

中图分类号: TL62+7

论文编号: 10006BY1219109

北京航空航天大学
博士学位论文

氢氦对钨晶界迁移行为影响的
分子动力学模拟研究

作者姓名 余一

学科专业 凝聚态物理

指导教师 吕广宏 教授 舒小林 副教授

培养学院 物理科学与核能工程学院

**Molecular Dynamics Investigation for Effects of Hydrogen and Helium
on Grain Boundary Migration Behavior in Tungsten**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

Candidate: Yu Yi

Supervisor:

Prof. Lu Guang-Hong

Associate Prof. Shu Xiaolin

School of Physics and Nuclear Energy Engineering
Beihang University, Beijing, China

中图分类号: TL62+7

论文编号: 10006BY1219109

博 士 学 位 论 文

氢氦对钨晶界迁移行为影响的分子动力学模拟研究

作者姓名: 余一

申请学位级别: 理学博士

指导教师姓名: 吕广宏/舒小林

职称: 教授/副教授

学科专业: 凝聚态物理

研究方向: 计算物理

学习时间自 年 月 日 起至 2015 年 6 月 30 日止

论文提交日期 2015 年 4 月 10 日 论文答辩日期 年 月 日

学位授予单位 北京航空航天大学 学位授予日期 年 月 日

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得北京航空航天大学或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意北京航空航天大学有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：_____ 日期： 年 月 日

指导教师签名：_____ 日期： 年 月 日

摘 要

钨 (W) 材料是目前聚变堆中最有前途的面对等离子体材料, 它在服役时会承受高能粒子流以及热流的辐照。而晶界被证实在 W 材料的辐照效应, 诸如氢氦 (H/He) 导致的起泡, H/He 滞留量的增加, W 材料表面的改性等一系列过程中都起着十分重要的作用。特别的, 由于晶界具有吸收点缺陷的特性, 因此利用晶界来吸收和消除材料内部由于辐照而产生的缺陷也成为增强材料抗辐照性能的一个重要手段。最近有研究者提出了一个新的晶界自修复机制, 其原理是利用聚变堆中的高热流导致的残余应力, 使晶界在材料内进行迁移, 并利用该晶界的迁移去主动消除由中子辐照产生的自间隙原子和空位。为了深入理解并探索该机制在聚变堆环境下的可行性, 作者利用分子动力学模拟的方法, 研究了晶界在有 H/He 粒子存在的情况下的迁移过程。模拟所采用的晶界模型为基于重位点阵理论构建的 $\Sigma 5(310)[001]$ 的双晶模型。

作者首先研究了晶界在切应力作用下的耦合运动过程以及晶界迁移所需的临界应力与温度, 剪切速率之间的关系。模拟结果显示 W 中 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界的耦合运动模式与其他研究者所提出的断裂-粘合机制相符, 均为晶界处原子的集体运动所致, 但晶界迁移时存在沿着倾转轴方向特殊的原子层换位现象。通过采用并比较两种不同的势函数构建的晶界模型在 10 K 到 2000 K 的温度区间内的表现, 作者发现驱动晶界迁移的临界应力值与温度之间呈现指数形式的下降关系。临界应力的值在较低的应变速率下基本保持不变, 但在更高的速率下, 晶界的运动模式会发生改变。对 H/He 与静止晶界之间相互作用的研究显示 H/He 极易被晶界捕获, 而 H/He 在晶界面上的扩散则要比体内困难。在 600 K 到 1200 K 温度区间下的动力学模拟显示 H/He 在晶界区域的扩散和偏析行为不同, H 的扩散与偏析受温度的影响较大而 He 则几乎不受影响。同时对晶界区域原子结构的分析证实了晶界的结构在高浓度的 H 以及相对较低的 He 存在的情况下会变成无序的状态。通过研究单个 H/He 原子对晶界迁移的影响, 作者发现 H/He 原子都会妨碍晶界上 W 原子的形变从而增加晶界迁移的阻力。驱动晶界迁移的临界应力随着 H/He 浓度的升高而上升, 随着温度的上升而下降。在晶界迁移的过程中, H/He 会导致大量 W 自间隙原子的产生, 引起晶界结构的无序化, 而结构无序化的产生则严重的阻碍了晶界的迁移过程。

提高材料的抗辐照性能一直是核材料领域所关注的重点, 而本论文基于聚变环境下材料中可能存在的晶界迁移自修复机制, 对 H/He 元素对 W 晶界的迁移行为的影响做了

较为全面的调查和研究，给出了这两种元素对晶界迁移阻碍作用的机制，并调查了在不同的聚变堆的工作条件下晶界的迁移行为，从而得到了驱使晶界迁移所需要的应力与温度，应变速率以及不同杂质浓度之间的关系，为聚变堆中子辐照环境下 W 材料的自修复机理研究提供有价值的参考。

关键词：钨，晶界，迁移，氢，氦，分子动力学模拟

Abstract

As the most promising candidate for the plasma-facing materials (PFM) in fusion reactor, tungsten (W) will be subjected to high ion and thermal flux. Grain boundaries (GBs) are discovered that they play a quite important role in many processes of W materials under the irradiation environment, including the hydrogen (H) or helium (He) driven blistering, the enhanced retention of H/He, the modification of surface, etc. Particularly, GBs are known as sinks for point defects, and hence are thought to be an important way to enhance the radiation resistance of materials by absorbing and eliminating the defects induced by ion radiation. Recently, a GB self-healing mechanism has been proposed where the GB turns into a mobile sink to eliminate vacancies which are induced by neutron irradiation in bulk through GB migration. Motivated by this GB migration healing mechanism, we have further investigated the influence of the retained H and He on the GB migration in W using a molecular dynamics simulation and hope it will give a helpful reference for the self-healing of W under a fusion neutron environment.

For the simulation of H/He behavior in the GB region, we firstly construct a $\Sigma 5(310)/[001]$ $\Theta=36.87^\circ$ bicrystal GB model based on the coincidence site lattice (CSL) theory and performed a γ -surface research of GB structure. On the basis of γ -surface research, we adopted a displaced GB structure which has the lowest GB energy as our simulation model. This optimized structure and the GB energy are also shown to have a good agreement with the first principles calculation and the molecular static calculations using other W potentials.

The coupled GB migration driven by shear stress is firstly investigated under a wide range of temperature and shear strain. The GB migration process is investigated comprehensively and is found that the mechanism of this coupled motion is completely consistent with the disconnection mechanism of GB migration. We employed two different interatomic potentials to investigate the dependence of critical stress on temperature and strain rate. It is found that the critical stress that drives the GB migration follows an exponential curve at a temperature range from 10 K to 1200 K. A high temperature is associated with a small critical stress. The shear strain, exhibits an independence of critical stress under the shear rate from 0.1 m/s to 10 m/s and a transition of migration mode is found at a higher strain rate.

We also investigate the H/He behavior in GB region without GB migration. A maximum segregation energy of 2.5/2.4 eV in GB region demonstrated that GB is a deep trap for the

H/He atoms. However, the diffusion barrier of H/He in the GB plane is found much higher than that in the bulk. The dynamic simulations with temperature ranging from 600 K-1200 K verify the diffusion and the aggregation of H in the GB are sensitive to the temperature variation while the He are not. Pair radius distribution function analysis suggests a high concentration of H and a low concentration of He can lead to a disordered GB structure.

We showed the detail how the H/He hinders the GB migration at different temperatures and with different H/He concentrations. The critical stress of GB migration increases with H concentration and decreases with temperature. Moreover, we observed a following GB-migration behavior of H/He. A disordering of GB structure was also observed during the process of GB migration, which is shown to influence the GB migration significantly. The results provide a quite useful reference for the self-healing of W under a fusion neutron environment.

Key words: Tungsten, Grain boundary, Migration, Hydrogen, Helium, Molecular dynamics simulations

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 聚变堆面对等离子体材料的研究现状	2
1.3 钨基面对等离子体材料研究现状	3
1.3.1 钨材料目前面临的问题	3
1.3.2 晶界对钨基材料氢氦辐照行为的影响	5
1.3.3 晶界对中子辐照缺陷修复机制的研究	7
1.3.4 晶界在应力下迁移运动的研究	8
1.3.5 相关研究的不足之处	10
1.4 本论文研究目标和结构安排	10
1.4.1 研究目标	10
1.4.2 论文结构安排	11
第二章 分子动力学方法	12
2.1 分子动力学的基本原理	12
2.1.1 统计力学基础	12
2.1.2 宏观性质表达	14
2.1.3 运动方程及求解	14
2.2 系综控制	17
2.3 近邻列表与周期性边界条件	18
2.3.1 邻域列表法	18
2.3.2 元胞列表法	19
2.3.3 周期性边界条件	20
2.4 原子间作用势函数	20
2.4.1 对势	21
2.4.2 嵌入式原子势	22
2.4.3 Abell-Tersoff 势	24
2.5 分子动力学计算软件	25
第三章 晶界模型的构造与优化	26
3.1 晶界的类型	26
3.2 晶界模型的构建	27
3.2.1 重位点阵模型	27
3.2.2 模型的基本参数	28

3.3 晶界模型的优化	30
3.3.1 晶界结构的 γ 面寻找	30
3.3.2 体系各方向长度的确定	32
3.3 本章小结	33
第四章 晶界的迁移	35
4.1 运动的具体过程	35
4.1.1 原子形变过程	35
4.1.2 剪切应力与势能的变化	37
4.2 临界应力与温度的关系	41
4.2.1 理论模型	41
4.2.2 临界应力随温度的变化	42
4.3 临界应力与应变速率的的关系	48
4.4 本章小结	50
第五章 氢氦与晶界的相互作用	51
5.1 单个 H 在 W 晶界上的溶解与扩散	51
5.1.1 单个 H 在 W 晶界上的溶解	51
5.1.2 单个 H 在 W 晶界上的扩散	53
5.2 He 在晶界上的溶解与扩散	55
5.3 H 在晶界区域的偏析	57
5.3.1 晶界区域结构的变化	57
5.3.2 H 的偏析	59
5.4 He 的自发聚集	62
5.4.1 低浓度 He 的聚集	62
5.4.2 高浓度 He 的影响	63
5.5 本章小结	64
第六章 氢氦对晶界迁移运动的影响	67
6.1 单个 H 对晶界耦合运动的影响	67
6.1.1 低温下 H 与晶界的相互作用	67
6.1.2 高温下 H 与晶界的相互作用	70
6.1.3 H 原子随晶界迁移的模型	71
6.2 单个 He 对晶界耦合运动的影响	72
6.2.1 低温下 He 与晶界的相互作用	73
6.2.2 高温下 He 与晶界的相互作用	74
6.2.3 H/He 原子跟随晶界扩散的路径	75
6.3 H 浓度对晶界迁移的影响	76

6.4 He 浓度对晶界迁移的影响	79
6.5 温度的影响	81
6.6 晶界无序化	83
6.6 本章小结	86
结论	87
参考文献	89
攻读博士学位期间取得的研究成果	101
致谢	103
作者简介	104

第一章 绪论

1.1 引言

如今化石燃料日益稀缺，而我们对能源的需求却在不断增长。因此，开发新能源对于人类的生存与发展至关重要。此外，煤炭、石油等传统能源所产生的大量温室气体带来的环境问题也使得我们对于新能源以及安全环保的可再生能源的需求日益增加^[1]。目前虽然核裂变能已经成为最重要的可替代能源，但是核裂变能存在着放射性和核废料处理等安全隐患以及核燃料铀储量有限等问题，因而在未来我们必须寻找一种新的替代能源。核聚变能和裂变能相比，其燃料利用率更高，产物清洁并且因为聚变反应不是一个自持反应因而运行十分安全，再加上海水之中存在着大量的聚变燃料氘，因而可控核聚变被视为人类的终极能源^[2]。而从我国的实际国情来看，能源现状并不乐观，人口众多，资源稀缺以及技术方面落后等现状也不可能在短时间内得到根本改善。因此，聚变能源开发的成功与否对中国也至关重要，是关系到国家前途命运的重大课题。

目前主流的实现聚变的方式有两种：惯性约束核聚变与磁约束核聚变。惯性约束核聚变利用高功率的脉冲能束均匀照射微球靶丸，通过靶物质的的消融喷离所产生的反冲力使靶内的氘氚燃料快速地爆聚至超高密度（约 103 倍氘氚的液态密度）和热核温度（约 10 keV），从而点燃形成高效率释放聚变能的微型热核爆炸。其代表为美国的国家点火装置（NIF: national ignition facility）。磁约束核聚变的实现方式有磁镜、仿星器、托卡马克等装置。目前国际上采用的最广泛的试验装置都是托卡马克装置，而目前世界上最大的托卡马克装置是仍然在建的位于法国西部的国际热核聚变实验堆（ITER^[3]: International Thermonuclear Experimental Reactor），该实验堆的目的是为了验证托卡马克装置中实现聚变的可行性，以及为将来聚变的商业化实现铺平道路。ITER 的环形加速器中是高温的氘氚等离子气体，内部的电流强度可达百兆量级，预计能够产生大约 50 万千瓦的核聚变能量。2006 年 5 月 24 日，中国 ITER 谈判联合小组代表我国政府与欧盟、日本、俄罗斯、美国、韩国和印度共七方签署了 ITER 计划协定，成为 ITER 国际合作项目中的成员，而 ITER 计划也成为全球规模最大国际科研项目之一。国内聚变装置方面，中科院等离子体所的实验型先进超导托卡马克 EAST（Experimental Advanced Superconducting Tokamak）^[4]是世界上第一个具有非圆截面特性的全超导托卡马克。因其非圆截面和全超导的特性与 ITER 一致，EAST 的建设工作将直接为 ITER 的建设提供经验和基础。为了实现长脉冲的等离子体放电，目前 EAST 正在开展一系列先

进的实验及技术试验，如离子回旋加热，等离子体诊断、控制，液态锂壁的环境研究等等。

1.2 聚变堆面对等离子体材料的研究现状

高参数稳态等离子体物理问题和托卡马克装置及未来反应堆关键材料问题是实现磁约束聚变能所要面临的两大瓶颈问题^[5]。在聚变堆材料中，面对等离子体材料（Plasma-Facing Materials, PFM）的选择尤为关键。PFM 指的是装置中直接面向等离子体的材料，包括为了有效排出热和粒子流的偏滤器（Divertor）部分和除偏滤器以外的部分（称为第一壁，First wall）。这些材料会不断受到各种粒子（氘、氚、氦、中子及其他杂质粒子）的轰击，同时伴随着高热流、高能粒子流的冲击。在这样的辐照环境下，材料中将产生各种缺陷，随着缺陷的迁移，聚集和被杂质粒子捕获等演化过程，材料内部和表面的性质也产生变化，最终导致材料的辐照损伤，极大的降低材料的使用寿命。而由溅射等作用产生的材料碎片在等离子体中的迁移也将影响等离子体的稳定性及装置的安全性。因此 PFM 必须能够承受这些辐照，保持必要的物理化学和热力学性能，并且具备与等离子体良好的相容性。在 PFM 中^[6]，第一壁材料（First Wall Materials）受到的热流较小，大约为 0.25 MW/m^2 ，在设计寿命内要承受大约为 0.3 MW/m^2 的热流，辐照损伤的程度对于 Be 壁来说在 1.3 dpa 左右，其工作温度大约在 $150 \sim 300$ 摄氏度之间。偏滤器材料要承受更大的热流，大约为 $1 \sim 5 \text{ MW/m}^2$ （某些瞬态的热流甚至能达到 $15 \sim 20 \text{ MW/m}^2$ ），但是受到的中子的损伤程度则要低得多。限制器及其他挡板材料，这些材料会受到最大为 $3 \sim 5 \text{ MW/m}^2$ 的热流，其辐照损伤程度预估的话与第一壁材料持平。当材料受到某些瞬态事件的影响时，比如边缘局域模（Edge Localized Modes, ELMs）或是垂直移位事件（Vertical Displacement Events, VDEs），其热流甚至可以达到百兆瓦乃至千兆瓦的量级^[7]。

根据 Barabash 等人的综述报告^[6]，现在对 PFM 材料的研究主要集中在碳纤维复合材料（carbon fiber composite, CFC），钨（W, tungsten），铍（Be, beryllium）上。CFC 材料对于热负荷有非常好的承受能力，且具有相当高的热导率。在等离子体破裂时，会产生极高的热负荷，目前只有 CFC 材料能在该热负荷下保持稳定而不融化。但是 CFC 材料的一个巨大的缺陷就是氘（D, deuterium），氚（T, tritium）的高滞留量，因为碳（C, carbon）会与这两种元素形成化合物，从而造成大量的反应物滞留在材料体内，同时产生的化合物有可能污染等离子体，影响反应的进行。相反，Be 材料和氢（H,

hydrogen) 以及它的同位素基本不产生反应, 而且它的热导率较高, 同时还具有中子倍增能力, 已广泛应用在裂变反应堆当中。但是 Be 的熔点较低 (1287 摄氏度), 承受不了较高的热负荷, 它的蒸汽压和物理溅射率也比较高, 再加上 Be 具有毒性使得 Be 也很难胜任 PFM 的任务。W 目前被认为是最有前途的 PFM, 因为 W 的熔点很高 (3410 摄氏度), 拥有较好的热导率, 能承受较高的热冲击, 同时不会像 CFC 那样与 D 或 T 形成化合物, 在加上较低的物理溅射率, 使得 W 目前是 ITER 计划的首选的第一壁材料, ITER 已经计划将挡板以及偏滤器的垂直靶换成 W, 长远目标则是将偏滤器挡板 (热流密度最高的部分) 也换成 W。

除了对热流的承受能力以及抗中子辐照能力之外, PFM 材料的 T 滞留问题也十分值得我们关注, 因为 T 作为一种十分稀有且重要的反应物, 我们需要尽可能的将其回收利用, 如果有大量的 T 滞留在材料中也会严重影响反应的进行, 同时 T 还带有微量的放射性, 会与材料发生核反应, 产生嬗变元素形成杂质, 从而影响材料的性能。因为 T 的价格昂贵, 在实验模拟中, 我们通常使用 D 或是 H 来替代 T 进行实验。相关研究表明 CFC 材料由于其结构特性, 材料当中有非常多的孔隙, 在加上 C 与 H 的化学作用使得 H 及其同位素在 CFC 材料中的滞留是最多的, 而且在 ITER 的反应环境下, H 还会与 C 发生共沉积, 其量比通过直接入射而进入到材料体内的 H 还要多。相较于 C, Be 和 W 的 T 滞留情况则要好的多。W 的滞留量也对于材料本身的结构比较敏感, 在低能大束流的 D 辐照情况下, W 中 D 的最高滞留量主要集中在近表面处, 滞留量最高可达到约 10% 左右^[8]。对于单晶或是多晶, 以及合金的成分不同, 其近表面的 D 的分布存在着明显的不同。总体看来, 多晶 W 中的 D 滞留大于单晶的 D 滞留。对于 Be, 其 H 滞留的情况只知道比 C 要好, 但是目前还没有较为完善的数据。

1.3 钨基面对等离子体材料研究现状

1.3.1 钨材料目前面临的问题

虽然 W 以及 W 基材料作为 PFM 有着巨大的优势, 但在实际应用到的聚变堆中还是面临着如下的问题^[6], 首先是 W 的韧脆转变温度 (DBTT, Ductile-Brittle Transition Temperature) 在室温以上, 这意味着对 W 进行加工的时候会比较困难。制造加工方面的另一个困难之处是需要将作为护甲的 W 材料和别的结构材料结合在一起。目前, 将 W 与别的结构材料结合在一起 (例如铁, 铜) 考虑使用的方法有扩散连接 (通过两种固态元素在界面上的扩散来达到将材料结合在一起的方法), 梯度过渡连接以及等离子喷

涂技术，目前效果比较好的应当属等离子体喷涂技术，但是该技术会极大的增加材料的成本及操作的难度。而关于 W 的脆性问题，仍然是 W 作为结构材料最大的障碍，可以解决的方案有合金化/固溶，纳米结构和复合材料等方法。

由于 W 的脆性问题现在还不能得到很好的解决，所以现在的设计主要是将 W 作为护甲材料来使用的。不过即使 W 不用作结构材料，在聚变堆环境中也仍然面临着热流，H/He 粒子流还有高能中子的损伤。因此，系统的研究材料与等离子体的相互作用，探索材料起泡和脆化的机制将成为 W 基 PFM 材料设计与制造过程中十分重要的一环。关于热流，根据 Rieth 等人^[9]的报告，抗热冲击效果最好的样品是 W-1vol.%Y₂O₃，在热冲击下没有开裂，而其他样品都出现了开裂的情况。同系列的实验也发现 W 材料表面的粗化不可避免的导致了裂纹的生长以及裂纹边缘的熔化。

关于 H 粒子辐照，早期国际上对 H 及其同位素粒子在 W 中滞留特性的研究主要集中在中低束流 ($<10^{21}$ /m²s) 且高能离子束 (>100 eV) 离子注入方法，相关的结果被收录在 Causey 和 Venhaus 等人的综述中^[8, 10]。但是，近来利用高束流 ($>10^{21}$ /m²s) 低能 (≤ 200 eV) 等离子体束来照射不同 W 材料的实验^[8, 11-22]显示在高束流低能等离子体照射下，H 的滞留特性明显不同于中低束流的离子注入情况。随着 H 注入量的增加，H 滞留量单调增加，而且与流量的平方根成正比。研究还显示 H 的滞留深度可分为三个区域：(1) 深度为 0.2 μm 到 0.5 μm 的近表面区域，(2) 深度从 0.5 μm 到 3 μm 的亚层区域，(3) 深度大于 6 μm 的体内区域。H 在 W 中的滞留量一开始随辐照温度的增加而增加，但当温度达到 500 K 左右时，滞留量达到最大值，之后随着温度的增加而降低，并且此时的滞留深度大约为 1 ~ 3 μm 。同时，钨材料表面出现起泡现象^[13, 23, 24]，而且泡的大小、形状各不相同。其中温度在 400 ~ 500 K 范围内，成泡现象最为明显，这与 400 ~ 500 K 温度范围内的 H 滞留量峰值相对应。

而关于 He 粒子的辐照，与 H 辐照类似，早期的研究主要集中在高能低束流的情况，实验结果^[25]显示在高能 He 粒子 (>5 KeV) 的辐照下，He 的滞留量明显少于 H 的滞留量，大约只有同样剂量以及能量的 H 辐照下 H 滞留量的 30%。相较于 He 的滞留问题，W 材料表面的起泡现象则要严重的多。事实上，He 在 W 中的滞留主要集中在表面以及近表面处。不论是表面不同程度的起泡行为^[15, 26-29]，还是最近在低能大束流情况的 He 辐照下发现的“fuzz”结构^[30]，都严重改变了 W 材料的表面，甚至造成了部分 W 表皮的剥落。

1.3.2 晶界对钨基材料氢氦辐照行为的影响

晶界作为材料中一种十分重要的缺陷,影响着材料许多的物理及化学性质,在诸多材料辐照效应中也起着举足轻重的作用。对比多晶 W 与单晶 W 中的 H、He 的滞留量,我们可以发现晶界对 He 的滞留特性几乎没有影响^[15],这主要是因为 He 基本都集中在材料表面以及近表面区域,在材料内部的 He 极少,因而被晶界捕获的 He 的量相对较少。而对于 H 来说,多晶 W 在近表面处的滞留与单晶 W 十分类似,但是在更深的深度范围内,多晶 W 中 H 的滞留深度以及滞留量要远远高于单晶 W^[31],说明晶界不仅增强了 H 的扩散,同时还捕获了大量的 H。不少计算模拟研究^[32-36]也证实了 H 在 W 晶界上的溶解能要远小于 H 在 W 体内的溶解能,导致 H 偏析到晶界区域,引起 H 滞留量的升高。同时,晶界可以在短程内加速 H 的扩散速度,使得 H 扩散到距离表面更深处地方。

除了滞留,晶界对于材料内部和表面上的起泡行为也有极大的影响。在 H、He 等低能大束流的离子辐照条件下,实验上能观察到从几十纳米到几十微米不等的表面突起^[16, 17],通过透射电子显微镜以及对于相关突起区域的剖面分析,我们知道表面突起的下面为大型的孔洞^[11, 14, 37],因此可以断定在材料的体内有 H 泡或是 He 泡的产生。同时,有明确的 TEM 观察到大型的 H 泡产生于开裂的晶界处^[37, 38]。H 泡的产生与辐照温度,辐照剂量,粒子能量以及材料的类型(单晶,多晶,合金)都有密切的联系。而 He 泡的产生则主要与辐照剂量和粒子能量相关,与材料的类型的关系并不明显^[14],但是有最新的研究显示 W 材料表面由于受到 He 辐照产生的“fuzz”结构可能也与晶界相关,同时尽管 He 主要集中滞留在表面区域,但是晶粒的尺寸对于表面下小型 He 泡的大小仍存在影响。

现在已经有大量研究结果表明 H 极易被一些像空位、位错或晶界之类的缺陷捕获^[24],而热脱附谱(Thermal desorption spectrum, TDS)的测量^[39]显示 H 在近表面区域的滞留主要以 H₂ 分子形式出现,而且以 H₂ 分子形式存的 H 会涉及到表面亚层甚至到几十微米的深度^[40]。然而到目前为止,捕获 H 的这些缺陷究竟是怎样形成的尚还没有一个定论。在早期,Condon 等人^[41]给出了 H 存在情况下形成空位类型缺陷三种机理。其中一可能的机理是由于近表面区域存在过饱和的 H 原子,造成了材料局部的塑性变形,从而产生大量的空位团簇或孔洞。Fukai 等人^[42]则对高浓度 H 存在的环境下,对不同的金属中产生的过饱和空位做了系统的实验研究。后来有研究者提出空位是 H 聚集成核的主要因素^[43],并在此基础上又给出了 H-空位团簇在自身的应力作用下长大的机制^[44]。另

外还有相关的研究显示 H 的存在能在 W 材料体内制造出大量的空位^[45]。除了空位，晶界也被认为在 H 致起泡的过程中起着重要的作用。Zhou 等人^[36]研究了单个 H 在晶界上的扩散以及溶解能，还计算了多个 H 在晶界上的分布情况。研究表明晶界和空位类似，也是 H 原子的捕获源，与 H 的结合能要比 H 与体内 W 原子的结合能高出大约 1.5 eV 左右，但是 H 在晶界面上的扩散则比体内要困难，其扩散能垒远远高于 H 在 W 体内的扩散能垒，最后作者还研究了多个 H 在晶界上的结合能，证实了多个 H 原子在晶界面上是相互排斥的。有相关的分子动力学结合过渡态理论的研究表明^[46]，晶界可以做为 H 原子的快速扩散通道，不过目前相关的 H 在金属晶界扩散的研究基本都认为 H 在晶界面上的扩散都会受到抑制，而非得到加速。除了 H 在晶界上的扩散和聚集问题，还有 H 对 W 晶界以及材料力学性能影响的研究，Zhou 等人^[47]采用第一性原理计算发现有 H 偏析的晶界的理论拉伸强度比纯晶界降低了 9%。我们还可以参考 H 对其他聚变堆结构材料的研究来推测 H 对 W 力学性能的影响。Solanki 等人^[48]采用了分子静力学的方法研究了单个以及多个 H 在 Fe 晶界或是 H-空位团簇在晶界上的行为，他发现晶界的结构对于 H 与晶界的结合能的影响要小于 H 的结构对于结合能的影响，即 H 的数量或是空位的数量主导了 H 与晶界的相互作用。Yuasa 等人则^[49]利用第一性原理的方法，详细的研究了在受到应力的情况下，H 对于 Fe 原子在晶界上成键状态的影响，在应力的影响下，由离子键主导的削弱作用逐渐占据上风，从而导致晶界的脆化。

而晶界对 He 致起泡的影响，有研究^[50]发现在不同的晶粒尺寸上，He 的起泡行为有较大的不同。对比超精细晶粒（100~500 nm），纳米晶粒（60~100 nm）中较为大型的 He 泡的密度要小，作者将其归因于大型的晶粒内部所含有的缺陷（位错等）更多，造成 He 与这些缺陷结合形成较大型的 He 团簇。同时作者注意到最大型的 He 泡都是产生在晶界上而不是晶粒内部，进一步说明了晶界对于 He 泡的产生与长大有显著的影响。相关的计算模拟工作也证实了 He 原子在 W 体内极易扩散^[51]，同时还会发生自捕陷^[52, 53]，使得 He 原子团簇不断长大。到目前为止，对 He 在 W 中的模拟研究主要为通过分子动力学研究 He 的入射以及在体内聚集的过程或是用动力学蒙特卡罗方法研究 He 在 W 表面区域的分布及长大迁移的过程^[26, 54-58]。相关研究结果显示 He 会通过自捕获机制往外发射自间隙原子，使得 He 团簇的尺寸增加，而间隙原子则随机扩散到附近的界面上。形成的 He 原子团依据尺寸不同其扩散的方式也有所区别，特别是在有应力场的情况下，He 泡会向着应力最大的方向迁移^[26]。最后，晶界被认为很有可能在表面“fuzz”结构的形成中扮演重要的角色^[59, 60]。

1.3.3 晶界对 neutron 辐照缺陷修复机制的研究

晶界除了会增加 H、He 在材料内的滞留量, 促进 H、He 起泡等对材料不利的影响外, 在材料的抗 neutron 辐照能力上也扮演着重要的角色。最近关于利用晶界的自修复机制提升材料抗辐照性能的研究为我们提供了一条有效利用晶界的道路。材料的自修复效应, 从上世纪初就有相关的研究, 主要集中在辐照损伤引起的各种缺陷的产生以及复合过程上。后来随着对裂变反应堆中材料受到辐照后行为的深入研究以及聚变反应堆材料研究的兴起, 人们开始逐渐重视材料在辐照效应下材料自修复机制的研究。当材料处在辐照条件下时, 材料体内的原子由于高能粒子的碰撞会产生离位以及随之而来的级联效应, 产生的空位以及自间隙原子还有入射的杂质粒子会因为材料体内的扩散速率不同而聚集在不同的地方, 间隙原子由于扩散速率较高, 会率先进入到附近的各种缺陷中去, 例如位错和晶界, 但是空位或是杂质原子则很有可能留在原地, 并通过聚集产生更大的缺陷, 从而引起材料的失效。Bai 等人^[61]提出了晶界可以通过发射自间隙原子来湮灭附近空位的机制, 从而证明晶界可以加速辐照引起的材料的缺陷的复合。Tschopp 等人^[62]采用分子静力学的方法研究了不同晶界的晶界能以及间隙原子或空位在这些晶界上的形成能。模拟发现无论是大角晶界还是小角晶界, 对于空位或者间隙原子来说, 他们的形成能都要比体内低, 特别对于小角晶界来说, 位错芯区的部分成为间隙原子与空位的主要捕获源。但是晶界对于间隙原子以及空位的影响范围是不同的, 对于间隙原子的影响要远远大于对空位的影响。但即便是间隙原子, 其晶界的影响距离也没有超过 15 Å, 对于通常的晶界, 基本上只有 6~7 Å 的影响范围。此后有类似的研究^[63]证实了晶界在点缺陷的吸收以及复合方面所起的作用, 但是发现这种作用只有当缺陷距离晶界非常近的位置上才起效。依据晶界的结构不同, 其修复的有效距离会有所差别, 但总体应该不会超过 2 nm 的距离。Ackland^[64]提出我们可以利用此机制, 制成纳米晶材料来增强材料的抗辐照性能。相关的研究确实显示超精细晶粒的 W-TiC 材料在受到 neutron 辐照后产生的空洞的密度要比通常的商用 W 更低, 在高能 He 辐照下的表面抗剥离能力大约是商用 W 的 10 倍^[65]。此外还有其他研究证实超精细 W 或者纳米晶粒的 W 材料在抗辐照性能方面相比普通 W 才的优越性^[66-68]。虽然利用纳米晶材料来提高材料的抗辐照性能的想法已经得到诸多模拟以及实验结果的证实^[61, 66, 67, 69], 不过纳米晶材料的工业化生产还有待时日, 并且材料的纳米化本身又会带来一系列新的问题。比如材料的热导变差, 变得更脆或者更不稳定, 同时还有可能增加 D, T 的滞留量等等。

在利用晶界对材料的修复机制方面, 除了材料的纳米晶化, 另有研究者提出利用晶

界的迁移去主动吸收晶粒内部的自间隙原子及空位的机制。Valery, Bai 等人^[70]采用分子动力学方法对该自修复机制做了模型的验证。他们首先在晶界中加载了一定量的自间隙原子，在距离晶界较远的晶粒内部放入等量的空位，用以模拟材料在受到中子辐照后的情况，然后通过施加剪切应变的方式使得晶界产生耦合运动，当晶界运动的时候，过量的自间隙原子也随着晶界一同运动，最后当晶界扫过晶粒内部存在的空位时，晶界上多余的自间隙原子就主动与空位复合，从而达到修复缺陷的目的。Valery 等人在另外一篇文献中^[71]还详细的讨论了自间隙原子对于晶界耦合运动的能力的影响，发现在有自间隙原子存在的情况下，晶界运动所受到的平均阻力有所降低，但是其下降的程度则依赖于晶界上缺陷的浓度。研究还发现，有几种晶界似乎对缺陷的数量特别的敏感，如 $\Sigma 3(310)[001]$ ，还有几种晶界的临界应力有极大的降低，主要集中在角度较小的晶界上，如 $\Sigma 17$ 以及 $\Sigma 25$ 的晶界。

1.3.4 晶界在应力下迁移运动的研究

W 材料在聚变堆辐照环境下会受到大热流以及粒子流的冲击，特别是在某些瞬态事件下，材料内部会产生较大的应力场^[7]，而晶界则有可能在应力场的驱动下产生运动。晶界的迁移在材料的很多过程中都起着重要的作用，例如材料的塑性形变^[72]，晶粒的生长^[73]等。晶界的迁移主要依靠外界的驱动力，一种是晶界两边的化学势存在差值，导致晶界两边原子或是缺陷的扩散程度不同，引起晶界的迁移^[74]，另一种是现材料在受到沿着晶界面方向的剪切力作用的时候，晶界面会出现沿着垂直于晶界面的方向的攀移，从而导致晶粒大小的变化，这样的运动被统称为耦合运动^[75]。

相比传统依靠缺陷扩散实现的晶界迁移，晶界的耦合运动的能垒更低，速度更快，在较低的温度下也能移动。在聚变环境下，受到热冲击的影响，晶界由于应力场的缘故而运动的可能性更大，所以我们主要关注于晶界的耦合运动。关于耦合运动，其研究已经持续进行了十几年，最早都是集中在几种主要的 fcc 金属当中，如 Cu, Ni 等金属。现在大部分研究晶界耦合运动所采用的是由 Hirth 等人提出的 disconnection(断开-粘合)机制^[76, 77]，主要原理为材料在界面处断裂后，界面处的原子可以在一个新的位置与界面进行原子层级上的适配，形成一个新的构型。Rajabzadeh^[78]等人在实验上观测到了 Al 晶界在应力作用下通过 disconnection 机制的移动过程，Wan 等人^[79]用模拟的方法研究过 Al 和 Cu 几种不同的晶界在剪切应力的作用下的行为，此外还有诸多研究者都证实了 Hirth 以及前面 Cahn 提出的关于晶界运动机制的基本描述。

1999 年, Chandra 等人^[80]曾经采用 Al 的 eam 势函数, 利用静力学以及动力学的方法对于不同晶界下的剪切响应行为做过相关的研究。作者发现了“纯”的晶界滑移所需要的能垒高于晶界耦合运动所需要克服的能垒, 晶界耦合运动所产生的位移正比于所施加的应力、晶界能以及时间。Kurtz 等人^[81]利用同样的势函数进行分子动力学模拟发现在晶界滑移的过程中会有位错的产生, 该位错的能量要比晶界本身的能量低很多。Ballo 等人^[82]对 Al 中 $\Sigma 5$ 系列的晶界在耦合滑移时的变形机制做了详细的研究。Van 等人^[83]则重点研究了 Ni 中晶界的滑移行为, 显示在一个较为复杂的体系中, 特别是晶界并非是按照重位点阵模型 (coincidence site lattice, CSL) 构造出来, 耦合运动与“纯”的晶界滑移可以同时发生, 而三叉晶界结合处的行为较为复杂, 其运动主要是由晶界的耦合运动与原子的拖拽共同作用的结果, 同时还有可能伴随着位错的产生。因为在晶界滑移的过程中, 如果晶界的结构不是特别均匀的, 很有可能产生位错来平衡结构的错位所产生的巨大应力, 所以位错的出现通常是在靠近三叉结的部分。

