体之间的碰撞可以分为上表面吸附、反射、内部吸附和穿透四个过程, 这与氢原子和单层石墨的碰撞过程是相类似的. 经过统计平均, 图 2 给出了不同过程的发生概率与入射能量之间的关系. 从图中可以看到: 当入射能量小于 5.0 eV 时, 上表面吸附占主导地位 (主导地位是指某过程发生概率高于 45.0%); 当入射能量在 5.0—17.0 eV 范围内时, 反射占主导地位; 当入射能量超过 17.0 eV 时, 内部吸附占主导地位; 当氢原子的入射能量达到 25.0 eV 或者更高时, 氢原子有一定的概率穿透石墨层.

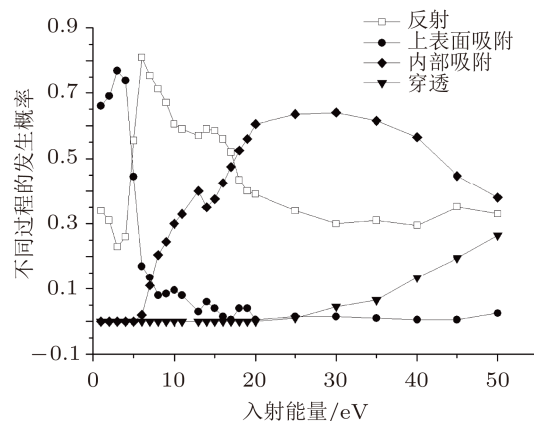


图2 不同入射能量下, 各过程的发生概率

为了研究长程相互作用的影响, 我们将多层石墨模拟数据与单层石墨模拟数据进行了比较. 除去模拟的石墨为单层外, 单层石墨模拟的计算模型与多层石墨模拟的计算模型完全相同. 发生各过程的主要能量范围见表格 1. 比较发现: 上表面吸附过程的能量范围并没有变化; 反射过程的能量范围被拓宽.

表1 氢原子与石墨碰撞时,发生概率大于45.0%的各过程的能量范围

	上表面吸附/eV	反射/eV	内部吸附/eV	穿透/eV
多层石墨	$1.0 < E_H^k < 5.0$	$5.0 \leq E_H^k \leq 17.0$	$E_H^k > 17.0$	
单层石墨	$1.0 < E_H^k < 5.0$	$5.0 \leq E_H^k \leq 15.0$		$E_H^k > 15.0$

图3为入射氢原子上表面吸附率随入射能量变化的比较曲线.从图中可以看到:当能量小于3.0 eV时,上表面吸附率随着入射能量增大而缓慢增大,直到出现一个峰值;当能量在3.0—10.0 eV时,上表面吸附率迅速下降;当能量大于10.0 eV时,上表面吸附率缓慢减小,并且出现若干小的峰值.比较单层石墨与多层石墨的模拟结果可知:石墨层之间的长程相互作用并未改变第一峰值的位置,都在3.0 eV左右;当考虑长程相互作用时,上表面吸附率在能量为10.0 eV,14.0 eV和18.0 eV处各出现一个小峰值,当不考虑长程相互作用时,上表面吸附率仅在能量为11.0 eV和20.0 eV处出现小峰值.图4为入射氢原子反射率的比较曲线.可以看到:当能量小于3.0 eV时,反射率随着入射能量增大而减小,直到在3.0 eV处出现一个极小值;当能量在3.0—6.0 eV时,反射率迅速增加,并且在6.0 eV处出现一个峰值;当能量高于6.0 eV时,反射率开始下降.比较单层石墨与多层石墨的模拟结果可知:长程相互作用没有改变反射率的峰值位置;当入射能量低于20.0 eV时,长程相互作用对反射率影响很小,但是当入射能量高于20.0 eV时,长程相互作用显著增加了氢原子的反射概率,例如当入射能量为45.0 eV时,反射率增加了21.0%;反射率在14.0 eV处出现了一个小的第二峰值.当入射氢原子的能量很小时,第一层石墨的形变很小,第二、第三、四层石墨对第一层石墨的长程相互作用也就很小,所以对反射率的影响很小;但是随着氢原子入射能量的增加,第一层石墨的形变也会增加,来自第二、三、四层石墨的长程相互作用也就增大,对反射率的影响也就增加.

