文章编号：1000-5773(2008)03-0225-07

# 压力对金属铌中氦原子凝聚的影响*

刘志明，崔 田，何文炯，邹广田，韦孟伏，陈长安

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012）

**摘要**：采用零温条件下的赝势-平面波方法和有限温度下的 Car-Parrinello 分子动力学方法，模拟了不同压力环境下氦原子在金属铌中的行为特征，研究了宿主缺陷和氦泡的形成机制。结果表明，闭电子壳层的氦原子在金属铌中具有刚球模型特征，其占据区域为金属自由电子的禁区，从而破坏铌原子之间的金属性键合。在常温条件下，局域高浓度的氦原子优先凝聚于近邻宿主空位缺陷处，从而形成氦泡；完整晶格中高浓度的氦将促使铌原子易位，形成间隙-空位模式的宿主缺陷，氦原子聚集于空位区域。完整宿主在压力(40 GPa)的作用下，晶格参数减小，铌原子之间的相互作用增强，尽管氦原子的存在削弱了铌原子之间的相互作用，位于格点上的铌原子仍难以借助热振动偏离格点形成空位，因而未能形成间隙-空位对和氦泡。

**关键词**：第一性原理；分子动力学；压力效应；杂质；氦泡

**中图分类号**：O521；O481.1 **文献标识码**：A

## 1 引 言

氦原子在过渡金属中的基本行为和对宿主的影响在过去的数十年中一直倍受关注，主要原因在于无论是裂变堆还是聚变堆的容器或墙体材料，都面临着大剂量、高浓度的轻原子注入，导致材料改性、老化和损伤，从而影响反应堆的安全运行和寿命[1]。在该领域内，氦原子的渗透和凝聚机制是极为重要的研究课题，虽然经过理论和实验研究分析使得我们对此形成了初步的认识，但仍然存在一些不很明确的问题有待于解决。本工作采用理论分析方法，研究了氦原子的存在方式、氦泡的形成以及宿主缺陷和压力因素对氦泡的影响等问题，深入研究了氢氦杂质行为的差异性。

小原子在金属中的行为研究可以回溯到 20 世纪初[2]，其间实验方法和理论研究手段得到了长足的发展，得到了尤其是氢原子行为的丰富信息。20 世纪中期以来，聚变反应堆研究的进展使得有关金属中的氦问题倍受关注。鉴于氢氦原子的电子结构存在巨大差异，氦原子不易进入金属，因此一旦氦原子注入到金属中，必将导致材料发生完全不同于氢杂质效应的损伤。金属中的杂质氢原子一般占据间隙位置，而氦原子则可能占据间隙和替位位置(俘获)，高浓度的氦可能使得宿主产生空位-间隙对。W. D. Wilson, M. I. Baskes 和 C. L. Bission 计算了多至 10 个氦原子在最多 4 个空位缺陷中($He_nV_m$)的结合性质，证明常温下 5 到 8 个氦原子可以聚集到一个空位缺陷，认为氦泡的形成缘于 $He_nV$ 结构的四近邻晶格渗透机制[3]。W. D. Wilson, C. L. Bisson 和 M. I. Baskes[4] 详细地研究了氦原子在金属中的自陷问题，他们认为少量聚集状态的氦原子即可导致宿主空位-自间隙对的形成，并且有随着氦原子数目

* **收稿日期**：2007-09-18；**修回日期**：2007-11-16

**基金项目**：国家自然科学基金(10574053，10674053)；2003 年度教育部优秀青年教授资助计划；2004 年教育部新世纪优秀人才支持计划；国家重点基础研究发展计划项目(2005CB724400，2001CB711201)；教育部科技创新工程重大项目培育资金(2004_295)；2007 年度长江学者奖励计划以及长江学者创新团队计划(IRT0625)

