

金属Fe与间隙H原子相互作用的密度泛函研究*

张凤春¹⁾ 李春福^{1)†} 文平¹⁾ 罗强²⁾ 冉曾令³⁾

1)(西南石油大学, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

2)(西南石油大学理学院, 成都 610500)

3)(电子科技大学, 光纤传感与通信教育部重点实验室, 成都 611731)

(2014年6月9日收到; 2014年7月10日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了不同摩尔比下H在 α -Fe和 γ -Fe晶格中的间隙占位情况, 计算了稳态晶体的总能量、结合能、溶解热、电子态密度、电荷差分密度和电荷布居, 分析了间隙H原子和Fe晶格之间的相互作用, 讨论了H溶解对 α -Fe和 γ -Fe晶体电子结构的影响. 结果表明: H溶解引起 α -Fe和 γ -Fe晶体点阵晶格畸变, 体积膨胀率随着溶氢量的增加而增加. 从能量角度分析发现, H优先占据 α -Fe的四面体间隙位, 而在 γ -Fe中优先占据八面体间隙位. 态密度、电荷差分密度以及电荷布居分析发现, 间隙H原子与Fe晶格的相互作用仅由H的1s轨道电子和Fe的4s轨道电子所贡献, 二者作用力相对较弱, 这是造成H在Fe晶格中固溶度较低的主要原因之一.

关键词: 金属Fe, 间隙H原子, 第一性原理, 溶解热

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.63.227101

1 引言

氢是极其敏感的元素, 几乎对所有金属材料都会产生不同程度的氢脆现象, 并可能导致材料最终断裂失效^[1-3]. 氢脆产生的主要原因是由于氢以固溶氢原子、分子氢、金属氢化物等形式存在于金属之中, 进而与金属之间形成了交互作用. 但对于氢脆的具体机理至今尚未得到统一的定论.

为了研究金属的氢脆问题, 首先需要弄清H原子与金属Fe的相互作用. 关于二者相互作用的理论研究已有许多报道^[4-11]. 例如, Lee和Jang^[5]采用改进的嵌入原子理论研究了Fe-H体系的间隙原子势, 发现H原子优先占据 α -Fe的四面体间隙位以及 γ -Fe的八面体间隙位. Fukai^[6]研究发现间隙H原子位于 α -Fe的八面体间隙位, 杨正举^[7]采用弹性偶极子模型也得出H原子在 α -Fe的八面体间隙位比四面体间隙位更稳定. Paxton和

Elsässer^[8]采用紧束缚方法计算了H在 α -Fe和 γ -Fe中的占位情况, 但并未深入研究H原子对 α -Fe和 γ -Fe晶体的影响. Jiang和Carter^[9]采用第一性原理方法研究了H在 α -Fe中的占位以及扩散情况, 计算了H在 α -Fe中的溶解能, 结果表明H在 α -Fe中的溶解能较低, 但文中并未对溶解能较低的原因给出物理解释, 也未结合电子态密度、电荷布居以及差分电荷密度等从电子层次对H与 α -Fe晶格的相互作用进行深入探讨.

由此看来, 尽管Fe-H体系的理论研究已有不少报道, 但对于H在 α -Fe中的具体占位仍存在一定争议, 并且对于H在 α -Fe和 γ -Fe中溶解能较低的原因未涉及, 特别是对于H溶于 α -Fe和 γ -Fe后, 金属Fe在电子结构上的变化情况也未见报道.

为了从电子结构层次进一步深入研究和完善金属Fe和H的相互作用机制, 本文采用密度泛函方法计算了间隙氢原子与 α -Fe和 γ -Fe的相互作用,

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA06A105)和西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室基金(批准号: PLN0609)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lichunfu10@163.com

讨论了不同浓度的氢原子在四面体间隙和八面体间隙位的占位情况, 分析了间隙氢原子对 α -Fe 和 γ -Fe 晶格结构的影响, 探讨了 H 在 α -Fe 和 γ -Fe 中溶解能较低的物理原因. 这对完善 Fe-H 体系作用的电子结构理论具有重要意义.

2 计算模型与方法

本文所有计算工作均采用材料模拟软件 Materials Studio 中的 CASTEP^[12,13] 模块完成, 计算采用周期性边界条件, 晶体波函数采用超软赝势和平面波基组进行展开, 交换关联能函数则选用广义梯度近似^[14] 中修正的 Perdew-Burke-Ernzerhof^[15,16] 泛函形式, 布里渊区 k 点取样采用 Monkhorst-Pack^[17] 网格. 本文所有计算体系的截断能选为 425 eV, k 点取值则根据不同超胞体系进行设置, 体相 α -Fe 和 γ -Fe 取为 $19 \times 19 \times 19$, 而含氢原子的超原胞体系则依据晶胞大小的不同而不同. α -Fe-H 晶体分别采用 $(2 \times 2 \times 4)$ 、 $(2 \times 2 \times 2)$ 、 $(2 \times 2 \times 1)$ 和 $(1 \times 1 \times 2)$ 超胞结构进行几何优化, 而 γ -Fe-H 晶体分别采用 $(2 \times 2 \times 2)$ 、 $(2 \times 2 \times 1)$ 、 $(1 \times 1 \times 2)$ 和 $(1 \times 1 \times 1)$ 几何优化, 其 Fe : H 原子比分别为 32 : 1, 16 : 1, 8 : 1 和 4 : 1, 所对应的氢含量百分比则分别为 3.03%、5.88%、11.1% 和 20%. 另外, 对于自由 Fe 原子、H 原子以及 H_2 分子的几何优化计算, 则分别将它们放入 $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ 的三维立方盒子中, 并且 k 点取样选为 Gamma. 文中所选参数均进行了收敛性测试, 测试结果表明, 上述参数能在确保结果可靠性的条件下缩短计算时间, 提高计算效率. 图 1 和图 2 分别为 Fe : H 摩尔比 8 : 1 的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体结构模型侧视图, 其中 H 原子分别处于八面体间隙和四面体间隙位, 而其他 Fe : H 摩尔比下的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体结构模型则均与此相类似.