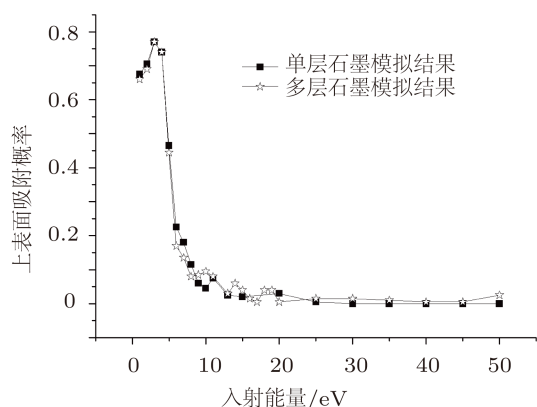


图3 不同入射能量下,氢原子被单层石墨和多层石墨吸附的概率

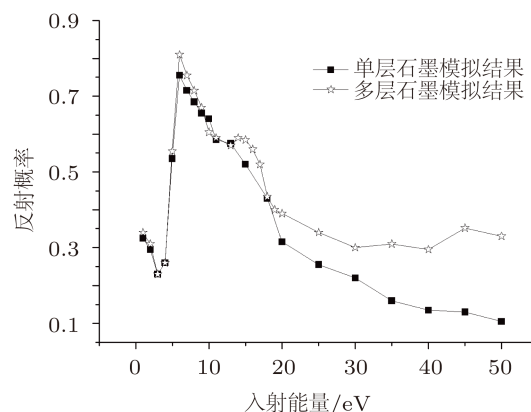


图4 不同入射能量下,氢原子被单层石墨和多层石墨反射的概率

### 3.2 氢原子在石墨层中的能量传递

通过计算各层石墨烯的能量变化,可以得到在50.0 fs内氢原子和石墨间的能量传递信息.为描述方便,引入参数 $C_1, C_2, C_3, C_4$ 来描述氢原子的能量在不同石墨层内传递过程.其中 $C_1, C_2, C_3, C_4$ 分别表示第一、二、三、四层石墨烯的能量变化与氢原子的初始入射能量的比值.图5给出了 $C_1, C_2, C_3, C_4$ 随着氢原子初始入射能的变化曲线.当氢原子被石墨吸附后,氢原子的总能量会变为负值,因此会出现比值大于1.0的情况.当 $1.0 < E_H^k \leq 4.0$  eV时, $C_1 > 1.0$ .在此能量范围内,上表面吸附过程占主导地位,65.0%以上的氢原子吸附于第一层石墨烯的上表面(见图2),大部分的能量传递给第一层石墨,只有少于1.5%的能量传递给第二、三、四层石墨烯.当 $4.0 < E_H^k < 20.0$  eV时, $C_1$ 的值不断下降.这是由于氢原子的反射过程占主导地位,40.0%以上的氢原子被石墨反射(见图4),并且只将部分能量传递给了第一层石墨烯;同时内部吸附率也开始增加,吸附于石墨层内部的入射氢原子不仅与第一层石墨烯发生作用,也与第二层石墨烯发生作用,氢原子的能量有一部分传递给第二层石墨烯.当 $E_H^k > 20.0$  eV, $C_1$ 的值缓慢变小,随着氢原子的入射能量增加,内部吸附过程占主导地位.吸附于石墨层内部的氢原子会与多层石墨烯发生作用,因而可以将能量传递给其他层石墨烯.当 $E_H^k > 9.0$  eV时, $C_2$ 开始显著增加,此时入射氢原子有24.5%的概率吸附于石墨内部并与第二层石墨发生作用.当 $E_H^k > 28.0$  eV时, $C_2 > C_1$ ,这表明传递给第二层石墨烯的能量高于传递给第一层的.

当  $E_H^k < 10.0 \text{ eV}$  时,  $C_3$  一直为负值,  $C_4$  未出现负值现象. 这说明: 尽管长程相互作用非常弱, 它的确影响着能量在石墨烯与石墨烯之间的能量传递.

