

# 低能氢粒子沿不同角度轰击钨 (001) 表面的反射 概率及入射深度分布的分子动力学研究\*

郭龙婷 孙继忠<sup>†</sup> 黄艳 刘升光 王德真

(大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2013年7月26日收到; 2013年8月23日收到修改稿)

采用分子动力学方法对低能 (0.5—50.0 eV) 氢粒子与钨表面的相互作用进行了模拟研究. 研究发现, 当氢粒子垂直入射, 能量为 0.5—20.0 eV 时, 粒子滞留在钨内部的概率急速增加, 在整个模拟能量区间内, 发生反射过程的概率逐渐减少, 但反射过程始终占主导. 改变粒子的入射角度, 在某些能量范围内滞留概率虽有所增加, 但氢原子被反射现象仍然占主导. 通过进一步观察低能氢粒子在钨块内的入射深度和能量变化, 计算出其在钨块中的能量沉积分布. 这些结果对理解聚变反应中钨材料的选用优势以及氢或氘同位素滞留有重大意义. 此外, 在所研究的能量范围内, 分子动力学方法的模拟结果与以二体理论为基础的 TRIM 程序的模拟结果之间有明显差异, 说明传统的二体碰撞理论不能很好地描述低能碰撞问题.

**关键词:** 面向等离子体材料, 分子动力学方法, 钨, 氢

**PACS:** 79.20.Rf, 52.65.Yy, 52.40.Mj

**DOI:** 10.7498/aps.62.227901

## 1 引言

在核反应装置中, 钨和钨合金凭借其低溅射率, 低氘滞留概率和良好的热学性能 (如高熔点、高导热率), 被认为是目前最有前途的面向等离子体壁的候选材料 [1–3]. 实验 [4,5] 上已经发现, 面向等离子体材料要承受高束流的氢同位素氘和氚的轰击, 导致钨材料表面以及体内产生大量的缺陷和损伤, 带来氢同位素滞留问题 [6], 同时也可能导致钨表面起泡. 另外, 聚变反应时, 在第一壁材料内产生的杂质和空位等缺陷会成为俘获氢的不饱和陷阱而易于形成团簇. 这不但加重氘滞留问题, 而且随着团簇的生长和扩张, 第一壁材料原子核团簇会进入等离子区, 污染等离子体, 降低聚变效率 [7,8]. 因此, 氢杂质在钨中行为特性的研究具有重要的意义, 其也是托卡马克等离子体与壁材料相互作用研究中的一个热点.

目前, 实验上已对载能氢粒子与钨表面反应进行了一些研究. 然而, 实验并不能很好地解释氢原子的熔解情况, 也很难直接观察到氢原子在钨中的扩散. 因此, 数值模拟就成了较实用的补充研究方法. 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法是一种被较广泛使用的计算技术. 文献 [9, 10] 利用密度泛函理论 (DFT) 方法计算了氢原子在钨中的扩散势垒和扩散系数, 利用这些参数能够定性分析氢原子及其同位素在钨中的扩散行为. Liu 等 [11] 利用 DFT 研究了空位对氢原子扩散特性的影响, 发现空位在氢原子俘获过程中有着重要作用. 尽管 DFT 方法有很多优点, 但它需要大量计算资源, 很难模拟大尺度的动力学问题.

下一代托卡马克像国际热核聚变实验堆 (ITER) 将采用偏滤器等离子体部分脱靶的方式运行, 偏滤器附近的等离子体和中性成分的能量只有几电子伏特. 低能氢离子接近金属表面时吸收电子并被迅速中性化, 这样氢原子与氢离子轰击金属

\* 国际热核聚变实验堆计划 (批准号: 2013GB107003, 2013GB109001)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB832901) 和中央高等学校基本科研基金 (批准号: DUT13ZD102) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: Jsun@dlut.edu.cn

表面没有实质的区别<sup>[12]</sup>. 对于低能的入射粒子, 基于传统的二体碰撞近似理论的 TRIM 程序和其变种程序已被广泛地应用于研究化学腐蚀和氢同位素滞留问题. 但二体碰撞近似理论不能很好地描述低能碰撞问题, 特别在聚变装置的偏滤器附近.

