

有效介质理论计算 He 原子在金属钒中的扩散行为*

吴仲成 彭述明 杨茂年 龙兴贵 刘琼

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳, 621900)

摘要 采用有效介质理论, 并考虑晶格弛豫的影响计算 He 原子在金属钒中的嵌入能, 通过能量分析推测 He 原子在金属钒中可能的扩散路径和扩散势垒. 计算结果表明, He 原子在金属钒 bcc 结构的四面体间隙位置有能量的最低点, 为 4.37 eV, 在八面体间隙位置嵌入能比四面体间隙位置的稍大, He 原子在金属钒的 bcc 结构中最有可能在 (100) 面内沿着由位置 (1, 1/4, 1/2), (1, 1/2, 1/2), (1, 3/4, 1/2) 联成的直线 (或其等价晶面相应连线) 向外扩散.

关键词 钒, He 原子, 有效介质理论, 弛豫, 嵌入能, 扩散势垒

中图分类号 TG111.6

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)01-0036-04

CALCULATION OF DIFFUSION BARRIERS FOR HELIUM ATOM IN VANADIUM BY EFFECTIVE MEDIUM THEORY

WU Zhongcheng, PENG Shuming, YANG Maonian, LONG Xinggui, LIU Qiong
Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900
Correspondent: WU Zhongcheng, Tel: (0816)2485268, E-mail: wlzc@yahoo.com.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50131050)
Manuscript received 2003-01-23, in revised form 2003-04-16

ABSTRACT The diffusion barriers for the single helium atom in vanadium are studied by effective medium theory, in which the structure relaxation caused by the embedded atom is considered. The most possible diffusion path and diffusion barrier are determined. A single helium atom has the minimum energy about 4.37 eV in the tetrahedral interstitial site of bcc vanadium, and the embedding energy in octahedral interstitial site is larger than that in tetrahedral interstitial site. Helium atom in the bcc vanadium crystal diffuses along the path linked with positions (1, 1/4, 1/2), (1, 1/2, 1/2) and (1, 3/4, 1/2) on the (1 0 0) plane or the equivalent paths on corresponding planes.

KEY WORDS vanadium, helium atom, effective medium theory, relaxation, embedding energy, diffusion barrier

随着核技术的不断发展, He 原子在金属中的行为越来越成为人们所关注的一个重要问题, 例如在反应堆中由于氦扩散引起的对反应堆第一壁材料的影响, 以及在氙的贮存过程中会发生 β 衰变产生 He, He 的产生对材料的性质产生影响. 因此研究 He 在金属中的扩散行为是核材料研究中的一个关键问题. 目前, 不少学者开展了金属中 He 行为的初步实验和理论研究^[1-5], 获得了相应的研究成果, 但对 He 在金属中的存在形式和扩散行为尚未有一致的认识. 固体表面原子吸附体系以及含有杂质的固体的总的电子能都被准确的计算过, 但是, 最简单的体系即使使用了 Hartree-Fock 的局域密度泛函理论计算仍然显得

十分困难, 尤其是在体系的对称性很低的情况下. 因此用混合系统成分组成的性质来估算这种体系的总能的方法成为一种重要的理论. 本工作利用了有效介质理论计算了 He 在金属钒中的扩散行为, 为揭示 He 原子在 bcc 型晶体结构中的行为提供理论依据.

1 计算方法

有效介质理论是基于量子力学局域密度泛函理论的一种近似方法, 基本的思路是用 ΔE^{hom} 替代 ΔE , ΔE^{hom} 指的是嵌入原子在均衡电子气中的能量, ΔE 指的是实际的非均衡电子气中 He 原子的能量. 即嵌入原子在均衡电子气密度体系的能量与实际位置 $p_0(\vec{y})$ 处相等, 实际的非均衡环境用有效介质来替代. 最简单的表述为: 基体的影响仅仅通过它的电子密度得到体现, 而原子的性质被包含在 $\Delta E^{\text{hom}}(\rho_0)$ 中, 这里 $\Delta E^{\text{hom}}(\rho_0)$ 属于球状平衡体系, 这样就使得电子之间相互作用势的计算得到简化. 另外, $\Delta E^{\text{hom}}(\rho_0)$ 能对所有的原子一次性

* 国家自然科学基金资助项目 50131050

收到初稿日期: 2003-01-23, 收到修改稿日期: 2003-04-16

作者简介: 吴仲成, 1978 年生, 男, 硕士生

计算完成, 这个构想可以实施于所有原子的局域密度泛函近似.