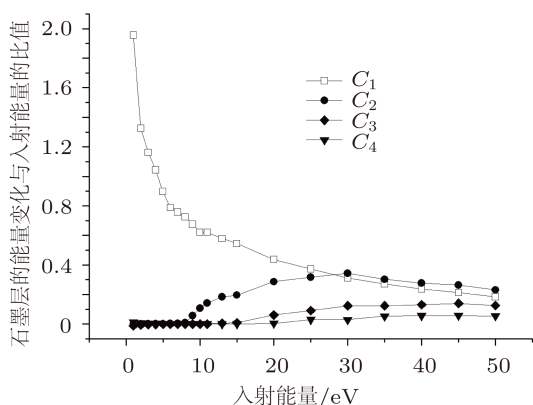


图5 石墨烯的能量变化与氢原子的入射能量的比值随着入射能量的变化曲线(其中  $C_1, C_2, C_3, C_4$  分别表示第一、二、三、四层石墨烯的能量变化与入射氢原子的能量比值)

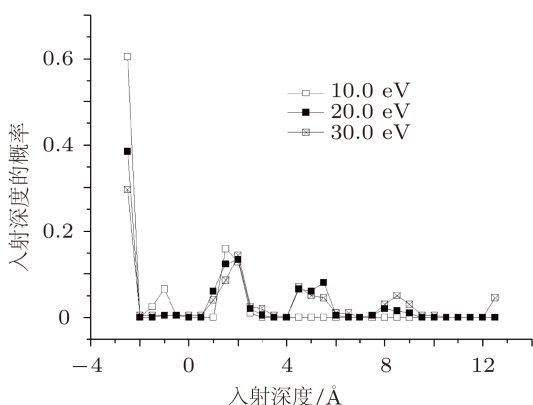


图6 氢原子入射深度概率分布(入射深度为负值表示氢原子被反射或者吸附于石墨烯的上表面)

图6给出了入射能量分别为 10.0 eV, 20.0 eV, 30.0 eV 时的氢原子入射深度分布. 当  $E_H^k$  为 10.0 eV 时, 深度分布出现两个极大值, 分别对应于距离原始石墨层上表面 1.0 Å 处和第一层石墨烯与第二层石墨烯的中间位置. 当  $E_H^k$  为 20.0 eV, 30.0 eV 时, 概率分布出现了 3 个峰值. 这三个峰值的位置分别对应于各石墨层间隙的中间位置. 考虑到氢原子与石墨烯的共价相互作用是能量传递最有效的方法, 图6可很好的解释图5的结果. 通过对比图6和图5可以看到: 能量的传递去向和氢原子的入射深度密切相关.

为了直观的展示能量在氢原子与石墨烯之间的传递过程, 图7给出一个实例. 在此例子中, 氢原子的入射能量为 25.0 eV. 可以看到: 在前 5.0 fs 内, 氢原子的能量传递给第一层石墨烯, 然后氢原子穿过第一层石墨烯, 开始与第二层石墨烯发生短程相互作用, 再经过 7.0 fs 后, 氢原子穿过第二层石

墨烯, 开始与第三层石墨烯传递能量, 再经过 5.0 fs 后, 氢原子被第三层石墨反射, 继续与第二层石墨烯发生作用. 经过第三层石墨烯的两次反射后, 氢原子最终吸附于第二层石墨烯的下表面. 在此过程中, 由于氢原子并没有跟第四层石墨烯产生强烈的短程相互作用, 所以第四层石墨烯的能量只增加了 0.3 eV. 此能量是石墨层与石墨层之间的长程相互作用的结果. 在氢原子与各层石墨烯的能量传递过程中, 总是先将一部分能量传递给石墨烯, 然后再从石墨烯中带走一部分刚才传递的能量, 这现象在氢原子与单层石墨烯的相互作用的模拟中也同样出现<sup>[11]</sup>. 值得注意的是: 45.0 fs 以后, 第二层石墨的能量由于氢原子在其下表面的振动只产生轻微的变化. 这再次表明我们采用 50.0 fs 的时间尺度模拟氢原子与石墨烯的能量传递过程是可行的.

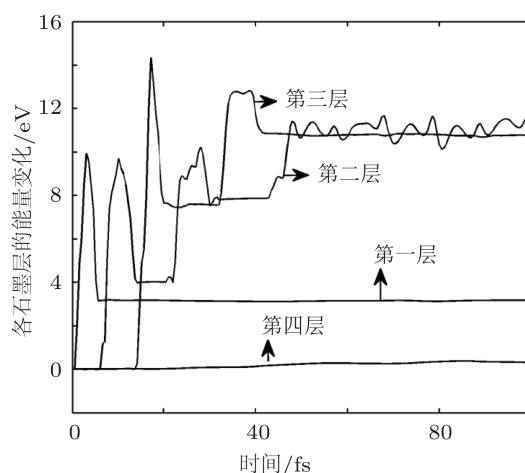


图7 入射氢原子的能量为 25.0 eV 时, 各层石墨的能量变化

## 4 结论

本文采用分子动力学方法, 研究了低载能氢原子与四层无缺陷石墨烯的碰撞过程. 与单层石墨烯的模拟结果比较, 得到如下结论:

1. 发生概率大于 45.0% 的上表面吸附过程的能量范围没有改变, 而发生概率大于 45.0% 的反射过程的能量范围变宽.
2. 长程相互作用并没有改变上表面吸附过程和反射过程的峰值位置. 当入射能量高于 20.0 eV 时, 长程相互作用显著增加了氢原子的反射概率, 并且反射过程在 14.0 eV 处出现一个小的第二峰值.
3. 当氢原子能量高于 28.0 eV 时, 载能粒子的能量传递给第二层石墨烯的比传递给第一层石墨烯的大. 层间的弱长程相互作用影响着石墨烯与石墨烯之间的能量传递.
4. 能量的传递去向与氢原子入射深度关系密切.

- [1] Roth J, Garcia-Rosales C 1996 *Nucl. Fusion* **36** 1647
- [2] Liu S G, Sun J Z, Dai S Y, Stirner T, Wang D Z 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073302
- [3] Alimov V Kh, Roth 2007 *J. Phys. Scr* **T128** 6
- [4] Janeschitz G, Borrass K, Federici G, Igitkhanov Y, Kukushkin M, Pacher H D, Pacher G W, Sugihara M 1995 *J. Nucl. Mater.* **220** 73
- [5] 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]
- [6] Möler W, Eckstein W, Biersack J P 1988 *Comput. Phys. Commun.* **51** 355
- [7] Biersack J P, Haggmark L G 1980 *Nucl. Instr. and Meth* **174** 257
- [8] Jacob J, Hopf C 2005 *J. Nucl. Mater.* **342** 141
- [9] Schneider R, Rai A, Mutzke A, Warrier M, Salonen E, Nordlund K 2007 *J. Nucl. Mater.* **367** 1238
- [10] Salonen S, Nordlund K, Keinonen J, Wu C H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195415
- [11] Sun J Z, Li S Y, Stirner T, Chen J L, Wang D Z 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113533
- [12] Mech B V, Haasz A A, Davis J W 1998 *J. Nucl. Mater.* **255** 153
- [13] 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]
- [14] Ito A, Nakamura H 2008 *Commun. Comput. Phys.* **4** 592
- [15] Ito A, Nakamura H 2006 *J. Plasma Phys.* **72** 805
- [16] Ito A, Nakamura H, Takayama A arXiv: 0703377 [cond-mat]
- [17] Ito A, Wang Y, Irle S, Morokuma K, Nakamura H 2009 *J. Nucl. Mater.* **390** 183
- [18] Li S Y, Sun J Z, Zhang Z H, Liu S G, Wang D Z 2011 *Acta Phys. Sin.* accepted (in Chinese) [李守阳, 孙继忠, 张治海, 刘升光, 王德真 2011 物理学报 (已接收)]
- [19] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Cond. Matter* **14** 783

# Molecular dynamics simulation of energy exchanges between single hydrogen and graphite(001)\*

Zhang Zhi-Hai Sun Ji-Zhong<sup>†</sup> Liu Sheng-Guang Wang De-Zhen

(School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 27 April 2011)

## Abstract

Molecular dynamics simulation is applied to the investigation of energy exchanges between single hydrogen and graphite (001). In addition to energy transfer efficiency, in this paper we analyse various kinds of possible processes, which are the absorption on the upside graphite surface, reflection, absorption on the downside graphite surface and penetration, during the course of a hydrogen atom bombarding the crystalline graphite containing four graphene sheets. The simulation results show that the interlayer interaction has a big influence on the reflection, especially when the incident energy is larger than 20.0 eV. The reflection coefficient increases evidently compared with that in single graphene sheet case. If the incident hydrogen has a kinetic energy more than 25.0 eV, it can penetrate the four-sheet graphite at some striking locations. When the incident energy is larger than 28.0 eV, the energy transferring to the first graphene sheet is more than to the second graphene sheet. These results will be helpful for understanding the chemical erosion of carbon based materials and the tritium retention occurring in fusion devices.

**Keywords:** plasma facing materials, molecular dynamics simulation method, graphite

**PACS:** 79.20.Rf, 52.65.Yy, 81.05.uf

---

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

<sup>†</sup> E-mail: jsun@dlut.edu.cn