分子动力学方法可以很好地处理低能粒子间的相互碰撞过程. Yang 等<sup>[13]</sup> 研究了低能氢同位素垂直入射时的表面影响以及深度分布. Henriksson 等<sup>[7]</sup> 分析了氢原子在钨 (001) 表面的黏滞过程. Li 等<sup>[14]</sup> 模拟了氢原子和钨中空位的相互作用, 证明了空位的影响机制. 在前期研究工作<sup>[15-17]</sup> 的基础上, 本文采用了 Juslin 等<sup>[18]</sup> 修改的三元体系键序势, 进一步改写了原有的分子动力学程序, 使此程序可以模拟碳-钨-氢系统或其中两元素的任意组合. 本文将重点研究低能氢粒子与钨 (001) 表面的相互作用, 计算氢粒子的反射概率、深度分布和能量沉积规律. 相应的研究结果可作为其他宏观方法的输入参数或初始参数<sup>[19]</sup>.

## 2 计算模型

### 2.1 原子间作用势

选取合适的原子间相互作用势对分子动力学模拟至关重要, 它决定着真实物理现象能否被正确描述. 对于钨-钨、钨-碳和钨-氢系统, 本文采用具有广泛包容性的多体势描述. 该势以 1990 年 Brenner<sup>[20]</sup> 提出的描述碳-氢原子体系的 REBO 势为原型. 2002 年该势引入了拟合数据库、碳碳二面角相互作用和碳氢角度对相互作用的影响. 2005 年, Juslin 等<sup>[18]</sup> 利用碳和碳-氢原子的原始势参数以及钨晶体的内聚能、晶格常数、弹性常数、空位形成能等物理参数拟合, 得到能够描述碳-氢-钨体系的新型势, 形式如下:

$$E = \sum_{i>j} f_{ij}^c(r_{ij}) \left[ V_{ij}^R(r_{ij}) - \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2} V_{ij}^A(r_{ij}) \right], \quad (1)$$

这里  $V^R(r_{ij})$  和  $V^A(r_{ij})$  分别为两原子的排斥势和吸引势, 具体形式如下:

$$V^R(r) = \frac{D_0}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2S}(r-r_0)], \quad (2)$$

$$V^A(r) = \frac{SD_0}{S-1} \exp[-\beta\sqrt{2/S}(r-r_0)], \quad (3)$$

式中,  $D_0$  为二体键能,  $r_0$  为二体键长,  $\beta$  为双体达到最低能量时的状态量, 由双体振荡频率决定,  $r$  为两

原子间距离,  $S$  为常数.

由于钨-氢间相互作用范围有限, 所以在 (1) 式中设置了一个截断函数, 表达式如下:

$$f^c(r) = \begin{cases} 1 & (r \leq R-D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} (r-R)/D \right] & (R-r \leq D), \\ 0 & (r \geq R+D) \end{cases} \quad (4)$$

式中  $R$  和  $D$  均为可变参量.

(1) 式中的  $b_{ij}$  为键序函数, 与邻近原子的配位数和键角有关, 反映出原子的多体相互作用, 形式如下:

$$b_{ij} = (1 + \chi_{ij})^{-1/2}, \quad (5)$$

$$\chi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(r_{ik}) g_{ik}(\theta_{ijk}) \omega_{ijk} \times \exp[2\mu_{ik}(r_{ij} - r_{ik})], \quad (6)$$

$$g(\theta) = \gamma \left[ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h + \cos \theta)^2} \right], \quad (7)$$

式中,  $g$  与  $i, k$  的原子种类和角度  $\theta_{ijk}$  有关;  $w$  用于调制三体相互作用, 它依赖于  $i, j, k$  原子的种类. (1)–(7) 式中所有参数的取值可见文献 [18]. 本文工作正是基于改进的分子动力学程序和以上公式展开的.

### 2.2 模拟细节

金属钨晶体为体心立方体结构, 一个钨晶胞有两个钨原子, 晶胞的三条边边长  $a = b = c = 3.165 \text{ \AA}$ . 本文模型包含 1200 个钨原子, 基底 ( $z$  轴方向) 为 20 层, 且每层有  $10 \times 6$  个原子排列在钨 (001) 面. 选取钨 (001) 面为载能氢原子入射平面,  $x, y$  方向设置周期边界条件, 入射粒子在  $z$  方向无约束条件. 图 1 给出了此模型的示意图. 由于钨-氢原子粒子间最大作用域为  $3.8 \text{ \AA}$ , 故入射氢原子应高出第一层钨 (001) 面至少  $4.0 \text{ \AA}$  的距离, 以保证在初始时刻入射氢原子不与第一层表面发生作用. 垂直入射的氢原子速度为  $(0, 0, v_0)$ , 其中  $v_0 = \sqrt{2E_H^k/m_H}$ ,  $E_H^k$  为入射氢原子的初始动能,  $m_H$  为氢原子质量. 不同角度入射的氢原子速度为  $(v_x, 0, v_z)$  或  $(0, v_y, v_z)$ , 其中,  $v_x/v_y = v_0 \sin \theta$ ,  $v_z = v_0 \cos \theta$ ,  $\theta$  为  $v_0$  与  $z$  轴反方向的夹角.

