

金属钛中氦团簇融合的分子动力学模拟^{*}

谢朝¹⁾ 侯氢¹⁾ 汪俊^{1)†} 孙铁英²⁾ 龙兴贵²⁾ 罗顺忠²⁾

¹⁾ 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

²⁾ 中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900

(2007 年 12 月 15 日收到 2008 年 4 月 11 日收到修改稿)

运用分子动力学方法研究了金属钛中氦的扩散聚集行为. 在 300—800 K 的温度范围内, 模拟了钛基底中氦团簇之间的融合过程. 研究发现, 温度的升高会加快氦团簇的融合. 在 300—800 K, 融合后的氦团簇在所模拟的时间尺度内三维结构保持不变. 模拟结果还表明, 常温下氦团簇之间的吸引力是导致氦团簇融合的重要因素.

关键词: 氦团簇, 团簇融合, 分子动力学模拟

PACC: 6170Q, 6185, 6630J

1. 引言

核材料中常常由氚衰变或(n, α)反应而产生氦, 氦通过间隙迁移、空位、离解等一系列机制在材料中扩散聚集成氦团簇. 当氦团簇生长到一定尺寸和浓度时, 氦就会从材料中释放出来, 导致材料老化、机械性能下降. 因此, 对核材料中氦行为的研究无论从技术方面还是从理论方面都具有重要的意义^[1-7].

实验表明, 氦会被金属材料中的空位或杂质等缺陷所俘获, 从而形成氦团簇. 由于实验条件的限制, 人们起初认为氦在完备金属中将通过间隙扩散机制在材料中迁移运动直到离开金属材料, 氦在材料中不会聚集. 20 世纪 80 年代初, Thomas^[8]及其合作者研究了完备金属中的氦行为. 他们的氚衰变实验和低能离子注入实验都说明, 即使材料中没有缺陷, 氦都会在其中聚集长大成泡, 这就是完备金属材料中氦聚集的“自陷俘机制”. 对这一机制的理论模拟是 Wilson 等^[9]最先完成的, 他们通过原子模拟计算观察到: 在完备镍晶体中氦能够彼此聚集成团簇, 同时将金属原子挤出格点, 产生空位和自间隙原子缺陷. 当氦团簇生长到一定尺寸时, 会通过冲出位错环机制释放其中的高压, 从而可以吸收更多的氦以进一步生长. Evans 等^[10]通过一种可控制氦团簇生

长点的氦填充技术, 在透射电子显微镜下观察到了这一机制.

实验发现, 对含有一定氦浓度的金属进行加热时, 氦团簇的平均尺寸增加, 密度降低. 在这一过程中存在两种机制, 氦团簇的迁移-合并机制以及 Ostwald 熟化机制^[6, 11, 12]. 大量氦团簇彼此间的融合会形成管道网络, 当与表面的氦团簇连通后, 就成为氦快速释放的通道^[13, 14]. 本文运用分子动力学方法, 详细模拟了金属钛中氦团簇的生长过程, 研究了随着氦团簇尺寸的增长而出现的融合过程, 在从室温到 800 K 的温度范围内, 考察了温度对融合的影响, 并进一步探讨了引起氦团簇融合的主要因素.

2. 模型与方法

分子动力学模拟中至关重要是原子间相互作用势的选取, 它决定着是否能真实描述所模拟的物理现象. 基于密度泛函和有效介质理论的原子嵌入方法考虑了多体相互作用, 被广泛用于研究金属及合金的热和缺陷属性. 本文采用基于该方法的紧束缚势^[15]来描述钛-钛相互作用, 形式如下:

$$E_i = E_B^i + E_R^i, \quad (1)$$

式中

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{ij}^2 \exp[-2q_{ij}(r_{ij}/r_0^{q_{ij}} - 1)] \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10775101, 50671096)资助的课题.

[†] E-mail: wangjun@scu.edu.cn

$$E_{\text{R}}^i = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp[-P_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)]. \quad (3)$$

相关变量的定义和参数的取值见文献 [15].