3 计算结果与分析

3.1 晶格常数和晶体结构

为了从点阵畸变角度分析探讨 H 原子在 α -Fe 和 γ -Fe 晶体间隙中的最优占位情况, 分别计算了 H 原子位于八面体间隙和四面体间隙的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶格常数和晶体结构, 如表 1—4 所示. 由表 1 可知, α -Fe 几何优化后晶格常数为 2.845 $\text{\AA}$, 与

实验值 2.866 $\text{\AA}$ 符合得很好, 误差仅为 0.7%, 与已见报道的其他理论值也较为符合^[18]. 这说明本文所选用的参数是合理的, 得到了较为可靠的计算结果. 从表 1 还可以看出, 位于八面体间隙位的 H 原子使 α -Fe 晶格产生了一定程度的畸变, 晶格常数发生变化, 并且 α , β , γ 的值也不再为 90° , α -Fe 由原来的体心立方结构变成了体心四方结构. 几何优化结果表明, 位于八面体间隙位置的 H 原子使得晶格常数 a 和 b 的值减小, 而 c 增大. 不过当氢浓度为 3.03% 和 20% 时, 情况有所不同. 例如, 氢浓度为 3.03% 时, 晶格常数 a 和 b 的值并未减小, 反而增大, 主要是由于原先位于八面体间隙的 H 原子在几何优化后弛豫至四面体间隙所导致的, 这似乎也说明 H 在 α -Fe 的四面体间隙更为稳定. 而氢浓度为 20% 时, 其晶格常数 a 和 b 的值比氢浓度为 11.1% 时更大, 导致这一反常的原因可能是由于氢浓度较高时, 间隙氢原子之间的距离较小, 二者之间或存在一定的排斥力, 而这种排斥力将减弱晶格常数 a 和 b 的减小幅度.

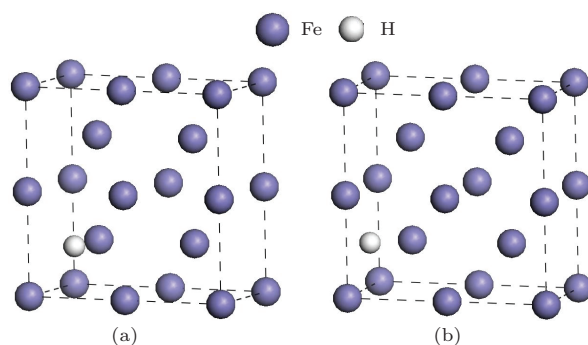


图 1 Fe : H 摩尔比为 8 : 1 的 α -Fe-H 晶体结构模型侧视图 (a) H 原子位于八面体间隙; (b) H 原子位于四面体间隙

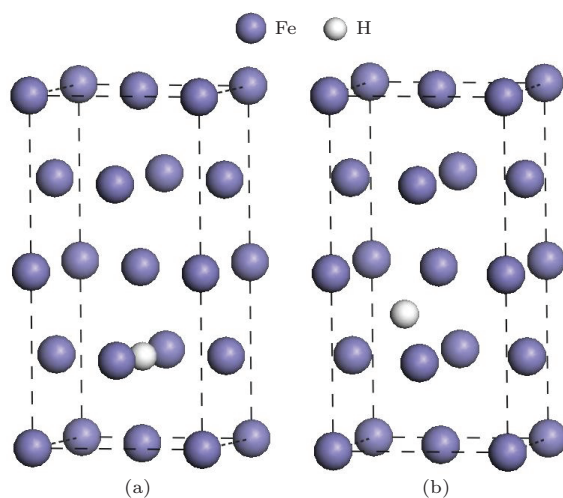


图 2 Fe : H 摩尔比为 8 : 1 的 γ -Fe-H 晶体结构模型侧视图 (a) H 原子位于八面体间隙; (b) H 原子位于四面体间隙

图 3(a) 和 (b) 所示为氢浓度 11.1% 时, H 处于四面体间隙位的 α -Fe-H 几何优化前后的晶体结构. 结合表 2 数据可知, 几何优化后, 位于四面体间隙的 H 原子使得 α -Fe-H 晶体晶格常数 a , b , c 值增大. 为了深入分析优化前后晶体结构的变化, 表 5 列出了 H 原子与间隙位近邻 Fe 原子间的原子间距. 从

表 5 中可以看出, 几何优化后, H 与 Fe₁ 原子间距 $d_{\text{H-Fe1}}$ 略微减小, 而 $d_{\text{H-Fe2}}$ 和 $d_{\text{H-Fe3}}$ 显著增大, 进而导致了 α -Fe-H 晶格常数的变化. 并且从表 2 中可以看出, 晶格常数 a , b , c 的增大幅度随着氢浓度的增大而增大, 这导致体积膨胀率比氢原子位于八面体间隙位时略大一些.