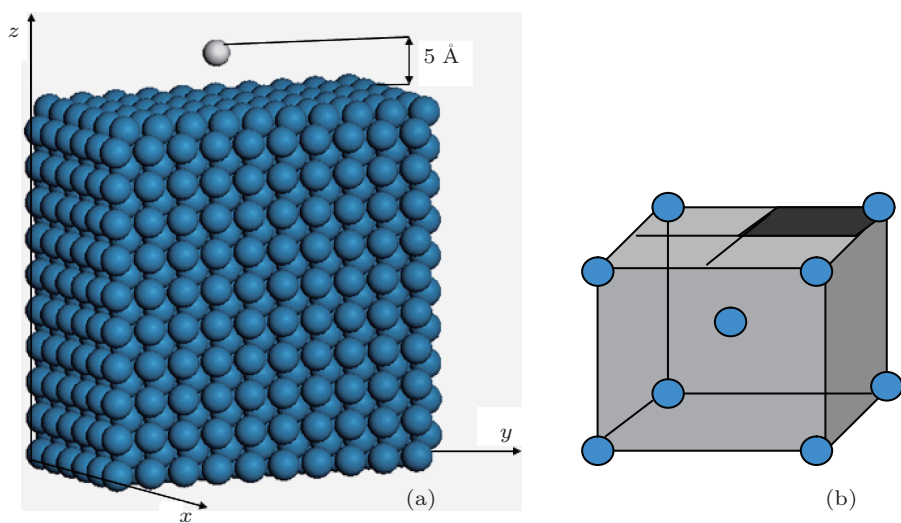


图1 模拟系统及钨晶胞示意图 (a) 模拟系统示意图; (b) 单个钨晶胞示意图, 图中阴影部分为 1/4 晶胞平面

本文模拟设置氢原子的动能范围为 0.5—50.0 eV. 模拟时间步长为 0.005 fs, 钨晶体的初始温度为 300 K, 钨的初始速度由 Maxwell-Boltzmann 分布随机抽取. 本文不考虑粒子入射的累积效应, 认为每次入射都是独立的. 因为钨晶胞表面具有对称性, 所以氢粒子的入射区域可以设在近中心处单个钨晶胞的 1/4 面内. 入射粒子随机打到入射区域. 针对每一入射能量的氢原子在同一入射角度的情况, 重复模拟 400 次, 然后对相关物理量进行统计处理.

### 3 模拟结果与分析

为了更好地检验分子动力学模拟程序, 需要进行测试. 氢原子在钨中会占据四面体或八面体两种间隙位. DFT 模拟结果表明, 单个氢原子通常占据四面体间隙位<sup>[21]</sup>. 本文首先利用分子动力学方法考察氢原子在金属钨中的存在位置. 设钨块温度为 300 K, 向钨 (001) 面的间隙位置随机引入一个氢原子, 氢原子的初始能量和速度为零. 利用广义 Langevin 热浴法<sup>[22]</sup> 对正则系综 (NVT) 系统进行温度调节, 观察系统达到平衡时氢原子在钨中的位置变化. 结果显示, 系统达到热平衡后氢原子多数时间在四面体间隙位震动, 即使有迁移, 也是从一个四面体间隙位到邻近的四面体间隙位, 如图 2 所示. 分子动力学方法模拟得到的四面体间隙位与八面体间隙位的能量差约为 0.37 eV, 与 DFT 方法的计算结果 (0.38 eV)<sup>[23]</sup> 接近, 与实验所得数据

(0.39 eV)<sup>[24]</sup> 符合得很好.