**作者简介**：刘志明(1965—)，男，博士研究生. E-mail：liuzhiming82@hotmail.com

**通讯作者**：崔 田，教授，博士研究生导师，主要研究方向为凝聚态理论与计算机模拟. E-mail：tiancui@sohu.com

而增加的趋势。基于分子动力学模拟和正电子态分析，K. O. Jensen 和 R. M. Nieminen 建立了氦泡中氦原子密度和正电子寿命之间的关系[5]，推动了氦泡性质的探测分析技术的发展，在此基础上研究了其它稀有气体在金属中的凝聚问题[6]。R. Raajaraman，B. Viswannathan，M. C. Valsakumar 和 K. P. Gopinathan 采用正电子湮灭技术研究了 Pt 中氦泡的形成和长大规律[7]。B. C. Birtcher，S. E. Donnelly，C. Templier 采用原位透射电镜技术测定了重离子辐射条件下铝膜中氦泡的演化，确定了 Xe 重离子轰击导致氦泡间铝原子促成氦泡聚集长大的氦泡生长机制[8]。该组的 S. E. Donnelly，R. C. Birtcher，C. Templier，V. Vishnyakov[9] 随后采用同样的方法研究了氩 Ar 离子辐射环境下金膜中的氦泡响应。R. Vassen，H. Trinkaus，P. Jung 认为，氦泡在铁、钒中的迁移和生长分别借助于表面扩散和体扩散（空位缺陷下的晶格渗透）[10]。

本工作从另一角度研究氦原子在金属中的凝聚、渗透现象：采用小晶胞周期模型和 Cluster 模型探究铌中氦原子的电子结构和价电荷密度分布。结果表明，氦原子对金属价电子而言表现为刚球势模型，其作用是在费米海中制造自由电子空洞，从而削弱甚至破坏铌原子之间的金属性键合。在常温（300 K）、外压为 0～70 GPa 范围内进行的分子动力学模拟表明，常压下局域密集分布氦原子的这种作用导致宿主原子热缺陷的产生，氦原子凝聚于缺陷位置，形成氦泡。在高压力条件下，铌原子距离减小，相互作用增强，氦原子的作用相对减弱，不易发生易位，没有观察到氦泡的形成。

## 2 模型和方法

### 2.1 氦原子初始位置的确定

为了确定大体系模拟中氦原子的初始位置，采用 $Nb_2He$ 周期模型研究氦在金属铌中的可能稳定俘获点问题。选取铌初晶胞填隙一个氦原子，即确定化学配比的结构，虽然在几何尺度和浓度方面与实际杂质模型存在很大的差异，却可以提供有关氦原子在铌中最可能俘获的定性信息。为此，在铌原胞（100）面上移动氦原子进行总能计算，目的在于通过氦子晶格和铌子晶格的相对移动，对氦铌相互作用势加以描述，从而初步确定氦原子的最低能量位置，作为低浓度模型的初始位置。

从图 1 可见，$T$ 点（4 个近邻等价铌原子构成的四面体中心）为氦原子的平衡点（阱），而 $O$ 点（单胞面心点，为 6 个不等价近邻构成的八面体中心）和 $S$ 点（最近邻 $T$ 点连线中点）则是势能鞍点。氦原子处于 $O$ 点将导致体系的总能急剧上升。其原因在于如果氦原子占据 $O$ 点，则与最近邻铌原子之间的距离（即与体心原子的间距，$a/2$）远小于和次近邻原子之间的距离（与顶点原子间距为 $a \cdot \mathrm{sqrt}(1/2)$，也小于 $T$ 点与铌之间的距离（约为 $a \cdot \mathrm{sqrt}(5)/4$），说明氦原子在铌中的填隙过程中力求避开近邻、次近邻铌原子之间的直接相互作用区域（键和连线）。

