

УДК 544.18

Квантово-химическое моделирование взаимодействия атомов радиогенного гелия с гидридообразующими материалами

**В. Ю. Королев, Е. В. Гусарова, А. А. Селезнев,
А. В. Стеньгач**

Государственная корпорация по атомной энергии «РОСАТОМ»
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, Нижегородская обл., Россия
E-mail: sel@dep19.vniief.ru, тел. 8(83130) 2-34-61, факс: 8(83130) 2-57-35

*В докладе представлены результаты *ab-initio* и *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования взаимодействия атомов радиогенного гелия с тритидом титана. Определены диффузионные барьеры для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана. Проведен *ab-initio* молекулярно-динамический расчет набухания кристаллической решетки тритида титана при наработке в ней радиогенного гелия.*

Введение

Экспериментальные исследования влияния гелия на характеристики конструкционных материалов затруднены необходимостью проведения дорогостоящих и потенциально опасных работ. Еще большим препятствием для проведения экспериментов является необходимость насыщать тритием и закладывать на длительное хранение исследуемые образцы для наработки в них радиогенного гелия. Совокупность этих факторов приводит к тому, что экспериментальные исследования влияния гелия на свойства конструкционных материалов растягиваются на годы. Ситуация стала изменяться в лучшую сторону в последнее десятилетие, отличающееся бурным развитием вычислительной техники. Благодаря современным многоядерным процессорам и супер-ЭВМ на их основе стало возможным исследование свойств материалов на микроуровне с помощью *ab-initio* методов и молекулярной динамики. Наличие такого инновационного инструментария сделало возможным выполнение данной работы, которая заключается в исследовании расчетными методами взаимодействия радиогенного гелия с конструкционными материалами.

Для моделирования выхода атомов гелия из кристаллических решеток тритида титана необходимо иметь данные о диффузионных барьерах атома ^3He в кристаллической решетке исследуемого тритида. Среди работ, находящихся в открытом доступе, особый интерес привлекла работа [1]. В данной работе на основе теории функционала плотности с плосковолновыми базисными наборами исследованы пути миграции радиогенного гелия в кристаллической решетке тритида титана [1]. В качестве метода исследования был выбран *CI-NEB* (*Climbing Image Nudged Elastic Band*) метод поиска переходного состояния [2], в котором отыскивается минимальный по энергии путь миграции исследуемой системы в конечное состояние. Таким образом, по результатам *CI-NEB* расчетов были получены диффузионные барьеры для миграции атома ^3He между тетра- и окта- порами кристаллической решеток тритида титана. Результаты, опубликованные в работе [1], привлекли особое внимание ввиду достаточно низкого (0,81 эВ) диффузионного барьера для миграции ^3He в кристаллической решетке тритида титана между соседними тетра-порами. С учетом этого факта, коллективом авторов данной работы было принято решение повторить в аналогичной [1] постановке расчет диффузионных барьеров атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана с целью верификации данных.

1. Кристаллическая структура тритида титана

Стехиометрический тритид титана обладает ГЦК-решеткой с пространственной симметрией $Fm\bar{3}m$ [3]. В стехиометрическом тритиде титана (TiT_2) атомы трития располагаются в тетра-порах (рис. 1).