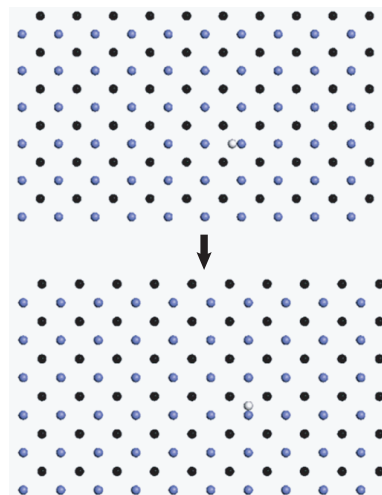


图2 相邻时刻氢原子在钨表面的位置变化 图中黑色小球和灰色小球代表钨 (001) 面的钨原子, 白色小球代表氢原子

#### 3.1 垂直入射

基于本文模型, 低能氢原子入射呈现出三种碰撞过程, 分别是反射、滞留和穿透. 穿透现象出现是由于所选模拟单元厚度不足, 下面对此进行详细说明.

图 3(a) 给出了利用分子动力学方法得到的不同入射能量下氢原子的滞留概率和反射概率. 由图 3(a) 可知, 当载能氢原子的能量小于 3.0 eV 时, 氢原子打击钨 (001) 面的任意位置几乎全被反射; 入射能量高于 3.0 eV 时出现滞留现象; 当入射能量小于 20.0 eV 时, 滞留概率随着入射能量的增加几乎

呈线性上升;入射能量在 25.0 eV 附近时,滞留概率略有下降;入射能量在 25.0—40.0 eV 时,滞留概率上升缓慢;入射能量大于 40.0 eV 时,滞留概率随入射能量的增加又急速增大. 另外,在入射能量大于 25.0 eV 时,有穿透模拟单元的现象发生,增加模拟单元厚度后,氢原子返回原模拟的概率几乎为零,说明穿透实为氢原子最终滞留在钨块内更深处的位置.

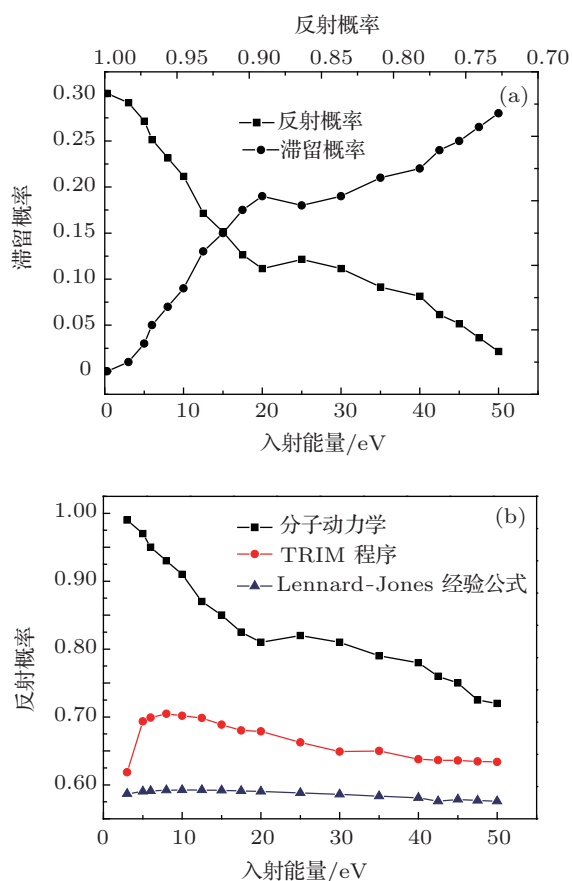


图 3 不同入射能量下氢原子的滞留概率和反射概率 (a) 利用分子动力学方法得到的不同入射能量下氢原子的滞留概率和反射概率; (b) 分子动力学、TRIM 程序以及 Lennard-Jones 经验公式计算得到的反射概率对比

图 3(b) 为分子动力学、TRIM 程序以及 Lennard-Jones 经验公式计算所得反射概率的结果对比. 入射能量在 0.5—10.0 eV 时,利用 TRIM 程序和经验公式所得结果显示氢原子的反射概率随入射能量的增大而增大,而分子动力学模拟得出的结果却显示减小;入射能量大于 10.0 eV 时,三者计算得到的反射概率均减小,但 TRIM 与经验公式的变化率都较小. TRIM 程序没有考虑靶板的具体结构,另外,传统的基于两体碰撞近似理论无法很好地描述低能碰撞时的多体效应;经验公式是描述惰

性气体分子间作用力的一种近似作用势,不适合描述氢与钨之间的相互作用. 相比之下,本文的分子动力学方法采用的多体作用势可以准确地描述原子间相互作用.