随后在 2004 年的时候, Cahn 等人^[84]提出了一个较为完善的理论模型来解释晶界的耦合运动, 其中的关于运动机制的描述已经成为今天晶界耦合运动的基本理论, 如今大部分对于晶界耦合运动的描述及相关的模型都是参照他所提出的模型。Shiga 等人^[75]采用了 Ni 的 EAM 势函数进行模拟, 发现其耦合运动所产生的周期锯齿结构的应力应变曲线在高于 $0.4 T_m$ (熔点) 的情况下渐进趋于不变, 在此之前, 迁移所产生的应力与温度之间呈现指数的关系。同时剪切应力的方向不同, 其所需的应力大小也不同。Mishin 等人^[85, 86]提出了一个简单模型, 采用刚性小球在正弦状能垒上的运动来描述晶界的耦合滑移过程, 利用其模型研究了温度以及剪切速率与临界应力之间的关系, 并使用分子动力学模拟的方法进行了验证。经验证, 晶界运动所需的应力与温度之间的关系与实际模拟的结果稍有些偏差, 在较低的温度下, 其结果与理论模型相一致, 及应力与温度的 $3/2$ 幂成正比的关系, 但是在较高的温度下, 其应力随温度的变化有了一个较大的转折并趋近于一个常数。作者认为此转变是耦合运动与纯晶界的滑移的分界点。Qi 等人^[87]通过对体系施加恒应力的方式研究了晶界在应力作用下的运动。他们发现晶界的耦合运动可以分为三段: 第一段, 施加的应力小于让晶界运动所需的临界应力, 晶界不运动; 第二段, 施加的应力大于这个阈值, 但是只是小范围的超出, 晶界基本以恒定的速度进行运动; 第三段, 所施加的应力远大于让晶界进行运动所需的阈值, 晶界会做加速运动, 但其加速度并不是正比于所施加的应力, 这个结果意味着晶界耦合运动的机制并没有我们所想的那么简单。

1.3.5 相关研究的不足之处

晶界作为材料中一种十分典型的缺陷，因其在材料制造以及材料性能优化方面的巨大影响，自发现以来一直受到研究者的注意。在耦合运动被发现之前，学者们对晶界的概念通常局限在“静态”上，他们认为晶界由于其自身结构的稳定性以及其巨大的面积，要在材料体内运动必须克服巨大的阻力，在大多数的条件下晶界通常是“静止不动”的。但是假如材料在极端条件下使用，由于受到各种辐照的影响，材料中可能充斥着各种应力以及热流场，在这些条件下，晶界的运动也变成极其可能的事件了。然而到目前为止，针对聚变环境下可能产生的晶界迁移运动行为的研究还寥寥无几，而关于晶界的迁移对聚变环境下材料性质影响的研究更是屈指可数。并且目前对于晶界处 H 致起泡的行为还没有一个清楚的解释。虽然第一性原理计算在能量上证明了 H 在晶界上大量聚集是极有可能发生，并可能产生新的缺陷，从而形成空位团簇，最后长大^[36]，但是综合实验结果来看，这个机制作为 H 泡在晶界形成的机制仍有许多不完善的地方。因为实验研究^[37, 88]，特别是对表面起泡部位的剖面研究证实了在晶界面上的 H 泡和体内的 H 泡相比，其数量明显处于劣势，考虑到晶界上的 H 浓度应该比体内高，这个结果与之前的模拟预测结果正好相反，所以相关的机制我们还需要进一步的研究。

对于晶界的自修复效应，特别是利用晶界的移动来消除材料体内缺陷的机制如果在聚变环境下能够实现，对于提高材料的抗辐照性能将有巨大的帮助，从而延长材料在严酷环境下的服役寿命。然而在该方面的研究目前仍旧处于起步的阶段，大部分的研究仍旧只是考虑材料只受到中子辐照的情况。但是在聚变环境下，除了中子辐照产生的自间隙或是空位等缺陷外，还会有大量 H、He 粒子滞留在材料体内，这些粒子会逐渐的偏析到空位，位错，晶界等类似的缺陷当中。粒子的偏析不仅会增加 H、He 在材料体内的滞留量还会引起材料力学性能的下降，对于晶界的运动也会产生影响。综合的考虑聚变堆环境下材料中晶界在的迁移行为对于目前利用晶界对材料进行自修复的机制的研究具有重要的参考价值，从而实现改善材料在聚变堆辐照环境下的表现。

1.4 本论文研究目标和结构安排

1.4.1 研究目标

针对以上 W 中 H、He 与晶界相互作用研究的不足之处，特别是针对在聚变环境下利用晶界进行自修复机制研究领域的空白。我们在论文中采用分子动力学方法详细研究

了 H、He 对于 W 晶界耦合运动的影响，希望为聚变堆材料抗辐照性能的研究提供有价值的参考。整个论文主要分成三部分内容：首先是研究晶界的耦合运动来探讨晶界对于修复晶粒内部缺陷的可能性，并为 H、He 对 W 晶界迁移行为影响的模拟提供相关的参考数据；其次是研究 H、He 在静态晶界上的偏析行为，计算 H、He 在晶界上的浓度，以及 H、He 的偏析对晶界结构带来的影响；最后是通过研究不同条件下 H、He 对晶界耦合运动的影响以及影响的具体机制，以期找出利于晶界运动，从而实现晶界自修复机制的条件。

1.4.2 论文结构安排

依据以上研究内容，本论文的结构安排如下：

第一章绪论，叙述本论文的研究背景及意义。主要介绍聚变相关背景，晶界对钨材料辐照效应影响以及利用晶界提升材料抗辐照性能研究的进展。

第二章介绍论文所采用的分子动力学方法。主要为分子动力学方法中所采用的统计力学原理，模拟采用的基本算法，控制以及优化方案等。

第三章介绍晶界模型的构建与晶界结构的优化。主要内容为晶界模型构建的基础理论，构建方案，结构优化过程以及模拟时采用的势函数及相关的参数设置。

第四章给出对晶界的迁移行为的模拟结果。主要内容为晶界移动的具体机制以及晶界迁移所需的应力与温度以及剪切速率之间的关系。

第五章给出 H、He 与晶界相互作用的模拟结果。主要内容为 H、He 在晶界区域的溶解与扩散，晶界结构在 H、He 偏析之后的变化。

第六章给出 H、He 对晶界迁移影响的模拟结果。主要内容为 H、He 对晶界移动过程中所起的阻碍作用以及晶界结构在迁移时无序化的过程及相关机理的具体分析。

最后为本论文的结论。

第二章 分子动力学方法

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法是一种在原子层次上求解多粒子运动方程的数值模拟方法,是材料以及生物科学领域内一种重要的研究手段。如果要准确的求解多粒子体系(原子层次上)的运动方程必须要求解所有原子的薛定谔方程,而这几乎是不可能实现的。而根据波恩-奥本海默近似(绝热近似),电子的运动速度远高于原子核的运动速度,所以粒子的运动可以被分解为电子的运动及原子核的运动。在绝热近似下,如果我们想要求解整个体系的运动方程,只需要知道粒子在基态的瞬时平衡电子态以及作用在原子核上的力就可以知道体系的原子组态。其基态的平衡电子态可以用第一性原理计算得到,而作用在原子核上的力可以由一个经验势函数的导数给出,如果能给出一个恰当的势函数以及时间步长,那么无需求解电子组态即可通过对整个体系进行时间积分来获知整个系统的演化,给出微观量(原子的坐标、速度)与宏观量(温度、压强、体积、弹性模量、比热等)之间的关系。

这种采用经验势函数描述原子间作用力,通过时间积分来研究体系演化的方法被称为分子动力学模拟。分子动力学模拟的典型时间步长在 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ s, 原子间距从 10^{-10} 到 10^{-9} 米,模拟的原子个数在 $10^3 \sim 10^9$ 之间,体系的涨落在 $1/\sqrt{N_f}$ 的量级,其中 N_f 代表体系的自由度。

下面我们将针对分子动力学模拟中的几个重要部分进行详细说明。

2.1 分子动力学的基本原理

2.1.1 统计力学基础

首先是统计力学中的一个基本假设。在量子力学的框架下,我们考虑一个具有体积 V , 能量为 E , 粒子数 N 的体系,我们用 $\Omega(E, V, N)$ 来表示该体系所处的特征态。该假设的基本内容为具有恒定 N , V , E 的体系被发现处在 $\Omega(E, V, N)$ 中任一状态的概率相等。统计力学中的许多公式及概念都源于此简单的假设。由该假设,我们可以得到体系的熵,温度,自由能的定义,体系的熵定义为:

$$S(N, V, E) = k_B \ln(\Omega(E, V, N)), \quad (2.1)$$

其中 k_B 是波尔兹曼常数,温度的定义为

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (2.2)$$

如果我们定义

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (2.3)$$

那么体系的温度就为

$$\beta = 1/k_B T, \quad (2.4)$$

体系的 Helmholtz 自由能的表达式为

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left[\sum_i \exp(-E_i / k_B T) \right], \quad (2.5)$$

其中 Q 是体系的配分函数，体系的 Helmholtz 自由能严格来讲是一个不变量，但是我们可以人为的选取体系能量的参考点。而该体系中一个热力学量 A 的平均值的表达式如下

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \langle i|A|i \rangle}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}, \quad (2.6)$$

其中 $\langle i|A|i \rangle$ 表示算子 A 处于量子态 i 的期望值，其中体系所有量子态的集合有一个专门的名称，我们称之为系综。以上的结果都是基于量子力学的严格推导，因为我们不可能精确求解任意的多粒子体系的薛定谔方程，所以在经典的统计力学对上式进行简化，得到通常我们见到的力学量 A 的平均值表达式，

$$\langle A \rangle = \frac{\int \exp\left\{-\beta \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r^N) \right]\right\} A(p^N, q^N) dp^N dr^N}{\int \exp\left\{-\beta \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U(r^N) \right]\right\} dp^N dr^N}, \quad (2.7)$$

式 (2.7) 可以说是所有多体体系模拟的出发点。

以上关于力学量平均值的讨论都是基于纯静态的系统，所求得的力学量平均值是系统各个量子状态的平均，即系综平均。这与我们实验上的力学量平均值的定义不同，在实验上我们通常是每隔一段时间进行测量，再对所测得量取平均，从而得到的是体系的时间平均。那如何将系综平均与时间平均联系起来？在统计力学中有一个各态历经假说，说的是一个孤立系统从任一初态出发，经过足够长的时间后将可以无限接近可能的

微观状态。这意味着我们对系统中某个热力学量做了一段足够长时间的时间平均后应当与我们对该热力学量做的系综平均无限接近。因此我们通过分子动力学模拟得到的时间平均力学量在某种意义上可以看成是整个体系的系综平均值。当然要注意的是这种等价只在有限的情况下是成立的，例如亚稳态以及玻璃态都不是各态历经的。特别的，对于足够长的时间这一概念，我们在实际模拟的时候相当难以把握，所以在使用该近似的时候必须十分小心。

2.1.2 宏观性质表达

在利用分子动力学方法进行模拟的时候，我们可以获得单个粒子的速度 v_i ，位置 r_i ，势能 Pe_i 等微观量，而像体系的温度，体积，压强等宏观信息则通过各种表达式与微观量建立相互的联系。如体系的温度可以表示为

$$\frac{d}{2} N k_B T = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (2.8)$$

式中 d 是体系的维度， N 是体系中的粒子数，而压强则可以表示为

$$P = \frac{N k_B T}{V} + \frac{\sum_i r_i \cdot f_i}{dV}, \quad (2.9)$$

压强表达式中的第一项是动能项，第二项是维里项。从本质来说，体系的应力和压强的表达式应该是一样的，应力张量中对称的 6 个分量 P_{xx} ， P_{yy} ， P_{zz} ， P_{xy} ， P_{xz} 与 P_{yz} 的表达式同式 (2.9) 类似：

$$P_{IJ} = \frac{\sum_k m_k v_{k_I} v_{k_J}}{V} + \frac{\sum_k r_{k_I} \cdot f_{k_J}}{dV}, \quad (2.10)$$

其中维里项的计算和表达可以参考文献^[89]，在这里就不再详述。

对于粒子在给定温度下的速度是满足 Maxwell-Boltzman 分布的，具体形式如下

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right], \quad (2.11)$$

即体系的速度应当满足正态分布。

2.1.3 运动方程及求解

分子动力学模拟是采用经验的势函数描述原子间作用力，通过时间积分来研究体系演化的方法。其主要的手段就是计算体系里面所有粒子的运动轨迹，即求解体系里所有

粒子的运动方程。体系中粒子的运动遵循经典牛顿运动定律

$$F_i(t) = m_i a(t) \quad (2.12)$$

其中 F_i 为粒子所受的力， m_i 为粒子的质量， $a(t)$ 为 t 时刻粒子的加速度。粒子的加速度 $a(t)$ 为位移 r_i 对时间 t 的二阶导，而受到的力 F_i 为势能 U 对位移 r_i 的一阶导数。从而可以得到体系中粒子的位移 r_i 。

$$\begin{cases} m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = F = -\frac{\partial U}{\partial r_i} + \dots, \\ \dot{r}(t) = v(t) \end{cases} \quad (2.13)$$

其中 v_i 为粒子的速度， m_i 为粒子的质量。只要确定了粒子的初始坐标和速度，理论上就可以求解之后甚至之前任意时刻粒子的坐标和速度。

粒子的运动方程属于微分方程，在计算机上模拟的时候则需要将微分方程转化为差分方程的形式，通过有限差分的方法来求解。其中心思想是把连续的变量转为离散的变量，从而把微商变成差商。假设离散的时间步长为 Δt ，已知 t 时刻每个粒子的坐标，通过对势能函数求导获得每个粒子的力，假设 Δt 时间内粒子受到的力为一常量，就可以求出 t 时刻粒子的加速度，进而通过运动方程得到 $t + \Delta t$ 时刻的位置。以此类推，可以得到 $t + 2\Delta t$ 的位置与速度，从而可以得到每个粒子的运动轨迹。其中 Verlet 法，速度 Verlet 算法，蛙跳算法和预测校正算法是目前分子动力学算法中比较常用的方法。

Verlet 算法^[90]是应用最为广泛的一种时间积分算法。其算法的基本思想是利用 t 时刻的位置 $r(t)$ 、速度 $v(t)$ 和加速度以 $\ddot{r}(t)$ 及 $t - \Delta t$ 时刻的位置 $r(t - \Delta t)$ ，计算出 $t + \Delta t$ 时刻的位置 $r(t + \Delta t)$ 。如果对 t 时刻粒子的坐标做 Taylor 展开，我们可以得到

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a_i(t) + \dots \\ r_i(t - \Delta t) &= r_i(t) - \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a_i(t) - \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

将两式相加，忽略二阶以后的项，就可以得到 $t + \Delta t$ 时刻的位移和 t 时刻的速度

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 a_i(t) \quad (2.15)$$

$$v(t) = [r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)] / 2\Delta t \quad (2.16)$$

Verlet 算法的优点是计算步骤简单，所需内存小，不过现代计算机技术已有了很大进步，模拟时所需的内存和处理器相比几乎可以忽略不计，缺点是 $r(t + \Delta t)$ 要通过 $2r(t)$ 与 $r(t - \Delta t)$ 相减得到，容易引起 $O(\Delta t)$ 的精度损失。此外，因为 Verlet 算法的新位置必须

由 t 时刻与前一时刻 $t - \Delta t$ 的位置得到，而在计算刚开始的时候，只有一组初始位置，所以必须通过其他方法得到 $t - \Delta t$ 的位置或是另外给出 $t + \Delta t$ 时刻的位置。 $t \pm \Delta t$ 时刻的位置可以用如下公式进行近似计算

$$\mathbf{r}_i(-\Delta t) = \mathbf{r}_i(0) \pm \mathbf{v}(0)\Delta t \quad (2.17)$$

速度 Verlet 算法^[91]比 Verlet 算法的应用范围还要广一些。它计算时会给出同一时刻的 $t + \Delta t$ 的位移、速度与加速度，而不是像 Verlet 算法一样给出的是当前时刻的位移和下一时刻的速度与加速度。其具体的计算公式如下：

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m} \mathbf{F}_i(t) \Delta t^2 \quad (2.18)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m} [\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)] \Delta t^2 \quad (2.19)$$

从上式可以看出，速度 Verlet 算法的计算精度，算法所耗内存均与 Verlet 算法相同，不过与 Verlet 算法不同的是速度 Verlet 算法中 $t + \Delta t$ 时刻的加速度只依赖于 $t + \Delta t$ 时刻的位置而非速度。

蛙跳算法与速度 Verlet 算法类似，最大的区别在于蛙跳算法将时间间隔 Δt 分成了两半，我们用 t 与 $t + \Delta t$ 时刻的位置求解 $t - \frac{1}{2}\Delta t$ 与 $t + \frac{1}{2}\Delta t$ 时刻的速度，即速度与位置的时间差了半个时间步，故得名蛙跳算法。其速度与位置的具体表达式如下：

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) \Delta t, \quad (2.20)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{m} \mathbf{F}_i(t) \Delta t. \quad (2.21)$$

蛙跳算法与速度 Verlet 算法的计算精度一样，应用也十分广泛。

预测校正算法是 Gear 等人^[92]于 1971 年提出的，其基本思想是用前一步的位置和速度作为基本参考预测后一步的力与加速度。我们在得到后一步的位置与速度之后，再求出后一步的力与加速度，然后比较计算得到的加速度和预测的加速度，用两者之差来校正 $t + \Delta t$ 时刻的位置和 n 阶导数。预测校正算法通常被认为精度更高，对体系的模拟更为准确。但是因为预测校正算法并不是一个时间可逆的算法，因此它在长时间的模拟上，体系的守恒性质反而不如更粗糙的 Verlet 算法。一般来说，为了保证系统的守恒性质，以及为了更好的内存和 CPU 利用率，大部分分子动力学软件中都默认采用更为简单可靠的 Verlet 或是速度 Verlet 算法。

2.2 系综控制

在分子动力学模拟中,体系所处的状态通常并不是在统计力学里面讨论时用到的微正则系综 (micro-canonical ensemble, NVE), 而是正则系综 (canonical ensemble, NVT) 或是等温等压系综 (isothermal-isobaric ensemble, NPT)。这样一来的话我们前面所提到的时间平均就又不严格的等于系综平均了。不过幸运的是已经了解决这一问题的方法, 其中一种就是在体系的拉格朗日运动方程里引入额外的约束力, 从而确保体系的能量处于守恒的状态。现在我们将简要的介绍分子动力学模拟中常用的系综控制方案。

恒温模拟是指我们的系统与一个巨大的热浴进行热接触, 从而使体系保持在某个恒定的温度上。要注意的是体系本身会有热波动的存在, 一味严格的要求在所有时间点上体系的温度保持恒定反而不能表现真正的恒温系统的性质。前面我们已经知道体系的温度是由体系中所有粒子的动能决定的。因而要控制温度的话我们可以考虑从粒子的速度入手, 通过改变粒子的速度并且让体系中的粒子速度满足当前温度下的速度分布状态以固定体系的温度, 常用的恒温方法有 Andersen 热浴^[93, 94]与 Nose-Hoover 热浴^[95, 96]。

Andersen 热浴的方法是将体系与一个固定温度的热浴耦合, 我们先指定一个耦合的强度, 然后随机选取体系中的某个粒子作为我们施加耦合影响的粒子, 该粒子会被认定为受到某个随机碰撞影响, 然后依据目标温度与当前温度的差值与耦合强度更新当前粒子的速度。虽然该方法经过验证确实能产生正则的速度分布, 但是存在一个缺陷。因为我们引入了随机碰撞这一动力学影响, 导致该方法在研究动力学过程中并不是不可靠的。比如随机扩散的过程, 因为粒子碰撞频率的改变会使扩散系数有较大的改变。

而 Nose-hoover 热浴, 是通过扩展粒子的拉格朗日运动方程来实现的, 将热源与粒子耦合在一起, 通过附加一个动力学量来对体系进行约束, 最后实现的效果其实相当于热量在体系与热源之间来回流动, 从而确保我们的体系满足正则约束的要求。因其具体的推导过于复杂, 我们在这里不再详述。同 Andersen 热浴一样, Nose-Hoover 热浴也能产生标准的正则速度分布, 但是 Nose-Hoover 热浴因为保持了原有运动方程的形式, 所以在时间上是守恒且正确的, 因而可以可靠的研究动力学过程。

另一种用于约束体系的扩展拉格朗日方法是第一性原理分子动力学中采用的 Car-Parrinello 方法, 该方法可用于费时的变分约束的模拟。具体的方法可参考 Galli, Pasquarello^[97]及 Remler, Madden^[98]的评述。

恒压模拟常用的方案依然是 Nose-Hoover 形式的恒压器, 即使用扩展的拉格朗日方

程去保证体系的守恒性。不过恒压方程中主要针对的是粒子的位置以及模拟盒子的大小，通过改变粒子之间的距离的大小来调节体系的压强。同样的，我们不在这里做具体的推导，详细的实现方案可以参考文献^[99, 100]。

2.3 近邻列表与周期性边界条件

能量和力的计算是分子动力学模拟计算中最耗时的部分，计算原子间的作用力和每个原子的势能基本要占据 90% 以上的计算时间。在一个具有 N 个粒子的体系中，如果我们考虑粒子 i 周围所有粒子与粒子 i 的相互作用，就意味着我们需要计算 $N(N-1)/2$ 对相互作用。当 N 很大时，只要 N 多一点，我们就必须付出多得多的计算资源，所以在分子动力学模拟中我们引入了截断半径这个概念。我们先根据原子间的相互作用随距离的变化情况确定一个截断半径 r_c ，只有当粒子之间的距离在截断半径之内时才计算他们的相互作用，而粒子之间的距离超过截断半径时，则不考虑它们的作用。不过即便如此，我们仍旧需要计算 $N(N-1)/2$ 对原子的间距来确定有哪些原子在截断半径值以内，计算量仍旧很大。以下列出了几种减小原子间距离计算数量的方案。

2.3.1 邻域列表法

邻域列表法又称为 Verlet 列表法，最先是由 Verlet 所提出来的，主要思想是给每个粒子建立一个近邻列表，最后我们只需要计算单个粒子与近邻列表中原子的相互作用，具体的操作过程如图 1 所示。图 1 中 r_c 为截断半径， r_c 加上一个屏蔽长度为 r_l ，叫做邻域半径，主要用于判断是否更新近邻列表。计算粒子 1 的势能时，只计算 r_c 以内的两个粒子对粒子 1 的作用，忽略其他粒子对 1 的作用。而近邻列表则在模拟的过程中，根据粒子运动的速度大小，每隔一定步数进行更新。比如我们固定每隔 10 时间步更新邻域列表。即每隔 10 步，系统计算 r_l 以内的粒子与粒子 1 间距的变化。当粒子 5 与粒子 1 的距离小于 r_c 或者粒子 6, 7 与粒子 1 的距离小于 r_l 时，则更新邻域列表，之后的 9 个时间步内只计算该列表中 r_c 已内的原子与原子 1 的相互作用。其最终的效果是我们只需要每隔 10 步才对整个体系内原子的间距做一次计算。邻域列表法的计算效率介于 $O(N)$ 和 $O(N \log N)$ 之间，

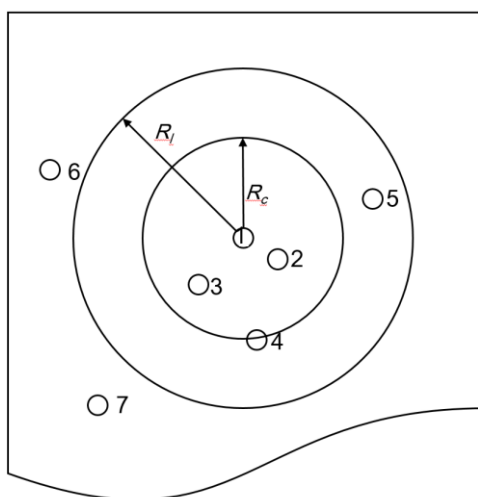


图 1 邻域列表法示意图

2.3.2 元胞列表法

邻域列表法能为我们大大降低计算量，但是还有更加高效的算法。其中元胞列表法^[101]的计算效率为 $O(N)$ 。基本的思想是将模拟的体系用稍大于截断半径的网格划分成若干元胞，然后任一元胞中的粒子只与原胞内的粒子或相邻元胞内的粒子存在相互作用。

图 2 给出的是二维元胞列表法的示意图。假设每个粒子只能与 9 个元胞中的粒子发生相互作用。如 25 号元胞里的粒子，只能与 17、18、19、24、25、20、23、22 和 21 号元胞的粒子有相互作用。这样我们只需要计算粒子的坐标就可以确定粒子所属的元胞，这是一个与粒子数 N 成正比的运算，且因我们所考虑的原胞大小与粒子数之间没有关系，最终计算速效率只与粒子数相关。

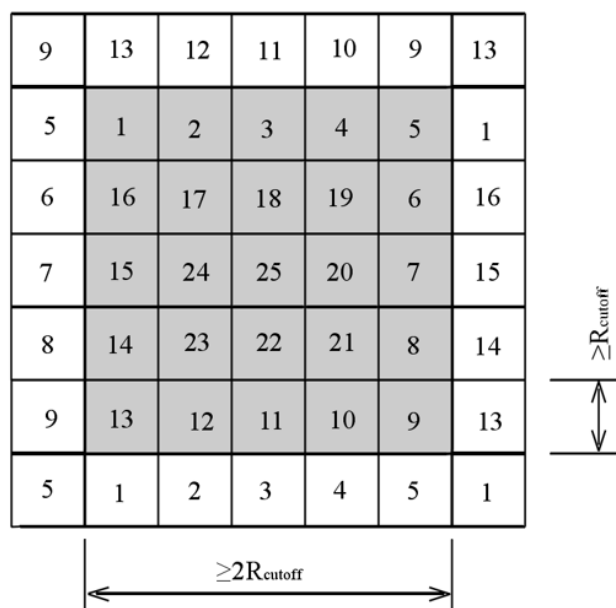


图 2 邻域列表法示意图

2.3.3 周期性边界条件

实验上所测量的粒子体系的规模通常在 10^{23} 左右的量级，现代计算机的运算能力能让我们模拟体系的粒子数达到 $10^3 \sim 10^9$ 的量级，依旧与实际的情况相差甚远。为了使有限的原子数的模拟也能正确表达体系的性质，通常采用周期性边界条件（Periodic boundary condition, PBC），PBC 将模拟体系近似成一个从无限大的，具有一定周期性质的体系中取出的小的单元，然后假定体系在多维空间中重复排列，这样们就可以将模拟得到的小体系性质看成是一个无限大的体系所应该有的性质。但是要注意的是并不是在所有情况下都可以应用周期性边界条件。比如在模拟原子团簇或者分子时，对象本身就含有界面或没有周期排列性质，这个时候周期性边界条件就毫无用处。而有的时候，我们要求解的正是表面的性质，这时我们可以只在有表面的部分采用周期性边界条件，还有比如在加载剪切或是单轴的应力的模拟中我们又需要用到固定边界条件。所以在具体的模拟时要根据模拟对象的性质来决定我们采用什么样的边界条件。

2.4 原子间作用势函数

势函数（potential）在量子化学或是计算材料领域又被称为力场（force field），是表示原子（分子）间相互作用的函数，主要表达形式为原子势能随距离之间的变化关系。是我们求解原子间作用力，位置，速度的基本要素，并且也是模拟中最费时的部分，可

以说是分子动力学模拟最根本要素。一个高效且准确的势函数能保证我们在模拟时快速且准确的得到我们期望的结果。

最早有报道且得出正确结果的分子动力学模拟是在 1957 年 Alder 和 Wainwright 应用硬球模型进行的^[102]。1964 年, Rahman 模拟了真实流体氦的行为。1971 年, Rahman 和 Stillinger 模拟了液体 H₂O 分子^[103]。这些早期的模拟所采用的原子间作用势也从最简单的硬球势逐渐发展到 L-J 势, 再到后来出现 Mose 势, 嵌入式原子势 (EAM) 等等更为复杂且准确的势函数。基本上原子间作用势都是经验势, 即采用经验的公式表达原子间的相互作用, 根据势函数的形式由可分为对势和多体势, 还有一些在生物或学上常用的分子间作用势。

不同的势函数所针对的模拟体系有所不同。比如形式最简单的对势主要用于稀有气体; EAM 势和 MEAM 势主要用于金属或合金; 键级势主要针对于半导体。在这里主要介绍模拟常用的对势、EAM 势和属于键级势的 Tersoff 势。最后, 无论哪种势函数, 一般都可以分成两部分, 一部分描述相互排斥的作用, 一部分描述相互吸引的作用, 只而有排斥作用或只有吸引作用的势很难正确描述粒子间的相互作用。

2.4.1 对势

对势是一大类势函数形式的统称, 它指代仅由两个原子的位置决定原子间相互作用的势函数形式。对势只考虑两个原子之间的相互作用, 在计算两粒子之间的作用力时, 无需考虑其他粒子的影响。这类相互作用势可以较充分地描述除半导体、金属以外的所有的无机化合物中的相互作用, 特别是对惰性气体元素, 描述的最好的就是对势。比较常见的对势有以下几种:

Lennard-Jones (L-J) 势, 这是最常见也是我们接触最多的势函数形式, 具体形式为

$$U_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (2.22)$$

其中 ε_{ij} 表示力的强度, σ_{ij} 表示原子大小。因为该势函数表达的作用力相对较弱, 也很简单, 所以在模拟惰性气体原子的固体和液体时经常使用这个势函数。

Born-Maye 势^[104]与 L-J 类似, 但是主要用于模拟离子晶体。它假设离子间存在两种作用力, 即离子间的长程库仑力和短程的排斥力。势函数具体形式为

$$E_i = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N-1} U_{ij}$$

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + \phi(r_{ij}) \quad (2.23)$$

$$\phi(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^n},$$

其中, r_{ij} 为离子的间距, Z_i, Z_j 为离子的电荷数, A, C, n 都是拟合值, 可通过计算或实验值来确定。从该势吸引项的形式就可以看出, 它要比 L-J 势的相互作用强很多。

Morse^[105]势以前经常用来描述金属, 主要是用指数的形式描述吸引和排斥的作用, 其具体形式为

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}]。 \quad (2.24)$$

还有 Johnson 势^[106], 具体形式为

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = -A_n(r_{ij} - B_n)^3 + C_n r_{ij} - D_n \quad (2.25)$$

2.4.2 嵌入式原子势

对势虽然在很大一部分的材料模拟中获得了成功, 但是比如在金属中, 因为自由电子的存在, 两个原子间的相互作用会受到周围原子所带来的的电荷的影响, 对势无法很好的描述他们之间的多体相互作用。人们开始探索新的势函数形式来表达这些作用。在上世纪八十年代, Daw 和 Baskes 基于凝胶模型首次提出了嵌入原子法 (Embedded Atom Method, EAM)^[107]。该方法假设体系的总势能由两部分构成, 一是体系中单独原子之间的相互作用, 通常由对势表示, 二是这些单独原子的临近原子的贡献。叫做嵌入能, 通常是电子密度的函数。EAM 势中的对势与镶嵌势的函数形式可根据经验自由选取。体系势能的表达式为

$$U = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.26)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij})$$

式中第一项 F_i 是嵌入能函数, 没有固定的形式。 ρ_i 是其他原子在 i 原子处产生的电荷密度, 而 $f_j(r_{ij})$ 是第 j 个原子的核外电子在第 i 个原子处的电荷密度, r_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子之间的距离。第二项是对势函数, 式中的参数可以基于材料的宏观性质进行拟合, 得到的 EAM 势对于大部分过渡族金属都有着很好的描述。

在 EAM 势提出的同时期, Finnis 和 Sinclair 依据二阶矩紧束缚理论, 发展了一种势函数形式, 通常称为 F-S 势^[108], 该势函数在数学上等同于 EAM 的势函数。他们最主要的贡献是给出了嵌入能函数的形式, 即嵌入能为电子密度的平方根。在他们的基础上, Ackland 等人^[109]通过拟合给出了多种常见金属的嵌入能函数:

$$F_i(\rho_i) = \sqrt{\rho_i} \quad (2.27)$$

$$\phi_{ij}(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0 + c_1 r + c_2 r^2) & r \leq c \\ 0 & r > c \end{cases} \quad (2.28)$$

式中 c 为截断距离参数, 其他的参数与 EAM 势类似。特别要注意的是 F-S 势虽然在数学上与 EAM 的势函数是一样的, 但是基于的模型是完全不一样的。

同样在 EAM 势的基础上, Johnson 用另一个经验公式来表示嵌入能函数, 就此给出了一个分析型的 EAM 势

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - n \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n. \quad (2.29)$$

在拟合势函数的时候, 我们还需要根据金属的种类不同选取不同的势函数形式。对于 bcc 金属与 fcc 金属来说, 因为他们的配位数不同, 电子分布形式也不一样。通常情况下, fcc 和 hcp 的金属的对势及电子密度函数可采用如下的形式

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \phi_e \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right] \\ f(r) &= f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (2.30)$$

bcc 金属的对势及电子密度函数则采用如下的形式

$$\begin{aligned} \phi(r) &= k_3 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)^3 + k_2 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)^2 + k_1 \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) - k_0 \\ f(r) &= f_e \left(\frac{r}{r_e} \right)^\beta \end{aligned} \quad (2.31)$$

要注意的是势函数中的某些参数与实际物理性质之间是存在固定联系的, 所以这些参数可以由与其对应的物理性质的关系式得到。对于这种形式的势函数, 在知道各种单一金属的势函数后, 就可以将他们组合得到合金体系的势函数

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) - \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right] \quad (2.32)$$

但是这种合金的势函数只是将两个原子的电子作用相互叠加，其拟合得到的性质在大部分情况下都不能很好的反映实际合金中不同原子间的相互作用，故我们很少采用此种形式的合金式。除了以上介绍的几种，基于 EAM 势的势函数还有不少^[107, 110-112]。后来的修正型嵌入原子法（MEAM）^[113]则是 EAM 的提出者 Baskes 等人提出的，主要考虑到在某些金属中原子周围的电子分布由于轨道的耦合呈现非球对称的形式，从而使 EAM 势能模拟过渡族金属，甚至共价键材料。

2.4.3 Abell-Tersoff 势

对于共价键的材料，我们通常会使用键级势（Bond Order Potential, BOP）去描述，因为此时原子间的作用主要是通过成键来表达的。Abell 据此提出了新的作用势函数描述共价相互作用^[114-116]，体系总能量可以表达为：

$$U = \sum_{i < j} \sum f_c(r_{ij}) \left[A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) - b_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \right]$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{ij} \\ 0.5 + 0.5 \cos \frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{(S_{ij} - R_{ij})} & R_{ij} \leq r_{ij} \leq S_{ij} \\ 0 & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (2.33)$$

$$b_{ij} = B_{ij} \chi_{ij} \left(1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i} \right)^{-\frac{1}{2n_i}}$$

$$\zeta_{ij} = \sum f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{c_i}{d_i} \right)^2 - \frac{c_i^2}{\left[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2 \right]}$$

其中 $f_c(r_{ij})$ 是截断函数， b_{ij} 是三体项，用来表现多体相互作用，代表原子键合的强度， θ_{ijk} 是 i - j 键与 i - k 键之间的键角。因为 tersoff 势函数能较为准确的表达共价键的相互作用，所以一般情况下用于模拟半导体。对于某些 bcc 过渡族金属，因为其原子 d 轨道电子成键作用强烈，采用 EAM 势函数往往得不到很好的性质，故 tersoff 势函数现在也被广泛应用于此类金属的模拟。最后，因为 Abell-Tersoff 势函数采用了三体项的解析形式，所以力与能量的计算相较 EAM 和对势相比很慢，限制了此类势函数的使用。