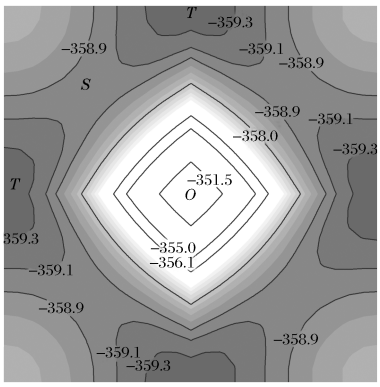



图 1 铌单胞（100）面上氦原子势

Fig. 1 Lattice potential of He on (100) surface of conventional Nb cell

氦在 $Nb_2He$ 中充分表现了其满壳层原子所具有的电子结构稳定性。体系的电子结构如图 2 所示，不同特殊点配置分别以 $T$、$S$、$O$ 加以区分。位于 $T$ 点，氦原子的能带为一个高而窄的尖峰，说明此时受到的铌晶格势作用较弱。在 $S$ 点附近，铌氦之间的作用增强，导致氦能级展宽，但是没有发生状态峰的明显劈裂，此时的铌 $d$ 带只在费米面附近发生微弱的改变。如果氦原子处在 $O$ 点，则情形完全不同，氦原子在铌的强烈作用下，或者等价地，在试图破坏铌金属键的过程中，氦原子 $s$ 带发生了大幅度的展宽和劈裂，由于作用的相互性，铌价带及其低导带发生劈裂和展宽。值得注意的是，实际在涉及氦原子的环境中，不管氦原子以何种方式存在，只要到达 $O$ 点，就可能导致费米面附近电子态密度的增加（图 2(c)）。

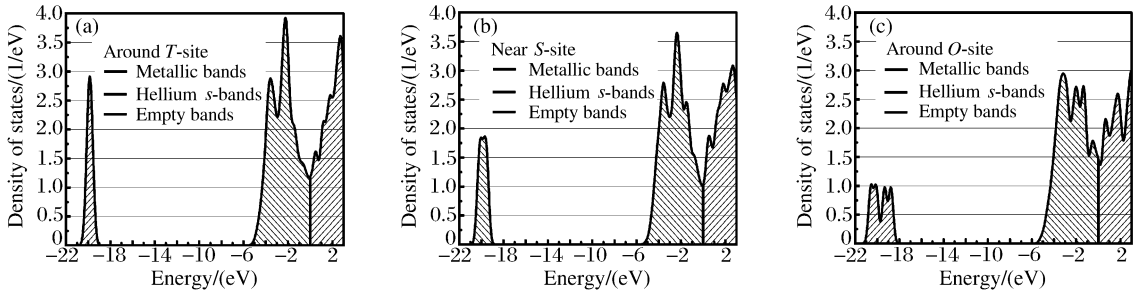



图 2　氦原子置于特殊点 $T$、S、$O$ 处时体系的状态密度分布

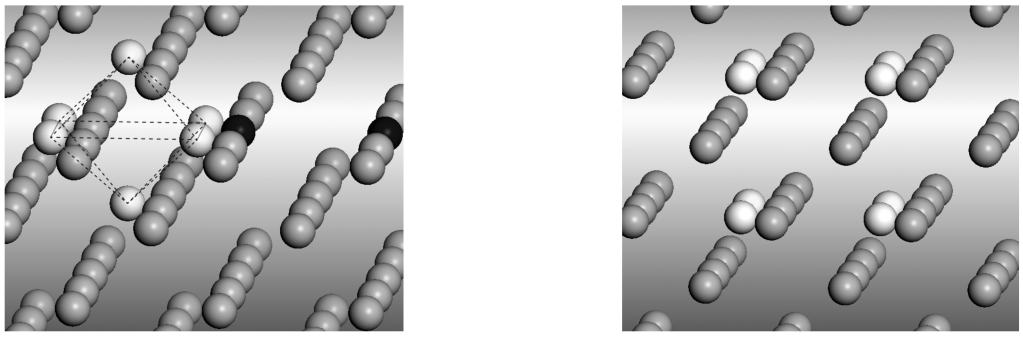
Fig. 2　Total electronic density of states with $T$, $S$, $O$ configurations

## 2.2　分子动力学模型

采用局部密集分布形式为八面体和简立方的初始氦填隙结构,所有氦原子均填隙到完整铌晶格中的 $T$ 点,如图 3 所示。宿主晶胞大小选取 128(4×4×4 单胞)和 250(5×5×5 单胞)原子构成的体心超晶胞。针对氦的八面体分布形式,我们进一步考虑了在氦原子分布区域的近邻和隔邻存在一个宿主空位缺陷的情形,以考察固有缺陷晶格中氦的行为。