对于涉及到的氦-氦相互作用,本文选取了根据惰性气体性质拟合而成的 Lennard-Jones 势 $V(r)$ [16] 来描述,可表示为

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

式中 ϵ 和 r_0 的值分别取 0.000876 eV 和 0.2559 nm, r 表示氦原子与钛原子之间的距离.

氦-钛相互作用对于氦能否在金属钛聚集成团簇起着重要作用,本文采用的是根据从头算法数据拟合而成的具有类似 Lennard-Jones 形式的势函数 $V(r)$ [17, 18], 可表示为

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{4.35} - 3.21 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{1.4} \right], \quad (5)$$

式中 ϵ 和 r_0 的值分别取 0.02617 eV 和 0.47288 nm. 在进行分子动力学模拟之前,需要构造一具有密排六方晶体结构的金属钛基底. 本文使用的基底共有 24 层,每层 24×18 个原子排列在(001)面,分别沿 [210] [010] 和 [001] 三个方向加上周期性边界条件. 在分子动力学模拟中,采用 Swope 算法对引入了声-电耦合项的牛顿运动方程进行数值积分,整个演化过程中均用 1 fs 的积分步长 [17]. 尽管实验上观察到氦原子在金属中的迁移扩散是一个快速过程,但对于分子动力学的模拟时间尺度,即使要模拟系统在秒量级的演化过程也是不现实的,必须建立适当的模型. 由于氦原子在遇到陷俘点之前可认为在基底中作随机行走,在模拟中完全可以忽略氦原子与空位或氦团簇发生相互作用之前的扩散. 因此,我们采取了在陷俘点附近随机添加氦原子的方式以使氦原子更容易遇到空位或氦团簇并与之作用,图 1 是氦原子在基底中随机行走示意图,图中隐去了基底中的钛原子. 从图 1 可以看出,初始位置处于 a 点的氦原子在基底中随机行走,当到达 b 点时(与氦团簇的最短距离 r 约为 0.3 nm)与氦团簇产生相互作用,为了模拟真实的物理过程同时节约模拟时间,氦原子到达 b 点之前的随机扩散过程被忽略,将 b 点作为新引入氦原子的位置. 这一模型使得较大尺寸氦团簇(含有上百个氦原子)生长的模拟成为可能. 由于氦原子的引入打破了局部的热力学平衡,而所模拟的材料基底尺寸有限,系统温度将上升,本文采用声-电耦合模型 [19, 20] 实现热量交换以保持系统处于一稳定的温度. 氦原子的扩散运动与基底材

料和温度密切相关.

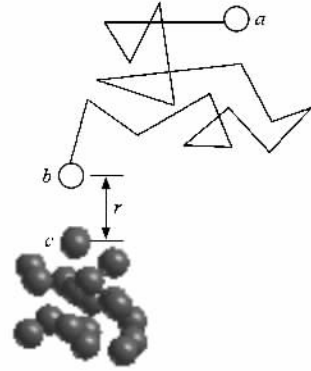


图 1 氦原子在基底中随机行走示意图

3. 结果及讨论

3.1. 氦团簇的生长及融合

在选定了原子间的相互作用势和建立好生长模型后,模拟按以下方案执行. 首先,将钛基底升温至 300 K,当系统达到热平衡后,向系统随机引入一个氦原子,为了模拟氦衰变的情形,氦原子被放在晶格的间隙位置附近,并使整个系统弛豫 30 ps. 随后,在离第一个氦原子约一个晶格长度的位置处随机引入第二个氦原子,再将整个系统弛豫 30 ps. 重复以上步骤,每隔 30 ps 向系统引入一氦原子,其引入位置距离氦团簇中最外围的氦原子约 0.3 nm. 需要指出的是,该引入长度是在我们通过大量的测试后得出的. 大量的测试表明,各种尺寸和形状的氦团簇对氦原子的吸引距离在 0.3—0.5 nm 范围内,为了保证新引入的氦原子能被有效吸引,我们选取了 0.3—0.4 nm 的范围. 对于单个氦团簇的生长,与我们以前的研究结果一样,2 个氦原子形成了一个稳定的二聚体,同时发射一金属自间隙原子,3 个氦原子形成了一个等边三角形结构,4 个氦原子形成一个正四面体的结构. 随着氦团簇的进一步生长,周围形成了大量不对称的缺陷 [17, 18]. 我们模拟生长了三种尺寸的氦团簇,分别含有 10, 20 和 30 个氦原子. 其中第三种尺寸的氦团簇被模拟了 2 次,共模拟了 4 次. 由于系统初始状态以及引入氦原子位置的随机性,同样尺寸的氦团簇形状并不相同,甚至差别很大.