2.5 分子动力学计算软件

现在已经有许多实用方便的商业以及非商业化的分子动力学模拟计算软件问世。商业软件有分子模拟软件制造商 Accelry 公司推出的 Materials Studio(MS), 还有 AMBER, CHARMM, DL-POLY 等, 后面几种主要在生物领域应用比较广泛。而非商业软件目前有 NAMD, GROMACS, TINKER, LAMMPS 等, 这些软件使用方便, 图形清晰, 功能也十分全备, 已经成为众多科研院所, 公司, 政府机构不可缺少的重要研究工具。

本论文所采用的分子动力学计算软件是 LAMMPS (Large-scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator)^[117, 118], 是一个经典的开源分子动力学软件, 由美国 Sandia 国家实验室开发维护, 可以在官方网站上免费下载。LAMMPS 包含各种形式的势函数, 还有用于针对各种系统及编译器优化过的 GPU 计算的势函数。LAMMPS 可以用于各种形态、各种系统, 以及百万级别的原子分子体系模拟, 具有良好的并行扩展性。

在研究的过程中, 我们还采用了 VMD (Visual Molecular Dynamics)^[119]以及 OVITO (Open Visualization Tool)^[120]这两款优秀的开源原子可视化分析处理程序用以对我们的模拟结果进行分析处理。

第三章 晶界模型的构造与优化

晶界对材料的许多性质都有影响，比如晶界区域能量偏高，是化学沉积与腐蚀最容易产生的区域，又因为晶界会阻碍位错的运动，对于材料的塑形形变性质会产生影响，而通过控制晶粒的大小则能改变材料的强度，硬度，脆性等性质。晶界源自于不同晶粒之间取向的不一致，是多晶材料中最为常见的缺陷。因为晶界周边两个晶粒的原子排列取向有一定的差异，并且两者都力图使晶界上原子排列与自身的取向一致，当达到平衡时，界面上的原子就形成某种过渡形式的排列，形成晶界面。由于晶界面上以及临近的原子排列的结构与正常晶格不一致，会导致诸多缺陷的产生，同时给晶界带来不同于晶粒内部的一些特殊性质。晶界上由于原子间成键以及结构的变化，导致界面上存在着比体内高的剩余能量，这多余的能量就是晶界能。

3.1 晶界的类型

晶界结构主要由晶界两个相邻晶粒的相对取向决定。那如何确定两个晶粒的相对取向，先确定一个坐标系中原来取向一致的两个晶粒，其中一个沿着坐标系中的某一旋转轴 u 旋转角度 θ 。在一个三维坐标系中， u 轴取向的确定需要 2 个变量，即 u 轴的 3 个方向余弦中的任意 2 个，这样 u 轴的 2 个方向余弦和 θ 共同决定了两晶粒的相对取向，即共需 3 个自由度。接下来是晶界面的方向，晶界相对其中一个晶粒的方向可用该晶界面的法线 n 来描述，确定 n 在坐标系中的方向确定又需要 2 个自由度。因此，从几何上描述一个晶界的空间方位最多需要 5 个自由度。

晶界根据相邻晶粒取向角的不同可分为大角晶界和小角晶界。当两个晶粒之间的夹角小于 $10 \sim 15^\circ$ 时可称为小角晶界，大于 15° 的则为大角晶界。晶界除了按照角度区分，还能按照晶界面构成方式区分，一种是倾转晶界，另一种是扭转晶界。倾转晶界可以看作是取向一致的两个晶体沿着某条倾转轴旋转 θ 角形成的，其倾转轴平行于晶界面。倾转晶界又可以更详细的分为对称倾转晶界以及非对称倾转晶界，它们之间的区别主要在于对称倾转晶界是对每个晶粒旋转的角度相同，而非对称的则相互旋转的角度不同。对扭转晶界来说，它的旋转轴则垂直于晶界面。要注意的是纯的倾转晶界和扭转晶界是晶界模型的两种特殊形式。对一般材料中的晶界而言，旋转轴和晶界面可以有任意的取向关系，形成的更有可能是倾转晶界以及扭转晶界的复合体，描述起来更为复杂。

3.2 晶界模型的构建

3.2.1 重位点阵模型

构建晶界模型时最常用的方法就是采用重位点阵模型（Coincidence Site Lattice, CSL）构建。需要注意的是重位点阵模型只适用于相同点阵类型的两块晶体之间的界面，并且也只有当绕某轴转动某些特定的角度，才能出现重位点阵，这是其模型应用最大的限制。为了克服这些限制，研究者陆续又提出了 O 点阵模型以及完整花样移动点阵（Displacement Shift Complete Lattice, DSC）模型。这些模型的细节可以参考“材料科学基础”^[121]，我们在这里不再详述。

研究中所采用的钨晶界模型是利用最简单的 CSL 模型构建的 $\Sigma 5(310)[001]\theta=36.87^\circ$ 对称倾转晶界模型，其具体的构建方案如图 3 所示：

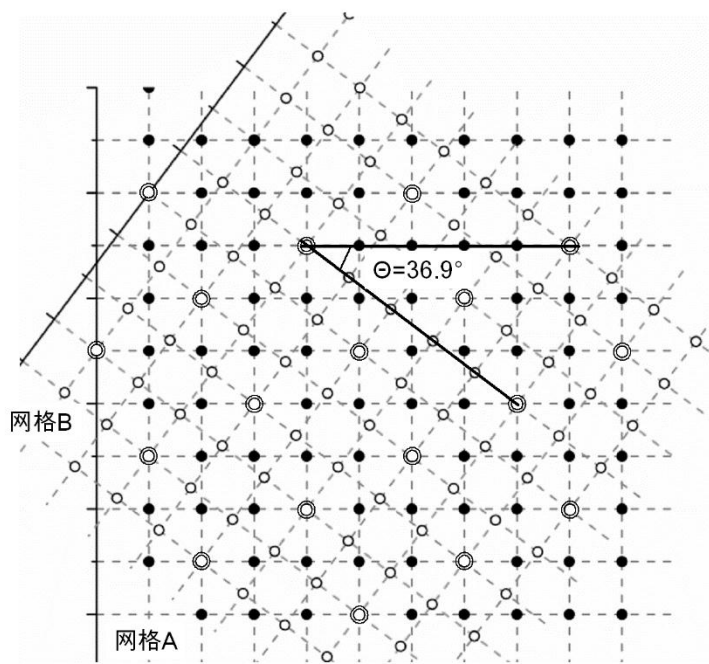


图 3 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界 CSL 构造模型示意图。网格 A 以小实心圆表示，网格 B 以小空心圆表示，两者都为(001)面上的原子网格。原先两网格重合，后网格 B 沿[001]轴顺时针旋转 36.9° ，使得两网格有部分点位重合，重合位置用大同心圆表示。

图中假定在体心立方晶体中两相邻的平行晶面绕 [100] 轴相对旋转 36.9° ，网格 A 和网格 B 在(100)面上的原子排列分别以小实心圆和小空心圆表示，相对旋转后位于两个网格上的重合位以大同心圆表示，可以看到，这些重合位也构成了一个相似于网格 A 或网格 B 的正方形网格，但其原子间距变大，这部分重合的点位就被称为重位点阵 CSL。通

过其重合点位原子的间距可以确定出重合点位的数量是网格 A 或网格 B 的 1/5，该值称为重合位密度，其倒数称为倒易密度，用希腊字母 Σ 表示。通过这样的旋转，我们选取一个包含重位点阵的平面即可作为晶界面，除了倒易密度，重位点阵还可以用另外 3 个基本参数来描述，即旋转轴 $[hkl]=[001]$ ；绕轴的旋转角 $\theta=36.9^\circ$ ；重位点阵网上的一个重合点在原(001)面上的坐标 $(x,y)=(2,1)$ 。这 4 个参数并不是完全独立的，存在下列的关系：

$$\begin{aligned}\Sigma &= x^2 + y^2 = 2^2 + 1^2 = 5 \\ \theta &= \frac{\pi}{2} - 2 \arctan(y/x) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan(0.5) = 36.9\end{aligned}\tag{3.1}$$

如果是对称倾转晶界，即两个晶粒之间互相旋转同样的角度，从图 3 中我们可直接看出 $\theta/2$ 所对应的 $y/x=1/3$ ，因而晶界面的方向可为 $[310]$ 或是 $[130]$ ，具体的方向由所选取的坐标系决定。得到晶界结构相关的参数之后，就可以构造整个模拟体系了。具体步骤为首先构建一个完整的晶粒，将其分成上下两部分晶粒，上半部分晶粒沿 $[001]$ 轴顺时针旋转 18.45° ，下半部分的晶粒沿 $[001]$ 轴逆时针旋转 18.45° ，完成后将体系中由于旋转导致的原子重叠区域中多余的原子删除，并填充原晶粒区域中的空白区域。这样晶界面就会位于上下两个晶粒之间。

3.2.2 模型的基本参数

我们模拟所采用的势函数的形式为 Tersoff 形式的势函数，由李小椿博士在 Juslin^[122]开发的 Tersoff 形式的 W-C-H 三体势函数的基础上改进得到的 W-H 势函数^[123]以及 W-H-He 三体^[124]势函数。这两套势函数在自间隙，空位等本征缺陷的性质上，在 H，He 与缺陷的相互作用上与第一性原理计算以及实验得到的结果较为接近，特别是在 W-H-He 三元相互作用体系的模拟上，只有李小椿博士^[124]开发的 Tersoff 形式的和 Bonny^[125]开发的 EAM 形式的势函数可以采用，本文中我们模拟采用的是 Tersoff 形式的势函数。表 1 给出了可能会用到的 W-H-He 势函数一些基本性质，其与实验、第一性原理计算或是其他相关的势函数的对比可以参考相关的文献^[123, 126, 127]。而在之后研究晶界迁移性质的时候，我们还采用了 Juslin 开发的 EAM 形式的 W-He 势函数^[126]作为对比。

表 1 纯 W 以及 W-H, W-He 相互作用的基本性质。表中 E_c 代表内聚能 (eV/atom), E_f 是形成能 (eV), E_m 是扩散能垒 (eV)。d<111>代表<111>哑铃状间隙原子, a 是晶格常数 (Å), B 是体弹模量 (GPa), T_m 是熔点 (K), SIA 代表自间隙原子, Vac.代表空位, tet 代表四面体间隙位, oct 代表八面体间隙位, ss 代表替位, tt 代表四面体到四面体, tot 代表从四面体经过八面体再到四面体。

W 性质	E_c	a	B	T_m	E_f^{vac}	E_m^{vac}	$E_f^{SIA} < 111 >$	$E_m^{SIA} < 111 >$
BOP(Li)	-8.906	3.165	307	4550	3.52	1.81	12.01	0.02
H 性质	E_f^{H-tet}	E_f^{H-oct}	E_f^{H-ss}	$E_m^H(tt)$	$E_m^H(tot)$			
BOP(Li)	0.86	1.18	4.04	0.2	0.43			
He 性质	E_f^{He-tet}	E_f^{He-oct}	E_f^{He-ss}	$E_m^{He}(tt)$	$E_m^{He}(tot)$			
BOP(Li)	6.21	6.39	4.70	0.02	0.18			

我们利用重位点阵模型和上一小节介绍的方法构建了一个双晶的模型,如图 4 所示。在与晶界面平行的两个方向上 (x , z 轴),采用的是周期性边界条件,而在垂直于晶界面的方向上 (y 轴),我们会根据具体的情况采用周期或者非周期性的边界条件。在进行晶界能的计算以及 H、He 在晶界区域的形成能等静力学计算时, y 方向上采用的是周期性的边界条件;而在进行 H、He 在晶界区域的迁移以及晶界迁移等动力学行为模拟时, y 方向上采用的是非周期性的边界条件,采用非周期性的边界条件主要是为了便于在研究晶界的迁移行为时施加剪切应力。因为采用非周期性边界条件后相当于在体系中引入了表面,为了避免表面效应,体系顶端和底端的一小层原子被设成了刚体(称为 slab),来表征体内原子的作用,对于周期性的边界条件,则没有采取 slab 的设计。每个 slab 在 y 方向长度为 10 Å,为势函数截断半径(5 Å)的 2 倍。预先选取的体系大小为 20*200*12 Å³,共计 3240 个原子。在静力学模拟求能量最优解的过程中采用的是共轭梯度算法,而应力的弛豫采用 Parrinello-Rahman^[128]算法。在动态模拟中,采用 Nose-Hoover 算法^[96]的正则系综(NVT)来控制体系的温度。由于在 NVT 系综下,体系的体积将保持不变,为了得到模拟温度下体系中正确的体积参数,在模拟前将会将体系在指定的温度下预先进行体积和应力的弛豫。在这个预先弛豫的过程中,周期性边界方向上的应力被设置为弛豫到 0,而对于非周期性边界方向,主要依靠其表面的自由伸缩来弛豫应力,预先弛豫的时间为 50 ps。

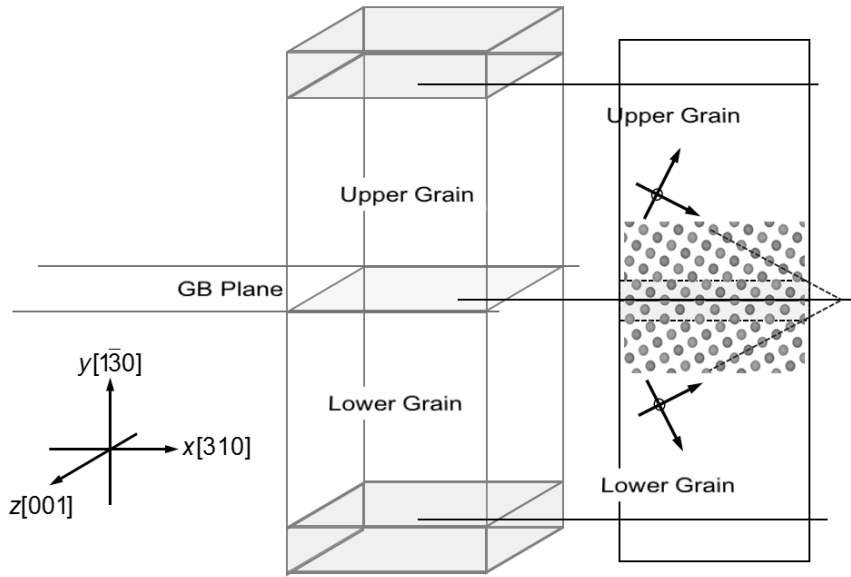


图 4 $\Sigma 5(310)/[001]$ 晶界模型，采用双晶设计，晶界面夹在上晶粒与下晶粒之间，晶粒的倾转轴为 $z[001]$ 轴， x 与 z 方向采用周期性边界条件，在 y 方向视情况会设置固定边界条件的 slab（图中体系两端的灰色部分）。

3.3 晶界模型的优化

通常由 CSL 模型构造的晶界只是考虑了原子结构的对称性，使晶界区域原子结构排布规律，避免大量的原子产生结构失配的情况。但在实际情况下，特别是在晶界角较小，而晶界面上的原子排布周期较长的情况下，晶界面上的原子可能会依据自身的性质重新排布形成周期较短的结构单元以减小晶界能从而形成新的稳定结构。所以当晶界模型构建完成之后，还需要对晶界的结构进行优化。

3.3.1 晶界结构的 γ 面寻找

为了找出该角度下最稳定的晶界结构，我们在晶界面上进行了 γ 面搜寻。 γ 面搜寻是一种静态计算的方法，其具体步骤为为固定下方的晶粒，使上方的晶粒在 x , y , z 三个方向上各自移动一定的距离，然后对整个体系进行结构和能量的弛豫，算出此时的晶界能，随后我们改变移动的距离和方向，再次弛豫，计算晶界能，依次类推，从而获得具有上下晶粒不同相对位置的结构在整个晶界面附近的能量分布，从中找出能量最低的结构即为该晶界的最稳定结构。晶界能定义为结构弛豫过后的体系总能量减去同样原子数的完美晶格的体系能量，再除以晶界的面积，因为采用了周期性的边界条件，所以最后的结果还要除以 2。具体公式为

$$E_{\text{GB}} = (E_{\text{tot}} - N \cdot E_c) / 2S, \quad (3.2)$$

式中 E_{GB} 是晶界能, E_{tot} 是我们模拟体系的总能量, N 是体系中原子的个数, E_c 是 W 原子的内聚能, $N \cdot E_c$ 代表同样大小的完美晶格体系的能量, S 是晶界的面积。对于 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界, 经过优化的晶界结构的晶界能为 2436 mJ/m^2 , 比最初沿晶界面完全镜像对称的结构低了 149 mJ/m^2 , 该差值与其他 W-W 原子间势函数计算所得差值 100 mJ/m^2 也十分接近^[129]。优化过的构型中上下晶粒之间存在一定程度上的错位, 其中上晶粒沿着 z 轴 $[001]$ 方向平移了 0.22 个晶格常数, 沿 y 轴 $[\bar{1}30]$ 的方向则扩展了 0.10 个晶格常数。而第一性原理优化后的结构^[130]则在 z 轴 $[001]$ 方向平移了 0.18 个晶格常数, 沿 y 轴 $[\bar{1}30]$ 方向扩展了 0.08 个晶格常数, 两者的结构非常接近。体系在 x, y 方向上的原子层间距为 1 \AA , 重复单元的长度为 10.01 \AA , z 方向上的层间距为 $1/2$ 个晶格常数, 具体计算公式如下

$$d = a_0 / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 3.165 / \sqrt{3^2 + 1^2 + 0^2} = 1.00 \text{ \AA}, \quad (3.3)$$

$$a = a_0 \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 3.165 \cdot \sqrt{3^2 + 1^2 + 0^2} = 10.01 \text{ \AA}. \quad (3.4)$$

从图 5 中还可以看出, 晶界面相邻的一层原子与晶界面之间的层间距为 1.25 \AA , 在 y 方向上的长度要明显大于体内正常的层间距 (1.00 \AA), 说明晶界处的原子排布较为疏松。同时, 与晶界面相邻的那层原子在其 z 方向上的位置也较其他离晶界面较远的原子位置有所不同, 偏向了与晶界面上的原子相反的方向。最后, 需要注意的是初始产生的对称构型也是一种稳定的构型, 并且大部分研究者在研究该晶界的性质时都会采用完全镜像对称的晶界构型。然而在本文中, 我们将采用能量更低的晶界构型作为我们的模拟晶胞, 在后面的讨论中章节中模拟所采用的晶胞结构都为后者。

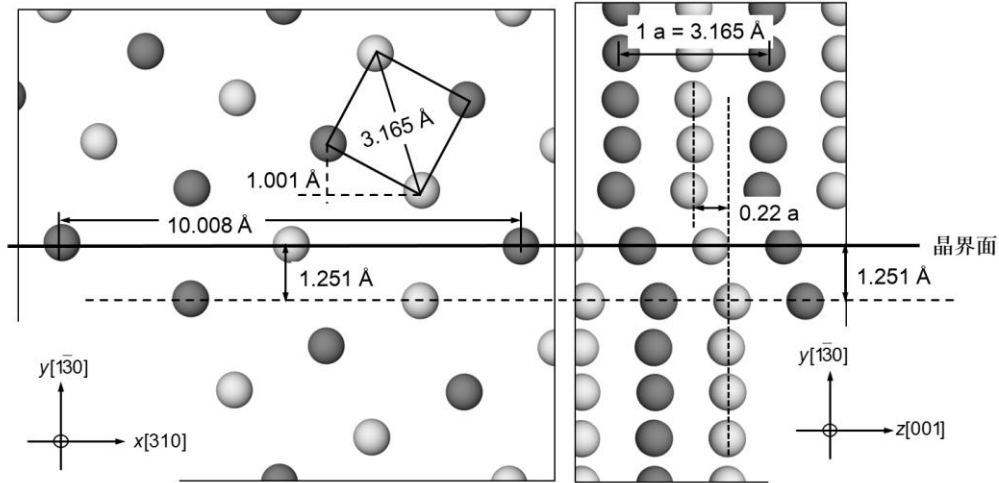


图 5 优化过后的晶界结构，左图为 $[001]$ 方向的截面图，右图为 $[310]$ 方向的截面图，灰色与黑色的原子分别代表 $[001]$ 方向上两个相邻的原子层。根据点阵模型，在 x ， y 与 z 三个方向上的重复单元的长度分别为 10.008 \AA ， 10.008 \AA 与 3.165 \AA 。

3.3.2 体系各方向长度的确定

不管有没有采取周期性的边界条件，在 y 方向上的两端都存在着界面，这些界面会与晶界产生相互作用，特别是在周期性边界条件下，位于体系两端的晶界的应力场可能会与体系中心的晶界的应力场重叠，使计算出的晶界能有所变化，同时影响晶粒内部原子的性质。为了能正确比较杂质粒子在晶粒内部以及晶界中的性质，我们需要找出一个合适的长度使得处于晶粒中心位置的原子不受晶界的影响。根据我们采用不同体系的大小测试的结果，显示当两个晶界面之间的距离在 10 nm 以上时，位于晶界面上原子势能以及应力不再随着体系大小的变化而变化，同时晶界能也趋于稳定。

图 6 显示的是在 y 轴上采用非周期性边界条件的晶界模型中每个原子的势能以及应力沿垂直于晶界面方向的分布情况，无论从原子势能还是应力的分布都可以看出晶界的影响范围主要集中在 10 \AA 的范围内。我们给出了应力张量中 σ_{yy} ， σ_{xy} 及 σ_{xz} 所对应的分量，这三个分量在晶界面上的值比较大，说明晶界面上的原子会受到切方向上的作用力。其中整个体系的 σ_{yy} 分量在进行弛豫之后仍然有残余应力存在，其他 5 个分量虽然也呈现出在晶界区域较大但是其总应力都已经弛豫到接近于零。另外值得注意的是，其他的 5 个分量中， σ_{xy} ， σ_{xz} 和 σ_{yz} 这三个表示切向的分量由于上下晶粒在 x ， z 这两个方向上离位，呈现出中心对称的性质，而并非像 σ_{yy} 那样镜像对称。对于采用周期性边界条件

的体系，其应力与势能的分布的情况与非周期性的体系一致，晶界的影响范围仍然集中在晶界面周边 10 \AA 的范围之内。

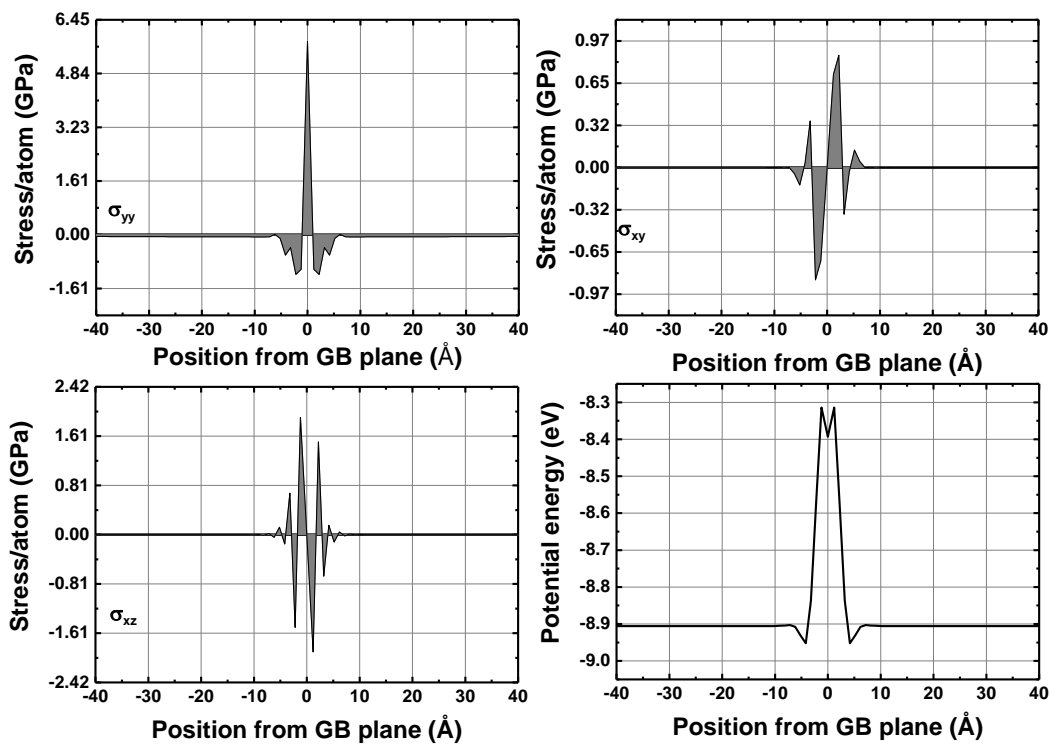


图 6 优化过后原子的势能以及应力的分量在晶界区域内沿 y 轴（垂直于晶界面）的分布。势能以及应力沿 x 轴以及 z 轴的分布均匀，即该图上横坐标所对应的每一点的值都可以代表距离晶界面为某一距离的原子层上所有原子的值。

在 x 与 z 方向，因为采用的是周期性边界条件，所以只要确保体系在这两个方向上的长度大于我们势函数截断半径的两倍便可以确保在静态模拟的时候体系足够大来保证计算的精度，体系大小为 $20 \times 200 \times 13\text{ \AA}^3$ ，共计 3400 个原子。对于动力学模拟，考虑到多个 He 原子或是 H 原子之间的相互作用，以及体系中可能出现的间隙团簇等大型缺陷，我们会扩展体系在这两个方向上的长度，体系大小为 $40 \times 200 \times 26\text{ \AA}^3$ ，共计 12800 个原子。

3.3 本章小结

本章我们利用 CSL 理论构建了 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界模型，并对其结构进行了优化，在优化后我们得到了两个稳定的晶界构型，一个构型晶界能稍高 (2585 mJ/m^2)，沿晶界

面完全镜像对称；另一个构型晶界能稍低 (2436 mJ/m^2)，但是在沿倾转轴方向有移位，这两种构型的稳定性以及晶界能都得到了第一性原理计算及采用其他原子间作用势函数的分子动力学模拟^[129, 130]的验证。在模拟中，我们选用了能量更低的晶界结构作为模拟的晶胞。同时，通过对晶界能，单原子的应力及势能沿垂直于晶界面方向上分布的计算，体系沿垂直于晶界方向上的长度被确认为 20 nm ，而晶界对原子势能和应力的影响均被确认局限在距离晶界面 10 \AA 的范围之内。

第四章 晶界的迁移

晶界的耦合运动是晶界一种特殊的迁移形式，根源于晶界区域原子的集体运动，具有能垒低，移动速率快的特点。虽然目前有众多关于晶界耦合迁移运动的理论和模拟研究^[78, 84, 86, 131, 132]，同时部分理论也已被实验上观测到的晶界迁移所证实，但其具体的运动方式会因材料自身的差异以及周围环境的差异而呈现出不同的行为。因此仍然有必要研究钨中 $\Sigma 5(310)$ [001]晶界具体的迁移过程，以便为研究 H/He 对晶界迁移的影响提供参考。

要让晶界产生耦合运动需要对材料施加剪切应力，目前有两种方式可以实现该目的：一种是对体系施加剪切应变，观察体系应力随应变的变化关系；另外一种是在施加剪切应力，观察应变随时间或者应力大小的变化。研究者一般会采取施加剪切应变的方式，因为施加剪切应力的方式需要大量的时间去探索一个合适的剪切应力使晶界产生耦合运动。而通过施加剪切应变的方式，只要计算该过程中最大的应力就能得到使晶界产生耦合运动的临界应力。需要注意的是施加剪切应变也存在着两种方式，一是将上下两个晶粒直接沿着剪切方向错开一定距离再粘合，另外一种是在晶粒的边缘设计一个固定层，该层原子以恒定的速率朝着剪切方向运动，这样由上层原子运动带来的应变会逐渐传递到晶界当中去。相比错开再粘合的方法，该模拟更加符合实际情况。因为晶界的耦合运动是一个应力累积的动力学过程，采用直接错开再粘合的方法很难再现晶界的耦合运动，通常情况下只能观察到“纯”的晶界滑移，而通过施加切应力或是通过在体系边缘施加恒定应变速率的情况下则能观察到晶界的耦合运动。

4.1 运动的具体过程

4.1.1 原子形变过程

晶界的耦合运动主要是通过晶界区域原子的集体运动实现， $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界由如图 7 中的风筝状基本结构单元组成的，只要知道基本单元内原子的运动方式，就能知晓整个晶界面上原子的运动方式。通过对这些区域几何形状上的分析，Cahn 及 Caillard^[133]曾给出一个普适的公式^[132]用于计算不同角度的晶界的耦合迁移因子 β ，即晶粒的水平运动与晶界的垂直迁移之间速度的比值。对于不同的倾转轴构成的晶系， β 对应的公式也不一样，对[100]转轴构成的体系， $\beta_{<100>} = 2 \tan(\theta/2)$ ，将角度以及旋转轴代入 Cahn 的公式可以得到 $\Sigma 5(310)[001]$ $\theta=36.87^\circ$ 晶界的耦合迁移因子

$$\beta_{<100>} = 2 \tan(36.87^\circ / 2) = 1, \quad (4.1)$$

即晶粒水平移动的距离等于晶界面垂直移动的距离。这些基本单元变形的具体过程可以参考图 7。形变的过程中，上晶粒和晶界面上的原子（A、B、C、A'、B'、C'以及 A'' 沿着 x 轴[310]方向移动一个原子层间距的距离，使得 A 原子运动到了 E 原子的正上方，类似的，A'原子到了 E'原子的上方。最后由 A'、E'、F'，B，F 与下方的原子一起构成了一个新的晶界基本单元，使得晶界面看起来整体往下移动了一个原子层的距离。需要注意的是在整个晶界的耦合运动过程当中，虽然晶界面在沿着 y 方向上运动，但是并没有原子在 y 方向上有任何的移位或者扩散，这是耦合运动区别于传统的依靠原子扩散实现晶界运动的最大不同。耦合因子 β 可以表示为图 7(a)中的 $\beta = \frac{\sin \theta/2 \cdot A'B}{\sin \theta/2 \cdot AC} = \frac{A'B}{AC} = 1$ ，与 Cahn 的公式预测结果相符。

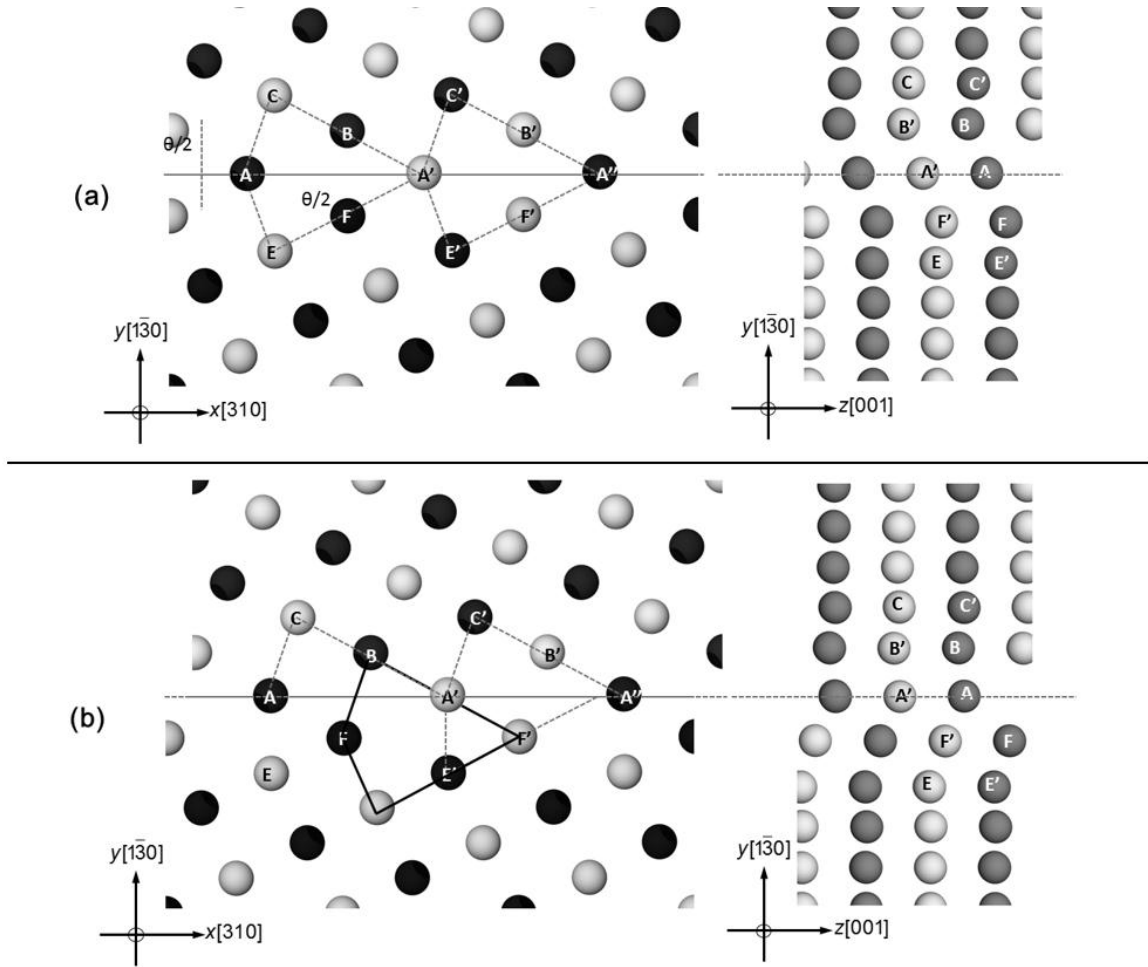


图 7 晶界耦合运动过程中结构形变过程的示意图，图中黑色与灰色的原子分别代表沿 $z[001]$ 轴方向上相邻原子层内的原子。(a)图为晶界初始的结构，(b)图为晶界在向下迁移一个周期后的结构。

需要注意的是晶界的基本构成单元是由在 $z[001]$ 方向上相邻的两个原子层共同组成的，黑色与灰色的原子交错排列，虽然新的构型形状上与原先的晶界一致，但是图 7(a) 中的 A 原子在平移后会更加接近原来的 F 原子，同理，A' 原子会更加接近 F' 原子。原先 A 与 F 原子在 $z[001]$ 方向基本处于同一原子层内（由图 5 可知 A 与 F 原子在 $z[001]$ 方向大约有 0.3 \AA 左右的位差），他们之间的距离为 3.01 \AA ，约等于于一个晶格常数的距离。在 A 原子平移到 E 原子的正上方后，若 F 原子的位置保持不变，A 原子与 F 原子的间距将只有 1.99 \AA ，小于正常晶格中的最近邻原子间距（大约 2.8 \AA ），由此产生的后果是新的构型能量很高且不稳定，所以 F 原子受到来自 A 原子的压力会偏离原来的位置。在 1 K 以及 1 m/s 的剪切速率的模拟下，我们发现 A 原子将随着上晶粒的平移，向 z 负方向，即 $[00\bar{1}]$ 方向上逐渐向上方的晶粒靠拢，而 F 原子在则在 z 正方向则朝着与 A 原子相反的方向运动，这样一来，A 原子与 F 原子在 z 方向上的距离增大，部分消除了 A 原子与 F 原子在 $x[310]$ 方向上过分靠近所带来的影响。不过即使这样，A 原子与 F 原子之间的间距仍只有 2.71 \AA ，比原先的 3.01 \AA 小。因此相比原先的晶界结构，该结构仍然具有较高的晶界能。而此时的晶界还没有完成一个完整的循环周期，当晶界继续运动的时候，与之前的情况类似，F 原子会继续往 z 正方向运动，最后完全成为相邻原子层内的原子，使得 F, E', A, E 以及其他原子构成的结构与原先的基本单元一致，形成一个稳定结构。

因为下层原子的结构保持不变，所以每次上晶粒在 $x[310]$ 方向的运动都会导致晶界面上的原子与下层原子之间的距离靠近。如果原子不在 z 方向上产生变化，将一直是一个非稳定的状态。我们可以预计对 W 中的 $\Sigma 5(310)[001]$ 的晶界，或是任何 bcc 金属中同样类型的晶界，沿着 $x[310]$ 方向施加剪切应力的时候，晶界区域的原子除了在 $x[310]$ 方向上存在平移之外，应该都伴随着 $z[001]$ 方向上的运动。实际上，晶界面上的原子在 $z[001]$ 方向上的跳跃上对于晶界的耦合运动有着十分重要的影响，在晶界耦合运动的周期，模式以及势能和应力的变化范围上都起着不可忽视的作用。目前大部分相关的研究者关注的都是晶界剪切方向上原子的运动而忽视了另外方向上原子的移动，我们会在接下来的模拟中保持对该方面的关注。