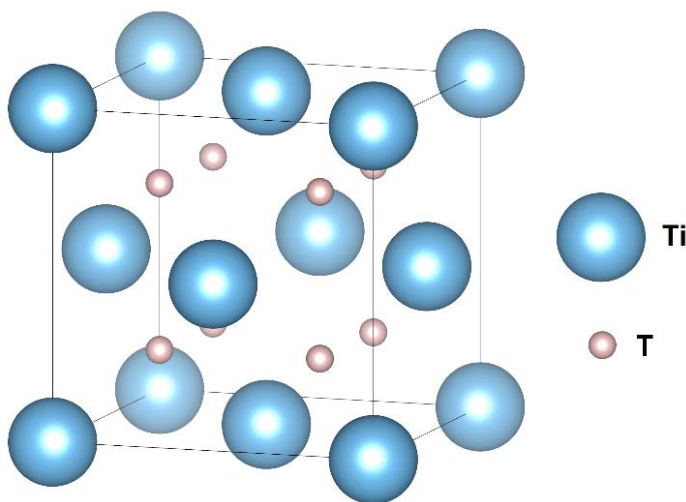


Рис. 1. Кристаллическая структура тритида титана

На практике получение полностью изотропной кристаллической решетки гидридов стехиометрических составов неосуществимо. Тем не менее, на определенной части макроразмерного образца изотропия кристаллической решетки присутствует. Авторами работы [4] сделаны попытки определения периода кристаллической решетки стехиометрического состава тритида титана, который по заявлениям авторов составляет $4,440 \text{ \AA}$. Полученное значение хорошо совпадает с расчетным значением $4,424 \text{ \AA}$ [1]. Этот факт позволяет сделать предположение, что методики, используемые для расчетов, позволяют получать результаты максимально приближенные к экспериментальным данным. В данной работе на начальном этапе проводилась верификация используемых методов расчета путем воспроизведения периода кристаллической решетки для тритида титана. Ввиду аналогичной работе [1] постановке задачи и используемых методов, определенный в ходе наших расчетов период кристаллической решетки стехиометрического тритида титана совпадает с периодом, опубликованным в работе [1] ($4,424 \text{ \AA}$).

2. Постановка задачи для CI-NEB расчетов.

Результаты расчетов

На начальном этапе проводилась верификация используемых авторами [1] методов расчета, а именно проверка используемого метода (*PAW – projector augmented wave*) [5], базисного набора, сетки для сэмплирования зоны Бриллюэна и т. д. Как отмечалось выше, использование данного метода позволяет получать результаты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

После проведения верификации методов расчета на элементарной ячейке тритида титана проводились расчеты по определению диффузионных барьеров для атома ^3He в кристаллической решетке TiTi_2 . Для этого были увеличены размеры супер-ячеек. Для расчетов была подготовлена супер-ячейка с периодикой $2 \times 2 \times 1$ для тритида титана аналогичная той, что использовалась авторами работы [1]. В качестве метода сэмплирования зоны Бриллюэна использовался метод *Monkhorst-Pack* [6] с сеткой $4 \times 4 \times 4$. В дальнейшем супер-ячейка подготавливалась для проведения *CI-NEB* расчета. Для этого в ней создавалась вакансия по тритию, т. е. атом трития заменялся на атом радиогенного гелия в тетра- или окта-поре, а также проводилась процедура перераспределения зарядов для созданных конфигураций. После проведения всех процедур осуществлялся непосредственно *CI-NEB* расчет. *CI-NEB* – это метод поиска переходного состояния и путей реакции с минимальной энергией по заданной траектории. Данный метод позволяет исследовать диффузию в твердом теле между различными положениями в кристаллической решетке (между различными тетра- и окта-порами). В ходе проведения *CI-NEB* расчета были определены диффузионные барьеры для путей миграции атома ^3He между различными тетра- и окта-порами для кристаллической решетки тритида титана. Схема путей миграции атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана, используемая при расчетах, представлена на рис. 2.