为了模拟氦团簇的融合,在上面已生长好的单个氦团簇的基础之上建立新的氦团簇生长点. 首先,在距氦团簇最外围的氦原子约 0.6 nm 处新添加 1

个氦原子,系统弛豫 30 ps,由于氦原子的间隙扩散机制,当系统达到热平衡时,该原子有可能扩散到氦团簇的作用范围并被吸引,也有可能扩散到远离氦团簇的位置.前一种情形没有产生新的生长点.后一种情形中新引入的氦原子距离氦团簇的距离太远,可以想象,新团簇须生长到很大尺寸才有可能出现融合.这将受到计算时间的限制.所以,出现以上两种情形我们都需要重新模拟,直到氦原子平衡在距离氦团簇 0.6—0.9 nm 范围内.然后以这个孤立的氦原子作为第二个氦团簇的生长点,它将按单个氦团簇的生长方式生长,直到融合出现.

所有的模拟结果都发现,常温下氦团簇的融合存在一临界状态,当新产生的氦团簇生长到一临界尺寸时,只要在其附近再添加一氦原子,就将出现两个氦团簇的融合.图 2 是氦团簇的融合过程示意图,为了便于观察,图中隐去了基底中的钛原子.从图 2 可以看出,新添加的氦首先是被其中一团簇吸收,随后,两个氦团簇中的彼此最近邻的氦原子相互吸引,随着时间的演化,逐渐形成一哑铃状结构.值得一提的是,在氦团簇生长到临界尺寸之前,系统演化足够

长的时间(如 $t = 600$ ps)也不会出现氦团簇的融合.在演化过程中,由于引入氦原子位置的随机性,新引入的氦原子也可能被第一个氦团簇所吸收,只是吸收概率远小于第二个氦团簇.表 1 中给出了 4 次模拟中每次模拟的第一个氦团簇的初始尺寸(以所含氦原子数表示),融合之前第一个氦团簇和第二个氦团簇的临界尺寸以及两者之间的距离(以两者最近邻氦原子的距离表示).

上述模拟结果都表明,融合后的氦团簇呈哑铃状结构.考虑到由于模拟系统尺寸的限制,氦团簇不仅和另外一个氦团簇发生作用,还有可能因周期性边界条件与另一团簇的映像发生作用.为此,我们检测了氦团簇与另一氦团簇的映像之间的距离.在所有例子中,该距离均大于 0.9 nm 的势能截断距,因此氦团簇之间没有直接的相互作用.另外,为了尽量消除模拟系统尺寸的影响,我们还将模拟系统扩大到 $48a_0 \times 48a_0 \times 36a_0$ (a_0 为钛晶体的晶格长度),将融合后的系统在常温下继续演化,弛豫 200 ps 后,氦团簇仍然保持哑铃状结构.这说明该结构并不是氦