在研究了金属单质中氢杂质的扩散行为后, Norskov 等^[1,2]发现氢原子在该电子结构中的总能由局部环境所决定, 在进一步的研究中发现 He 原子也存在类似的性质, 具体的计算方法如下:

(1) 金属中嵌入能由下面的公式所决定

$$\Delta E(\vec{r}) = \alpha_{\text{eff}} \bar{n}_0(\vec{r}, \vec{R}_i) \quad (1)$$

其中, 常数 α_{eff} 为 $149 \text{ eV} \cdot a_0^3$, $\bar{n}_0(\vec{r}, \vec{R}_i)$ 指的是 \vec{R}_i 处的单个原子在 \vec{r} 处的有效电荷分布密度, 它由下式决定

$$\bar{n}_0(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \varphi_a(|\vec{r} - \vec{r}'|) n_0(\vec{r}') / \int d\vec{r}' \varphi_a(\vec{r}') \quad (2)$$

即有效电荷密度由空间真实电荷密度分布经过嵌入原子空间电势加权而来.

(2) 一般情形下, 嵌入能是平均电荷密度的泛函

$$\Delta E = \Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}(\bar{n}_0(\vec{r}, \vec{R}_i)) \quad (3)$$

泛函形式 $\Delta E_{\text{eff}}^{\text{hom}}$ 反映了原子对外电荷环境的响应, 而平均电荷密度反映了外界电荷结构.

(3) 对于 He 原子, 在由多个原子联合组成的电环境中, 存在

$$\Delta E(\vec{r}) = \sum_i \alpha_{\text{eff}} \bar{n}_0(\vec{r}, \vec{R}_i) \quad (4)$$

(4) 晶格位的原子所受到的作用力为

$$\vec{F}(\vec{R}_i) = -\nabla_{\vec{R}_i} \Delta E(\vec{r}) \quad (5)$$

$\nabla_{\vec{R}_i}$ 是随着 \vec{R}_i 变化的能量梯度算符.

(5) 晶格位的原子在这一作用下的晶格弛豫为

$$u^\alpha(\vec{R}_i) = \sum_{j,\beta} G_{\alpha\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) F^\beta(\vec{R}_j + \vec{u}(\vec{R}_j)) \quad (6)$$

$u^\alpha(\vec{R}_i)$ 为一个在 \vec{R}_i 位置处的晶格原子在 α 方向的位移, $G_{\alpha\beta}(\vec{R}_i, \vec{R}_j)$ 为晶格 Green 函数, 它表示位于 \vec{R}_j 位置的原子由于 \vec{R}_i 位置处的晶格原子受到 β 方向的单位作用力时, 传递给 \vec{R}_i 处的原子, 使它在 α 方向发生的位移.

(6) 晶格位的原子弛豫后, 体系电子密度发生了改变, 需重新回到步骤 (1), 重复此过程, 直到体系自洽;

(7) 体系的能量包括了两个部分, 即体系所具有的嵌入能量, 和晶格弛豫所包含的弹性势能, 弹性势能由下式计算

$$\Delta E_L = \frac{1}{2} \sum_i \vec{F}(\vec{R}_i + \vec{u}(\vec{R}_i)) \cdot \vec{u}(\vec{R}_i) \quad (7)$$

Norskov 等^[1,2]与 Nordlander 等^[3]利用有效介质理论研究了氢原子在金属中的嵌入能和扩散势垒, 获得的

结果与实验结果符合的比较好, 龙德顺等^[4]初步计算了 He 原子在 Mo, W, Ni 等金属中的嵌入能也获得较好的结果. 但是上述研究工作仅仅计算 He 原子在金属中的嵌入能, 并由此判断 He 原子在金属中的相对稳定性, 对于 He 原子的扩散行为机理的研究未作相关的探讨, 而且对 He 原子在吸氢及氢同位素金属 (如 V, Ti 等) 中扩散行为的理论研究也未见报道, 本文工作在此基础上利用有效介质理论并结合 He 原子在金属中的扩散理论开展 He 原子在金属钒中的扩散行为研究, 主要研究了 He 在金属钒中间隙位置发生扩散时可能存在的扩散路径, 通过能量的变化, 计算获得了间隙位置间扩散势垒, 并由扩散势垒判断 He 原子在金属钒中最可几的扩散路径.