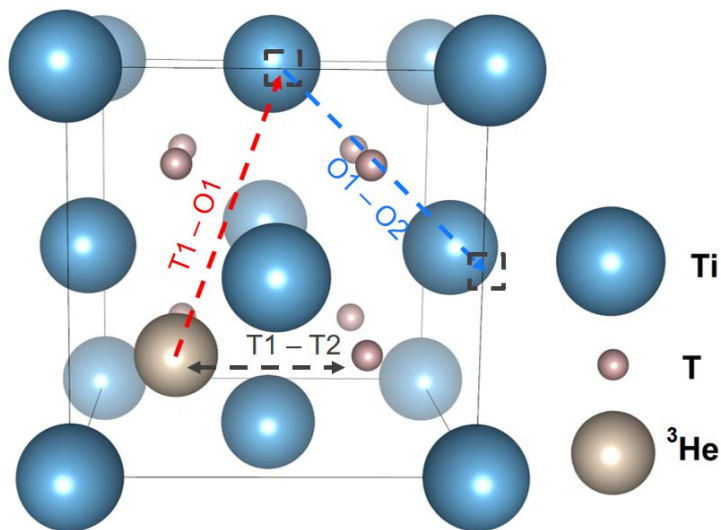


Рис. 2. Схема исследуемых путей миграции атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана: T1, T2 – тетра-поры; O1, O2 – окта-поры

Полученные в ходе *CI-NEB* расчета диффузионные барьеры атома ^3He представлены на рис. 3.

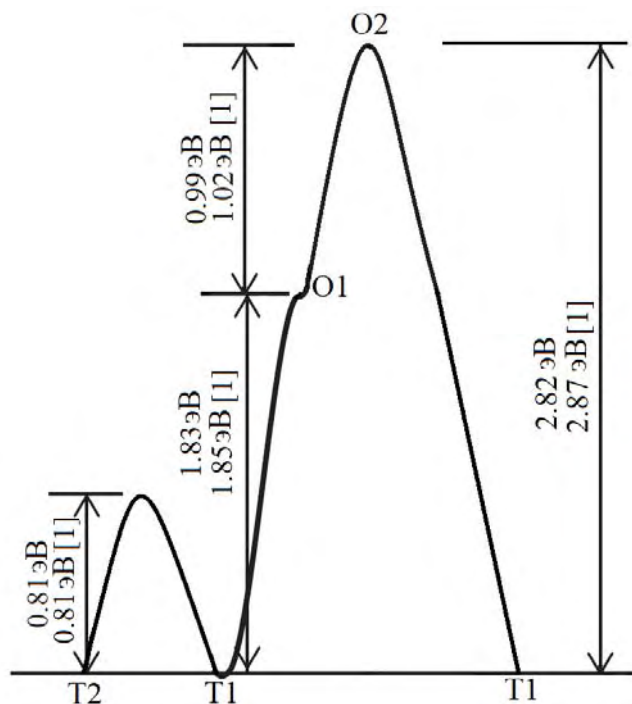


Рис. 3. Определенные в ходе *CI-NEB* расчета диффузионные барьеры для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана: T1, T2 – тетра-поры; O1, O2 – окта-поры

Как видно из рис. 3, результаты, полученные в ходе наших расчетов, хорошо согласуются с данными, полученными в работе [1]. Наименьшим диффузионным барьером обладает синхронный обменный переход между тетрапорами (T1-T2), он составляет 0.81 эВ. В то время как наибольшим энергетическим барьером обладает переход из тетра- в окто- пору (1.83 эВ). Этот факт свидетельствует о том, что при наличии вакансии по тритию атом ^3He будет занимать тетра-пору. Атом ^3He обладает существенно большим, по сравнению с атомом трития, радиусом, следовательно, интуитивно его расположение предсказывалось в окта-поре, где существенно больше места. Однако результаты расчетов показали, что это предположение не подтверждается.

3. *Ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование поведения атома ^3He в тритиде титана

В ходе *CI-NEB* расчета диффузионных барьеров для атома ^3He в кристаллической решетке тритида титана были получены результаты (рис. 3), противоречащие интуитивному, построенному на наблюдениях за макроскопическими объектами, представлению о том, где (в тетра- или окто-поре) должен располагаться атом ^3He в тритиде титана. С целью уточнения полученных результатов, было принято решение провести *ab-initio* МД-моделирование поведения атома ^3He в решетке тритида титана. В качестве метода расчета использовался метод *ab-initio* молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера [7]. Суть данного метода заключается в том, что для описания движения атомов в молекулярно-динамическом ансамбле используются методы классической механики, основанные на втором законе Ньютона, а силы, действующие на атомы в ансамбле, вычисляются с помощью *ab-initio* методов.