作为对比模型,构造了 128 铌原子晶格,将氢原子以与氦原子相同的八面体和四面体分布模式填隙其中,进行动力学模拟。

本工作的分子动力学模拟采用 Car-Parrinello 方法(CPMD)[11],赝势模型选取 Goedecker 势[12],交换关联函数为 Pade 型[13],平面波截断能为 680 eV。



(a) Octahedron　　(b) Simple cubic

图 3　分子动力学模拟初始结构

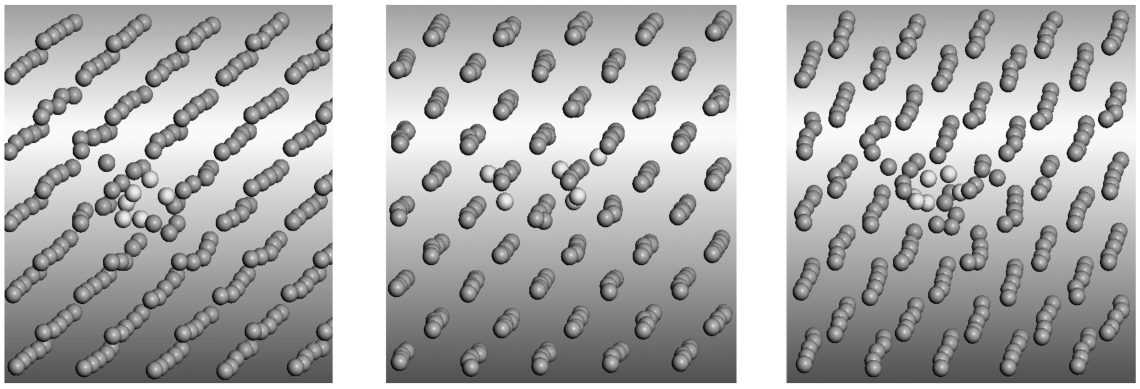
Fig. 3　Initial helium configurations of the supercells for molecular dynamics simulations

# 3　结果讨论

## 3.1　256 原子超晶胞中含有 6 个氦原子的金属铌体系

采用图 3(a)模型,金属铌原子位于理想的 bcc 格点,氦原子处于八面体分布的 6 个近邻铌四面体中心,在常温常压条件下,经过等压系综的分子动力学模拟,达到热力学平衡状态后,氦原子脱离初始位置,相互接近,形成氦原子团(氦泡),同时排开原子团占据区域的宿主铌原子,如图 4(a)所示。如果在靠近氦原子区域存在宿主空位,则靠近空位的氦原子直接向空位渗透凝聚,远离空位的氦原子则在原间隙位置附近热运动(图 4(b));当空位远离氦原子分布区域时,氦原子不能到达空位,只是在空位附近聚集,氦原子团周围靠近缺陷方向上的铌原子发生较强的易位(图 4(c))。3 种模型的氦原子聚集状态对应的径向分布函数示于图 5。图 5 的统计结果表明,常温常压下在存在隔邻空位的体系中,氦泡中氦的集中程度最高,说明隔邻空位缺陷的存在更容易造成氦原子分布区域内的铌自间隙-空位对缺陷的形成;而近邻空位体系中其集中程度最低,宿主弛豫微弱,印证了氦原子替位结构(空位俘获)的稳定性,同

时说明一个空位缺陷可以与多个氦原子结合(本文为 4 个),与文献[3]的结论相吻合,更进一步地表明,常温下铌中的原位缺陷可能容纳多个氦原子而不对周围宿主结构产生过度损伤。



(a) Perfect host (b) Host vacancy at the octahedron center (c) Further vacancy

图 4 热平衡状态下形成氦泡时体系的瞬时位形

Fig. 4 Snapshots of the models after they reach thermal equilibrium

在完整宿主晶格中以简立方方式(图 3(b)结构)分布 8 个氦原子,达到热力学平衡状态,氦原子在各自的预置 $T$ 点附近热运动,没有发生氦的凝聚,说明氦发生凝聚的前提条件是,必须有足够高的局域分布密度或者较高的局域注入浓度。