4.1.2 剪切应力与势能的变化

Ivanov 和 Mishin 曾经给出一个一维模型^[86]，用一个连着弹性杆的硬球在外力的驱

动下跨过能垒然后回到稳定状态的过程来描述晶界的耦合运动，该模型假设能垒的形状为普通的余弦形式。应力为势垒对位移的导数，而外加的应力会降低势垒的高度，小球变得更加容易运动。在这里我们可以将耦合运动分成两部分(图 8)。第一阶段：整个体系的弹性形变，可以看成是模拟盒子整体的切应变。在这个阶段，应力逐渐增加，应变从最上层的 slab 逐渐传到晶界面。第二阶段：晶界区域的塑性形变，晶界区域的结构如图 7 所示的那样发生突变。首先考虑弹性形变过程，该过程产生的应力与材料的剪切模量相关。

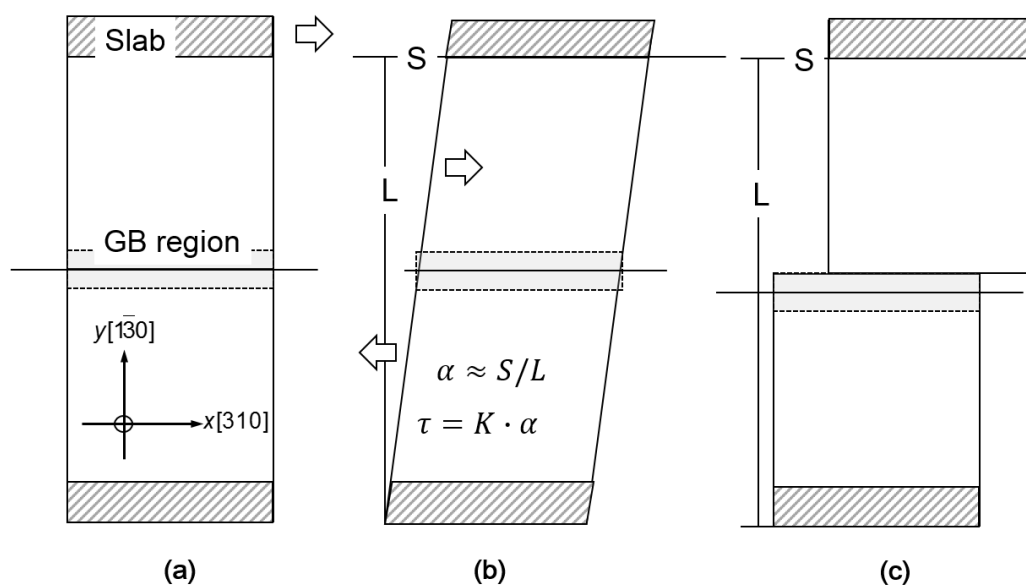


图 8 晶界耦合运动体系整体变化的示意图。(a)为初始结构，(b)为模拟体系在受到切方向上的应力后形变的过程，在该过程中切应力逐渐增加， S 为体系上层的 slab 的水平位移， L 为体系在 $y[130]$ 方向上的长度，整个体系的切应变可以表示为 S/L ，以及(c)形变过后体系的原子结构，在该状态时，体系应力得到释放，上晶粒沿 $x[310]$ 正方向移动，晶界往 $y[130]$ 负方向迁移。

如果不考虑晶界上原子形变过程中额外产生的应力， xy 切方向上的应力与剪切模量 K 之间的关系为 $\tau = K \cdot \alpha$ 。其中 α 是应变， K 是剪切模量。当应力达到一定值的时候，晶界处的原子受到切作用力，最后无法保持在原有的位置从而产生形变。通过模拟计算可得到体系在 $y[310]$ 方向上的剪切模量 K 为 54.95 GPa。我们首先研究了 1 K 的模拟温度下，上层的 slab 以 1 m/s 的剪切速率运动时晶界的迁移过程。当晶界开始运动的时候，上方 slab 的位移大约为 2.1 \AA ，因此体系的切应变为 $\alpha = S/L = 2.1/(200 - 10 \times 2) = 0.012$ ，计算中我们减掉了上下两个 slab 的长度，因为 slab

被设置成刚体后不会产生形变。最后得到晶界开始运动时候体系的切应力 $\tau = K \cdot \alpha = 0.66 \text{ GPa}$ 。我们现在得到的切应力是理论上体系在 x 方向上切变所产生的，没有考虑晶界处原子的形变，如果加上晶界区域原子较为严重的变形，体系的切向应力会更高。通过模拟，体系在 xy 方向上切应力为 1.4 GPa （图 9），大约是晶粒内部原子切应力的 2 倍。考虑晶界区域只局限在晶界面周围 10 \AA 的范围内，大约占全体原子数的 $1/10$ ，由此可以证实晶界区域原子的形变在耦合运动的过程中起主导作用。应力在变化过程中基本与时间呈线性的关系，通过拟合应力变化的曲线而求出晶界迁移过程中应力与应变之间的弹性模量 $K' = 116.7 \text{ GPa}$ ，大于纯 W 体块在 $x[310]$ 方向上的剪切模量。势能的变化与应变的二次方变化的关系，符合弹性形变理论，其总势能的变化值则为 1.1 eV 。在晶界结构的形变过程中，原子迁移的势垒在外应力的作用下逐渐降低，晶界上的原子逐渐到达迁移势垒的顶端，在跨过势垒后很快就到达了平衡位置，其时间大约只有几个飞秒，所以看上去就是一个应力瞬间释放的过程（图 9）。

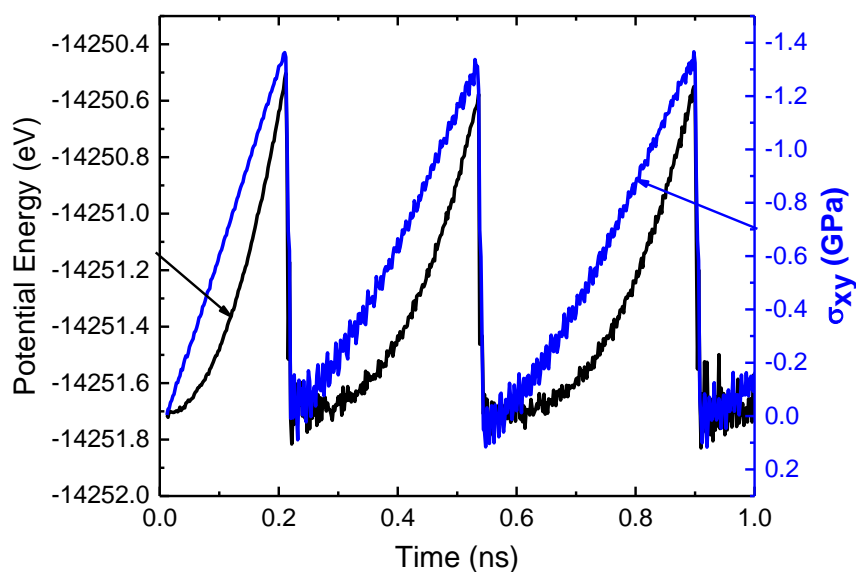


图 9 体系总势能以及切应力（ xy 分量）随时间的变化曲线。模拟体系温度为 1 K ，剪切速率为 1 m/s 。

经过计算，晶界面及与之相邻的两层原子在晶界移动的时候平均每个原子的势能变化大约为 0.05 eV （图 10），到单位面积上的能量为 1.64 mJ/m^2 ，相比 2436 mJ/m^2 的晶界能要小很多，从而说明晶界的耦运动迁移是一个能垒很低的过程。晶界面上的原子只有在晶界开始往另一个原子层跳跃的时刻具有较大的势能改变，在图 10 的后面两个周

期中,体系的势能和应力的波动是由于晶界上原子的相对位置在体系控温系统的调节来回振荡导致的。

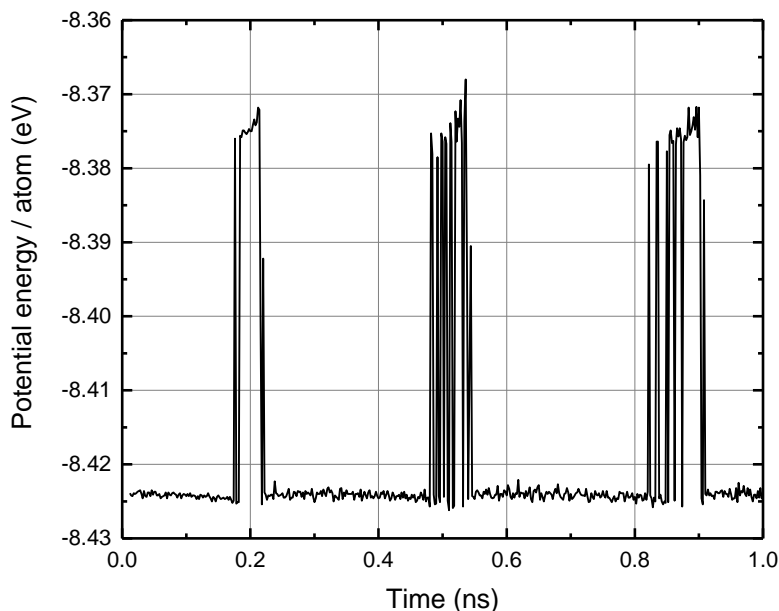


图 10 晶界面及临近的两层原子在晶界耦合运动时原子平均势能的变化。模拟体系温度为 1 K, 剪切速率为 1 m/s。

图 11 中所示的晶界的运动是以 2 \AA 为一个运动周期的。但是在大约半个周期的时候,晶界的位置开始往下移动了大约 0.5 \AA 的位置,这主要是由于晶界面下层的原子移位造成的,具体可参考前一小节(4.1.1)对晶界面处原子跳跃过程的描述。因为我们的晶界位置判断程序采用的是中心对称参数分析,需要先找出体系中对称性低的原子的坐标,然后对其坐标求平均,得到对称性最低的位置作为晶界面的位置,而在结构形变的过程中晶界面上的原子以及下方的原子层都具有具有较大的移位,从而使得我们的判断程序将会将晶界的位置判定在晶界面与下层原子之间。

综合来看,晶界进行耦合运动迁移的势垒非常小,但是要实现耦合运动所需要的条件相对比较苛刻,迁移时要求在晶界有一致的切应变,同时晶界面应该是一个无限大的干净平面,不会受到其他因素的阻碍。但是实际情况下,由于晶粒分布不规则,应力不可能恰好是指向晶界容易形变的方向,还有晶界面之间会有交叉连接的地方,这些地方原子的运动会与受到其他原子的阻碍。所以在实际情况下,整个材料体系之中只有少部分的晶界才能产生耦合运动,或者大部分的晶界移动只是具有纯滑移的特征,从而导致

在实验上通常很难观察到晶界的耦合运动。

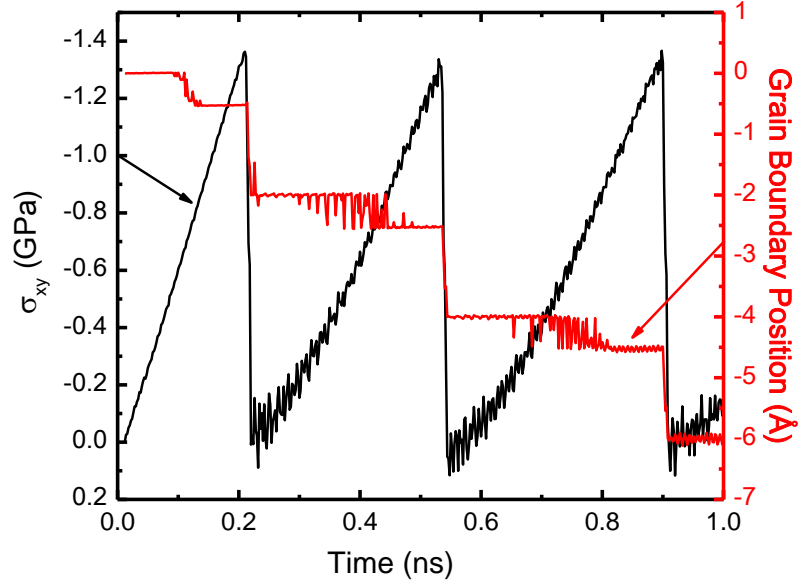


图 11 体系应力以及晶界位置随时间变化的曲线。晶界的位置由原子的中心对称参数决定。
模拟体系温度为 1 K，剪切速率为 1 m/s。

4.2 临界应力与温度的关系

4.2.1 理论模型

我们把使晶界开始运动所需的最小应力定义为临界应力 τ_c ，该值是通过在不同周期内的最大应力取平均值得到的。受热运动的影响，原子有一定的几率获得足够的能量跨过能垒，因此临界应力的值与温度相关。Ivanov 与 Mishin 依据他们的模型给出了临界应力与温度之间的关系^[86]

$$\tau_c = \tau_c^0 - BT^{2/3}, \quad (4.2)$$

式中 τ_c 是有温度时候的临界应力， τ_c^0 是最大的临界应力，可近似看成 0 K 下的情况， B 是原子的跃迁频率，可以看成是一个常数。该公式在较低的温区内符合的较好，但是在较高的温度区间，临界应力随着温度的升高基本保持不变。对此作者给出的解释是在高温下，晶界耦合运动的模式有一个转变，从耦合运动变成了纯的滑移。在大部分的情况下，Mishin 的模型能将晶界的耦合运动描述的很好，在这里我们给出自己的模型和 Mishin 的模型进行对比。

考虑在一定的温度 T 下，原子的动能服从波尔兹曼分布，对于给定能量 ε_p 的粒子，其粒子数为

$$n = n_0 \exp(-\varepsilon_p / k_B T)。$$
 (4.3)

我们假设能量高于晶界耦合运动能垒的原子在受到一个极小的应力，或者是一个微扰时将自动跨过能垒。因而晶界移动时所需的应变能是由能量低于滑移能垒的原子所产生的。所以在一定温度 T 下面，从一个结构跨越到另一个结构的几率正比于没有足够高能量的原子的百分数

$$p = 1 - \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})，$$
 (4.4)

式中 ΔE 是晶界迁移的激活能，要注意的是这里的激活能对应于单个原子的能量，我们可以从前面晶界迁移时晶界处原子的能量变化（图 10）得到。 k_B 是波尔兹曼常数， T 是温度，从该式中可以看出 T 趋向于 0 的时候 p 等于 1，即没有原子获得足够的能量跨越能垒。基于以上的假设，我们将应力表示为。

$$\tau = \tau_0 (1 - \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T}))，$$
 (4.5)

式中的 τ_0 代表静力学模拟时晶界移动时所需要的最大应力，该值可以从趋近于 0 K 下的分子动力学模拟得到， ΔE 代表晶界移动时需要克服的能垒， k_B 是波尔兹曼常量， T 代表体系的温度。最后要注意的是通过分子静力学模拟很难得到 τ_0 值，因为我们现在考虑的是一个动力学下的非平衡过程，在静力学下面计算体系能量的时候需要对其进行能量及应力的弛豫，从而使由于原子形变所积累的应力会通过弛豫完全释放掉，因此很难确定应力达到最大值时的体系状态，因而也求不出最大值 τ_0 。

4.2.2 临界应力随温度的变化

在前一小节已经给出了 1 K 的模拟温度下体系的应力，势能，晶界的位置随着时间的变化。然而在高温下，体系应力与能量的波动十分剧烈（图 12），虽然仍然能够分辨出晶界耦合运动应力变化的周期，但是势能的最大差值为 20 eV 左右，完全超过了 1 K 下晶界形变时 1 eV 的能量变化。而晶界面上的原子由于热波动的影响，其运动可能会与原子形变的方向相反，使得晶界耦合运动时不能完全匹配我们所施加的切应变，于是晶界自发的进行了位置与结构的调整以使体系的能量降低（图 12 中第一与第二个周期之间的一小段应力变化）。

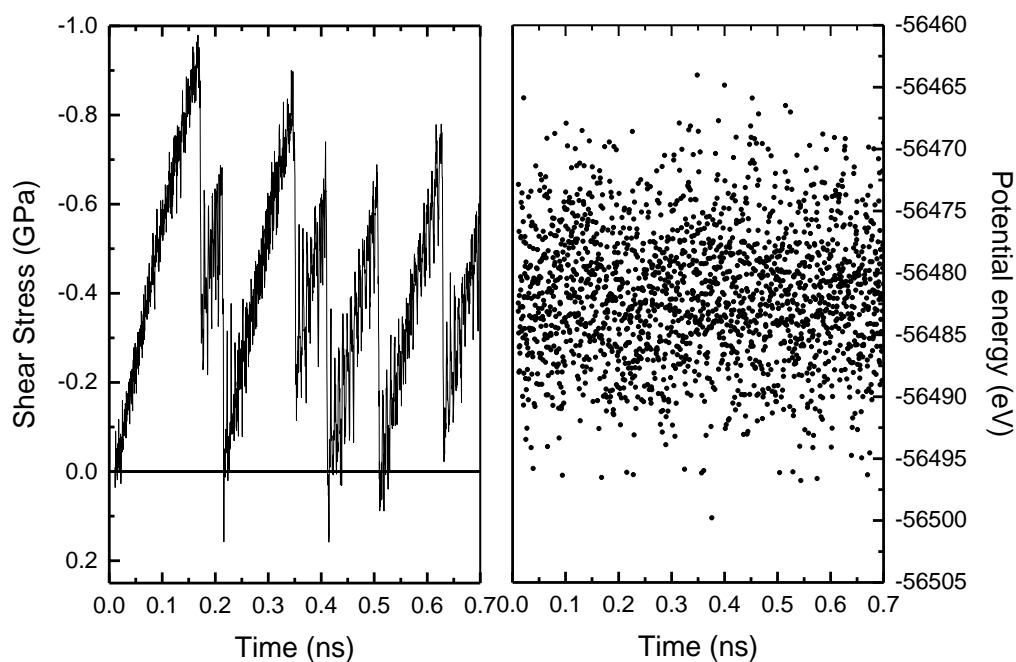


图 12 (a) 体系切应力以及 (b) 体系势能随时间的变化图。模拟体系的温度为 600 K，剪切速率为 1 m/s。

在一般情况下，某温度下晶界耦合运动所需的临界应力为每个周期的切应力取平均得到，但是在热波动如此严重的情况下，晶界的运动也变得较不规律，采用取平均值的方法很难确定真实应力的变化。在本文中我们采取了其他表征的方法来计算晶界迁移的应力，一种方法是取最大值，这种取样方法同样具有很大的偶然性，但是对于混杂了多种模式的晶界运动，确实可以找到对晶界运动影响最大的模式，减小因为取平均值而产生的误差，另一种方法是计算一个周期内应力随时间变化的斜率。因为应力随时间的变化几乎是一条直线，且无论长周期还是短周期其斜率都近似相等，所以我们也采用了该方法来表征驱使晶界形变的应力在不同温度下的值，为了便于比较，最后的临界应力为求出的斜率乘以一个周期的时间（1 m/s 的剪切速率下对应于 0.1 ns/0.2 ns）。对应于 600 K，其临界应力的值为 0.65 GPa，对应于图 12 中第 5 个周期中应力的变化值。从 1 K 到 900 K 的区间内临界应力变化值如图 13 所示。

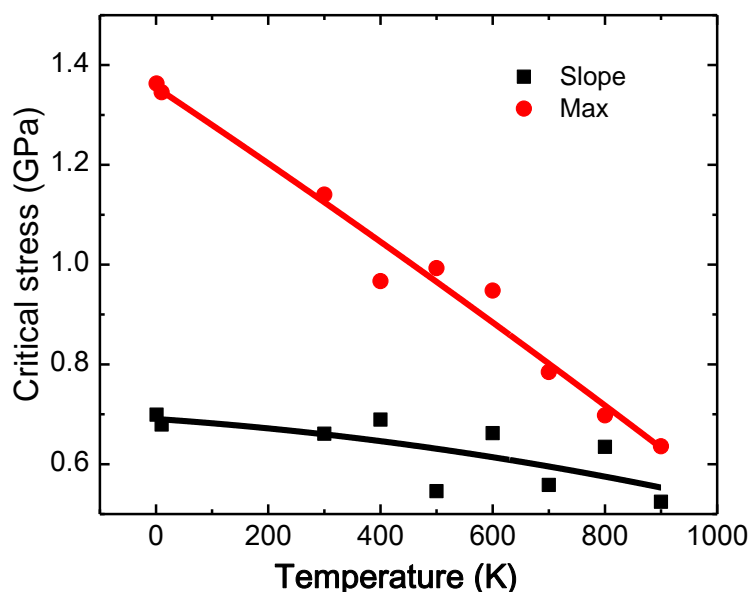


图 13 临界应力随温度的变化曲线。黑线方框的为采用斜率的方法得到的临界应力值，而红线圆圈为取该温度下最大的应力所得到的临界应力值。

可以看出，采用取最大值的方法所得到的临界应力基本遵循着温度越高，临界应力越小的规律。然而对比采用求斜率的方法，其在较低温度下的临界应力最大值高的多，造成这两种方法得到的结果有差异的主要因素在于不同温度下，晶界的运动周期会发生变化，当温度逐渐升高的时候，晶界会从一次跳跃两个原子层的模式逐渐转变为一次跳跃一个原子层的模式。而根据应力与应变之间的关系，晶界跃迁两个原子层所需要的应力大小可近似的看成是晶界跃迁一个原子层的所需应力大小的两倍。在极低温下，晶界的迁移遵循着两层原子的跳跃模式，因此从图 13 中看出 1 K 和 10 K 温度下取最大值得到的临界应力是取斜率得到的临界应力值的 2 倍。而决定晶界这种运动模拟改变的关键因素在于晶界上的原子是否及时的在形变的过程中弛豫到稳定的位置上。在前面的讨论中，我们提到晶界上面的原子在 $z[001]$ 方向上移动可以看成是晶界耦合运动一周完成的标志，而我们只在 $x[310]$ 方向上对体系施加了切应力，所以 z 方向上原子的运动完全是依靠原子对其结构的匹配而产生的自发弛豫。在低温下，原子不易运动，晶界上的原子在 x 方向上需要移动更多的距离才能使晶界面上的原子有足够的能量去克服势垒。在高温下，原子的移动能力增强，部分原子获得足够的动能克服势垒，因此晶界所需的应力变小。有类似的研究发现在极低的温度下甚至会出现晶界在一个周期内移动三层原子的现象^[134]。这里（图 14）给出模拟中双原子层的移动占总移动次数的比值，对于调整

型的移动，比如图 12 中第 2，第 4 个周期的短期调整，我们将他们与前面的周期合并为一个双原子层的周期。

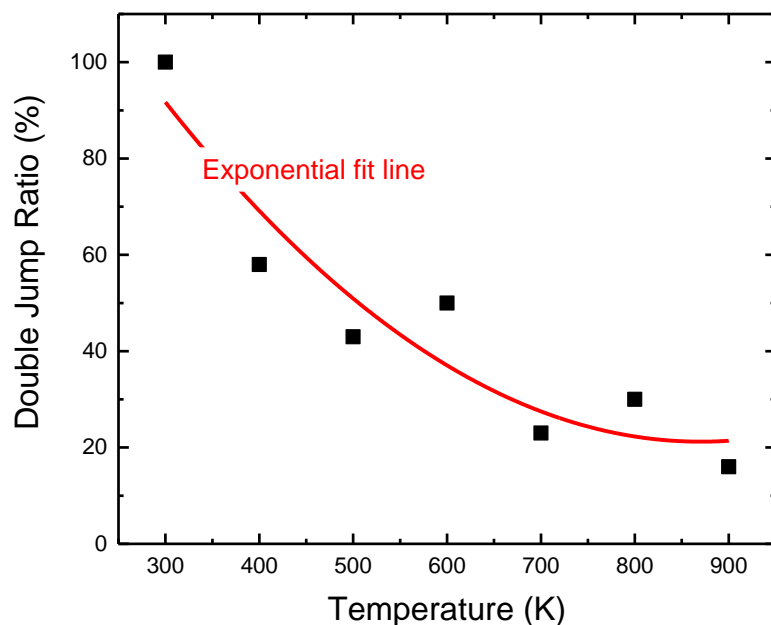


图 14 不同温度下，晶界耦合运动中双原子层的跳跃占晶界总跳跃次数的比值。

可以看出其双原子层跳跃的比率随温度的升高而逐渐下降。对于更高的温度，因为其热振荡过于剧烈，晶界上的原子结构在形变的时候波动很大，原子之间的相对位置并不固定，无法准确的定义晶界的位置，所以这里并没有对高于 900 K 的模拟结果进行系统的分析。为了能更深入的探究晶界耦合运动的特性，我们采用了计算速度更快的 EAM 势函数计算，在采用 EAM 势函数的情况下，可以采用更慢的剪切速率来进行模拟（0.1 m/s），保证体系的原子有更充分的时间进行弛豫，这样可以减少之前用 Tersoff 形式的势函数模拟时出现的晶界进行调整以适应晶界位置变化的情况以及减小原子热振动的影响。所采用的势函数为 Juslin 于 2013 年开发的 EAM 势函数^[126]。其临界应力随温度变化的计算结果显示在图 15 中。

在采用了更慢的剪切速率之后，体系应力的热振荡有很大程度的降低，可以采取传统的求平均值的方法。相比 Tersoff 势，EAM 势函数模拟的晶界耦合运动的结果在低温下其所需的临界应力较高，在 1 K 下 EAM 的势函数的临界应力为 2.4 GPa，而 Tersoff 势函数在 1 K 下的临界应力为 1.4 GPa；在高温下，EAM 势函数模拟所得到的临界应力的值则与 Tersoff 势比较类似。

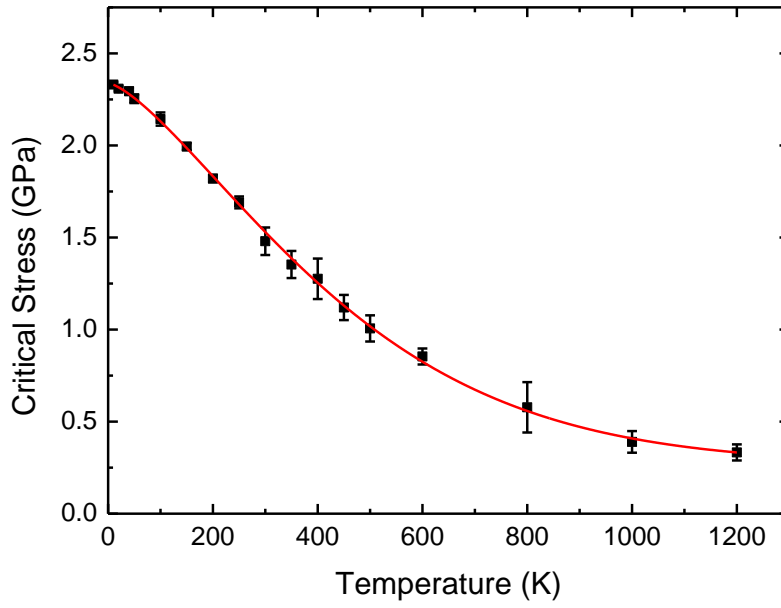


图 15 在 0.1 m/s 的剪切速率下，采用 EAM 势函数得到的临界应力与温度之间的关系。

对于图 15 中临界应力与温度之间的变化关系，使用前面模型中提出的公式 (4.2) 与公式 (4.5) 对其进行拟合，最后得到的结果显示两中模型都在高温下与应力的变化有所偏离，然而如果对公式 (4.5) 中的指数项做一个修正：

$$\tau = \tau_0 (1 - A \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})), \quad (4.6)$$

该公式预测的结果即与我们的模拟结果吻合良好，最后拟合得到 ΔE 为 0.031 eV， A 为 1.167。对于指前因子 A 的意义，目前仍然不甚明了，并且因为 A 大于 1，所以在高温下（大于 2500 K），临界应力将会变成负值。所以只能暂时将其理解成在高温下晶界的运动模式确实产生了变化，因为在较高温度下，通过原子扩散实现晶界迁移的可能性变大，从而使得晶界在耦合运动时会有部分的晶界结构是完全依靠原子的热扩散进行形变的。对于用 EAM 势函数模拟得到的低温下的临界应力远远高于 tersoff 势函数所得到值得问题，通过对体系结构的观察，我们发现当采用 EAM 势函数模拟的时候，晶界在耦合运动了一个周期之后，并不能完全的回复到一个正常的晶界结构，在 x 方向整个体系还存在着一个切应变(如图 16 所示)。图中给出了采用 EAM 势函数的晶界体系在第一个周期结束前 1/10 个周期时以及结束后 1/10 个周期时每个原子的位移。在晶界进行迁移以及应力释放之前，无论是上晶粒以及下晶粒的原子都存在位移。在晶界的形变之后，上方晶粒随着我们的上层 slab 朝 x 方向前进了一个周期的长度，而下方晶粒中的原子却

仍然保有 $1/2$ 原先的位移值的移位,这意味着体系依然存在着整体上的切应变,而 Tersoff 势函数构建的晶界体系在一个周期结束之时,其下方晶粒当中的原子回到原来的位置,体系整体的切应力为 0 GPa 。从图 17 中我们能清楚的看出 EAM 的势函数整体的切应力所对应的值。在 50 K 和 500 K 下,体系的切应力在晶界完成一次跳跃之后没有像 Tersoff 势的体系那样回到零点。如果我们不考虑体系中残存的切应力,其临界应力的值以及变化趋势与我们先前与图 13 中的采用求斜率的方法所得到的临界应力值相一致,其应力虽然有随温度的升高而减小的趋势,但在不同温度下的差别小于 0.15 GPa ,几乎可以忽略。同时体系中残余的切应力随温度的升高有很大的降低,导致总的临界应力降低。所以临界应力其实是由体系的整体的切应力和晶界迁移的切应力共同组成,两者的变化模式可能会有所不同,特别是目前的相关研究显示 EAM 势所模拟得到的结果通常都有体系的切应力存在,因此在分析讨论的时候应尤其小心。

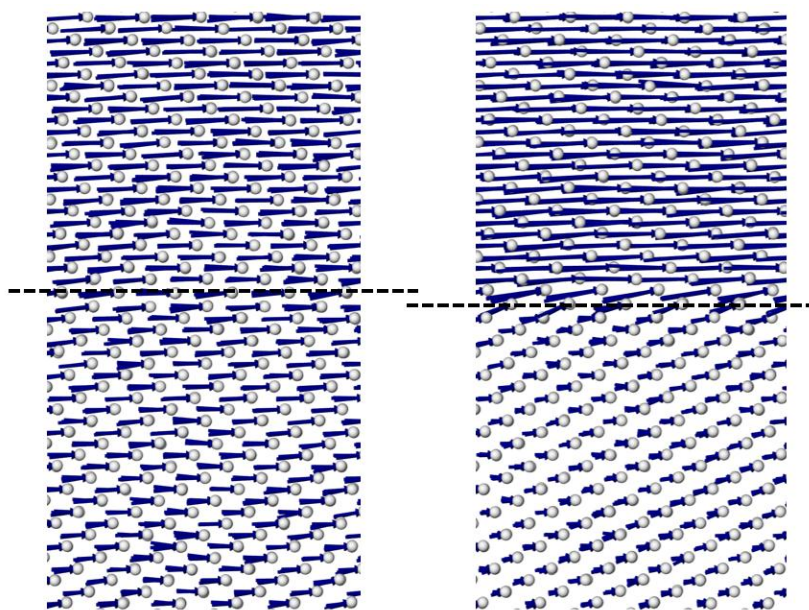


图 16 体系中晶界附近的原子在晶界跳跃前 $1/10$ 个周期时以及跳跃后 $1/10$ 个周期时的构型及相对位移。灰色的小球代表 W 原子,蓝色的箭头代表原子相对初始构型的位移,图中标示的原子位移大小为实际原子位移值的 3 倍。虚线所在的平面为晶界面。模拟体系的温度为 20 K ,剪切速率为 0.1 m/s ,模拟采用 EAM 势函数。

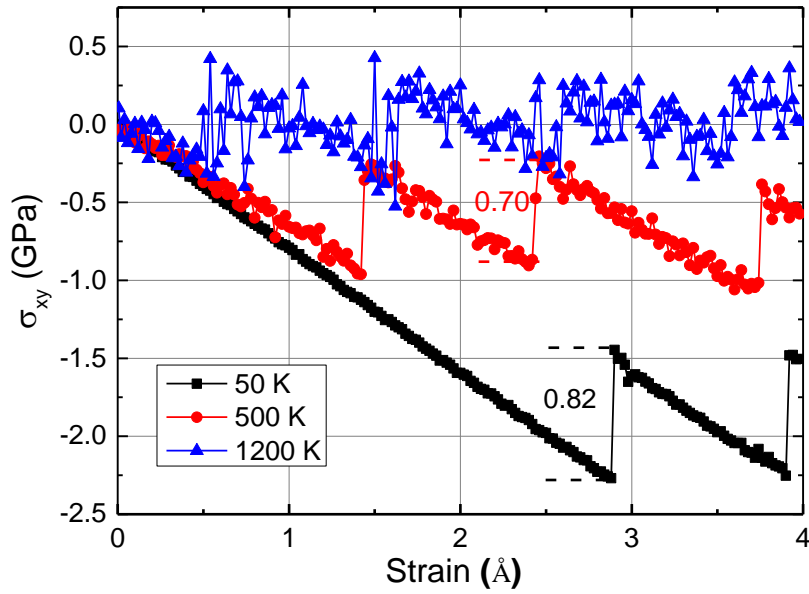


图 17 不同温度下，晶界迁移的应力与应变之间的关系。图中用虚线标示出的为晶界形变所需要的切应力大小。剪切速率为 0.1 m/s，模拟采用 EAM 势函数。

综合上述的讨论，我们可以得出驱使晶界运动的临界应力随温度的升高而下降，下降的原因一部分来自于晶界迁移模式的转变，即多原子层至单元子层迁移模式的转变，另一部分来自于晶界本身在高温下更容易导致结构跨过势垒，从而使应力降低。在使用 EAM 势模拟的时候我们还发现体系整体切应变的残留，从而导致体系整体的切应力实际高于晶界在迁移过程中的切应力。

4.3 临界应力与应变速率的关系

剪切速率的影响如图 18 所示，在较低的速率区间（0.1 m/s-10 m/s 的范围内，临界应力的变化不大，但在较高的剪切速率区间(>10 m/s)，剪切的速率有了很大的提高。通过比较不同剪切速率下晶界的位移（图 19），可以看出低应变速率下晶界的运动遵循走-停的模式，呈现明显的周期结构，而在较高的应变速率下，晶界上的原子在还未弛豫到稳定结构时就被我们所施加的切应变继续带动往前移动，晶界上的原子结构持续的变化，没有低速下的突变，应力也逐渐积累，故形成较高的临界应力。同时在高剪切速率下晶界在耦合滑移的时候出现了两个阶段的停顿（图 19a），Ivanov^[86]曾将此停顿作为晶界产生纯滑移的证据。然而在我们的模拟中，垂直迁移停顿时晶界并没有发生横向的滑

移，该停顿的主要原因在于晶界耦合运动的速度在巨大应力的牵引下超过了体系应变的速度，在某一时刻，晶界区域的原子切向应变以及超过了我们施加的切应变，故晶界停止运动，转而等待我们施加的切应变赶上晶界处的切变。