Для проведения расчетов была подготовлена ячейка тритида титана, в которую был помещен атом ^3He в центр окта-поры, т. е. в положение, которое, согласно предыдущим расчетам *CI-NEB* методом, было определено как энергетически заведомо невыгодное. В то же время, согласно интуитивным представлениям, именно там и должен находиться атом ^3He , обладающий большим радиусом атома. В ячейке также была искусственно создана вакансия по тритию (в тетра-поре). После того как ячейка была подготовлена, методом Борна-Оппенгеймера было проведено *ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование в изобарно-изотермическом ансамбле (*NPT*) с использованием термостата Ланжевена [8] и баростата Парринелло-Раммана [9] при условиях $T = 300$ К и $P = 10^5$ Па. Таким образом, выполнялась релаксация ячейки на нормальные условия. Начальное и конечное состояния ячейки тритида титана представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

Как видно из рис. 4 и 5, атом ^3He вышел из окта-поры в тетра-пору кристаллической решетки тритида титана, т. е. на место вакансии по тритию. Таким образом, данные, полученные в ходе *CI-NEB* расчетов, подтверждаются *ab-initio* молекулярно-динамическим моделированием. Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение, что атом радиогенного гелия в тритиде титана при наличии вакансии по тритию будет занимать вакантную тетра-пору.

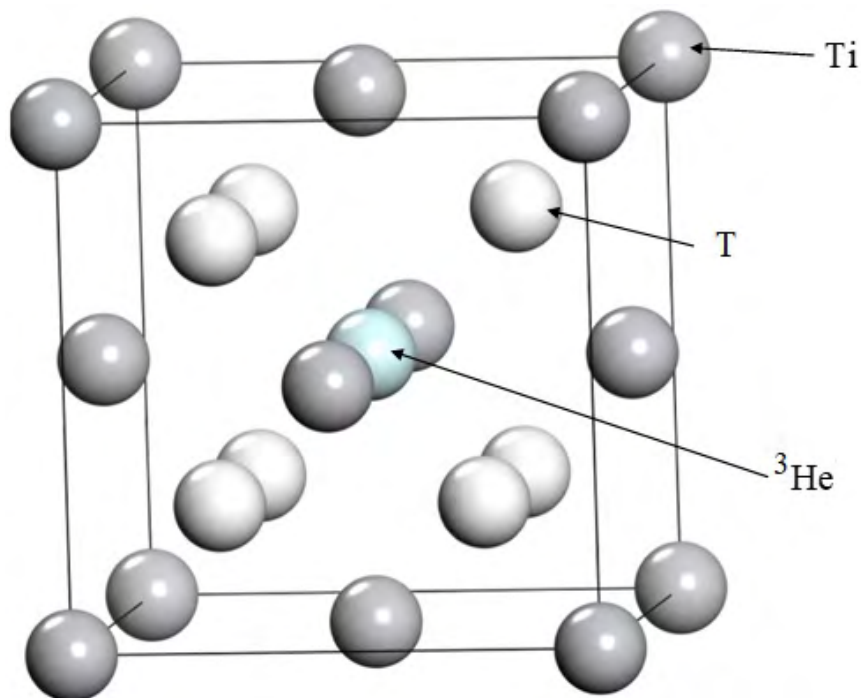


Рис. 4. Начальная конфигурация ячейки тритида титана (нерелаксированное)