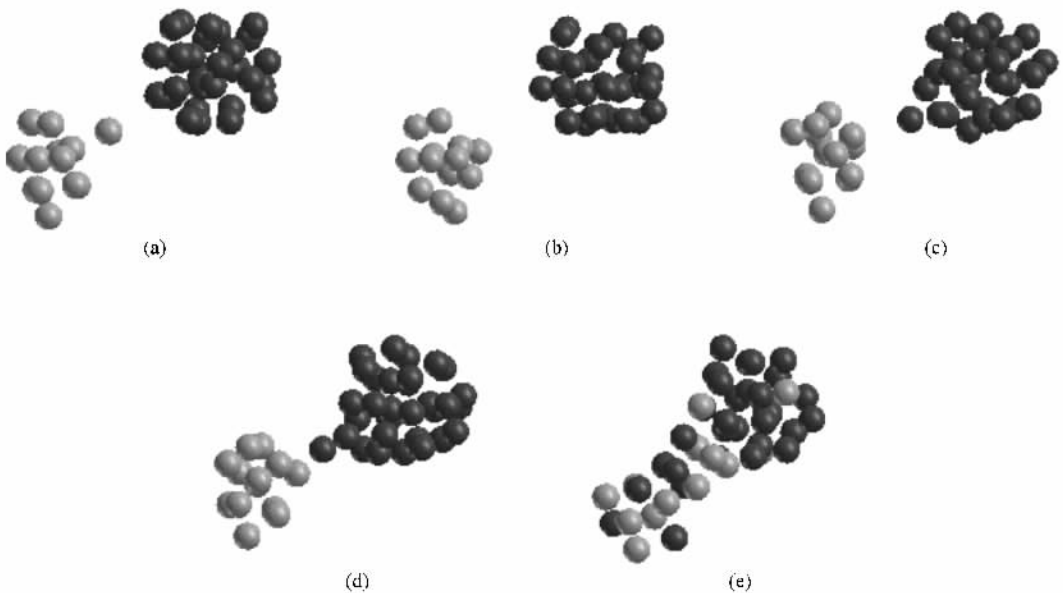


图 2 氦团簇的融合过程 (a)初始态 (b) $t = 0.2$ ps, (c) $t = 0.5$ ps, (d) $t = 0.6$ ps, (e) $t = 10$ ps

表 1 常温下 4 次模拟中氦团簇的临界尺寸及间距

模拟编号	第一个氦团簇的初始尺寸	第一个氦团簇的临界尺寸	第二个氦团簇的临界尺寸	两个氦团簇之间的距离/nm
1	10	12	31	1.446
2	20	27	31	1.387
3	30	36	43	1.741
4	30	31	37	1.535

团簇与另一团簇的映像发生作用所致. 我们认为, 该结构是氦团簇融合初期所呈现的结构, 随着时间的演化应该会逐渐形成较为规则的结构. 就分子动力学模拟的时间尺度而言, 这是一个非常缓慢的过程. 由于对这一过程的模拟受到计算时间的限制, 目前还不能证实这种猜测.

3.2. 温度对融合的影响

为了进一步考察温度对氦团簇的影响, 我们首先选取了在 300 K 时, 第四次模拟中融合之前的某一状态为初始状态, 此时第一个氦团簇和第二个氦团簇各含有 31 个氦原子. 对该系统在 300 K 的温度

下继续演化 600 ps, 然后对其进行缓慢升温, 每升高 50 K 就弛豫 600 ps, 一直升温到 450 K 时均未出现融合, 两个氦团簇都保持着初始态的稳定结构. 然而, 当系统升温到 500 K 并演化 5 ps 时, 氦团簇出现与图 1 中同样的融合过程, 形成一哑铃状结构, 说明温度能加速氦团簇的融合. 继续对其升温直到 800 K, 演化过程中融合进一步加剧, 中间连接处的氦原子增多, 但结构没有明显改变, 说明融合后的氦团簇在所模拟的时间尺度内三维结构保持不变(图 3). 对其他几个模拟例子采取同样的处理方式, 得到了类似的结果, 当然出现融合时的温度不一定都相同, 它与氦团簇尺寸以及两者的距离有关.