为更好地理解低能氢原子与钨表面的碰撞过程,利用分子动力学方法研究了入射氢原子及其同位素的能量沉积规律,结果如图 4 所示.

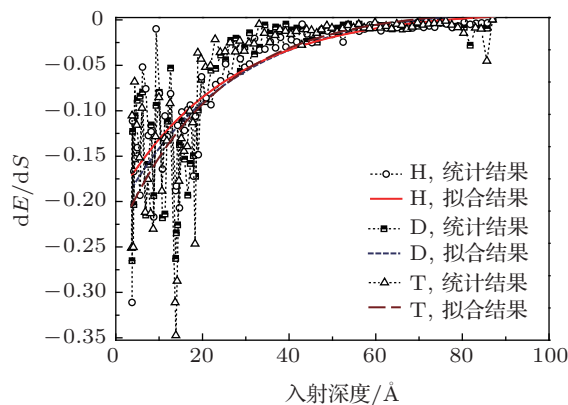


图 4 氢原子及其同位素氘、氚原子在钨体内的能量沉积

图 4 给出了利用分子动力学方法得到的氢、氘和氚的  $dE/dS$  的粒子统计结果,其中三条光滑曲线则是相应的拟合结果,  $dE/dS = A_0 \exp(-x/\lambda)$ , 其中,  $x$  为粒子的入射深度,  $A_0$  和  $\lambda$  为拟合常数,  $\lambda_H = 25.42 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_D = 25.39 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_T = 22.62 \text{ \AA}$ .  $dE/dS = 0$  时对应的横坐标值为入射粒子最终滞留位置. 由图 4 可知: 随入射粒子质量的增加,入射粒子更容易滞留在较浅位置,在不超过本模型的入射深度范围内氢原子比氘、氚原子的滞留概率要低. 如果不考虑扩散,可以通过  $dE/dS$  变化曲线推断出一定入射能量的粒子滞留在钨块内部的大致位置.

### 3.2 其他角度入射

在载能氢原子与钨表面相互作用的整个过程中,氢原子被反射始终占主导. 两者发生碰撞,当入射能量在 50 eV 以内时氢原子被反射的概率一直很高,均大于 60%.

图 5(a) 和 (b) 分别是反射概率和滞留概率随入射能量的变化曲线,可以看出反射和滞留变化趋势相反. 当氢原子入射能量在 0.5—15.0 eV 范围内时,不同角度下的反射概率均随入射粒子能量的增加而快速下降,滞留概率则明显上升,各条反射概率曲线均在能量为 15.0 eV 时出现第一个最小值,比

垂直入射情况减少了 5.0 eV. 当氢原子入射能量大于 15.0 eV 时, 反射概率曲线先有明显上升, 随即缓慢下降, 与垂直入射情况有相同的变化趋势.

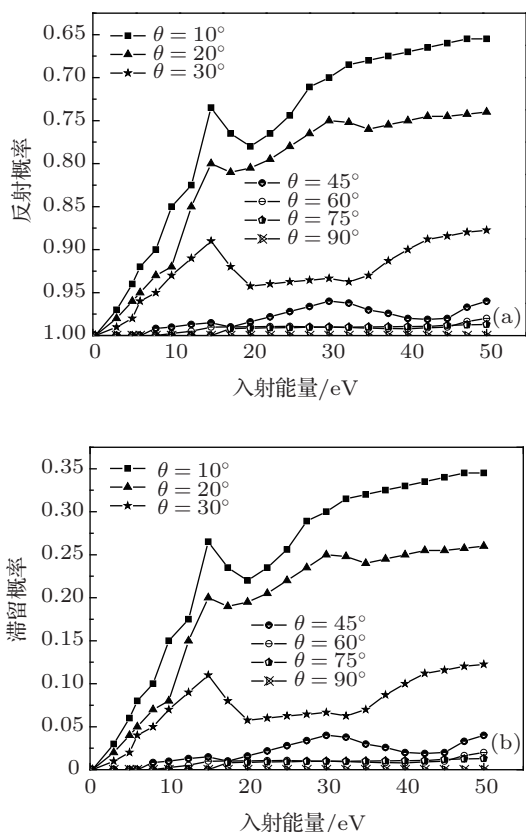


图 5 不同入射角度下氢原子的反射概率和滞留概率随入射能量的变化 (a) 反射概率; (b) 滞留概率

入射角度为  $10^\circ$  和  $20^\circ$  时的反射概率比垂直入射时的反射概率低; 而入射角度大于  $20^\circ$  时的反射概率比垂直入射时的反射概率高, 说明靶的具体结构对反射概率有较大影响.