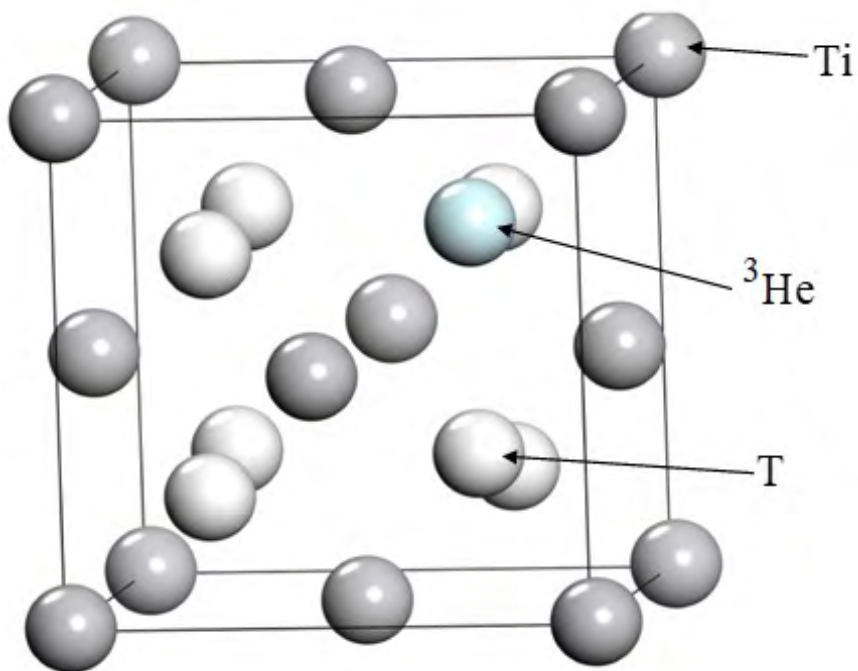


Рис. 5. Конечная конфигурация ячейки тритида титана (ячейка релаксирована на условия $T = 300$ К и $P = 10^5$ Па)

4. *Ab-initio* молекулярно-динамическое моделирование набухания кристаллической решетки тритида титана при накоплении в ней радиогенного гелия

Для исследования процесса набухания кристаллической решетки тритида титана при накоплении в ней радиогенного гелия также использовался метод *ab-initio* молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Постановка задачи практически идентична, описанной в разделе 3. Основное различие заключается в том, что для расчетов требуется бóльшая супер-ячейка, в которую помещается бóльшее число атомов ^3He . Подготовленные ячейки также статистически обрабатываются на условия $T = 300 \text{ К}$, $P = 10^5 \text{ Па}$. После релаксации ячейки проводилось вычисление изменения объема для различного количества образовавшегося ^3He . Результаты, полученные в ходе *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования, были сопоставлены с известными экспериментальными данными и представлены на рис. 6.

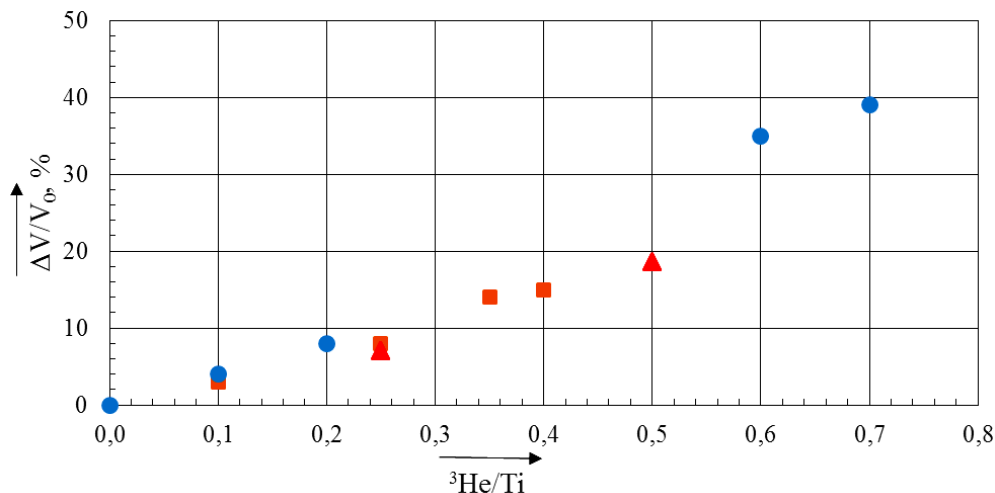


Рис. 6. Сопоставление результатов, полученных в ходе *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования изменения объема кристаллической решетки тритида титана в зависимости от количества образовавшегося ^3He , с известными экспериментальными результатами: \blacksquare – экспериментальные значения, полученные при исследовании на тонких пленках тритида титана [10], \bullet – экспериментальные значения, полученные на порошках тритида титана [11], \blacktriangle – результаты, полученные в ходе наших расчетов

