

密级:\_\_\_\_\_



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

铁基合金中裂变产物及合金元素扩散机理的理论研究

作者姓名: \_\_\_\_\_ 张正德 \_\_\_\_\_

指导教师: \_\_\_\_\_ 怀平 研究员 \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 中国科学院上海应用物理研究所 \_\_\_\_\_

学位类别: \_\_\_\_\_ 理学博士 \_\_\_\_\_

学科专业: \_\_\_\_\_ 粒子物理与原子核物理 \_\_\_\_\_

培养单位: \_\_\_\_\_ 中国科学院上海应用物理研究所 \_\_\_\_\_

2020 年 6 月



**Theoretical studies on migration mechanism of fission products**  
**and alloying elements in iron-based alloys**

**A research submitted to**  
**University of Chinese Academy of Sciences**  
**in partial fulfillment of the requirement**  
**for the degree of**  
**Doctor of Philosophy**  
**in Particle Physics and Nuclear Physics**

**By**  
**Zhengde Zhang**  
**Supervisor: Professor Ping Huai**

**Shanghai Institute of Applied Physics**  
**Chinese Academy of Sciences**

**June 2020**



**中国科学院大学**  
**研究生学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名： 张正德

日 期：2020 年 4 月 23 日

**中国科学院大学**  
**学位论文授权使用声明**

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 张正德

日 期：2020 年 4 月 23 日

导师签名： 怀平

日 期：2020 年 4 月 23 日



## 学位论文版权使用授权书

本人完全了解中国科学院大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存学位论文。

本人同意《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》出版章程的内容，愿意将学位论文提交《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社，编入 CNKI 学位论文全文数据库并充实到“学位论文学术不端行为检测系统”比对资源库，同意按章程规定享受相关权益。

保密论文在解密后遵守此规定。

论文作者签名：张正德

指导教师签名：怀平

日期：2020 年 4 月 23 日



## 摘 要

熔盐堆（MSR）是采用熔盐作为冷却剂，燃料直接熔融在熔融盐中的六种第四代先进核能系统候选堆型之一。其结构材料在服役环境下直接与高温熔盐接触，这对合金结构材料的长期服役提出了严峻的挑战。合金结构材料在服役环境下长期的腐蚀行为主要表现在两个方面，一方面合金内部的活泼元素 Cr 在熔盐的作用下扩散到合金-熔盐界面，通过电子转移等化学、电化学过程扩散至熔盐中，被流动的熔盐带走。合金元素 Cr 的选择性流失形成表面点蚀和晶界腐蚀，进一步引起合金材料机械性能下降。另一方面，核素裂变在燃料盐中产生大量的裂变产物，例如  $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{99}\text{Mo}$ 、 $^{95}\text{Tc}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{132}\text{Te}$  等，它们会沉积在结构材料表面并扩散到结构材料内部，引起结构材料微观结构的变化乃至性能的降低。特别是裂变产物 Te 已被证明是引起结构材料在熔盐环境下晶界脆化的主要原因之一。

合金结构材料的原子扩散行为及机制对于理解其在服役环境下的行为，例如腐蚀、辐照等具有重要的理论参考价值。本论文铁基材料作为理论模型体系，在发展基于第一性原理高通量计算方法的基础上，从原子尺度上探索了裂变产物（Te、Nb、Mo、Tc、Ru 和 Sb）和合金元素（Cr、Al、Mn、Co、Ni 和 Cu）在金属铁体相中的扩散机理，重点阐述了裂变产物和合金元素在扩散行为上的差异，为铁基合金在熔盐堆中的应用提供了理论支持。主要的研究内容和结论如下：

1. 论文研究了金属铁中多个代表性固溶元素及裂变产物元素的扩散机制。为了实现大量的结构优化、扩散路径计算及能量分析，满足 VASP 计算的快速批量提交任务、便捷过程检查及结果分析的需求，设计开发计算辅助程序 VaspCZ。该程序已经在 GitHub 开源，提供了命令行用户界面和底层的 python 库，极大地提高了计算效率。
2. 论文研究了裂变产物 Te 及多种合金固溶元素 Cr、Al、Mn、Co、Ni、Cu、Mo、Nb、Ti、V 和 W 在体心立方铁（bcc-Fe）中的稳定性及扩散行为。对于裂变产物 Te 的稳定性，由于较大的原子尺寸，Te 原子倾向存在于取代位，其形成能为 1.03 eV，远低于间隙位（8.10~9.12 eV）。Te 与单空位之间存在较强的相互吸引作用，且 Te 容易导致空位聚集在其附近。Te-V<sub>2</sub> 团簇的扩散性质的计算结果表明，空位的进一步引入对 Te 的扩散势垒没有显著影响。Te-V 对和 Te-V<sub>2</sub> 团簇下 Fe 原子的扩散势垒均受到较大影响，变得更为困难。

Te 扩散的指前因子  $D_0$  与其他合金元素相当, 但 Te 扩散的激活能  $Q$  比其他合金元素低得多。Te 与空位较强的相互吸引作用是 Te 扩散激活能较低的主要原因。基于 Arrhenius 公式的扩散系数的计算结果显示, Te 在 700-1300 K 温度范围内具有较大的扩散系数。以熔盐堆的运行温度 (650°C) 为例, Te 在 bcc-Fe 中的扩散系数和 Nb、Ti、Al、Mo 等合金元素及 Fe 的自扩散系数相比大约高 4 个数量级。

3. 论文研究了不同裂变产物 (Te、Nb、Mo、Tc、Ru 和 Sb) 和合金元素 (Cr、Al、Mn、Co、Ni 和 Cu) 在面心立方铁 (fcc-Fe) 中扩散的微观和宏观性质。结果表明, 大部分裂变产物、合金元素与空位的结合焓为负值, 说明二者之间存在相互吸引作用。其中合金元素 (Cr、Co、Mn 和 Ni) 与空位的相互作用很弱, Te 和 Sb 与空位的相互吸引作用在所有研究的元素中最强, 但不足以导致空位在其附近的聚集。溶质元素对基体元素扩散影响的研究表明, 所有裂变产物的存在均会阻碍 Fe 的扩散, 而合金元素 Cr 的存在对 Fe 的扩散没有影响。不同元素的宏观扩散性质计算表明, fcc-Fe 中所有元素的扩散指前因子  $D_0$  均相差不大, 扩散系数主要受激活能的影响, 在所有研究的元素中 Nb、Mo、Sb 和 Te 的激活能最低, 其中 Nb、Mo 的低激活能来自较低的溶质-空位结合焓和扩散势垒的共同作用, 而 Sb 和 Te 的低激活能仅来自非常低的溶质-空位结合焓。有限温度下扩散系数的顺序为: Nb > Sb > Te > Tc > Mo > Ru  $\approx$  Cr > Ni > Fe。与合金元素相比, 裂变产物在 fcc-Fe 中具有较大的扩散系数。

综上所述, 在堆环境下, 金属结构材料内部缺陷与裂变产物、合金元素的协同作用, 例如扩散、聚集等, 会显著地影响材料的结构和性能。阐明材料内部空位缺陷与固溶元素、杂质的相互作用对理解服役环境下材料结构的动力学变化非常重要。因此, 论文阐述了铁基合金的主要裂变产物和合金元素在铁基材料中的扩散行为, 理解了溶质/杂质在金属铁中的扩散机制, 相关结果将有助于理解裂变产物和合金元素在铁素体、马氏体和奥氏体不锈钢的基本行为及其扩散性质, 进而对铁基合金在熔盐堆中的发展提供理论基础。此外, 论文基于高通量计算需求开发的 VaspCZ 程序有望为相关领域计算材料研究人员带来便利。

**关键词:** 熔盐堆, 铁基材料, 裂变产物, 扩散机制, 第一性原理, 扩散系数

## Abstract

Molten salt reactor (MSR) is one of the six candidates of the Generation IV advanced nuclear reactor which uses molten salts as coolant and the fuel being melted directly in molten salts. The structural materials of MSR would directly contact with high-temperature molten salts in service environment, which exhibit a severe challenge to the long-term service of alloying structural materials. On the one hand, it is reported that corrosion would occur due to the dissolution of active element Cr in alloy long-term corrosion behavior of structural materials in high-temperature molten salts, in which element Cr in the alloy would migrate into the alloy-salt interface, and then dissolve into the molten salt through chemical and electrochemical processes such as electron transfer. The selective loss of Cr would lead surface pitting as well as grain boundary corrosion, which lead to the deterioration of mechanical properties of the alloy. On the other hand, a large number of fission products including  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Tc}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  and  $^{132}\text{Te}$  are produced in fuel salts due to the nuclear fission reaction. These fission products would deposit on the surface of structural materials and then migrate into the structural materials, resulting in the change of microstructure and even the decrease of performance of structural materials. Especially the fission product Te has been proved to be one of the main reasons for the grain boundary embrittlement.

The study on atomic migration mechanism of alloying structural materials is of great importance on understanding the behavior of materials in service environment, such as corrosion and radiation effects. In this study, by using the first-principles method combining with the newly developed high-throughput calculation method, the migration behavior of various fission products (Te, Nb, Mo, Tc, Ru and Sb) and alloying elements (Cr, Al, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) in iron-based alloys, one of the candidate structural materials of MSR, is systematically explored at the atomic scale. The results provide theoretical support for the application of iron-based alloys in MSR. The main research contents and conclusions are as follows:

1. The diffusion behavior of various common alloying elements and fission products in iron are studied in this study. In order to achieve quick calculations on

structural optimizations, diffusion path calculations and energy analysis, and meet the needs of fast task submission and convenient inspection of VASP calculation, a VASP-assistant program VaspCZ is designed and developed. The program has been open-source in GitHub, which provides command-line user interface and underlying Python library, greatly improves the efficiency in material calculations.

2. The stability and migration behavior of fission product Te in bcc iron are studied and compared with common solution elements such as Cr, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Mo, Nb, Ti, V and W. It is found that due to the large atomic size, Te is energetically favorable at substitutional site with formation energy of 1.03 eV, which is much lower than that at the interstitial sites (8.10 ~ 9.12 eV). Strong attraction between Te and mono-vacancy is found, and Te tends to cause vacancy to gather nearby. The net diffusion behavior of Te-V<sub>2</sub> clusters shows that the further introduction of vacancy does not affect a lot on the migration barrier of Te in bcc iron. The diffusion barriers of Fe atom in Te-V pair and Te-V<sub>2</sub> clusters are greatly affected, which become more difficult. For the diffusion behavior at limited temperature, the pre-exponential factor of Te migration is similar to that of alloying elements, while the activation energy  $Q$  of Te is relatively lower, which can be attributed to the strong attractive interaction between Te and vacancy. The calculation results of diffusion coefficients based on Arrhenius formula shows that Te has a high diffusion coefficient in the temperature range of 700-1300 K. At 650 °C, the diffusion coefficient of Te is approximately four orders of magnitude higher than that of iron self-diffusion, as well as Nb, Ti, Al and Mo.

3. The microscopic and macroscopic migration properties of various fission products (Te, Nb, Mo, Tc, Ru and Sb) and alloying elements (Cr, Al, Mn, Co, Ni and Cu) in fcc-iron are investigated. The results show that most of the fission products and alloying elements have negative binding enthalpy with vacancy, indicating the attractive interaction. With relatively lower binding enthalpy with vacancy, the fission products (Te and Sb) shows higher affinities with monovacancy when compared to the alloying elements such as Cr, Co, Mn, Ni et al.. Further study shows that there are strong attractive interactions of Te (and Sb) with vacancy, but it is not enough to lead to the accumulation of vacancy nearby. It shows that the diffusion of iron would be hindered

more or less by the fission products considered here, whereas the diffusion of iron does not be affected by the typical alloying elements such as Cr. The calculation results of the macro migration properties of different elements show that the pre-exponential factors of all elements are almost in the same order of magnitude, the diffusion coefficients are mainly affected by the activation energy. Among all elements studied, Nb, Mo, Sb and Te exhibit the lowest the activation energies, in which the low activation energies of Nb and Mo arise from both of the low solute-vacancy binding enthalpy and the low migration barrier, while the low activation energies of Sb and Te only arise from the very low binding enthalpy. The order of diffusion coefficient at finite temperature is as follows,  $Nb > Sb > Te > Tc > Mo > Ru \approx Cr > Ni > Fe$ . Most fission products exhibit higher diffusion abilities when compared to that of alloy elements in fcc iron.

In summary, under reactor environment, the synergistic effect of defects, fission products as well as alloy elements, such as diffusion, aggregation, etc., would significantly affect the microstructural evolutions and performance of materials. It is of vital importance to clarify the interaction between vacancy and Cr, Te for understanding the dynamic change of material structure under irradiation damage. In this thesis, the migration behavior of fission products and alloying elements in iron is systematically studied. The results will be helpful to understand the fundamental behavior and migration properties of those elements in ferritic, martensitic and austenitic stainless steel, and further to provide theoretical basis for the application of iron-based alloys in molten salt reactor. In addition, the VaspCZ program developed in this study greatly improves the efficiency of the calculation in this thesis, and will be expected to bring convenience to researchers especially for whom major in theoretical studies.

**Key words:** Molten salt reactors, iron-based alloys, fission products, diffusion mechanism, first-principles, diffusion coefficient

## 目 录

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| 摘 要 .....                          | I         |
| Abstract .....                     | III       |
| <b>第 1 章 绪论 .....</b>              | <b>1</b>  |
| 1.1 熔盐反应堆概述 .....                  | 1         |
| 1.2 熔盐堆的合金结构材料 .....               | 5         |
| 1.3 合金材料应用的挑战及研究现状 .....           | 8         |
| 1.3.1 合金结构材料的腐蚀行为 .....            | 8         |
| 1.3.2 裂变产物导致合金的脆化行为 .....          | 11        |
| 1.4 研究内容和意义 .....                  | 14        |
| 1.5 论文的结构 .....                    | 15        |
| <b>第 2 章 元素扩散理论 .....</b>          | <b>17</b> |
| 2.1 扩散的宏观描述 .....                  | 17        |
| 2.2 扩散的微观描述 .....                  | 18        |
| 2.3 晶格扩散机制 .....                   | 20        |
| 2.4 多频模型 .....                     | 23        |
| 2.4.1 bcc 晶格的九频模型 .....            | 23        |
| 2.4.2 fcc 晶格的五频模型 .....            | 29        |
| <b>第 3 章 理论研究方法 .....</b>          | <b>33</b> |
| 3.1 密度泛函理论的发展 .....                | 33        |
| 3.2 密度泛函理论基础 .....                 | 34        |
| 3.2.1 多体薛定谔方程 .....                | 34        |
| 3.2.2 冻核近似 .....                   | 35        |
| 3.2.3 独立电子近似 .....                 | 35        |
| 3.2.4 平均场近似 .....                  | 36        |
| 3.2.5 Hartree-Fock 方程 .....        | 37        |
| 3.2.6 Kohn-Sham 方程 .....           | 37        |
| 3.2.7 电子基态总能量 .....                | 38        |
| 3.2.8 Hohenberg-Kohn 定理 .....      | 39        |
| 3.2.9 基于密度泛函理论的 Kohn-Sham 方程 ..... | 40        |
| 3.3 密度泛函理论应用 .....                 | 42        |
| 3.3.1 广义梯度近似泛函 .....               | 42        |
| 3.3.2 赝势平面波方法 .....                | 42        |
| 3.3.3 投影缀加波方法 .....                | 44        |
| 3.4 爬坡-微动弹性带方法 .....               | 45        |

|                                            |            |
|--------------------------------------------|------------|
| <b>第 4 章 VASP 计算辅助程序: VaspCZ</b>           | <b>47</b>  |
| 4.1 VASP 软件介绍及其辅助程序的发展                     | 47         |
| 4.2 VaspCZ 程序总体设计                          | 50         |
| 4.2.1 顶层: 软件部分                             | 50         |
| 4.2.2 底层: API 部分                           | 56         |
| 4.3 VaspCZ 应用实例                            | 58         |
| 4.3.1 软件部分实例                               | 59         |
| 4.3.2 API 部分实例                             | 61         |
| 4.4 本章小结                                   | 65         |
| <b>第 5 章 裂变产物及合金元素在 <i>bcc</i>-Fe 中的行为</b> | <b>67</b>  |
| 5.1 研究现状                                   | 67         |
| 5.2 研究方法和参数设置                              | 68         |
| 5.3 结果与讨论                                  | 71         |
| 5.3.1 Te 在铁中的稳定性                           | 71         |
| 5.3.2 溶质-空位对的扩散性质                          | 74         |
| 5.3.3 溶质-双空位团簇的扩散性质                        | 83         |
| 5.3.4 有限温度下的扩散系数                           | 88         |
| 5.4 本章小结                                   | 92         |
| <b>第 6 章 裂变产物及合金元素在 <i>fcc</i>-Fe 中的行为</b> | <b>93</b>  |
| 6.1 研究现状                                   | 93         |
| 6.2 研究方法和参数设置                              | 94         |
| 6.3 结果与讨论                                  | 97         |
| 6.3.1 <i>fcc</i> -Fe 的基本性质                 | 97         |
| 6.3.2 不同溶质元素扩散的微观性质                        | 98         |
| 6.3.3 不同溶质元素扩散的宏观性质                        | 104        |
| 6.4 本章小结                                   | 106        |
| <b>第 7 章 总结和展望</b>                         | <b>109</b> |
| 7.1 工作总结                                   | 109        |
| 7.2 工作展望                                   | 110        |
| <b>参考文献</b>                                | <b>113</b> |
| <b>致 谢</b>                                 | <b>124</b> |
| <b>作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果</b>             | <b>126</b> |



## 第 1 章 绪论

### 1.1 熔盐反应堆概述

随着经济的发展和节能减排的逐步推进，我国对能源需求持续增加。核裂变能作为一种安全、高效的绿色清洁能源，将发挥越来越重要的作用。如图 1.1 裂变核能的发展历程所示，从 1950 年以军用为主的第一代堆（原型堆）开始，目前全世界的装机核能以三代和三代加堆为主。随着发展的需要，人类对核反应堆提出了更高安全性、经济性和可持续性的要求，第四代堆应运而生。

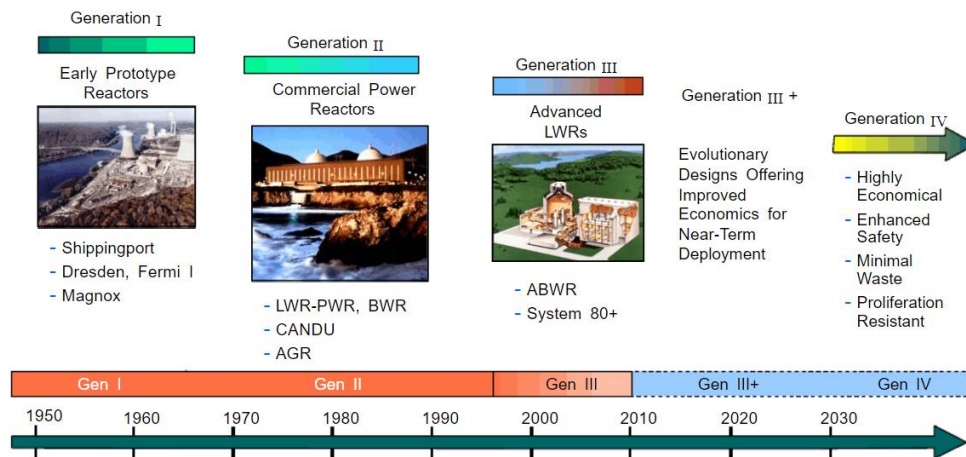


图 1.1 裂变核能发展历程。

Figure 1.1 The development of fission nuclear energy.

2002 年，第四代核能系统国际论坛（GIF）[1]推荐了如图 1.2 所示的六种先进核裂变反应堆：高温气冷堆（VHTR）、超临界水堆（SCWR）、气冷快堆（GFR）、铅冷快堆（LFR）、钠冷快堆（SFR）和熔盐堆（MSR）。六种第四代反应堆的工作环境各不一样，因此对结构材料的要求也有所不同。例如，高温气冷堆和气冷快堆需要解决高温高压下材料的问题；超临界水堆需要解决高压下超临界水的高腐蚀问题；铅冷快堆需要解决液态铅的腐蚀问题；钠冷快堆需要解决钠性质活泼的问题；熔盐堆需要解决的主要问题有高温、强中子辐照、氟化物熔盐的腐蚀性等。

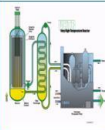
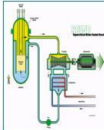
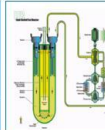
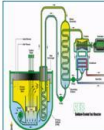
|        | 超高温堆 (VHTR)                                                                       | 超临界水堆 (SCWR)                                                                      | 气冷快堆 (GFR)                                                                        | 铅冷快堆 (LFR)                                                                        | 钠冷快堆 (SFR)                                                                         | 熔盐堆 (MSR)                                                                           |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 反应堆    |  |  |  |  |  |  |
| 冷却剂    | 氦气                                                                                | 水                                                                                 | 氦气/CO2                                                                            | 铅/铅铋                                                                              | 钠                                                                                  | 熔盐                                                                                  |
| 特点     | 高压<br>900-1000℃                                                                   | 高压<br>510-625℃                                                                    | 高压<br>850℃                                                                        | 常压<br>480-800℃                                                                    | 常压<br>550℃                                                                         | 常压<br>700-800℃                                                                      |
| 主要应用   | 发电、制氢                                                                             | 发电                                                                                | 发电、制氢<br>核废料处理                                                                    | 发电、制氢                                                                             | 发电<br>核废料处理                                                                        | 发电、制氢<br>核废料处理                                                                      |
| 燃料循环模式 | 开式循环                                                                              | 开式循环<br>闭式循环                                                                      | 闭式循环                                                                              | 闭式循环                                                                              | 闭式循环                                                                               | 闭式循环                                                                                |

图 1.2 六种先进的第四代核裂变反应堆。

Figure 1.2 Six advanced Generation IV nuclear reactor

第四代堆的候选堆型中，熔盐堆（Molten Salt Reactor, MSR）使用熔融的液态混合盐为冷却剂，在高温下工作，并保持很低的蒸气压，是六种候选堆型中唯一的液态燃料堆型。具有固有安全性、高温输出、无水冷却、常压工作、热稳定性好、能量密度高等优点，适用于干旱、缺水地区，可实现在线填料、核燃料的高燃耗、高温制氢等[2]。MSR 的结构如图 1.3 所示。

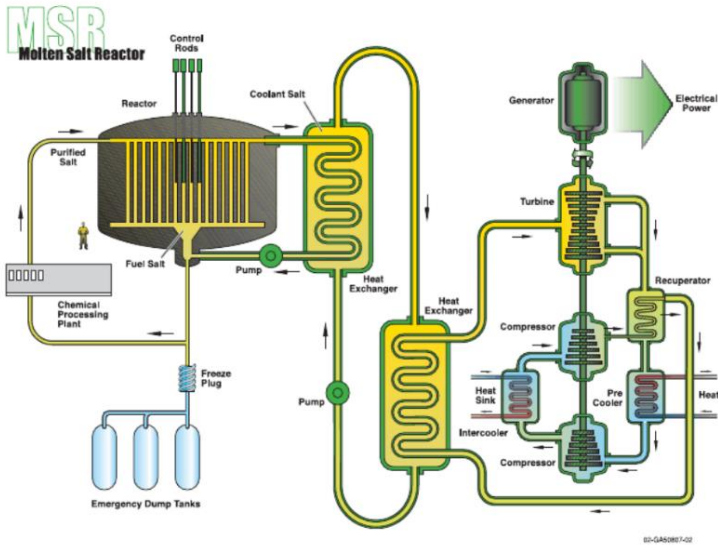


图 1.3 熔盐堆（MSR）结构示意图。

Figure 1.3 Structure diagram of Molten Salt Reactor (MSR).

2011 年，中国科学院将“钍基熔盐堆核能系统”列入战略性先导科技专项，进行钍基熔盐堆（Thorium Molten Salt Reactor, TMSR）的研究。中国科学院上海

应用物理研究所 (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, SINAP, CAS) 计划先后建成钍基熔盐仿真堆 (TMSR-SF0)、液态燃料 TMSR 实验装置 (TMSR-LF1, 2MWth)。TMSR 以钍 (Th) 作为燃料, 目前核电工业的核燃料以铀 (U) 基核燃料为主, 钍基核燃料中的 Th-232 是可裂变核燃料, 需要通过转换或者增殖才能转化为易裂变核燃料。钍基和铀基燃料对应于两种不同的燃料循环方式, 即铀钍燃料循环和钍铀燃料循环。铀钍燃料循环为: U-235 在裂变产生核能的同时, 又能放出多个中子, 使 U-238 吸收中子后转变成易裂变核素 Pu-239。钍铀燃料循环为: Th-232 通过吸收中子, 转变成易裂变核素 U-233。

Th-232 增殖并维持链式裂变反应的物理过程如图 1.4 所示。当中子轰击裂变核 (U-233 或 U-235) 时发生裂变反应, 裂变核分裂为两个中等质量数的核 (即裂变碎片), 同时产生中子并释放出核能。在适当的条件下, 这些裂变中子又会引起周围其他裂变同位素的裂变, 如此不断继续下去, 称为**链式裂变反应**。如果每次裂变反应产生的中子数大于引起裂变所消耗的中子数目, 就有可能不再依靠外界的作用而使得裂变反应不断进行下去, 称为**自续链式裂变反应**[3]。反应堆中裂变中子会不可避免地被反应堆中慢化剂、冷却剂、结构材料等非裂变材料吸收, 或从反应堆中泄露出去。在钍铀燃料循环中, 不仅需要考虑裂变中子在吸收、泄露后维持链式裂变反应, 而且需要考虑其与 Th-232 反应生成 Th-233 的转化过程。Th-233 再经过两次  $\beta$  衰变后生成 U-233, 达到增殖的目的。因此, 钍铀燃料循环能达到自持的必要条件是每次裂变反应产生的平均中子数目大于 2。

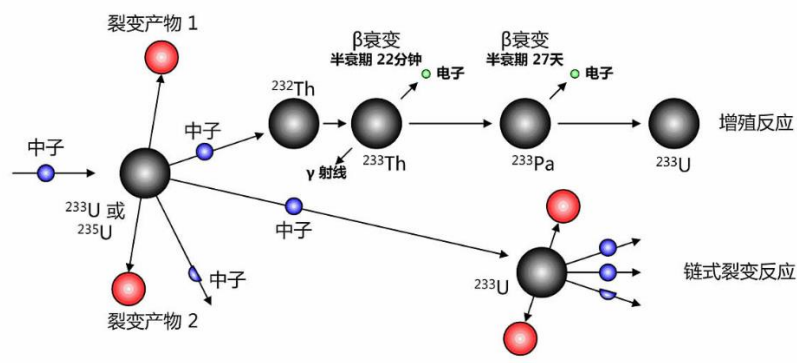


图 1.4 Th-232 增殖并维持链式裂变反应过程。

Figure 1.4 The breeder of Th-232 maintaining chain fission reaction.

钍铀燃料循环具有经济、安全两大优点。经济方面, 钍铀循环的转换效率高, Th-232 的热中子俘获截面约为 7.4b, U-238 的热中子俘获截面约为 2.7b, 前者是

后者的三倍；中子经济性更好：钚基核燃料在热中子堆中也能增殖，U-233 和 Pu-239 的裂变截面基本相当，但 U-233 在热中子区一次裂变所产生的中子平均数比 Pu-239 大 0.2 左右；钚和氧化钚的化学性质稳定：耐高温、耐辐照、热膨胀系数小、热导率高、产生的裂变气体较少等，这些优点可以促使更高的运行温度和更深的燃耗。安全方面，钚基核燃料产生较少的高度放射性核素。

MSR 是最具有前景的第四代反应堆之一，MSR 发展需要解决的高温、强中子辐照、熔盐腐蚀性等问题均与材料有关。如图 1.5 所示，MSR 涉及的材料包括核燃料、冷却剂、结构材料和反射体材料。其中，核燃料分为固态燃料和液态燃料，目前固态燃料主要以具有多层包覆结构的二氧化铀 TRISO (Tristructural-isotropic) 颗粒为主，未来固态燃料可能使用碳化物、氮化物或碳化硅复合材料等作为包壳材料；液态燃料主要采用熔融在盐里的氟化铀  $\text{UF}_4$  或氟化钍  $\text{ThF}_4$ 。MSR 的冷却剂使用的是高温熔融的共晶氟化物混合盐，一回路中的冷却剂主要是同位素提纯的氟锂铍盐 ( $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ )，二回路的冷却剂主要是氟锂钠钾盐 (FLiNaK)，其中熔点低、沸点高及腐蚀性低的新型熔盐是未来主要的发展方向之一。MSR 的反射体/慢化体材料优选能够阻止熔盐侵渗的高致密核石墨。MSR 的结构材料（如主体和管道回路）首选镍基合金（如 Hastelloy N 合金），在特殊条件如强辐射下，选用 C/C 复合材料，在温度更高且辐射更强的熔盐中，SiC/SiC 复合材料可能发挥重要作用。

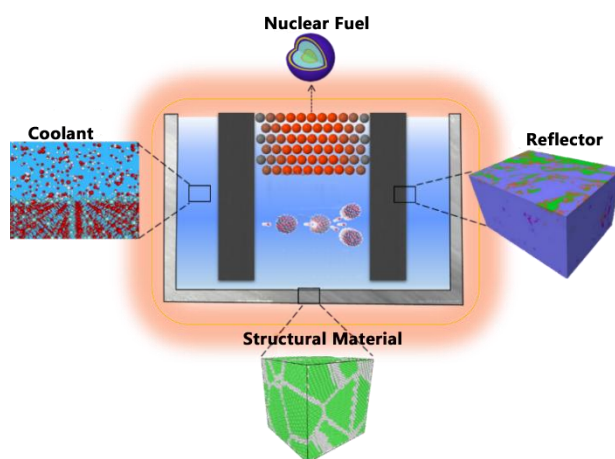


图 1.5 熔盐堆的材料：核燃料、冷却剂、反射体材料、结构材料。

Figure 1.5 Materials of MSR: nuclear fuel, coolant, reflector and structural material.

## 1.2 熔盐堆的合金结构材料

MSR 的高温、强中子辐照、熔盐腐蚀等堆内环境对合金结构材料提出了挑战。在熔盐堆中有应用前景的结构材料可分为合金、石墨材料及复合材料等，其中合金结构材料按照基体的不同可分为镍基合金（如 Hastelloy 系列合金）和铁基合金（如不锈钢）。

### （1）镍基合金

目前，熔盐堆的首选合金结构材料是镍基合金——ASME N10003 合金（商业型号：Hastelloy N）。该合金的发展历史概括如下：

熔盐反应堆是在上个世纪四十年代，由美国的橡树岭国家实验室（Oak Ridge National Laboratory, ORNL）为推进飞机的发展首次提出的[4]。为了筛选出与氟化熔盐兼容的良好合金，其空间核动力试验项目（Aircraft Nuclear Propulsion, ANP）进行了大量的腐蚀试验。研究表明，在耐腐蚀性方面，纯钼和镍金属均表现出了优异的性能，但它们不能作为 MSR 的结构材料，主要原因是本身的力学性能较差；而 Hastelloy B 合金（Ni-28Mo-5Fe）和 Hastelloy W 合金（Ni-25Mo-5Cr-5Fe）表现出较好的抗腐蚀性能，它们均是镍基合金，力学性能较好[5, 6]，但是它们也不能直接作为熔盐堆的结构材料，主要原因是它们存在 Ni-Mo 金属间化合物生成引起的脆化现象，并在熔盐堆运行温度下会逐渐老化[7]。最终，镍基的 Inconel 600 合金（Ni-15Cr-7Fe）被选为 2.5MWth 空间动力试验反应堆（Aircraft Reactor Experiment, ARE）的结构材料[8]。1954 年，在 900℃ 运行温度下，ARE 成功运行 9 天[9]。但是检测结果表明，ARE 结构材料的腐蚀深度达到 100μm[10]，Inconel 600 合金无法满足在 ARE 中长期服役的要求。其中，被腐蚀的 Inconel 600 合金中出现区域性贫 Cr 现象，氟化盐对其的腐蚀被归因于 Cr 的选择性流失。Cr 的流失主要是 Cr 由空位辅助扩散机制实现，空位来自于晶界处过多的空位和晶粒基底中杂质的析出[11]。Hastelloy N 合金（Ni-16Mo-7Cr-4.5Fe）的腐蚀机制与 Inconel 600 合金一致，但腐蚀深度低于 50μm[12]。与 Hastelloy B 合金、Hastelloy W 合金类似，Hastelloy N 合金也是镍基合金，但 Hastelloy N 合金中 Mo 的含量被降低至 15-17wt%，这是为了抑制时效脆化[12]，Cr 的含量被优化在 6-8wt%，这是因为如果只考虑氟化熔盐中的耐腐蚀性，合金中 Cr 的含量应当最小甚至为 0，但由于合金元素 Cr 对提高合金性能如抗氧化性等不可或缺，因此被优化在 7wt%左右。

上个世纪五十年代, 熔盐燃料技术被 ORNL 转化为民用, 开始以核电为主要目的研究熔盐堆 (MSR), 同时提出了将燃料钍以热增殖的方式转化为燃料铀 [4]。1958-1964 年间, ORNL 进行了大量热增殖熔盐堆的实验, 以检验各种熔盐中 Hastelloy N 合金和 Inconel 600 合金的性能, 单个实验周期长达一年以上。MSR 的设计温度为 700℃, 低于 ARE 的 900℃。结果表明, 在纯净的熔盐  ${}^7\text{LiF}\text{-BeF}_2$  作用下, 两种合金的腐蚀程度对温度具有很强的依赖性, 局域腐蚀程度随实验时长加剧。虽然 Inconel 600 合金在 MSR 温度下的腐蚀深度比在 ARE 下小, 但仍不能满足商业化反应堆 40 年服役时长的需求。而 Hastelloy N 合金表现出较低的腐蚀侵蚀, 成为首选结构材料。1965-1969 年, 熔盐实验堆 (Molten Salt Reactor Experiment, MSRE) 成功运行 4 年 [13], 其中与熔盐接触的金属构件均为 Hastelloy N 合金。检测结果表明, Hastelloy N 合金的腐蚀基本可忽略不计, 再次证实 Hastelloy N 合金具有优异的耐熔盐腐蚀性能。然而在 MSRE 的建造和运行过程中, 研究人员发现了 Hastelloy N 合金另外两个主要问题: 辐照脆化和 Te 致腐蚀。在随后的研究中, Ignatiev 等人 [14] 在镍基合金 HN80MT 上, 通过添加合金元素 Al、Cu、Mn、Nb、Re、W 和 V 并降低 Te 的含量的方法, 优化最佳的组分配比, 发现能获得同时兼具抗 Te 脆的性能和耐腐蚀性能的合金。最佳的组分配比中, Te 含量降低到 0.5wt%, Al 的含量约为 2.5wt%。

Hastelloy N 合金在 700℃ 下表现出了优异的综合性能。高温时效后的 Hastelloy N 合金抗拉强度和屈服强度基本与未时效合金强度一样, 只是延伸率略微降低, 证明 Hastelloy N 合金有较好的高温时效性; Hastelloy N 合金在 500-760℃ 温度区间工作有较好的高温稳定性, 拉伸强度几乎保持不变, 在 760℃ 时的最大抗拉强度 450 MPa; 在室温到 27℃ 测试范围内, 没有出现冲击韧性急剧下降的情况, 可以表明在此温度范围该材料不存在韧脆转变温度 DBTT; Hastelloy 合金还具备很强的蠕变持久性、抗氧化性、高温疲劳性和力学性能。因此, Hastelloy N 合金是 MSR 的首选结构材料。

## (2) 铁基合金

由美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 设计的 Hastelloy N (镍基合金), 由于其良好的高温力学性能、良好的耐辐射性能和优良的耐熔盐腐蚀性能, 是 MSR 的主要结构材料 [15]。近年来, 美国 Martingale 公司公布的熔盐反应堆 “ThorCon”,

其概念设计报告[16]中指出, 316ss 不锈钢(铁基合金)由于其性能良好、工艺成熟、价格低廉, 是熔盐堆“ThorCon”的主要结构材料。

不锈钢是一种铁基合金, 其中的合金元素有: C、Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni、W、S 等。不锈钢具有马氏体、铁素体、奥氏体等组织形态, 在微观结构上, 马氏体、铁素体对应体心立方结构(bcc-Fe), 奥氏体对应面心立方结构(fcc-Fe)。

经过 100 年的发展, 不锈钢已广泛应用于建筑、交通、运输各个领域。在核电领域, 不锈钢主要作为水堆的结构材料得到广泛应用。反应堆压力容器、构件、控制棒驱动、一回路设备等关键部位, 90%以上使用的是不锈钢和镍基合金, 其中不锈钢占 80-90%。不锈钢的使用已积累大量经验, 工艺成熟, 价格低廉, 且有三十年核工业的应用数据资料[17]。

虽然铁基合金材料不锈钢在压水堆中已有丰富的应用经验, 但由于 MSR 的特点和设计, 其在 MSR 中的实际应用还存在需进一步克服的挑战。

图 1.6 展示了压水堆与熔盐堆的一回路结构特点。压水堆的核燃料棒放置于压力容器内部, 水既是冷却剂又是慢化剂。与压水堆不同, 熔盐堆的核燃料熔解于熔融的盐中, 与作为冷却剂的熔盐一同存在于压力容器和一回路内, 一回路的结构材料与熔盐、核燃料及其裂变产物直接接触。因此, 在 MSR 中服役的一回路结构材料需要考虑高温( $\sim 650^{\circ}\text{C}$ )、抗中子辐照、耐熔盐腐蚀、与裂变产物作用等因素。

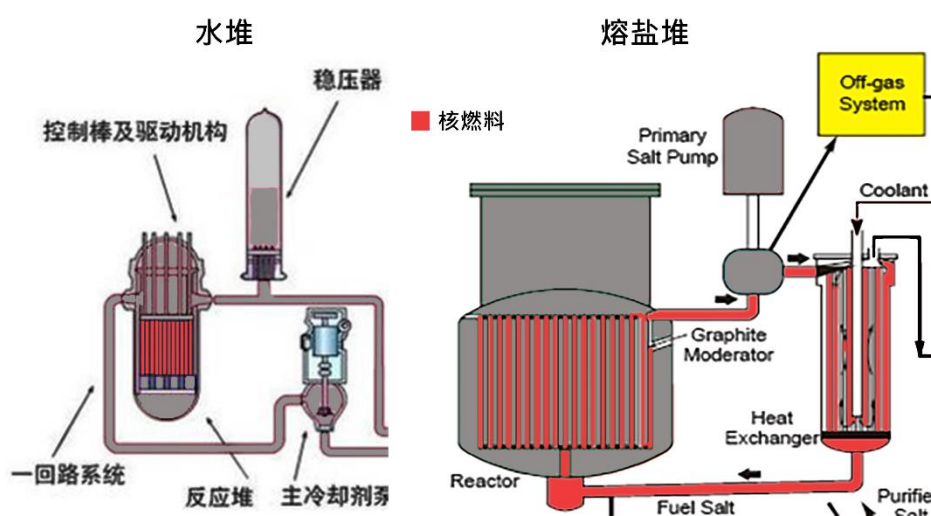


图 1.6 压水堆和熔盐堆一回路结构比较。

Figure 1.6 Comparison of primary circuit structure between PWR and MSR.