### 3.3 入射深度

图 6 和图 7 分别给出了氢原子入射能量为 15.0, 20.0 和 30.0 eV 时, 垂直入射情况下反射和滞留过程的入射深度分布. 如图 6 所示, 当  $E_H$  为 15.0 eV 时, 曲线有四个峰值, 分别对应距离钨块表面 1.0 Å 处、第一层与第二层之间、第二层与第三层之间和第三层与第四层间. 当  $E_H$  为 20.0 eV 时, 曲线出现五个峰值, 最深可到达 5.36 Å, 即第四层与第五层的间隙位置. 当  $E_H$  为 30.0 eV 时, 曲线出现六个峰值, 入射深度到达第七层与第八层之间的位置. 由此可见, 入射粒子能量越大粒子射入越深.

如图 7 所示,  $E_H$  为 15.0 eV 时, 氢原子滞留位

置主要分布在距离钨表面 4.4—5.9 Å 范围内; 距离钨表面超过 10.4 Å 后, 氢原子滞留概率几乎为零.  $E_H$  为 20.0 eV 时, 氢原子滞留概率在距离钨表面 4.2 Å 处达到最大, 在 8.0 和 10.0 Å 处的滞留概率明显比  $E_H$  为 15.0 eV 时相应的滞留概率大.  $E_H$  为 30.0 eV 时, 滞留概率最大值对应位置为距离钨表面 5.22 Å 处. 在小于 14.0 Å 处, 虽然  $E_H$  为 30.0 eV 时的滞留概率比  $E_H$  为 15.0 和 20.0 eV 时的滞留概率低, 但  $E_H$  为 30.0 eV 情况下的滞留范围最广, 20.0 Å 时仍有较高滞留概率. 由此可知, 随着入射能量的增加, 入射氢原子的滞留位置变深.

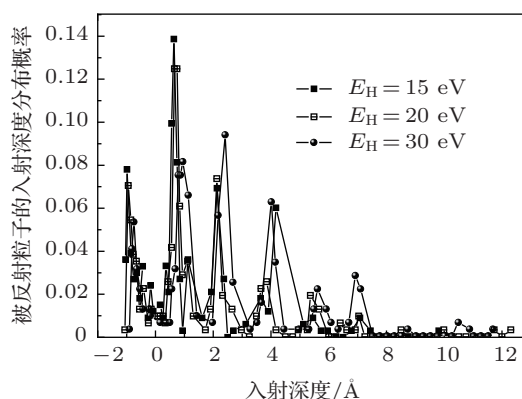


图 6 氢原子垂直入射情况下反射过程的入射深度分布

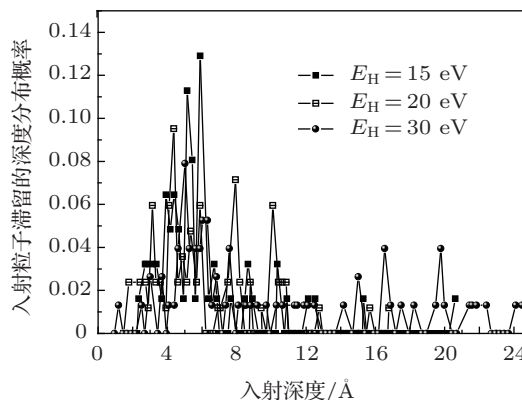


图 7 氢原子垂直入射情况下滞留过程的入射深度分布

## 4 结论

利用分子动力学的模拟方法研究了载能入射氢原子与钨块相互作用的过程. 研究发现: 在改变入射角度时, 不同入射能量下氢原子的反射概率均大于 60%. 氢原子在垂直入射情况下, 当能量为 0.5—20.0 eV 时反射概率迅速下降; 当入射能量为 20.0—40.0 eV 时反射概率下降缓慢; 当入射能量大

于 40.0 eV 时又迅速下降. 比较氢原子及其同位素的入射情况发现, 同一入射能量范围内, 入射粒子的质量越大, 越易滞留在较浅位置. 粒子入射能量

越大可以射入钨块的距离越深, 并扩大了氢粒子的滞留范围.