表 1 H 位于八面体间隙的 α -Fe-H 的晶格常数和晶体结构

晶体模型	α -Fe	α -Fe			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
氢含量/%	0	3.03	5.88	11.1	20
超晶胞	$1 \times 1 \times 1$	$2 \times 2 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$
$a/\text{\AA}$	2.84534	5.72001	5.68230	5.59628	2.80911
$b/\text{\AA}$	2.84534	5.72436	5.68231	5.59635	2.80923
$c/\text{\AA}$	2.84534	11.42787	5.86762	3.10364	6.25607
$\alpha/(\circ)$	90	90.00016	90.01109	90.00421	89.9964
$\beta/(\circ)$	90	90.00016	89.99278	89.99736	90.01475
$\gamma/(\circ)$	90	90.0006	90.00199	90.00672	90.00911
体积膨胀率/%	0	1.52	2.81	5.49	7.16

表 2 H 位于四面体间隙的 α -Fe-H 的晶格常数和晶体结构

晶体模型	α -Fe	α -Fe			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
氢含量/%	0	3.03	5.88	11.1	20
超晶胞	$1 \times 1 \times 1$	$2 \times 2 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$
$a/\text{\AA}$	2.84534	5.71974	5.73936	5.742	2.89253
$b/\text{\AA}$	2.84534	5.72537	5.75068	5.81281	2.88892
$c/\text{\AA}$	2.84534	11.42717	5.74557	2.88526	5.92895
$\alpha/(\circ)$	90	90.00097	90.00163	90.00441	90.00385
$\beta/(\circ)$	90	89.99681	89.9959	90.02684	89.9865
$\gamma/(\circ)$	90	90.00154	90.00805	89.98321	89.96428
体积膨胀率/%	0	1.53	2.9	4.51	7.53

表 3 H 位于八面体间隙的 γ -Fe-H 晶格常数和晶体结构

晶体模型	γ -Fe	γ -Fe			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
氢含量/%	0	3.03	5.88	11.1	20
超晶胞	$1 \times 1 \times 1$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$	$1 \times 1 \times 1$
$a/\text{\AA}$	3.45963	6.93275	6.94299	3.49102	3.51597
$b/\text{\AA}$	3.45962	6.93375	6.94251	3.49180	3.51631
$c/\text{\AA}$	3.45962	6.93344	3.47777	6.96068	3.51593
$\alpha/(\circ)$	90	89.99999	90.0025	90.00015	90.00131
$\beta/(\circ)$	90	89.9992	90.0038	90.00041	90.00048
$\gamma/(\circ)$	90	90.00026	89.99507	89.99997	89.99500
体积膨胀率/%	0	0.65	1.20	2.46	4.98

表 4 H 位于四面体间隙的 γ -Fe-H 晶格常数和晶体结构

晶体模型	γ -Fe	γ -Fe			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
氢含量/%	0	3.03	5.88	11.1	20
超晶胞	$1 \times 1 \times 1$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$	$1 \times 1 \times 1$
$a/\text{\AA}$	3.45963	6.94089	6.96227	3.50250	3.54465
$b/\text{\AA}$	3.45962	6.94067	6.96305	3.50239	3.54439
$c/\text{\AA}$	3.45962	6.94017	3.47972	7.00210	3.54461
$\alpha/(\circ)$	90	90.00179	90.00393	90.01362	90.00561
$\beta/(\circ)$	90	90.00441	89.99393	89.96954	90.00914
$\gamma/(\circ)$	90	89.99869	90.00942	90.01801	90.00964
体积膨胀率/%	0	0.97	1.84	3.73	7.55

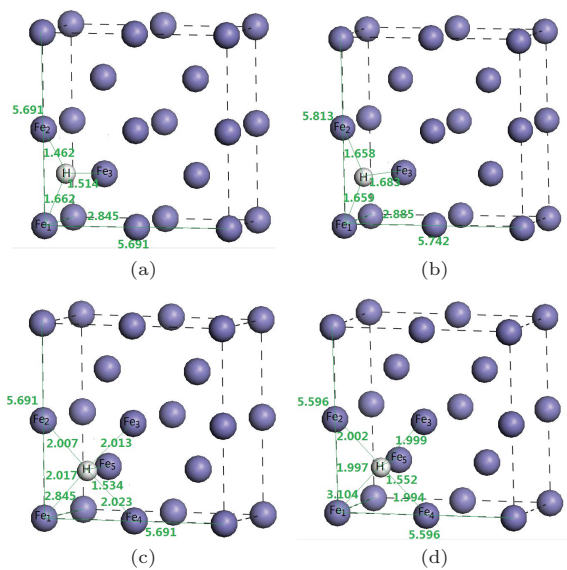


图 3 H 位于不同间隙的 α -Fe-H 晶体优化前后的晶体结构模型 (8Fe : 1H) (a) 四面体间隙位 (优化前); (b) 四面体间隙位 (优化后); (c) 八面体间隙位 (优化前); (d) 八面体间隙位 (优化后)