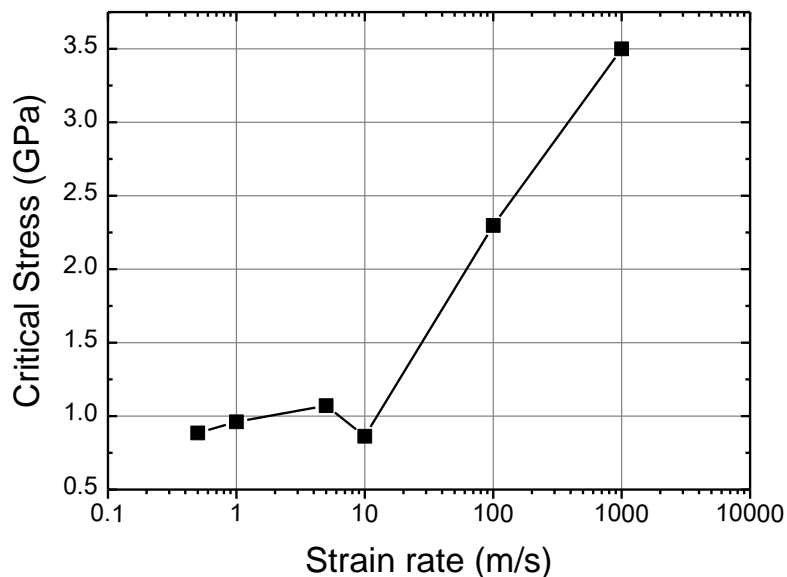


图 18 晶界移动所需的临界切应力与剪切/应变速率之间的关系。模拟体系的温度为 600 K。

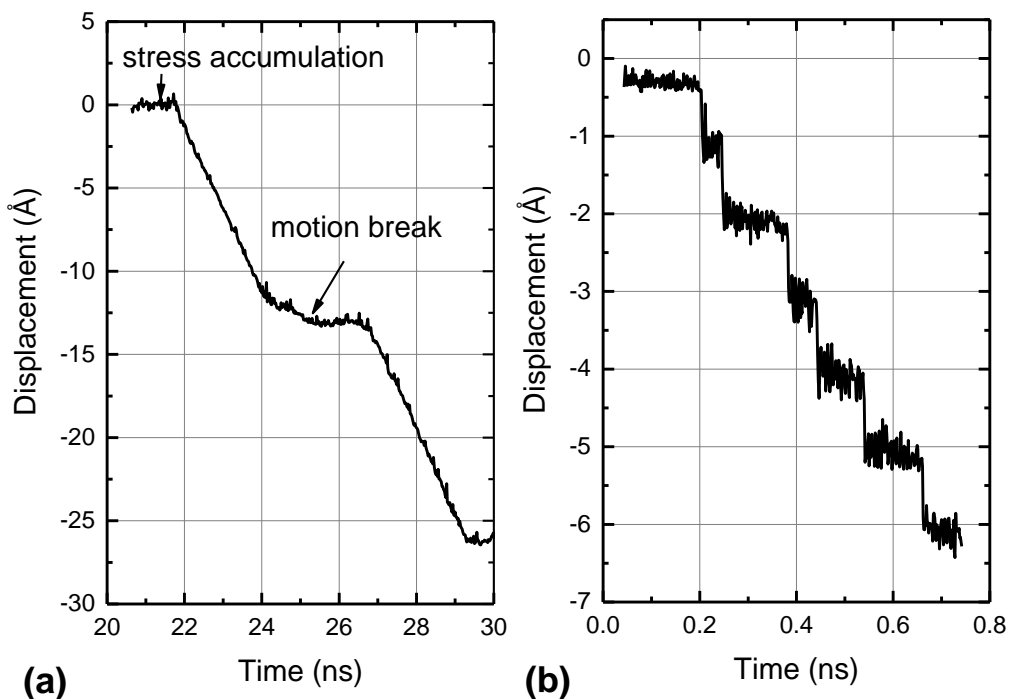


图 19 晶界在 (a) 100 m/s 剪切速率, (b) 1 m/s 剪切速率下迁移。模拟体系的温度均为 600 K。

4.4 本章小结

本章详细的介绍了晶界耦合运动的具体过程，给出了适用于一般 bcc 金属中 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界耦合运动的特征行为，即晶界上的原子在晶界移动的时候在沿倾转轴的方向存在原子层的换位。对比了 EAM 与 Tersoff 两种不同的 W-W 势函数对驱使晶界进行耦合运动所需的切应力大小与温度以及剪切速率之间的关系，结果显示临界应力的值随温度的上升而下降，随剪切速率的升高而升高。其温度与临界应力的关系与我们所提出的一个简单模型吻合较好，揭示晶界的耦合运动由原子的热运动所主导。而在高剪切速率的情况下，晶界区域的原子由于没有足够的弛豫时间，造成切方向的应力不断累积，从而使得临界应力有较大的升高。不同的势函数在低温区给出了差别较大的临界应力值而在高温区趋于一致，其原因在于低温下 EAM 势函数在晶界耦合运动的过程中，体系中一直残余着切方向上的应力，而在高温下残余应力逐渐趋近于 0。

第五章 氢氦与晶界的相互作用

有大量实验研究结果显示经过低能大束流的 H/He 等离子体辐照之后，晶界处会出现大型以及超大型的 H 泡或是 He 泡，这些泡的大小与密度与晶粒内部所产生的泡均有所不同，表明晶界与 H/He 粒子之间存在特殊的相互作用。而研究这些相互作用，特别是晶界对 H/He 溶解与扩散的影响，有助于我们理解 H/He 在晶界上的聚集、成核乃至起泡的行为。同时，搞清楚晶界在有 H/He 存在的情况下其结构与性质产生的变化，则可以为研究晶界在有 H/He 存在情况下的迁移提供宝贵的参考。

晶界结构的生成，静力学弛豫方法以及动力学中的系综控制方法均采用第三章所介绍的方法。

5.1 单个 H 在 W 晶界上的溶解与扩散

5.1.1 单个 H 在 W 晶界上的溶解

H 在 W 晶界区域的形成能的公式为

$$E_f^\alpha = E_{nW+1H}^\alpha - E_{nW} - \frac{1}{2}E_{H_2}, \quad (5.1)$$

其中 E_f^α 代表 H 在 α 位置的形成能， E_{nW+1H}^α 代表晶界体系再加上一个 H 在 α 位置的总能量， E_{nW} 代表纯晶界体系的总能量， $\frac{1}{2}E_{H_2}$ 代表一个 H 分子在真空中能量的一半。按照该定义， α 在远离晶界面位置的形成能即为 H 在 W 体块中的能量，H 在 W 体内四面体间隙位（最稳定位置）的能量为 0.86 eV 作。H 在晶界区域的形成能计算的具体步骤如下，每隔 0.2 倍的层间距在晶界区域选取参考点，先将该位置记为 a，将 H 原子放置在 a 位置后对体系进行能量与结构的弛豫，计算 H 在该位置的形成能。在弛豫过后，H 的位置可能会产生变化，新位置就标记为公式(5.1)中的 α 。为了计算晶界区域的 H 原子形成能，我们构建了一个包含大约 1200 个点的网格，网格在 y 方向的边距离晶界面有 10 Å 的距离，在 x 与 z 方向的长度为分别为 11 Å 与 4 Å，即稍大于一个该方向上重复单元的长度。最后得到晶界区域不同位置的形成能如图 20 所示。

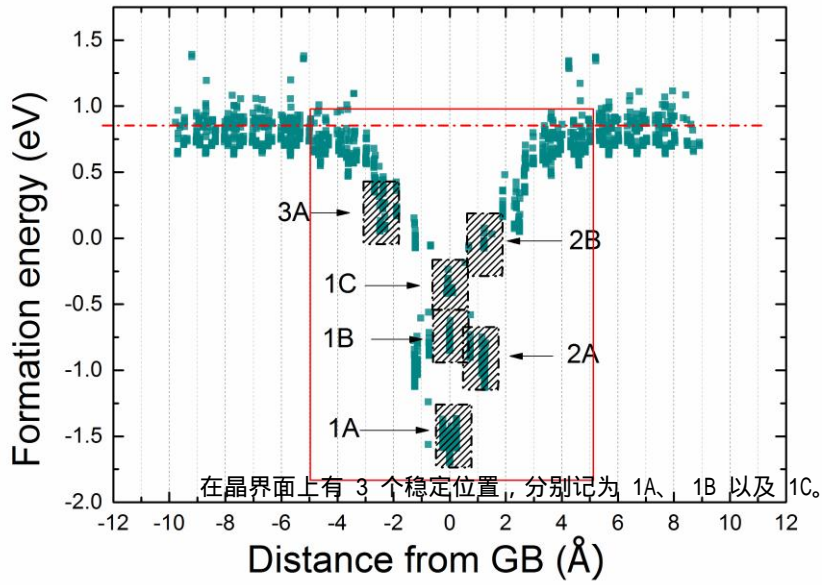


图 20 H 在晶界区域不同位置的形成能。横坐标为沿着垂直于晶界面方向的距离，纵坐标为 H 的形成能。图中红色的点-线代表的是 H 在体内四面体间隙的形成能。

计算得出的晶界面上 H 原子的形成能要远远低于体内的形成能，其最低的形成能只有 -1.5 eV，比在体内的形成能低了大约 2.4 eV。同时可以看到在 H 在 W 晶粒内部的形成能基本处在一条直线上，而在靠近晶界面的区域，H 的形成能出现了分歧，由于晶界处的晶格结构不如体内对称，H 在晶界面以及临近的两层原子面上存在着好几种稳定的间隙位，不过所有这些稳定位置的形成能都比在体内低。需要注意的是，根据第一性原理的计算结果，H 在晶界面上最低的形成能大约比在体内的低 1.2 eV^[36]，远小于我们计算得到的 2.4 eV。这个差距可能来自于以下两方面的因素：首先，我们采用的晶界结构是优化过的，与第一性原理计算形成能时的完全对称的晶界结构并不一致；其次，由于我们的势函数本身对于 H 与空位型缺陷的作用能有高估的趋势，导致 H 在晶界上的形成能偏高，后面我们会针对我们的模拟结果更详细的讨论这个差值带来的影响。

为了便于研究 H 在晶界面上以及附近位置的扩散，H 在晶界面上的稳定位置被标上相应的序号，在晶界面上有 3 个稳定位置，分别记为 1A、1B 以及 1C。其中 1A 位置的形成能最低，同时也是整个晶界区域内形成能最低的位置。在距离晶界第一层的位置上，有 2 个稳定位置，分别记为 2A 和 2B；在距离晶界第二层的位置上有一个稳定位置，记为 3A；至于第三层或是第四层，其稳定位置十分接近体内的四面体间隙位，只是其形成能稍低于体内的四面体间隙位形成能，故将其作为正常的四面体间隙位考虑。

都有其对应的等价位置, 因此存在沿这两个方向不同的扩散路径。沿 x 轴的扩散路径如图 21(a)所示, 其具体的路径为 $1A \rightarrow 1B \rightarrow 1C \rightarrow 2B \rightarrow 3A \rightarrow 2A \rightarrow 1A$, 路径的长度稍大于晶界沿 x 方向一个基本结构单元周期的长度, 大约在 11 \AA 左右, 为长程的扩散。沿 z 轴的扩散路径如图 21(b)所示, 具体的路径为 $1A \rightarrow 2B' \rightarrow 1A$, 路径的长度等于 z 轴方向一个周期的长度, 3.2 \AA , 为短程的扩散。相对应的扩散能垒如图 22 所示, 短程的扩散能垒为 1.65 eV , 长程的扩散能垒为 2.32 eV 。该势函数下 H 在 W 体内从四面体间隙到四面体间隙位为 0.22 eV , 从四面体到八面体间隙位为 0.41 eV , 所以两条扩散路径都给出了远高于 H 在体内扩散的扩散能垒。作为对照, 第一性原理计算^[36]给出了从 $2A$ 到 $1A$ 这段路径 0.98 eV 的扩散能垒, 我们的计算结果为 1.10 eV , 与第一性原理相差 0.2 eV 。而对于整条路径, 第一性原理给出了 1.5 eV 的扩散能垒, 比我们计算的结果低了 0.8 eV 。与 H 在晶界面上的形成能情况类似, H 在 W 晶界中扩散能垒的差异来自于两方面的因素。一个是晶界构型的不一致, 第一性原理的工作所采用的模型是完全对称的具有较高晶界能的晶界模型, 从而导致 H 在晶界面上的溶解能与扩散路径会有所不同。另一个是我们所采用的经验势函数自身带来的差别。最后, 因为晶界结构的不对称性, H 的扩散能垒并不是左右对称的, 如果分段考虑 H 的扩散, 从图 22 中可以看出从 $1A$ 到 $1B$ 再到 $1A$ 的扩散能垒最高为 1.1 eV , 而 $1A$ 到 $2A$ 再到 $1A$ 的扩散能垒最高为 1.8 eV , 要显著高于前者。

就 H 原子在晶界面上的扩散而言, $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界对 H 来说并不是一个合适的扩散通道, 其扩散能垒远高于 H 在 W 体内的扩散能垒。不过当 H 原子从体内往晶界扩散的过程中, 例如从 $3A$ 位到 $2A$ 位的过程中, 由于扩散能垒几乎为零, 从而在沿着 x 方向的扩散上会有一个加速的效应, 这种短程加速的效果也出现在 He 在 Fe 晶界中的扩散研究中^[137, 138]。

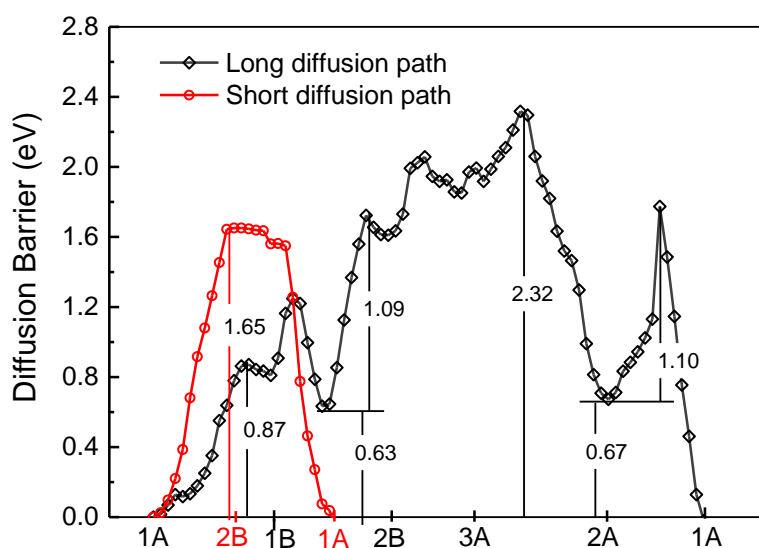


图 22 H 在晶界面上沿着不同扩散路径的扩散能垒。红色线圆圈的为短程的扩散能垒 (1A→2B'→1A)，黑色线菱形的为长程的扩散能垒 (1A→1B→1C→2B→3A→2A→1A)。部分局部扩散能垒已经在图中标示出来，单位为 eV。

5.2 He 在晶界上的溶解与扩散

对于 He 来说，He 在晶界面上的形成能也比 He 在体内的形成能低大约 2.5 eV (图 23)，不过即使比体内的形成能低，He 在晶界上的形成能依然高达 3.7 eV，即 He 在晶界上也仍然属于难溶的状态，与之相对是 H 在晶界面上属于易溶的状态。另一点与 H 不同的是 He 在晶界面以及临近的原子层上各只有一个稳定位置。通过对 He 在晶界面所有稳定位置进行统计确认，He 在晶界面上的稳定位置与图 21 中的 1A 位相同，而 He 在距晶界第一层的稳定位置可以参照图 15 中的 2A 位，在第三层以及第四层原子上 He 的位置与体内的四面间隙位相差无几。除了稳定位置的不同，He 与 H 原子表现不同的是 He 原子在占据 2A 位置之后会将与之临近的 W 原子推离原来的位置，(见图 21a 中标注为 x 的 W 原子)，而该原子会被跑到临近的原子层上，形成一个 W 的自间隙原子，而 He 原子则占据了 2A 位置的空位。这种差异来主要来自 He 与晶界上空位较强的结合能以及晶界面上间隙原子较低的形成能。从这点上看的话，少量 He 原子的存在就能够使晶界区域出现空位及自间隙原子。

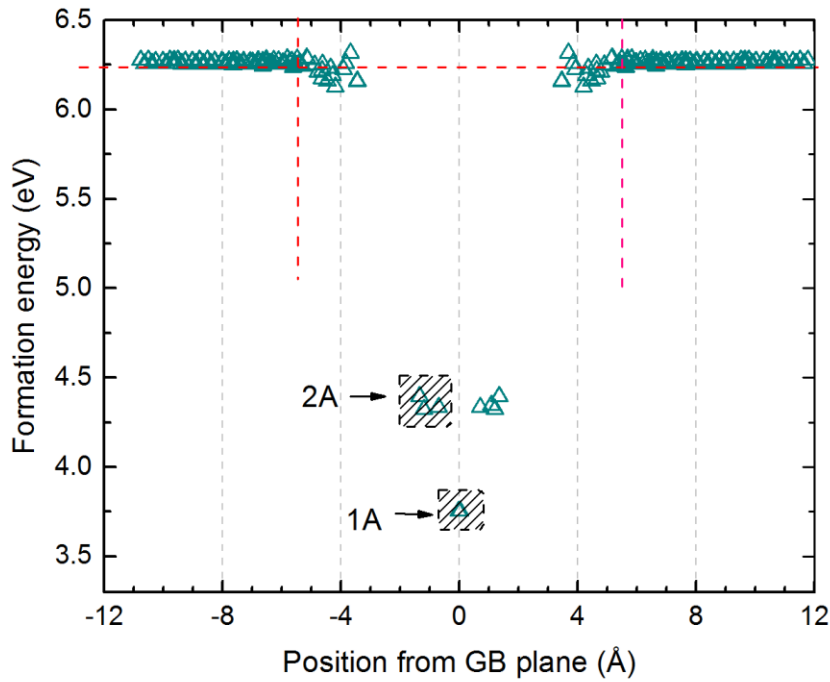


图 23 He 在晶界区域不同位置的形成功能。横坐标为沿着垂直于晶界面方向的距离，纵坐标为 He 的形成功能。图中红色的虚线代表的是 He 在体内四面体间隙的形成功能。

对于 He 在晶界面上的扩散，我们可以参照图 21 中晶界结构。在 x 方向上，因为 He 会被束缚在 1A 位，而附近只有 2A 位置可以作为晶界面内扩散的落脚点，因此 He 原子从 1A 位置扩散到另一个 1A 首先得经过 2A 位，以及二、三原子层内的稳定位置，而 2A 位与二、三原子层内的稳定位置仅势能差就达 1.8 eV，因此 He 原子如果想从晶界面沿 x 向外扩散的话最多能达到晶界面临近的原子层，即 2A 所在的原子层内。在 z 方向，因为作为跳板的 2B' 位置对于 He 来说不稳定，所以实际上 He 原子在该方向上的扩散必须要强行跨过中间能垒高的不稳定位置，其能量差距应该大于体内稳定位置与 1A 位置的差距，即 2.5 eV，据此我们可以认为 He 在沿晶界面 z 方向上十分难以扩散。而对于 He 从体内往晶界面扩散的过程，我们认为应当是与 H 原子一致，有一个短程加速的效果存在。综合上述结果，我们可以认为 He 在晶界面区域的扩散仅限于在 $x[310]$ 方向上的短程扩散，即具有各向异性的扩散性质，这种在晶界区域一维扩散的性质也曾被多个研究组关于 He 在 Fe 晶界中的扩散模拟研究中报道过^[139, 140]。

5.3 H 在晶界区域的偏析

5.3.1 晶界区域结构的变化

根据 Alimov^[141]对于 H 在 W 材料中滞留情况所做的综述中得到的结论, 在大剂量的 H ($\sim 10^{24}$ /m²) 粒子辐照下, W 材料表面及近表面处的 H 的原子浓度 (H 与 W 的原子比率) 可以达到 5 ~ 6% 左右。考虑到我们现在所研究的晶界等缺陷具有捕获 H 的性质, 同时实验测量 H 浓度的步骤都是在辐照过后进行的, 在辐照过程当中的 H 浓度应当更高, 所以我们将模拟时 H 原子的浓度定在 10%。相关的动力学模拟在 600 K、900 K 和 1200 K 的恒温体系下进行。依据 H 在晶界临近区域的形成能分布, 晶界区域被定义为包括晶界面内的, 边缘距离晶界面大约 10 Å 的区域。考虑到 H 只与晶界区域的原子有特殊的相互作用, 为了正确表征 H 对晶界的作用, H 的浓度只用晶界区域内的 H 与 W 在的原子百分数表示, 而不是全局的一个浓度。另外要注意的是在将 H 原子加入我们的模拟体系之前, 已经预先将体系在指定的温度下用 NPT 系综动态弛豫了大约 50 ps 以获得当前温度下正确的体积及压强参数。

我们首先将 10% 原子浓度的 H 原子置于整个模拟体系中 (这里的浓度指整个体系的原子百分比), 然后观察整个体系中 H 的偏析行为。不出意料的, 位于晶界附近的 H 扩散到了晶界当中, 图 24 (b) 给出了在 600 K 下 0 ns 以及 2 ns 后, H 在垂直于晶界面的方向上的浓度分布。对比 H 在零时刻几乎是均匀的分布, 2 ns 后 H 在晶界面以及周围区域的数目明显要高出许多, 大约为 0 ns 时平均浓度的 2 倍。同时在晶界周边 10 Å 到 30 Å 的区间内, 2 ns 后 H 的数目由于 H 偏析到晶界上的缘故反而低于零时刻的浓度。对于 900 K 以及 1200 K 的情况, H 的分布与 600 K 时的情况类似, 但是在温度更高的情况下, 同样的时间之后, H 在晶界区域上的数目会更高一些。图 24 (a) 给出 H 在晶界区域的对径向分布函数 (PRDF, Pair Radial Distribution Function), 我们可以看出 2 ns 后 H 的数目有了明显的增长。但是不论是在 0 ns 还是在 2 ns 后, H 的最近邻间距都在 1.7 Å 左右, 这个间距要远大于单个 H 分子中的两个 H 原子之间的间距, 说明 H 在晶界中并没结合在一起形成 H 分子, 该结果也与第一性原理预测的结果一致^[142], 同时也说明了 H 在晶界上起泡的机制与 H 在体内的起泡机制^[43]可能会有所不同。

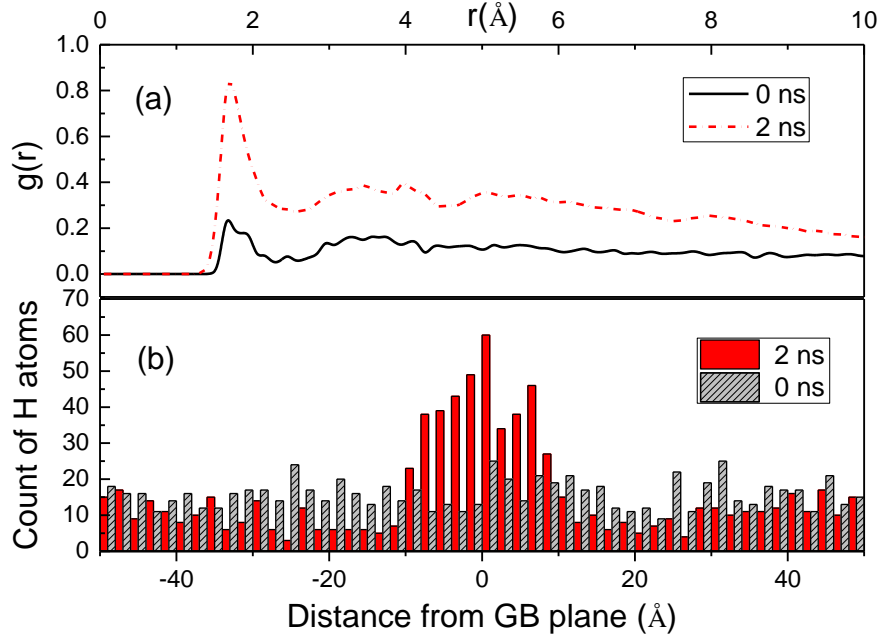


图 24 H 在 0 ns 以及 2 ns 时刻, (a)在晶界区域的对径向分布函数以及(b)在沿着垂直于晶界面方向上的数目分布。模拟体系的温度为 600 K, 初始时刻总体 H 的原子浓度为 10%。

从 W 的对径向分布函数 (图 25) 我们可以看出 H 对晶界结构的影响。在 2 ns 后, 对径向分布函数的特征峰由于热振动的影响都有了不同程度的展宽。对于其体内的晶格结构 (图 25a), 虽然峰位有一定的展宽, 但是峰的相对位置没有变化, 并且其相对高度也保持不变, 说明晶格结构并没有产生变化。而对于晶界上的结构 (图 25b), 我们可以看到原有的前面两个特征峰位已经合并成一个, 对于后面的特征峰位, 其相对位置与高度都有了明显的变化。整体来看的话, 晶界区域在 2 ns 时的对径向分布函数曲线更加接近于液体的对径向分布函数曲线, 表明晶界区域的 W 原子已经失去了基本的 bcc 结构特征, 呈现一种无序的状态, 而这种无序的状态是由 H 的偏析造成的。参考文献[45]中提出的空位挤出机制, 在多个 H 原子的联合作用下, W 原子可以被挤出原有的位置形成一个空位和 W 自间隙原子, 而且多个形成的自间隙原子会聚集在一起形成某种较为稳定的团簇结构。在晶界上, 由于原子排布不规则, 原子之间的空间更大, 导致间隙原子更容易形成, 并与其他自间隙原子形成团簇, 引起晶界结构处原子结构的混乱。依据文献[45]所提出的理论, 如果在静态模拟下详细的进行研究的话, 应当能发现晶界处间隙原子在重新排布后具有了更低的能量。

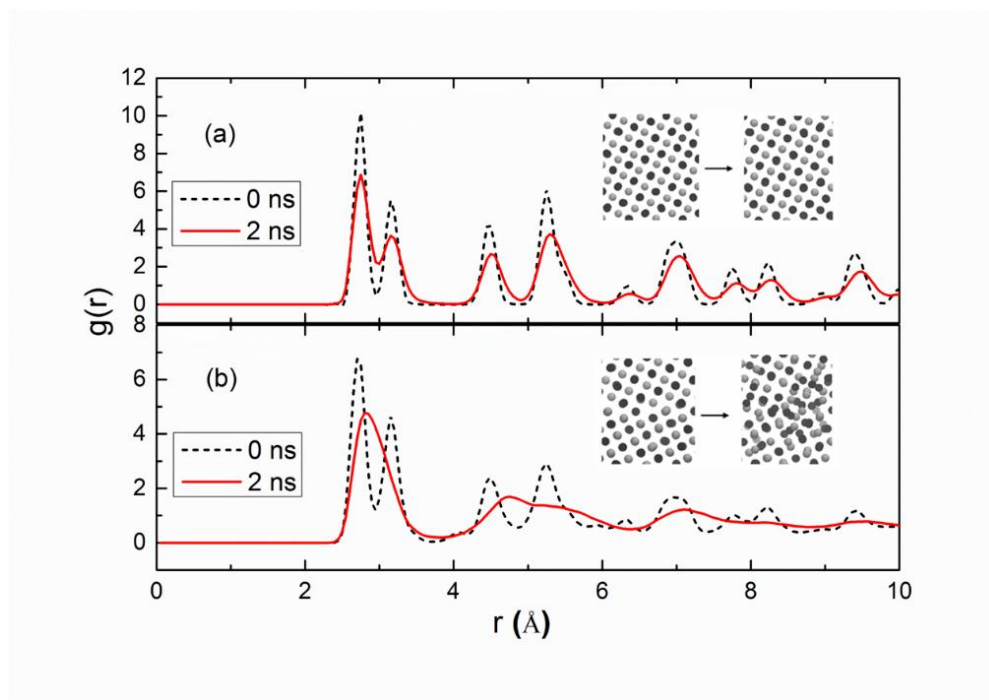


图 25 不同时刻 W 原子的对径向分布函数 (PRDF)。(a) 距离晶界 20 ~ 40 Å 处的晶格结构截图及 PRDF, (b)晶界区域 (-10 Å~10 Å) 的晶格结构截图及 PRDF。模拟体系的温度为 600 K, 初始时刻整个体系 H 的原子浓度为 10%。

虽然在模拟的时候内并没有观测到 H 原子的聚集以及 H 泡的形核, 但是我们观测到了间隙原子形成的无序结构。大量 W 间隙原子的出现意味着晶界处会出一定数量的空位, 因为 H 原子在空位中会更容易地聚集, 也许在晶界上由于辐照产生的空位会是导致 H 原子在晶界上聚集起泡的成因。另一方面, 由于分子动力学模拟的时间尺度以及空间尺度都较为有限, 虽然在模拟范围内还 H 原子并没有聚集形成 H_2 分子继而形核起泡, 但是原子的扩散行为是一个大时间尺度的行为, 因此在更大的时间尺度上 H 原子在晶界上成核起泡的可能性也是存在的。

5.3.2 H 的偏析

图 26 给出了晶界区域 H 的浓度随时间变化的曲线。初始时候的 H 均匀分散在整个体系中, H 浓度为 10% 原子比浓度。在 2.5 ns 之后, 晶界上 H 的浓度在 600 K, 900 K 以及 1200 K 的时候分别达到了 15%、30% 和 35%。对于 1200 K 的情况, 其晶界区域 H 的浓度在 1.5 ns 后基本保持不变, 可以当作 H 原子已经达到了饱和, 去除晶界结构无序化等其他影响 H 溶解的因素, 我们认为 H 在 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界上的饱和浓度为 35%。

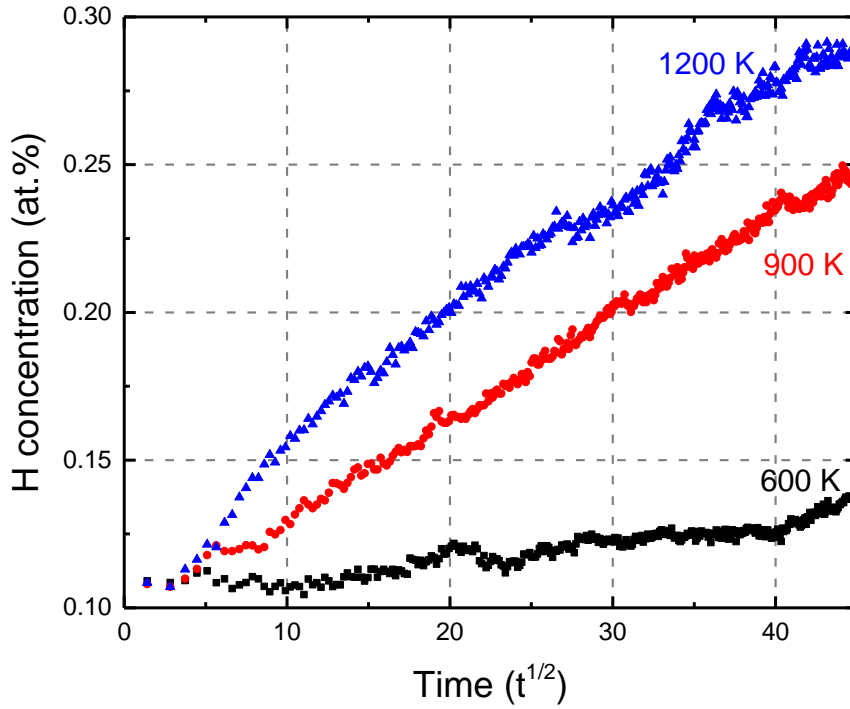


图 26 不同温度下晶界区域的 H 浓度随时间的变化。依照公式 (5.2)，浓度与时间的平方根之间呈线性关系。

因为 H 的偏析过程主要是由 H 的扩散所决定的，所以可用 Fick 扩散定律来描述 H 在晶界处的偏析过程，而其最后达到的平衡浓度应当由偏析能决定(即体内的形成能与晶界上面的形成能之差)，这个浓度可以使用 Mclean 偏析公式^[143]来求得。将这两个理论结合起来就可以得到晶界处 H 的浓度随时间的变化关系，具体的推导过程可以参考文献 [144]，最后得到的结果如下所示：

$$\frac{C_{GB}(t) - C_{GB}(0)}{C_{GB}(\infty) - C_{GB}(0)} = 1 - \exp\left(-\frac{4Dt}{\beta^2 f^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{4Dt}{\beta^2 f^2}\right)^{1/2}, \quad (5.2)$$

式中 $C_{GB}(t)$ 是晶界区域中在时间 t 时的 H 浓度， D 是 H 的扩散率， $\beta = \frac{C_{GB}}{C_{Bulk}}$ 是晶界上 H 的丰度，其值等于晶界中 H 的最高浓度与体内 H 浓度的比值， f 是一个与 H 原子及 W 原子大小相关的常数，对于 bcc 金属来说， $f = a^3 b^{-2}$ ，其中 a 和 b 分别是 W 原子和 H 原子的大小，还有一项 $\operatorname{erfc}\left(\frac{4Dt}{\beta^2 f^2}\right)^{1/2}$ 是补余误差函数，在一般情况下，函数可以用一个简单的近似来代替， $1 - 2\left(\frac{4Dt}{\pi\beta^2 f^2}\right)^{1/2}$ 。同时，如果时间 t 较短，整个公式可以简化成

$$\frac{C_{GB}(t) - C_{GB}(0)}{C_{GB}(\infty) - C_{GB}(0)} = \frac{2}{\beta f} \left(\frac{4Dt}{\pi} \right)^{1/2}。 \quad (5.3)$$

通过该公式】就可以利用 $C_{GB}(t)$ 与时间 t 之间的关系来求出 H 在晶界区域的扩散速率 D 。

如果我们画出 $\frac{C_{GB}(t) - C_{GB}(0)}{C_{GB}(\infty) - C_{GB}(0)}$ 与 $t^{1/2}$ 之间的曲线，能得到一条直线，通过计算曲线的斜

率得到 H 向晶界扩散的扩散系数。需要注意的是在偏析的过程中， β 并不是一个常数^[144]，在已经饱和的情况下， β 的值会有一个较大程度的升高，所以该公式的适用范围

限于 H 浓度相对较低的情况。取图 26 中浓度不到 20 % 的一段作为我们拟合的区间。式

中的常数 $\beta = \frac{C_{GB}}{C_{Bulk}} \approx \frac{0.35}{0.1} = 3.5$ ， $f = a^3 b^{-2} = 2.89 \times 10^{-9}$ 。最后通过拟合得到 H 在晶界区

域的扩散率 D_{GB} 列在表 2 中。

另一方面，我们可以通过普通的阿仑尼乌斯公式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

去求出 H 在体内的扩散速率 D_{Bulk} 。公式中的扩散能垒 ΔE 以及指前因子 D_0 可以分别采用第一性原理计算以及经验公式计算得出，同样我们也可以采用分子动力学计算均方位移的方法求出这两种参数。采用同样的势函数，使用均方位移方法求得的扩散能垒和指前因子值^[145]为 $\Delta E = 0.269$ eV， $D_0 = 1.25 \times 10^{-7}$ ，由此得到的 H 在 600 K、900 K 和 1200 K 下的体内的扩散系数 D_{Bulk} 同样列在表 2 中。

表 2 H 在体内以及晶界区域在 600 K、900 K 和 1200 K 下的扩散率

Temperature	600 K	900 K	1200 K
$D_{Bulk} (10^{-9} \text{m}^2/\text{s})$	0.68	3.18	6.89
$D_{GB} (10^{-9} \text{m}^2/\text{s})$	0.19	4.39	7.90

从表 2 中可以看到在较高的温度 900 K 以及 1200 K 的时候， H 往晶界区域的扩散速率要高于 H 在体内的扩散速率。然而在较低的温度下，其扩散速率反而比体内要低，这似乎与 H 往晶界区域扩散的能垒很低的结论相矛盾。一个可能的解释是 H 在晶界区域的振动或是跳跃频率由于受到晶界区域结构的影响，与体内有所不同，即阿仑尼乌斯公式中的指前因子发生了改变，如果晶界扩散率的指前因子那一项比体内的低很多的话，即使扩散能垒很低，也会导致整个扩散的速率很低。我们认为在低温下 H 在晶界区

域的扩散能垒仍然值得我们进一步的去研究。

5.4 He 的自发聚集

依据聚变堆的设计^[146, 147], He粒子流的大小只有H粒子流的10%左右。但是根据实验观测的结果, He主要集中在表面上, 因此He在表面的浓度应当会很高, 而在体内的浓度低。在本论文中, 我们就以1%与10%两中不同的浓度来研究He与W晶界的相互作用