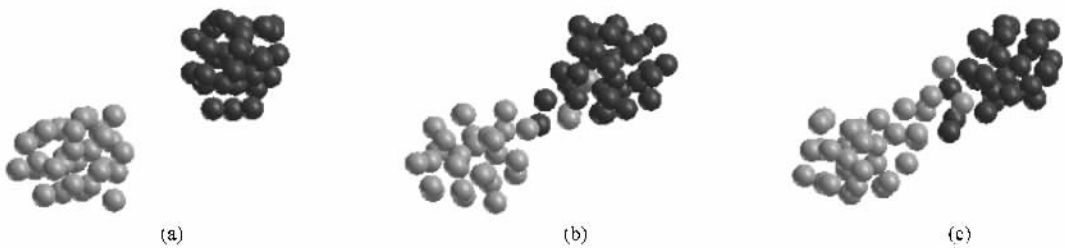


图 3 温度对氦团簇融合的影响 (a) $T = 300 \text{ K}$, $t = 600 \text{ ps}$; (b) $T = 500 \text{ K}$, $t = 5 \text{ ps}$; (c) $T = 800 \text{ K}$, $t = 600 \text{ ps}$

3.3. 氦团簇融合的原因

由表 1 可知, 在常温下 4 次模拟融合发生前两个氦团簇最近邻氦原子的距离大于 0.4 nm. 根据氦-氦相互作用势, 两个氦原子的引力和斥力平衡时其间距为 0.2559 nm, 所以两个氦团簇之间表现为吸引力. 为了考察是否由两团簇彼此的吸引力导致其融合, 我们分别以这 4 次模拟融合之前的状态为初始态, 将两个氦团簇之间的作用力撤消, 然后使系统在 300 K 的温度下继续演化 600 ps, 在这一过程中没有再出现融合现象. 4 次模拟的结果完全一样. 以第四次模拟为例, 图 4(a) 是融合前的初始状态, 两个氦团簇分别含有 31 和 37 个氦原子. 图 4(b) 是未撤消两个氦团簇之间作用力时系统演化 30 ps 后的状

态. 图 4(c) 是以图 4(a) 为初态, 系统在撤消作用力后演化 600 ps 的状态.

值得一提的是, 虽然撤消了氦团簇之间的作用, 它们之间仍可以通过钛原子间接作用或温度驱动融合, 但由于分子动力学模拟时间尺度限制, 我们在常温下没有观察到这一机制. 以上模拟结果表明, 氦团簇彼此之间的吸引力是导致其快速融合的重要因素. 同时也说明, 氦团簇通过钛原子间接作用或温度驱动而产生融合的机制是一个比较缓慢的过程. 最后, 我们在取消氦团簇作用力的情况下, 对该次模拟进行逐步升温(温度每升高 100 K 系统演化 600 ps)处理, 当温度达到 700 K, 系统演化约 30 ps 时, 观察到了融合现象. 这说明在较高温度下, 虽然取消了氦团簇之间的作用, 温度驱动也可使氦团簇融合, 但较

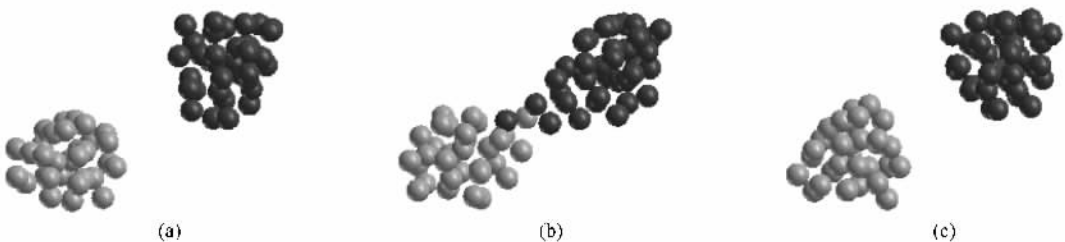


图 4 团簇之间吸引力对融合的影响 (a) 初始态 (b) 存在吸引力, $t = 30 \text{ ps}$ 时的状态; (c) 撤消吸引力, $t = 600 \text{ ps}$ 时的状态

之以考虑了氦团簇相互作用的情形,温度驱动机制要缓慢许多.