图 3(c) 和 (d) 所示为氢浓度 11.1% 时, H 位于

八面体间隙的 α -Fe-H 几何优化前后的晶体结构, 并且结合表 1 数据可知, 几何优化后, 晶格常数 a 和 b 值均减小, c 值增大. 为了更为详细地分析晶格畸变, 同样以表 5 中的 H, Fe 原子间距进行探讨. 由表 5 可知, 几何优化后, H 原子与 a, b 所在平面的四个 Fe 原子 Fe1, Fe2, Fe3 以及 Fe4 的原子间距减小, 这说明处于 a, b 所在平面的四个 Fe 原子向间隙中心偏移, a, b 值减小, 晶格向 a, b 轴方向收缩. 而 H 原子与距离间隙中心 $c/2$ 处的 Fe 原子 Fe5 之间的原子间距增大, 说明 Fe5 原子也已经偏离了平衡位置, 导致 c 值增大. 由此看来, 当 H 原子处于 α -Fe 八面体间隙位时, 尽管 α -Fe-H 晶格常数 c 值增大, 但由于 a, b 值减小, 使得体积膨胀率反而比 H 位于四面体间隙位要小, 总的点阵畸变也比四面体间隙位略小. 综上所述, 单从晶格畸变程度来讲, H 原子在 α -Fe 晶体八面体间隙位的占据存在微弱优势, 但由于二者的畸变程度相差甚小, 目前还不可断言, 有待从其他角度进一步分析优先占位趋势.

表 5 H 位于不同间隙的 α -Fe-H (8Fe : 1H) 和 γ -Fe-H (8Fe : 1H) 优化前后的几何结构参数

晶体结构	间隙类型	优化前后	$d_{\text{H-Fe1}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Fe2}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Fe3}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Fe4}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Fe5}}/\text{\AA}$	$d_{\text{H-Fe6}}/\text{\AA}$
α -Fe-H	四面体间隙	优化前	1.662	1.462	1.514	—	—	—
		优化后	1.659	1.658	1.683	—	—	—
	八面体间隙	优化前	2.017	2.007	2.013	2.023	1.534	—
		优化后	1.997	2.002	1.999	1.994	1.552	—
γ -Fe-H	四面体间隙	优化前	1.559	1.491	1.491	1.455	—	—
		优化后	1.623	1.624	1.621	1.626	—	—
	八面体间隙	优化前	1.839	1.854	1.631	1.614	1.670	1.804
		优化后	1.746	1.745	1.746	1.746	1.786	1.784

注: $d_{\text{H-Fe}X}$ 为氢原子与间隙位铁原子之间的原子间距, 而 X 则分别表示与图 3 和图 4 相对应的 Fe 原子序号

表3和表4为H位于八面体间隙和四面体间隙的 γ -Fe-H晶体的晶格常数和晶体结构. 从表中可以看出, 几何优化后的 γ -Fe晶体晶格常数为3.46 Å, 这与实验值3.55 Å^[19]较为接近. H固溶于 γ -Fe晶体后, 同样使晶体产生了一定程度的晶格畸变, 晶格常数 a, b, c 值与固溶前的 γ -Fe晶体相比都呈增大趋势, 这使得固溶后的 γ -Fe-H晶体的体积膨胀, 并且随着固溶氢含量的增加, 体积膨胀率越来越大.

为了对 γ -Fe-H晶体的晶格畸变进行详细阐述, 此处同样以氢浓度为11.1%的 γ -Fe-H晶体为例. 图4所示为H位于不同间隙的 γ -Fe-H晶体的结构模型图, 而H原子与间隙位的近邻Fe原子间距则列于表5中. 从图4和表5中可以看出, 当H位于四

面体间隙时, 几何优化后, H与间隙位顶点Fe原子的间距 $d_{\text{H-Fe1}}, d_{\text{H-Fe2}}, d_{\text{H-Fe3}}$ 以及 $d_{\text{H-Fe4}}$ 都增大了, 这使得 γ -Fe-H晶体的晶格常数 a, b, c 值均显著增大. 而当H位于八面体间隙时, 情况则有所不同, 尽管 $d_{\text{H-Fe1}}$ 和 $d_{\text{H-Fe2}}$ 减小, 但 $d_{\text{H-Fe3}}$ 和 $d_{\text{H-Fe4}}$ 增大, 这使得 γ -Fe-H晶体的 a, b 值仅略微增大. 而 $d_{\text{H-Fe5}}$ 增大, $d_{\text{H-Fe6}}$ 却减小, 也使得 γ -Fe-H晶体的 c 值增大幅度较小. 由此看来, H位于八面体间隙时, 与四面体间隙位相比, γ -Fe-H晶体的总体积可能较小, 体积膨胀率也更低.

为了验证上述结论, 本文计算了不同浓度的氢在 γ -Fe的八面体间隙和四面体间隙固溶后的体积膨胀率, 如表3和表4所示. 结果表明, 前者的体积膨胀率均小于后者, 这说明前者的晶格畸变程度小于后者, H原子在 γ -Fe-H晶体中优先占据八面体间隙位, 这与Lee和Jang^[5]的研究结果是一致的.

另外, 由表1—4可知, 几何优化后, 晶体总体积均发生膨胀, 并且这种膨胀程度随着氢浓度的增大而增大. 这在一定程度上说明, 当氢浓度达到最大固溶量时, 晶体结构将极为不稳定, 此时, 固溶氢可能向位错、晶界等缺陷处扩散并且积聚, 这将导致氢鼓泡乃至氢脆等严重后果.

为了深入分析H原子在 α -Fe和 γ -Fe晶体间隙中的最优占位, 本文尝试从晶体结构的能量角度加以阐述. 分别对比了H原子处于两种间隙位的 α -Fe-H和 γ -Fe-H晶体结构能量, 并计算了二者的差值, 如表6和表7所示. 从表6中可以看出, 不同氢浓度下的H原子在处于八面体间隙位时, 其 α -Fe-H晶体的晶格能量都比四面体间隙位高, 这说明从晶格能量角度来看, H原子在 α -Fe晶体中将优先占据四面体间隙位. 而从表7中可以看出, ΔE 均为负值, 这表明H位于八面体间隙的 γ -Fe-H晶体结构更稳定, 同时也从另一角度反映了H在 γ -Fe中将优先占据八面体间隙位.