### 1.3 合金材料应用的挑战及研究现状

熔盐堆采用含有核燃料的熔融氟盐作为冷却剂，结构材料直接与核燃料接触，对结构材料提出了很大的挑战。美国能源部部署的 IRP(Integrated Research Project) 的研究报告中明确指出熔盐堆的选材要考虑以下几个方面：高温强度、抗高温蠕变性能、耐中子辐照、耐熔盐腐蚀等。在合金材料的应用中，挑战主要表现在两个方面：(1) 合金结构材料的腐蚀引起的 Cr 成分的选择性流失；(2) 反应堆裂变产物 Te 进入材料晶界引起的合金脆化。

#### 1.3.1 合金结构材料的腐蚀行为

美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 的报告[15]指出，以 Hastelloy N 合金作为结构材料，由于其与纯净的熔盐良好的兼容性，其在服役过程中不易受到腐蚀，最终的腐蚀速率 $<0.03$  mm/年。Briggs 等人[18]研究了镍基合金在纯净氟盐中的腐蚀行为，结果表明合金因表面的 Cr 被选择性溶解而腐蚀；Hastelloy-B (不含 Cr) 比 Inconel 600 (含 15%Cr) 合金更加耐蚀，纯净氟化熔盐中镍基合金的腐蚀主要是 Cr 元素的选择性流失造成的。近年来，美国威斯康辛的 Olson 等人[19, 20]报道了不同型号的高温合金，如 Hastelloy N、Hastelloy X、Inconel 617 和 Incoloy 800H 在 FLiNaK (LiF-NaF-KF:46.5-11.5-42mol%) 盐中的腐蚀行为，经过 850°C 下 500h 的腐蚀发现，在熔盐中合金材料 (Hastelloy N) 的腐蚀主要是合金近表面由于 Cr 的选择性流失而形成的点蚀和晶界腐蚀。如图 1.7 (a) 所示，元素 Cr 的损耗非常明显，而元素 Mo 没有损耗，Mo 的耐熔盐腐蚀能力较强。

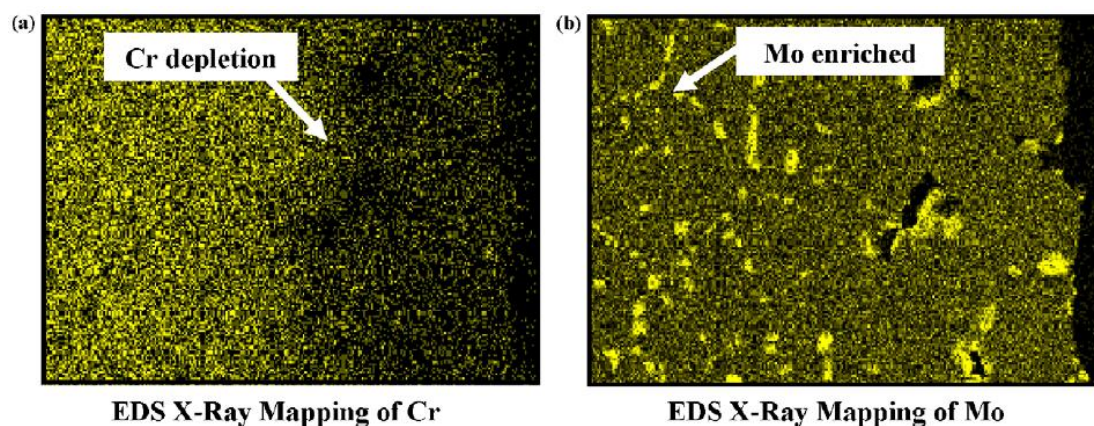


图 1.7 Hastelloy N 合金在 850°C 的 FLiNaK 熔盐中浸泡 500 小时的截面形貌[19]。

Figure 1.7 The Cross morphology of Hastelloy N in molten fluoride salt (FLiNaK) for 500 hours at 850 °C.

熔盐环境下元素的流失是合金的腐蚀过程，合金熔盐腐蚀是电化学过程，其主要驱动力为氟化物熔盐和金属氟化物的吉布斯自由能差值[21]，差值越大，金属材料在氟盐中越稳定，耐腐蚀能力越强。ORNL 的 Forsberg 等人[22]提出材料与熔盐的吉布斯自由能差大于 20 kcal/mol·K 是保证材料与熔盐相容的基本原则。如图 1.8 所示， $\text{CrF}_2$  的自由能相对较低，在含 Cr 的结构合金中，Cr 易被氧化析出造成金属选择性侵蚀，尤其当熔盐中含有水、氧、HF、金属氧化物杂质时，由于其自由能与合金元素氟化物自由能相当或者更高，将会加速合金中 Cr 的腐蚀。

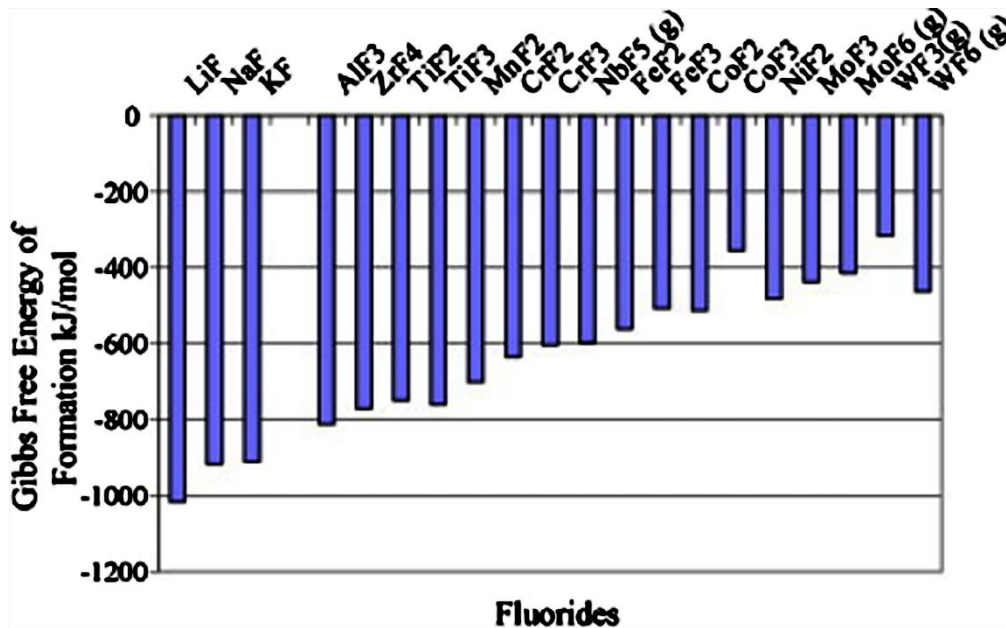


图 1.8 不同氟化物的吉布斯自由能。

Figure 1.8 Gibbs free energies of different fluorides.

2013 年，Ouyang 等人[23]研究了合金在熔盐中的腐蚀行为，结果表明：熔盐中的水汽含量会显著地加剧合金中活跃元素的流失并且引发腐蚀。如图 1.9 所示，有水条件下腐蚀失重远大于无水条件，水的含量越多，腐蚀失重越强。主要原因是，当熔盐中含有诸如  $\text{H}_2\text{O}$ 、HF、 $\text{F}_2$ 、金属氧化物等氧化性杂质时，过渡金属附属产物与氧化性杂质之间的吉布斯自由能之差将驱动合金的腐蚀，熔盐-合金界面的氧化性保护膜不能稳定地生成和存在。

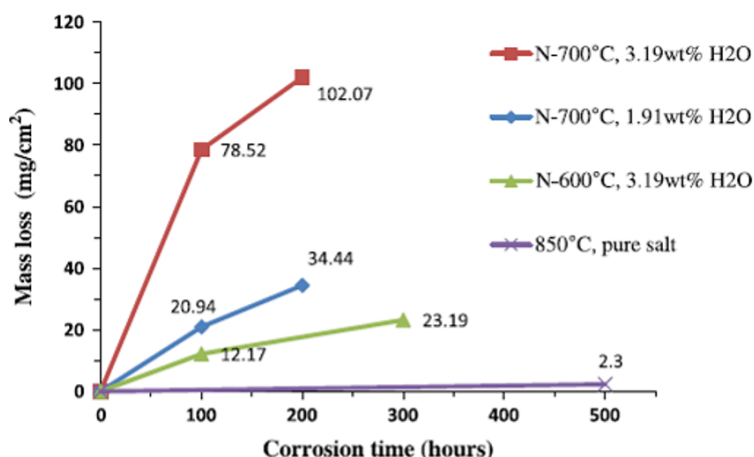


图 1.9 不同含水量和温度下 Hastelloy N 合金在 FLiNaK 高温盐中不同腐蚀时长后的样品失重结果。

Figure 1.9 Mass loss of Hastelloy N after different period of corrosion for different moisture contents and temperatures.

除了氧化性杂质外，辐照环境的协同效应也会进一步加剧元素的流失。2015 年，ZhuHL 等人[24]的研究发现，He 离子辐照下镍基合金中会产生空洞、氦泡等缺陷，氦泡在形成和生长过程中增加了缺陷的数量，从而增加了合金与熔盐的物理接触面积，最终极大地促进了合金尤其是被辐照合金的腐蚀。

2018 年，SINAP 的 YinYR 等人[25, 26]使用了第一性原理方法研究了熔盐环境下 Ni 基合金的表面行为机制，研究表明，F 吸附会明显地触发 Cr 向合金最表面析出，Cr 的析出倾向随着 F 吸附浓度的增大而增加，F-Cr 深度杂化而形成的较强成键作用为 Cr 的表面偏析提供强力驱动。F 易于聚集在 Cr 的吸附位点，高浓度的 F 与 Cr 形成  $\text{CrF}_2/\text{CrF}_3$  化合物并脱附，从而导致 Cr 的流失。

Cr 的流失是指结构材料中的合金元素 Cr 原子在熔盐的作用下变为 Cr 离子被流动的熔盐带走的过程，结构材料的腐蚀失重程度正比于合金元素 Cr 的含量。其涉及的基本过程如下：首先熔盐中的腐蚀性介质扩散到结构材料表面，同时结构材料内部的易腐蚀组元（Cr）也扩散至材料表面，他们通过电子转移等化学、电化学过程，使该易腐蚀组元扩散至熔盐中。易腐蚀组元（Cr）在结构材料内部的扩散过程既有体相扩散机制，又有晶界扩散机制。

在不锈钢中，Cr 是其中含量最多，最为重要的合金元素。Cr 的加入可以增加合金的高温机械性能，提高强度、硬度、抗腐蚀性和抗氧化性。不锈钢在熔盐作用下极有可能存在 Cr 的流失现象，Cr 的流失导致合金材料机械性能下降，影

响使用寿命，甚至可能发生安全事故。因此，需要理解合金材料中 Cr 元素的扩散行为及其受控因素。以 Cr 为代表，不锈钢中的其他金属合金元素（Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni、W 等）的扩散行为也将纳入本论文研究范围中，以便系统地描述合金材料中合金元素的扩散性质。

如图 1.8 所示，金属氟化物的吉布斯自由能  $\text{CrF}_2 < \text{CrF}_3 < \text{FeF}_2 < \text{NiF}_2$ ，且在  $[-635, -483]$  kJ/mol 范围内，表明无论在镍基合金中还是不锈钢中，Cr 元素相对 Ni 和 Fe 都是相对易被溶解腐蚀。

### 1.3.2 裂变产物导致合金的脆化行为

1972 年，美国橡树岭国家实验室（ORNL）进行了熔盐实验堆（MSRE）实验[27]，取出的 Hastelloy N 合金如图 1.10 所示，样本上表面接触了流动的燃料盐，上表面出现了裂纹，裂纹密度为 76 条/厘米，裂纹平均深度为 130 微米，最大深度为 200 微米。

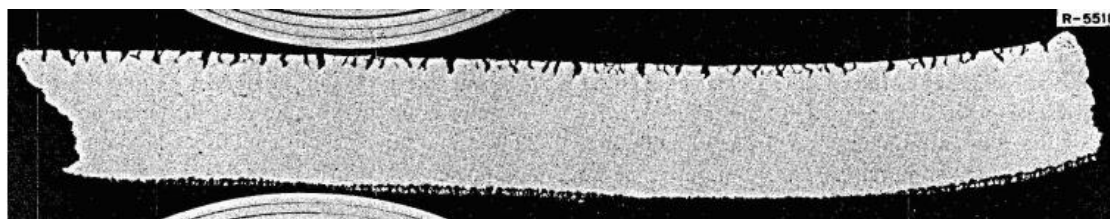


图 1.10 熔盐实验堆（MSRE）中上表面接触了燃料盐的 Hastelloy N 合金[27]。

Figure 1.10 The Hastelloy N contacted with fuel salt on the upper surface in MSRE.

模拟 MSRE 的环境，将 Hastelloy N 合金薄膜暴露在堆芯温度（ $\sim 650^\circ\text{C}$ ）下 7203 小时后，薄膜断裂。断裂面的扫描电子显微镜图如图 1.11 所示，表面呈沿晶断裂的多面形貌，并在晶界显示出一些离散的颗粒，在晶界上分布得更均匀的一层非常薄的脆性材料可能是导致类似脆性断裂的原因。

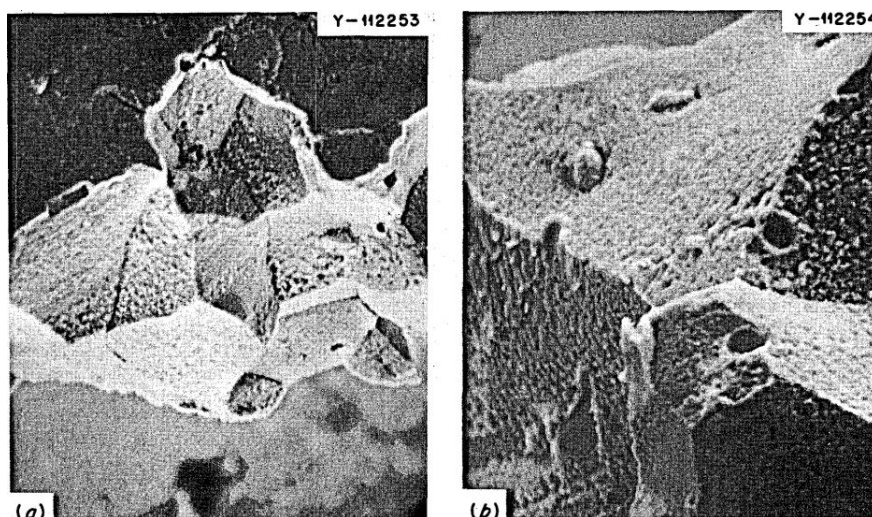


图 1.11 Hastelloy N 合金薄膜暴露在 MSRE 运行条件下 7203 小时后断裂的断口图。(a) 500 倍 (b) 1000 倍[27]。

Figure 1.11 Fractographs of Hastelloy N foil fractured after exposure to the MSRE core for 7203 hr at operating conditions. (a)500X. (b)1000X

1979 年, ORNL 的实验报告[28]提出裂变产物 Te 是导致脆性的主要原因, 称为 Te 脆。他们认为 Te 扩散到晶界后, 会形成某些脆性化合物, 最终导致合金的晶界脆性[28]。

2013 年, SINAP 的 JiaYY 等人[29, 30]使用在纯 Ni 和 NiCr 合金表面电镀 Te 的方法, 结合金相显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA)、同步辐射 X 射线微区元素荧光分析 ( $\mu$ -XRF)、X 射线衍射 (XRD) 等分析方法, 研究了 Te 在 Ni 中的扩散行为和晶间脆化机理。结果表明, Te 在纯 Ni 中主要以空位扩散机制为主, 在扩散温度小于 900℃时, Te 主要沿着晶界快速扩散, 晶格扩散较弱; 当温度大于 1000℃时, 原子的振动加剧, 晶格扩散占主导地位, 晶界扩散相对变弱。Te 在纯 Ni 中生成的 Ni-Te 化合物在不同的条件下会有所不同, 在 Te 浓度为 0.5  $mg/cm^2$  且温度小于 900℃时, 界面反应物为具有良好热稳定性的  $NiTe_{0.67}$  或  $NiTe_{0.7}$ , 温度升高到 1000℃时, 没有界面反应物出现。在 Te 浓度为 10  $mg/cm^2$  时, 样品表面有脱层现象, 且有多种化合物出现 ( $NiTe_2$ 、 $NiTe$ 、 $NiTe_{0.77}$ 、 $NiTe_{0.67}$  等), 且随着温度的升高, 其中六方结构的  $NiTe_2$  和  $NiTe$  以及正交结构的  $NiTe_{0.77}$  变得不稳定并慢慢转化为稳定的单斜结构化合物  $NiTe_{0.67}$ 。Te 在 Ni-Cr 二元合金中, 界面反应产物也主要是  $NiTe_{0.67}$ , 且没有发现 Cr-Te 化合物。但合金近表层有贫 Cr 现象出现, 且该现象随着 Cr 含量升高变得明显。镀 Te 纯 Ni 样品在

室温下的拉伸性能随着扩散温度升高和扩散时间的延长而显著下降,断口为混合型,其中靠近表层附近为沿晶脆性断裂,靠近中心区域为穿晶断裂。

2014年,SINAP的LiuWG等人[31, 32]使用第一性原理方法研究了镍基合金的晶界脆化机理。研究表明,晶界中的Te不倾向于与合金元素Nb形成表面反应层,而是沿着晶界向合金内部扩散,但Nb的偏析能增强晶界的结合,Nb与Ni之间很强的Nb-Ni键能阻碍Te沿晶扩散。此外,研究发现Cr没有明显的偏析趋势,但是晶界处特定位置的Cr原子会形成超短的Cr-Cr键,很可能对Te的沿晶扩散有阻碍作用。最后,Te倾向于占据替代位并与相邻的Ni形成Ni-Te键,由于Te较大的原子半径,Ni-Te键的形成削弱了Ni-Ni键,这是Te导致的晶界脆化的根源。

2015年,SINAP的ChengHW等人[33-35]观察到了可能的脆性化合物TeCr。他们使用了蒸汽熔体法使Te扩散到GH3535合金中,并使用金相显微镜(OM)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMS)、投射电子显微镜(TEM)和万能拉伸试验机等装置,研究了Te导致的GH3535合金的晶间开裂行为。合金是中国科学院自主研发的用于TMSR的镍基合金,与Hastelloy N具有类似的性能。结果表明,在无Te环境下长期时效,合金的室温的力学性能几乎不变。随着Te浓度的升高,合金室温的抗拉强度和延伸率显著下降,随着温度的升高和时间的增加,下降更加明显。但与抗拉强度和延伸率不同,合金的屈服强度几乎不变。此外,Te的浓度只影响合金中裂纹的数量和宽度,不影响其深度。从微观上,在时效温度小于800℃时,Te在合金中主要沿着合金的晶界扩散并优先聚集在碳化物的周围,且与从体相中扩散到晶界的合金元素Cr发生反应,形成具有立方结构的稳定化合物CrTe,CrTe本身具有脆性。GH3535合金的晶界脆化的主要原因可能是由于晶界处化合物CrTe的形成。

在改善Te脆效应方面,Braski等人[36]在Hastelloy N合金中添加Ti元素对其进行了改良,发现其辐照后延展性变得更强,且其抗Te脆化晶界的能力得到加强。Ignatiev等人[37]发现可以通过调节包含Th和U的LiF-BeF<sub>2</sub>熔盐中U<sup>4+</sup>/U<sup>3+</sup>来控制Te脆效应。Yamaguchi等人[38]计算了元素对镍的Σ5晶界结合力的影响,发现大部分非过渡元素对晶界都有脆化作用,少部分元素如Be、B、C和Si等对Ni晶界有加强作用。

此外, LuLL 等人的实验[39]和 Visanska 等人的理论研究[40]表明, 金属裂变产物 Te 会从合金-盐界面扩散到合金体相中。因此, 需要弄清楚 Te 元素在合金材料中的扩散行为及其受控因素。

Te 是众多裂变产物中的一种。随着熔盐堆的运行, 熔解在熔融盐的裂变产物(如  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{131}\text{I}$  和  $^{132}\text{Te}$  等)均会对结构材料提出巨大的挑战[15, 41]。根据 ORNL 的报告[27], 反应堆裂变产物可分为: 寻盐核素(Salt-seeking nuclide)如  $^{96}\text{Cr}$ 、 $^{141}\text{Ce}$  等, 它们在与熔盐-材料界面碰撞后将返回到熔盐中; 带稀有气体前体的核素(Nuclides with noble-gas precursors), 它们在形成后也属于寻盐核素, 但稀有气体前体( $^{89}\text{Kr}$ 、 $^{137}\text{Xe}$ 、 $^{140}\text{Xe}$ 、 $^{141}\text{Xe}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ )会在衰变前扩散到材料内部; 稀有金属(Noble metal)如  $^{95}\text{Nb}$ 、 $^{99}\text{Mo}$ 、 $^{95}\text{Tc}$ 、 $^{103}\text{Ru}$ 、 $^{125}\text{Sb}$ 、 $^{132}\text{Te}$  等, 它们会强烈地沉积在结构材料表面。其中, 沉积的稀有金属裂变元素, 会扩散到结构材料内部。例如, 在 30 年的运行周期内, 沉积在结构材料表面的 Te 将达 $\sim 10^{19} \text{ atoms/cm}^2$ , 扩散材料内部且最大深度可达 8 mils (2.032  $\mu\text{m}$ ) [15]。

本论文将研究以 Te 及其他易于沉积并扩散到结构材料内部的稀有金属裂变产物(Nb、Mo、Tc、Ru 和 Sb)的扩散行为, 系统地阐述裂变产物在合金材料中的扩散性质。

#### 1.4 研究内容和意义

熔盐堆的结构材料在服役环境下直接与高温熔盐接触, 对合金的长期服役提出了严峻的挑战, 本论文以铁基材料作为理论模型体系, 在发展基于第一性原理高通量计算方法的基础上, 从原子尺度上探索了裂变产物(Te、Nb、Mo、Tc、Ru 和 Sb)和合金元素(Cr、Al、Mn、Co、Ni 和 Cu)在金属铁体相中的扩散机理, 重点阐述了裂变产物和合金元素在扩散行为上的差异, 为铁基合金在熔盐堆中的发展提供了理论基础。主要的研究内容和结论如下:

- (1) 研究了金属铁中多个代表性固溶元素及裂变产物元素的扩散机制。为提高大量的结构优化、扩散路径及能量分析的计算效率, 论文发展了基于第一性原理计算程序 VASP 的计算辅助程序 VaspCZ。该程序使用 Python 语言开发, 可以批量提交任务、进行检查、计算结果分析等, 有效地提高了计算效率。

(2) 分别研究系列裂变产物 (Te、Nb、Mo、Tc、Ru 和 Sb) 和常见合金元素 (Cr、Al、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu) 在体心立方铁 (bcc-Fe) 和面心立方铁 (fcc-Fe) 中的扩散性质, 在原子尺度上获得了杂质元素-点缺陷的相互作用机制, 计算了有限温度下的元素扩散系数, 以帮助理解元素在铁素体、马氏体和奥氏体等多种类型不锈钢中的扩散性质。

本论文以铁基合金作为理论模型, 使用第一性原理计算, 发展了高通量计算辅助程序, 对金属铁中常见金属元素和裂变产物扩散行为进行了系统的研究。

不锈钢中 Cr、Te 原子的扩散、聚集会导致会显著地影响其机械性能, 在辐照条件下, 点缺陷和杂质会显著地影响金属的结构和电子性质。弄清楚空位和 Cr、Te 的相互作用对理解辐照损伤条件下材料结构的动力学变化非常重要。因此, 裂变产物和合金元素在金属中的扩散机理本身具有重要的理论价值。

本论文的结果将有助于理解裂变产物和合金元素在铁素体、马氏体和奥氏体不锈钢的基本行为及其扩散性质, 可为理解 Fe 中溶质/杂质的空位辅助晶格扩散机制提供理论指导, 进而对不锈钢在熔盐堆中的应用提供帮助。

本论文开发的 VaspCZ 软件包满足了 VASP 快速提交任务、便捷检查的需求, 提供了命令行用户界面和底层的 python 库, 极大地提高了作者在材料计算中的效率, 有望为广大材料理论计算研究者带来便利。

## 1.5 论文的结构

论文第 1 章是绪论, 主要介绍了熔盐反应堆 (MSR) 及其合金结构材料, 而后介绍合金材料在反应堆中应用的研究现状及挑战, 引出关键科学问题, 确定研究内容为以 Te 为代表的裂变产物和以 Cr 为代表的合金元素在不锈钢中体相扩散机理的理论研究, 并阐明工程上、基础研究上和方法学上的研究意义。

第 2 章阐述元素扩散理论, 首先阐述了元素扩散的宏观描述和微观描述, 给出了宏观和微观联系的表达式, 而后阐述元素在晶体中可能的晶格扩散机制, 并在空位机制下分别描述了 bcc 和 fcc 晶格的多频模型理论, 最后基于多频模型理论对元素扩散的宏微观联系表达式进行了展开。

第 3 章介绍用于计算微观性质的理论研究方法, 首先介绍了密度泛函理论的发展历史, 而后展开介绍密度泛函理论的基础 (涉及多体薛定谔方程、冻核近似、独立电子近似、平均场近似、Hartree-Fock 方程、Kohn-Sham 方程、电子基态总

能量、Kohn-Sham 定理、基于密度泛函理论的 Kohn-Sham 方程等) 和密度泛函理论的应用(涉及广义梯度近似泛函、赝势平面波方法、投影缀加波方法等), 最后介绍在密度泛函理论上发展的用于计算过渡态性质的爬坡-微动弹性带方法。

第 4 章是本论文开发的 VaspCZ 辅助程序。首先介绍了基于密度泛函理论的计算软件 VASP 及其辅助程序的发展, 而后详细介绍了 VaspCZ 的程序总体设计和应用实例。实现了快速提交任务、便捷检查的需求, 提供了高通量计算的底层库, 有望为材料理论计算研究者带来便利。

第 5 章是合金元素和裂变产物在 bcc-Fe 中的扩散性质和扩散行为。首先介绍了元素在 bcc-Fe 中扩散的研究现状, 而后简单介绍了研究方法和参数设置, 最后给出计算结果和讨论, 能帮助理解马氏体、铁素体不锈钢中溶质的空位辅助扩散机制。

第 6 章是合金元素和裂变产物在 fcc-Fe 中的扩散性质和扩散行为。首先介绍了元素在 fcc-Fe 中扩散的研究现状, 而后简单介绍了研究方法和参数设置, 最后给出计算结果和讨论, 能帮助理解奥氏体不锈钢中溶质的空位辅助扩散机制。

第 7 章是总结与展望。

## 第 2 章 元素扩散理论

结构材料的原子扩散（又称“质量迁移”）过程对于理解材料在服役环境下的行为，如辐照性能劣化（如缺陷演化、空洞形成、材料偏析、第二相形成等）、材料腐蚀行为（元素被溶解流失、裂变产物扩散等）具有重要的理论和应用价值。材料在微观尺度的原子扩散和结构演化最终会影响其宏观性能，可以用扩散理论来描述。本章在文献调研的基础上，首先论述了元素扩散的宏观、微观描述，并给出相应的表达式；然后阐述元素在晶体中可能的晶格扩散机制，并在空位机制下分别描述 bcc 和 fcc 晶格扩散的多频模型理论；最后基于多频模型理论对宏观微观表达式进行展开，以明确和论文计算物理量相关的内容。

### 2.1 扩散的宏观描述

1880 年，Fick 推导出支配扩散的两个基本定律，即 Fick 第一定律和 Fick 第二定律。Fick 定律是宏观扩散过程中的一般性质，适用于任何物质形态。

Fick 第一定律是通量  $J$  和扩散物质浓度梯度  $\nabla C$  之间的关系，即：

$$J = -D\nabla C \quad (2.1)$$

其中  $D$  是扩散系数， $\nabla C$  是成分梯度，负号表示扩散发生在扩散物质浓度降低的方向。

对于一维扩散，有：

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.2)$$

Fick 第二定律给出了浓度梯度与系统中给定点处扩散引起的浓度变化率之间的关系：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J = -\nabla \cdot D\nabla C \quad (2.3)$$

对于一维情况：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

如果  $D$  与浓度无关，那么我们可以把公式 2.4 写成：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\nabla^2 C = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

公式 2.4 或 2.5 可在某些边界条件下求解，使得扩散系数  $D$  可根据各种测量值确定。

## 2.2 扩散的微观描述

虽然菲克定律提供了宏观尺度上的扩散描述，但我们也希望了解微观层面上的扩散。

假设在时间零点，单个杂质原子被放置在晶体中指定为原点的位置，原子以完全随机的方式从一个位置跳到另一个位置。每次跳跃的距离为  $\lambda$ ，假定介质是各向同性的，因此每个跳跃都是任意的，并且与以前的跳跃无关。在时间  $t$  之后，测量粒子距原点的位移  $\mathbf{r}$ 。如果实验重复几次，由于过程的随机性， $\mathbf{r}$  将不相同。然而，位移  $\mathbf{r}$  将根据函数  $P_t(\mathbf{r})$  进行统计分布，其中  $P_t d^3\mathbf{r}$  是在时间  $t$  后原子在体积  $d^3\mathbf{r}$  中与原点距离为  $r$  的概率。描述扩散距离最好的方式是均方位移  $\overline{r^2}$ ，由分布的二阶矩（second moment）给出：

$$\overline{r^2} = 4\pi \int_0^\infty r^4 P_t dr \quad (2.6)$$

在不知道  $P_t(\mathbf{r})$  的情况下计算  $\overline{r^2}$ 。如果原子每单位时间发生  $\Gamma$  次跳跃，则时间  $t$  下的跳跃次数  $n$  为：

$$n = \Gamma t \quad (2.7)$$

每次跳跃都由一个向量  $\lambda_i$  表示，其中下标  $i$  表示第  $i$  次跳跃。向量的长度相同，但方向是随机的。则如图 2.1 所示， $n$  次跳跃后扩散原子的位置：

$$\mathbf{r} = \sum_i \lambda_i \quad (2.8)$$

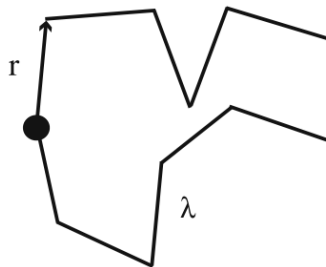


图 2.1 缺陷在各向同性固体中的随机跳跃。

Figure 2.1 Random jump of a defect in an isotropic solid.