5.4.1 低浓度 He 的聚集

首先是1% He原子浓度的情况。因为实验上给出He泡或是‘fuzz’结构的形成通常在较高的温度 ($>1000\text{ K}$)^[30], 所以我们着重考察了1200 K下He原子的情况。得益于He在W中极高的扩散速率和自捕获的性质, 位于晶粒内部的He在偏析到晶界之前就已经在体内聚集形成团簇(图27)。在这里He团簇被定义为包含3个He原子以上的团簇。He在50 ps的时间内就基本完成了扩散的过程, 在这之后, 较小的He团簇(团簇内He原子小于5个)和单个He原子仍会继续扩散, 当遇到其他He团簇时便与之合并, 形成一个更大规模的He团簇, 导致团簇的数目下降。一般而言, 当He团簇的尺寸大于5个He原子的时候, 该团簇基本上就稳定下来, 不再扩散。但是要注意的是团簇的扩散能力与温度是密切相关的, 温度越高, He团簇就越容易扩散, 小型的He团簇越容易聚集, 导致大型He团簇更容易形成, 相对的, 在高温下, 大型的He团簇分离出小型He团簇的可能性也会增加。在He聚集的过程中, 大型的He原子团簇周围存在着由挤列子形成的W自间隙团簇(图27), 而当两个He团簇足够接近的时候, 这些W自间隙原子往往出现在两个He团簇之间的区域。当浓度很高的时候, 自间隙原子可能会形成具有特殊取向的结构, 相关的结果也可以在Fe中He团簇行为的模拟中找到^[148]。

对于He的偏析行为, 原先位于晶界面上的He原子一直被晶界所束缚, 而晶界面周边的少量He原子扩散到了晶界面上, 形成了较小的团簇。与体内的He团簇相比, 晶界上的原子由于被晶界捕获住而无法自由运动, 所形成的He团簇尺寸要小得多。同时还有相当一部分孤立的He原子处于晶界面的稳定位置上。虽然晶界面上的He原子团簇的尺寸小的多, 但是晶界面上的W的离位现象要严重的多, 即使在总体浓度只有1 %的情况下, He的偏析引起的晶界无序化的结构。通过比较250 ps与 500 ps的体系构型, 我们发现虽然He原子的分布几乎没有变化, 但是晶界区域W原子的排布变得更加无序, 这可能是由于之前He原子造成的自间隙W原子重新排布形成可某种稳定的自间隙团簇结构造成的。

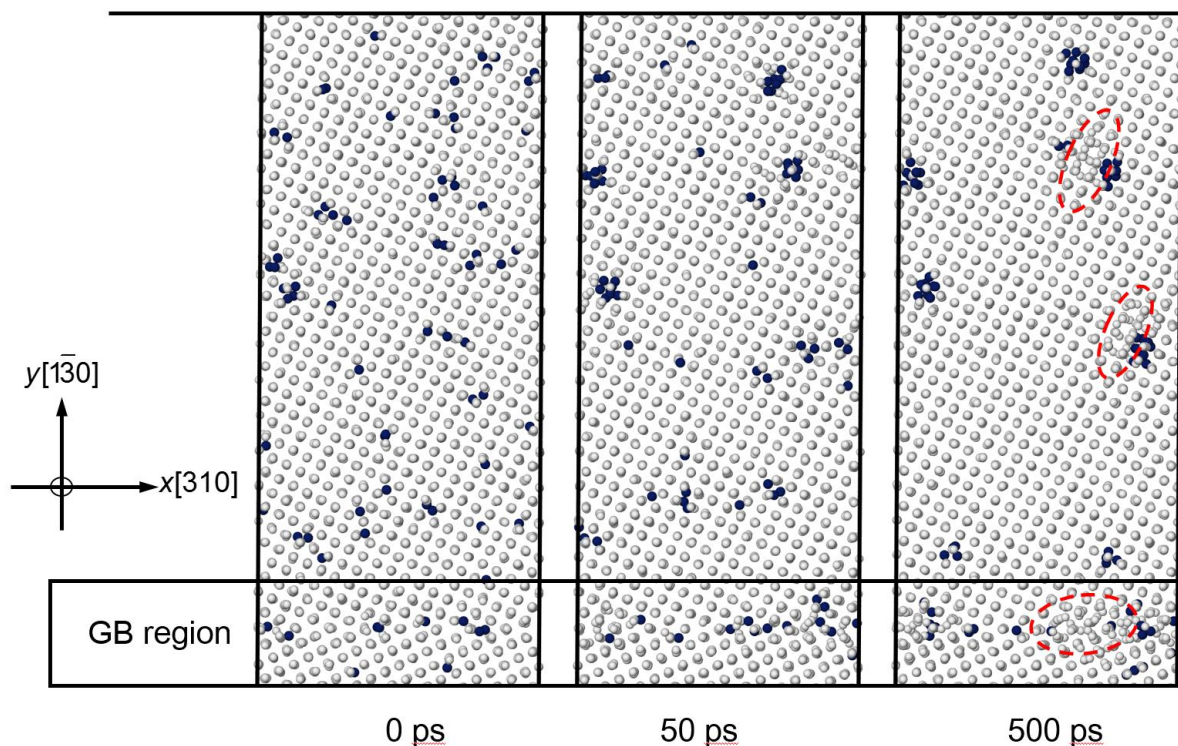


图 27 1%He 浓度下不同时刻的体系状态截图。图中灰色的小球为 W 原子，深蓝色的圆点为 He 原子。红色虚线所标出的为 W 的自间隙团簇。模拟体系的温度为 1200 K。

5.4.2 高浓度 He 的影响

He 浓度为 10% 的情况与 1% 的情形类似，在模拟的开始阶段，He 原子相互聚集形成团簇。不过由于 He 的浓度偏高，导致 He 能够更多以及更加快速的聚集在一起，形成更大尺度的团簇。图 28 显示 10% 浓度的 He 存在情况下，体系在 0 ps 以及 20 ps 时的结构。在开始的时候，因为 He 原子的影响，体系中出现了大量的间隙 W 原子，这些 W 原子以挤列子团簇的形式出现在 He 原子周围。随后，靠近晶界的间隙 W 原子团簇迅速迁移到了晶界中，而远离晶界的自间隙 W 原子团簇通过调整，移动到了一个原先较大的 He 团簇集团。而对于 He 来说，因为 He 原子都已经聚集在一起形成了规模较大的团簇 (>5 个 He 原子)，所以整体上 He 原子基本没有运动。对于晶界区域来说，He 原子被束缚在晶界面上无法移动，但是有大量的间隙原子偏聚到了晶界区域，促使晶界区域无序化结构的形成。

由此可见，在有大量的 He 原子存在的时候，材料内部会存在大量的 W 自间隙原子，这些原子一种是被较大型的 He 团簇集团捕获，另外一种扩散到附近的表面，诸如表面或晶界。在 He 浓度更高的情况下可能出现 He 原子团簇的合并形成超大型的 He 团簇

乃至起泡，或是材料的结构发生改变，表现为在 He 团簇之间的原子取向发生改变^[148]。在更高浓度以及在近表面的地方，大量产生的自间隙原子会被输送到表面，然后被高能粒子溅射走，在体内留下各种空洞，这也是 W 表面受到 He 辐照之后出现‘fuzz’结构的可能因素之一^[30, 149, 150]。

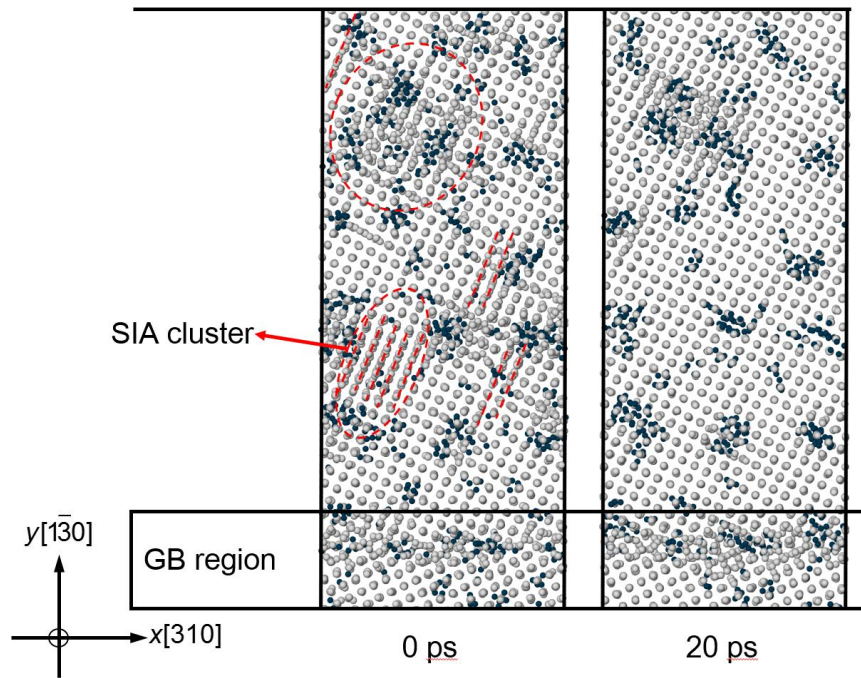


图 28 10%He 浓度下不同时刻的体系状态截图。灰色的小球为 W 原子，深蓝色的圆点为 He 原子。红色的虚线代表沿着该方向的 W 自间隙原子形成的挤列子团簇。模拟体系的温度为 1200 K。

5.5 本章小结

本章采用分子静力学以及动力学的方法研究了 W 中 H/He 原子在不同温度下在 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界区域和晶粒内部的行为。对 H/He 在 W 中形成能的计算显示晶界对于 H/He 都是很深的捕获阱，H、He 在晶界面中心处的形成能分别要比在体内四面体间隙位的形成能低 2.4 eV 和 2.5 eV。虽然形成能比较低，但是 H、He 在晶界处的稳定位置间的能量差都较大，基本高于 1 eV，从而导致两者在晶界面上的扩散受到抑制。但是在晶界周围区域，H/He 原子可能会受到偏析效应带来的短程加速作用。

对于偏析行为的研究揭示出 H 极易在晶界区域聚集。我们研究了 H 在 10% 的原子比浓度下在 600 K, 900 K 以及 1200 K 下的行为。发现 H 在晶界区域的浓度能够达到 30% 以上，但是并没有发现 H 原子有结合成团簇的行为，无论在晶粒内部还是在晶界区

域都近似为平均分布的情形。不过由于 H 偏析的影响，晶界处的原子出现了大量的 W 自间隙原子，使晶界处的结构呈现无序化的情况。为了研究 H 的偏析，我们采用了 Fick 扩散定律与 Mclean 偏析方程，结合 H 在晶界区域随时间变化的关系，定量的分析了 H 在晶界区域的扩散速率，并与体内 H 的扩散做了比较。结果发现在低温下，H 向晶界扩散的速率低于 H 在体内的扩散速率，这可能是由于 H 在晶界区域的振动或是跳跃频率由于受到晶界区域结构的影响，与体内的情况有所不同。

相比于 H 原子在晶界区域的大量聚集，He 原子并没有观察到明显的偏析行为。由于 He 原子在 W 中较高的扩散速率和自捕获的性质，He 原子在偏析到晶界之前就已经相互结合形成团簇。在结合成团簇之后，由于大型 He 原子团簇的扩散率降低^[51, 151]，所以体内的 He 原子基本不再运动，因而晶界也没有 He 原子聚集起来。不过模拟发现 He 更容易在晶界处挤出大量的 W 自间隙原子，从而使得晶界处同样产生无序化的情况。

第六章 氢氦对晶界迁移运动的影响

随着材料抗辐照研究的深入,研究者发现晶界能够在应力的作用下移动^[78],随即有研究者提出在聚变堆环境下,材料中存在着极大的热应力能够驱使晶界运动,从而使材料自发消除中子辐照产生的级联损伤缺陷^[70]。然而在聚变堆环境下,除了中子辐照产生的缺陷,还有有大量 H、He 等杂质粒子滞留在材料中,我们将详细的探究在有 H、He 粒子存在的情况下, W 中晶界在应力作用下的运动,从而为聚变堆中 W 材料的自我修复机制提供参考。

在该章节,模拟所使用的晶界模型仍为 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界模型。所采用的体系大小为 $40 \times 200 \times 26 \text{ \AA}^3$, 共计 12800 个原子。其中模型的构建,静力学弛豫方法以及动力学中的系综控制方法均与第三章中介绍的方法一致。我们通过对体系施加剪切应变让晶界产生迁移,具体的实现方法及相关的细节可以参见第四章中对晶界耦合运动的描述,对体系施加的剪切应变速率为 1 m/s ,即晶界的移动速率为 1 m/s 。要注意的是本章的临界应力定义为在我们整个模拟周期内应力最大的值,因为在有杂质存在的时候,应力的变化并不如纯晶界那样呈现周期性的变化,其切应力可能会随着晶界的移动而逐渐增加,采取平均值将无法正确指示出体系的应力改变。因计算资源所限,我们没有进行多次同条件的模拟来标示出可能的误差,因此所得到的临界应力值为单一值。

6.1 单个 H 对晶界耦合运动的影响

当我们对体系施加 x 正向的切应变,晶界会在切应力的作用下产生向 y 负方向的耦合运动。为了避免 H 原子距离晶界面太近从而在模拟开始前的体系弛豫阶段就偏析到晶界面当中,以及 H 原子距离晶界面太远从而导致晶界移动很长的距离才与 H 原子相遇而浪费计算时间,再结合晶界对 H 的影响范围 (5 \AA),我们将 H 的位置定在距离晶界面下方 7 \AA 的位置上。该系列的模拟温度区间在 $10 \sim 900 \text{ K}$ 之间。

6.1.1 低温下 H 与晶界的相互作用

结果显示在 $10 \sim 300 \text{ K}$ 的温度区间内, H 原子与晶界的运动是相互独立的。这里我们以 10 K 温度下的情况为例说明 H 与晶界的相互作用 (图 29)。

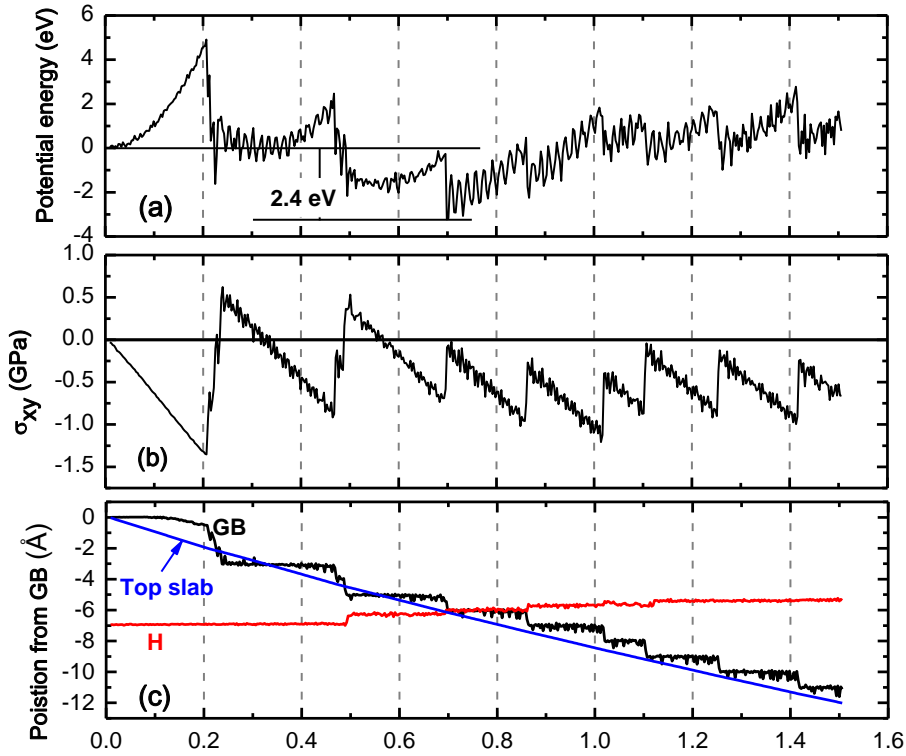


图 29 (a) 体系的势能, (b) 晶界, H 以及上 slab 的相对位置以及 (c) 体系的切应力随时间的演化。模拟体系的温度为 10 K, 剪切速率为 1 m/s。

在 10 K 情况下, 根据第四章模拟所得到的结果, 晶界的迁移是一个双原子层跳跃的模式, 在一个周期内移动的距离为 2 Å。为了更清楚的说明晶界与 H 相互作用的过程, 我们将整个过程分成三段: 阶段一, H 原子位于晶界面迁移方向的前方; 阶段二, H 原子位于晶界面当中; 阶段三, H 原子位于晶界面迁移方向的后方。首先是阶段一, 晶界在第一个周期内沿 y 方向移动了大约 3 Å 的距离, 相当于晶界沿 x 方向跳跃了 3 Å, 而上层 slab 则移动了 2.5 Å 的距离。由于体系的切应力是施加在上层 slab 上的, 所以当晶界的滑动的距离超过上层 slab 的位移后, 意味着体系中晶界区域以及周边原子的切应力在 x 方向上反转, 从而导致 0.22 ns 时体系的切应力由负转正 (见图 29 (b)), 该转变可能是由 H 原子引起的, 也有可能是体系本身热振荡带来的影响。同样在阶段一中, 当 H 原子靠近晶界的时候 (距离晶界 2 Å), H 原子向晶界面跳跃了一个原子层的距离, 证明了 H 原子向晶界偏析的趋势。当 H 原子位于晶界面内时 (阶段二), 它随着晶界面上的 W 原子一同沿 x 方向运动, 虽然 H 原子在 y 方向的位置并没有变化, 但其实 H 原子会在 x 方向上有大概 1 Å 的位移, 在阶段二的末尾, 晶界在形变之后移动到了下一个原子层中, 而 H 原子在晶界形变之后略微有些上移。在阶段三的初期, 虽然 H 原子距离晶

界面只有 1 \AA 的距离，但是并没有偏析到新的晶界面上，仍然留在了原位。同时，当 H 原子与晶界面相互脱离的时刻（在图 29b 中 0.87 ns ），切应力并没有回落到零点。通过对 H 原子在晶界面当中与晶界面之外结构的分析（图 30），我们发现 H 原子处于晶界面附近的时候，会对与它相邻的 W 原子产生拖拽的作用，H 原子对右下方的原子 B 有一个推挤的力，使之产生一个斜下方向的应变，而对于左侧的原子 A，则有向右侧的推挤作用。经过对单个原子维里应力的分析（假设单个 W 原子的半径为 $\sqrt{3}/4$ 的晶格常数），原子 B 在切方向的维里应力 σ_{xy} 为 77.82 GPa ，而同样与之位于晶界面的其他原子的切应力为 20.91 GPa 。对于原子 A，最终的切应力为 0.55 GPa ，其他同平面的原子为 17.24 GPa ，最终的结果就是导致整体仍然有一小部分的切应力残余。与此同时，受到 H 原子这样的影响后，晶界的迁移模式也有了改变，晶界一个周期所移动的距离由原来的 2 \AA 转变成 1 \AA 。但是因为 H 原子已经逐渐远离晶界面，所以在此后的迁移过程中，晶界的迁移模式会恢复到原来的双原子层跳跃的模式。

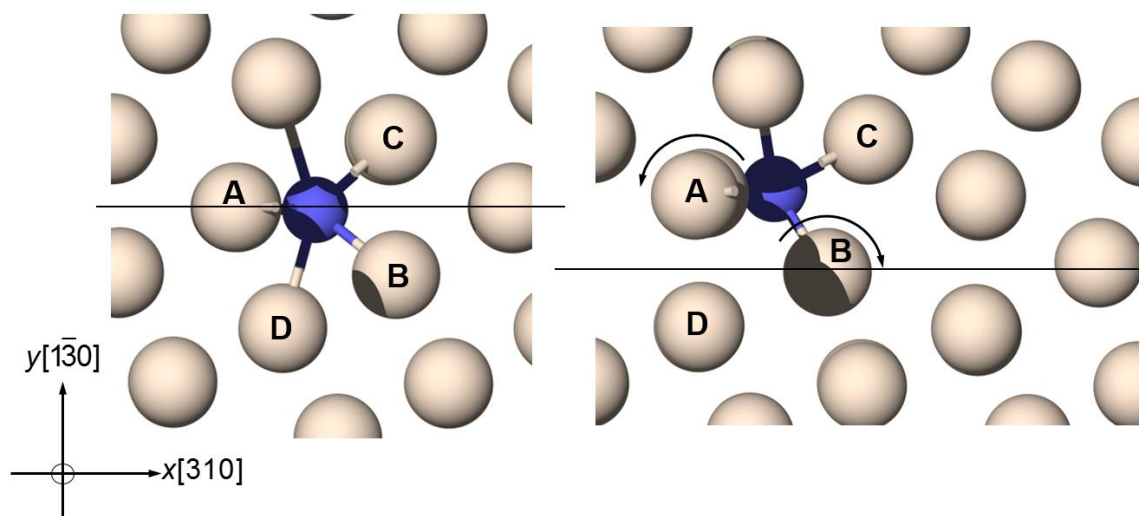


图 30 H 原子在晶界面之中与晶界面相邻的原子层时的原子结构。

体系势能的变化趋势（图 29a）与切应力的变化趋势类似，呈现锯齿状的周期性变化，且都在晶界脱离之后其变化的周期有所改变，但是势能的热波动比应力更加明显一些。体系切应力基本上只受晶界形变程度的影响，而体系的势能除了原子离位外还会受到 H-W 相互作用的影响。在第五章的讨论中，我们已经知道 H 在晶界面中心位置上的形成能比在体内四面体间隙位的形成能低 2.4 eV ，所以当 H 原子移动到晶界面上的时候，

其体系势能要比体系初始时低 2.4 eV，与形成能的差别一致。不过因为晶界运动过程中势能的变化很小，所以由 H 原子偏析引起的势能变化成为体系能量变化的主要因素。

6.1.2 高温下 H 与晶界的相互作用

在较高温度下体系的热波动相当明显，势能的涨落完全可达到 3 ~ 4 eV，将完全掩盖体系晶界迁移过程中产生的势能变化。以聚变堆一个典型的工作温度 600 K 为例，虽然 H 初始的位置与温度为 10 K 时的位置是一样的，但在晶界刚开始运动的一个周期内，H 原子便开始随机运动，然后偏析到了晶界面上，在偏析到晶界面之后，H 原子表现出与 10 K 时完全不同的行为，H 原子不再留在原来的原子层上而是跟随晶界一同移动。不过两者的移动并不是完全同步的，准确的说应该是 H 原子尾随晶界移动。在某些时刻，晶界会先独自移动，然后 H 原子会在下一个周期里再次跳到晶界面上。当晶界面脱离 H 原子的时候，我们依然能观察到由于 H 原子对 W 原子的拖拽作用所导致的应力不完全弛豫现象(如图 31 中 0.25 ns, 0.65 ns, 1.16 ns 以及 1.28 ns 的应力变化所示)。

依据第四章的模拟结果，600 K 下晶界的迁移以 1 Å 的移动周期为主（在剪切速率为 1 m/s 的情况下周期时长为 0.1 ns），从图 31 中我们也可以看出只有在第 4 个周期时晶界运动了 2 Å 的距离，其余的移动周期都是 1 Å。H 阻碍晶界运动的效应可以从两方面去描述，一方面是 H 原子阻碍了晶界局部的形变，晶界上的原子需要更大的切应力作用才能继续形变的过程，从而导致晶界形变周期的延长，当 H 原子位于晶界面上时，晶界往下移动的时间都在 1.5 ns 左右，大于正常耦合运动所需的时间；另一方面，晶界上的原子在受到足够大的应力开始形变的时候，H 原子因为与周围的 W 原子存在着较强的键合作用，使得部分 W 原子不能够完全弛豫到稳定的位置上，造成了切应力的残留。在晶界脱离 H 原子之后，晶界的形变周期明显变短，大部分都在 0.5 ns 之内。如果我们把 H 原子在晶界上的时间与 H 原子脱离后晶界继续往下运动的时间加起来，可以发现总时间均在 0.2 ns 上下，刚好是晶界运动两个周期的时间。因为在 H 原子脱离晶界面之前所积累的应力，或者说晶界处的形变程度已经超过了晶界运动一个周期所需要达到的值，只需要接着很小的一个形变就能完成第二个周期。同时，我们注意到接下来的周期内，应力的最大值非常接近一个正常的周期内应力的最大值。

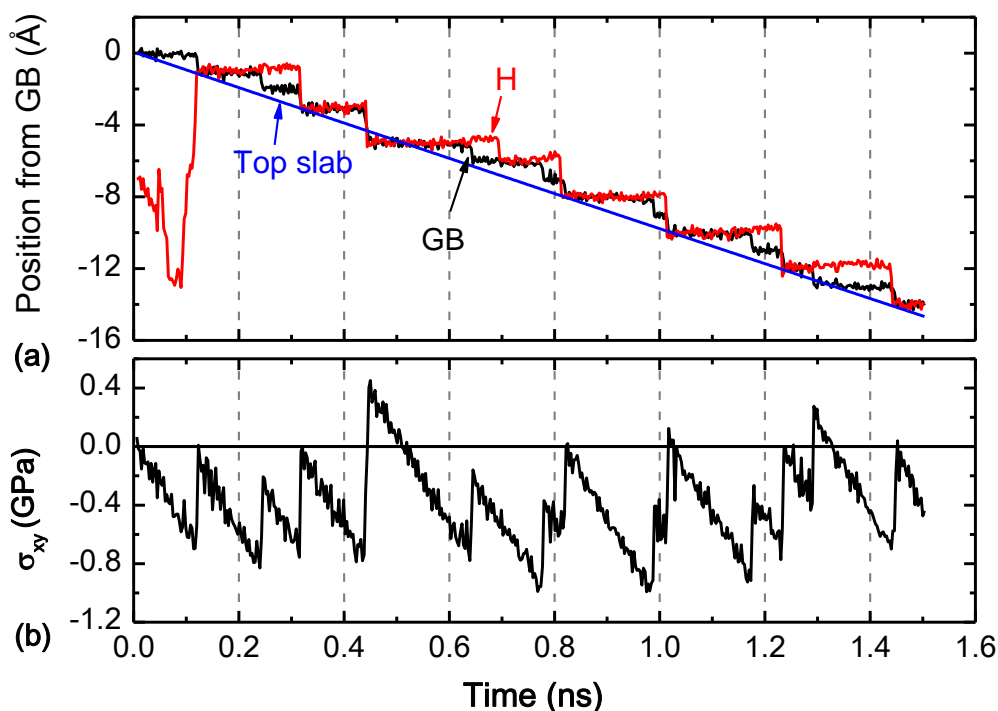


图 31 (a) 晶界, H 以及上层 slab 的相对位置以及 (b) 体系的切应力随时间的演化。模拟体系的温度为 600 K, 剪切速率为 1 m/s。

综合上述的分析,我们可知 H 原子位于晶界面上以及脱离晶界面时会对晶界的迁移有阻碍作用,然后 H 原子跟随晶界迁移的结果就是 H 原子会持续不断地阻碍晶界的运动,并且会有越来越多的 H 原子在晶界面上聚集起来,从而更加严重的影响晶界的迁移。我们将在下一小节讨论 H 原子在什么样的温度能够跟随晶界一同扩散。

6.1.3 H 原子随晶界迁移的模型

H 在高温下与低温下具有不同的迁移模式,在低温下, H 的运动与晶界的运动是相互独立的,而在高温下,两者的运动耦合在一起。通过在 10 ~ 900 K 温度范围内对 H 的迁移情况进行模拟,我们发现 300 K 是一个分界点。当温度低于 300 K (10 K~200 K) 的时候, H 几乎不显现出跟随晶界一同迁移的特性,在 200 K 时 H 跟随晶界迁移了 2 Å 的距离;而当温度高于 300 K (400 K~900 K) 的时候, H 明显表现出与晶界一同迁移的特性。从对温度的以来关系我们初步判断这种特性主要与 H 的扩散速率有关。因此通过计算 H 在不同温度下的扩散速率便可以给出扩散模式的转变温度与 H 扩散能力之间的关系。

由扩散率的定义可知, H 原子在立方金属中的扩散率可以用下式表达^[152]

$$D = \frac{l^2}{6\tau}, \quad (6.1)$$

其中 D 是扩散速率, l 为 H 在 W 中进行一次跳跃的长度, 应为 H 从一个四面体间隙位到另一个毗邻的四面体间隙位的长度。 τ^{-1} 代表 H 原子在一个格点上向任意一个方向上进行跳跃的频率, H 原子的平均速度可以表示为

$$v_H = \tau^{-1}l = \frac{6D}{l}. \quad (6.2)$$

而 H 在 W 体内的扩散速率 D 可以用阿伦尼乌斯公式表示

$$D = D_0 \exp(-G/k_B T), \quad (6.3)$$

其中 D_0 是指前因子, G 是 H 的扩散能垒, k_B 是波尔兹曼常数, T 是温度。

晶界的速度用下式求出

$$v_{GB} = \beta v_{slab} = 1 \times v_{slab} = v_{slab} = 1 \text{ m/s}. \quad (6.4)$$

如果我们假设 v_{GB} 等于 v_H , 我们就可以计算出一个相关的温度, 记为 T_d 。在这个温度下, H 原子的迁移速率与晶界的移动速率相等, 从相关文献中^[145]可知 $G = 0.167 \text{ eV}$, $D_0 = 0.17 \times 10^{-8}$, $l = 1.12 \times 10^{-10} \text{ m}$, 最后我们求得转变温度

$$T_d = \frac{G}{k_B} (\ln(6D_0) - \ln(v_{GB}l))^{-1} = 423 \text{ K} \quad (6.5)$$

当温度低于 T_d 时, H 原子的移动速率小于晶界的移动速率 (1 m/s), H 原子不能跟上晶界的移动, 而高于 T_d 时, H 原子的移动速率大于晶界的移动速率, 因此能够与晶界一同迁移。我们通过分子动力学计算模拟得到的转变温度为 300 K。之所以计算出来的转变温度要比实际模拟得到的值高是因为是单个 H 在晶界附近的扩散率能垒 G 比体内的扩散能垒低, 而我们采用了 H 在体内的扩散能垒来代替晶界处的扩散能垒, 从而导致计算出来的转变温度偏大。在聚变环境中 W 的工作温度区间内 (500 K~1300 K^[7]), 依据式(6.3), 我们可以求得 H 的平均速率可达 10 ~ 32 m/s。只要晶界在热应力作用下的移动速率低于 10 m/s, 大部分的 H 应该都会够跟随晶界一同运动。

6.2 单个 He 对晶界耦合运动的影响

He 原子对晶界耦合运动的影响与 H 原子的影响类似, 但也有不同之处, 这些不同之处主要归功于 He 在 W 中的某些特殊性质, 首先是 He 在 W 中的扩散能垒极低^[51], 且多个 He 在 W 中极易结合形成团簇^[52, 53], 还有 He 在 W 晶界区域能够引起成 W 原子

的离位，产生空位及 W 的自间隙原子（见第五章 He 的偏析部分）。

对 He 来说，也有一个相对应的转变温度使得 He 原子能够在转变温度之上跟随 H 一同扩散。我们在这里不再详述其计算过程，根据公式 (6.5) 直接给出其转变温度 78 K，其中 He 原子在 W 体内的扩散能垒和指前因子等参数参照文献^[51]中的结果。通过对 10 ~ 900 K 温度区间内 He 原子迁移情况的模拟，我们得到其转变温度为 50 K，低于理论计算所给出的值，其原因与 H 跟随晶界迁移的转变温度情况一致，主要由 He 原子在晶界区域的扩散能垒低于 He 在体内的扩散能垒所致。不过需要注意的是我们现在研究的是单个 He 的行为，在有多个 He 存在的情况下，He 原子偏向于聚集成团簇，而 He 原子团簇，特别是大型团簇的扩散速率是非常低的，依据相关文献中对 He 原子团簇扩散的研究，我们可以预测在聚变堆的正常的工作温度下，He 原子团簇不会跟随晶界一同扩散。

6.2.1 低温下 He 与晶界的相互作用

在极低温下，He 原子对晶界耦合运动影响与 H 原子最大的不同之处（图 32）在于 He 原子会在脱离晶界过程中对邻近的 W 原子（图 32 中原子 1）产生阻挡作用，迫使其离位，其离位的距离为 1.5 Å，约等于 W 最近邻间距的一半。即 He 在晶界形变的过程中产生了一个空位和 W 的自间隙原子（原子 1），之后 He 原子与空位紧密的结合在一起，使产生的 W 自间隙原子不能回到原来的位置上，而该自间隙原子在接下来晶界的形变过程中充当 He 原子的角色，导致了第二个自间隙原子（原子 2）的产生，这两个 W 自间隙原子形成了沿[111]方向的哑铃状结构，当晶界继续往下运动，第二个 W 自间隙原子会生成第三个 W 自间隙原子（原子 3）。而最后这些自间隙原子会聚集在一起，形成了类似文献^[45]中提到的六角环状自间隙结构，该结构被证明比线性排列的自间隙团簇更加稳定。特别要注意的是在图 32 (e) 当中的 W 自间隙原子并不是原先我们用序号标注的原子。这个由间隙原子构成的环状结构位于晶界面上，破坏了晶界的周期性结构，可以看成是晶界结构的局部无序化。在接下来晶界的运动过程中还会有更多的自间隙 W 原子形成，而这些新产生的自间隙 W 原子同样会聚集在一起，形成某些稳定的团簇结构，最终导致整个晶界区域的结构都变为无序的状态。

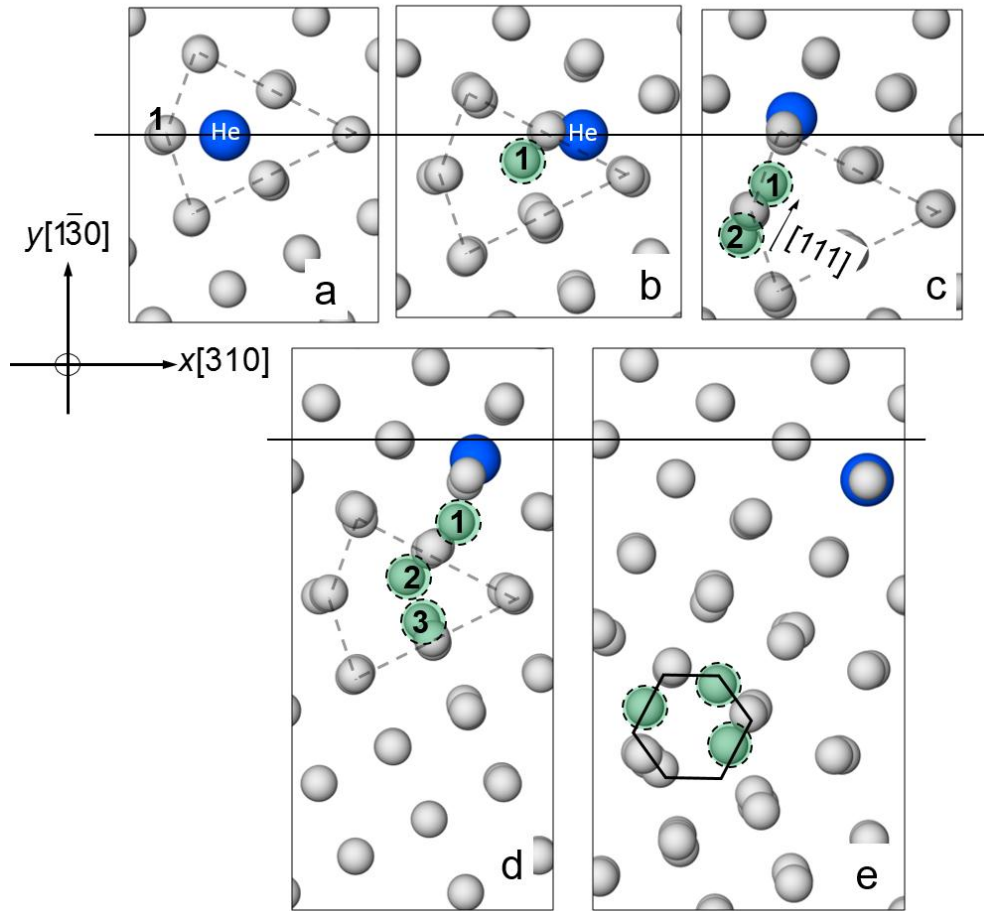


图 32 He 原子在晶界运动的过程当中产生自间隙原子过程的示意图。图中蓝色较大的圆球代表 He 原子，灰色的较小圆球代表 W 原子，绿色虚线边缘的为 W 的自间隙原子。晶界的风筝状结构单元用虚线表示。