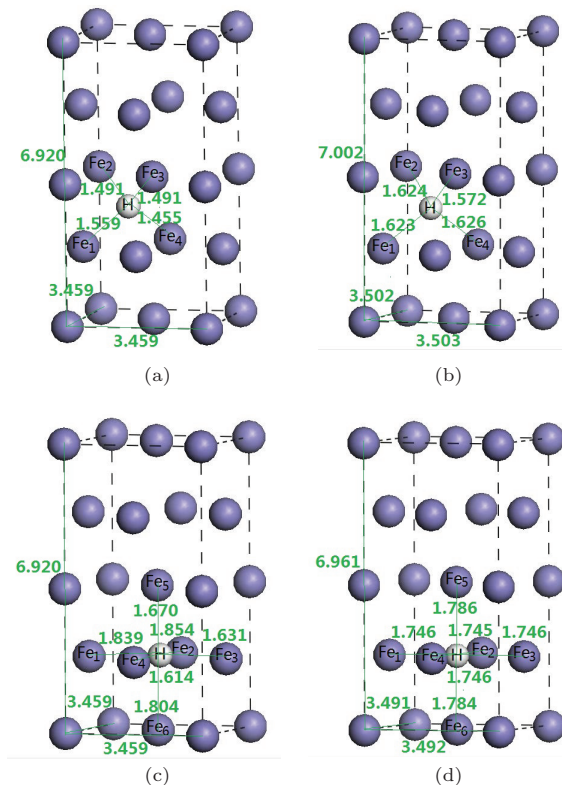


图4 H位于不同间隙的 γ -Fe-H晶体优化前后的晶体结构模型(8Fe:1H) (a)四面体间隙位(优化前); (b)四面体间隙位(优化后); (c)八面体间隙位(优化前); (d)八面体间隙位(优化后)

表6 H位于八面体间隙(Octahedral)和四面体间隙(Tetrahedral)的 α -Fe-H晶体能量

晶体模型	α -Fe	α -Fe-H			
		32Fe:1H	16Fe:1H	8Fe:1H	4Fe:1H
O-site E_{tot}/eV	-1732.40207	-27734.74940	-13874.84847	-6945.08465	-3480.58093
T-site E_{tot}/eV	-1732.40207	-27734.74965	-13874.99120	-6945.43760	-3480.63528
$\Delta E/\text{eV}$	0	0.00024450	0.14273	0.35294	0.054354

表7 H位于八面体间隙 (Octahedral) 和四面体间隙 (Tetrahedral) 的 γ -Fe-H 晶体能量

晶体模型	γ -Fe	γ -Fe-H			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
O-site E_{tot}/eV	-3464.07216	-27728.42862	-13872.12508	-6943.97590	-3479.88316
T-site E_{tot}/eV	-3464.07216	-27727.95749	-13871.72023	-6943.61385	-3479.58390
$\Delta E/\text{eV}$	0	-0.47113	-0.40485	-0.36205	-0.29926

3.2 晶体结合能

晶体结构的稳定性与其结合能密切相关, 晶体结合能绝对值越大, 则晶体结构越稳定. 晶体结合能就是将自由的原子、离子或分子结合成晶体时所释放的能量, 其可以用于表征晶体的键合强度, 比较晶体的结合力. 其定义式^[20-22]如下:

$$E_{\text{b}} = \frac{1}{n}(E_n - E_{\text{tot}}), \quad (1)$$

其中, E_n 为组成晶体的所有原子处于自由状态时的总能量; 而 E_{tot} 则为 α -Fe, α -Fe-H, γ -Fe 或 γ -Fe-H 晶体的总能量. 为了计算 α -Fe, α -Fe-H, γ -Fe 和 γ -Fe-H 晶体的结合能, 本文首先计算了自由 Fe 原子和自由 H 原子的能量, 分别为 -861.50191 eV 和 -13.73544 eV. 而 α -Fe, α -Fe-H, γ -Fe 以及 γ -Fe-H 晶体的结合能计算结果如表 8 和表 9 所示. 由表可知, α -Fe 的结合能计算值为 4.69 eV·atom⁻¹, 这与实验值 4.29 eV·atom⁻¹ 是较为符合的^[23]. 对比溶氢前后的 α -Fe 和 α -Fe-H 晶体以及 γ -Fe 和 γ -Fe-H 晶体的结合能数据可以发现, 溶氢后的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体的结合能均比溶氢前的相应 α -Fe 和 γ -Fe 晶体小. 并且, 随着铁氢摩尔比的增大, α -Fe-H 晶体和 γ -Fe-H 晶体的结合能逐渐减小. 而依据

Troiano^[24] 提出的氢致弱键理论可知, 氢原子固溶于金属 Fe 后, 将使得 Fe 晶格之间的排斥力增加, 从而降低 Fe 晶体的结合能. 本文的计算表明, 不同浓度的氢原子溶入 α -Fe 和 γ -Fe 后, 均导致 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 的结合能降低, 这说明本文所得结果与 Troiano 提出的氢致弱键理论是相符的.