位移的平方通过取  $\mathbf{r}$  的标积获得：

$$r^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot \lambda_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^n \lambda_i \cdot \lambda_j \quad (2.9)$$

其中，第一项等于  $n\lambda^2$ ，第二项为：

$$\lambda_i \cdot \lambda_j = \lambda^2 \cos \theta_{ij} \quad (2.10)$$

有：

$$\begin{aligned} r^2 &= n\lambda^2 + 2\lambda^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^n \cos \theta_{ij} \\ &= n\lambda^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j \neq i}^n \cos \theta_{ij}\right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

均方位移  $\overline{r^2}$  通过大量的实验中的  $r^2$  得到，由于上式中  $\cos \theta_{ij}$  取值为  $[-1, 1]$ ，且由于随机跃迁， $\cos \theta_{ij}$  的平均值为 0，因此，均方位移  $\overline{r^2}$  为：

$$\overline{r^2} = n\lambda^2 = \lambda^2 \Gamma t \quad (2.12)$$

公式 2.12 将均方位移与单次跳跃距离、跳跃频率等微观特性联系起来。现在，我们希望从宏观的角度计算出  $\overline{r^2}$ 。

当  $t=0$  时， $N$  个杂质原子被引入基体的一个区域。作为扩散（随机跳跃）的结果， $N$  个原子从原点扩散，通过 Fick 第二定律公式 2.3 得到（假设  $D$  不是浓度的函数）：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2.13)$$

初始条件下对于  $r \neq 0$  的位置， $C(r, 0) = 0$ 。由于  $N$  个原子均留在晶体中，因此有条件：

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 C(r, t) dr = N \quad (2.14)$$

在无穷远处浓度降为 0 的边界条件下，有  $C(\infty, 0) = 0$ 。方程 2.13 在初始条件和边界条件下可以写成：

$$C(r, t) = N \frac{\exp(-r^2/4Dt)}{(4\pi Dt)^{3/2}} \quad (2.15)$$

在时间  $t$  之后，在  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$  之间的球壳中发现一个原子的概率等于同时间后位于同一体积元素中的  $N$  个原子的分数，即函数  $P_t(\mathbf{r})$  和浓度  $C(\mathbf{r}, t)$  将由下式联系起来：

$$P_t(\mathbf{r}) = \frac{C(\mathbf{r}, t)}{N} = \frac{\exp(-r^2/4Dt)}{(4\pi Dt)^{3/2}} \quad (2.16)$$

代入到公式 2.6 中，有：

$$\begin{aligned}
\overline{r^2} &= 4\pi \int_0^\infty r^4 P_t dr \\
&= \frac{4\pi}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^\infty r^4 \exp(-r^2/4Dt) dr \\
&= 6Dt
\end{aligned} \tag{2.17}$$

将公式 2.17 宏观的均方位移与公式 2.12 微观的均方位移对比，我们发现：

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma \tag{2.18}$$

公式 2.18 即爱因斯坦扩散公式，是扩散的微观参数 $\lambda$ 和 $\Gamma$ 以宏观参数扩散系数  $D$  之间的联系。其中 $\lambda$ 是每次跃迁的距离， $\Gamma$ 是原子跃迁的频率。

以上为扩散的宏观和微观描述，它将原子尺度的模拟和宏观的扩散系数联系在一起。接下来的工作是针对具体的扩散机制，将 $\lambda$ 和 $\Gamma$ 展开。

### 2.3 晶格扩散机制

晶格中的原子由于热振动而处于恒定的运动状态，这意味着晶格中的点缺陷也在运动。热振动的随机性通过与周围环境热平衡的缺陷引起原子的随机游动，称为自扩散。如果纯金属中存在外来原子，那么外来原子的扩散被称为异扩散。当晶体中出现缺陷的局部浓度梯度时，会产生扩散，原子扩散的方向是消除梯度的方向。

在铁基合金中的裂变产物和合金元素是非基体元素，它们的扩散是异扩散。非基体元素也被称为溶质元素，存在于体相中的溶质元素可能占据晶格中的间隙位或置换位。一般来说，原子半径较小的元素（如 H、He）存在于间隙位，原子半径较大的元素存在于置换位。

对于间隙位，bcc 和 fcc 晶格中的八面体间隙和四面体间隙位分别如图 2.2 和 2.3 所示。溶质元素不是存在于晶格格点上，而是存在于基体元素的间隙之内，根据溶质元素周围的基体元素形成的“体”的面的数目，我们称该位置为四面体或八面体间隙位。如图 2.2 (a) 所示，溶质元素周围的八个基体元素形成一个八面体，将溶质元素包裹在其中，因此该位置被称为八面体间隙位。

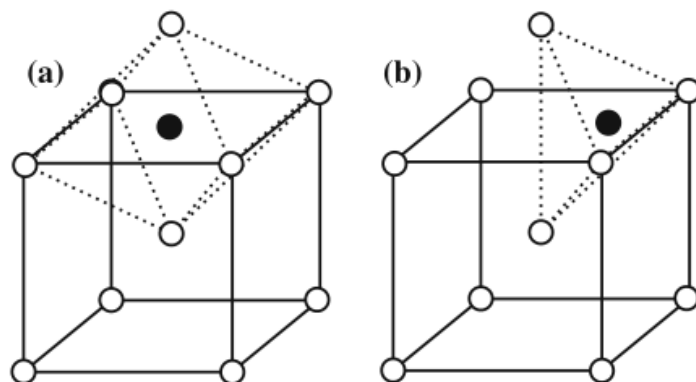


图 2.2 bcc 晶格中的：(a) 八面体间隙；(b) 四面体间隙。

Figure 2.2 Interstitial positions in bcc lattice: (a) octahedral site; (b) tetrahedral site.

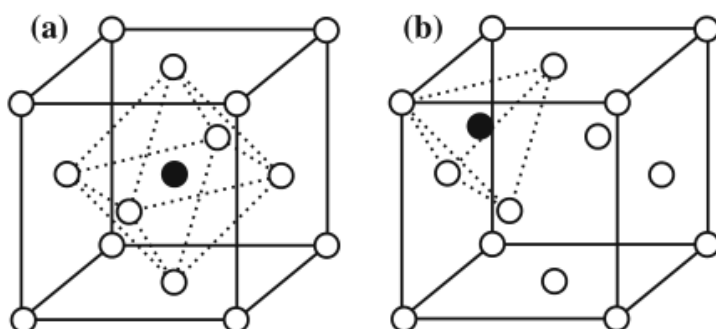


图 2.3 fcc 晶格中的：(a) 八面体间隙；(b) 四面体间隙。

Figure 2.3 Interstitial positions in fcc lattice: (a) octahedral site; (b) tetrahedral site.

对于置换位（或称替代位），实际晶体是不可能完美的，晶体中会存在单空位、多空位、空位团簇等，空位是指晶体中本该有原子的格点位置没有原子占据，进入晶体中的元素占据空位位置即溶质占据置换位。如果溶质元素周围还存在一个空位，即形成溶质-单空位对，存在多个空位时，形成溶质-多空位团簇。晶体中的溶质、空位都是晶格的点缺陷。

为了得到溶质占据间隙位或替代位的扩散机制，我们考虑原子在晶格中从一个稳定位置跃迁到另一个稳定位置的基本行为。如根据文献[42]描述，晶格扩散有些需要缺陷的存在，另一些则不需要，可能的扩散机制如图 2.4 所示。

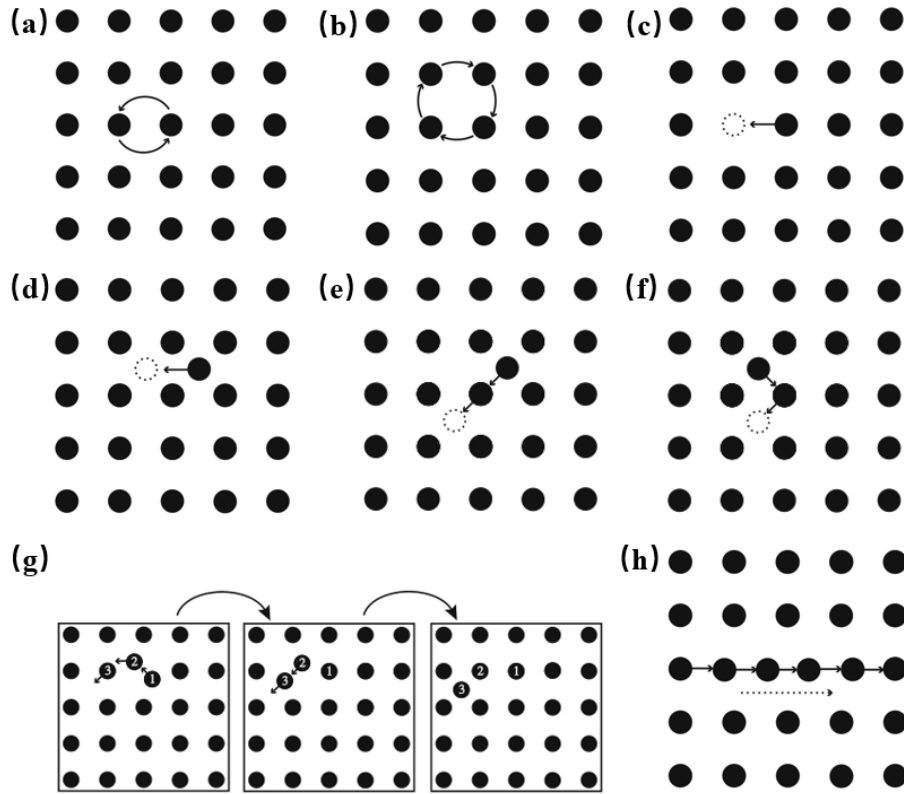


图 2.4 晶格扩散机制：(a) 交换机制；(b) 环形机制；(c) 空位机制；(d) 间隙机制；  
(e) 共线变体的间接间隙机制；(f) 非共线变体的间接间隙机制；(g) 哑铃间隙机制；  
(g) 拥挤机制[43]。

Figure 2.4 Mechanism of lattice diffusion : (a) Exchange; (b) Ring; (c) Vacancy; (d) Interstitial; (e) Collinear variant interstitialcy; (f) Non-collinear variant interstitialcy; (g) Dumbbell interstitial; (h) Crowdion.

如图 2.4 (a) 所示交换机制，晶格位置的交换涉及位于相邻晶体位置的两个原子。它不需要缺陷的存在，而且它在紧密堆积的晶体中是非常不可能的，因为它需要相当大的变形，因此需要巨大的活化能。

图 2.4 (b) 所示环形机制的能量较小，但需要三到五个原子的协同运动。由于这种可能性很低，所需的能量仍然很高，因此在含有缺陷的晶体中，交换机制和环形机制都不重要。

图 2.4 (c) 所示空位机制是最简单的扩散机制，存在于金属和合金中。扩散是由原子从晶格位跃迁到空位而发生的。原子要通过这种机制运动，就需要有一个相邻的空位。由于空位的运动与原子的运动相反，空位辅助扩散机制下的运动可以认为原子的运动或空位的等效运动。该机制是晶格扩散的主要机制。

图 2.4 (d) 所示间隙机制是原子占据一个间隙位置，而后扩散到近邻的另一个间隙位置。由于扩散过程通过中间位置时，需要原本的晶格产生巨大的畸变，因此该机制需要相当大的能量。该机制只发生在扩散原子尺寸小于基体晶格原子时，如金属中 H、He 等原子的扩散。

图 2.4 (e) 和 (f) 所示间接间隙机制，该机制下邻近晶格原子向间隙位置移动，通常发生在原子直径相当时。分为位移原子沿直线移动的共线变体（图 2.4 (e)）和间隙原子与位移原子移动方向成一定角度的非共线变体（图 2.4 (f)）。该机制的初始状态通常是一个亚稳态。

图 2.4 (g) 所示哑铃间隙机制，该机制中间隙原子和晶格原子位于单个晶格格点的对称位置，使得它们共享格点，形成哑铃状。哑铃是填隙物的一种非常稳定的结构，并且哑铃有依赖于晶格的最优方向使得体系能量最小。

图 2.4 (h) 所示拥挤机制，当一个原子被添加到晶格平面时，这个机制就会发生，但它并不位于间隙位置。为了容纳原子，超过 10 个晶格常数的晶格原子都会相对于它们的晶格位置发生位移。这种结构可以被认为是沿着一排原子分布在 10 个原子格点上的一个哑铃。实际上，这种机制的构型不是一个稳定的构型，只在撞击原子的能量消耗前暂时存在。

尽管原子在固体中的扩散机制很多，但扩散通常是通过空位或间隙机制发生的，对于与基体元素尺寸相当的溶质元素或尺寸较大的溶质元素，空位机制是主要的扩散机制。

## 2.4 多频模型

大尺寸溶质元素的晶格扩散机制主要是空位辅助扩散机制，其扩散过程与不同的晶体结构相关。下面将分别展开体心立方（bcc）和面心立方（fcc）晶体的多频模型描述，并在此基础上展开扩散的宏观微观表达式 2.18。

### 2.4.1 bcc 晶格的九频模型

体心立方晶格（bcc）的九频模型如图 2.5 所示。Bcc 晶格中，一个空位附近有 8 个最近邻原子，各个最近邻原子均有可能与空位交换位置。图中黄色空心球代表空位（Vacancy），带有标志“S”的绿色小球代表溶质（Solute），带有数字标志的黄色小球代表基体元素（如 Fe），数字表示其与溶质原子的相对位

置关系，如“1”代表该基体原子与溶质原子相对位置关系为最近邻（1<sup>st</sup> Nearest Neighbor, 1NN），“2”代表次近邻，以此类推。如图 2.5 所示， $\omega_2$ 代表溶质原子扩散到与其相距 1NN 的空位的过程（或空位扩散的等效过程）， $\omega_3$ 、 $\omega'_3$ 和 $\omega''_3$ 代表空位扩散到与溶质相距分别为 2NN、3NN、5NN 距离的基体原子位置，即溶质-空位对解离过程。 $\omega_4$ 、 $\omega'_4$ 和 $\omega''_4$ 是 $\omega_3$ 、 $\omega'_3$ 和 $\omega''_3$ 的反过程，即溶质-空位对结合过程。 $\omega_5$ 代表与溶质相距为 2NN 的空位扩散到与溶质相距 4NN 的基体原子位置的过程， $\omega_6$ 是 $\omega_5$ 的反过程。除此以外， $\omega_0$ 代表无溶质存在时，空位扩散到 1NN 基体原子位置的过程，即基体元素的自扩散过程。

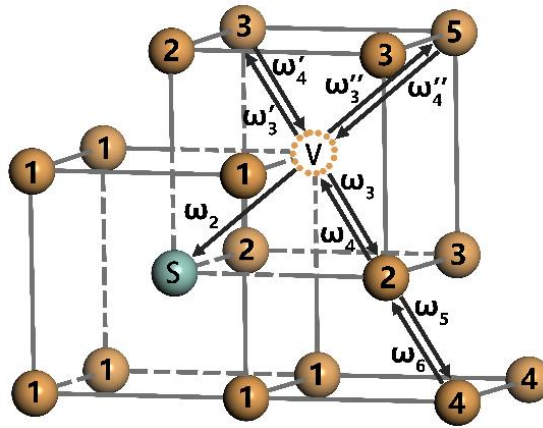


图 2.5 bcc 晶格的九频模型。

Figure 2.5 The nine frequency model of bcc lattice.

基于 bcc 晶格的九频模型，我们将公式 2.18 展开。每次跃迁的距离 $\lambda$ 即两个相距为 1NN 的原子之间的距离，在 bcc 晶格中：

$$\lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \quad (2.19)$$

其中， $a_0$ 是晶格常数。

我们先来讨论自扩散，即不存在溶质元素时的扩散，然后再推到到溶质扩散。在空位辅助扩散中，公式 2.18 中的 $\Gamma$ 为原子跃迁频率，与空位的浓度 $C_v$ 、各个扩散过程的跃迁频率 $\omega$ 有关，有：

$$\Gamma = 8\omega_0 C_v \quad (2.20)$$

其中，“8”代表 bcc 晶格中一个格点的 8 个最近邻位置。跃迁频率 $\omega_0$ 在物理上表示每单位时间与空位相距 1NN 的溶剂原子（基体原子）跳跃到空位位置的可能性。

空位浓度 $C_v$ 顾名思义是基体中空位的浓度，从另一个角度来说， $C_v$ 表示一个

特定的位点被一个空位占据的可能性。在极限稀释条件下， $C_v$  可以用 Boltzmann 关系表达：

$$C_v = \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

其中， $G_f$  是空位形成自由能， $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  是玻尔兹曼常数， $T$  是开尔文温度。将公式 2.21、2.20 和 2.19 代入 2.18，我们得到纯晶格中自扩散系数的表达式：

$$D_0 = a_0^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

式中，扩散系数  $D_0$  的下标 “0” 表示自扩散。一个原子可以与空位交换位置，然后跳回原来的位置，这导致原子的净扩散距离为 0。这种阻碍扩散的效应取决于两次连续交换之间的关联性，可以用关联因子  $f$  来描述。考虑到扩散的关联效应，上式变为：

$$D_0 = a_0^2 \omega_0 f_0 \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

关联因子  $f$  将稍后给出。

将公式 2.23 推广到溶质元素的扩散，考虑到引入溶质时溶质元素与空位的结合（binding）效应，引入结合自由能  $G_b$  表达的类似于空位浓度的项，有：

$$D_2 = a_0^2 \omega_2 f_2 \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{G_b}{k_B T}\right) \quad (2.24)$$

式中，下标 “2” 表示与溶质扩散相关的项。接下来，我们将上式各项展开并表达为不带下标的统一形式。

根据 Eyring 反应速率理论[44]，跃迁频率可以表示为：

$$\omega = v^* \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

式中， $v^*$  为有效频率， $E_m$  为扩散势垒。

空位形成的吉布斯自由能  $G_f$  和溶质与空位结合（binding）的吉布斯自由能  $G_b$  分别为：

$$G_f = H_f - T\Delta S_f \quad (2.26)$$

$$G_b = H_b - T\Delta S_b \quad (2.27)$$

式中， $H_f$  和  $\Delta S_f$  分别是空位形成焓（能）和空位形成熵，类似地， $H_b$  和  $\Delta S_b$  分别是溶质-空位结合焓和溶质-空位结合熵。有的文献中将空位形成焓表示为空位形成

能，其实二者是一致的，本论文为了表达引入空位后既有能量的变化，又有混乱度的变化，因此采用“焓”和“熵”一对概念表示。结合焓和结合熵有类似的情况。

将公式 2.25、2.26 和 2.27 代入公式 2.24 中并整理，去掉下标，得到囊括自扩散和溶质扩散的扩散系数表达式：

$$D = a_0^2 f v^* \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_b}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_m + H_f + H_b}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

式中，最后一项与温度有关，其他项与温度无关，将其表达为著名的 Arrhenius 形式[45]，有：

$$\begin{cases} D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \\ D_0 = a_0^2 f v^* \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_b}{k_B}\right) \\ Q = E_m + H_f + H_b \end{cases} \quad (2.28)$$

其中， $D_0$ 是与温度无关的温度独立项，即扩散系数的指前因子， $Q$ 是扩散系数的激活能。需要注意的是，在考虑自扩散时，上式与溶质-空位结合的项不存在，或理解为 $H_b = 0$ ， $\Delta S_b = 0$ 。

下面继续展开公式 2.28 中各项。根据 LeClaire 近似[46, 47]，联系 bcc 晶格的九频模型，晶格中缺陷扩散的关联因子 $f$ 表达式为：

$$f = \frac{3\omega_3 + 3\omega'_3 + \omega''_3 - \frac{\omega_3\omega_4}{\omega_4 + F\omega_5} - \frac{2\omega'_3\omega'_4}{\omega'_4 + 3F\omega_0} - \frac{\omega''_3\omega''_4}{\omega''_4 + 7F\omega_0}}{2\omega_2 + 3\omega_3 + 3\omega'_3 + \omega''_3 - \frac{\omega_3\omega_4}{\omega_4 + F\omega_5} - \frac{2\omega'_3\omega'_4}{\omega'_4 + 3F\omega_0} - \frac{\omega''_3\omega''_4}{\omega''_4 + 7F\omega_0}} \quad (2.29)$$

其中，额外的因子  $F=0.512$ [48]， $\omega_i$ 即 bcc 晶格的九频模型中对应的各个扩散过程的跃迁频率，由公式 2.25 的 Eyring 反应速率理论给出。

公式 2.28 中 $v^*$ 称为有效频率，与德拜频率( $\sim 10^{13}$ Hz)相当。1957 年，Vineyard 等人[49]指出 $v^*$ 与过渡态理论中初态原子振动和鞍点态原子振动的关系：

$$v^* = \frac{\prod_1^{3N} v_i^{ini}}{\prod_1^{3N-1} v_i^{sad}} \approx \frac{\prod_1^3 v_i^{ini}}{\prod_1^2 v_i^{sad}} \quad (2.30)$$

其中 $v_i^{ini}$ 和 $v_i^{sad}$ 分别表示初态（initial state）和鞍点态（saddle point state）下三个自由度（degree of freedoms, DOFs）中原子的尝试频率。过渡态理论中有效频率为初态和鞍点态下所有实频率乘积的商，在物理上表示每秒有多少初始结构的振动尝试被转换到鞍点状态。通常，每个原子在其稳定的初始状态下有三个尝试频率。原子在鞍点的不稳定振动模式表现为虚频，被排除在分母中乘式的因子之外。

为了简化计算，2016 年，WuH 等人[50]将其近似为约等号后的表达式，即只考虑扩散原子的振动变化，忽略其它晶格上的热膨胀效应，得到近似解。近似过程将共计  $6N-1$  个振动频率的计算减少到 5 个（其中  $N$  为体系的原子总数，一般超胞有几十甚至上百个原子），大大减少了计算量，且结果与近似前相差不大。

公式 2.28 中的  $\Delta S_f$  为空位形成熵，根据文献[51]， $\Delta S_f$  可以写成空位形成前后原子振动频率的差别：

$$\Delta S_f = \left[ \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left( \frac{k_B T}{h v_i^V} \right) - \frac{N-1}{N} \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( \frac{k_B T}{h v_i^{pure}} \right) \right] k_B \quad (2.31)$$

其中， $v_i^{pure}$  是纯金属中原子在格点上三个 DOFs 上的振动频率， $v_i^V$  是体系中存在一个空位时原子在格点上三个 DOFs 上的振动频率。将公式 2.31 展开，有：

$$\begin{aligned} \Delta S_f &= \left[ \ln \left( \frac{k_B T}{h} \right)^{3N-3} + \ln \left( \frac{1}{v_1^V v_2^V \cdots v_{3N-3}^V} \right) - \frac{N-1}{N} \ln \left( \frac{k_B T}{h} \right)^{3N} - \frac{N-1}{N} \ln \left( \frac{1}{v_1^{pure} v_2^{pure} \cdots v_{3N}^{pure}} \right) \right] k_B \\ &= \left[ \ln \frac{(v_1^{pure} v_2^{pure} \cdots v_{3N-3}^{pure} v_{3N-2}^{pure} v_{3N-1}^{pure} v_{3N}^{pure})^{\frac{N-1}{N}}}{v_1^V v_2^V \cdots v_{3N-3}^V} \right] k_B \end{aligned} \quad (2.32)$$

对于纯金属，所有原子的振动频率相同，只需计算一个。考虑引入空位后，会影响与空位相距为最近邻 1NN 和次近邻 2NN 的原子的振动。对于 bcc 晶格，共计受影响原子数为  $N=8+12+1=21$ 。bcc 晶格 8 个 1NN 格点由于对称简并计算一个，12 个 2NN 格点由于对称简并计算一个。因此，公式 2.32 可以被写为：

$$\begin{aligned} \Delta S_f &= \left[ \ln \frac{((v_1^{pure} v_2^{pure} v_3^{pure})^{21})^{\frac{21-1}{21}}}{(v_1^{V,1NN} v_2^{V,1NN} v_3^{V,1NN})^8 (v_1^{V,2NN} v_2^{V,2NN} v_3^{V,2NN})^{12}} \right] k_B \\ &= \left[ \ln \frac{(\prod_1^3 v_i^{pure})^{20}}{(\prod_1^3 v_i^{V,1NN})^8 (\prod_1^3 v_i^{V,2NN})^{12}} \right] k_B \end{aligned} \quad (2.33)$$

其中， $v_i^{pure}$  是纯 bcc 晶格中原子在格点上三个 DOFs 上的振动频率， $v_i^{V,1NN}$  和  $v_i^{V,2NN}$  分别是引入空位后与空位相距 1NN 和 2NN 的代表原子的振动频率。根据公式 2.33，我们只需计算 bcc 晶格中三个代表原子分别在三个 DOFs 上的振动频率即可计算出空位形成熵。

公式 2.28 中的  $\Delta S_b$  为溶质-空位结合熵，根据文献[48]， $\Delta S_b$  可写并展开为：

$$\Delta S_b = \left[ \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left( \frac{v_i^V}{v_i^S} \right) + \sum_{i=1}^{3N} \ln \left( \frac{v_i^S}{v_i^{pure}} \right) \right] k_B$$

$$= \left[ \ln \frac{(v_1^V v_2^V \dots v_{3N-3}^V)(v_1^S v_2^S \dots v_{3N}^S)}{(v_1^{pure} v_2^{pure} \dots v_{3N}^{pure})(v_1^{V,S} v_2^{V,S} \dots v_{3N-3}^{V,S})} \right] k_B \quad (2.34)$$

其中,  $v_i^S$  和  $v_i^{V,S}$  分别是体系中仅存在溶质元素时和同时存在空位和溶质元素时, 原子在三个 DOFs 上的振动频率。与简化  $\Delta S_f$  类似, 考虑 bcc 晶格中与空位相距 1NN 的 8 个原子的振动受到影响, 需要计算的原子数为  $N=8+1=9$ 。由于溶质原子的存在, 对称性被一定程度打破。在所有 8 个与空位相距 1NN 的原子中, 分为 1 个溶质原子, 3 个与溶质原子相距 2NN 的溶剂原子, 3 个与溶质原子相距 3NN 的溶剂原子和 1 个与溶质原子相距 5NN 的溶剂原子。因此有:

$$\Delta S_b = \left[ \ln \frac{(\prod_1^3 v_i^{vac})^8 (\prod_1^3 v_i^{sol}) (\prod_1^3 v_i^{sol,1NN}) (\prod_1^3 v_i^{sol,2NN})^3 (\prod_1^3 v_i^{sol,3NN})^3 (\prod_1^3 v_i^{sol,5NN})}{(\prod_1^3 v_i^{pure})^9 (\prod_1^3 v_i^{vac,sol}) (\prod_1^3 v_i^{vac,sol,2NN})^3 (\prod_1^3 v_i^{vac,sol,3NN})^3 (\prod_1^3 v_i^{vac,sol,5NN})} \right] k_B \quad (2.35)$$

根据公式 2.35, 我们计算 bcc 晶格中 11 个原子三个 DOFs 上的振动频率即可计算出溶质-空位结合熵。对于自扩散,  $\Delta S_b=0$ 。

公式 2.28 中的  $E_m$  是扩散势垒, 在过渡态理论中表达为过渡态与初态的总能 (或焓) 差:

$$E_m = E_{sad} - E_{ini} \quad (2.36)$$

公式 2.28 中的  $H_f$  是空位形成焓 (形成能), 在具有  $n$  个原子的无缺陷体系中形成  $y$  个空位时的空位形成焓  $H_f$  定义为:

$$H_f = E_{Fe_{n-y}V_y} - \frac{n-y}{n} E_{Fe_n} \quad (2.37)$$

其中,  $E_{Fe_{n-y}V_y}$  是包含  $y$  个空位的体系的总能。空位形成能表达了在纯体系中形成空位的难易程度, 空位形成能越高, 空位形成越困难, 反之亦然。

公式 2.28 中  $H_b$  是溶质-空位结合焓 (结合能), 在具有  $n$  个原子的无缺陷体系中形成  $x$  个溶质原子 (表示为 S) 和  $y$  个空位 (表示为 V) 时的结合焓  $H_b$  定义为 [52]:

$$E_b = (E_{Fe_{n-x-y}S_xV_y} + E_{Fe_n}) - (E_{Fe_{n-x}S_x} + E_{Fe_{n-y}V_y}) \quad (2.38)$$

其中, 第一项是同时包含溶质原子和空位的体系的总能, 第三项是仅包含溶质原子的体系的总能。溶质-空位结合焓表达了溶质与空位的相互作用, 正的结合焓

表明溶质与空位之间有排斥相互作用，反之，溶质与空位之间有相互吸引作用，绝对值越大相互作用越强。

以上，从 bcc 晶格空位辅助扩散机制的九频模型出发，展开扩散的微观描述公式 2.18，推导出在空位辅助扩散机制下的溶质扩散/自扩散的 Arrhenius 公式 2.28，式中各项的表达如公式 2.29~2.38 所示，上述各式中的各参数均为元素扩散行为的微观性质，采用第 3 章描述的密度泛函理论方法，使用第 4 章描述的计算程序软件 VASP 和辅助程序 VaspCZ，即可计算得出。

需要注意的是，上述的推导对于 bcc 晶格均适用，但针对 bcc-Fe，大量的实验研究[53-56]表明，bcc-Fe 中的扩散系数在居里温度附近存在线性偏离。其中指前因子受影响相对较小，而激活能由于磁性转变的影响会产生一定变化。本论文中上述所有性质的计算均为用自旋极化密度泛函理论描述的铁磁态（FM），获得的激活能为 $Q_{FM}$ 。对于居里温度以上的顺磁态（PM）的激活能 $Q_{PM}$ ，其计算公式为：

$$Q_{PM} = \frac{Q_{FM}}{1+\alpha} \quad (2.39)$$

其中，参数 $\alpha$ 是一种依赖于材料种类的常数，其量化了激活能  $Q$  随材料磁化强度的变化。对于 Fe 的自扩散和 Fe 中其他溶质扩散的情况，该常数分别取 0.16 和 0.10[48]。

#### 2.4.2 fcc 晶格的五频模型

面心立方晶格（fcc）的五频模型如图 2.6 所示。与 bcc 晶格类似，fcc 晶格中，一个空位附近有 12 个最近邻原子，各个最近邻原子均有可能与空位交换位置。图中褐色空心球代表空位（Vacancy），带有标志“S”的绿色小球代表溶质（Solute），带有数字标志的褐色小球代表基体元素（如 Fe），数字表示其与溶质原子的相对位置关系，如“1”代表该基体原子与溶质原子相对位置关系为最近邻（1st Nearest Neighbor, 1NN），“2”代表次近邻，以此类推。如图 2.6 所示， $\omega_2$  代表溶质与空位交换过程； $\omega_1$  代表溶质-空位对的旋转过程，扩散前后溶质与空位距离不变； $\omega_3$  代表溶质与空位的解离过程，扩散后空位远离溶质； $\omega_4$  代表溶质与空位的结合过程，扩散后空位靠近溶质， $\omega_4$  是  $\omega_3$  的反过程，实际上  $\omega_3$  和  $\omega_4$  还可以再根据扩散后溶质-空位形成 2NN、3NN 或 4NN 关系细分，后续的公式推导将考虑这一差别；最后一个是溶质不存在时，Fe 的自扩散过程  $\omega_0$ ，图 2.6 中描

绘的 $\omega_0$ 与该定义有些许出入，原因是在微观尺度下两个原子相距较远时相互作用已经很小，图中已经是 3NN 关系的溶质-空位对再发生解离时的扩散势垒已与纯 Fe 中的自扩散势垒相差不大（小于 0.001 eV）。

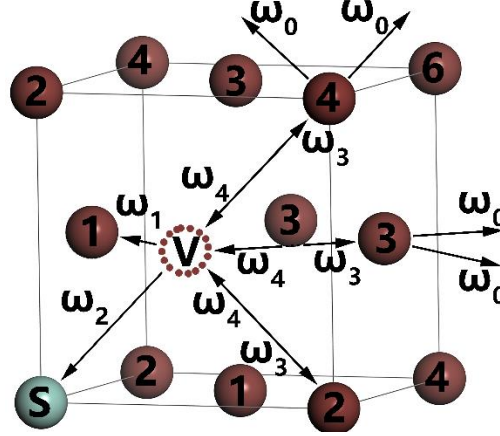


图 2.6 fcc 晶格的五频模型。

Figure 2.6 The five frequency model of fcc lattice.