6.2.2 高温下 He 与晶界的相互作用

在较高的温度下，He 原子的行为与 H 原子的表现十分类似。以 100 K 的模拟结果为例（图 33），在该温度下 He 原子能够跟随晶界一同运动。在大部分情况下，都是晶界先移动，然后 He 原子再跳跃到晶界面上，中间可能相差半个到一个晶界迁移的周期不等。当 He 原子暂时脱离晶界面的时候，同样会有应力弛豫不完全的情况，具体可见图 33 中 0.5 ns、0.7 ns 时的应力状况。不过在 1.1 ns 以及 1.2 ns 时，虽然 He 原子也脱离了晶界面，但是并没有相应的应力弛豫不完全的情况。通过对比 He 原子在不同时刻脱离晶界面时的原子轨迹图，我们认为这是 He 原子引起了较大规模的原子结构变化导致的。He 原子在脱离晶界的过程中会使得邻近的 W 原子轻微离位，这些原子中一部分是正向的切应变，而另一部分是负向的切应变。最终导致正向与负向的原子切应变部分

抵消，从而使体系总的切应力没有明显的变化。对于 H 原子来说，对 W 产生的阻碍作用较小，W 原子都只是稍有偏离，且产生的基本都是反向的切应变，因而会出现残余应力。

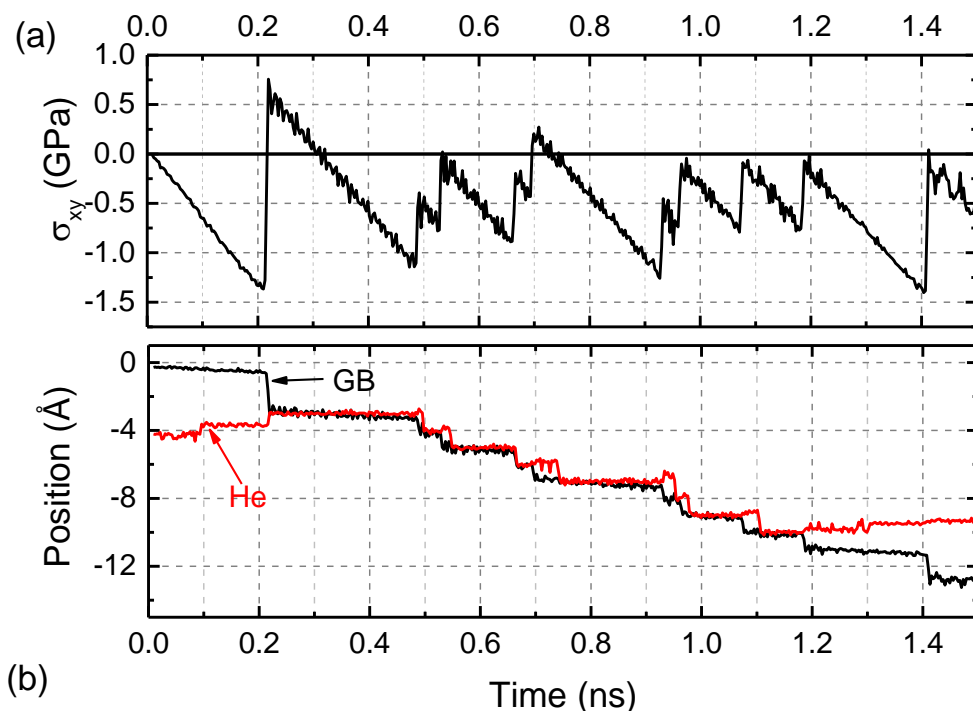


图 33 (a) 体系的切应力, (b) 晶界, He 以及上层 slab 的相对位置随时间的演化。模拟体系的温度为 100 K, 剪切速率为 1 m/s。

6.2.3 H/He 原子跟随晶界扩散的路径

虽然 H/He 原子都出现了尾随晶界运动的过程, 但两者从体内往晶界面迁移的路径有较大的不同。通过对比 H/He 在不同温度下随晶界迁移的过程, 我们发现 H 原子的迁移是沿着 $z[001]$ 方向, 而 He 原子的迁移则沿着 $x[310]$ 方向。如果不考虑晶界的移动, 那么 H/He 两种元素从原先的晶界面中稳定位置迁移到新品界面中稳定位置的路径可以近似成第五章所讨论的 H/He 在同一个晶界面内的扩散路径。参照图 21 所示的路径, H 原子的扩散是沿着 z 方向的短途路径, 由于晶界面原子形变的影响, H 原子原先所处的 1A 位在形变的过程中转化为新的晶界结构的 2A 位, 因为 2A 位与 2B' 位更加接近, 其扩散能垒也更低, 从而使 H 原子直接跳入到 2B' 位。接着重复同样的过程转入到另外一个 1A 位。最后的结果就是 H 原子更倾向于沿着 $z[001]$ 方向运动, 而在 $x[310]$ 方向上, 则几乎观察不到有相对位移。对于 He 原子, 情况则刚好相反, He 原子更倾向于沿着

$x[310]$ 方向扩散，因为之前的静态计算结果显示 He 原子在晶界区域只有 1A 位与 2A 位是稳定的，所以 He 原子不能像 H 原子那样通过临近的原子层扩散，而在晶界的原子层形变之后，He 原子原来所处的 1A 位恰好成为了新晶界结构的 2A 位，从而使得 He 原子能在 z 方向上保持不动，进行 2A 位至 1A 位为周期循环的进行扩散。具体的扩散过程如图 34 所示。

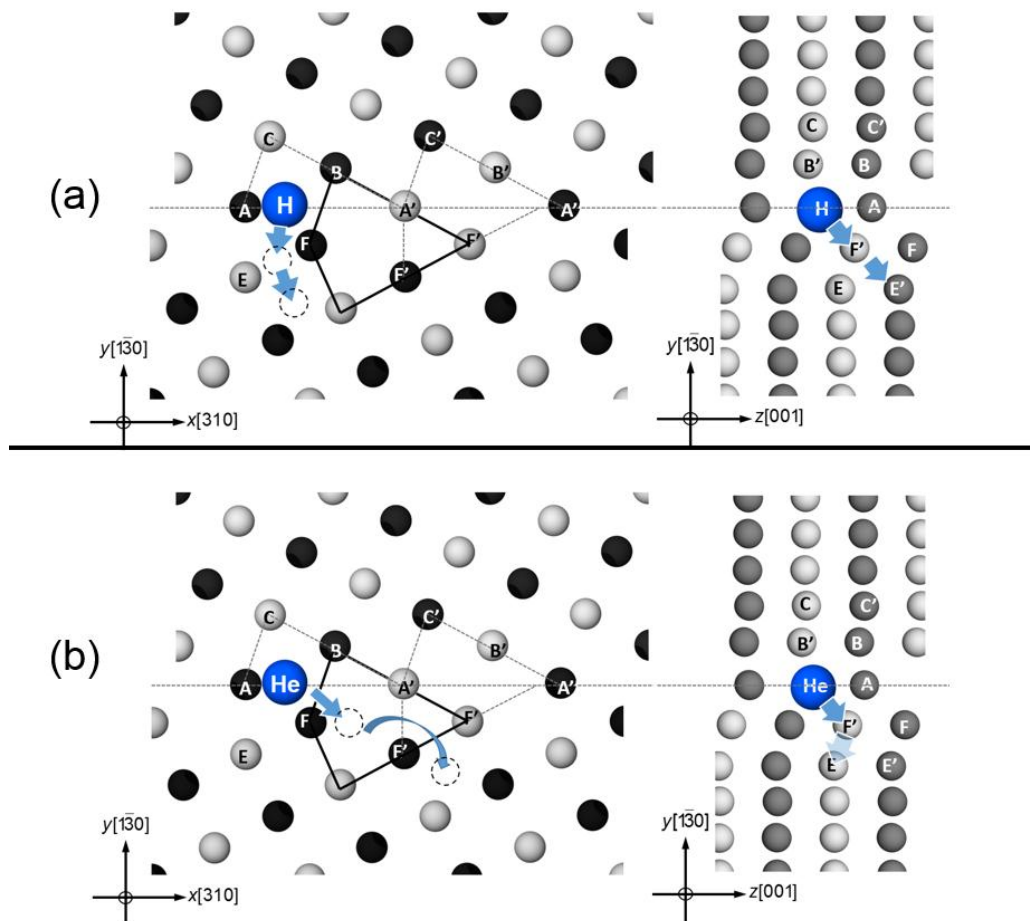


图 34 (a)H 原子跟随晶界扩散时的路径示意图，(b) He 原子跟随晶界扩散时的路径示意图。图中蓝色的较大的球体为 H、He 原子。黑色以及白色较小的球分别代表垂直于纸面方向上相邻的两层 W 原子。

6.3 H 浓度对晶界迁移的影响

在本小节中，模拟的温度为典型的聚变堆工作温度 600 K，H 的浓度变化区间设为 1% ~ 25%。其结果显示晶界迁移的临界应力大小随 H 浓度的上升而升高（图 35）。当 H 的浓度低于 12% 时，临界应力随 H 的浓度增加而单调递增，但是在 H 的浓度高于 12% 的时候，不仅临界应力的值有了一个很大的增加，其值也不再是单调变化的。随后我们

检查了不同浓度下体系的构型，发现在高的 H 浓度下，晶界的结构呈现无序的状态（图 35 插图）。这种晶界无序化的现象与第五章中 H 偏析所引起的晶界无序化现象十分类似，但与之不同的是，此处的无序化不只是因为 H 原子的偏析造成的，晶界的耦合运动也促使了无序化这一过程。因为原子的结构不规律，在形变过程中原子的运动也较为混乱，所以应力在晶界无序化的情况下会有很大上升。

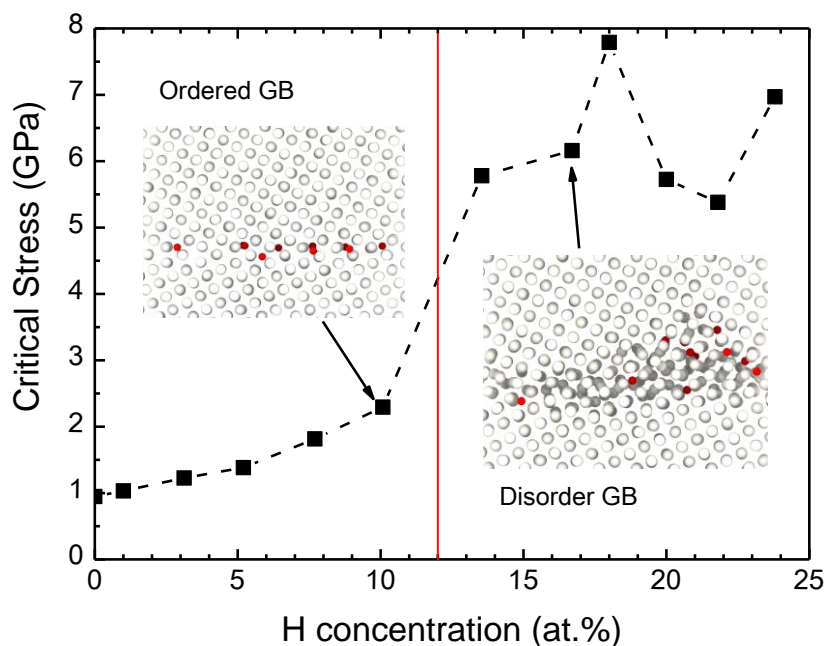


图 35 临界应力与 H 浓度之间的关系。插图分别为 10% H 原子浓度的以及 17% H 原子浓度所对应的模拟最终状态的原子结构截图。

图 36 给出了晶界在滑移的过程中，由 H 原子引起的晶界区域内无序化的现象。图 36(a)展示的是晶界初始的构型，其结构是完整有序的，晶界面位于第 0 层，在晶界区域内有 6 个可见的 H 原子。图 36(b)中，晶界往下移动了 2 个原子层，我们可以看到图 36b 中上绿色的圆所框住的是一个自间隙 W 原子，而这个自间隙 W 原子是由在它右上角的两个 H 原子所生成的，其具体的步骤需可以参照之前单个 He 原子在低温下生成自间隙原子的过程。图 35c 中晶界又往下移动了 1 Å 的距离，在这个过程中，又有一个新的自间隙 W 原子生成了，该自间隙原子原本是第二层上的原子，因为其运动路径被先前形成的自间隙原子占据，所以偏离了它的运动轨迹，形成了第二个自间隙 W 原子。类似的，第三个自间隙 W 原子也在晶界往下运动的过程中形成了（图 36d）。晶界每往下移动一层，就会有新的自间隙原子形成。最后这些自间隙原子聚集在一起，形成了晶界上

的无序结构（图 36e，图 36f）。对比单个 He 在低温下导致晶界局部无序化的机制，由 H 原子导致的晶界结构无序化的机制与 He 原子是完全一致的。其最初都是杂质原子在晶界运动的过程当中产生了自间隙原子，该自间隙原子又在接下来的晶界运动过程中挤出更多的自间隙原子，依次类推，晶界区域的自间隙原子越来越多，最后这些自间隙原子会在晶界处形成某种稳定的结构。因为在单个 H 的模拟时并没有发现有晶界无序化的现象，并且在低 H 浓度下也没有观测到类似的现象，所以我们认为 W 自间隙原子的形成必须依赖多个 H 的协同作用。本例下首个自间隙 W 原子的形成是也由 2 个 H 原子共同占据了该自间隙原子原有的位置造成的。据此我们猜测前面提到在 H 浓度高于 12% 时晶界无序化情况的出现主要原因体现在 H 浓度的升高增加了 H 原子相互靠近的概率。根据是否有多个 H 原子在晶界上相互结合的情况，其转变的浓度也可能是 10% 或是 15%，遗憾的是由于计算资源的限制，这里无法给出该转变浓度的置信区间。

图 36 还给出了不同时刻的体系势能，当第一个自间隙 W 原子形成的时候，体系的势能升高了 9 eV，约等于单个间隙原子在 W 体内的形成能，在第二个自间隙 W 原子形成的时候，体系的势能保持不变，但是当第三个自间隙 W 原子形成的时候，总势能降低了约 3 eV，当晶界的结构过度到 d 和 e 的时候，体系的总势能有了大约 15 eV 左右的升高。总体而言，体系总势能会随着间隙原子或是离位原子数量的增加而升高，但是由于热振荡的以及 H-W 相互作用，还有间隙原子自发形成团簇的过程都会对体系的势能的产生影响，所以势能的变化看上去并无明显的规律。

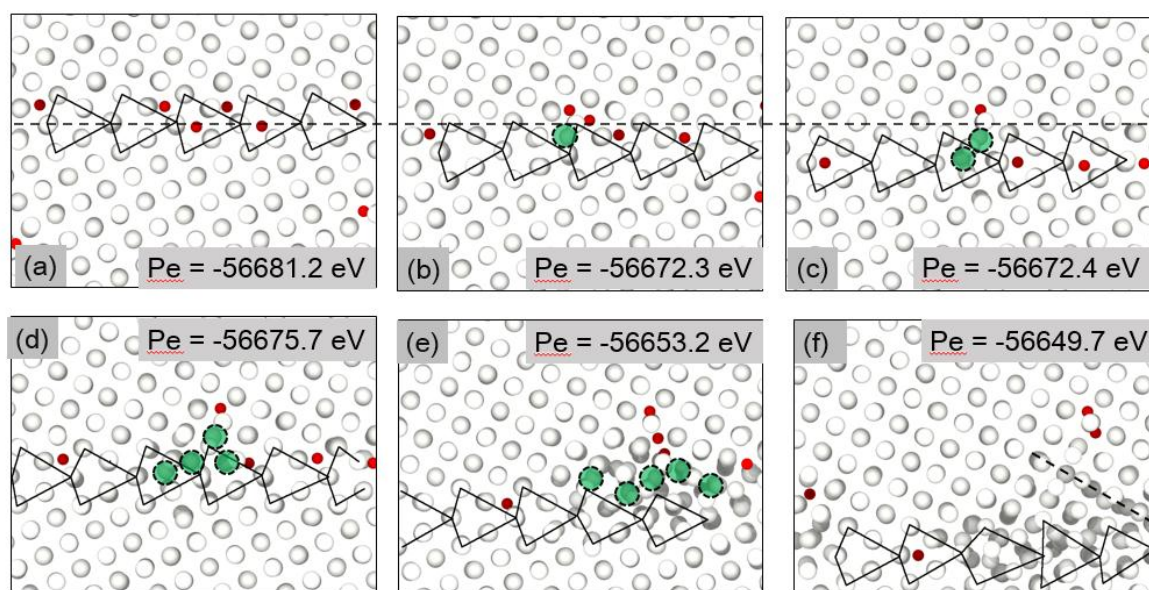


图 36 晶界上间隙原子的形成以及在晶界迁移过程中增长过程中的体系截图。红色的小球代表 H 原子。白色稍大的球代表 W 原子。我们用绿色虚框的圆代表间隙原子。

为了验证形成的间隙原子簇在晶界上的稳定性，我们对无序化的结构做了退火模拟。其结果显示即使退火的温度上升到 2000 K，其结构依然能保持稳定，不能回复到原来规则的晶界结构，同时也说明无序化的过程是一个不可逆的过程。

6.4 He 浓度对晶界迁移的影响

至于 He 浓度对晶界迁移的影响，与 H 的情况十分类似，随着 He 浓度的升高，使晶界移动所需的临界应力也越大。同时，He 浓度较高时晶界结构也会有无序化的现象发生。但是与 H 不同的是，He 原子具有自捕获的性质，只要两个 He 原子足够靠近，就会相互结合在一起形成 He 原子团簇。单个 He 原子已经被证明在低温下能够促使自间隙 W 原子的产生，而 He 团簇相较于单个 He 原子来说其扩散的能力更低，同时与空位的结合更强。综合这两个特性，He 更容易在晶界上生成自间隙 W 原子，最后在晶界运动的作用下，使晶界结构发生无序化。我们测试了 600 K 下从 0.5% 到 10% 浓度的 He 原子，发现当 He 的浓度在 0.5% 的时候已经已经有无序化的情况产生。其 0.5% 的浓度对应的临界应力为 2.58 GPa，随着浓度的上升，其临界应力随之增长，但是当应力大于 5 GPa 的时候，其临界应力与浓度之间并无太大差距（图 37）。我们详细的分析了不同浓度的 He 对晶界迁移的影响，结果显示 He 原子导致的无序化过程与 H 有较大的区别。

我们跟踪了 He 的运动轨迹，发现大部分的 He 原子在晶界迁移的初期就已经形成了 He 团簇，而 He 团簇同样导致晶界上形成了 W 的自间隙原子。但是 He 团簇由于本身的迁移能垒较高，所以 He 团簇在挤出间隙原子之后，随即与空位结合，不再随晶界运动，而自由的 H 原子则跟随晶界一同运动。所以最后无序化的晶界区域里几乎不存在 He 原子或只有及少量的单独 He 原子。

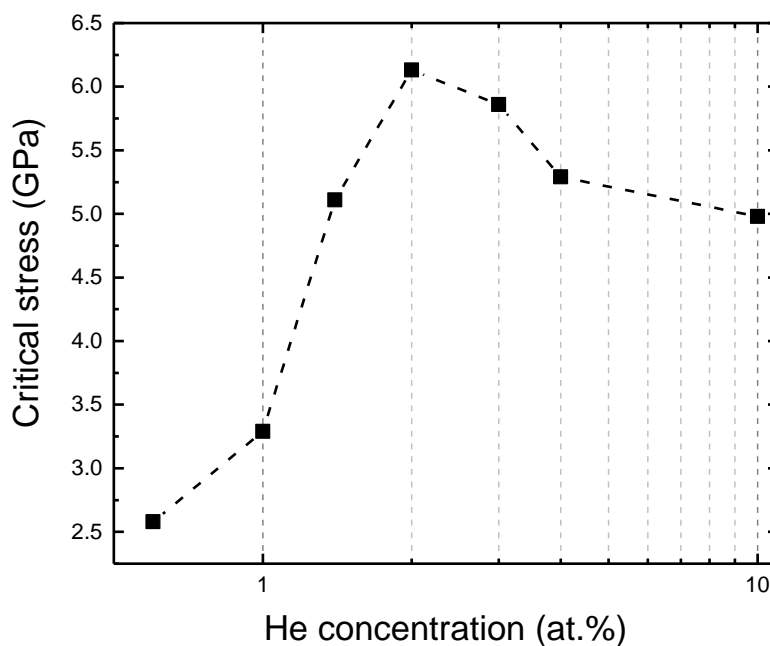


图 37 临界应力随 He 在晶界上浓度的变化曲线，模拟体系的温度为 600 K。

图 37 中临界应力的值在高浓度的时候并不随浓度的升高而有所降低，我们给出的解释是当晶界结构已经无序化的情况下，临界应力的大小并不取决 He 原子对 W 的阻碍作用，而是取决于晶界的无序化程度，因为从前一小节 H 浓度的影响来看，无序化的过程会显著的增加晶界的临界应力，完全超过了 H 自身对晶界的阻碍作用的影响。而无序化的程度则取决于 He 原子能在晶界上产生多少 W 的自间隙原子。对于 He 原子来说，在浓度较低的时候，He 原子在晶界上的浓度越高，则产生的自间隙原子也越多，在接下来的晶界迁移过程中所产生的无序化程度也越严重。但是当晶界区域的 He 原子浓度提高到一定值后，一方面是离晶界面较远，特别是处于晶界移动方向的反向处的 He 原子并不会偏析到晶界上而是与其他的 He 原子结合形成团簇，无法移动，因而对自间隙原子的产生没有贡献；另一方面是晶界面上 He 原子的浓度达到了饱和，在初始阶段所产生的自间隙原子数量不能再增加了，而在晶界迁移过程中，新增的间隙原子主要由原

来的 W 自间隙原子所造成，因而与 He 原子并没有太大关联，综合以上结果，就是当 He 原子在晶界处达到饱和的时候，体系的临界应力就不应随 He 原子的浓度而改变了。对于 H 原子来说，当 H 的浓度达到一定值时，体系的临界应力变化应当也基本不随浓度的变化而变化。

我们需要注意的是，随着晶界迁移过程的进行，体系无序化的程度会越来越高，从而导致在整个迁移过程中，体系的应力是一个不断上升的过程，在晶界已经无序化的情况下给出的临界应力并不是体系真实的临界应力，只是在我们所能模拟的晶界迁移范围内达到的最大值。如果晶界继续迁移，由于无序化过程的持续进行，其所能达到的应力值仍会继续增加，结合我们晶界的运动速度（1 m/s）以及模拟的时间（1 ns），我们可知晶界迁移的距离为 1 nm。对于一般的材料，晶粒尺寸可达几十微米，所以晶界要想做横跨整个体系大小的迁移运动，必须保持其结构的完整性，即要求体系中 H/He 的浓度不能太高，在高浓度的 H/He 条件下，晶界的迁移由于无序化现象的产生会受到极大的阻碍。

6.5 温度的影响

温度对于晶界无序化的过程也有相当大的影响。图 38 给出了不同温度下，10%浓度的 H 所对应的晶界迁移临界应力的值。与纯晶界迁移的临界应力值相比，含有 10%浓度 H 的晶界所需的应力高出许多。特别是在低温下，如 300 K 或是 400 K，其临界应力的值为纯晶界迁移的值的 4~5 倍。而在高温下，其临界应力的值也基本维持在 2 GPa 以上。通过研究体系的结构，我们发现在低温模拟下（300 K，400 K）晶界处的原子结构呈现无序化的情况。从 300 K 时体系切应力的变化图（图 38a）中我们也可以看出其切应力呈现一个持续增加的趋势，表明其无序化的程度也在逐渐增加。对于高温下的情况，例如 800 K（图 38b），虽然切应力变化由于巨大的热振荡以及 W-H 原子相互作用的影响，周期变得较为不规律，但是晶界处仍然保持着规则的原子结构。因而整体的切应力并没有在晶界迁移的过程中增加。并且从图 38b 中还可以计算出每次晶界迁移后的体系的残余应力为 1 GPa，减掉残余应力所得的应力变化值和纯晶界在该温度下的临界应力值相对应。

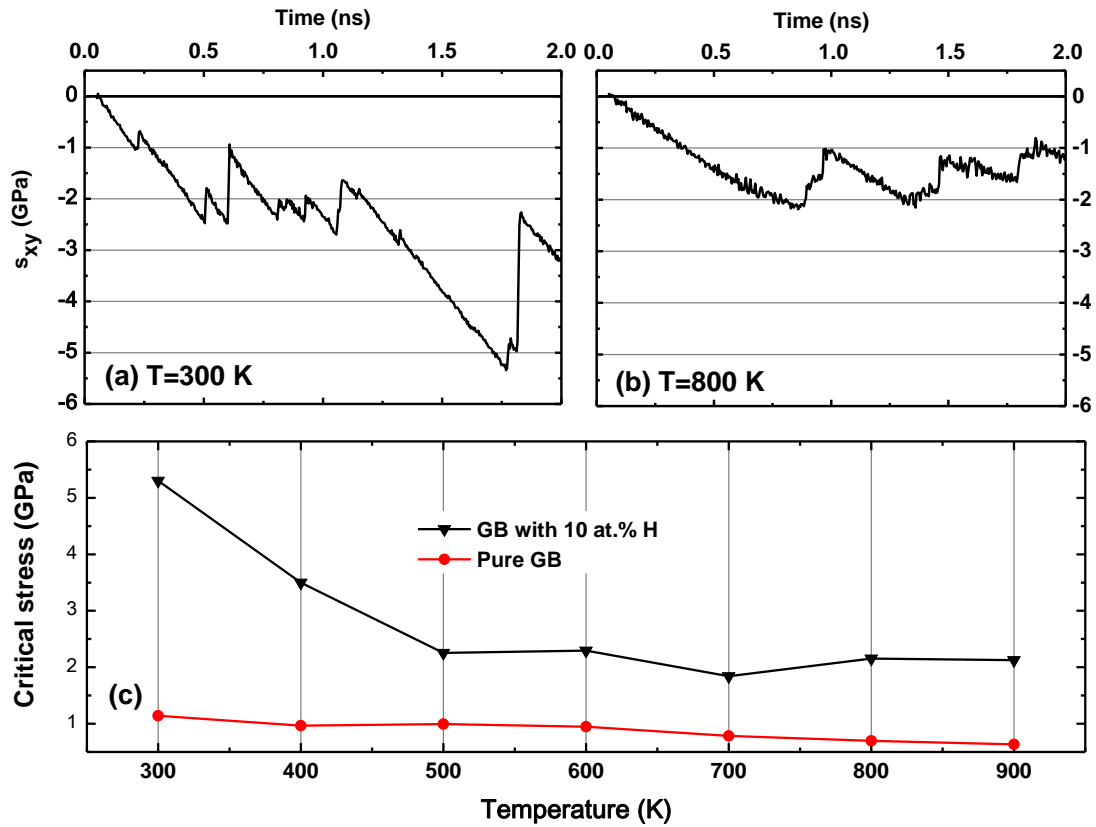


图 38 在 10% H 浓度下，晶界迁移的临界应力与温度之间的关系。体系的剪切速率为 1 m/s。

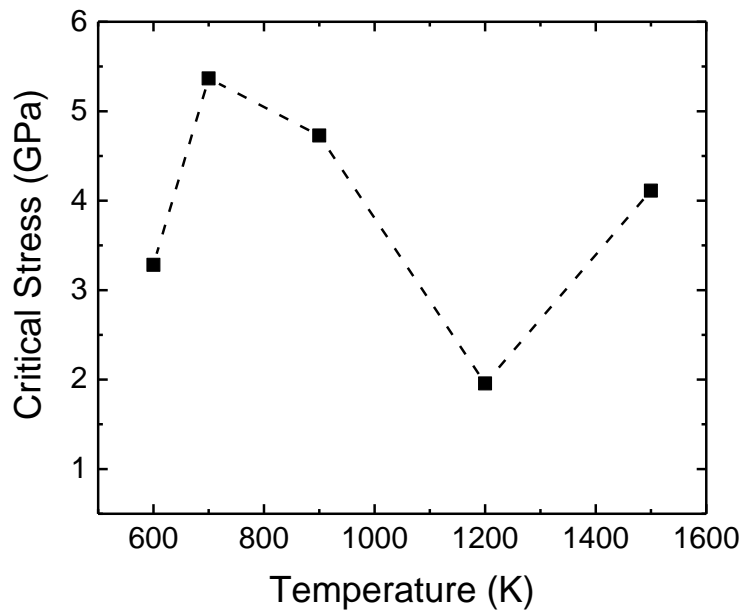


图 39 在 1%He 浓度下，晶界迁移的临界应力与温度之间的关系。体系的剪切速率为 1 m/s。

对于 He 原子来说，我们研究了 1% 情况下，温度从 600 K~1500 K 下晶界迁移所需

的临界应力随温度的变化曲线，结果如图 39 所示。在整个模拟区间之内，He 原子都在晶界区域形成 He 团簇，并导致了晶界在耦合运动的时候产生无序化的情况，因而临界应力都远高于纯晶界的迁移。通过对不同温度下晶界的无序化程度的观察，我们注意到 1200 K 下由于初始 He 原子团簇集中分布在晶界一个较小的范围内，从而使得晶界无序化集中在一个较小的范围内，相比其他温度的情况，由于 He 原子团簇在晶界面上相隔较远，晶界无序化的程度遍布整个晶界面范围，因而导致应力变大。

在同样的 H/H 浓度下，由于温度的不同也会导致晶界在运动的时候出现正常迁移与结构无序化之间的转变，对此我们给出如下解释：温度的变化改变 H/He 的扩散能力，以及 H/He 与空位的结合强度。这两个因素会改变 H/He 原子在晶界区域产生空位与自间隙原子的能力。当温度升高的时候，H 原子变得更易移动，也更易从占据的空位中逃逸，因而 W 间隙原子也变得更易与原先的空位结合，回复到正常的晶界结构。但是对于 He 来说，因为 He 原子极易团聚形成 He 团簇，而 He 团簇，特别是较大型的 He 团簇（>5He 原子）即使在高温下扩散率也很低，而 He 团簇都会导致自间隙原子的产生，并与产生的空位紧密结合，导致晶界无序化的情况出现。所以在我们的模拟范围内，晶界迁移几乎不受温度的影响，

6.6 晶界无序化

前面已经详细的讨论了晶界处 H/He 浓度的变化以及温度对晶界无序化程度的影响，这里再简要的描述一些晶界无序化过程中出现的现象。首先是剪切应力，也可以说成是晶界迁移过程中的阻力，随无序化程度的增加而增加。我们研究了含有 He 原子的体系中晶界迁移的临界应力与离位原子数量之间的变化关系。离位原子主要由中心对称函数决定，体内的原子由于周围八个最近邻原子的作用，其中心对称函数的值通常在 0 到 1 之间，我们将中心对称函数的值大于 7 的原子判别为离位原子，由此导致晶界面及周边一个原子层内的原子也因此被认为是离位原子，所以体系初态时就会被判断有大量离位原子存在。为了消除正常晶界上的原子导致的统计误差，我们将体系末态的离位原子个数减去体系初态时的离位原子个数，最终得到晶界在迁移过程中产生的离位原子数，用以表征无序化的程度。有 He 原子存在时对应于不同的 He 浓度以及不同温度情况下临界应力与产生的离位原子的个数之间的关系如下图所示：

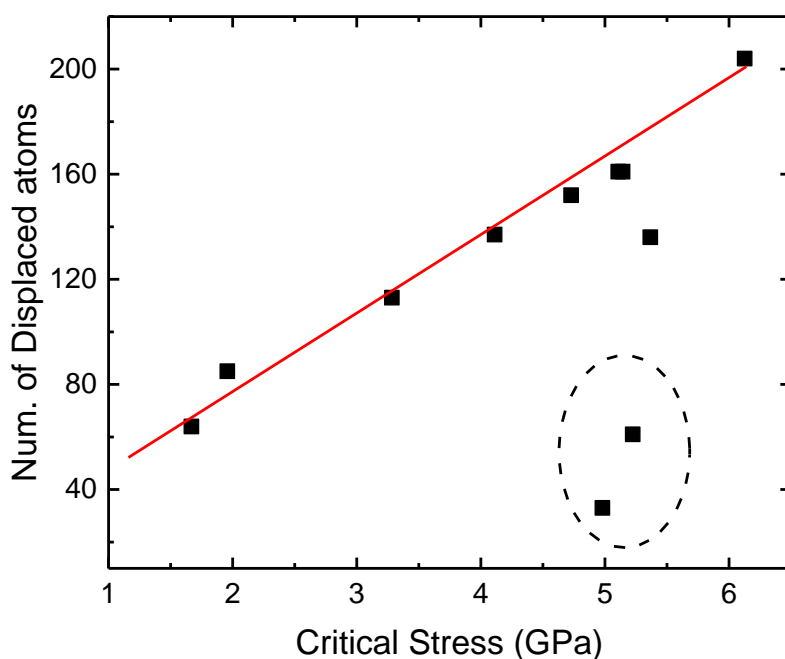


图 40 晶界迁移的临界应力与晶界区域离位原子数之间的关系。

临界应力的值与离位原子数基本呈线性的关系，但是 5 GPa 左右的临界应力还对应着较低的离位原子数。这主要是初始 He 浓度很高的情况下，晶界上已经有很多的原子离位。我们采用的判断离位原子的方法未将初始的离位原子计算在内。排除这个误差之后，该浓度下的离位原子数及临界应力所对应的值仍处于图 40 中的拟合直线中。

无序化的过程还对晶界的整体结构有影响。晶界面不再是一个平面，而是呈现一个弧度，或是干脆断裂成两个界面（图 41）。这主要是由于晶界只有一部分原子受到无序化的影响，其运动滞后于其他完好的晶界部分。因此该现象主要出现在低浓度的 He 条件下，当 He 浓度升高或是只有 H 原子的时候，H、He 原子在晶界上分布较为均匀，使得各部分晶界无序化的程度相似，迁移的速度一致，不会出现只有部分晶界受影响的情形。

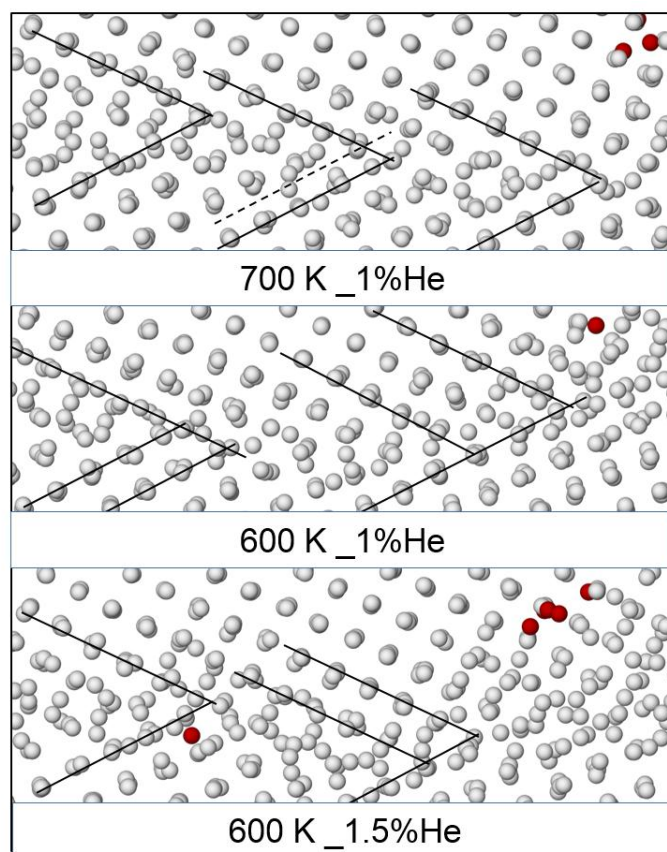


图 41 低浓度 He 影响下无序化后的晶界结构。

考虑聚变堆中的情况，只要 H 的浓度不高，例如 10%，我们可以推测晶界在热冲击来临时，晶界的运动并不会导致无序化情况的出现。对于 He 来说，极低的浓度都有可能使得无序化的情况产生，不过 He 主要集中在近表层区域 ($<1\ \mu\text{m}$)，所以对材料内部晶界的运动并无大的影响。通过对 H、He 在各中条件下对晶界迁移影响的研究，我们可以推断在较高的温度下，H 对 W 晶界的移动没有太大的影响，而 He 因为集中在表面，所有对材料内部的晶界运动几乎没有影响。如果仅从提升材料的自修复机制方面考虑，或许可以适当的提升聚变堆的工作温度，从而减小 H、He 对晶界移动的阻碍作用，并且提升温度还能减小 H 的滞留，加快材料在受到中子辐照损伤后的修复。最后要注意的是我们所采用的势函数高估了 H 在晶界上的形成能，其形成能的值比第一性原理的计算结果低了 1.3 eV 左右^[32]。这实际上源于势函数中过高的 H 与空位型缺陷的结合能，由于 H 与空位的结合变强，由此可以预见在晶界处间隙原子变得更加容易形成，从而使得无序化的情况在该势函数模拟下变得更加容易发生。在实际情况下可能产生无序化的概率会比我们模拟所得到的要低。