另外, 从表 8 和表 9 中还可以看出, H 位于四面体间隙位的 α -Fe-H 晶体结合能比八面体间隙位略大, 而 H 位于八面体间隙位的 γ -Fe-H 晶体结合能则比四面体间隙位略大, 这就从另一方面再次印证了 H 原子的最优占位, 在 α -Fe 中优先占据四面体间隙位, 而在 γ -Fe 中则优先占据八面体间隙位.

3.3 H 在 Fe 中的溶解热

Fe 晶体的渗氢过程也即氢在 Fe 中的溶解扩散过程, 吸附于 Fe 表面的氢气分子先是分解成活性氢原子, 接着活性氢原子开始扩散进入 Fe, 并固溶于晶体内部, 成为固溶氢原子. 本文以真空中氢气分子的能量为参考, 将氢原子在 Fe 晶体中的溶解热定义^[8]如下:

$$\Delta H_{\text{sol}} = E_{\text{Fe-H}} - E_{\text{Fe}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

表8 α -Fe 和 α -Fe-H 晶体的结合能

结合能	α -Fe	α -Fe-H			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
O-site $E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	4.69912	4.63493	4.53426	4.37043	4.16756
T-site $E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$		4.63494	4.54265	4.40965	4.17844

表9 γ -Fe 和 γ -Fe-H 晶体的结合能

结合能	γ -Fe	γ -Fe-H			
		32Fe : 1H	16Fe : 1H	8Fe : 1H	4Fe : 1H
O-site $E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$	4.56460	4.44339	4.37406	4.24725	4.02801
T-site $E_{\text{b}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$		4.42911	4.35024	4.20701	3.96816

其中, $E_{\text{Fe-H}}$, E_{Fe} 和 E_{H_2} 分别为含氢超晶胞、相应的理想超晶胞以及自由氢分子的总能量. 从定义式可以看出, 当溶解热为负值, 溶解过程为放热反应, H 原子容易溶解于金属 Fe 中. 利用氢在 Fe 中的溶解热数据, 能够对 Fe-H 体系的稳定性进行预测. 溶解热数值越大, 即活性氢原子越难溶解于 Fe, 这说明 Fe-H 体系相结构越不稳定.

不同氢含量和不同占位下的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体的溶解热如表 10 所示. 从表中可以看出, 溶解热数据均为正值, 表明 H 原子在 α -Fe 和 γ -Fe 中的溶解过程均需要吸收热量, 其很难固溶于 α -Fe 和 γ -Fe 晶体中, 这与相关的实验研究结果是一致的 [3]. 其次, Fe : H 摩尔比为 32 : 1 的 α -Fe-H 晶体中, 八面体和四面体间隙位的溶解热基本相同, 这是由于原先位于八面体间隙位的氢原子几何优化后弛豫至四面体间隙所致. 再者, α -Fe-H 晶体中八面体间隙位的溶解热比四面体间隙位的溶解热大, 而 γ -Fe-H 晶体中四面体间隙位的溶解热比八面体间隙位的要大. 因此, 从氢原子在 α -Fe 和 γ -Fe 晶体中的溶解热数据来看, H 原子优先占据 α -Fe 的四

面体间隙位和 γ -Fe 的八面体间隙位.

3.4 H 对 Fe 晶体电子结构的影响

前文的研究结果表明, H 原子优先占据于 α -Fe 的四面体间隙位和 γ -Fe 的八面体间隙位. 为了从电子结构层次进一步讨论最优占位下的 H 原子对 α -Fe 和 γ -Fe 晶体的电子结构影响, 本文分别计算了态密度、电荷差分密度以及电荷布居, 分析了间隙 H 原子与最近邻 Fe 原子的相互作用.

图 5 (a) 所示为氢原子位于四面体间隙的 α -Fe-H 晶体 (8Fe : 1H) 的 Fe, H 原子态密度, 其中 Fe 原子为 H 原子的最近邻 Fe 原子. 从图中可以看出, 固溶前 H 原子 1s 电子仅有一个波峰, 位于 $-0.5 \sim 0.5$ eV 区域, 固溶后能级发生分裂, 并向左移动至 $-9.5 \sim -7$ eV 区域. 而 Fe 原子的 4s 电子在固溶后左移并出现明显波峰, 但 3p 和 3d 电子却无明显变化. 可以看出, 在 $-9.5 \sim -8.5$ eV 区域, H 的 1s 电子与 Fe 的 4s 电子存在重合, 这说明 Fe 原子与 H 原子存在微弱的杂化共轭作用.

表 10 H 位于不同间隙的 α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体溶解热

晶体模型	α -Fe-H				γ -Fe-H			
	$2 \times 2 \times 4$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$	$2 \times 2 \times 2$	$2 \times 2 \times 1$	$1 \times 1 \times 2$	$1 \times 1 \times 1$
O-site 溶解热								
$\Delta H_{\text{sol}}/\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$	0.1539	0.2841	0.5311	0.2228	0.2706	0.1656	0.1872	0.2046
T-site 溶解热								
$\Delta H_{\text{sol}}/\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$	0.1537	0.1414	0.1782	0.1684	0.7417	0.5705	0.5493	0.5039