基于 fcc 晶格的五频模型，与 bcc 晶格类似，我们将扩散的宏微观描述公式 2.18 展开。每次跃迁的距离 $\lambda$ 为 fcc 晶格中两个相距 1NN 的原子的距离：

$$\lambda = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0 \quad (2.40)$$

其中， $a_0$ 是晶格常数。对于 fcc 晶格中元素的自扩散，公式 2.18 中的原子跃迁频率为：

$$\Gamma = 12\omega_0 C_v \quad (2.41)$$

其中，“12”代表 fcc 晶格中一个格点的 12 个最近邻位置。将公式 2.40、4.41 和空位浓度的表达式 2.21 代入公式 2.18 中，得到 fcc 晶格中自扩散系数的表达式为：

$$D_0 = a_0^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

我们发现虽然过程不一样，但公式 2.42 与 bcc 晶格中的自扩散系数公式 2.22 完全一致。

与 bcc 晶格中的扩散类似地，我们对公式 2.42 引入关联因子、引入溶质-空位结合自由能项、展开各项，得到与 bcc 晶格相同的 fcc 晶格中溶质扩散/自扩散系数的表达式：

$$\begin{cases} D = D_0 \exp(-\frac{Q}{k_B T}) \\ D_0 = a_0^2 f v^* \exp(\frac{\Delta S_f + \Delta S_b}{k_B}) \\ Q = E_m + H_f + H_b \end{cases} \quad (2.43)$$

式中，晶格常数 $a_0$ 、有效频率 $v^*$ 、扩散势垒 $E_m$ 、空位形成焓 $H_f$ 、溶质-空位结合焓 $H_b$ 与 bcc 晶格中的定义完全一致。

不同的是，公式 2.43 中的关联因子 $f$ 与 fcc 晶格的五频模型相关，表达为[57]：

$$f = \frac{2\omega_1 + 7\omega_3 F}{2\omega_1 + 2\omega_2 + 7\omega_3 F} \quad (2.44)$$

其中， $\omega_i$ 是 fcc 晶格五频模型中对应的扩散过程的跃迁频率，表达式与公式 2.25 和 2.30 相同。F 与 $\omega_4$ 和 $\omega_0$ 的比值有关[58]：

$$F = 1 - \frac{10\xi^4 + 180.5\xi^3 + 927\xi^2 + 1341\xi}{7(2\xi^4 + 40.2\xi^3 + 254\xi^2 + 597\xi + 436)} \quad (2.45)$$

其中， $\xi = \omega_4/\omega_0$ 。

考虑到五频模型图 2.6 中 7 个的 $\omega_3$ 过程的细分，公式 2.44 中跃迁频率 $\omega_3$ 应当使用有效跃迁频率 $\omega_3^{eff}$ 代替。由于溶质-空位对解离后（结合前）可能的关系为 2 个 2NN、4 个 3NN 和 1 个 4NN，因此 $\omega_{3(4)}^{eff}$ 有如下表达式：

$$7\omega_{3(4)}^{eff} = 2\omega_{3(4)}^{2NN} + 4\omega_{3(4)}^{3NN} + \omega_{3(4)}^{4NN} \quad (2.46)$$

公式 2.43 中 fcc 晶格的空位形成焓 $\Delta S_f$ 最初的表达式与 bcc 晶格中的相同（见公式 2.31 和 2.32），但由于结构不同简化的结果不一样。考虑引入空位后，会影响与空位相距为最近邻 1NN 和次近邻 2NN 的原子的振动。对于 fcc 晶格，共计受影响原子数为  $N=12+6+1=21$ 。fcc 晶格 12 个 1NN 格点由于对称简并计算一个，6 个 2NN 格点由于对称简并计算一个。因此，fcc 晶格的公式 2.32 可以被写为：

$$\Delta S_f = \left[ \ln \frac{(\prod_1^3 v_i^{pure})^{18}}{(\prod_1^3 v_i^{V,1NN})^{12} (\prod_1^3 v_i^{V,2NN})^6} \right] k_B \quad (2.47)$$

其中， $v_i^{pure}$ 是纯 fcc 晶格中原子在格点上三个自由度（DOFs）上的振动频率， $v_i^{V,1NN}$ 和 $v_i^{V,2NN}$ 分别是引入空位后与空位相距 1NN 和 2NN 的代表原子的振动频率。根据公式 2.47，计算出 fcc 晶格中三个代表原子分别在三个 DOFs 上的振动

频率，即可算出空位形成熵。

公式 2.43 中 fcc 晶格的溶质-空位结合熵 $\Delta S_b$ 最初的表达式也与 bcc 晶格中的相同（见公式 2.34），但简化计算表达式不用：

$$\Delta S_b = \left[ \ln \frac{(\prod_i^3 v_i^{V,1NN})^{12} (\prod_i^3 v_i^{V,2NN})^6 (\prod_i^3 v_i^S) (\prod_i^3 v_i^{S,1NN})^{12} (\prod_i^3 v_i^{S,2NN})^6}{(\prod_i^3 v_i^{pure})^{10} (v_1^{V,sol} v_2^{V,sol} \dots v_{3N}^{V,sol})} \right] k_B \quad (2.48)$$

对于自扩散， $\Delta S_b=0$ 。

以上，从 fcc 晶格的五频模型出发，展开了扩散的宏微观描述公式 2.18，推导出在空位辅助扩散机制下溶质扩散/自扩散的 Arrhenius 公式 2.43，式中的各参数均为元素扩散行为的微观性质，采用第 3 章描述的密度泛函理论方法，使用第 4 章描述的计算程序软件 VASP 和辅助程序 VaspCZ，即可计算得出。

## 第 3 章 理论研究方法

本章概括了论文所需主要理论方法——第一性原理方法的理论基础。介绍密度泛函理论的发展历史、基础和应用，而后介绍在密度泛函理论上发展的用于计算材料过渡态性质的爬坡-微动弹性带方法。

### 3.1 密度泛函理论的发展

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) [59] 是通过直接求解近似薛定谔方程来研究分子、纳米结构、固体、表面和界面的一种非常有效的方法。从 1964 年, Hohenberg 和 Kohn 在 PRB 上发表的论文《非均匀电子气》[60] 的原始思想开始, DFT 不断在朝着更高精度和更短计算时间发展。1965 年, Kohn 和 Sham 等人[61]采用了密度泛函的概念, 推导出了 Kohn-Sham 方程, 这些方程构成了 DFT 计算的基础。1972 年, Barth 等人[62]和 Rajagopal 等人[63]将密度泛函理论推广到包含相对论效应, 使得研究磁性材料成为可能。1980 年 Ceperley 等人[64]和 Perdew 等人[65]使用高精度的量子蒙特卡洛方法计算了均匀电子气体的交换能和关联能; 随后, 这些结果被参数化为“交换和关联泛函”被显示表达, 这标志着 DFT 从理想化的模型系统发展为实际的材料计算方法。1996 年, Perdew 等人[66]采用了梯度下降算法, 改进了交换和关联泛函的形式, 使得总能量的精度从局部密度近似的约 1 eV 提高到了广义梯度近似的约 0.1 eV。

除了上述对“DFT 基础”的改进外, 前人们也从“算法”方面使 DFT 得到了进化。1966 年, Cohen 等人[67]对固体中电子的描述仅限于价电子, 通过离子势来代替核电位, 此时的势是使用拟合光谱的方法, 根据经验来确定的。1979-1982 年, Hamann 等人[68]、Bachelet 等人[69]和 Kleinman 等人[70]发展了范数守恒势, 让离子势可能直接从 DFT 中获得, 使得第一性原理计算不再需要核电电子, 大大提高了计算速度。1989-1996 年, Tarter 等人[71]和 Kresse 等人[59]对线性代数技术进行了基准测试、调整和改进, 更有效地求解 Kohn-Sham 方程, 对大规模系统计算进行了改进。1990-1991 年, Vanderbilt 等人[72]和 Troullier 等人[73]发展了软势, 解决了势在原子核附近剧烈波动而导致的高昂计算代价

问题,使得第一排元素和过渡金属的研究变得更加容易,但不足是失去了原子核附近电子波函数的信息。1994 年, Blochl 等人[74]采用投影缀加平面波的方法,可以获取到失去的信息。

## 3.2 密度泛函理论基础

### 3.2.1 多体薛定谔方程

不含时的薛定谔方程[75]具有如下形式:

$$(\text{kinetic energy} + \text{potential energy})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

其中,  $E$  是由波函数  $\psi$  描述的稳态的能量特征值。在  $\mathbf{r}$  点找到粒子的概率是  $|\psi(\mathbf{r})|^2$ 。多体薛定谔方程可以写成如下形式:

$$\left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

其中,  $m_e$  和  $M_I$  分别电子和原子核的质量,  $\mathbf{r}$  和  $\mathbf{R}$  分别是电子和原子核的矢量坐标。上式等号左侧括号内五项分别为电子动能项、原子核动能项、电子之间的库仑作用、原子核之间的相互作用和原子核与电子之间的库仑相互作用。

在 Hartree 原子单位中, 多体薛定谔方程可能写成如下优雅的形式:

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right] \Psi = E\Psi \quad (3.3)$$

方程 3.3 几乎是我们研究材料在平衡状态下所需知道的一切, 如果能求解该方程, 找到系统的基态(能量最低的本征态)对应的能量和波函数, 那么我们就能够计算材料的许多诸如热力学性质、弹性性质、形成焓、相图等平衡态性质。但是除了最简单的系统(如小分子)以外的所有系统, 求解该方程非常困难, 大多数情况下几乎是不可能的。一般来说, 方程 3.3 的复杂度随系统规模增加呈指数增长, 这个问题被称为“指数壁垒”。在过去一个世纪里, 许多研究人员做出了巨大的努力来绕过这道壁垒。时至今日, 我们已经能够在原子水平上以不同程度的复杂性和准确性来研究材料。

为了计算多体薛定谔方程 3.3, 科学家们经过不断尝试, 终于摸索出如下一条可行的路径: 首先使用冻核近似, 将式中与原子核相关的项忽略; 而后假设电子是相互独立的(独立电子近似), 将  $3N$  维的多体薛定谔方程转化为  $N$  个三维

方程；再后采用平均场近似，使用经典静电学重新引入了电子之间的库仑排斥作用；之后考虑到电子的量子性质，使用 Hartree-Fock 近似电子的“交换”相互作用项；最后考虑到电子之间的“关联”性质，引入电子的交换关联相互作用项，推导出著名的 Kohn-Sham 方程。从薛定谔方程起到 Kohn-Sham 方程止，科学家们终于从抽象的模型理论获得了能实际计算出材料性质的途径。

### 3.2.2 冻核近似

从多体薛定谔方程 3.3 出发，确定  $N$  个电子系统的量子态是非常复杂的，因为它涉及的多体波函数  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)$  包含  $3N$  个笛卡尔坐标。科学家们采取的策略是：1. 用单电子波函数代替多体波函数来简化对多电子系统的描述；2. 推导出满足单电子波函数的方程；3. 计算出系统的总能量。

首先考虑到原子核的质量通常远远大于核外电子的质量，所以电子相对于原子核做高速运动，可以近似地认为电子运动在静止的原子核构成的势场中，而原子核受到所有电子产生的平均作用力，即冻核近似。我们假设在  $\mathbf{r}$  处的电子感受到的库仑势为  $V_n(\mathbf{r})$  并称之为外势：

$$V_n(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad (3.4)$$

此时公式 3.3 可以重写为：

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (3.5)$$

这是一个电子结构理论的基本方程。为了便于表达，我们定义哈密顿量  $\hat{H}$  为：

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.6)$$

公式 3.5 可以简单表达为：

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.7)$$

这样，我们也能很自然地定义单电子的哈密顿量：

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

多电子的哈密顿量很容易地写成单电子哈密顿量的表达：

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.9)$$

### 3.2.3 独立电子近似

为了求解公式 3.5，我们简化问题，去掉其中描述电子之间库仑排斥的项，

电子之间没有相互作用，即**独立电子近似**。在独立电子近似下，有：

$$\sum_i \hat{H}_0(\mathbf{r}_i) \Psi = E \Psi \quad (3.10)$$

使用单电子波函数和单电子能量将上式拆解为单电子薛定谔方程：

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

式中，总能与单电子能量关系为： $E = \sum_i \varepsilon_i$ 。由于电子是独立的，多体波函数 $\Psi$ 可以写成单电子波函数 $\phi_i$ 的乘积。但根据泡利不相容原理，电子是“费米子”，如果交换任何两个电子，多体波函数就必须改变符号，简单的乘积模式无法表达，多体波函数 $\Psi$ 需要写成单电子波函数的 Slater 行列式的形式：

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (3.12)$$

此时，体系的电子密度与单电子波函数关系如下：

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.13)$$

### 3.2.4 平均场近似

独立电子近似中为用单电子波函数描述多电子波函数，忽略了电子间的库仑排斥作用，实际上电子之间库仑排斥作用很强，无法忽略，使用平均场近似找回该作用。

从经典的静电学出发，已知公式 3.13 的电荷分布，我们可以通过泊松方程计算出其产生的电势 $\varphi(\mathbf{r})$ ：

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

采用 Hartree 单位，定义 Hartree 势 $V_H(\mathbf{r}) = -\varphi(\mathbf{r})$ ， $V_H(\mathbf{r})$ 也满足泊松方程：

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

该方程的解为：

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.16)$$

由于系统中的每一个电子都经历了 Hartree 势，我们将 $V_H(\mathbf{r})$ 添加到公式 3.11 中改进之，并把公式 3.13、公式 3.16 和新公式放在一起，有：

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.13)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (3.16)$$

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

Hartree 势 $V_H(\mathbf{r})$ 是所有电子经历的“平均”势，因此该方法叫**平均场近似**。

公式 3.13、3.16 和 3.17 必须同时求解，如果我们通过公式 3.13 和 3.16 计算出 Hartree 势  $V_H(\mathbf{r})$ ，代入公式 3.17 中计算出的波函数  $\phi_i$  必须与公式 3.13 中的一致。因此，我们称这种方法为**自洽场方法**。

冻核近似、独立电子近似和平均场近似，实际上是一种把电子和原子核的坐标分开，从而简化薛定谔方程的方法，其基本思想源于假设电子运动“绝热”于原子核，因此称为**绝热近似**（即 Born-Oppenheimer 近似）。

公式 3.17 已经是多体薛定谔方程 3.5 的主要简化，因为 3N 维的一个微分方程已被 N 个三维方程替代，这大大简化了计算复杂度。简化的代价是需要通过迭代数值方法求解。然而，这种近似对于原子尺度上的材料定量研究来说还是不够精确。

### 3.2.5 Hartree-Fock 方程

如何求解 Slater 行列式 3.12 中的单电子波函数  $\phi_i(\mathbf{r})$  呢？答案是使用变分原理。当我们使能量 E 对于 Slater 行列式中的波函数  $\phi_i(\mathbf{r})$  变化最小，同时要求这些函数具有正交形式，我们有：

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad (3.18)$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (3.19)$$

其中， $\delta_{ij}$  是张量积。牛津大学 Giustino 等人编著的书籍[76]的附录 A 证明了上两式。于是，我们得到了 **Hartree-Fock 方程**[77]：

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

与公式 3.17 对比，Hartree-Fock 方程引入了额外的势  $V_X$ ，其显示表达为：

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.21)$$

Hartree-Fock 方程的优点是，将平均场近似中的“经典”电子考虑量子效应，转变为“量子”电子，代价是在单粒子薛定谔方程中引入了非局部势  $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ，它的计算涉及到对额外变量  $\mathbf{r}'$  的积分，因此，求解 Hartree-Fock 方程实际上非常复杂。物理上， $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  正是由于泡利的排斥原理产生的，即两个电子不能占据同一量子态。 $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  也被称为 Fock 交换势。

### 3.2.6 Kohn-Sham 方程

我们消除了电子之间的库仑相互作用，并将 3N 维多体薛定谔方程转化为 N 个三维方程；我们使用经典静电学重新引入了电子之间的库仑斥力，并同时假设电子是相互独立的；我们考虑了电子的量子性质，添加了交换相互作用。最后还剩下电子之间的相互关系。

根据直觉，由于库仑排斥作用，在空间中的某处如果有一个电子，在其附近再找到一个电子的概率就会降低，这意味着波函数  $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 < |\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2$ 。因此，将多体波函数表达为单电子波函数乘积的方式不准确。与推导 Hartree-Fock 方程的思想一致，引入额外的项  $V_c(\mathbf{r})$  代表电子之间的关联相互作用，同时将 Fock 交换势简化为电子的局部交换势  $V_x(\mathbf{r})$ 。因此，我们得到了 Kohn-Sham 方程[61]:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

其中，第一项为电子动能项，外势  $V_n$  由公式 3.4 给出，Hartree 势  $V_H$  由公式 3.13 和 3.16 给出，直到今天，我们还没有确定交换势  $V_x$  和关联势  $V_c$ ，但已经发展了方便和准确的近似方法。Kohn-Sham 方程是第一性原理模拟的核心。需要注意的是，Hartree 势、交换势和关联势都源于电子之间的库仑排斥。几种有效势的出现是我们选择使用单电子波函数  $\phi_i$  替代多体波函数  $\Psi$  的结果。

### 3.2.7 电子基态总能量

现在我们已经完成了策略的前两步：1.用单电子波函数的代替多体波函数来简化多电子系统的描述，2.推导出满足单电子波函数的方程。剩下的是如何计算出系统的总能量。在这个过程中，科学家们提出了密度泛函理论，并将 Kohn-Sham 方程 3.22 写成了基于密度泛函理论的形式。

多电子系统的总能量 E 可以通过下式获得：

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N) \quad (3.23)$$

式中的哈密顿量  $\hat{H}$  如公式 3.6 所示，包含动能、外势和电子相互作用三项。哈密顿量  $\hat{H}$  的结构不依赖于所考虑的特殊材料，E 的任何变化都与多体波函数  $\Psi$  的变化相联系，即 E 是  $\Psi$  的函数，表达为：

$$E = \mathcal{F}[\Psi] \quad (3.24)$$

密度泛函理论的核心概念是，如果 E 为基态能量，即系统的最低能量，那么

$E$  仅为电子密度  $n$  的函数:

$$E = F[n] \quad (3.25)$$

这一思想是效果显著, 因为虽然任何量子态的能量通常是整个波函数的函数, 波函数  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N)$  中包含  $3N$  个变量, 但是基态的能量仅依赖于  $n(\mathbf{r})$ , 其中只有 3 个变量。因此, 计算基态能量  $E$  所需的全部是电子密度  $n$ 。

### 3.2.8 Hohenberg-Kohn 定理

**Hohenberg-Kohn 定理**即多电子系统的总能量是电子密度的函数。该定理的证明基于以下三个前提, 该前提的合理性将会在稍后证明:

1. 在基态, 电子密度  $n$  唯一地决定了原子核的外势  $V_n$ :  $n \rightarrow V_n$ 。
2. 在任何量子态中, 外势  $V_n$  唯一地决定了多电子波函数  $\Psi$ :  $V_n \rightarrow \Psi$ 。
3. 在任何量子态中, 总能量  $E$  是多体波函数的函数:  $\Psi \rightarrow E$ 。

结合这些前提,  $n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$ , 表明总能量必须是密度的函数, Kohenberg-Kohn 定理得证。

该定理的三个前提中, 第三个前提即重述公式 3.23, 不需要任何证据; 第二个前提的简单意思是: 如果我们改变原子核的位置 (或原子种类), 我们将得到一个不同的多体波函数, 这是直观的, 不需要任何证明; 第一个前提并不直观, 1964 年, Kohenberg 和 Kohn 等人[60]给出了证明, 其思想是从两个不同的外势可以得到相同的基态电子密度的假设出发, 这导致一个矛盾 (反证法)。

为了方便书写, 在哈密顿量的表达式 3.6 中, 我们引入两个算子  $\hat{T}$  和  $\hat{W}$  分别代表动能项和电子相互作用项:

$$\begin{cases} \hat{T} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \\ \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{cases} \quad (3.26)$$

因此, 公式 3.23 中多电子系统的总能变为:

$$E = \langle \Psi | \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (3.27)$$

由于电子密度是电子总数与电子在空间中的概率的乘积, 而电子的概率是波函数的平方, 因此有如下电子密度与波函数的关系:

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R}_1, \cdots, \mathbf{R}_M)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \cdots d\mathbf{R}_M \quad (3.28)$$

根据上式, 公式 3.27 可以重写为电子密度的紧凑形式, 有:

$$E = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (3.29)$$

现在利用反证法，假设波函数 $\Psi$ 对应的基态下能量为  $E$ ，电子密度为  $n$ ，外势为 $V_n$ ，假设存在另一个外势 $V'_n \neq V_n$ ，其对应的电子密度也为  $n$ ，对应的哈密顿量、基态波函数和基态能量分别为 $\hat{H}'$ 、 $\Psi'$ 和 $E'$ 。由于波函数 $\Psi$ 不是外势 $V'_n$ 的基态，我们有：

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle > E' \quad (3.30)$$

左侧的期望值可以分解为动能、库仑斥力和外势，与公式 3.29 类似，因此有：

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V'_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle > E' \quad (3.31)$$

结合公式 3.29 和 3.31，有：

$$E - E' > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V_n(\mathbf{r}) - V'_n(\mathbf{r})] \quad (3.32)$$

由于我们对外势 $V_n$ 没有任何假设，我们可以简单地从 $V_n$ 而不是从 $V'_n$ 出发重复公式 3.30 的推导，能得到：

$$E' - E > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [V'_n(\mathbf{r}) - V_n(\mathbf{r})] \quad (3.33)$$

我们将公式 3.32 和 3.33 相加，得到  $0 > 0$ ，这显然是一个矛盾。因此，两个的外势对应相同的基态电子密度  $n$  是错误的。Hohenberg-Kohn 定理的第一个前提得证。

需要注意的是，该证明依赖一个假设：基态的能量是系统可能的最低能量，而其他状态的都很高。对于一般的非基态的量子态，同样的证明是不成立的。

### 3.2.9 基于密度泛函理论的 Kohn-Sham 方程

尽管 Hohenberg-Kohn 定理告诉我们，许多电子基态的总能量是电子密度的函数，然而，这个定理没有说明如何构造这样的函数，函数的确切形式还不清楚。

通过对比描述多电子系统的总能的公式 3.25 和 3.29，我们能确定地写出：

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (3.34)$$

其中，等式右侧第一项已明确地显式地依赖于密度  $n$ ，然而第二项中动能 $\hat{T}$ 和库仑能 $\hat{W}$ 对密度  $n$  的依赖是隐式的。1965 年，Kohn 和 Sham 等人[61]的想法是将这些隐式项分解为独立电子的动能和库仑能，再加上一个解释差异的额外项，有：

$$E = F[n]$$

$$\begin{aligned}
& \text{Total energy in the independent electrons approximation} \\
& = \underbrace{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r})}_{\text{External potential}} - \underbrace{\sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r})}_{\text{Kinetic energy}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{\text{Hartree energy}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{XC energy}}
\end{aligned}
\tag{3.35}$$

额外项 $E_{xc}$ 包含所有被遗漏的东西，称为**交换关联能**。公式 3.35 简单地将密度的未知函数  $F$  分解为来自独立电子近似的已知贡献和未知贡献，即交换能和关联能。在实践中，我们的策略是把所有不知道的东西收集到一个地方，希望这个未知的部分不会太大。如果我们知道了交换关联能 $E_{xc}$ ，我们就能计算出系统处在基态时的总能量。因此，剩下的问题就是如何确定电子密度。

Hohenberg 和 Kohn 等人[60]提出，基态的电子密度 $n_0$ 是最小化总能量的函数，即“Hohenberg-Kohn 变分原理”：

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \tag{3.36}$$

在这种情况下，指出一个函数的导数为 0，就得到了波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 的方程，波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 可以用来构造密度。实际上，如果波函数是正交的，那么变分原理将导致：

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{3.37}$$

其中， $-\nabla^2/2$ 是动能项， $V_n$ 是核外势， $V_H$ 是 Hartree 势，最后一项可由下式给出：

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \tag{3.38}$$

称为**交换关联势**。公式 3.36 到 3.37 的推导见书籍[76]第三章。

公式 3.13、公式 3.16 和公式 3.37 给出的方程组被称为基于密度泛函理论的**Kohn-Sham 方程**，构成了 Kohn-Sham 理论的基础，这组方程组构成了从量子力学第一性原理开始，计算材料许多性质的非常强大的工具。Kohn-Sham 理论可以看成是 Hartree 理论的形式化精确（formal exactification），通过 $E_{xc}$ 和 $V_{xc}$ ，所有的多体效应被包含在第一性原理中。因此，基态 DFT 的实用性完全取决于能否找到交换关联泛函 $E_{xc}$ 的近似值，这些近似值必须足够简单和足够精确。

### 3.3 密度泛函理论应用

#### 3.3.1 广义梯度近似泛函

为了找到交换关联泛函 $E_{xc}$ 的近似值，目前，针对不同的模型体系，已经演化出多种不同形式的交换关联泛函。1980年，Ceperley等人[64]提出了一个简单又实用的构建交换关联泛函的方法：局部密度近似（Local Density Approximation, LDA）。1996年，Perdew等人[66]在LDA的基础上，不仅考虑了电子密度，而且考虑了电子密度梯度，将电子密度梯度的影响考虑进去进行修正，发展出了广义梯度近似泛函（Generalized Gradient Approximation, GGA）。GGA是一种准确性很高的泛函，现已被广泛应用于各研究领域。

GGA表达的交换关联泛函如下：

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] &= \int d^3 r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d^3 r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom} F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (3.39)$$

其中， $\epsilon_x^{hom}$ 是自旋非极化电子气的交换能项， $\epsilon_x^{hom} = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} / r_s$ 。  $F_{xc}$ 是一个无量纲交换关联项，可用另一个无量纲项 $s_m$ 表示， $s_m$ 取决于第 $m$ 阶的电子密度梯度，表达式为：

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{(1+\frac{m}{3})}} \quad (3.40)$$

由于 $k_F = 3(2\pi^2)^{1/3} r_s^{-1}$ ，上式中的一阶梯度 $s_1$ 可写成：

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s} \quad (3.41)$$

如果对交换项（ $F_x$ ）做最低阶展开处理，有[78]：

$$F_x = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (2.42)$$

类似地，对关联项（ $F_c$ ）进行同样的处理，有[79]：

$$F_c = \frac{\epsilon_c^{LDA}(n)}{\epsilon_x^{LDA}(n)} (1 - 0.21951 s_1^2 + \dots) \quad (3.43)$$

交换项 $F_x$ 和 $s$ 之间不同的函数关系对应着不同的GGA泛函的细分。如Perdew-Wang等人开发的PW91泛函[80]和Perdew-Burke-Emzerhof等人开发的PBE泛函[66]。对于GGA-PW91， $F_x(s) \sim s^{-1/2}$ ，对于GGA-PBE， $F_x(s) \sim C$ （ $C$ 是一个常数）。本论文的理论计算均采用GGA-PBE形式的交换关联泛函。

#### 3.3.2 赝势平面波方法

下面我们考虑固体中的材料理论计算。在固体周期性的势场中，电子的运动遵循布洛赫（Bloch）定理，电子是共有化的，不局限在特定的原子附近运动。

Bloch 定理可表达为：

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (3.44)$$

其中，波函数有如下平面波的形式：

$$\psi_n(k, r + R_m) = e^{ikR_m} \psi_n(k, r) \quad (3.45)$$

因此，在固体中计算电子结构时，电子运动的波函数可以用平面波的叠加来表示。但是如果对所有的电子波函数进行平面波方式的展开，计算量会非常庞大，体系也难以收敛，最终导致相当长的计算时间。

实际上，原子中的核外电子处于不同的轨道上，电子可分为内层电子和外层电子，内层电子基本不受外部环境的影响，不与核外其他原子发生作用或作用非常小，外壳层电子参与到与其他原子的相互作用中，外层电子（即价电子）的运动状态决定了整个体系的性质。价电子与内层电子的波函数具有正交的特性，会引起离子实内部波函数的明显震荡。基于此，我们可以引入一个势场来描述内层电子与原子核的相互作用，只需注意引入该函数不影响离子实作用区间的波函数且不改变方程的能量本征值即可，该方法称为**赝势平面波方法**。我们称引入的该势场为赝势（Pseudo-potential），对应的波函数为赝波函数（Pseudo wave function），赝势和赝波函数满足赝势方程：

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V^{ps} \right] \Psi_V^{ps} = E_V \Psi_V^{ps} \quad (3.46)$$

赝势方法可以将波函数的展开简单化，采用较少的平面波基组即可实现。赝势和赝波函数与真实势和真实波函数的对比如图 3.1 所示。

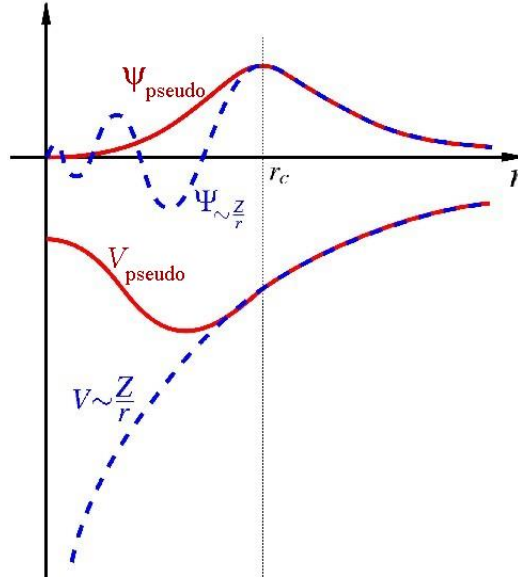


图 3.1 计算体系中价电子的真实势能和波函数（蓝色虚线）、赝势和赝波函数（红色实线）相对原子半径的分布[81]。

Figure 3.1 Distribution of real potential and real wave function (blue dotted line), pseudo-potential and pseudo wave function (red solid line) against the atomic radius, in the computing systems.

在小于共价半径 $r_c$ 范围内，真实波函数震荡严重，采用平滑的赝波函数代表它，真实波函数和赝波函数差异较大；但在大于共价半径 $r_c$ 的范围内，真实势、真实波函数与赝势、赝波函数相吻合。

### 3.3.3 投影缀加波方法

如上节所述，赝势平面波方法可以处理内层电子波函数震荡的问题。1994 年，Bloch 等人[74]对此进行了发展，他们利用线性变换求解对应的 Kohn-Sham 方程，发展了投影缀加波方法（Project Augmented-wave Method, PAW），从而提高全电子计算的效率和精度。PAW 方法描述的全电子波函数形式如下：

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (3.47)$$

其中，全电子的电荷密度  $n$  为：

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

公式 3.48 中的各项分别为：

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_i f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (3.49)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (3.50)$$

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (3.51)$$

因此，相应的能量可写为：

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (3.52)$$

公式 3.52 中各项分别为：

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & \sum_n f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n} + \tilde{n})(\tilde{n} + \tilde{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d\mathbf{r} \tilde{n} \bar{v} + \int d\mathbf{r} \tilde{n} \varepsilon_{xc}(\tilde{n}) \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} E^1 = & \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_j \right\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(n^1 + n^Z)(n^1 + n^Z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d\mathbf{r} n^1 \varepsilon_{xc}(n^1) \end{aligned} \quad (3.54)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}^1 = & \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \left\langle \tilde{\phi}_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \tilde{\phi}_j \right\rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{(\tilde{n}^1 + \tilde{n})(\tilde{n}^1 + \tilde{n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d\mathbf{r} \tilde{n}^1 \bar{v} + \int d\mathbf{r} \tilde{n}^1 \varepsilon_{xc}(\tilde{n}^1) \end{aligned} \quad (3.55)$$

### 3.4 爬坡-微动弹性带方法

现在，我们已经能通过上述理论计算出体系处于基态时的各项性质。我们的目标是计算元素的扩散性质，这涉及过渡态理论，即寻找过渡态的最低能量路径，计算其势垒。

**弹性带方法**（Nudged Elastic Band method, NEB）[82, 83]是一种已知初态和末态时，用于寻找鞍点和最低能量路径的方法。该方法的工作原理是沿着反应路径优化若干的中间图像（Image），每幅图像在与相邻图像保持相等距离的同时找到尽可能低的能量。每幅图像与相邻图像的“约束”是通过在图像之间添加弹簧力并将其在垂直带的方向上进行投影来实现的。

NEB 方法存在低估扩散势垒的问题，为了解决该问题，在 NEB 基础上发展出了**爬坡-微动弹性带方法**（Climbing Image Nudged Elastic Band method, CI-NEB）。如图 3.2 中所示，该扩散过程是在 Al（100）表面添加一个 Al 原子的扩散过程，红蓝曲线分别对应于 CI-NEB 和 NEB 方法计算出的最低能量路径（红色曲线被

向上平移了 0.05 eV 以方便观察)。可以看到,鞍点应当存在于反应坐标  $x=0.5$  时,但由于 NEB 方法固定了图像之间的距离,使得其计算出的鞍点位于真正的鞍点的两侧,对应的扩散势垒偏低。

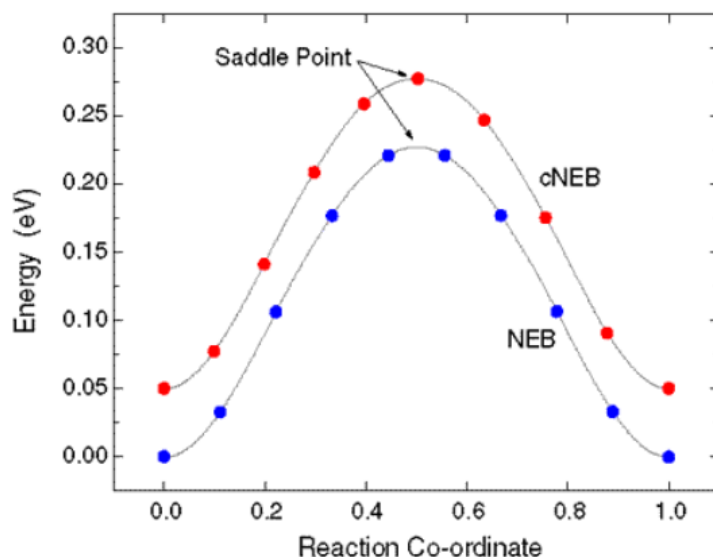


图 3.2 NEB 和 CI-NEB 方法对比[84]。

Figure 3.2 Comparison of NEB and CI-NEB.

CI-NEB 方法的基本思想是设置最高能量的 Image 不受弹簧力的约束,能“爬坡”到鞍点,实现扩散势垒的准确计算。具体的做法取消最高能量 Image 的弹簧力约束,取而代之的沿着切线的反方向的真实的力。这样,这个 Image 会沿着这个带最大化它的能量,同时沿着其他方向最小化。收敛后,就是真实的鞍点。CI-NEB 中最高能量的 Image 和两边的近邻的 Image 的距离会不相等。这两种方法都可以很好地估计鞍点周围的反应坐标,从而使最高的图像接近鞍点。但是,如果从一开始就使用爬坡图像,且最大图像最初离鞍点非常远,那么路径在鞍点两侧的间距会非常不同。因此,在使用 CI-NEB 前,先使用 NEB 寻找到最大 Image 更为合理。

## 第 4 章 VASP 计算辅助程序: VaspCZ

论文中主要的计算均采用广泛应用的第一性原理软件 VASP 来实现。由于计算中涉及金属铁中多个固溶元素、杂质元素、空位体系的结构优化、扩散路径及能量分析。为提高计算效率, 论文发展了 VASP 计算辅助程序 VaspCZ。本章主要介绍了该软件研发的需求、设计细节及应用实例, 并提供安装使用教程。

### 4.1 VASP 软件介绍及其辅助程序的发展

Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 是 20 世纪 90 年代, 由 Vienna 大学 Hafner 小组开发的、进行材料电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟的商用软件[59, 85, 86]。VASP 基于密度泛函理论对 Kohn-Sham 方程进行迭代求解, 从头计算薛定谔方程, 在计算材料的结构参数、状态方程、电子性质、光学性质、磁学性质等各项实践中, 预测了很多先于实验的正确结果, 取得了很大的成功。VASP 软件的计算流程图如图 4.1 所示。

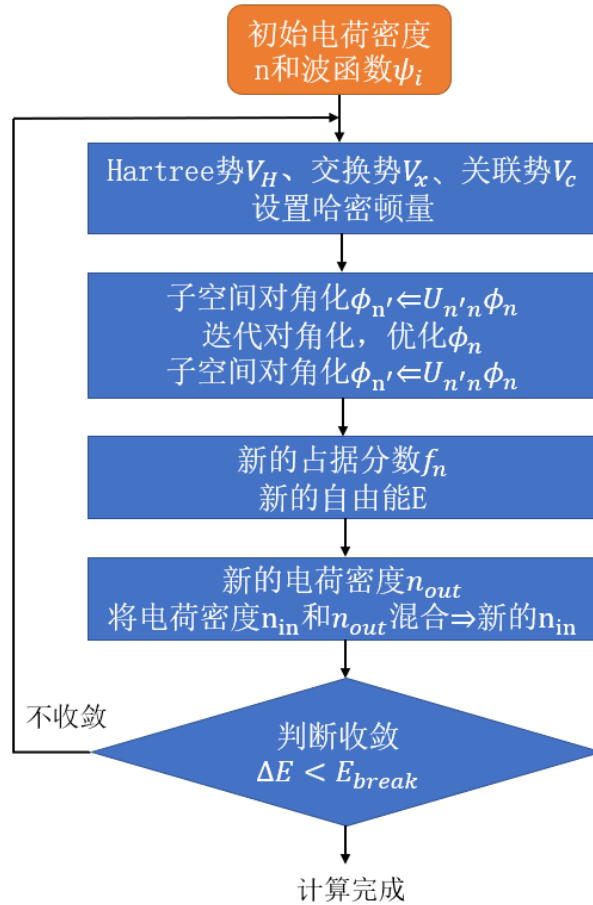


图 4.1 VASP 软件计算流程。

Figure 4.1 Detailed computational procedure of VASP software.