## 3.2 128 个原子铌体系中氢氦动力学模拟对比

模拟了局域密度分布不同的 6 个和 8 个氢/氦原子存在时的动力学特性。杂质氢/氦原子分布及其间距与图 3 所示相同,宿主均为 128 铌原子的完整晶格。对于八面体布置的初始结构,氦原子则仅在常压下发生凝聚。图 6(a)为常压下、平衡态体系的杂质对分布函数。其中氢原子呈现尖锐的双峰结构,具有典型的离散分布特征,最近邻氢原子间距维持在初始间距附近,没有发生凝聚;氦原子出现凝聚现象,但存在主峰和次峰结构,两峰位置都小于氦原子之间的初始间距,说明 6/134 体系中氦原子能够发生凝聚,但不如 6/256 体系凝聚现象显著,表明氦团与其镜像之间的相互影响已经不可忽略。常温、高压(40 GPa)的结果显示,无论氢还是氦都没有相互接近,不发生凝聚(如图 6(b)),说明高压下氦原子对宿主的破坏力减弱。

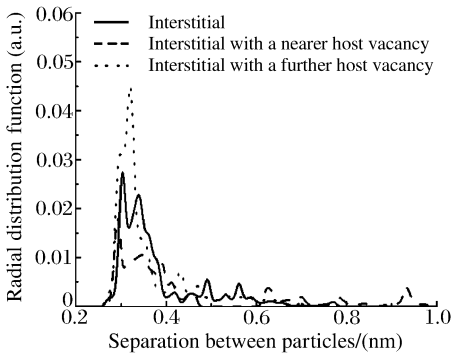
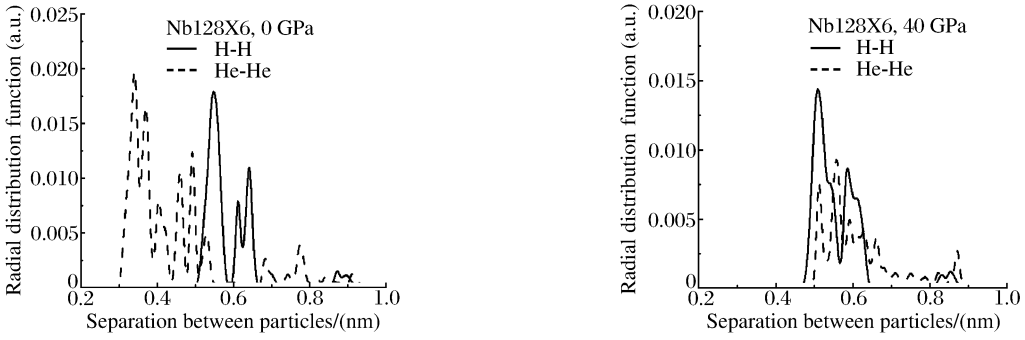



图 5 Nb256He6 体系中的氦-氦径向分布函数

Fig. 5 Radial distribution functions of Nb256He6 system




(a) 0 GPa (b) 40 GPa

图 6 常压和高压条件下 Nb128HX6(X=H,He)体系中原子的平衡分布

Fig. 6 Radial distributions of Nb128X6(X=H,He) under ambient pressure and a pressure of 40 GPa

拉开杂质原子之间的间距可以检验氦原子的凝聚与其局域密度之间的依赖性。因此构造如图 3(b)所示的结构,在 Nb128 中填隙 8 个氢/氦原子,8 个原子各占据一个立方体顶点。显然,杂质原子近邻间距大于 6/256 和 6/134 模型中的杂质间距,在常温常压下进行模拟。杂质之间的对分布函数图 7 清楚地表明,氦原子和氢原子都没有发生凝聚现象。

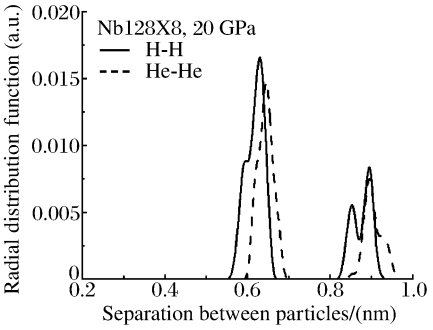



图 7　Nb128X8(X=H,He)常温条件下的动力学模拟

Fig. 7　Dynamical simulations of Nb128X8(X=H,He) systems at room temperature and different pressures