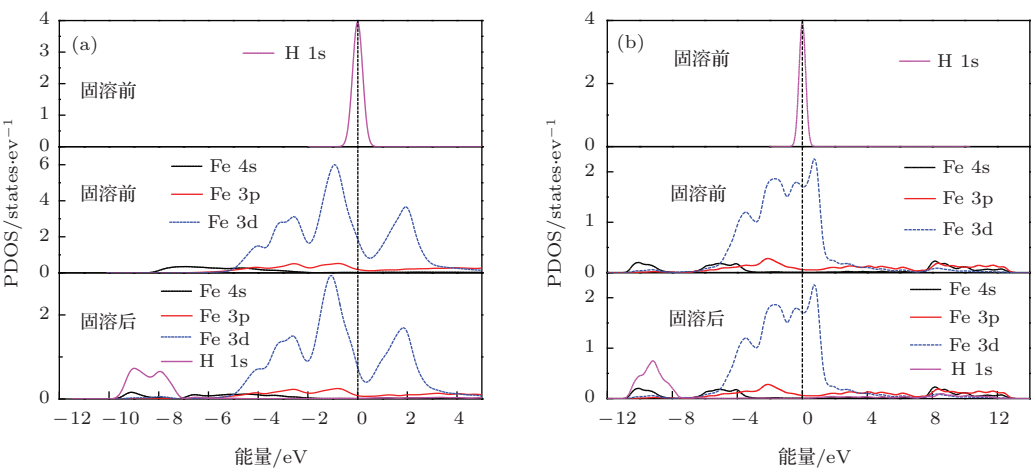


图 5 (网刊彩色) 氢原子处于最优占位下的 α -Fe-H 晶体和 γ -Fe-H 晶体 (8Fe : 1H) 的最近邻 Fe, H 原子态密度 (a) H 位于四面体间隙的 α -Fe-H 晶体; (b) H 位于八面体间隙的 γ -Fe-H 晶体

氢原子处于八面体间隙位的 γ -Fe-H晶体(8Fe:1H)的Fe, H原子电子态密度如图5(b)所示. 从图中同样可以看出, 在氢原子进入 γ -Fe晶体八面体间隙后, H原子的1s轨道电子向左移动-11—7.5 eV区域, 此区域正好与Fe原子的4s轨道电子存在一定重合, 这表明 γ -Fe晶体中Fe, H原子之间的微弱作用实际上也是由H的1s轨道电子和Fe的4s轨道电子所贡献.

为了更为直观地分析H原子固溶后对 α -Fe和 γ -Fe晶格的影响, 本文得到了最优占位下的 α -Fe-H晶体(8Fe:1H)和 γ -Fe-H(8Fe:1H)晶体的电荷

差分密度, 如图6所示, 其中红色代表得电子, 蓝色代表失电子. 从图6(a)中可以看出, H原子呈红色, 而近邻Fe原子呈蓝色, 这表明间隙H原子从近邻Fe原子处得到了少量电子, 并且与较远处的Fe原子相比, 最近邻Fe原子周围的自由电子也发生了一定变化, 可能会导致Fe原子之间的作用力减弱, 这在一定程度上能够解释 α -Fe-H晶体结合能低于 α -Fe晶体的事实. 图6(b)所示为 γ -Fe-H晶体的差分电荷密度. 由图可知, 处于八面体间隙位的H原子也从近邻Fe原子处得到了少量电子, 使得近邻Fe原子呈失电子状态.

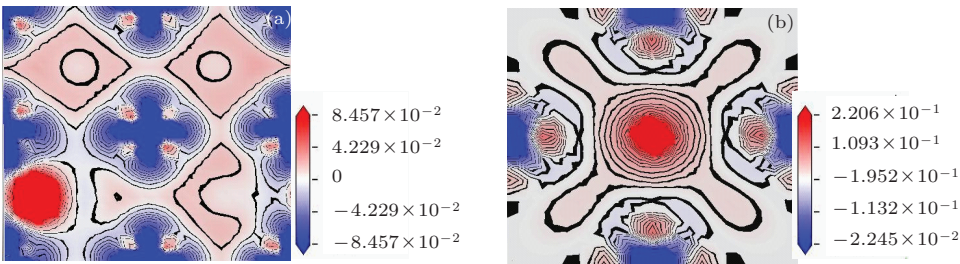


图6 (网刊彩色) α -Fe-H 和 γ -Fe-H 晶体的电荷差分密度 (a) α -Fe-H (8Fe:1H); (b) γ -Fe-H (8Fe:1H) (图 中所标注“Fe”为间隙H原子的最近邻Fe原子)

表 11 α -Fe, α -Fe-H, γ -Fe 和 γ -Fe-H 晶体原子轨道电荷布居

晶体模型	原子	各轨道上电子占据数			总电荷	净电荷	键布居
		s	p	d			
α -Fe	Fe	0.64	0.74	6.62	8.00	0	—
α -Fe-H	H	1.32	0	0	1.32	-0.32	0.10
(8Fe:1H)	Fe	0.56	0.71	6.64	7.91	0.09	
γ -Fe	Fe	0.86	0.46	6.68	8.00	0	—
γ -Fe-H	H	1.31	0	0	1.31	-0.31	0.34
(8Fe:1H)	Fe	0.75	0.41	6.73	7.89	0.11	

为了更为清楚地理解Fe, H之间的成键情况, 本文对比讨论了 α -Fe和 α -Fe-H(8Fe:1H)以及 γ -Fe和 γ -Fe-H(8Fe:1H)晶体原子轨道的电荷布居, 如表11所示. 可以看出, H原子在 α -Fe和 γ -Fe中固溶后, Fe-H之间的相互作用主要是在H的1s电子轨道和Fe的4s电子轨道之间, 两者之间存在电荷转移, 而Fe的3p轨道和3d轨道电子几乎没有变化, 这与态密度分析所得结论是一致的. 从键布居值来看, α -Fe-H和 γ -Fe-H晶体的键布居值分别为0.10和0.34, 后者比前者略大, 这主要是由于 γ -Fe-H晶体中的H原子处于八面体间隙位, 可能同时与六个Fe原子存在一定作用, 而 α -Fe-H中H原

子则处于四面体间隙位, 仅仅与四个Fe原子存在作用力. 不过由于电荷转移较少, 键布居值也并不大, 间隙H原子与 α -Fe和 γ -Fe晶体的作用力并不强, 这可能会导致进入Fe晶格的H原子容易在晶格内迁移, 并且在空位、位错、晶界等缺陷处积聚生成分子氢, 从而造成氢内压、氢鼓泡等严重后果.