VASP 计算是一种数值计算，需要使用自洽场的方法进行。正如 3.2.4 节所述，公式 3.13 描述了电子密度  $n$  是波函数  $\phi_i$  的函数，公式 3.16 描述了 Hartree 势是电子密度  $n$  的函数，如果我们通过公式 3.13 和 3.16，使用波函数  $\phi_i$  计算出 Hartree 势  $V_H(\mathbf{r})$ ，并计算出交换关联势  $V_{xc}(\mathbf{r})$ ，代入公式 3.37 的 Kohn-Sham 方程中计算出新的波函数  $\phi_i$  必须与公式 3.13 中的一致。VASP 中经过不断地迭代求解，最终使总能量差小于设置的收敛精度，最后的结果即包含体系在基态中的所有性质。

目前，人们对于 VASP 的探索也在不断深入，在其基础上，世界各地的科学家也开发了诸多补充算法和辅助程序，以扩展其计算能力或是提高计算精度或是提升计算效率。

Henkelman 等人[84]2000 年发布了 Transition State Tools for VASP (VTST) 工具包，提供了寻找鞍点和计算过渡态的源码和脚本。作为 VASP 的计算能力的补充，其中的 CI-NEB 方法[82, 83]和 Dimer 方法[87]，已经成为目前计算体相扩

散、晶界扩散、催化反应的重要工具之一。Mathew 等[88]于 2014 年在平面波 DFT 编码 VASP 中实现了隐式溶剂化模型,描述了溶质和溶剂间的静电、空化和色散效应。他们发布的 VASP 插件 VASPsol 提供了一种有效的计算溶剂化对分子、晶体表面和反应势垒的影响的方法[89]。PyLab 在 GitHub 中开源了一个处理 VASP 文件的 python 库 VASPy[90],提供了绘制电荷密度、绘制等高线、绘制差分电荷密度、分析原子振动等功能。Stoliaroff 等[91]2018 年发布了开源程序 PyDEF2.0,可在 GUI 用户界面自动执行 VASP 计算,并提供了较为强大的态密度和能带图绘制工具。Kundu 等[92]2018 年发布了 PASTA,提供了搜索过渡态的 python 算法。Rutter 等[93]发布了 C2x 工具,提供了针对 CASTEP 输入的便捷准备功能和电子结构可视化功能。还有很多辅助程序可能流通于各研究小组内部。

当前,随着计算能力的提升和高通量计算的兴起,使用命令行方式操作 VASP 进行材料的理论研究越来越繁琐,研究者通常需要输入大量重复的指令提交计算任务、检查计算结果。为了提高科研效率,我们开发了 VaspCZ 辅助程序。该程序提供了 linux 用户界面以满足在超算平台快速提交任务和便捷检查的需求;此外,提供了 python 库 VaspCZ.zzdlib,以满足更高层次的快速编写上层应用的需求。本文将系统地阐述 VaspCZ 的框架设计、模块组成及其功能,并给出了各部分的使用示例,最后提供了获取程序的途径。

## 4.2 VaspCZ 程序总体设计

VaspCZ 程序基于 linux 系统，用 python 语言编写而成，该程序框架如图 4.2 所示。该对 linux 系统无额外要求，python 需使用 3.6 及以上版本，支持库需安装 numpy 以实现高性能数值计算。程序分为两部分：顶层是软件部分，底层是 API 部分。

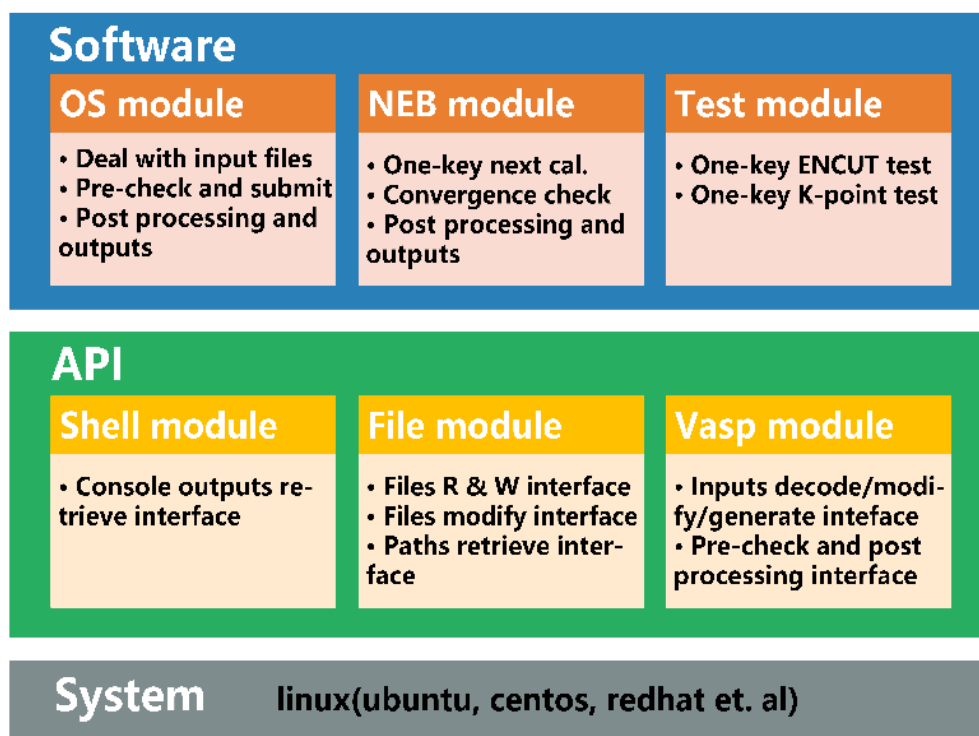


图 4.2 VaspCZ 程序框架图。

Figure 4.2 Frameworks of VaspCZ.

顶层的软件部分为了满足快速提交任务、便捷检查的需求，针对结构优化、静态计算、过渡态计算和测试计算设计了三个模块：OS（Opt and Static）模块、NEB（Nudged Elastic Band）模块和 Test 模块。

底层的 API 部分是顶层的 python 库，分为 shell、File 和 Vasp 模块，安装 VaspCZ 时库自动安装，使用时 `import VaspCZ.zzdlib`，为编写顶层应用提供便捷的接口。VaspCZ 的安装见 GitHub 主页[94]。

### 4.2.1 顶层：软件部分

软件部分提供了如图 4.3 所示的 Linux 命令行用户界面，终端输入快捷键 `vcz` 启动程序后，在主界面输入数字选择模块，而后在该模块界面选择功能即可。

```

1  |=====|
2  |              VaspCZ interface              |
3  |-----|
4  |      (1) Opt and Sta module                 |
5  |      (2) NEB module                       |
6  |      (3) Test module                     |
7  |      (0) Exit                             |
8  |-----|
9  |              by: Zhengde Zhang (drivener@163.com)|
10 |=====|
11 |Input: 1                                     |
12 |OS module selected                         |
13 |-----|
14 |              Optimization and Static calculation      |
15 |-----|
16 |      (1) Generate inputs (example)          |
17 |      (2) Generate INCAR for Sta             |
18 |      (3) Generate POTCAR                   |
19 |      (4) Generate KPOINTS                   |
20 |      (5) Generate Vasp.sh                   |
21 |      (6) Vasp Keep Inputs                   |
22 |      (7) Vasp Pre-check and Qsub            |
23 |      (8) Check Results                     |
24 |      (0) Back                             |
25 |=====|
26 |Input:

```

图 4.3 VaspCZ 软件主界面和 OS 模块界面

Figure 4.3 The main and OS module user interface of VaspCZ.

软件部分分为 OS 模块、NEB 模块和 Test 模块。

OS 模块提供了快捷进行结构优化（Optimization）计算和静态（Static）计算以及检查结果的功能，各功能列表如表 4.1 所示。

表 4.1 OS 模块功能列表。

Table 4.1 List of OS (Optimization and Static) module.

| 标签<br>Label | 功能<br>Function                                                  |
|-------------|-----------------------------------------------------------------|
| 1.1         | 产生 Vasp 输入文件（示例）<br>Generate inputs (example)                   |
| 1.2         | 生成静态计算 INCAR<br>Generate INCAR for Static calculation           |
| 1.3         | 产生赝势文件 POTCAR<br>Generate POTCAR                                |
| 1.4         | 产生网格文件 KPOINTS<br>Generate grid file KPOINTS                    |
| 1.5         | 产生提交任务脚本 Vasp.sh<br>Generate script Vasp.sh for submitting jobs |
| 1.6         | 仅保留 VASP 输入文件<br>Only keep inputs of VASP                       |
| 1.7         | 前检查并提交任务<br>Pre-check and submit jobs                           |
| 1.8         | 后处理并打印计算结果<br>Post process and check results                    |

其中，标签使用“模块名.功能名”的格式代表了具体的功能，如 1.1 代表第 1 个模块（OS 模块）的第 1 个功能，调用此功能只需在终端依次输入:vcz-1-1。

1.1 功能，产生示例的 Vasp 输入文件，会在当前目录下产生 5 个文件：VASP 计算所需文件：INCAR、POSCAR、POTCAR、KPOINTS 和计算平台 PBS 任务系统提交计算任务的脚本 Vasp.sh。

1.2 功能，将当前路径的结构优化 INCAR 一键修改为静态计算的 INCAR。

1.3 功能，自动产生匹配 POSCAR 中元素的 VASP 计算所需赝势文件 POTCAR，或指定元素和赝势类型产生 POTCAR。

1.4 功能，输入网格和方法（或使用默认值），一键产生 VASP 计算所需网格文件 KPOINTS。

1.5 功能，输入节点数、核数和任务名（或使用默认值），一键产生 PBS 系统提交任务的脚本 Vasp.sh。

1.6 功能，删除当前目录其他所有文件和文件夹，仅保留 VASP 的 5 个输入

文件 (INCAR、POSCAR、POTCAR、KPOINTS 和 Vasp.sh), 用于计算出现问题时重算。选择该功能后可输入文件名添加需要额外保留的文件。

1.7 功能, 准备好输入文件后, 一键进行前检查, 检查 INCAR、POSCAR 和 POTCAR 是否匹配, 检查通过后将打印检查信息, 并提交任务。

1.8 功能, 一键检查当前目录及所有子目录下的结构优化和静态计算的结果, 如 OUTCAR 或者 log 中有错误 (ERROR) 或警告 (WARNING) 将提示所在位置。检查内容包括: 当前路径、能量、离子步数、磁矩、POSCAR 和 CONTCAR 原子之间的距离、原子最大受力。

NEB 模块提供了便捷地使用 NEB (Nudged Elastic Band) 方法计算过渡态和检查结果的功能。本程序假设计算遵循如图 4.4 所示的过渡态计算的一般流程: 先进行结构优化, 而后静态计算, 最后过渡态计算, 如需再振动分析。

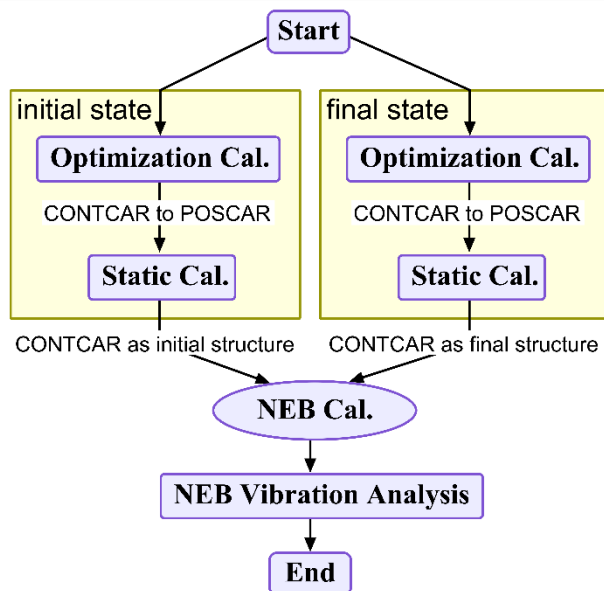


图 4.4 过渡态计算的一般流程图。

Figure 4.4 General flow charts of NEB calculation.

用 NEB 方法计算过渡态需要知道过渡态的初态和末态, 如催化反应中原子吸附脱附前后的结构、扩散研究中原子扩散前后的结构等。为保证过渡态计算的准确性, 初态和末态需要分别在文件夹 [WORKDIR]/ini/Opt 和 [WORKDIR]/fin/Opt 文件夹内进行结构优化, 将原子弛豫到比较稳定的结构。确定初末态的稳定结构后, 分别在文件夹 [WORKDIR]/ini 和 [WORKDIR]/fin 文件夹内进行静态计算, 以获得更加准确的能量。而后将初态的稳定结构作为初态点,

末态的稳定结构作为末态点，使用 `vtst` 工具插入中间态，用 NEB 方法在当前工作目录[`WORKDIR`]下进行过渡态搜索计算。最后如果需要，在当前文件夹通过振动分析计算出该过渡过程原子的有效跃迁频率。遵循此过渡态计算的一般过程而设计的 NEB 模块各功能列表如表 4.2 所示。

表 4.2 NEB 模块功能列表。

Table 4.2 List of NEB module.

| 标签<br>Label | 功能<br>Function                                               |
|-------------|--------------------------------------------------------------|
| 2.1         | 一键结构优化到静态计算<br>One-key from optimization to static cal.      |
| 2.2         | 一键静态计算到过渡态计算<br>One-key from static cal. to NEB cal.         |
| 2.3         | 过渡态振动分析<br>Transition state vibration analysis               |
| 2.4         | 仅保留结构优化输入文件<br>Only keep inputs of optimization              |
| 2.5         | 仅保留过渡态输入数据<br>Only keep inputs of static cal.                |
| 2.6         | 检查过渡态受力情况<br>Check the stress of transition state            |
| 2.7         | 检查过渡态各态原子距离<br>Check the atomic distance of transition state |
| 2.8         | 检查过渡态计算结果<br>Check the results of transition state           |
| 2.9         | 检查过渡态振动分析结果<br>Check the results of vibration analysis       |

2.1 功能，在初末态的结构优化完成后，一键检查结果、拷贝 `CONTCAR` 为 `POSCAR`、设置新的 `INCAR`、前检查、提交静态计算任务。

2.2 功能，在初末态的静态计算完成后，一键检查结果、根据初末态的稳定结构的原子距离差之和除以 0.8 自动插入中间态、设置新的 `INCAR`、提交过渡态计算任务。

2.3 功能，在过渡态计算完成后，自动读取初态、末态、鞍点态的结构，确定迁移的原子，修改 `POSCAR` 文件，设置新的 `INCAR`，提交振动分析任务，计算迁移原子在初态、末态、鞍点态时的振动频率。

2.4 功能，在过渡态计算出现错误或其他原因需要重新计算时，回滚到第一步初末态结构优化阶段。删除当前目录下的所有文件和文件夹，仅保留 `ini/Opt/`

下和 `fin/Opt` 下的 5 个输入文件 (INCAR, POSCAR, POTCAR, KPOINTS 和 Vasp.sh), 而后可使用 2.1 功能重新提交任务。

2.5 功能, 在过渡态计算出现错误或其他原因需要重新计算时, 回滚到 NEB 计算阶段。删除目录下的文件和文件夹, 仅保留 `ini/`和 `fin/`文件夹下所有内容, 而后可使用 2.2 功能重新提交任务。

2.6 功能, 过渡态计算中或计算结束不收敛时, 检查受力情况。一键打印各个离子步时各个中间态的原子最大受力及他们之和。根据原子最大受力和最小时对应的步数, 快捷查找到过渡态搜索中较为合理的中间结构, 进行进一步分析和计算。

2.7 功能, 过渡态计算中或计算结束不收敛或计算完成后, 检查各中间态原子距离。快捷查看过渡态搜索中是否有某个中间态弛豫到不可预测的结构导致计算不收敛。

2.8 功能, 在过渡态计算中或完成后, 检查当前目录及所有子目录下的 NEB 计算结果(忽略静态计算和结构优化), 如 OUTCAR 或者 log 中有错误(ERROR) 或警告(WARNING) 将提示所在位置, 检查完成后输出结果。输出结果包含过渡态计算路径、各中间态的编号、体系总能、势垒等信息。

2.9 功能, 在过渡态振动分析完成后, 检查当前目录及所有子目录下的原子振动频率(即尝试频率) 并计算有效频率。

Test 模块提供了一键截断能测试和 K 点测试功能。通常, 一个体系在大规模进行计算和分析之前, 需要进行截断能测试和 K 点测试确定合适的 ENCUT 设置和 KPOINTS 设置。本程序提供的 Test 模块各功能列表如表 4.3 所示。

表 4.3 Test 模块功能列表。

Table 4.3 List of Test module.

| 标签<br>Label | 功能<br>Function                |
|-------------|-------------------------------|
| 3.1         | 截断能测试<br>One-key ENCUT test   |
| 3.2         | K 点测试<br>One-key K-point test |

做截断能测试的目的是选取一个合适的截断能, 截断能决定了 VASP 计算过程中被作为赝势处理的电子波函数的范围。截断能太小, 计算得到的体系总能不

可信，截断能太大，计算中迭代需要花费大量资源。

3.1 功能，提供了一键进行截断能测试得到合理的截断能的功能。

做 K 点测试的目的是选取一个合适的 KPOINTS 设置，K 点决定了 VASP 计算过程中倒空间的网格分隔点数，体系越大，合适的 K 点网格一般越小。

3.2 功能，提供了一键进行 K 点测试得到合理的 K 点设置的功能。

#### 4.2.2 底层：API 部分

API 部分为有 python 基础的研究者提供了本程序通用功能的接口。通过库便捷调用相关功能，以实现自定义计算和高通量计算等功能。库名：VaspCZ.zzdlb，包含：Shell 模块、File 模块和 Vasp 模块，该库在安装本程序时自动安装，使用本库在 python 交互界面或.py 文件中导入库即可：

```
1. import VaspCZ.zzdlb as zzd
```

API 部分的 Shell 模块提供了便捷获取控制台输出的接口，模块详细的接口函数、传入参数、功能和返回值见表 4.4。

表 4.4 Shell 模块 API 接口。

Table 4.4 Application programming interface of Shell module.

| 标签  | 代码                       | 功能名称                              |
|-----|--------------------------|-----------------------------------|
| 1.1 | zzd.getshellResult(code) | 返回 shell 命令控制台输出的结果，由每一行组成一个元素的列表 |

使用本模块可以实现从 python 程序中调用顶层：程序部分的功能。如：调用 1.8 功能“后处理并打印计算结果”，并将计算结果存储到变量 ret 中，代码如下：

```
1. ret = zzd.getshellResult('VaspCheckResults.py')
```

类似地，该函数也可获取到超算平台各命令的返回值（如：当前任务数目、任务状态等），便于在此基础上开发复杂功能。

API 部分的 File 模块提供了便捷的文件处理功能，详细接口见表 4.5。

表 4.5 File 模块 API 接口。

Table 4.5 Application programming interface of File module.

| 标签  | 代码                                                                              | 功能名称                                                                          |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 2.1 | <code>zsd.File.openFile(path,[mode='r', data=None])</code>                      | 读取文件或保存文件                                                                     |
| 2.2 | <code>zsd.File.substituteData(data, keywords, newline, [mode='default'])</code> | 传入文件数据，给出关键词和新行，默认情形搜索出现第一次出现关键词的行并替换，mode 不等于 default 时替换全部出现关键字的行，返回替换后的数据。 |
| 2.3 | <code>zsd.File.getLine(data,keywords)</code>                                    | 给出关键词，搜索有关键词的第一行并返回，返回为字符串和所在的行索引。该功能用于获取特定行信息或者用于判断。                         |
| 2.4 | <code>zsd.File.getAllline(data, keywords)</code>                                | 给出关键词，返回所有带有关键词的所有行，返回为列表。该功能用于选择性获得文件特定行。                                    |
| 2.5 | <code>zsd.File.getNullline(data)</code>                                         | 获取文件数据中是空位的索引。                                                                |
| 2.6 | <code>zsd.File.Vaspsh_path()</code>                                             | 获取 VaspCZ 软件默认的 PBS 提交任务脚本 Vasp.sh 所在的文件路径。                                   |
| 2.7 | <code>zsd.File.VaspCZ_src_path()</code>                                         | 获取 VaspCZ 安装的源码路径。                                                            |
| 2.8 | <code>zsd.File.VaspCZ_software_path()</code>                                    | 获取 VaspCZ 安装的软件路径。                                                            |
| 2.9 | <code>zsd.File.Vasp_pseudo_path()</code>                                        | 获取 VaspCZ 安装时设置的赝势文件夹路径。                                                      |

使用该模块可以简单地读取和修改文件数据，如在一键截断能测试中，需要修改 VASP 输入文件 INCAR 中的截断能 ENCUT，截断能从 200 到 700 eV，间隔 50 eV，则简单的实现为：

```
1. for encut in range(200, 701, 50): # 用循环批量处理截断能。
2.     data = zsd.File.openFile('INCAR', 'r') # 以 r(read)模式读取 INCAR 文件，每一行为一个元素写入 data 列表变量中。
3.     data_new = zsd.File.substituteData(data=data, keywords='ENCUT', newline='ENCUT='+encut) # 修改 INCAR 中的带有关键词'ENCUT'的行为'ENCUT=当前循环的截断能'
```

类似地，高通量计算中输入文件的批量修改均可用该函数实现。

API 部分的 Vasp 模块提供了编写高级 Vasp 计算辅助程序的功能，详细接口见表 4.6。

表 4.6 Vasp 模块 API 接口。

Table 4.6 Application programming interface of Vasp module.

| 标签  | 代码                                                           | 功能名称                                                                                                                                                    |
|-----|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3.1 | zsd.Vasp.decode_POSCAR(POSCAR)                               | 解码 POSCAR，返回一个基矢、原子种类、原子数目、每个原子的位置（取前 4 位）。                                                                                                             |
| 3.2 | zsd.Vasp.modify_POSCAR_ele(old_ele, new_ele)                 | 修改当前路径下 POSCAR 的原子种类，适合批量修改。                                                                                                                            |
| 3.3 | zsd.Vasp.gennerate_POTCAR([elements=None, pseudotype='PBE']) | 在当前路径生成 POTCAR 文件，需要在安装中正确设置赝势文件目录，默认赝势文件目录为用户根目录。赝势目录名为：PseudoPotential。                                                                               |
| 3.4 | zsd.Vasp.modify_POSCAR_Selective_Dynamics(data, indexes)     | 根据输入的数据和索引修改 POSCAR，添加 Selective Dynamics，索引所在的位置设置为 T T T，其他位置设置为 F F F。                                                                               |
| 3.5 | zsd.Vasp.modify_INCAR_for_vibration_analysis()               | 修改当前目录的 INCAR 为振动分析的 INCAR 并保存。                                                                                                                         |
| 3.6 | zsd.Vasp.checkInputs()                                       | Vasp 前检查。提交计算任务前，检查当前目录 Vasp 的各项输入文件，将计算信息打印到控制台，包含：计算路径、SYSTEM、截断能、ISIF、离子更新方法、是否有磁性、电子收敛标准、离子收敛标准、原子种类个数、POTCAR 原子类型、KPOINTS 方法、网格大小、任务名、节点数与核数、是否加急。 |
| 3.7 | zsd.Vasp.check_and_qsub([need_input=True])                   | 检查前检查并提交任务。内部集成了上一个检查输入文件函数，推荐该函数。                                                                                                                      |
| 3.8 | zsd.Vasp.keepInputs([addfile=[], workdir='./'])              | 删除工作目录下的文件，仅保留输入文件。默认保留文件为：INCAR，POSCAR，POTCAR，KPOINTS 和 Vasp.sh。                                                                                       |
| 3.9 | zsd.Vasp.checkNEBperiod()                                    | 遍历当前路径下的所有文件夹，如果发现有 NEB 计算，判断 ini 和 fin 分别的计算周期，并返回                                                                                                     |

使用该模块可以实现特定的 VASP 处理功能，如：解码 POSCAR 文件，获取 POSCAR 中的基矢、原子种类、原子数目、每个原子位置等信息，并保存到变量 ret 中，代码如下：

```
1. ret = zsd.Vasp.decode_POSCAR('POSCAR')
```

类似地，调用其他接口能实现想用功能。API 部分各模块详细的接口函数、传入参数、功能和返回值见 API 说明文档[95]。

### 4.3 VaspCZ 应用实例

本节将通过三个实例说明 VaspCZ 软件部分的使用和输出结果，并通过两个

代码实例说明如何使用 API 部分减少代码量, 实现高通量计算。

#### 4.3.1 软件部分实例

实例在安装本程序时自动获得, 实例默认目录为: [HOME]/bin/VaspCZ/examples。

##### 例1. 一键检查结构优化和静态计算结果

cd 进入实例文件下的 1.8 文件夹, 依次输入 vcz-1-8, 即可运行 OS 模块的 1.8 功能: 后检查并打印结果。

输出结果如图 4.5 所示, 自动识别当前目录及所有子目录是否存在结构优化或静态计算, 存在则判断是否完成, 并输出当前的离子步和电子步; 自动检查是否有警告或错误, 如有则打印警告或错误类型及内容; 自动检查各路径下计算的体系总能、步数、磁性、距离和原子最大受力。

|     |                                   |           |     |        |               |
|-----|-----------------------------------|-----------|-----|--------|---------------|
| 01. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_6nn | Done      | 10F | 12     | RMM           |
| 02. | Path:./Te-Energies/Fe108          | Done      | 1F  | 43     | RMM           |
| 03. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_2nn | Done      | 12F | 12     | RMM           |
| 04. | Path:./Te-Energies/Fe107Te1       | Done      | 8F  | 7      | RMM           |
| 05. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1     | Done      | 15F | 9      | RMM           |
| 06. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_5nn | Done      | 10F | 10     | RMM           |
| 07. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_1nn | Done      | 15F | 9      | RMM           |
| 08. | Path:./Te-Energies/Fe107V1        | Done      | 8F  | 11     | RMM           |
| 09. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_4nn | Done      | 12F | 12     | RMM           |
| 10. | Path:./Te-Energies/Fe106Te1V1_3nn | Done      | 12F | 12     | RMM           |
| 11. | 无警告或错误                            |           |     |        |               |
| 12. | 路径                                | 能量        | 步数  | mag    | dist RMS      |
| 13. | .../Fe106Te1V1_6nn                | -862.8140 | 10  | 0.0000 | 0.4859 0.0082 |
| 14. | ...-Energies/Fe108                | -879.4933 | 1   | 0.0000 | 0.0000 0.0000 |
| 15. | .../Fe106Te1V1_2nn                | -862.7920 | 12  | 0.0000 | 0.4653 0.0080 |
| 16. | ...nergies/Fe107Te1               | -873.2808 | 8   | 0.0000 | 0.4551 0.0000 |
| 17. | ...gies/Fe106Te1V1                | -863.5515 | 15  | 0.0000 | 0.4876 0.0000 |
| 18. | .../Fe106Te1V1_5nn                | -862.8245 | 10  | 0.0000 | 0.4708 0.0062 |
| 19. | .../Fe106Te1V1_1nn                | -863.5515 | 15  | 0.0000 | 0.4876 0.0000 |
| 20. | ...nergies/Fe107V1                | -869.0110 | 8   | 0.0000 | 0.1263 0.0000 |
| 21. | .../Fe106Te1V1_4nn                | -862.7821 | 12  | 0.0000 | 0.5201 0.0093 |
| 22. | .../Fe106Te1V1_3nn                | -862.8325 | 12  | 0.0000 | 0.5003 0.0093 |

图 4.5 VaspCZ 软件部分 1.8 功能: 后检查并打印的输出示例。

Figure 4.5 The outputs of function 1.8.

##### 例2. 一键检查过渡态计算和振动分析结果

同理, 在 examples/2.6-2.9 文件夹下调用 2.8 功能可以一键检查过渡态计算结果, 调用 2.9 功能可以一键检查振动分析结果。该文件夹下的实例是 fcc-Fe 中 Fe 原子自扩散的过渡态计算 (该计算中未考虑自旋极化)。

2.8 功能检查过渡态计算结果如图 4.6 所示, 自动判断当前目录及所有子目录中是否存在过渡态计算, 判断该计算是否完成并输出; 自动检查是否有警告或错误; 而后打印当前的过渡态计算结果。第一列 IMAGE0 是初态, IMAGE4 是

末态，IMAGE1、2、3 是中间态，第二列显示出中间态原子的最大受力，第三列是各态的体系总能，第四列是以初态能量为原点的相对能量，IMAGE2 的能量差最高，该中间态即为鞍点态（或称为过渡态），因此 fcc-Fe 中 Fe 自扩散的势垒为 1.39 eV。

|     |                                           |          |             |          |
|-----|-------------------------------------------|----------|-------------|----------|
| 01. | NEBCheckBegins...                         | --func=3 |             |          |
| 02. | Path:./                                   |          |             | NEB计算完成! |
| 03. | log和OUTCAR中无警告                            |          |             |          |
| 04. | Path:[HOME]/bin/VaspCZ/examples/2.6-2.9./ |          |             |          |
| 05. | IMAGE                                     | RMS      | Energy      | Barrier  |
| 06. | 0                                         | 0.000000 | -869.011000 | 0.000000 |
| 07. | 1                                         | 0.007191 | -868.512500 | 0.498500 |
| 08. | 2                                         | 0.004424 | -867.616700 | 1.394300 |
| 09. | 3                                         | 0.007191 | -868.512500 | 0.498500 |
| 10. | 4                                         | 0.000000 | -869.011000 | 0.000000 |
| 11. | NEBCheck done!                            |          |             |          |

图 4.6 VaspCZ 软件部分 2.8 功能：检查过渡态输出结果。

Figure 4.6 The outputs of function 2.8.

2.9 功能检查过渡态振动分析结果如图 4.7 所示，[True, True, False]表示是否分析了初态、鞍点态和末态的原子的振动。由于 fcc-Fe 自扩散的初态和末态是相同的，因此不必分析末态原子的振动。输出表明：扩散原子在初态中三个自由度上的尝试频率（Attempt Frequency）分别为：6.59 THz、6.16 THz 和 4.99 THz，而扩散原子在鞍点态中三个自由度上的尝试频率分别为：6.92 THz、4.67 THz 和 5.82 THz，其中，第三个方向上由 f/i 标识表示出该方向的振动为虚频，是不稳定的。过渡态的有效频率（Effective Frequency）是所有原子在初态时的尝试频率之积与在过渡态时尝试频率之积的商，简化为扩散原子在初态时的尝试频率之积与在过渡态时尝试频率之积的商（不计虚频）[50]，计算结果为该过渡态的有效频率为 6.28 THz。

|     |                                                 |                            |                                                |
|-----|-------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|
| 01. | -----                                           | 开始检查振动分析结果                 | -----                                          |
| 02. | [HOME]/bin/VaspCZ/examples/2.6-2.9/vib_analysis | [True, True, False]        |                                                |
| 03. | [HOME]/bin/VaspCZ/examples/2.6-2.9/vib_analysis |                            |                                                |
| 04. | 1 f =                                           | 6.592458 THz               | 41.421637 2PiTHz 219.900730 cm-1 27.264225 meV |
| 05. | 2 f =                                           | 6.167487 THz               | 38.751465 2PiTHz 205.725224 cm-1 25.506686 meV |
| 06. | 3 f =                                           | 4.988518 THz               | 31.343783 2PiTHz 166.399047 cm-1 20.630860 meV |
| 07. | 1 f =                                           | 6.915127 THz               | 43.449027 2PiTHz 230.663815 cm-1 28.598678 meV |
| 08. | 2 f =                                           | 4.670165 THz               | 29.343510 2PiTHz 155.779920 cm-1 19.314255 meV |
| 09. | 3 f/i =                                         | 5.816549 THz               | 36.546458 2PiTHz 194.019199 cm-1 24.055323 meV |
| 10. | [HOME]/bin/VaspCZ/examples/2.6-2.9/vib_analysis | foreward frequency: 6.2805 |                                                |
| 11. | -----                                           | 检查结束                       | -----                                          |

图 4.7 VaspCZ 软件部分 2.9 功能：检查过渡态振动分析输出结果。

Figure 4.7 The outputs of function 2.9.

### 例3. 过渡态收敛性

能量收敛但力不收敛是过渡态计算中很可能出现的收敛问题, 不收敛有可能是初末态结构不合理所致, 也可能是在计算中结构弛豫到不可预测的结果所致。进入 `examples` 文件夹, 调用 2.6 功能可以对力不收敛的过渡态计算进行分析。

该示例的各中间态在各离子步下时的原子最大受力如图 4.8 所示。中间态共 3 个: 01、02 和 03。由第 2~4 列看出随着计算进行到第 8 离子步时, 各中间态的原子最大受力减小到小于设置的收敛标准 ( $0.01 \text{ eV/\AA}$ ) 以下, 该过渡态计算收敛成功。某些力不收敛的计算表现为在第 7 步将收敛的时候, 原子最大受力不降反升, 最终计算到 100 步都没有收敛, 此时较为合理的中间态结构不是 100 步时的结构, 而是第 7 步的结构。使用 2.6 功能根据最大受力之和最小时所在的离子步判断哪一步的结构较为合理, 而后取出该合理的结构进行进一步分析和计算。

|     |                     |          |          |          |          |
|-----|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| 01. | CheckNEBRMS runs... |          |          |          |          |
| 02. | Step                | 01-RMS   | 02-RMS   | 03-RMS   | 01+02+03 |
| 03. | 1                   | 1.037104 | 2.021187 | 1.037073 | 4.095364 |
| 04. | 2                   | 0.536016 | 0.547372 | 0.536028 | 1.619416 |
| 05. | 3                   | 0.161509 | 0.171973 | 0.161456 | 0.494938 |
| 06. | 4                   | 0.107206 | 0.100033 | 0.107196 | 0.314435 |
| 07. | 5                   | 0.066828 | 0.045721 | 0.066828 | 0.179377 |
| 08. | 6                   | 0.035165 | 0.021158 | 0.035164 | 0.091487 |
| 09. | 7                   | 0.014496 | 0.008725 | 0.014491 | 0.037712 |
| 10. | 8                   | 0.007191 | 0.004424 | 0.007191 | 0.018806 |
| 11. | CheckNEBRMS Done!   |          |          |          |          |

图 4.8 VaspCZ 软件部分 2.6 功能输出结果。

Figure 4.8 The outputs of function 2.6.