## 3.3　金属铌中氦氢动力学特性差异分析

不同局域密度和压力、杂质原子种类的动力学模拟结果表明,常温条件下在所研究的杂质浓度、局域密度和压力范围内,氢原子在金属铌中不能发生凝聚,氦原子在一定条件下可以聚集成泡。成泡与否取决于氦原子的局域密度分布、高密度分布氦原子区域之间间距以及外界条件。从模拟结果来看,氦在常压下较之于高压条件下更加易于凝结成泡,通过对模型中单个氦原子占据的空间计算,发生氦凝聚的局域密度应当大于每个铌单胞一个氦(对应于 128 个铌原子构成晶格中分布 8 个氦的情形)。

为什么在过渡金属中氢和氦会出现这些差异呢?氢氦在金属中的行为缘于其原子结构的差异性。我们开展的关于氢和氦在铌中的电子结构与浓度、占据位置之间的依赖性研究结果表明,在同样的 $T$ 点占据前提下,氢原子在金属铌中呈现稳定的负离子性,其相互作用体现在氢离子与铌之间的吸引势部分地补偿了因电荷转移而导致的铌原子相互作用改变,从而削弱了氢杂质对宿主晶格的影响,宿主原子位置能够保持相对稳定;而满壳层的氦原子与铌原子之间则仅发生极为微弱的电荷转移,其间的相互作用主要来源于稳定氦原子占据的空间内对电子的强烈泡利排斥,换言之,氦原子占据的空间完全可以用钢球势来比拟,因此是金属"自由电子"的"禁区",该禁区的建立严重影响了铌之间的"金属性"键合,与氢的情形不同,氦的占据区没有负离子补偿被排挤的电子,因此氦所起的作用是对金属键的完全破坏。

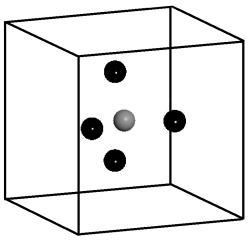


图 8　四铌原子 Cluster

(中心原子为氢或氦,晶格参数 0.660 06 nm)

Fig. 8　4Nb+X(X=H,He,light gray) cluster, lattice parameter $a$=0.660 06 nm

为了直观地解释氢氦在金属中的行为差异,我们构建了近似孤立的四原子体心铌 Cluster(图 8),分别在中心位置放置氢原子和氦原子,在零温条件、相同截断能(1 800 eV,目的是势使径向电荷密度的分析比较得以简化)和 GGA 交换关联近似下,利用 CASTEP[14] 工具进行了单点能的计算,考察以氢、氦原子为中心的径向电荷密度的变化情况。图 9 给出了单质氢、氦和铌、含杂质 Cluster 以及杂质体系中扣除氢/氦、铌体系电荷密度后的平均径向电荷分布。从图中可以清楚地发现,氢原子的出现使得金属价电子向中心聚集(图 9(a)),而在氦原子的占据区内几乎完全排开金属价电子(图 9(b))。图 10(a)、图 10(b)为平行于[100]通过中心原子的平面内的电荷密度转移视图,形象地描绘了氢氦原子对金属的影响图景。图中负值区域表征纯铌体系在该区域的电荷因外来原子的引入而转移到曲面上的凸起区域,因此图 9(a)说明氢原子将金属价电子俘获于体系的中心,形成负离子,虽然将改变 4 个铌原子的相互作用机制,而中心"金属键"并没有因氢的引入而改变其"负电"属性,不足以导致原子力失衡,因此能够维系体系的稳定;相反,氦原子将中心区的金属价电子完全排除到远离四面体心区域,这无疑将导致铌原子的向心一侧呈现正电属性,从而形成强烈排斥。

据此可以得到如下推断,当氦之间距离小到一定程度时,几个氦原子的共同作用必将导致局域金属晶格的畸变和宿主、杂质原子的易位,最终氦原子聚集在有限空间内,最小限度地回避与金属自由电子之间的相互作用。有鉴于此,在局域氦原子密度一定的前提下,氦原子的非对称分布将使铌的原子力失