2 理论模型和扩散路径分析

2.1 计算的理论模型

金属钒为体心立方 (bcc) 结构, 晶胞常数为 0.3029 nm , 选择 $5 \times 5 \times 5$ 个单胞构成一个超胞作为计算的模型, 根据 He 原子在金属中行为的研究, 从空间几何效应因素考虑, He 原子一般处于金属的四面体或八面体间隙位置上, 图 1 是钒单胞及 (100) 面、(010) 面上的四面体间隙位置及八面体间隙位置示意图. 其中间隙位置也是 He 产生、扩散及稳定存在的位置. 其中, (100) 面上八面体间隙位置坐标为 $(1, 1/2, 1/2)$, 四面体间隙位置坐标为 $(1, 1/2, 3/4)$, $(1, 1/2, 1/4)$, $(1, 1/4, 1/2)$ 和 $(1, 3/4, 1/2)$.

2.2 He 原子在金属钒中可能的扩散路径分析

根据 He 原子在金属中的扩散理论, He 原子在晶格中存在三种扩散机制^[6]: (1) 间隙机制, 即 He 原子从晶格中的一个间隙位置运动到邻近的一个间隙位置; (2) 解离机制, He 原子从一个空位跳出来, 经过几步间隙运动, 又掉入另一个空位中; (3) 空位机制, He 原子在空位之间发生运动. 在完美晶体中间隙机制是 He 扩散的主要机制. 综合考虑扩散机制和几何效应的影响, He 原子

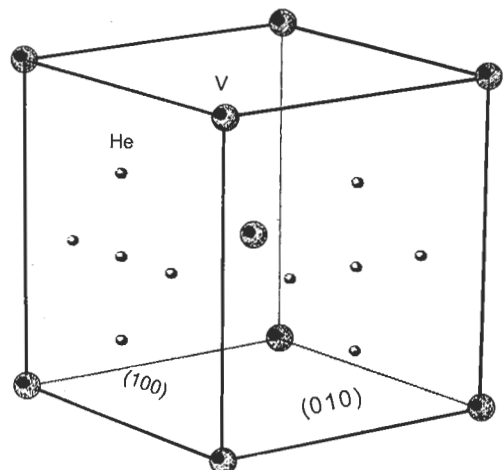


图 1 钒的晶体结构及间隙位置示意图
Fig.1 Crystal structure and interstitials of vanadium

按照间隙机制进行扩散时扩散路径可能有三种：(1) 扩散路径 1(图 2)，为 He 原子在 (100) 面上沿着四面体间隙位置和八面体间隙位置交替扩散，即 He 原子沿着 $(1, 1/4, 1/2)$ ， $(1, 1/2, 1/2)$ ， $(1, 3/4, 1/2)$ 直线路径或 $\langle 010 \rangle$ 方向发生扩散；(2) 扩散路径 2，He 原子仅在 (100) 面上沿着四面体间隙位置发生扩散，即 He 原子沿着 $(1, 1/4, 1/2)$ ， $(1, 1/2, 3/4)$ 连线方向或 $\langle 011 \rangle$ 方向扩散；(3) 扩散路径 3，He 原子在两正交晶面 (100) 和 (010) 的四面体间隙位置之间扩散，即 He 原子沿着 $(1, 3/4, 1/2)$ 与 $(3/4, 1, 1/2)$ 连线方向或 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向扩散。利用有效介质理论计算了 He 原子沿着这三条路径的嵌入能，比较扩散势垒的大小就可以获得 He 原子在金属钒中最可能的扩散路径以及相应的扩散自由程。