#### 4.3.2 API 部分实例

下面两个例子中, 例 4 说明了如何调用 VaspCZ.zzdlb 库降低代码量完成自定义计算, 例 5 说明了如何调用该库实现高通量计算。

#### 例4. 14 行代码实现一键截断能测试程序

进行截断能测试的原理是在 INCAR 中分别设置截断能分为 200、250、300、... 700 eV, 进行结构优化计算。一般来说截断能越高, 体系总能越准确, 但资源消耗也越大。随着截断能增加, 体系能量相差小于  $0.001 \text{ eV}$  每原子即可确定合适的截断能。程序设计思路为: 当前目录准备好 VASP 输入文件, 每个截断能创建一个文件夹, 拷贝输入文件到文件夹内, 修改 INCAR 中的截断能设置, 进行前

检查并提交任务，计算结束用软件部分 OS 模块 1.8 功能后检查确定合适的截断能。实现脚本为 Vasp\_ENCUT\_Test.py，代码在 VaspCZ 安装目录 /examples/API/example\_1 下，在命令行界面输入：python3 Vasp\_ENCUT\_Test.py 即可运行代码实现本功能。

本例中，代码使用了 API 部分的 File 模块的 2.2 接口 substituteData()函数和 Vasp 模块的 3.7 接口 check\_and\_qsub()函数，将近百行代码缩短到 14 行，大大简化了开发难度。

代码源码如下

Vasp\_ENCUT\_Test.py

```

1. import os, sys
2. import VaspCZ.zzdlib as zzd
3. zzd.getshellResult(f'{zzd.File.VaspCZ_src_path()}/VaspKeepInputs.py') # 仅保留输入文件。
4. for encut in range(200, 701, 50): # 用循环批量处理截断能。
5.     os.mkdir(str(encut)) # 创建以截断能命名的文件夹。
6.     os.system(f'cp * {encut}/') # 将当前目录下的所有文件拷贝到截断能文件夹。
7.     os.chdir(str(encut)) # 工作目录进入到截断能文件夹，循环末尾必须带退出返回上一级工作目录。
8.     data = zzd.File.openFile('INCAR', 'r') # 以 r(read)模式读取 INCAR 文件，每一行为一个元素写入 data 列表变量中。
9.     data_new = zzd.File.substituteData(data=data, keywords='ENCUT', newline=f'ENCUT={encut}') # 修改 INCAR 中的带有关键词 'ENCUT' 的行为 'ENCUT=当前循环的截断能'
10.    zzd.File.openFile('INCAR', 'w', data=data_new) # 以 w(write)模式写入 INCAR 文件，写入的数据为修改后的数据 data_new
11.    os.system(f'cp {zzd.File.Vaspsh_path()}/Vasp.sh .') # 将适合本计算平台的 PBS 任务脚本 Vasp.sh 拷贝到当前文件夹，默认在用户根目录下。
12.    zzd.Vasp.modify_Vasp_sh(jobname=f'ENtest{encut}', nodes=1, ppn=8) # 修改 Vasp.sh 当前任务的作业名，核数和节点数。
13.    zzd.Vasp.check_and_qsub() # 前检查并提交任务。
14.    os.chdir('..') # 返回上一级工作目录，与前进入对应，一次循环一进一出。

```

### 例5. 批量提交结构优化计算任务

本例中计算任务为：对不同的溶质元素（Al、As、Bi、Co、Cr、Ga、Ge、Ir、Mo、Nb、Ni、P、Pb、Rh、Ru、Sb、Si、Sn、Tc、Ti、V、W、Zn、Cu、Mn、Ag、Au、Cd、Hf、Hg、In、Os、Pd、Pt、Sc、Ta、Tl、Zr、Re）进行高通量计

算筛选, 需要获得不同元素作为溶质时在 **bcc-Fe** 中空位辅助下进行扩散的扩散势垒, 如 Wu 等[50]所述。程序设计思路为: 通过 NEB 获得扩散势垒, 需要执行如图 4.4 的过渡态一般过程: 先结构优化, 而后静态计算, 最后过渡态计算。编写程序一键提交 39 种溶质元素初态和末态的结构优化共 78 个计算任务, 而后使用软件部分 NEB 模块 2.1 和 2.2 功能一键进行下一步静态计算和过渡态计算。计算完成后使用 2.8 功能后检查一键获得全部扩散势垒。实现脚本为 `Vasp_Batch.py`, 代码在 VaspCZ 安装目录/`examples/API/example_2` 下, 在命令行界面输入: `python3 Vasp_Batch.py` 即可运行代码实现本功能。

本例中, 使用了 `VaspCZ.zzdlb` 库实现高通量计算, 十分方便。

代码源码如下:

## Vasp\_Batch.py

```

1. import os
2. import VaspCZ.zzdlib as zzd
3.
4. def run(elements, nodes, ppn):
5.     for ele in elements: # 循环遍历所有元素
6.         if not os.path.isdir(ele): # 如果元素文件夹
7.             os.mkdir(ele)
8.             os.system(f'cp -rf prepare/* [11]') # 强制拷贝(包含文件夹)prepare 下的
           所有文件和文件夹到该元素文件夹下。
9.             # os.chdir(ele) # 创建以元素命名的文件夹
10.            for infi in ['ini', 'fin']: # 循环遍历初态和末态
11.                os.chdir(f'{ele}/{infi}/Opt') # 进入元素文件夹下的初态/末态下的
              Opt 文件夹, 共 3 层目录。后面需要退出三层目录
12.                # INCAR、KPOINTS 无需改变
13.                # POSCAR 内元素改为当前元素
14.                zzd.Vasp.modify_POSCAR_ele(oldele='Cr', new_ele=ele) # 修改旧元
              素 'Cr' 修改为当前元素
15.                # 产生与 POSCAR 元素种类对应的 POTCAR
16.                zzd.Vasp.generate_POTCAR(elements=None, pseudotype='PBE') # ele
              mens=None 时, 产生的 POTCAR 与当前目录的 POSCAR 对应
17.                # 产生 Vasp.sh
18.                os.system(f'cp {zzd.File.Vaspsh_path()}/Vasp.sh .') # 拷贝
              Vasp.sh 到当前目录。
19.                jobname = f'ex2_{ele}{infi[0]}0' # 任务名, 如: ex2_Cr_i0、
              ex2_Cr_f0
20.                zzd.Vasp.modify_Vasp_sh(jobname=jobname, nodes=nodes, ppn=ppn)
              # 修改 Vasp.sh 内的任务名、所需节点数、核数
21.                zzd.Vasp.check_and_qsub(need_input=True) # 前检查和提交任务
22.                os.chdir(' ../../..') # 退出三层目录
23.
24. if __name__ == '__main__':
25.     elements = 'Al,As,Bi,Co,Cr,Ga,Ge,Ir,Mo,Nb,Ni,P,Pb,Rh,Ru,Sb,Si,Sn,Tc,Ti,V
              ,W,Zn,Cu,Mn,Ag,Au,Cd,Hf,Hg,In,Os,Pd,Pt,Sc,Ta,Tl,Zr,Re'.split(',')
26.     nodes = 1 # 任务所需节点数
27.     ppn = 8 # 任务所需核数
28.     run(elements, nodes, ppn)

```

其他的高级功能实现见 VaspCZ 安装目录/sourcecode 文件夹下。

#### 4.4 本章小结

本章是对方法论的补充和发展。为了满足 VASP 快速提交任务、便捷检查的需求,模块化设计了三个模块,并提供了用户界面,为广大使用 VASP 在超算平台上进行材料研究的工作者提供了提高效率的辅助程序 VaspCZ。VaspCZ 软件同时提供了 API 接口,为研究者提供了编写高级应用(如 VASP 高通量计算)更便捷的 python 库。本程序的开发极大地提高了作者在材料计算中的效率,希望本程序的发布能为广大材料理论计算研究者带来便利。

目前,本程序已在 GitHub 免费开源,开源许可[\[96\]](#)。安装使用说明文档见网页[\[94\]](#)。所需 python 及环境安装教程见网页[\[97\]](#)。



## 第 5 章 裂变产物及合金元素在 bcc-Fe 中的行为

### 5.1 研究现状

元素迁移在沉淀、退火、蠕变、腐蚀等材料的动力学过程中起着重要作用。氢、硼、碳等原子尺寸较小的元素在金属中通常表现为间隙原子，而对于过渡态的金属溶质元素，如铬、镍、钼等，原子尺寸和基体元素相当，通常以固溶方式存在于体相中。从微观缺陷动力学的角度出发，非金属元素诸如 H[98]、He[99]、B[100]、C[101]等和金属溶质诸如 Cr[102]、Mo[103]、Nb[50]、Ti[104]、Al[50]、Co[105]、Cu[106]、Mn[107]、Ni[108]和 W[50]等的在体相 bcc-Fe 中的缺陷动力学行为，已经被人们通过第一性原理方法或分子动力学模拟广泛地进行了研究。Te 作为熔盐反应堆（MSR）的主要裂变产物之一，近年来，人们对其在镍基合金中的稳定性和化学成键进行了系统的研究。例如，WangCY 等人[109]研究了碲在镍的晶界、表面以及体相中的稳定性。结果表明，由于碲的原子尺寸较大，在能量上容易形成于镍的替代位而非间隙位，且碲在晶界界面层容易偏析。Te 沿  $\Sigma 3$  晶界的扩散势垒为 0.74 eV，比  $\Sigma 9$  和  $\Sigma 11$  晶界困难。LiuWG 等人[31]研究了镍的  $\Sigma 5$  晶界中 Te 的行为。结果表明，镍的  $\Sigma 5$  晶界的膨胀主要由于 Te 的原子尺寸较大和强的 Ni-Te 键削弱了周围的 Ni-Ni 键，这也是 Te 致晶界解离的原因。JiaYY 等人[29]用实验研究了在 773-1173K 温度范围内 Te 在镍中的扩散行为。结果表明，在低于 900°C(1173K)时，Te 向镍内扩散的主要机制是晶界扩散，而在 1000°C(1273K)时，晶格扩散加剧，成为主要扩散机制。然而，目前对 Te 在铁基合金中的行为，特别是 Te 在铁基合金中的性质及扩散行为研究较少。

本工作中，作者采用第一性原理方法，结合爬坡-微动弹性带过渡态方法（CI-NEB）和九频模型理论，系统地研究了 Te 和合金元素（Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni 和 W）在 bcc-Fe 中的扩散行为。首先，我们研究了 Te 在铁中的稳定性及其与空位的结合行为。而后，我们通过形成焓、扩散势垒、指前因子、激活能讨论了空位辅助机制下的 Te 的扩散性质。最后，我们将 Te 的扩散性质与奥氏体和铁素体不锈钢中的主要合金元素的扩散性质进行了对比。本文的结果将有助于理解 Te 在不锈钢中的基本行为及其扩散性质，对不锈钢在熔盐堆中的应

用提供帮助。

## 5.2 研究方法和参数设置

第一性原理的计算采用在自旋极化密度泛函理论（DFT）框架内的维也纳大学从头算模拟软件包（VASP）[59, 85, 86]。自洽 Kohn-Sham 方程使用广义梯度近似（GGA）[66]的自旋极化 PBE 交换关联函数的投影式放大波（PAW）[110]方法求解。平面波的截止能量为 400 eV，这足以保证收敛且与更高截断能相比总能差约 0.01 eV。使用共轭梯度算法计算离子弛豫到局部能量最小，收敛标准为能量差小于  $10^{-6}$  eV 且每个原子上的受力到小于 0.01 eV/Å。使用 CI-NEB[82, 83]方法计算扩散势垒的最低能量路径。通过求解 Hessian 矩阵，获得  $\Gamma$  点的频率作为原子的振动频率。

Bcc-Fe 的体相采用  $3 \times 3 \times 3$  的超胞共 54 个原子来模拟。K 点收敛性测试表明  $4 \times 4 \times 4$  的 Monkhorst-Pack[111]网格是足够的。与  $6 \times 6 \times 6$  的网格相比，总能量差小于 0.005 eV。结构弛豫计算得到 bcc-Fe 的晶格常数和局域磁矩分别为 2.825 Å 和 2.12  $\mu\text{B}/\text{atom}$ ，分别与 2.825-2.86 Å[50, 112, 113]和 2.2  $\mu\text{B}/\text{atom}$ [112]的结果一致（见表 3.1）。

Te 在铁基体中的间隙位和置换位的溶解能  $E_{dis}$  分别定义为[114]:

$$E_{dis} = E_{Fe_nTe_1} - E_{Fe_n} - \frac{1}{m} E_{Te_m} \quad (5.1)$$

$$E_{dis} = E_{Fe_{n-1}Te_1} - \frac{n-1}{n} E_{Fe_n} - \frac{1}{m} E_{Te_m} \quad (5.2)$$

式中， $E_{Fe_nTe_1}$  为 bcc-Fe 中包含 1 个填隙 Te 原子时的体系总能， $E_{Fe_{n-1}Te_1}$  为 bcc-Fe 中 1 个 Fe 原子被 Te 原子替代时的体系总能， $E_{Fe_n}$  为包含  $n=54$  个原子的无缺陷 bcc-Fe 基体（空间群：Im $\bar{3}$ m）的体系总能， $E_{Te_m}$  为包含  $m=3$  个原子的简单三角碲（空间群：P3 $_2$ 21）的体系总能[115]。

根据 2.4.1 节中的推导，bcc 晶格中元素的扩散系数阿列尼乌斯（Arrhenius）形式[45]为:

$$\begin{cases} D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \\ D_0 = a_0^2 f v^* \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_b}{k_B}\right) \\ Q = E_m + H_f + H_b \end{cases} \quad (5.3)$$

采用 bcc 晶格的九频模型描述，公式 5.3 中的各项的计算及表达式如公式 2.29 到公式 2.39 所示，此处只作简单描述。

式中  $a_0$  是晶格常数， $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K 是玻尔兹曼常数， $T$  是开尔文温度。

对于空位辅助扩散机制，指前因子  $D_0$  是温度独立项，与晶格常数、关联因子、有效频率、空位形成熵、binding 形成熵有关，激活能  $Q$  是空位形成焓、binding 形成焓和扩散势垒之和。值得注意的是，阿列尼乌斯公式中的指前因子  $D_0$  与激活能  $Q$  是一对的，指前因子也会在数量级上影响扩散系数。人们在将不同的扩散机制推导为阿列尼乌斯形式时，有的项纳入到  $D_0$  中，有的项目纳入到  $Q$  中。因此，直接对比空位辅助扩散和晶界扩散下的激活能  $Q$  来说明元素扩散快慢是不可取的，还需考虑指前因子上的差别。

关联因子  $f$  表达了溶质与空位来回跃迁导致扩散距离为 0 的两次跳跃之间的关联性。有效频率  $\nu^*$  表达了每秒有多少个初始结构的振动尝试被转换到鞍点状态，与德拜频率 ( $\sim 10^{13}$  Hz) 相当，不同扩散过程的有效频率不同。空位形成熵  $\Delta S_f$  表达了在完美晶格中形成空位后引起的混乱度的增加，即熵增。溶质-空位结合熵  $\Delta S_b$  代表已有空位时再引入溶质元素后，溶质与空位结合导致的体系混乱度增加，即熵增。很明显，不同溶质与空位的结合熵不相同。对于纯 Fe 的自扩散，溶质即为基体元素，结合熵为 0。

$E_m$  为扩散势垒，是过渡态中从初态到末态转换过程中需要越过的最低能量障碍，扩散势垒越大，扩散越难发生，扩散势垒为 0 时代表反应自发进行。 $H_f$  是空位形成焓（能），代表在完美晶格中形成空位的难易程度，越大代表空位越难形成，为了与空位形成熵对应，本文均采用空位形成焓的表达，其内涵与其他文献中的空位形成能相同。 $H_b$  是溶质-空位结合焓（能），表达了溶质与空位的相互作用，根据公式 2.38 的定义，结合焓为正时代表溶质与空位相互排斥，为负时相互吸引，绝对值越大代表相互作用越强。

Arrhenius 公式 5.3 中的激活能和指前因子均是宏观项，其展开项为微观项。为了求解元素在 bcc-Fe 中的扩散系数，我们采用第一性原理计算出各个微观项，即可计算出元素宏观的扩散性质。

本文计算得到的 bcc-Fe 铁中的基本性质与文献的对比如表 5.1 所示。铁自扩

散的有效频率为 4.65 THz，与之前的密度泛函理论结果[50, 116, 117]一致。bcc-Fe 中单空位的形成焓为 2.18 eV，与以前的 DFT[50, 116]和实验结果[118]一致。bcc-Fe 中空位的形成焓 $\Delta S_f$ 为  $3.89 k_B$ ，与 Vesteylen 等人[48]的  $3 \times 3 \times 3$  超胞的计算结果  $3.79 k_B$  相符，比  $4 \times 4 \times 4$  超胞的计算结果  $4.14 k_B$  略小。铁自扩散的关联因子为 0.727，与之前的密度泛函理论结果[119]完全一致。

表 5.1 本文中 bcc-Fe 的基本性质。

Table 5.1 The fundamental material parameters of bcc iron in this work.

|                                                   | Present work | Ref.                                                                        |
|---------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Lattice parameter $a_0$ (Å)                       | 2.825        | 2.825 <sup>a</sup> , 2.834 <sup>b</sup> , 2.87 <sup>c</sup>                 |
| Spin magnetic moment per atom $\mu_B$             | 2.12         | 2.2 <sup>b</sup>                                                            |
| Vacancy formation enthalpy $H_f$ (eV)             | 2.18         | 2.22 <sup>a</sup> , 2.18 <sup>d</sup> , $2.0 \pm 0.2$ <sup>e</sup>          |
| Vacancy formation entropy $S_f(k_B)$              | 3.89         | 4.1 <sup>d</sup> , 2.1 <sup>f</sup> , 3.79 <sup>g</sup> , 4.14 <sup>g</sup> |
| Self-diffusion correlation factor $f_0$           | 0.727        | 0.727 <sup>h</sup>                                                          |
| Self-diffusion effective frequency $\nu_0^*(THz)$ | 4.67         | 4.65 <sup>a</sup> , 6 <sup>d</sup> , 4.9 <sup>i</sup>                       |

<sup>a</sup> DFT result from Wu (2016) [50].

<sup>b</sup> DFT result from Zhang (2015) [112].

<sup>c</sup> Experimental data from Kittle (1996) [113].

<sup>d</sup> DFT result from Messina (2014) [116].

<sup>e</sup> Experimental data from Deschepper (1983) [118].

<sup>f</sup> Pair-potential approach result from Hatcher (1979) [120].

<sup>g</sup> DFT result from Vesteylen (2017) [48].

<sup>h</sup> DFT result from Murali (2011) [119].

<sup>i</sup> DFT result from Domain (2005) [117].

### 5.3 结果与讨论

#### 5.3.1 Te 在铁中的稳定性

碲 (Te) 是氧族第五周期的半金属化学元素, 其原子半径为  $1.43 \text{ \AA}$ , 远大于基体元素铁 ( $1.26 \text{ \AA}$ )。如 2.2 节所述, 存在于晶体体相中的溶质元素, 可能占据晶格中的间隙位或置换位。因此, 本文初步研究了 Te 在 bcc-Fe 中可能的对称位置的溶解行为及其与空位的结合, 以确定它们的稳定性。

以 Te 为填隙物, 四面体和八面体间隙位的溶解能分别为  $8.10$  和  $9.12 \text{ eV}$ 。比较而言, Te 在置换位的溶解能为  $1.03 \text{ eV}$ , 明显低于间隙位, 表明 Te 在能量上更倾向于占据 bcc-Fe 的替代位。这一结果与 Ni 类似, 较大的原子半径导致其作为间隙原子的不稳定性[31, 109]。对于替代的碲, 不同数目的 Te 与空位的结合形成不同的团簇, 考虑不同团簇 Te-V, Te-V<sub>2</sub>, Te-V<sub>3</sub> 和 Te<sub>2</sub>-V, 其最稳定的原子组态如图 5.1 所示。

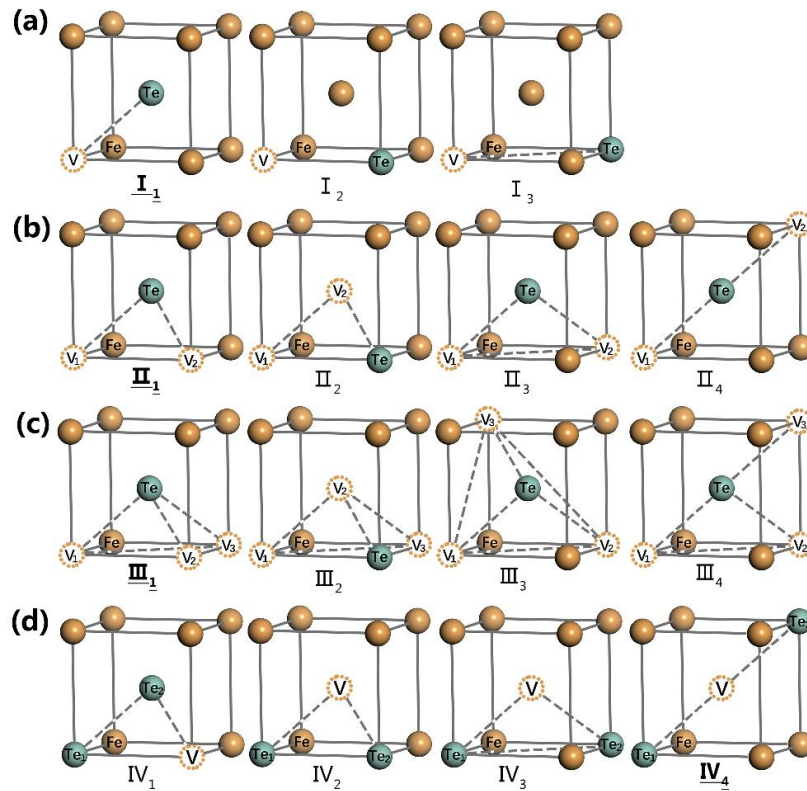


图 5.1 bcc-Fe 中  $Te_xV_y$  团簇的典型原子组态: (a) Te-V; (b) Te-V<sub>2</sub>; (c) Te-V<sub>3</sub>; (d) Te<sub>2</sub>-V。

Figure 5.1 The typical atomic configurations of  $Te_xV_y$  clusters in bcc iron: (a) Te-V; (b) Te-V<sub>2</sub>; (c) Te-V<sub>3</sub>; (d) Te<sub>2</sub>-V.

计算得 bcc-Fe 中不同原子组态的形成焓如表 5.2 所示。结果表明, bcc-Fe 的单空位形成焓为 2.18 eV, 计算结果与前人用 PAW-PW91 势计算的结果 2.16 eV 一致[121], 也与实验测量值  $2.0\pm0.2$  eV 一致[118]。如图 5.1 (a) 所示, 单空位与 Te 的结合焓形成不同的组态 ( $I_1$ 、 $I_2$ 、 $I_3$ ) 时, 对应空位与 Te 的相对位置为 1NN、2NN 和 3NN, 相应的结合焓分别为 -0.82、-0.21 和 -0.07 eV。负结合焓表明在能量上空位与 Te 结合成溶质-空位对 (Te-V 对) 是有利的, 且组态  $I_1$  对应的 1NN 关系的 Te-V 对最稳定。

表 5.2 bcc-Fe 中空位的形成焓及其与取代碲的结合焓。各团簇最稳定的组态用粗体显示。

**Table 5.2 The formation enthalpies of vacancies and their binding enthalpies with the substitutional tellurium in bcc iron. The most stable atomic configurations are shown in bold.**

| Case           | Config                 | $H_f$ (eV)                                                                 | Case               | Config                 | $H_b$ (eV)   |
|----------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|--------------|
| V <sub>1</sub> |                        | <b>2.18</b> , 1.86 <sup>a</sup> , 2.16 <sup>b</sup> , 2.0±0.2 <sup>c</sup> | Te-V <sub>1</sub>  | <b>I<sub>1</sub></b>   | <b>-0.82</b> |
|                |                        |                                                                            |                    | I <sub>2</sub>         | -0.21        |
|                |                        |                                                                            |                    | I <sub>3</sub>         | -0.07        |
| V <sub>2</sub> | <b>II<sub>1</sub></b>  | <b>4.12</b> , 4.126 <sup>b</sup>                                           | Te-V <sub>2</sub>  | <b>II<sub>1</sub></b>  | <b>-1.44</b> |
|                | II <sub>2</sub>        | 4.18, 4.136 <sup>b</sup>                                                   |                    | II <sub>2</sub>        | -1.07        |
|                | II <sub>3</sub>        | 4.35, 4.351 <sup>b</sup>                                                   |                    | II <sub>3</sub>        | -1.26        |
|                | II <sub>4</sub>        | 4.3, 4.265 <sup>b</sup>                                                    |                    | II <sub>4</sub>        | -1.21        |
| V <sub>3</sub> | <b>III<sub>1</sub></b> | <b>6.05</b> , <b>6.70</b> <sup>b</sup>                                     | Te-V <sub>3</sub>  | <b>III<sub>1</sub></b> | <b>-1.97</b> |
|                | III <sub>2</sub>       | 6.17, 6.14 <sup>b</sup>                                                    |                    | III <sub>2</sub>       | -2.08        |
|                | III <sub>3</sub>       | 6.49                                                                       |                    | III <sub>3</sub>       | -2.15        |
|                | III <sub>4</sub>       | 6.23, 6.21 <sup>b</sup>                                                    |                    | III <sub>4</sub>       | -1.8         |
|                |                        |                                                                            | Te <sub>2</sub> -V | IV <sub>1</sub>        | -0.93        |
|                |                        |                                                                            |                    | IV <sub>2</sub>        | -1.28        |
|                |                        |                                                                            |                    | IV <sub>3</sub>        | -1.64        |
|                |                        |                                                                            |                    | <b>IV<sub>4</sub></b>  | <b>-1.77</b> |

a Molecular dynamics (MD) result from Wang (2010) [122].

b DFT result from Kandaskalov (2013) [121].

c Experimental data from Deschepper (1983) [118].

当引入双空位时, 双空位分别形成相对位置为 2NN, 1NN, 3NN 和 5NN 的组态时, 形成焓分别为 4.12, 4.18, 4.35 和 4.30 eV, 这与以前的密度泛函理论计算结果[121]一致。对于 Te-V<sub>2</sub> 团簇, 典型的原子组态为图 5.1 (b) 中的 II<sub>1</sub>、II<sub>2</sub>、II<sub>3</sub> 和 II<sub>4</sub>, 这些团簇的结合焓比 Te-V 对的结合焓具有更大的负值, 分别为 -1.44, -1.07, -1.26 和 -1.21 eV。通过分析 Te-V 对和 Te-V<sub>2</sub> 团簇的结合焓, 发现相对致密的原子组态在能量上更为有利。原子组态的稀疏性可以简单地通过碲与两个空

位的相对距离之和来确定。例如，对于两个空位均位于碲 Te 的 1NN 位的局部结构，两个空位之间的距离对应于组态的稀疏性。对于  $\text{II}_1$  结构，两个空位位置关系为 2NN，与具有 3NN 和 5NN 位置的  $\text{II}_3$  和  $\text{II}_4$  相比，在能量上是有利的。另一结论是对相对致密性相同的组态而言，所有空位都倾向于与 Te 形成 1NN 关系。例如，对于组态  $\text{II}_2$ ，一个空位位于 Te 的 1NN 位，另一个空位位于 Te 的 2NN 位，组态  $\text{II}_2$  和组态  $\text{II}_1$  的三者（Te 原子和两个空位）距离的和是相等的，但组态  $\text{II}_1$  的结合焓更负。这表明 Te-多空位团簇倾向于聚集在一起形成致密组态，紧致到最小而又细分时，所有空位都倾向于与 Te 形成最近邻关系。简而言之，Te 与空位有相互吸引作用，空位喜欢聚集在 Te 原子周围。对于 Te- $\text{V}_3$  团簇有类似的结果，最稳定的结构为图 5.1 (c) 中的  $\text{III}_1$ 。

多 Te-空位团簇的组态如图 5.1(d) 所示的。两个 Te 相对位置为 1NN、2NN、3NN 和 5NN 时对应的结合焓分别为分别为 -0.93、-1.28、-1.64 和 -1.77 eV，结合焓的变化趋势表明 Te 原子不喜欢彼此靠近，因此多 Te-空位团簇难以形成。

根据公式 5.3，自扩散/溶质扩散系数在很大程度上取决于激活能  $Q$ 。 $Q$  越低，扩散系数越大。 $Q$  由三部分组成，扩散能垒  $E_m$ 、空位形成焓  $H_f$  和溶质-空位结合焓  $H_b$ 。本文后续将指出，自扩散、不同溶质扩散的扩散势垒大约小于 1eV。根据对表 5.2 的数据分析，表明随着空位数目的增多，形成焓与之线性正相关[123]，而结合焓略有降低。形成焓是影响激活能的主要因素。越少的空位，形成焓越小，激活能也越小，原子更易于扩散。因此，为了进一步研究  $\text{Te}_x\text{V}_y$  模型的动力学性质，选择形成能相对较低的两种情况，即 Te-V 对和 Te- $\text{V}_2$  团簇，进一步讨论 Te 的扩散行为。

## 5.3.2 溶质-空位对的扩散性质

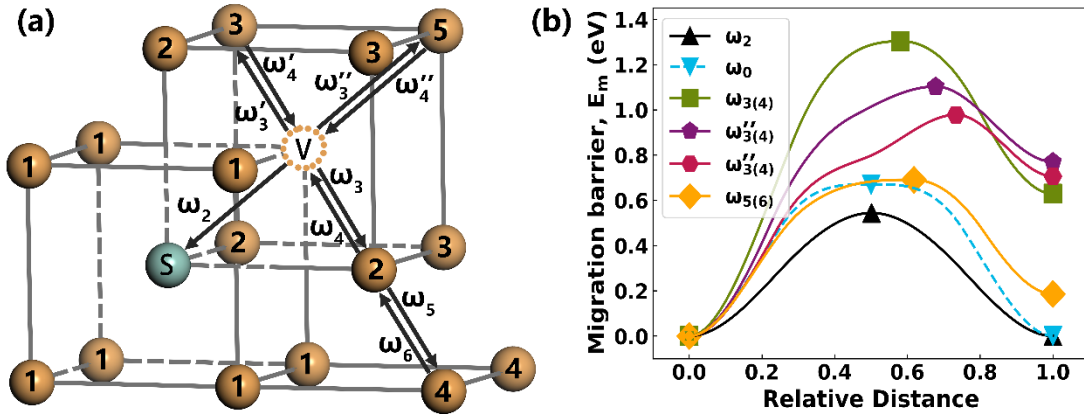


图 5.2 (a) 在 bcc-Fe 中形成的溶质-空位对的通用九频模型示意图, S 表示溶质原子, 数字表示晶格铁原子与溶质原子的相对位置; (b) 在掺 Te 模型中各种晶格扩散过程的相应能量分布, 其中参考态为最近邻 Te-V 对。

Figure 5.2 (a) The illustration of the general nine-frequency model of bcc iron lattice. S denotes the solute atom, the numbers represent the relative positions of lattice iron atoms with respect to the solute atom; (b) The corresponding energy profiles for the various lattice diffusion processes in tellurium-doped model, where the reference state is 1NN Te-V pair.

图 5.2 (a) 显示了 bcc-Fe 中晶格的扩散过程的一般性九频模型。所有扩散过程均表示原子通过 1NN 空位扩散。 $\omega_2$  代表溶质元素与空位交换位置,  $\omega_3$ 、 $\omega'_3$  和  $\omega''_3$  代表空位远离溶质原子 (如 Te 原子) 向 2NN、3NN 和 5NN 位的扩散, 而它们的反向扩散过程是空位与溶质原子靠近的过程, 即对应的  $\omega_4$ 、 $\omega'_4$  和  $\omega''_4$ 。 $\omega_5$  是位于 2NN 的空位扩散到 4NN 位的过程,  $\omega_6$  是其反向过程。除上述跳跃过程外,  $\omega_0$  定义为在无缺陷 Fe 中空位的扩散过程, 即 Fe 的自扩散过程。图 5.2 (b) 显示了 bcc-Fe 中形成 Te-V 对时, 九频模型下各扩散过程对应的能量分布。黑色实线为 Te 扩散到最近邻空位的最低能量路径, 扩散势垒为 0.54 eV。浅蓝虚线为 Fe 的自扩散的最低能量路径, 扩散势垒为 0.67 eV, 稍后将详细分析。

为了全面地了解 bcc-Fe 中各元素的扩散性质，便于通过对比以获取 Te 的扩散行为，本文同时计算了不锈钢中典型合金元素（Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni 和 W）在九频模型下各个扩散过程的扩散性质，不同元素掺杂时相应的能量分布如图 5.3 所示。

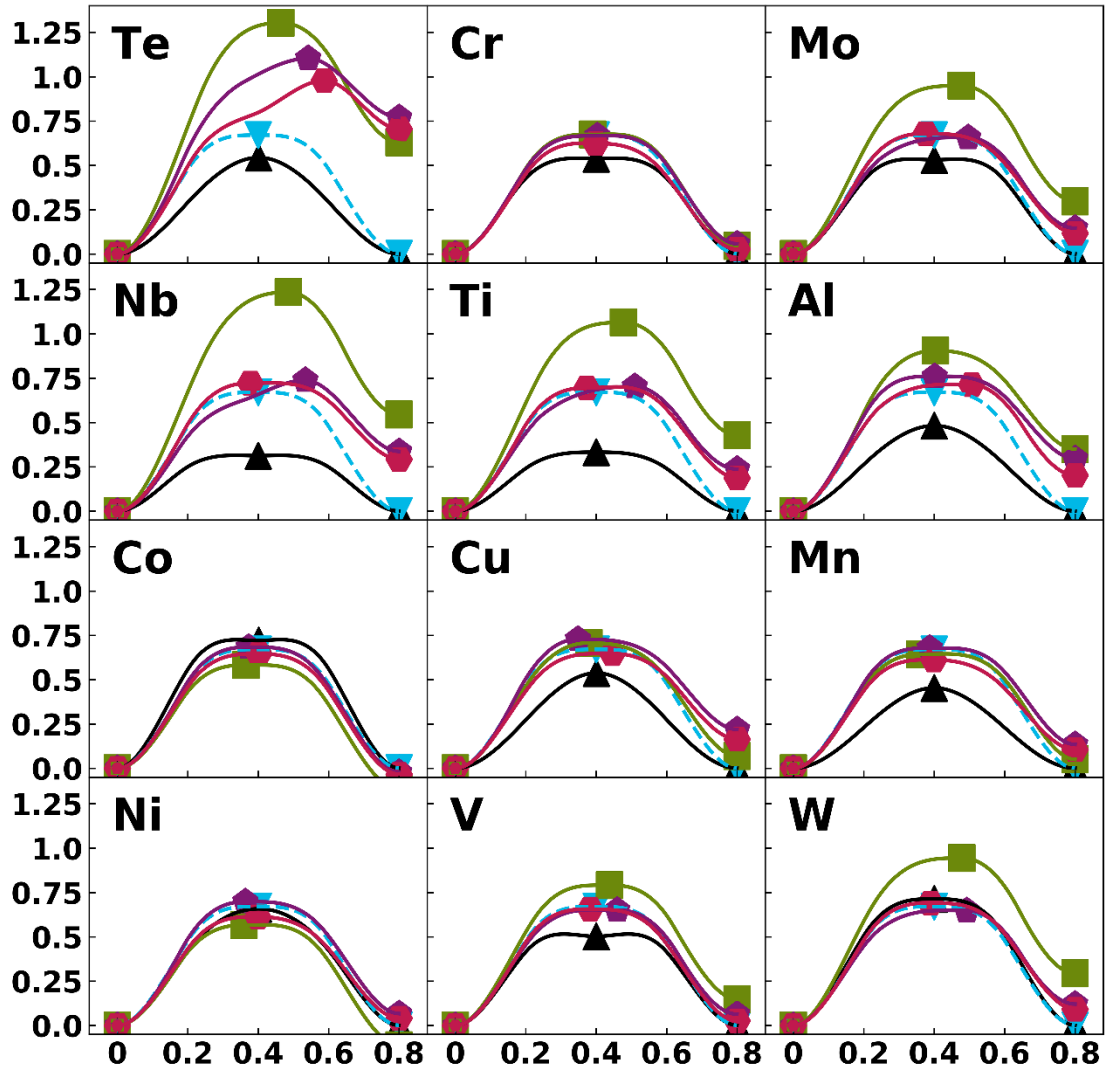


图 5.3 bcc-Fe 不同溶质掺杂时各晶格扩散的最低能量路径。

Figure 5.3 The lowest energy path of lattice diffusion for bcc iron doped with different solutes.