衡加剧，从而更易于造成宿主易位缺陷，促进氦原子的凝聚。这一点已经由 Nb128He5（即从 Nb128He6 结构中移除一个氦原子）模型的模拟中得到验证（结果图示从略）。

在高压力的作用下，铌原子之间的相互作用增强，构成强烈的金属性相互作用背景，氦原子的作用相对减弱，因此在同样浓度下凝聚现象减弱，甚至消失。

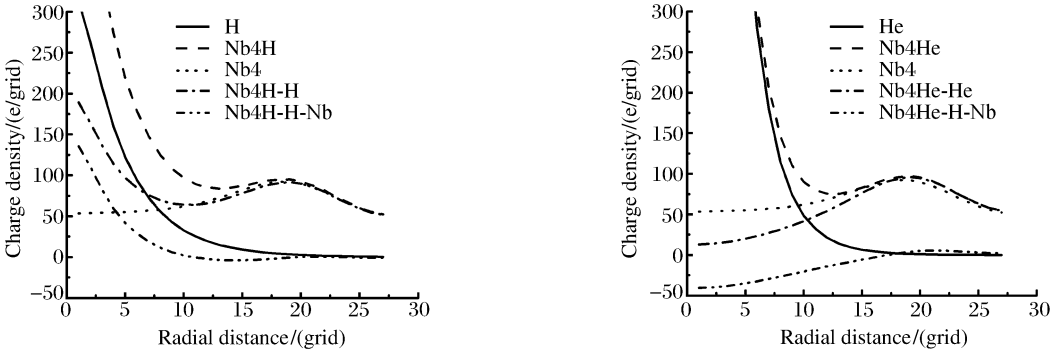



图 9 径向电荷密度分布（氢/氦原子为参考中心；H、He、Nb 标识表征 Cluster 中仅含对应原子；Nb4H-H 代表从 Nb4H 中扣除单个氢原子 Cluster 中的电荷密度分布后的差值，Nb4H-H-Nb 为 Nb4H 的电荷密度分布中扣除 H Cluster、Nb4 Cluster 的剩余电荷密度分布，(b)标识属性同(a)）

Fig. 9 Radial charge density distributions (Nb4X-X: difference between Nb4X cluster and the same size cluster with only 1X; Nb4X-X-Nb: the difference between Nb4X cluster and X, Nb4 clusters. X=H, He)

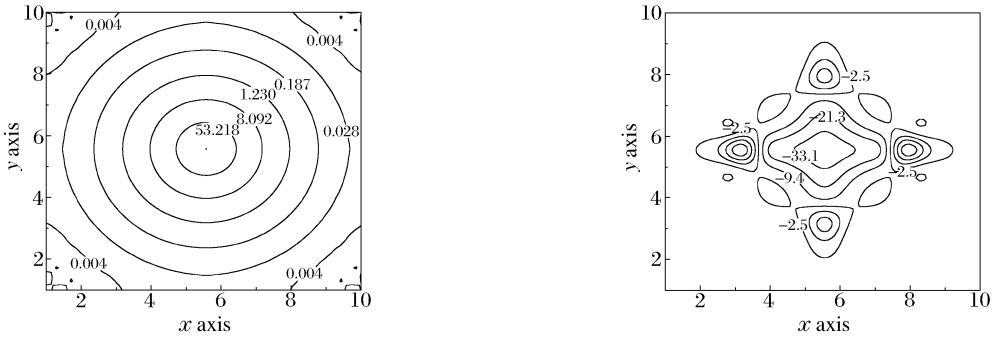



图 10 [1 0 0]方向中垂面上的电荷密度转移图示

Fig. 10 Charge transfer in the plane [1/2 0 0]