3 He 原子在金属钒中嵌入能的计算

3.1 He 原子沿着路径 1 扩散时嵌入能的变化

图 3 中横坐标表示 He 原子扩散的距离，纵坐标表示 He 原子在晶格中嵌入能。在对比了能量变化曲线和 He 在金属中的扩散路径后，发现 A 和 D 点是晶体中晶轴的中点，B 点为四面体间隙位置，C 点为八面体间隙位置。从嵌入能的变化可以看出，He 原子在晶体中的四面体位置存在能量的最低点，嵌入能约为 4.304 eV。八面体间隙位置的能量稍高，嵌入能约为 4.307 eV，但两者嵌入能的差值很小，仅为 0.003 eV。在 A 和 D 点存在势垒，嵌入能的大小分别约为 4.318 和 4.323 eV，嵌入能的变化和计算之前的设想很接近，与计算得到的体系的电子密度也是一致的。A 点的能量比 D 点的低是由于计算所选模型存在边界条件使 A 点更靠近晶体表面所致。

3.2 He 原子沿着路径 2, 3 扩散时嵌入能的变化

图 4 给出了 He 原子沿着路径 2, 3 发生扩散时的嵌入能的变化。圆点表示 He 原子沿着路径 2 扩散时的嵌入能的变化。三角表示 He 原子沿着路径 3 扩散时的嵌入能的变化。

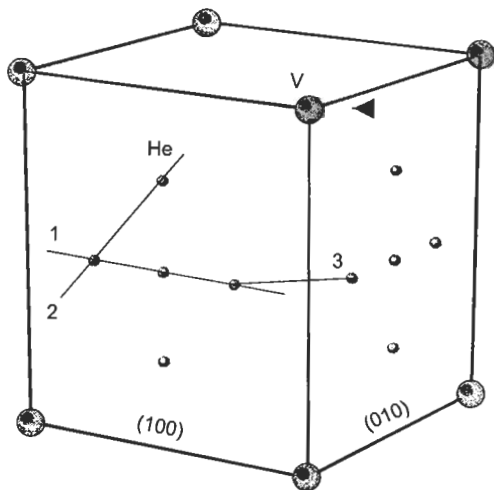


图 2 He 原子在金属钒中三种扩散路径

Fig.2 Three diffusion paths of helium atom in vanadium crystal

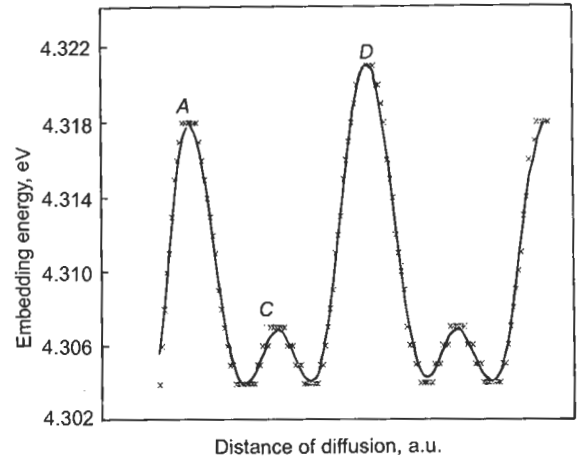


图 3 He 原子沿着路径 1 进行扩散时嵌入能变化

Fig.3 Change of embedding energy of helium atom diffusion along the path 1

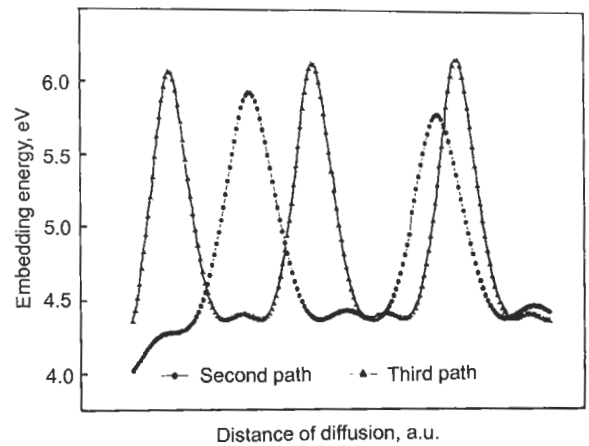


图 4 He 原子沿着路径 2, 3 进行扩散时的嵌入能变化

Fig.4 Changes of embedding energies of helium atom diffusion along the paths 2 and 3