对应的详细扩散势垒和有效跃迁频率如表 5.3 所示。

表 5.3 bcc-Fe 不同溶质掺杂时各晶格扩散的扩散势垒和有效跃迁频率。

Table 5.3 The diffusion barriers and effective transition frequencies of bcc iron doped with different solutes.

|                     | $\omega_0$ | $\omega_2$                                                                    | $\omega_3$        | $\omega'_3$       | $\omega''_3$      | $\omega_5$        | $\omega_4$        | $\omega'_4$       | $\omega''_4$      | $\omega_6$        | $\omega_{2nn}$ |
|---------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| $E_m(\text{eV})$    | 0.67       |                                                                               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                |
|                     | Fe         | 0.69 <sup>a</sup> , 0.65 <sup>b</sup> , 0.69 <sup>c</sup> , 0.55 <sup>d</sup> |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 2.59           |
|                     | Te         | 0.54                                                                          | 1.30              | 1.10              | 0.97              | 0.69              | 0.67              | 0.33              | 0.27              | 0.50              | 2.28           |
|                     | Cr         | 0.54                                                                          | 0.67              | 0.67              | 0.62              | 0.72              | 0.63              | 0.61              | 0.60              | 0.68              | 2.34           |
|                     |            | 0.56 <sup>a</sup>                                                             | 0.69 <sup>a</sup> | 0.68 <sup>a</sup> | 0.64 <sup>a</sup> | 0.72 <sup>a</sup> | 0.65 <sup>a</sup> | 0.62 <sup>a</sup> | 0.61 <sup>a</sup> | 0.69 <sup>a</sup> |                |
|                     | Mo         | 0.53                                                                          | 0.95              | 0.66              | 0.68              | 0.65              | 0.65              | 0.51              | 0.56              | 0.77              | 2.04           |
|                     | Nb         | 0.31                                                                          | 1.24              | 0.62              | 0.72              | 0.62              | 0.70              | 0.28              | 0.43              | 0.78              | 1.57           |
|                     | Ti         | 0.38                                                                          | 1.06              | 0.70              | 0.69              | 0.62              | 0.63              | 0.46              | 0.50              | 0.79              | 1.62           |
|                     | Al         | 0.48                                                                          | 0.90              | 0.76              | 0.71              | 0.63              | 0.55              | 0.46              | 0.51              | 0.61              | 2.56           |
|                     | Co         | 0.72                                                                          | 0.58              | 0.68              | 0.65              | 0.72              | 0.70              | 0.70              | 0.68              | 0.62              | 2.88           |
|                     | Cu         | 0.54                                                                          | 0.71              | 0.73              | 0.65              | 0.72              | 0.64              | 0.51              | 0.48              | 0.54              | 2.87           |
|                     | Mn         | 0.45                                                                          | 0.64              | 0.68              | 0.61              | 0.74              | 0.59              | 0.55              | 0.50              | 0.62              | 2.52           |
|                     | Ni         | 0.66                                                                          | 0.57              | 0.70              | 0.61              | 0.78              | 0.68              | 0.63              | 0.57              | 0.56              | 3.01           |
|                     | W          | 0.71                                                                          | 0.94              | 0.65              | 0.69              | 0.65              | 0.65              | 0.52              | 0.60              | 0.78              | 2.50           |
| $\nu^*(\text{THz})$ | 4.67       |                                                                               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                |
|                     | Fe         | 4.65 <sup>a</sup> , 6 <sup>e</sup> , 4.9 <sup>f</sup>                         |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5.85           |
|                     | Te         | 2.97                                                                          | 5.07              | 5.49              | 5.80              | 4.90              | 4.39              | 4.64              | 5.22              | 4.55              | 3.09           |
|                     | Cr         | 4.95                                                                          | 4.88              | 4.53              | 4.51              | 4.63              | 4.55              | 4.36              | 4.41              | 4.70              | 7.10           |
|                     |            | 5.03 <sup>a</sup>                                                             | 4.92 <sup>a</sup> | 4.58 <sup>a</sup> | 4.57 <sup>a</sup> | 4.70 <sup>a</sup> | 4.59 <sup>a</sup> | 4.38 <sup>a</sup> | 4.44 <sup>a</sup> | 4.64 <sup>a</sup> |                |
|                     | Mo         | 4.61                                                                          | 5.13              | 4.88              | 4.69              | 4.68              | 4.69              | 4.85              | 4.46              | 4.71              | 6.12           |
|                     | Nb         | 4.14                                                                          | 5.28              | 5.05              | 4.77              | 4.77              | 4.66              | 4.91              | 4.32              | 4.70              | 5.28           |
|                     | Ti         | 5.09                                                                          | 5.32              | 4.87              | 4.73              | 4.73              | 4.60              | 4.67              | 4.42              | 4.69              | 7.65           |
|                     | Al         | 5.34                                                                          | 4.83              | 4.69              | 4.91              | 4.64              | 4.13              | 4.22              | 5.21              | 4.39              | 6.63           |
|                     | Co         | 4.53                                                                          | 4.48              | 4.64              | 4.55              | 4.70              | 4.65              | 4.65              | 4.68              | 4.64              | 5.30           |
|                     | Cu         | 3.27                                                                          | 4.45              | 4.81              | 4.53              | 4.85              | 4.41              | 4.37              | 4.72              | 4.48              | 4.57           |
|                     | Mn         | 4.37                                                                          | 4.75              | 4.54              | 4.43              | 4.78              | 4.59              | 4.37              | 4.34              | 4.66              | 6.07           |
|                     | Ni         | 4.15                                                                          | 4.43              | 4.69              | 4.47              | 4.87              | 4.70              | 4.59              | 4.61              | 4.62              | 4.77           |
|                     | W          | 3.48                                                                          | 5.00              | 4.85              | 4.66              | 4.67              | 4.70              | 4.90              | 4.55              | 4.74              | 4.19           |

<sup>a</sup> DFT result from Wu (2016) [50].

<sup>b</sup> DFT result from Murali (2011) [119].

<sup>c</sup> DFT result from Soisson (2007) [124].

<sup>d</sup> Experimental data from Vehanen (1982) [125].

<sup>e</sup> DFT result from Messina (2014) [116].

<sup>f</sup> DFT result from Domain (2005) [117].

特别地，选择铁的自扩散和不锈钢中最重要的合金元素 Cr 的扩散作为参照对象，与 Te 的扩散行为进行了比较。如表 5.3 所示，计算得到 Fe 的 1NN 自扩

散过程的扩散势垒和有效频率为 0.67 eV 和 4.67 THz，与以前的密度泛函理论结果 0.65~0.69 eV[50, 119, 124]和 4.65~6 THz[50, 116, 117]一致。当 Cr 作为杂质元素掺入到铁基材料中时，Cr 扩散到与之成 1NN 关系的空位的扩散势垒和有效频率分别为 0.54 eV 和 4.95 THz，与文献[50]报道的 0.56 eV 和 5.03 THz 的结果也有较好的一致性。本文的主要研究对象 Te 向其 1NN 空位扩散的扩散势垒为 0.54 eV，比 Fe 的自扩散小 0.13 eV，表明 Te 的扩散比 Fe 的自扩散容易。注意到溶质 Te、溶质 Cr 和 Fe 的自扩散的扩散势垒数值相近，但 Te 的有效频率（2.97 THz）远低于 Cr（4.95 THz）和铁的自扩散（4.67 THz）频率。较低的有效频率表明每秒钟 Te 掺杂的初始结构的振动尝试被转换到鞍点状态的数量较少，反应到公式 5.3 中，指前因子变小，从而扩散系数减小，该原子难以扩散。但数值分析表明，Te 较低的有效频率导致的扩散系数减小量仅为 1/3 左右，与较低的激活能导致的扩散系数以几个数量级的增加相比，可以忽略不计。Te 的有效频率较低的原因是 Te 的相对原子质量较大，其掺杂入材料中后，原子在晶格位点上所有三个 DOFs 上振动的频率较小，如：在第三个自由度上，Te 的振动频率为 3.49 THz，而 Cr 的为 5.44 THz。

相对地，Fe 的 2NN 自扩散是非常困难的，计算得到的扩散能垒高达 2.59 eV。Te 向其 2NN 空位扩散的扩散能垒约为 2.28 eV。之前有文献[102]报道过，Cr 向其 2NN 空位扩散的扩散能垒为 2.0 eV。因此，包括 Te 元素在内的溶质几乎不可能通过 2NN 空位直接扩散。此外，前人在从头算[126]和分子动力学模拟[127]的角度也证明了 1NN 空位辅助扩散是最常见的扩散形式。

众所周知，不同的溶质具有不同的原子尺寸和与相邻空位的亲和性，这将不可避免地影响邻近晶格的扩散行为。图 5.4 中绘制了不同溶质（Te、Cr、Mo、Nb、Ti 和 Al）掺杂时九频模型中各个扩散过程的扩散能垒。根据图 5.2（a）中的九频模型所示，所有扩散过程可分为三种典型情况，对应于图 5.4 中三个不同的背景颜色，以阐明溶质对晶格迁移的局部影响。一是绿色背景所示，代表溶质元素扩散到 1NN 空位的过程（ $\omega_2$ ），二是蓝色背景所示，代表该溶质存在时，Fe 扩散到空位位置且靠近溶质的过程（或称溶质与空位解离过程）（ $\omega_3$ 、 $\omega'_3$ 、 $\omega''_3$ 和 $\omega_5$ ），三是黄色背景所示，与上相反的过程，代表 Fe 扩散远离溶质的过程（或称溶质与空位结合过程）（ $\omega_4$ 、 $\omega'_4$ 、 $\omega''_4$ 和 $\omega_6$ ）。Fe 的自扩散，所有扩散过程扩散势垒均

为 0.67 eV，当溶质掺杂后，Fe 的扩散势垒有较大变化（0.27~1.30 eV）。溶质 Te 存在时，溶质与空位解离过程的扩散势垒分别为 1.30、1.10、0.98 和 0.69 eV，分别比铁的自扩散高 0.63，0.43，0.31 和 0.02 eV。而溶质与空位的结合过程则变得简单，对应扩散势垒分别 0.67，0.33，0.27 和 0.50 eV。这表明 Te 与空位具有良好的亲和性，Te 的存在会较大程度地影响 Fe 原子的扩散。对比其他合金元素，可以看到，Cr 和 Mo 掺杂对 Fe 原子扩散影响不大，或称 Cr 和 Mo 与 Fe 具有良好的兼容性，而 Nb 掺杂影响较大。在所以考虑的元素中，Te 掺杂对 Fe 原子扩散的影响是最大的，这表明 Te 元素与 Fe 的兼容性不好。

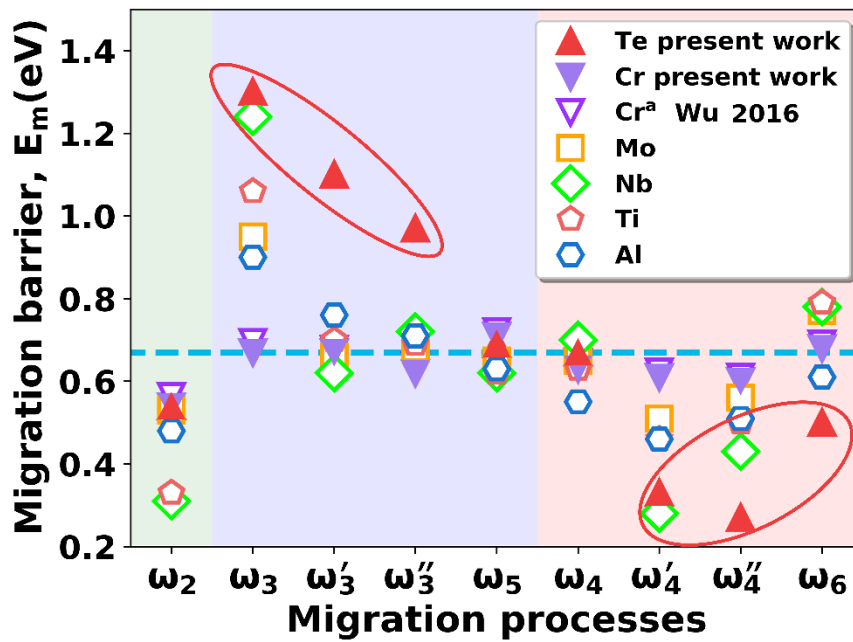


图 5.4 基于九频模型计算的 bcc-Fe 中 Te 与合金溶质（包括 Cr、Mo、Nb、Ti、Al）的扩散势垒的比较。Fe 的自扩散势垒用蓝色虚线表示。<sup>a</sup> DFT 结果[50]。

Figure 5.4 The calculated migration energy barriers for Te in bcc iron based on the nine-frequency model compared to that for the general solutes including Cr, Mo, Nb, Ti, Al etc. The migration energy barrier for self-diffusion of iron is identified by the dashed blue line.

<sup>a</sup> DFT result from Wu (2016)[50].

为了更直观地对比 bcc-Fe 中 Te 与其他合金元素在的扩散性质，图 5.5 绘制出了不同的元素掺杂时对应的溶质-空位结合焓 $H_b$ 、扩散势垒 $E_m$ 和激活能  $Q$ 。如图 5.5 (a) 所示，溶质与空位的结合焓（Te 除外）在 -0.42~0.01 eV 范围内，而 Te 与空位的结合焓低于此区间，为 -0.82 eV。很负的结合焓说明 Te 与空位具有很强的吸引相互作用。Co 与空位具有正的结合焓，与前人[50]的计算一致，表明钴与

空位之间存在排斥性相互作用。如图 5.5 (b) 所示, 溶质扩散到其 1NN 空位的扩散能垒在 0.31~0.72 eV 范围内, Te 的扩散势垒在此区间内, 为 0.54 eV, Te 通过 1NN 空位的扩散势垒与其他合金元素相当。研究中考虑的合金元素, 除 Co 和 W 外, 大部分元素 (Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Cu、Mn 和 Ni) 的 1NN 扩散势垒都比 Fe 的自扩散势垒低, 即比 Fe 的自扩散容易, 该结果与前人[50]的结果一致, 即大多数金属溶质在金属中的扩散是相似的。根据公式 5.3, 激活能由空位形成焓、溶质-空位结合焓和溶质扩散势垒组成, 对于各溶质掺杂情况, 空位形成焓均为 2.18 eV。结果如图 5.5 (c) 所示, 在所有元素中, Te 的激活能是最低的, 这是由于 Te 与空位有很低的结合焓。这表明 Te 与空位的强吸引相互作用是 Te 在 bcc-Fe 中扩散激活能低的主要原因。

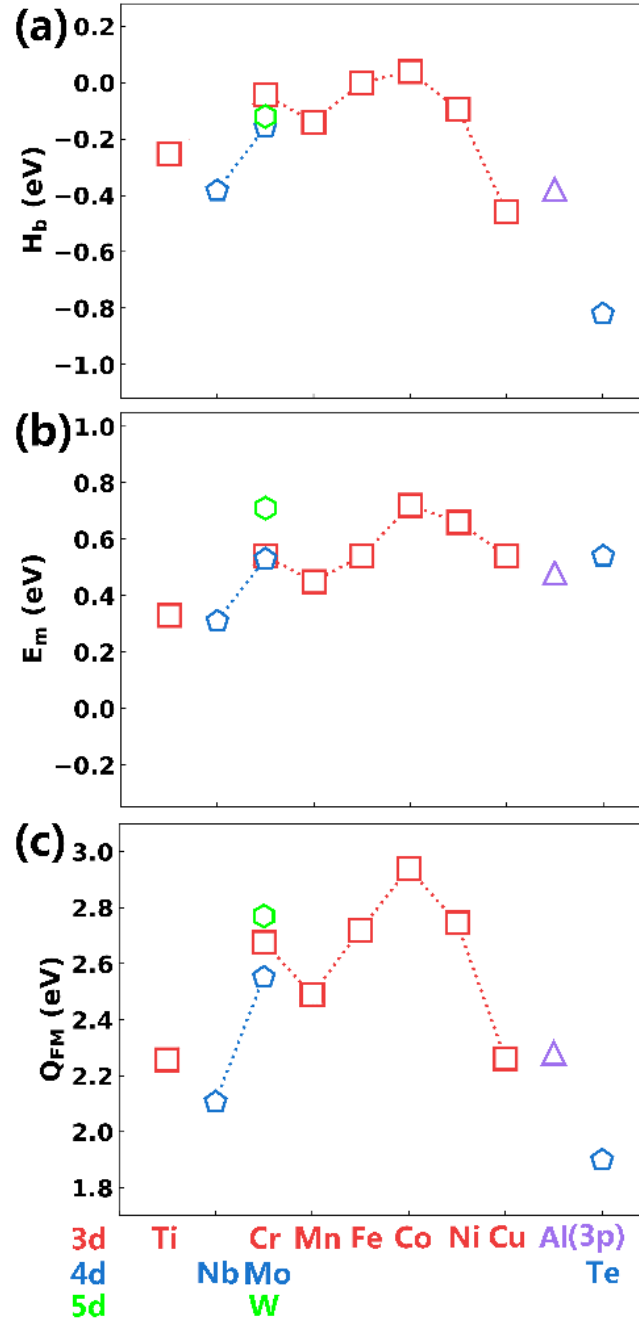


图 5.5 按元素周期表排序的不同的元素掺杂在 bcc-Fe 中形成溶质-空位对时的 (a) 溶质-空位结合焓; (B) 扩散势垒; (C) 铁磁态下激活能。3p、3d、4d 和 5d 元素分别用紫色三角形、红色正方形、蓝色五边形和绿色六边形表示。

Figure 5.5 (a) The binding enthalpy; (b) migration barrier; (c) activation energy in ferromagnetic state of different elements forming solute-V pair in bcc-iron arranged by row and column of the periodic table. The 3p, 3d, 4d and 5d elements are presented by the purple triangle, red squares, blue pentagons and green hexagon, respectively.

从电荷密度角度分析, 图 5.6 展示了不同情形下 (1-10) 面的差分电荷密度图。如图 5.6 (a) 所示, 纯 Fe 中 Fe 原子之间电荷密度较高且弥散地很好, 形成均匀且较强的金属键, 处于 1NN 的两个 Fe 原子之间的距离为  $2.45 \text{ \AA}$ ; 图 5.6 (b) 中 Cr 原子掺杂且处于替代位, Cr 与周围的 Fe 原子之间电荷密度更高, 形成比 Fe-Fe 键更强的 Cr-Fe 金属键, Cr 原子与 1NN 的 Fe 原子距离仍为  $2.45 \text{ \AA}$ , 说明 Cr 掺杂不引起晶格膨胀; 图 5.6 (c) 中 Te 原子掺杂并替代 Fe 原子, Te 原子与 Fe 没有明显的成键作用, 但它们之间的电荷密度为正, 可能存在微弱的共价键, 图中还指出 Te 原子与 1NN 的 Fe 原子距离增大为  $2.54 \text{ \AA}$ , 说明 Te 引起了较大的晶格畸变, 这是 Te 尺寸效应的直观证明; 图 5.6 (d) 中形成 Te-V 对时, Te 与 1NN 的 Fe 原子距离增大到  $2.67 \text{ \AA}$ , 且 Te 与空位中心的距离仅为  $2.23 \text{ \AA}$ , 展现出非常明显的 Te 与空位相互吸引作用; 图 5.6 (e) 中双 Te 掺杂且形成 1NN 关系时, 两个 Te 之间没有成键作用, 且二者  $2.92 \text{ \AA}$  的距离说明他们之间有非常强的相互排斥作用, 这与 5.3.1 节中的结论一致, 图中还指出由于双 Te 之间强的排斥导致 Te 被挤到与 1NN 的 Fe 原子相距仅  $2.40 \text{ \AA}$ , Te 与 1NN 的 Fe 原子之间的电荷密度升高, 二者微弱的共价键有所增强。

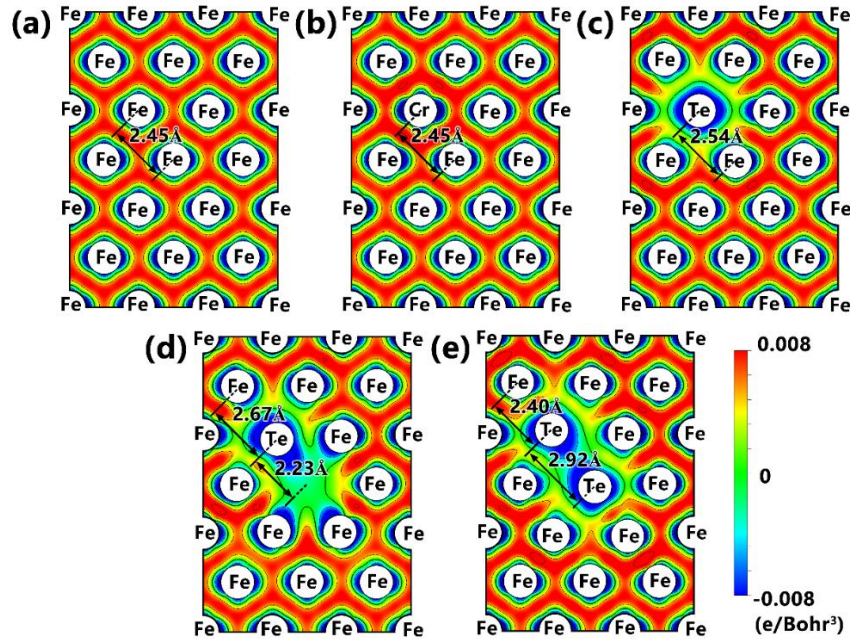


图 5.6 (a) 纯 Fe; (b) Cr 掺杂; (c) Te 掺杂; (d) Te-V 对; (e) 双 Te 掺杂时 (1-10) 面的差分电荷密度图。

Figure 5.6 The charge density difference of (1 -1 0) plane of (a) pure iron; (b) Cr-doped; (c) Te-doped; (d) Te-V pair; (e) double Te-doped cases.

进一步分析 Te 与 Fe 的成键, 图 5.7 (a) 展示了纯 Fe 中 Fe 原子的投影态密度, 与图 5.7 (b) 进行对比, 发现 Te 掺杂时, 其 1NN 的 Fe 原子在 -8 到 -6.5 eV 范围内出现了 s 电子杂化峰, 同时, 图 5.7 (c) 所示 Te 掺杂时 Te 原子的 p 电子也在 -8 到 -6.5 eV 范围内出现杂化峰, 这说明 Fe 原子与其 1NN 的 Te 原子之间形成了 sp 杂化。杂化现象是共价键的特征。但由于杂化峰的绝对值不够大, 该共价键是微弱的。值得注意的是, 刘文冠的博士论文[128]中指出 Te 在镍基合金中与 Ni 原子有类似的共价作用, 不同的是 Te-Fe 共价作用中 Te 的 p 电子杂化峰 (约 1.2 electron/eV) 比 Te-Ni 共价作用中的 (约 0.8 electron/eV) 要高。

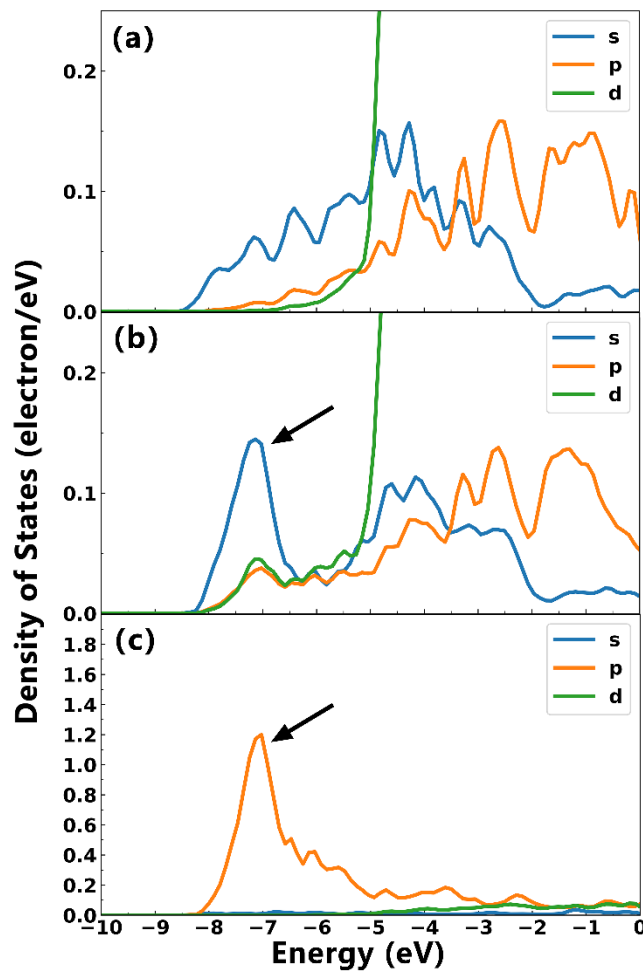


图 5.7 (a) 纯 Fe 中 Fe 原子; (b) Te 掺杂时其 1NN 的 Fe 原子; (c) Te 掺杂时 Te 原子的投影态密度图。

Figure 5.7 The projected density of states (PDOS) diagram of (a) Fe atom in pure iron; (b) Fe atom when Te-doped; (c) Te atom when Te-doped.

### 5.3.3 溶质-双空位团簇的扩散性质

溶质通过空位辅助迁移机制的长距离扩散需要溶质原子、铁原子和空位的交替跳跃。据报道[102]，溶质的长距离扩散很难通过溶质-空位对来实现，可能需要另一个空位，形成溶质-空位团簇。根据 5.3.1 节中对 $Te_xV_y$ 团簇的稳定性研究， $Te-V_2$ 团簇也是相对稳定的。因此，我们设想研究由单个溶质原子（Te、Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni 和 W）与两个空位组成的溶质- $V_2$ 团簇的扩散过程，以完善自空位辅助扩散机制。

如图 5.8 所示，为了实现 Te 从一个原胞到邻近原胞的扩散，需要一个多步晶格扩散，扩散路径如帧（I）到帧（IX）所示，每一步中 Te 原子和 Fe 原子先后跳到它们的 1NN 空位上。图中所示是多种可能的长距离扩散中的一种。优化扩散路径，避免极高的势垒出现，需要考虑以下三个方面：第一， $Te-V_2$ 团簇的初始帧（I），即其中两个空位形成 2NN 关系，且与 Te 原子形成 1NN 关系的组态，具有最低的结合焓，体系总能量最低，被作为初始态，保证后续所有帧的相对总能量不负。第二，对于 Te 原子扩散到空位或 Fe 原子扩散到空位，每一步均为 1NN 空位，避免 2NN 以及更高空位辅助的扩散，以避免高势垒扩散。第三，中间帧选取相对紧凑的原子构型，而不是稀疏的。例如，为了说明稀疏性对其稳定性的重要性，选择了帧（III）可能的两个原子构型作为中间帧进行比较。帧（III<sub>1</sub>）中 Te 原子与两个空位三者的相对关系分别为：1NN、1NN 和 2NN，是相对紧凑的原子构型，而帧（III<sub>2</sub>）中三者的相对关系分别为：2NN、3NN、2NN，是更稀疏的原子构型。从图 5.9 黑色点线和红色实线可以看出，帧（III<sub>2</sub>）的总能量比帧（III<sub>1</sub>）高 1.22 eV，此外，帧（II）→帧（III<sub>2</sub>）过程的扩散势垒也略高于帧（II）→帧（III<sub>1</sub>）过程（0.03 eV）。因此，选择原子构型更稳定的帧（III<sub>1</sub>）作为中间帧。

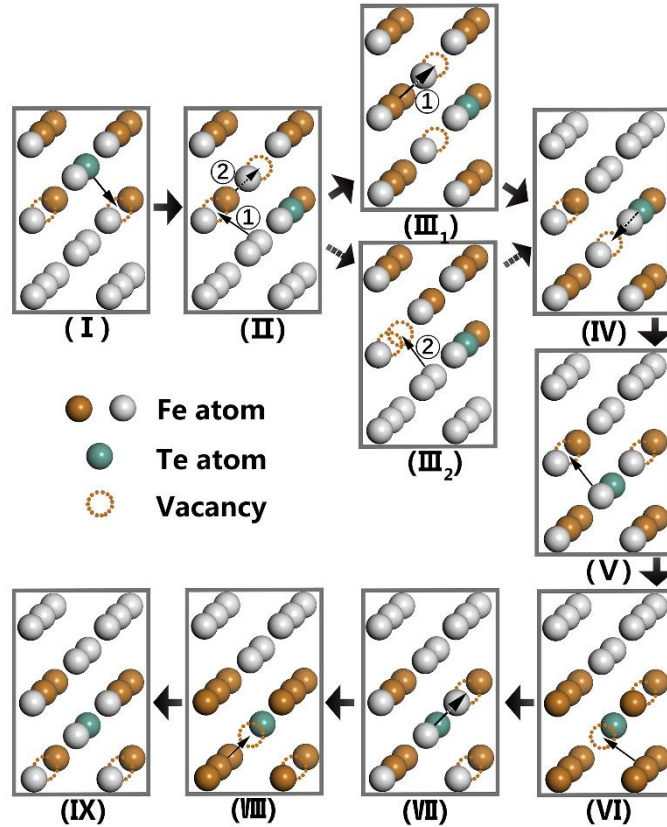


图 5.8 Te 在 bcc-Fe 中通过 Te-V<sub>2</sub> 团簇的长程扩散图。Te 原子和空位分别用绿色球和黄色虚线圆表示。Te-V<sub>2</sub> 团簇所在的晶胞用深黄色球表示，以便于观察。

Figure 5.8 The illustration of long-term net migrations of tellurium in bcc iron via Te-V<sub>2</sub> cluster. The tellurium atom and vacancy are denoted by the green ball and yellow-dashed circle, respectively. The cells where Te-V<sub>2</sub> clusters located at are represented by the dark yellow balls to guide the eye.

Te 和空位沿着图 5.8 所示的长程扩散过程的扩散的各步扩散势垒如图 5.9 中红色实线所示，并与 Cr 元素（紫色实线）进行了比较。扩散过程共九帧，可以分为两类：一是帧 (III)、(V)、(VII) 和 (IX)，具有与参考帧 (I) 相似的原子构型和总能，二是帧 (II)、(IV)、(VI) 和 (VIII)，总能量比参考帧高出约 0.46 eV。总能量差是由原子组态的不相等引起的，两个类别更直观的原子构型对应于图 5.1 中结构 (II<sub>1</sub>) 和结构 (II<sub>2</sub>) 的情况，总能量相对较低的结构为两个空位具有 2NN 间隔。对于可能的 Te-V<sub>2</sub> 团簇，Te 原子在能量上更喜欢空位聚集在自己周围，第 5.3.1 节也对此作了说明。

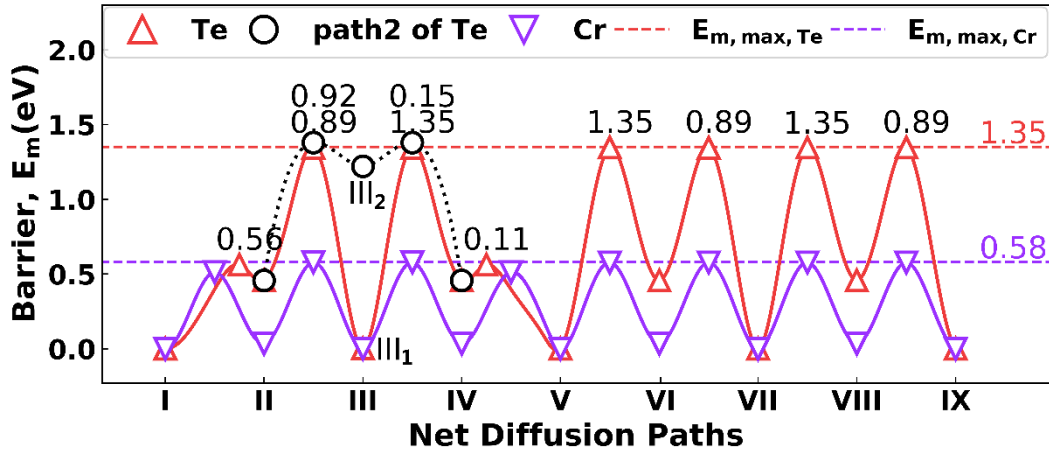


图 5.9 bcc-Fe 中 Te 和 Cr 通过溶质- $V_2$  团簇长距离扩散的能量分布和对应的长距离扩散势垒。三角形和数字分别表示绝对势垒和相对势垒。黑色虚线表示图 3.6 中帧 (II) 到帧 (IV) 的第二条路径。红色和紫色虚线表示作者计算得到的碲和铬的最大长距离扩散势垒。

Figure 5.9 Energy profiles of Te and Cr for long distance solute diffusion via solute- $V_2$  clusters in bcc iron and corresponding barriers for long-term net migrations. The triangles and numbers denote the absolute barriers and the relative barriers. The black dashed line represents the second path of frame (II) to frame (IV) in Figure 3.6. The red and purple dashed line denote the max long-term migration barrier of tellurium and chromium from our calculation.

长程扩散的势垒分为两类，一是相对势垒，是过渡态相对于当前扩散步骤初态的能量差，二是绝对势垒，是过渡态相对于初始帧的能量差。相对势垒对应于 Te-V 对分析中的扩散势垒，而绝对势垒的引入是为了表明长程扩散中多步的扩散势垒均与初始帧有关系。如图 5.9 所示，步骤 I→II 和 IV→V 对应于 Te 原子扩散到其 1NN 空位上，相对势垒分别为 0.56 eV 和 0.11 eV，但绝对势垒均为 0.56 eV。除上述两步外，其他步骤是 Fe 原子扩散到其 1NN 空位上的过程。Te 扩散的相对势垒 (0.56 eV) 与 Te-V 对中的扩散势垒 (0.54 eV) 相当，表明多引入空位对于 bcc-Fe 中 Te 的 1NN 扩散没有显著影响。需要指出的是，Te 和 Fe 通过 Te- $V_2$  团簇扩散的相对势垒比通过 Te-V 对扩散的扩散势垒分别大 0.02 eV 和 0.05 eV，这与前人[102]对 Cr 在 Fe 中扩散的研究结果一致。图 5.9 中，步骤 II→III, VI→VII 和 VIII→IX 的相对势垒为 0.89 eV，步骤 III→IV, V→VI 和 VII→VIII 的相对势

垒为 1.35 eV，两类均为 Fe 原子的扩散，相对势垒不同的原因是初态和末态原子构型的不同。这表明 Te 的引入将显著改变周围 Fe 的局部扩散特性，在 Te-V 扩散过程中也发现了类似的结果。

最大绝对势垒出现在 Fe 原子扩散到其 1NN 空位的过程中，为 1.35 eV，要完成 Te 的长距离扩散，需要跨越该势垒。对于形成 Cr-V<sub>2</sub> 团簇的情况（紫色实线），不论是 Cr 原子的扩散还是 Fe 原子的扩散，绝对势垒均为 0.58 eV 左右，比前人 [102] 用 MD 方法的计算结果低 0.09 eV，这表明 Te-V<sub>2</sub> 团簇通过此机制实现长距离扩散比 Cr-V<sub>2</sub> 困难得多。通过对这些扩散过程的系统分析，表明，Te-V<sub>2</sub> 团簇长距离扩散较难的原因是 Te 的掺杂对周围晶格扩散的影响很大。

本文也计算了 bcc-Fe 中，不同的溶质元素（Te、Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni、V 和 W）形成溶质-双空位团簇时，沿着图 5.8 的路径进行长距离扩散时的最低能量路径，结果如图 5.10 所示。

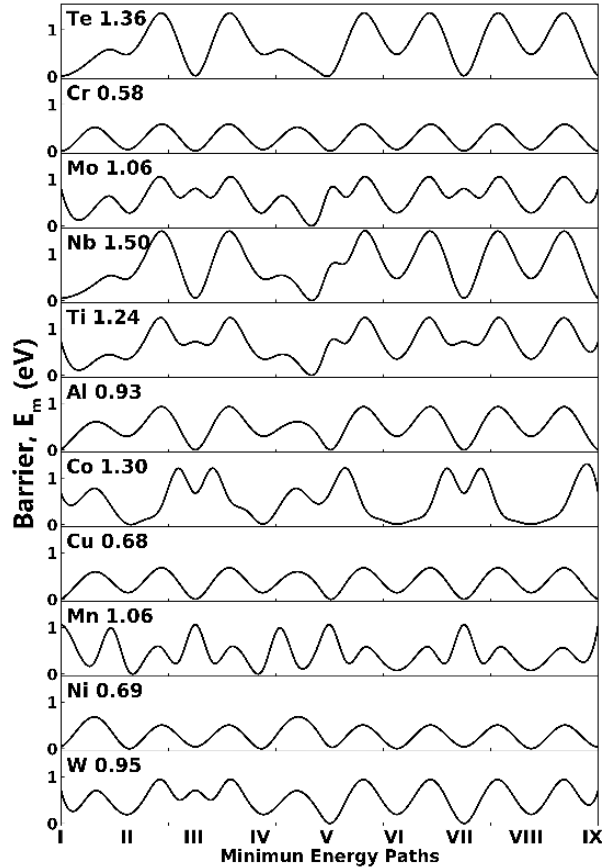


图 5.10 bcc-Fe 中 Te 和其他合金元素通过溶质- $V_2$  团簇长距离扩散的能量分布和对应的长距离扩散势垒。

**Figure 5.10 Energy profiles of Te and other alloying elements for long distance solute diffusion via solute- $V_2$  clusters in bcc iron and corresponding barriers for long-term net migrations.**

为了更好地理解溶质（杂质）的掺杂对溶质-空位结合行为以及其附近的晶格扩散性质的改变，本文总结了溶质- $V_2$  的结合焓和最大绝对势垒。溶质（Te、Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni 和 W）在形成溶质- $V_2$  团簇时结合焓和最大绝对势垒如图 5.11 所示。图 5.11（a）表明，Te- $V_2$  团簇与 Te-V 对具有相似的结合行为。除了 Co 以外，大多数金属溶质与空位都呈现负的结合焓，而 Te 的结合焓在本研究的所有溶质中是最低的。Te 与两个空位的结合焓为 -1.44 eV，远低于 Cr 的 -0.04 eV。图 5.11（b）表明 Nb 和 Te 的最大绝对势垒大于其它元素，类似

于 5.3.2 节的分析, 极强的 Te 和 Nb 对 Fe 扩散的影响是导致最大绝对势垒升高的主要原因。

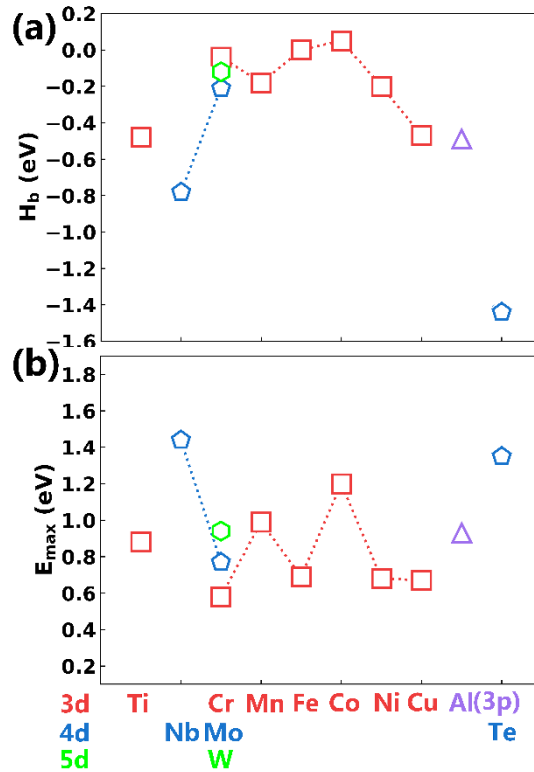


图 5.11 按元素周期表排序的 Te 和合金元素掺杂在 bcc-Fe 中形成溶质- $V_2$  团簇时的 (a) 结合焓; (b) 长程扩散最大绝对势垒。

Figure 5.11 (a) The binding enthalpy; (b) migration barriers of Te and alloying elements in bcc iron when forming solute- $V_2$  clusters by row and column of the periodic table.