6.6 本章小结

在本章，我们详细的研究了 H/He 对 W 中晶界迁移过程的影响。两种元素都被观察到在晶界迁移的时候会妨碍晶界上 W 原子的运动，从而增加其晶界运动所需的应力。其中 He 由于其在晶界处容易挤出自间隙原子的特性，对晶界迁移的过程显示出更强的阻碍作用。在低温下，H/He 原子不会随晶界一同迁移，而在高温下，H/He 原子则会尾随晶界一同迁移。通过 H/He 在不同温度下扩散模型的研究，我们给出了理论上 H/He 跟随晶界一同迁移的转变温度 T_d ，与通过模拟得到的转变温度吻合较好。H/He 原子在跟随晶界迁移时沿两条不同的路径，而路径的不同源于两者扩散路径的能垒的不一致。

我们对不同的 H/He 浓度以及温度对晶界迁移的影响做了详细的研究。驱使晶界进行迁移的应力会随着 H/He 浓度的升高而升高。600 K 温度下，当 H/He 的浓度分别升高到 13%、3% 的时候，H/He 原子在晶界迁移的过程中能够导致晶界处 W 自间隙原子的不断产生，最终这些自间隙原子会聚集在一起引起晶界结构的无序化，极大的增加晶界迁移的阻力。对于温度的影响，晶界运动所需的应力会随着温度的升高而下降，一部分原因是晶界自身在进行耦合运动时应力会随着温度的上升而下降，另一部分原因是 H、He 在高温下的迁移能力升高而与空位的结合变弱，间隙原子更难形成，导致晶界无序化产生的概率减小。因为 He 原子会聚集形成 He 团簇，而团簇的运动能力和与空位的结合能力都很高，所以由 He 导致的晶界无序化在聚变堆正常工作的范围内受温度的影响较小。

结论

在本文中，作者通过研究 H/He 对 W 中晶界迁移的影响深入的探索了聚变堆环境下通过晶界的迁移实现材料自修复的可能性。

在对晶界在切应力作用下进行耦合迁移的研究中，我们给出了 W 中 $\Sigma 5(310)[001]$ 晶界耦合运动的特征行为，即晶界面上的原子在晶界移动的时候在沿倾转轴的方向上存在原子层换位的现象。而驱使晶界运动的临界应力的值随温度的上升高而下降，随剪切速率的升高而上升，显示出晶界的迁移主要受原子热运动的影响。对 H/He 在 W 中形成能的计算表明晶界对 H/He 来说是很深的捕获阱，两者在晶界面上的扩散能垒虽然都高于体内的扩散能垒，但是在晶界周围区域，H/He 原子的扩散可能会受到偏析效应带来的短程加速作用。对于偏析行为的研究揭示出 H 极易在晶界区域聚集。在 1200 K 的温度以及 10% 初始浓度下，H 通过偏析在晶界区域的浓度能够达到 30% 以上，在如此高的 H 浓度之下，我们并没有发现 H 原子有结合成团簇的行为，而晶界区域因为 H 的偏析出现了大量的 W 自间隙原子，使晶界处的结构呈现无序化的情况。相比于 H 原子在晶界区域的大量聚集，He 原子在偏析到晶界之前就已经相互结合形成团簇，因而晶界区域 He 的浓度与体内没有明显区别。不过模拟发现 He 更容易在晶界处挤出大量的 W 自间隙原子，从而使得晶界处同样产生无序化的情况。

H/He 对 W 晶界迁移过程都存在不同程度的影响。两种元素都被观察到在晶界迁移的时候会妨碍晶界结构的形变，从而增加其晶界迁移所需的临界应力。其中 He 由于在晶界处容易挤出自间隙原子的特性，对晶界迁移的过程显示出更强的阻碍作用。我们观察到在低温下 H/He 不会随晶界一同迁移，而在高温下 H/He 则会尾随晶界一同迁移，但是两者在跟随时遵循不同的扩散路径。通过 H/He 在不同温度下扩散模型的研究，我们给出了理论上 H/He 跟随晶界一同迁移的转变温度 T_d 。对温度以及 H/He 浓度影响的研究显示临界应力会随着 H/He 浓度的升高而升高，随着体系温度的升高而下降。在较低温度下，H/He 原子会与晶界处 W 原子的运动共同在晶界区域导致大量 W 自间隙原子的产生，而这些自间隙原子会聚集在一起引起晶界结构的无序化，极大的增加晶界迁移的阻力。而临界应力随温度的升高而降低的一部分原因是晶界自身在进行耦合运动时应力会随着温度的升高而降低，另一部分原因是因为 H/He 在高温下的迁移能力升高，与空位的结合变弱，导致间隙原子更难形成，从而使晶界无序化产生的概率减小。其中 He 由于会聚集成 He 团簇，而团簇的运动能力和与空位的结合能力都很高，所以在聚变

堆正常工作的范围内 **He** 对晶界迁移的阻碍作用受温度的影响较小。

本论文基于聚变环境下材料中可能存在的晶界迁移自修复机制,采用分子动力学模拟的方法针对 **H/He** 粒子对 **W** 晶界的迁移行为的影响做了较为全面的调查和研究,给出了这两种元素对晶界迁移阻碍作用的机制,并调查了在不同的聚变堆的工作条件下晶界的迁移行为,从而得到了驱使晶界迁移所需要的临界应力与温度,迁移速率以及不同杂质浓度之间的关系,考察了 **W** 中晶界在 **H/He** 存在情况下迁移的可能性,为聚变堆辐照环境下 **W** 材料的自修复机理研究提供了有价值的参考。

参考文献

- [1] 雷永泉, 新能源材料[M]. 2000: 天津大学出版社.
- [2] 嘉琨, 聚变堆材料[M]. 2007: 化学工业出版社.
- [3] Aymar R., Barabaschi P., and Shimomura Y. The ITER design[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2002, 44(5): 519.
- [4] 李建刚. 我国超导托卡马克的现状与发展[J]. 中国科学院院刊, 2007, 22(5): 404-410.
- [5] 吕广宏, 罗广南, and 李建刚. 磁约束核聚变托卡马克等离子体与壁相互作用研究进展[J]. 中国材料进展, 2010(7): 42-48.
- [6] Barabash V., Akiba M., Mazul I., et al. Selection, development and characterisation of plasma facing materials for ITER[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233–237, Part 1(0): 718-723.
- [7] Bolt H., Barabash V., Federici G., et al. Plasma facing and high heat flux materials – needs for ITER and beyond[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307–311, Part 1(0): 43-52.
- [8] Causey R.A. and Venhaus T.J. The use of tungsten in fusion reactors: A review of the hydrogen retention and migration properties[J]. Physica Scripta, 2001, T94: 9-15.
- [9] Rieth M., Dudarev S.L., Gonzalez de Vicente S.M., et al. Recent progress in research on tungsten materials for nuclear fusion applications in Europe[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 432(1–3): 482-500.
- [10] Venhaus T., Causey R., Doerner R., et al. Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 290–293(0): 505-508.
- [11] Luo G.N., Shu W.M., and Nishi M. Influence of blistering on deuterium retention in tungsten irradiated by high flux deuterium 10–100eV plasmas[J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81(8-14): 957-962.
- [12] Penzhorn R.D., Bekris N., Berndt U., et al. Tritium depth profiles in graphite and carbon fibre composite material exposed to tokamak plasmas[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 288(2-3): 170-178.
- [13] Alimov V.K. and Roth J. Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results[J]. Physica Scripta, 2007, T128: 6-13.
- [14] Tokunaga K., Baldwin M.J., Doerner R.P., et al. Blister formation and deuterium

- retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 337(1-3): 887-891.
- [15] Gilliam S.B., Gidcumb S.M., Parikh N.R., et al. Retention and surface blistering of helium irradiated tungsten as a first wall material[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 347(3): 289-297.
- [16] Ye M.Y., Kanehara H., Fukuta S., et al. Blister formation on tungsten surface under low energy and high flux hydrogen plasma irradiation in NAGDIS-I[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 313: 72-76.
- [17] Wang W., Roth J., Lindig S., et al. Blister formation of tungsten due to ion bombardment[J]. Journal of Nuclear Materials, 2001, 299(2): 124-131.
- [18] Ogorodnikova O.V., Roth J., and Mayer M. Ion-driven deuterium retention in tungsten[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3).
- [19] D.Quastel A. Effects of Impurities on Deuterium Retention in Single Crystal Tungsten[J]. 2005.
- [20] Haasz A.A., Davis J.W., Poon M., et al. Deuterium retention in tungsten for fusion use[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258: 889-895.
- [21] Haasz A.A. and Davis J.W. Deuterium retention in beryllium, molybdenum and tungsten at high fluences[J]. Journal of Nuclear Materials, 1997, 241–243(0): 1076-1081.
- [22] Ogorodnikova O.V., Roth J., and Mayer M. Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 313–316(0): 469-477.
- [23] Ohya K., Kikuhara Y., Inai K., et al. Simulation of hydrocarbon reflection from carbon and tungsten surfaces and its impact on codeposition patterns on plasma facing components[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 390-91: 72-75.
- [24] Ferro Y., Jelea A., Marinelli F., et al. Density functional theory and molecular dynamic studies of hydrogen interaction with plasma-facing graphite surfaces and the impact of boron doping[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 337(1-3): 897-901.
- [25] Hino T., Yamauchi Y., and Hirohata Y. Helium retention of plasma facing materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 266–269(0): 538-541.
- [26] Sharafat S., Takahashi A., Nagasawa K., et al. A description of stress driven bubble growth of helium implanted tungsten[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 389(2): 203-212.
- [27] Sharafat S., Takahashi A., Hu Q., et al. A description of bubble growth and gas release

- of helium implanted tungsten[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386–388(0): 900-903.
- [28] Nishijima D., Ye M.Y., Ohno N., et al. Formation mechanism of bubbles and holes on tungsten surface with low-energy and high-flux helium plasma irradiation in NAGDIS-II[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329–333, Part B(0): 1029-1033.
- [29] Iwakiri H., Yasunaga K., Morishita K., et al. Microstructure evolution in tungsten during low-energy helium ion irradiation[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283–287, Part 2(0): 1134-1138.
- [30] Baldwin M.J. and Doerner R.P. Formation of helium induced nanostructure ‘fuzz’ on various tungsten grades[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 404(3): 165-173.
- [31] Joachim R. and Klaus S. Hydrogen in tungsten as plasma-facing material[J]. *Physica Scripta*, 2011, 2011(T145): 014031.
- [32] Yu Y., Shu X., Liu Y.-N., et al. Molecular dynamics simulation of hydrogen dissolution and diffusion in a tungsten grain boundary[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 455(1-3): 91-95.
- [33] Xiao W. and Geng W.T. Role of grain boundary and dislocation loop in H blistering in W: A density functional theory assessment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 430(1-3): 132-136.
- [34] Kulkova S.E., Kulkov S.S., Bakulin A.V., et al. First-principles study of the hydrogen absorption at $\Sigma 5$ symmetrical tilt grain boundary in B2-TiFe alloy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8): 6666-6673.
- [35] Zhou H.B., Jin S.O., Zhang Y., et al. Effects of hydrogen on a tungsten grain boundary: A first-principles computational tensile test[J]. *Progress in Natural Science-Materials International*, 2011, 21(3): 240-245.
- [36] Zhou H.-B., Liu Y.-L., Jin S., et al. Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a trapping mechanism[J]. *Nuclear Fusion*, 2010, 50(2): 025016.
- [37] Shu W.M., Kawasuso A., and Yamanishi T. Recent findings on blistering and deuterium retention in tungsten exposed to high-fluence deuterium plasma[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386-388: 356-359.
- [38] Shu W.M., Luo G.N., and Yamanishi T. Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367–370, Part B(0): 1463-1467.
- [39] Pohl K., Plummer E.W., Hoffmann S.V., et al. Phase diagram of hydrogen on Be(0001)

- from reconstruction-induced surface core-level shifts[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(23).
- [40] Causey R.A. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 300(2-3): 91-117.
- [41] Condon J.B. and Schober T. Hydrogen bubbles in metals[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 207(0): 1-24.
- [42] Fukai Y. Superabundant vacancies formed in metal-hydrogen alloys[J]. *Physica Scripta*, 2003, T103: 11-14.
- [43] Liu Y.-L., Zhang Y., Zhou H.-B., et al. Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(17).
- [44] Zhou H.-B., Jin S., Zhang Y., et al. Anisotropic Strain Enhanced Hydrogen Solubility in bcc Metals: The Independence on the Sign of Strain[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(13): 135502.
- [45] Liu Y.-N., Ahlgren T., Bukonte L., et al. Mechanism of vacancy formation induced by hydrogen in tungsten[J]. *AIP Advances*, 2013, 3(12): -.
- [46] von Toussaint U., Gori S., Manhard A., et al. Molecular dynamics study of grain boundary diffusion of hydrogen in tungsten[J]. *Physica Scripta*, 2011, T145: 014036.
- [47] Zhou H.-b., Jin S., Zhang Y., et al. Effects of hydrogen on a tungsten grain boundary: A first-principles computational tensile test[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(3): 240-245.
- [48] Solanki K.N., Tschopp M.A., Bhatia M.A., et al. Atomistic Investigation of the Role of Grain Boundary Structure on Hydrogen Segregation and Embrittlement in α -Fe[J]. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2013, 44A(3): 1365-1375.
- [49] Yuasa M., Amemiya T., and Mabuchi M. Enhanced grain boundary embrittlement of an Fe grain boundary segregated by hydrogen (H)[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(12): 1589-1597.
- [50] El-Atwani O., Hinks J.A., Greaves G., et al. In-situ TEM observation of the response of ultrafine- and nanocrystalline-grained tungsten to extreme irradiation environments[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4.
- [51] Shu X., Tao P., Li X., et al. Helium diffusion in tungsten: A molecular dynamics study[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2013, 303(0): 84-86.
- [52] Baskes M.I. and Wilson W.D. Kinetics of helium self-trapping in metals[J]. *Physical*

- Review B, 1983, 27(4): 2210-2217.
- [53] Wilson W.D., Bisson C.L., and Baskes M.I. Self-trapping of helium in metals[J]. Physical Review B, 1981, 24(10): 5616-5624.
- [54] Li M., Cui J., Wang J., et al. Radiation damage of tungsten surfaces by low energy helium atom bombardment – A molecular dynamics study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 433(1–3): 17-22.
- [55] Jiang B., Wan F.R., and Geng W.T. Strong hydrogen trapping at helium in tungsten: Density functional theory calculations[J]. Physical Review B, 2010, 81(13).
- [56] Henriksson K.O.E., Nordlund K., and Keinonen J. Molecular dynamics simulations of helium cluster formation in tungsten[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 244(2): 377-391.
- [57] Henriksson K., Nordlund K., Krashennnikov A., et al. The depths of hydrogen and helium bubbles in tungsten: a comparison[J]. Fusion science and technology, 2006, 50(1): 43-57.
- [58] Henriksson K., Nordlund K., Krashennnikov A., et al. Difference in formation of hydrogen and helium clusters in tungsten[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(16): 163113-163113-3.
- [59] Hu L., Hammond K.D., Wirth B.D., et al. Interactions of mobile helium clusters with surfaces and grain boundaries of plasma-exposed tungsten[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(17): 173512.
- [60] Faiza S., Karl D.H., Niklas J., et al. Tungsten surface evolution by helium bubble nucleation, growth and rupture[J]. Nuclear Fusion, 2013, 53(7): 073015.
- [61] Bai X.M., Voter A.F., Hoagland R.G., et al. Efficient annealing of radiation damage near grain boundaries via interstitial emission[J]. Science, 2010, 327(5973): 1631-1634.
- [62] Tschopp M.A., Solanki K.N., Gao F., et al. Probing grain boundary sink strength at the nanoscale: Energetics and length scales of vacancy and interstitial absorption by grain boundaries in α -Fe[J]. Physical Review B, 2012, 85(6): 064108.
- [63] Li X., Liu W., Xu Y., et al. An energetic and kinetic perspective of the grain-boundary role in healing radiation damage in tungsten[J]. Nuclear Fusion, 2013, 53(12): 123014.
- [64] Ackland G. Controlling Radiation Damage[J]. Science, 2010, 327(5973): 1587-1588.
- [65] Kurishita H., Kobayashi S., Nakai K., et al. Development of ultra-fine grained W-(0.25–0.8)wt%TiC and its superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiations[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 377(1): 34-40.

-
- [66] Andrievskii R.A. Effect of irradiation on the properties of nanomaterials[J]. The Physics of Metals and Metallography, 2010, 110(3): 229-240.
- [67] Kurishita H., Matsuo S., Arakawa H., et al. Development of re-crystallized W-1.1%TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance[J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 398(1-3): 87-92.
- [68] Pintsuk G., Kurishita H., Linke J., et al. Thermal shock response of fine- and ultra-fine-grained tungsten-based materials[J]. Physica Scripta, 2011, 2011(T145): 014060.
- [69] Bringa E.M., Monk J.D., Caro A., et al. Are Nanoporous Materials Radiation Resistant?[J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3351-3355.
- [70] Valery B., Xian-Zhu T., Danny P., et al. Coupled motion of grain boundaries in bcc tungsten as a possible radiation-damage healing mechanism under fusion reactor conditions[J]. Nuclear Fusion, 2013, 53(6): 063001.
- [71] Valery B., Xian-Zhu T., Danny P., et al. Influence of point defects on grain boundary mobility in bcc tungsten[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2013, 25(3): 035402.
- [72] Van Swygenhoven H. Grain Boundaries and Dislocations[J]. Science, 2002, 296(5565): 66-67.
- [73] Feltham P. Grain growth in metals[J]. Acta Metallurgica, 1957, 5(2): 97-105.
- [74] Gottstein G., Molodov D.A., and Shvindlerman L.S. Grain Boundary Migration in Metals: Recent Developments[J]. Interface Science, 1998, 6(1): 7-22.
- [75] Shiga M. and Shinoda W. Stress-assisted grain boundary sliding and migration at finite temperature: A molecular dynamics study[J]. Physical Review B, 2004, 70(5): 054102.
- [76] Hirth J.P. and Pond R.C. Steps, dislocations and disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations[J]. Acta Materialia, 1996, 44(12): 4749-4763.
- [77] Hirth J.P. Dislocations, steps and disconnections at interfaces[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1994, 55(10): 985-989.
- [78] Rajabzadeh A., Momprou F., Lartigue-Korinek S., et al. The role of disconnections in deformation-coupled grain boundary migration[J]. Acta Materialia, 2014, 77(0): 223-235.
- [79] Liang W. and Shaoqing W. Shear response of the $\Sigma 11$, $\langle 110 \rangle \{131\}$ symmetric tilt grain boundary studied by molecular dynamics[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2009, 17(4): 045008.

-
- [80] Chandra N. and Dang P. Atomistic simulation of grain boundary sliding and migration[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(4): 655-666.
- [81] Kurtz R.J., Hoagland R.G., and Hirth J.P. Effect of extrinsic grain-boundary defects on grain-boundary sliding resistance[J]. *Philosophical Magazine A*, 1999, 79(3): 665-681.
- [82] Ballo P. and Slugeň V. Atomic simulation of grain-boundary sliding and migration in copper[J]. *Physical Review B*, 2001, 65(1): 012107.
- [83] Van Swygenhoven H. and Derlet P. Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals[J]. *Physical Review B*, 2001, 64(22).
- [84] Cahn J.W. and Taylor J.E. A unified approach to motion of grain boundaries, relative tangential translation along grain boundaries, and grain rotation[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(16): 4887-4898.
- [85] Mishin Y., Suzuki A., Uberuaga B.P., et al. Stick-slip behavior of grain boundaries studied by accelerated molecular dynamics[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(22): 224101.
- [86] Ivanov V.A. and Mishin Y. Dynamics of grain boundary motion coupled to shear deformation: An analytical model and its verification by molecular dynamics[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(6): 064106.
- [87] Qi Y. and Krajewski P.E. Molecular dynamics simulations of grain boundary sliding: The effect of stress and boundary misorientation[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(5): 1555-1563.
- [88] Shu W.M., Luo G.N., and Yamanishi T. Mechanisms of retention and blistering in near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of tens of eV[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367-370: 1463-1467.
- [89] Thompson A.P., Plimpton S.J., and Mattson W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(15): 154107.
- [90] Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules[J]. *Physical Review*, 1967, 159(1): 98-103.
- [91] van der Ploeg P. and Berendsen H.J.C. Molecular dynamics simulation of a bilayer membrane[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(6): 3271-3276.
- [92] Gear C. Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations[J]. *Circuit Theory, IEEE Transactions on*, 1971, 18(1): 89-95.
- [93] Heyes D.M. Molecular dynamics at constant pressure and temperature[J]. *Chemical Physics*, 1983, 82(3): 285-301.

-
- [94] Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [95] Hoover W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. Physical Review A, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [96] Hoover W.G. Constant-pressure equations of motion[J]. Physical Review A, 1986, 34(3): 2499-2500.
- [97] G G. and A P., Computer Simulation in Chemical Physics[M]. Vol. 397. 1993: Springer Science & Business Media.
- [98] Remler D.K. and Madden P.A. Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach[J]. Molecular Physics, 1990, 70(6): 921-966.
- [99] Martyna G.J., Tobias D.J., and Klein M.L. Constant pressure molecular dynamics algorithms[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(5): 4177-4189.
- [100] Mark E.T., Jos A., Roberto L.p.-R.n., et al. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal?isobaric ensemble[J]. Journal of Physics A: Mathematical and General, 2006, 39(19): 5629.
- [101] Hockney R.W. and Eastwood J.W., Computer simulation using particles[M]. 1988: CRC Press.
- [102] Alder B.J. and Wainwright T.E. Phase Transition for a Hard Sphere System[J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 27(5): 1208-1209.
- [103] Rahman A. and Stillinger F.H. Molecular Dynamics Study of Liquid Water[J]. The Journal of Chemical Physics, 1971, 55(7): 3336-3359.
- [104] 冯端, 金属物理学 (第一卷结构与缺陷)[M]. 1987: 北京: 科学出版社.
- [105] Morse P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels[J]. Physical Review, 1929, 34(1): 57-64.
- [106] Wilson W., Johnson R., and Gehlen P.C. Interatomic potentials and simulation of lattice defects[J]. Plenum Press, New York, 1972: 375.
- [107] Daw M.S. and Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. Physical Review B, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [108] Finnis M.W. and Sinclair J.E. A simple empirical N-body potential for transition metals[J]. Philosophical Magazine A, 1984, 50(1): 45-55.
- [109] Ackland G.J. and Vitek V. Many-body potentials and atomic-scale relaxations in

- noble-metal alloys[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(15): 10324-10333.
- [110] Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., et al. Structural stability and lattice defects in copper: *Ab initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(22): 224106.
- [111] Zhou X.W. and Doty F.P. Embedded-ion method: An analytical energy-conserving charge-transfer interatomic potential and its application to the La-Br system[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(22): 224307.
- [112] Zhou X.W., Johnson R.A., and Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers[J]. *Physical Review B*, 2004, 69(14): 144113.
- [113] Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(5): 2727-2742.
- [114] Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56(6): 632-635.
- [115] Tersoff J. Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon[J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61(25): 2879-2882.
- [116] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(12): 6991-7000.
- [117] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [118] *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator*. LAMMPS WWW Site]. Available from: <http://lammps.sandia.gov>.
- [119] Humphrey W., Dalke A., and Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [120] Alexander S. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [121] 余永宁, 材料科学基础[M]. 2006: 高等教育出版社.
- [122] Juslin N., Erhart P., Träskelin P., et al. Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W–C–H system[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(12): 123520.
- [123] Li X.-C., Shu X., Liu Y.-N., et al. Modified analytical interatomic potential for a W–H system with defects[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 408(1): 12-17.
- [124] Li X.-C., Shu X., Liu Y.-N., et al. Analytical W–He and H–He interatomic potentials for

- a W–H–He system[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, 426(1–3): 31-37.
- [125] Bonny G., Grigorev P., and Terentyev D. On the binding of nanometric hydrogen–helium clusters in tungsten[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2014, 26(48): 485001.
- [126] Juslin N. and Wirth B.D. Interatomic potentials for simulation of He bubble formation in W[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 432(1–3): 61-66.
- [127] Lu G.-H., Zhou H.-B., and Becquart C.S. A review of modelling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales[J]. *Nuclear Fusion*, 2014, 54(8): 086001-086001.
- [128] Parrinello M. and Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [129] Mrovec M., Gröger R., Bailey A., et al. Bond-order potential for simulations of extended defects in tungsten[J]. *Physical Review B*, 2007, 75(10).
- [130] T.Ochs O.b., C.Elsasser. Symmetrical tilt grain boundaries in body-central cubic transition metals: an ab initio local-density-function study[J]. *Philosophical Magazine*, 2000, 80.
- [131] Gorkaya T., Burlet T., Molodov D.A., et al. Experimental method for true in situ measurements of shear-coupled grain boundary migration[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(6): 633-636.
- [132] Cahn J.W., Mishin Y., and Suzuki A. Coupling grain boundary motion to shear deformation[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(19): 4953-4975.
- [133] Caillard D., Momprou F., and Legros M. Grain-boundary shear-migration coupling. II. Geometrical model for general boundaries[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(8): 2390-2402.
- [134] Huang B.-W., Shang J.-X., Liu Z.-H., et al. Atomic simulation of bcc niobium 5 grain boundary under shear deformation[J]. *Acta Materialia*, 2014, 77(0): 258-268.
- [135] Jonsson H., Mills G., and Jacobsen K.W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions[J]. 1998.
- [136] Henkelman G. and Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9978-9985.
- [137] Gao F., Heinisch H.L., and Kurtz R.J. Diffusion of He interstitial and di-He cluster at grain boundaries in α -Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, 367–370, Part A(0): 446-450.

-
- [138] Gao F., Heinisch H., and Kurtz R.J. Diffusion of He interstitials in grain boundaries in α -Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, 351(1–3): 133-140.
- [139] Zhang L., Fu C.-C., and Lu G.-H. Energetic landscape and diffusion of He in α -Fe grain boundaries from first principles[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(13): 134107.
- [140] Gao F., Deng H.Q., Heinisch H.L., et al. A new Fe-He interatomic potential based on ab initio calculations in α -Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 418(1-3): 115-120.
- [141] Alimov V.K., Roth J., and Mayer M. Depth distribution of deuterium in single- and polycrystalline tungsten up to depths of several micrometers[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, 337(1-3): 619-623.
- [142] Zhou H.B., Liu Y.L., Jin S., et al. Investigating behaviours of hydrogen in a tungsten grain boundary by first principles: from dissolution and diffusion to a trapping mechanism[J]. *Nuclear Fusion*, 2010, 50(2).
- [143] Zhang K., Weertman J.R., and Eastman J.A. Rapid stress-driven grain coarsening in nanocrystalline Cu at ambient and cryogenic temperatures[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(6): -.
- [144] Seah M.P. Grain boundary segregation[J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1980, 10(6): 1043.
- [145] Liu Y.-N., Wu T., Yu Y., et al. Hydrogen diffusion in tungsten: A molecular dynamics study[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 455(1-3): 676-680.
- [146] Barabash V., Federici G., Matera R., et al. Armour Materials for the ITER Plasma Facing Components[J]. *Physica Scripta*, 1999, 1999(T81): 74.
- [147] Federici G., Anderl R.A., Andrew P., et al. In-vessel tritium retention and removal in ITER[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 266–269(0): 14-29.
- [148] Yang L., Gao F., Kurtz R.J., et al. ScienceDirect Atomistic simulations of helium clustering and grain boundary reconstruction in α -iron[J]. 2015, 82: 275-286.
- [149] Shin K., Wataru S., Noriyasu O., et al. Formation process of tungsten nanostructure by the exposure to helium plasma under fusion relevant plasma conditions[J]. *Nuclear Fusion*, 2009, 49(9): 095005.
- [150] Kajita S., Yoshida N., Yoshihara R., et al. TEM observation of the growth process of helium nanobubbles on tungsten: Nanostructure formation mechanism[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 418(1–3): 152-158.
- [151] Perez D., Vogel T., and Uberuaga B.P. Diffusion and transformation kinetics of small helium clusters in bulk tungsten[J]. *Physical Review B*, 2014, 90(1): 014102.

- [152] Heitjans P. and Kärger J., Diffusion in condensed matter[M]. 2005, Heidelberg: Springer. 745-792.

攻读博士学位期间取得的研究成果

- [1] **Yi Yu**, Xiaolin Shu, Yi-Nan Liu, Guang-Hong Lu, *Molecular Dynamics Simulation of Hydrogen Dissolution and Diffusion in a Tungsten Grain Boundary*, Journal of Nuclear Materials, 2014. **455**(1-3): p. 91-95 (IF:2.016)
- [2] **Yi Yu**, Xiaolin Shu, Guang-Hong Lu, *Dependence of critical stress on temperature and shear strain rate in grain boundary of W*, Materials Research Innovations, 2014. **18**(S4): p. 1078-1081 (IF:0.473)
- [3] **Yi Yu**, Xiaolin Shu, Yi-Nan Liu, Liangliang Niu, Shuo Jin, Fei Gao, Guang-Hong Lu, *Effect of hydrogen on grain boundary migration in tungsten*, SCIENCE CHINA: Physics, Mechanics & Astronomy, in press (IF:0.864)
- [4] Yi-Nan Liu, **Yi Yu**, Xiao-Lin Shu, Guang-Hong Lu, *Molecular dynamics simulations of hydrogen diffusion behaviour at tungsten surface*, Materials Research Innovations, 2014 **18**,(S4): p.1040
- [5] Yi-Nan Liu, Tie-Feng Wu, **Yi Yu**, Xiao-Chun Li, Xiao-Lun Shu, Guang-Hong Lu, *Hydrogen diffusion in tungsten: A molecular dynamics study*, Journal of Nuclear Materials, 2014. **455**: p.676
- [6] Xiao-Chun Li, Xiaolin Shu, Yi-Nan Liu, **Yi Yu**, F. Gao, Guang-Hong Lu, *Analytical W-He and H-He interatomic potentials for a W-H-He system*, Journal of Nuclear Materials, 2012. **426**(1-3): p31-37
- [7] Xiaolin Shu, Peng Tao, Xiaochun Li, **Yi Yu**, *Helium diffusion in tungsten: A molecular dynamics study*, Nuclear Instrum. Math. Phys. Res. B, 2013. **303**: p. 80-84
- [8] Yi-Nan. Liu, T. Ahlgren, L. Bukonte, K Nordlund, Xiaolin. Shu, **Yi Yu**, Xiao-Chun. Li, Guang.-Hong. Lu, *Mechanism of vacancy formation induced by hydrogen in tungsten*, AIP Advances, 2013. **3**(12)

参加的学术会议

- [1] IUMRS-2th International Conference of Young Researchers on Advanced Materials(世界青年科学家先进材料大会), 2014 年 10 月, 海口, 功能材料计算模拟分会 (H2) 邀请报告。
- [2] IUMRS -12th International Conference on Advanced Material (国际先进材料大会), 2013 年 9 月, 青岛, 计算模拟分会 (E4) 口头报告, 并获大会 “优秀论文奖”。
- [3] BUAA-CEA Bilateral Workshop on Nuclear Energy Science and Engineering (北航-CEA 核能科学与工程双边研讨会), 2012 年 9 月, 北京, 口头报告。
- [4] Chinese Materials Annual Meeting (中国材料年会), 2012 年 7 月, 分会口头报告。
- [5] 16th-International Conference on Fusion Reactor Materials (国际聚变堆材料大会), 2013 年 10 月, 北京, 分会墙展。
- [6] Second Sino Danish Autumn School on Fusion Plasma Physics and Technology (第二届“聚变等离子体物理与技术”中丹秋季学校), 2011 年 9 月, 北京。
- [7] “Materials Challenges for Advanced Nuclear Systems” summer school (先进核能材料的挑战) 暑期学校, 2011 年 8 月, 北京。

参与的科研项目

- [1] 科技部 ITER 专项第三课题 (No. 2009GB106003) , 题目: 壁材料等离子体辐照效应。
- [2] 科技部 ITER 专项第二课题 (No. 2013GB109002) , 题目: 壁材料中氢氦行为模拟研究。
- [3] 国家自然科学基金 (No. 51171008) , 题目: 氢在钨中的扩散机制和氢致起泡的动力学模拟研究。

致谢

谨在此感谢所有在博士期间关心我的学习和生活并帮助我进步的人！

首先要感谢的是我的导师吕广宏教授。在撰写论文的期间，吕老师无论是在论文选题，文章撰写还是结果讨论上都给予了悉心的教育和指导。而在平时，吕老师竭尽所能地为我提供了大量向本领域的顶尖专家进行学习和交流的机会。同时吕老师不遗余力的为我们展示如何搞好科研，如何作好报告，如何与人交流等科研和做人的道理与准则，帮助培养我们的科研和生活能力。虽然因为个人能力以及不够勤奋等诸多因素从吕老师那学到的东西有限，但是吕老师仍以他独有的个人魅力对我在博士期间的学习与生活产生了十分重要且有意义的影响。在此谨向吕老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意，祝愿吕老师在科研以及生活上都能更上一层楼。

其次要感谢的是我的副导师舒小林老师，作为我在硕士期间的导师兼分子动力学模拟的领路人，舒老师一直默默无闻且无私的为我提供学习与生活上的帮助，并尽心尽责的指导我的学习和科研工作，在此我对舒老师表示衷心的感谢。

还有要感谢的是我们小组的张颖老师，周洪波老师和金硕老师多年来对我的无私帮助和关怀。感谢与我一同学习进步的分子动力学小组成员：刘亦男、牛亮亮、王丽芳以及第一性原理计算、小组和实验小组的诸位（孙璐、王金龙、鄢文丽、程龙、李宇浩、孟超、秦诗瑶、朱秀丽、Kammel 等人），以及已经毕业的李小椿、张蕾、魏烨、桂漓江、陶鹏、赵振华，吴哲等同学，与大家在学习过程中的讨论和交流让我获益匪浅。同时感谢美国密歇根大学的高飞老师、芬兰赫尔辛基大学的 Kai Nordlund 和 Tommy Ahlgren 老师、电子科技大学杨莉老师、湖南大学的胡望宇和邓辉球老师给我的指导和帮助。

最后，我要感谢我的父母在我求学路上一直以来鼓励和支持。感谢你们一直以来对我的关心、照顾、包容与支持。

作者简介

余一，男，1986 年 7 月出生于浙江省龙游县，2008 年 7 月毕业于北京航空航天大学理学院应用物理学专业，2010 年 9 月进入北京航空航天大学物理科学与核能工程学院攻读物理学硕士学位，2012 年 9 月提前攻读凝聚态物理学博士学位。2014 年初，受学校博士生短期访学基金的资助在芬兰赫尔辛基大学 Kai Nordlund 教授指导下学习三个月。在校期间曾获“优秀研究生奖学金”，“国际先进材料大会优秀论文奖”等奖项。

在研究生阶段的培养过程中，作者在材料数值模拟方面积累了丰富的经验，掌握了第一性原理计算，分子动力学模拟，蒙特卡洛模拟等多种材料计算模拟方法。同时精通计算机，熟悉 FORTRAN，C++ 等多种编程语言，多年负责管理和维护小组的并行集群，熟悉 Linux 系统，熟悉网页制作等。

联系邮箱：earthsummer@163.com