## 4 结 论

结合零温下的赝势-平面波方法和 Car-Parrinello 方法，研究了氦原子在金属铌中的行为及其与氢原子杂质的差异性。结果表明，与氢原子的受主地位和负电属性不同，氦原子在金属铌中的电子结构呈现高度稳定性，其占据区域为金属自由电子禁区，表现为一刚球势模型。氦原子的存在破坏了金属铌原子之间的金属性键合，易于导致铌原子的热缺陷形成。在常温常压下，局部密集分布的氦原子将凝结成泡，同时造成铌原子的易位；如果在氦附近存在原位缺陷，则氦原子有限进入缺陷位置，与缺陷结合，但是此时造成的宿主弛豫极其微弱。在常温高压条件下，铌原子之间的相互作用增强，形成高强度的相互作用背景，氦原子的影响相对减弱，因此不能发生铌原子空位-自间隙的形成和氦的凝聚。相比之下，氢原子为受主原子，具有稳定的负电性，其在铌间隙中的存在有效地抵偿了由于铌-氢电荷转移对金属性键合的削弱，又由于氢原子间的强烈相互排斥，导致无论在常压和高压条件下都不发生氢的凝聚和宿主易位。

## References:


[1] Wang P X, Song J S. Helium in Materials and the Permeation of Tritium [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002. (in Chinese)
王佩璇,宋家树. 材料中的氦及氚渗透 [M]. 北京:国防工业出版社,2002.

[2] Alefeld G, Völkl J. Hydrogen in Metal[M]. New York: Springer-Verlag, 1978.

[3] Wilson W D, Baskes M I, Bission C L. Atomistics of helium Bubble Formation in a Face-Centered-Cubic Metal [J]. Phys Rev B, 1976, 13: 2470-2478.

[4] Wilson W D, Bisson C L, Baskes M I. Self-Trapping of Helium in Metals [J]. Phys Rev B, 1981, 24: 616-5624.

[5] Jensen K O, Nieminen R M. Helium Bubbles in Metals: Molecular-Dynamics Simulations and Positron States [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 2087-2090.

[6] Jensen K O, Nieminen R M. Noble-Gas Bubbles in Metals: Molecular-Dynamics Simulations and Positron States [J]. Phys Rev B, 1987, 36: 8219-8232.

[7] Raajaraman R, Viswannathan B, Valsakumar M C, et al. Anomalous Helium-Bubble Growth in Palladium [J]. Phys Rev B, 1994-I, 50: 597-600.

[8] Birtcher R, Donnelly S E, Templier C. Evolution of Helium Bubbles in Aluminum during Heavy-Ion Irradiation [J]. Phys Rrev B, 1994-II, 50: 764-769.

[9] Donnelly S E, Birtcher R C, Templier C, et al. Response of Helium Bubbles in Gold to Displacement-Cascade Damage [J]. Phys Rev B, 1995-II, 52: 3970-3976.

[10] Vassen R, Trinkaus H, Jung P. Helium Desorption from Fe and V by Atomic Diffusion and Bubble Migration [J]. Phys Rev B, 1991-I, 44: 4206-4213.

[11] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2005 [CP]. Copyright MPI für Festkö rperforschung Stuttgart, 1997-2001.

[12] Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials [J]. Phys Rev B, 1996, 54: 1703-1710.

[13] Goedecker S. Integral Representation of the Fermi Distribution and Its Applications in Electronic-Structure Calculations [J]. Phys Rev B, 1993, 48: 17573-17575.

[14] Segall A M D, Lindan P L D, Probert M J, et al. First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code [J]. J Phys: Conden Matter, 2002, 14: 2717-2743.


## Pressure Effects on the Behavior of Helium in Niobium


LIU Zhi-Ming, CUI Tian, HE Wen-Jong, ZOU Guang-Tian,
WEI Meng-Fu, CHEN Chang-An

(*National Laboratory of Superhard Material, Jilin University, Changchun* 130012, *China*)



**Abstract**: By combining pseudopotential plane-wave method at 0 K with Car-Parrinello molecular dynamics at finite temperature, the behavior and aggregation of helium in niobium are simulated under different pressures. The result shows that the closed-shell helium atom plays a role of rigid-ball such that to destroy local metallic bonds of niobium and push away the near free electrons. Under ambient pressure and room temperature, locally high concentrated helium atoms immigrate towards the vacancy site, resulting in helium bubbles. The same helium density of He will dislocate Nb atom, forming an interstitial-vacancy pair for the helium bubble formation. Under high pressures up to 40 GPa, no bubble is observed in perfect Nb host lattice due to the failure of interstitial-vacancy formation.



**Key words**: first principles; molecular dynamics; pressure effect; impurity; helium bubbles