- 
- [1] Kaufmann M, Neu R 2007 *Fusion Eng. Des.* **82** 521
- [2] Pamela J, Matthews G F, Philipps V, Kamendje R 2007 *J. Nucl. Mater.* **363–365** 1
- [3] Doerner R P 2007 *J. Nucl. Mater.* **363–365** 32
- [4] Shu W M, Luo G N, Yamanishi T 2007 *J. Nucl. Mater.* **367–370** 1463
- [5] Shu W M, Wakai E, Yamanishi T 2007 *Nucl. Fusion* **47** 201
- [6] Ruan W, Xie A D, Yu X G, Wu D L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 043104
- [7] Henriksson K O E, Nordlund K, Keinonen J, Vörtler K, Dreissigacker S 2006 *Surface Sci.* **600** 3167
- [8] Ge C C, Zhou Z J, Song S X, Du J, Zhong Z H 2007 *J. Nucl. Mater.* **363** 1211
- [9] Heinola K, Ahlgren T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 11
- [10] Liu Y L, Lu W, Gao A Y, Gui L J, Zhang Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 126103
- [11] Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 8277
- [12] Stangeby P C 2000 *The Plasma Boundary of Magnetic Fusion Devices* (London: Nicki Dennis) p111
- [13] Yang Z S, Xu Q, Hong R J, Li Q, Luo G N 2010 *Fusion Eng. Des.* **85** 1517
- [14] Li X C, Gao F, Lu G H 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 3197
- [15] Li S Y, Sun J Z, Zhang Z H, Liu S G, Wang D Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057901 (in Chinese) [李守阳, 孙继忠, 张治海, 刘升光, 王德真 2011 物理学报 **60** 057901]
- [16] Zhang Z H, Sun J Z, Liu S G, Wang D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047901 (in Chinese) [张治海, 孙继忠, 刘升光, 王德真 2012 物理学报 **61** 047901]
- [17] Sun J Z, Zhang Z H, Liu S G, Wang D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 055201 (in Chinese) [孙继忠, 张治海, 刘升光, 王德真 2012 物理学报 **61** 055201]
- [18] Juslin N, Erhart P, Traskelin P, Nord J, Henriksson K O E, Nordlund K, Salonen E, Albe K 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123520
- [19] Sang C F, Sun J Z, Wang D Z 2011 *J. Nucl. Mater.* **415** 204
- [20] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [21] Zhou H B, Liu Y L, Jin S, Zhang Y, Luo G N, Lu G H 2010 *Nucl. Fusion* **50** 025016
- [22] Adelman S A, Doll J D 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 2375
- [23] Heinola K, Ahlgren T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113531
- [24] Frauenfelder R 1969 *J. Vac. Sci. Technol.* **6** 388

# Molecular dynamics simulation of low-energy hydrogen atoms bombarding tungsten (001) surface at different angles and their depth distribution\*

Guo Long-Ting Sun Ji-Zhong<sup>†</sup> Huang Yan Liu Sheng-Guang Wang De-Zhen

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

(Received 26 July 2013; revised manuscript received 23 August 2013)

## Abstract

Molecular dynamics simulations are performed to study the diffusion behavior of low-energy hydrogen atoms in bcc tungsten (001). The simulation results show that when the energy of vertically incident hydrogen atoms is in a range of 0–20.0 eV, their retention probability increases rapidly; in the whole incident energy range 0.5–50.0 eV, the reflection probability gradually drops, but still exceeds 60%. By varying the incident angle, the retention probability may increase in some energy ranges compared with those in the case of vertical incidence, but the reflection probability still dominates. In this paper, we also obtain the depth distribution of energy deposition of incident hydrogen and its isotopes. It is found that tritium deposits more energies in the surface region than hydrogen.

**Keywords:** plasma facing materials, molecular dynamics method, tungsten, hydrogen

**PACS:** 79.20.Rf, 52.65.Yy, 52.40.Mj

**DOI:** 10.7498/aps.62.227901

---

\* Project supported by the National Magnetic Confinement Fusion Science Program (Grant Nos. 2013GB107003, 2013GB109001), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832901), and the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities, China (Grant No. DUT13ZD102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: Jsun@dlut.edu.cn