能分布，三角表示 He 原子沿着路径 3 扩散时的嵌入能分布。He 原子在晶体中的四面体间隙位置同样存在能量的最低点，八面体间隙位置的嵌入能比四面体间隙位置的嵌入能高。其中在 (100) 平面内沿着 $(0, 1/2, 1/4)$ ， $(0, 3/4, 1/2)$ 这样的直线发生扩散时四面体间隙的嵌入能约为 4.372 eV，最高点的嵌入能约为 5.746 eV，两相邻四面体间隙位置之间的扩散势垒约为 1.374 eV。在 (100)，(010) 两正交平面之间沿着 $(0, 3/4, 1/2)$ ， $(1/4, 0, 1/2)$ 发生直线扩散时四面体间隙的嵌入能约为 4.368 eV，最高点的嵌入能约为 6.021 eV，He 原子沿着两正交平面相邻四面体间隙位置之间的扩散势垒约为 1.653 eV。

4 讨论

上面三种扩散计算的结果与 Wilson 等^[5]利用两体对势理论计算的嵌入能 4.61 eV 基本吻合，说明利用有效介质理论来计算 He 原子在金属钒中扩散势垒是一种有效

的近似方法. 金属钒中 He 原子三种扩散方式在四面体间隙的中心位置附近都存在能量的最小值, 而且嵌入能接近 4.3 eV. He 原子在八面体间隙位置的嵌入能要大于四面体. 但两者相差很小, 大约为 0.003 V, 说明 He 原子可能在与八面体相邻的两个四面体中作来回的振动. 计算结果表明, He 原子在钒晶体中四面体间隙位置存在时最稳定. 从三种扩散间隙位置之间的扩散势垒来看, He 原子在金属钒晶体中以沿着 (100) 面, 按照四面体间隙和八面体间隙交替直线向外扩散的方式可能性最大, 其势垒大小为 0.017 eV, 远小于在 (100) 面上在四面体间隙位置之间进行直线扩散或是在两正交平面 (100) 面和 (010) 面的四面体间隙位置之间的扩散时的势垒. 即 He 原子主要沿着 bcc 结构 (100) 面, 按照四面体间隙和八面体间隙交替直线向外释放或在这个面上发生聚集. 研究 He 在金属中的行为主要的目的是找到一种能够有良好的固 He 性能的材料, 以前研究者们总想找到一种材料能把 He 固定在其产生的初始位置, 最近的实验和理论研究表明, 往往是在 He 产生的早期就发生 He 扩散的材料反而能很好的固氮, 本计算的结果也很好验证了这种推测, 可以看出,

He 在金属中的扩散势垒其实是非常小的.

5 结论

本工作利用有效介质理论计算了 He 在金属钒中的扩散势垒, 计算的结果表明, He 在金属钒 bcc 结构的四面体间隙位置存在势能的最低点, 与实验的结果符合; He 原子最有可能在 (100) 晶面上沿着 $(1, 1/4, 1/2)$, $(1, 1/2, 1/2)$, $(1, 3/4, 1/2)$ 联线路径或其等价晶面上相应联线发生扩散.

参考文献

- [1] Norskov J K, Lang N D. *Phys. Rev*, 1980; B21: 2131
- [2] Norskov J K. *Phys Rev*, 1982; B26: 2875
- [3] Nordlander P, Norskov J K, Besenbacher F. *J Phys F: Met Phys*, 1986; 16: 1161
- [4] Long D S, Wang Y S. *Chin J Atomic Molecular Phys*, (龙德顺, 王炎林. 原子与分子物理学报, 1998; 7: 231)
- [5] Wilson W D, Johnson R A. In: Geehlen P C, Beeler J R, Jaffee R I eds., *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*. New York: Plenum Press, 1972: 375
- [6] Lasser R. *Tritium and Helium-3 in Metals*. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 108