4. 结 论

本文用分子动力学模拟了氦团簇的生长和融合过程,描述了一种氦团簇的生长-融合机制.当两个相邻氦团簇生长到一定尺寸,新扩散到其作用域内的氦原子将被团簇俘获并触发两个氦团簇快速融合,形成一哑铃状结构的氦团簇,氦团簇之间的相互

作用在这里起重要作用,而此后氦团簇结构的演化则相对缓慢,已超出分子动力学可模拟的时间尺度.另外,模拟还显示温度升高也可以促进氦团簇的融合,间接印证了实验观察到的现象^[6,11,12].

在储氚核材料中,氦浓度可以达到 30% 左右.在常温下,较大尺寸氦团簇的迁移是很缓慢的过程,可以认为单个氦原子的扩散-俘获是氦团簇的主要生长机制,当氦团簇密度较高,扩散-俘获就可能触发氦团簇的融合,从而形成更大尺寸氦团簇甚至氦管道网络.

-
- [1] Anton M , Thierry W 2006 *Nat. Mater.* **5** 679
- [2] Ao B Y , Yang J Y , Wang X L , Hu W Y 2006 *J. Nucl. Mater.* **350** 83
- [3] Becquart C S , Domain C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 196402
- [4] Zheng H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 389 (in Chinese) [郑 晖 2007 物理学报 **56** 389]
- [5] Zheng S X , Luo S Z , Liu Z Y , Long X G , Wang P L , Peng S M , Liao X D , Liu N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 555 (in Chinese) [郑 思孝、罗顺忠、刘仲阳、龙兴贵、王培禄、彭述明、廖小东、刘 宁 2004 物理学报 **53** 555]
- [6] Trinkaus H , Singh B N 2003 *J. Nucl. Mater.* **323** 229
- [7] Wang P X , Song J S 2002 *Helium in Materials and the Permeation of Tritium* (Beijing : National Defence Industry Press) (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)]
- [8] Thomas G J 1983 *Radiat. Eff.* **78** 37
- [9] Wilson W D , Bisson C L , Baskes M I 1981 *Phys. Rev. B* **24** 5616
- [10] Evans J H , van Veen A , Casper L M 1983 *Radiat. Eff.* **78** 105
- [11] Evans J H , van Veen A , Finnis M W 1989 *J. Nucl. Mater.* **168** 12
- [12] Vassen R , Trinkaus H , Jung P 1991 *J. Nucl. Mater.* **183** 1
- [13] Schober T , Trinkaus H , Lasser R J 1986 *J. Nucl. Mater.* **141** 453
- [14] Cowgill D F 2005 *Fus. Sci. Technol.* **48** 539
- [15] Cleri F , Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [16] Nieminen R M 1991 *Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solid* (New York : Plenum) p3
- [17] 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
- [18] Wang J , Hou Q , Sun T Y , Long X G , Wu X C , Luo S Z 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093510
- [19] Finnis M W , Agnew P , Foreman A J E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 567
- [20] Hou Q , Hou M , Bardotti L , Prevel B , Melinon P , Perez A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2825

Coalescence of helium clusters in titanium crystals : Molecular dynamics simulation *

Xie Zhao¹⁾ Hou Qing¹⁾ Wang Jun^{1)†} Sun Tie-Ying²⁾
Long Xing-Gui²⁾ Luo Shun-Zhong²⁾

1 \AA Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education ,

Institute of Nuclear Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)

2 \AA Institute of Nuclear Physics and Chemistry , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

(Received 15 December 2007 ; revised manuscript received 11 April 2008)

Abstract

In this paper , the helium behavior in titanium crystals has been simulated by molecular dynamics method. The coalescence of helium clusters has been investigated in great detail in a range from 300 to 800 K. It was found that increasing temperature contributes to the coalescence of helium clusters. However , the helium cluster resulting from coalescence assumes its three-dimensional configuration in this temperature range for the time scale of simulation. The simulation results also indicate that , at room temperature , the attractive force between helium clusters plays a key role in helium cluster coalescence .

Keywords : helium cluster , cluster coalescence , molecular dynamics simulation

PACC : 6170Q , 6185 , 6630J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10775101 , 50671096).

† E-mail : wangjun@scu.edu.cn