4 结 论

本文采用密度泛函理论方法研究了不同氢浓度下的 α -Fe-H和 γ -Fe-H晶体结构, 从晶格畸变、结合能、溶解热等多个角度分析了H原子的最优占位, 探讨了H原子在 α -Fe和 γ -Fe中溶解度较低的物理原因, 全面解析了H原子对 α -Fe和 γ -Fe晶体的影响作用. 结论如下:

- 1) H原子在 α -Fe中优先占据四面体间隙位, 而在 γ -Fe中优先占据八面体间隙位, 并且H原子的进入将引起晶体晶格畸变, 畸变程度与氢含量呈正相关;
- 2) 溶解热计算表明, H原子难以固溶于 α -Fe和 γ -Fe中, 这与相关的实验研究相符; 而结合能计算发现, 间隙H原子的进入, 能够降低 α -Fe和 γ -Fe晶体的稳定性;

3) 当H原子在 α -Fe和 γ -Fe中最优占位时, 其与Fe晶格的相互作用主要由H原子的1s轨道电子和Fe原子的4s轨道电子所贡献, 二者间的作用力较弱.

参考文献

- [1] Yang Z K 1984 *Chem. Industry and Refining Mach.* **13** 5 (in Chinese) [杨志康 1984 化工炼油机械 **13** 5]
- [2] Wan X J 1979 *J. Mater. Protect.* **Z1** 11 (in Chinese) [万晓景 1979 材料保护 **Z1** 11]
- [3] Chu W Y 1988 *Hydrogen Damage and Delayed Fracture* (Beijing: Metallurgical Industry Press) (in Chinese) [褚武扬 1988 氢损伤与滞后断裂 (北京: 冶金工业出版社)]
- [4] Martin A S Manchester F D 1990 *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** 173
- [5] Lee B J, Jang J W 2007 *Acta Mater.* **55** 6779
- [6] Fukai Y 1983 *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** 207
- [7] Yang Z J 1966 *Acta Phys. Sin.* **22** 294 (in Chinese) [杨正举 1966 物理学报 **22** 294]
- [8] Paxton A T, Elsässer C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 1
- [9] Jiang D E, Carter E A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 064102
- [10] Hayward E, Deo C 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 425402
- [11] Simonetti S, Saravia D R, Brizuela G, Juan A 2010 *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 5957
- [12] Payne M C, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmataskaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [14] White J A, Bird D M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4954
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Zhang Y, Yang W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 890
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Jiang D E, Carter E A 2005 *Surf. Sci.* **583** 60
- [19] Seki I, Nagata K 2005 *ISIJ Int.* **45** 1789
- [20] Zhang J J, Zhang H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4143 (in Chinese) [张建军, 张红 2010 物理学报 **59** 4143]
- [21] Zhang S, Qin Y, Ma M F, Lu C, Li G Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013601
- [22] Cheng D D, Kuang X Y, Zhao Y R, Shao P, Li Y F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 063601
- [23] Bozzolo G, Ferrante J 1992 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **46** 8600
- [24] Troiano A R 1960 *Trans. ASM* **52** 54

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal*

Zhang Feng-Chun¹⁾ Li Chun-Fu^{1)†} Wen Ping¹⁾ Luo Qiang²⁾ Ran Zeng-Ling³⁾

1) (State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

2) (College of Science, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

3) (Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communication of the Ministry of Education, University of Electronics Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

(Received 9 June 2014; revised manuscript received 10 July 2014)

Abstract

In this paper, the site occupations of H under different mole ratios in interstitials of α -Fe and γ -Fe are studied by the first principles method based on the density functional theory. The total energy of the steady state crystal, binding energy, solution heat, density of states, charge density difference and charge population are calculated. The interaction between interstitial H and Fe lattice is analyzed. The influences of hydrogen dissolution on electronic structure of α -Fe and γ -Fe are discussed. The results show that the dissolved hydrogen leads to the lattice distortions of α -Fe and γ -Fe, and the volume expansion ratio increases with the dissolved quantity of hydrogen increasing. The energy analysis indicates that the hydrogen preferentially occupies the tetrahedral interstitial of α -Fe, while in the γ -Fe it preferentially occupies the octahedral interstitial. The analyses of density state, charge density difference and charge population reveal that the interaction between interstitial hydrogen and Fe lattice is contributed by the H 1s orbital and Fe 4s orbital, and this interaction is relatively weak, which is one of the main reasons for lower solid solubility of hydrogen in Fe lattice.

Keywords: metal Fe, interstitials hydrogen atom, first principles, solution heat

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.63.227101

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA06A105) and the Fund of State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, China (Grant No. PLN0609).

† Corresponding author. E-mail: lichunfu10@163.com