Как видно из рис. 6, результаты по относительному увеличению объема кристаллической решетки тритида титана, полученные в ходе нашего *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования, достаточно хорошо сходятся с результатами, полученными экспериментально на тонких пленках тритида титана [10]. Несколько хуже сходимость результатов, полученных в нашей работе, с экспериментальными значениями, полученными в работе [11] при исследовании порошка тритида титана. Особый интерес вызывают точки,

в которых отношение количества атомов ^3He к атомам титана более 0,5. Как известно из экспериментальной работы [10], при данном атомном отношении происходит разрыв структуры кристаллической решетки и выход атомов ^3He из металла. Исследование для соотношения атомного отношения $^3\text{He}/\text{Ti} > 0,5$ требуют значительного увеличения размеров супер-ячейки и, как следствие, существенного увеличения времени расчетов.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующее заключение:

1. С помощью *ab-initio* методов проведено моделирование процесса диффузии атомов ^3He в кристаллических решетках тритида титана, определены соответствующие диффузионные энергетические барьеры. Результаты расчетов хорошо согласуются с данными работы [1].

2. С помощью *ab-initio* молекулярно-динамического моделирования подтверждено преимущественное заполнение атомами ^3He тетра-пор в кристаллической решетке тритида титана при наличии в ней вакансии по тритию.

3. Проведен расчет объема кристаллической решетки тритида титана в зависимости от количества образовавшегося в ней радиогенного гелия. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Список литературы

1. Fan-Xin Meng., Chen Ming et al. Predicting the growth rate of helium bubbles in metal tritide // arXiv:1312.0771 [cond-mat.mtrl-sci].
2. Henkelman G., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, J. Chem. Phys. 113, 9901–9904 (2000).
3. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов. Металлургия, 1986. С. 128.
4. Fernandez J. F., Cuevas F., Sanchez C., Alloy J. Compd. 205, 303–309 (1994).
5. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
6. Monkhorst, H. J., Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations – a reply. Phys. Rev. B, 16, 1748–1749 (1977).
7. Helgaker T., Uggerud E., Jensen H. J. A. Chem. Phys. Lett., 173, 145 (1990).
8. Grest, G. S., Kremer, K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. Phys. Rev. A, 33, 3628–3631 (1986).
9. Parrinello, M; Rahman, A. J. Phys. (Paris), C6, 511 (1981).

10. Beavis J. C., Miglonico C. J. Structural behavior of metal tritide films // J. Less – Common Metals, 1972, 27, 201–211.
11. Веденеев А. И., Голубков А. Н., Артемов Л. В., Глаголев М. В., Стеньгач А. В., Гаврилов П. И., Сорокин В. П., Бережко П. Г. // Изменение свойств тритида-дейтерида титана под воздействием β -распада трития: препринт. РФЯЦ-ВНИИЭФ, 68-98ю – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 1998. 36 с.

Quantum-chemical modeling of radiogenic helium behavior in hydrogenated materials

V. Yu. Korolev, E. V. Gusarova, A. A. Selezenev, A. V. Stengach

Russian Federal Nuclear Center – All-Russian Research Institute
of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF),
Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia

In our work the results of ab-initio quantum-chemical and ab-initio molecular dynamic modeling of atoms interaction of radiogenic helium with titanium tritide are provided. Diffusion barriers of atom ^3He in a crystal lattice of a titanium tritide also have been calculated within ab-initio methods. Ab-initio molecular dynamic calculation of titanium tritide crystal lattice swelling induced by radiogenic helium formation is carried out.