#### 5.3.4 有限温度下的扩散系数

材料中元素的扩散性质在很大程度上受温度的影响。本文从 Arrhenius 扩散方程出发, 计算了有限温度下 Te 在 bcc-Fe 中的扩散系数。表 5.4 中显示了 Fe 的自扩散和溶质元素 Te 扩散的指前因子  $D_0$  和激活能  $Q$ 。计算得铁的自扩散的指前因子  $D_0$  为  $1.33 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , 与前人的密度泛函理论结果[48]和对势方法[120]在同一数量级上, 比前人的理论计算结[50, 119, 129]果大两个数量级, 比前人的实验研究结果[130]约小一个数量级。计算得铁在铁磁态 (FM) 下的自扩散激活能为 2.85 eV, 根据 2.4.1 节所述推导得顺磁态 (PM) 下的自扩散激活能为 2.45 eV, 均与 Vesteylen 等人[48]的结果一致, 与其它密度泛函理论[50, 52, 116, 119]以及实验结果[130, 131]相近。

如表 5.4 所示, bcc-Fe 中 Te 扩散的指前因子  $D_0$  为  $1.49 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , 比铁的自扩散略大但在同一数量级。由于 Te 的扩散系数在文献中很少涉及, 我们还计算了 Cr 的数值作为基准值。计算得 Cr 的指前因子、铁磁和顺磁态的激活能分别为  $2.68 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 、2.68 eV 和 2.44 eV, 前人[48]的结果一致。Te 在铁磁态的激活能为 1.90 eV, 比铁的自扩散和所有其它合金元素 (本文考虑范围内) 的扩散激活能小得多。顺磁态下 Te 的扩散激活能为 1.64 eV, 与其他元素相比的趋势与铁磁态相同。

表 5.4 bcc-Fe 中 Fe 的自扩散和 Te 扩散的指前因子  $D_0$  和激活能  $Q$ , 本文结果用粗体表示。

Table 5.4 The pre-exponential factor  $D_0$  and activation energy  $Q$  for self-diffusion of iron and migration of tellurium in bcc iron, the values obtained in this study are shown in bold.

| Element | $D_0(\text{m}^2/\text{s})$              | $Q_{FM}(\text{eV})$ | $Q_{PM}(\text{eV})$ |
|---------|-----------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Fe      | <b><math>1.33 \times 10^{-5}</math></b> | <b>2.85</b>         | <b>2.45</b>         |
|         | $3.5 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.830 <sup>a</sup>  | 2.440 <sup>a</sup>  |
|         | $2.98 \times 10^{-7\text{b}}$           | 2.60 <sup>b</sup>   |                     |
|         | $5.9 \times 10^{-7\text{c}}$            | 2.66 <sup>c</sup>   |                     |
|         | $7.87 \times 10^{-7\text{d}}$           | 2.85 <sup>e</sup>   |                     |
|         | $1.6 \times 10^{-5\text{f}}$            | 2.88 <sup>g</sup>   |                     |
|         | $6.0 \times 10^{-4\text{h}}$            | 2.91 <sup>h</sup>   |                     |
|         | $2.75 \times 10^{-3\text{i}}$           | 2.63 <sup>i</sup>   |                     |
|         | <b><math>1.49 \times 10^{-5}</math></b> | <b>1.90</b>         | <b>1.64</b>         |
| Cr      | <b><math>2.68 \times 10^{-5}</math></b> | <b>2.68</b>         | <b>2.44</b>         |
|         | $7.7 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.732 <sup>a</sup>  | 2.484 <sup>a</sup>  |
|         | $3.73 \times 10^{-3\text{j}}$           | 3.14 <sup>j</sup>   |                     |
|         |                                         | 2.63 <sup>e</sup>   |                     |
| Mo      | $5.9 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.650 <sup>a</sup>  | 2.409 <sup>a</sup>  |
| Nb      | $7.4 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.560 <sup>a</sup>  | 2.327 <sup>a</sup>  |
| Ti      | $7.6 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.656 <sup>a</sup>  | 2.415 <sup>a</sup>  |
|         | $2.1 \times 10^{-1\text{k}}$            | 3.04 <sup>k</sup>   |                     |
| Al      | $5.0 \times 10^{-5\text{a}}$            | 2.631 <sup>a</sup>  | 2.392 <sup>a</sup>  |

<sup>a</sup> DFT result from Vesteylen (2017) [48].

<sup>b</sup> DFT result from Wu (2016) [50].

<sup>c</sup> DFT result from Murali (2011) [119].

<sup>d</sup> MD result from Mendelev (2009) [129].

<sup>e</sup> DFT result from Zhang (2014) [52].

<sup>f</sup> Pair-potential approach result from Hatcher (1979) [120].

<sup>g</sup> DFT result from Messina (2014) [116].

<sup>h</sup> Experimental data from Seeger (1998) [130].

<sup>i</sup> Experimental data from James (1966) [131].

<sup>j</sup> Experimental data from Lee (1990) [132].

<sup>k</sup> Experimental data from Klugkist (1995) [133].

根据公式 5.3, 考虑居里温度附近磁性转变下的扩散系数 Arrhenius 图如图 5.12 所示。其中指前因子 $D_0$ 和激活能  $Q$  简单地表示为该图的截距和斜率。如图 5.12 (a-b) 所示, 计算得到 Fe 的自扩散系数与前人密度泛函理论的结果[48]和实验结果[54-56, 131]一致, 计算得到的 Cr 在 bcc-Fe 中的扩散系数与前人的计算结果[48]和实验结果[132]符合得很好。

图 3.10 (c) 展示了 bcc-Fe 中 Te 的扩散系数, 并与 Fe 的自扩散和其他合金元素的扩散系数进行了比较。结果表明, 在 700~1300K 温度范围内, Te 的扩散系数明显大于其他合金元素。合金元素 Cr、Mo、Nb、Ti 和 Al 的扩散系数从大到小排序为 Nb>Ti>Al>Mo>Cr, 均为 $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级, 均略高于铁的自扩散系数。据报道, 熔盐实验堆 (MSRE) 的进出口温度区间为 1175~1225°F (908~936K) [134]。这里, 选择了 MSRE 的典型工作温度为 650°C (923K) 作为例子, 在此温度系下, Te 的扩散系数为 $6.86 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , 比 Fe 的自扩散系数 $1.31 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 高 4 个数量级, 也比与 Nb、Ti、Al、Mo 和 Cr 等元素对应的扩散系数 6.45、2.15、1.89 和  $1.79 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ 也高 4 个数量级。因此, 与其他元素相比, Te 在 bcc-Fe 中有极快的扩散速率。

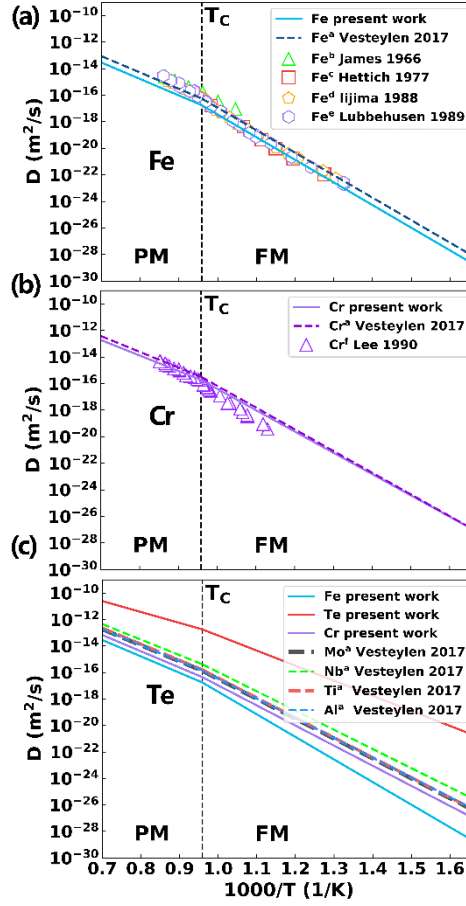


图 5.12 (a) 铁的自扩散；(b) 溶质铬；(c) 溶质碲的扩散系数与其它合金元素的比较。x 轴是 1300-700K 开尔文温度分之一范围的 1000 倍。居里温度 ( $T_c=1043\text{K}$ ) 显示为黑色虚线垂直线。

Figure 5.12 Diffusion coefficients for (a) self-diffusion of iron; (b) solute chromium; (c) solute tellurium comparing to other alloying elements. The x axis is 1000 times of the inverse Kelvin temperature range from 1300 to 700K. The Curie temperature ( $T_c=1043\text{K}$ ) is shown in the black dotted vertical line.

<sup>a</sup> DFT result from Vesteylen (2017) [48].

<sup>b</sup> Experimental data from James (1966) [131].

<sup>c</sup> Experimental data from Hettich (1977) [54].

<sup>d</sup> Experimental data from Iijima (1988) [55].

<sup>e</sup> Experimental data from Lbbehusen (1989) [56].

<sup>f</sup> Experimental data from Lee (1990) [132].

## 5.4 本章小结

本文用第一性原理方法系统地研究了裂变产物 Te 的在 bcc-Fe 中的扩散行为, 并与 Cr、Mo、Nb、Ti、Al、Co、Cu、Mn、Ni、W 等合金元素在扩散行为进行了比较, 主要结果如下:

1. 由于较大的原子尺寸, Te 原子倾向于位于存在于取代位, 形成能为 1.03 eV, 远低于间隙位 (8.10~9.12 eV)。
2. 对于 Te 与空位的结合的研究发现 Te 与空位之间存在较强的吸引作用。通过引入另一个空位形成溶质空位团簇, 进一步研究了长距离晶格扩散。结果表明, 空位的进一步引入对碲的扩散势垒没有显著影响。Te-V 对和 Te-V<sub>2</sub> 团簇下 Fe 原子的扩散势垒均受到较大影响。
3. 与其他合金元素相比, Te 扩散的指前因子不突出, Te 扩散的激活能比其他合金元素低得多。Te 与空位较强的相互吸引作用是 Te 扩散激活能较低的主要原因。在 700-1300 K 温度范围内, 通过扩散 Arrhenius 公式的研究表明, Te 有很高的扩散系数, 在 650℃, Te 的扩散系数比 Cr、Nb、Ti、Al、Mo 等合金元素和 Fe 的自扩散都大 4 个数量级。

本文对 Te 在 bcc-Fe 中扩散行为的研究结果可为理解 Fe 中溶质/杂质的空位辅助晶格扩散机制提供理论指导, 进而对铁素体、马氏体不锈钢在熔盐堆中的应用提供帮助。

## 第6章 裂变产物及合金元素在 fcc-Fe 中的行为

### 6.1 研究现状

在 fcc-Fe 的自扩散方面, 1988 年, Heiming 等人[135]用实验测量了纯 Fe 中的自扩散系数, 结果表明, 在 fcc-Fe 中, Arrhenius 形式的自扩散激活能  $Q=3.1(2)$  eV, 指前因子  $D_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 。2011 年, Vasilyev 等人[136]使用放射性同位素法研究了合金化对 fcc-Fe 自扩散激活能的影响, 结果表明, 奥氏体与 Mn、Mo、Nb、Ti 和 Si 等元素的合金化增加了自扩散激活能, 而与 C、V、Cr 元素的合金化降低了激活能。2014 年, ZhangBH 等人[137]使用第一性原理计算了各种结构 Fe 中的自扩散系数。结果表明, 在 1183-1663K 的  $\gamma$  相温度区间内, fcc-Fe 的自扩散激活能为 3.50 eV, 指前因子为  $2.77 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

在溶质元素扩散方面, 2004 年, Yamazaki 等人[138]研究了高氢压下 Au 在 fcc-Fe 中的空位扩散机制, 测定了 1263-1865 K 下 Au 的扩散系数和激活能。2004 年, YangJ 等人[139]基于磁自旋有序性对空位形成和扩散自由能的影响, 提出了一种计算 bcc 和 fcc 的 Fe-Ni 合金的互扩散系数 (interdiffusion coefficients) 的新方法。2009 年, Mantina 等人[140]从第一性原理出发, 预测了 fcc-Al 中杂质扩散系数的指前因子和激活能的所有微观参数, 计算出了 Mg、Si 和 Cr 在 fcc-Al 中的杂质扩散系数。2012 年, Klaver 等人[108]使用第一性原理研究了 Fe-Cr-Ni 奥氏体中的缺陷和溶质性质, 包含 Cr 和 Ni 在奥氏体中点缺陷的形成、结合和聚集, 结果表明 Ni 和 Cr 没有强烈的相互吸引作用; Ni 与空位的结合能不超过 0.1 eV, Ni 是空位的弱陷阱; Cr 与空位的相互作用是弱排斥的, 因此对其微观组织演化和蠕变的影响可以忽略不计; 示踪显示 Ni 的扩散系数显著低于 Cr 和 Fe 的扩散系数。2012 年, Delczeg 等人[141]使用精确的 muffin-tin 轨道法计算了顺磁 fcc Fe-Cr-Ni 合金的状态方程和真空能, 研究了空位对奥氏体局部磁性的影响。结果表明, Cr 的存在会增加空位形成能, Ni 相反; 在低温下空位的偏析会最终导致 Ni 的富集。2013 年, Tsuru 等人[142]使用第一性原理计算了非磁性 fcc-Fe 中杂质的扩散性质。结果表明, 大半径杂质元素与空位之间的 binding 结合能大于与同等尺寸的溶剂元素的结合能, 且杂质元素的扩散势垒比基体元素的扩散势

垒小, 表明鞍点的电子结合态对杂质的扩散有很大影响。2014 年, ZhangXM 等人[143]使用第一性原理计算了镍基合金中 Co、Ru 和 Re 元素的扩散性质。从电子学的角度, 阐述了溶质与空位排斥相互作用的起源。结果表明, 扩散系数的变化趋势为:  $\text{Co} > \text{Ni-self} > \text{Ru} > \text{Re}$ 。2015 年, Hepburn 等人[144]研究了顺磁 fcc-Fe 中过渡金属溶质与点缺陷的相互作用。结果表明, 溶质大小、弹性、局部应变场等性质均与元素的局域 d 带占有率有关; 大尺寸溶质对空位和自间隙缺陷来说均是强陷阱, 且随着尺寸增大, 陷阱效应越强。2016 年, GaoXY 等人[145]计算了 fcc-Fe 中 La 对 Nb 扩散的影响, 表明 La 的存在增加了 Nb 的扩散激活能, 有助于减缓 Nb 在 fcc-Fe 基体中的扩散相变过程。2018 年, WangHY 等人[146]计算了稀土元素 La、Ce、Y 和 Nb 在 fcc-Fe 中的扩散系数。结果表明, La、Ce、Y 和 Nb 均与其 1NN 空位表现出相互吸引作用, La 与空位相互吸引作用最强; Y 原子在过渡态中与相邻的 Fe 原子结合, 因此表现出最高的扩散势垒; 稀土元素的扩散势垒和 Fe 的自扩散势垒对比很大的差异导致这些溶质具有很强的关联效应; 扩散系数排序为:  $\text{Ce} > \text{Nb} > \text{La} > \text{Y} \sim \text{Fe-self}$ 。2018 年, ZhangX 等人[147]计算了 B 在 fcc-Fe 中扩散性质。结果表明, B 原子在 fcc-Fe 中倾向于占据替代位; 在一个空位基础上再引入一个空位形成双空位对扩散的影响很小; B 在 fcc-Fe 中主要的扩散机制是与单空位交换。

本文采用第一性原理方法, 使用爬坡-微动弹性带 (CI-NEB) 和五频模型理论, 系统地研究了裂变产物 Nb、Mo、Tc、Ru、Sb、Te 在 fcc-Fe 中的扩散行为。首先, 我们研究了裂变产物在铁中的稳定性及其与空位的结合行为。而后, 我们通过形成焓、扩散势垒、指前因子、激活能讨论了在空位辅助扩散机制下裂变产物的扩散性质。最后, 我们将裂变产物的扩散性质与不锈钢中的主要合金元素 Cr 的扩散进行了对比。本文的结果将有助于理解裂变产物 (Nb、Mo、Tc、Ru、Sb、Te) 在奥氏体不锈钢的基本行为及其扩散性质, 对于不锈钢在熔盐堆中的应用提供帮助。

## 6.2 研究方法和参数设置

本文的第一性原理计算采用维也纳大学的从头算模拟软件包 (VASP)[59, 85, 86]。自洽 Kohn-Sham 方程使用广义梯度近似 (GGA) [66] 的自旋计划 PBE 交换关联函数的投影式放大波 (PAW) [110] 方法求解。经过收敛性测试, 平面波的截

断能设置为 400 eV，保证收敛且与更高截断能下相比体系总能相差约 0.01 eV。使用共轭梯度算法弛豫离子到局部能量最小，收敛标准为能量差小于 1E-6 且所有原子的最大受力小于 0.01 eV/Å。由于宏观上奥氏体不锈钢不具备磁性，因此所有计算均为非磁性计算。过渡态计算使用 CI-NEB[82, 83]方法，在势能面上移动弹性带并沿着移动垂直的方向“爬坡”以寻找鞍点和最低能量路径。原子的振动频率通过求解 Hessian 矩阵计算Γ点的频率获得。fcc-Fe 的体相使用  $3 \times 3 \times 3$  的超胞共计 108 个原子来模拟。K 点收敛性测试表明  $4 \times 4 \times 4$  的 Monkhorst-Pack 网格是足够的，与更高的网格下对比，能量相差小于 0.0005 eV/atom。

经过结构弛豫计算得到 fcc-Fe 的晶格常数为 3.445 Å，与前人的第一性原理计算结果 3.444[147]、3.44[146]和 3.448[142]一致。

根据 2.4.2 节的推导，fcc 晶格中元素扩散的阿列尼乌斯（Arrhenius）形式如下：

$$\begin{cases} D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \\ D_0 = a_0^2 f v^* \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_b}{k_B}\right) \\ Q = E_m + H_f + H_b \end{cases} \quad (6.1)$$

采用 fcc 晶格的九频模型描述，公式 6.1 中各项的计算及表达式如公式 2.44 到公式 2.48 所示，此处只做简单描述。

式中  $a_0$  是晶格常数， $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K 是玻尔兹曼常数，T 是开尔文温度。

对于空位辅助扩散机制，指前因子  $D_0$  是温度独立项，与晶格常数、关联因子、有效频率、空位形成熵、溶质-空位结合熵有关，激活能  $Q$  是空位形成焓、溶质-空位结合焓和扩散势垒之和。值得注意的是，阿列尼乌斯公式中的指前因子  $D_0$  与激活能  $Q$  是一对的，指前因子也会在数量级上影响扩散系数。人们在将不同的扩散机制推导为阿列尼乌斯形式时，有的项纳入到  $D_0$  中，有的项目纳入到  $Q$  中。因此，直接对比空位辅助扩散和晶界扩散下的激活能  $Q$  来说明元素扩散快慢是不可取的，还需考虑指前因子上的差别。

关联因子  $f$  表达了溶质与空位来回跃迁导致扩散距离为 0 的两次跳跃之间的关联性。有效频率  $v^*$  表达了每秒有多少个初始结构的振动尝试被转换到鞍点状态，与德拜频率（ $\sim 10^{13}$  Hz）相当，不同扩散过程的有效频率不同，在 6.3 节中

将会给出。空位形成熵 $\Delta S_f$ 表达了在完美晶格中形成空位后引起的混乱度的增加，即熵增。溶质-空位结合熵 $\Delta S_b$ 代表已有空位时再引入溶质元素后，溶质与空位结合导致的体系混乱度增加，即熵增。很明显，不同溶质与空位的结合熵不相同。对于纯 Fe 的自扩散，溶质即为基体元素，结合熵为 0。

$E_m$ 为扩散势垒，是过渡态中从初态到末态转换过程中需要越过的最低能量障碍，扩散势垒越大，扩散越难发生，扩散势垒为 0 时代表反应自发进行。 $H_f$ 是空位形成焓（能），代表在完美晶格中形成空位的难易程度，越大代表空位越难形成，为了与空位形成熵对应，本文均采用空位形成焓的表达，其内涵与其他文献中的空位形成能相同。根据 5.3 节的讨论，多空位的形成焓基本与单空位形成焓相关，且基本与空位数目成倍数关系。 $H_b$ 是溶质-空位结合焓（能），表达了溶质与空位的相互作用，根据公式 2.38 的定义，结合焓为正时代表溶质与空位相互排斥，为负时相互吸引，绝对值越大代表相互作用越强。

Arrhenius 公式 6.1 中的激活能和指前因子均是宏观项，其展开项为微观项。为了求解元素在 fcc-Fe 中的扩散系数，我们采用第一性原理计算出各个微观项，即可计算出元素宏观的扩散性质。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 fcc-Fe 的基本性质

表 6.1 本文中 fcc-Fe 的基本性质。

Table 6.1 The fundamental material parameters of bcc iron in this work.

|                                                    | Present Work | Ref.                                                           |
|----------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------|
| Lattice parameter $a_0$ (Å)                        | 3.445        | 3.444 <sup>a</sup> , 3.44 <sup>b</sup> , 3.448 <sup>c</sup>    |
| Vacancy formation enthalpy $H_f$ (eV)              | 2.34         | 1.65±0.44 <sup>a</sup> , 2.36 <sup>b</sup> , 2.37 <sup>c</sup> |
| Vacancy formation entropy $\Delta S_f$ ( $k_B$ )   | 2.843        | 2.47 <sup>b</sup> , 2.37 <sup>c</sup>                          |
| Self-diffusion correlation factor $f_0$            | 0.7814       | 0.7815 <sup>b</sup> , 0.7815 <sup>c</sup>                      |
| Self-diffusion effective barrier $E_m$ (eV)        | 1.39         | 1.39 <sup>b</sup> , 1.415 <sup>c</sup>                         |
| Self-diffusion effective frequency $\nu_0^*$ (THz) | 6.28         |                                                                |

<sup>a</sup> DFT result from Zhang, X. (2018) [147].

<sup>b</sup> DFT result from Wang, H. Y (2018) [146].

<sup>c</sup> DFT result from Tsuru, T. (2013) [142].

本文计算的 fcc-Fe 的基本性质如表 6.1 所示。经过结构弛豫计算得到 fcc-Fe 的晶格常数为 3.445 Å，与前人的第一性原理计算结果 3.444[147]、3.44[146]和 3.448[142]一致。单空位形成焓 $H_f$ 为 2.34 eV，高于文献[147]的计算结果，与文献[142, 146]的结果一致。单空位的形成熵 $\Delta S_f$ 计算结果为  $2.843k_B$ ，略大于前人的计算结果 2.47[146]和  $2.37k_B$ [142]。对于 fcc-Fe 的自扩散的关联因子 $f$ ，以下标“0”表示， $f_0=0.7814$ ，与前人的计算结果 0.7815[142, 146]一致。fcc-Fe 的自扩散势垒为 1.39 eV，与前人的结果 1.39[146]和 1.415 eV[142]相符合。

如 2.2 节所述，存在于晶体体相中的溶质元素，可能占据间隙位或替代位，一般来说，尺寸较小的元素（如 H、He）存在于间隙位，原子尺寸较大的元素存在于替代位。根据第 5 章的分析，合金元素在 Fe 中主要是替代为形式存在，而本文考虑的裂变产物（Nb、Mo、Tc、Ru、Sb、Te）均为 4d 元素，其中 Nb 和 Mo 同时也是不锈钢中的合金元素，由于裂变产物较大的原子尺寸，其在 Fe 中的主要存在形式也是替代位。

本文仅考虑了单溶质与单空位形成溶质-空位对的情形。原因是文献[102]和第 5 章的讨论均指出，多空位的引入基本不影响溶质元素的扩散势垒，多空位的空位形成能与单空位形成能基本成倍数关系，而溶质与多空位的结合焓随着空位的增多减少得不多，这表明，多空位情形下，元素的扩散的激活能  $Q$  将会是一

个很大在值，这在扩散上是不利的。文献[50]和第 5 章的讨论均指出，溶质与空位之间大都为相互吸引作用（除 Co 以外），而溶质与溶质之间大都表现出相互排斥作用，因此，形成多溶质团簇基本的是不可能的。此外，本文计算的所有扩散过程均为原子（溶质元素、基体元素）的 1NN 空位辅助扩散。其依据是文献[102]和第 5 章的讨论均指出，空位辅助扩散主要是以最近邻的空位为主，次近邻或者更高近邻的扩散不易发生。如对于 bcc-Fe 的自扩散，Fe 扩散到 1NN 位的扩散势垒为 0.54 eV，而 Fe 直接扩散到 2NN 位的扩散势垒为 2.59 eV。

### 6.3.2 不同溶质元素扩散的微观性质

为了系统地说明 fcc-Fe 中元素的扩散的微观性质，我们将以公式 6.1 为线索，逐步展开其中各项。其中，对于不同溶质元素的扩散，晶格常数 $a_0$ 、空位形成焓 $H_f$ 和空位形成熵 $\Delta S_f$ 属于与晶格和基体元素相关的项，已经在上节中描述。

在关联因子 $f$ 方面，以不同合金元素和裂变产物作为溶质时，关联因子 $f$ 也有些许差别，取值范围在 0.7752 到 0.8810 之间。

溶质与空位的结合方面，本文计算了不同溶质元素与空位形成 1NN~6NN 关系时的结合焓，结果如图 6.1 所示（其中 Nb 使用包含 4p 电子的 sv 赝势，其他元素均为 PAW-PBE 赝势）。结果表明，合金元素 Cr、Co、Mn、Ni 不论是与空位形成 1NN 关系还是 2NN 甚至 6NN 关系，他们与空位的结合焓基本均为 0。其中，溶质与空位形成 2NN~6NN 关系时的结合能接近 0 的情况同样出现在另外两种合金元素（Al 和 Cu）和所有裂变产物（Mo、Nb、Ru、Sb、Tc 和 Te）上，这是因为溶质与空位相距较远时，相互作用已经可以忽略不计。溶质与空位形成 1NN 关系时，合金元素（Al 和 Cu）和所有裂变产物（Mo、Nb、Ru、Sb、Tc 和 Te）与空位结合焓均为负值，表现为相互吸引作用，其中 Sb 和 Te 与空位的相互吸引作用最强，Te 与空位的较强的相互吸引作用在 bcc-Fe 中也被发现（见第 5 章）。合金元素 Cr、Co、Mn、Ni 与空位的相互吸引作用要弱得多，甚至 Mn 元素与空位表现出了相互排斥作用（结合焓为+0.003 eV）。

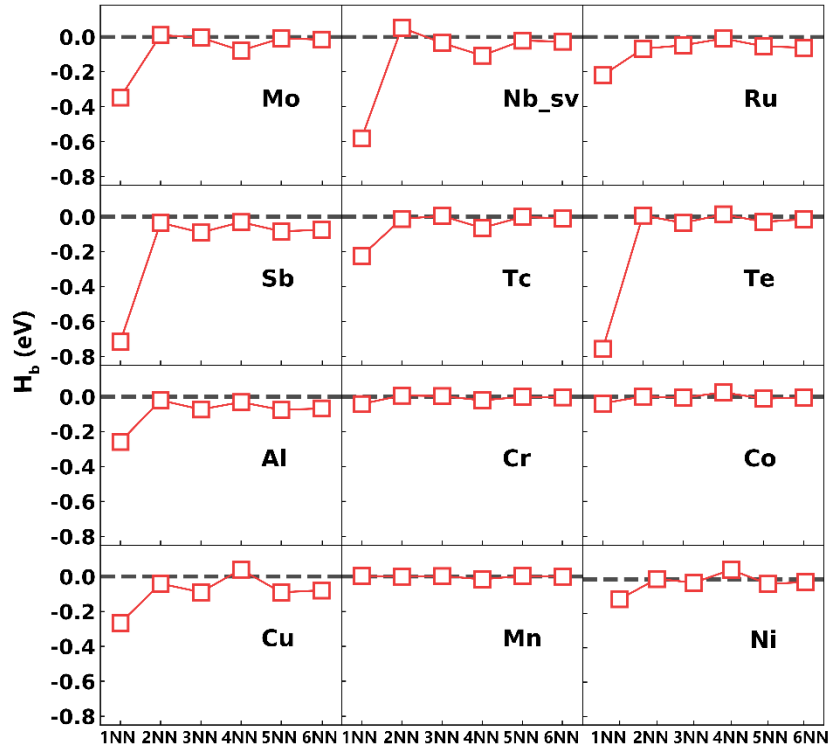


图 6.1 不同溶质-空位对形成 1NN-6NN 关系时的结合焓。

Figure 6.1 The binding enthalpy for different solute-vacancy pair with 1NN to 6NN relationship.

在 Te 的扩散势垒方面，Te 在 fcc-Fe 五频模型下扩散的最低能量路径如图 6.2 所示。结果表明：纯 fcc-Fe 中 Fe 扩散到其 1NN 空位的需要克服 1.39 eV 的势垒（图中蓝色虚线所示）。溶质 Te 的扩散势垒仅为 0.72 eV（黑色实线），Te 的扩散势垒比 Fe 的自扩散低 0.67 eV，表明溶质 Te 与 Fe 容易扩散。图中黄色实线表示的 $\omega_1$ 过程是 Fe 在 Te 存在时扩散到其 1NN 空位的过程，扩散前后，Te-V 对旋转，Te 与空位距离不变。黄色实线表达的扩散势垒为 1.91 eV，比 Fe 的自扩散高 0.52 eV，表明 Te 的存在使得 Fe 的扩散变得困难。图中绿、紫和红三条实线表示的 $\omega_3^{2NN}$ 、 $\omega_3^{3NN}$ 和 $\omega_3^{4NN}$ 扩散过程是 Fe 扩散到其 1NN 空位并使 Te-V 对的距离变大（解离）的过程，三条实线表示的扩散势垒分别为 1.84、1.70 和 1.64 eV，均比 Fe 的自扩散势垒高，同样表明 Te 的存在对 Fe 的扩散产生了影响。值得注意的是，三条实线的末态总能相对初态不为零，意味着 $\omega_3^{2NN}$ 、 $\omega_3^{3NN}$ 和 $\omega_3^{4NN}$ 的反向过程 $\omega_4^{2NN}$ 、 $\omega_4^{3NN}$ 和 $\omega_4^{4NN}$ 的扩散势垒比正向过程低，结果分别为 1.08、0.98 和 0.87 eV。虽然反向过程的扩散势垒比正向过程低，但其值仍然高于 Te 的扩散

(0.72 eV), 说明 Fe 扩散导致的 Te-V 对结合过程相对 Te 本身的扩散不易发生, 此处得到的结论与 bcc-Fe 中 Te 的扩散不完全相同。综上: 与 bcc-Fe 类似, fcc-Fe 中 Te 的扩散比 Fe 的自扩散容易; 由于 Te 与空位的相互吸引作用, Te 的存在阻碍了 Fe 的扩散特别是 Fe 扩散导致的 Te-V 对解离; 与 bcc-Fe 不同, Te 与空位在 fcc-Fe 中的相互吸引作用不足以导致 Te 附近的空位聚集效应。

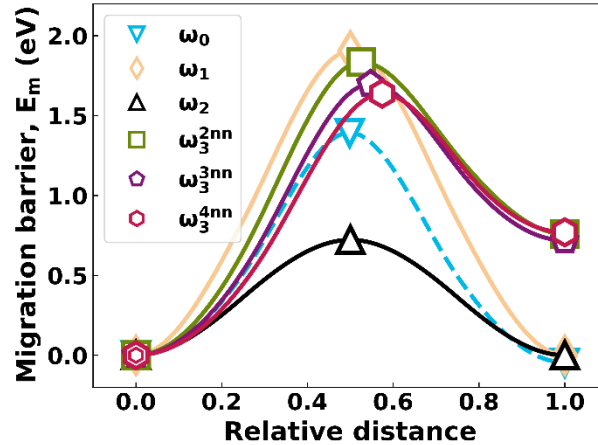


图 6.2 Te 在 fcc-Fe 中五频模型下扩散的最低能量路径。

Figure 6.2 The minimum energy path of Te in five frequency model of fcc iron.

在溶质的扩散势垒方面, 为了更直观地显示本文讨论的所有裂变产物 (Nb、Mo、Tc、Ru、Sb 和 Te) 的扩散势垒, 我们将不同元素对应的图 6.2 的扩散势垒提取出来, 并以合金元素 Cr 为参照, 绘制成图 6.3。图中, 不同扩散过程被分为 4 类并以不同的半透明背景显示, 绿色背景代表溶质-空位对旋转过程, 紫色背景代表溶质扩散到 1NN 空位过程, 黄色背景代表溶质-空位对解离过程, 红色背景代表溶质-空位对结合过程。可以看到, 所有元素的扩散势垒 ( $\omega_2$ ) 均比 Fe 的自扩散 (1.39 eV) 低, 其中 Ru 以 1.28 eV 的势垒, 与 Fe 的自扩散最接近, 而 Nb 的扩散势垒仅为 0.12 eV, 该结果与文献[146]的结果相符合。Nb 的扩散势垒很低的原因是: Hepburn 等人[144]的研究表明, 尺寸非常大的溶质元素如 39 号 Y、40 号 Zr 经过弛豫后最稳定的结构不是溶质原子占据替代位, 而是占据其初始位置和其 1NN 空位连线的中间位置, 形成溶质空心双空位 (Solute-center divacancy, SCD)。41 号元素 Nb 的尺寸也较大, 虽然其不会形成 SCD 结构, 但其初态和末态 (替代位) 的结构晶格畸变较大, 体系总能与过渡态相差很小。在溶质元素存在的情况下, 当溶质为 Cr 时, 除  $\omega_2$  外其他过程的扩散势垒均为与 Fe 的自扩散

势垒接近，再次证明 Cr 与 fcc-Fe 有较好的兼容性。当溶质元素为本文讨论的裂变产物（Nb、Mo、Tc、Ru、Sb 和 Te）时，所有  $\omega_1$  过程的势垒均比 Fe 扩散势垒高，说明所有裂变产物的存在均阻碍了 Fe 的扩散。对  $\omega_3$  和  $\omega_4$  的观察可以发现，Sb 表现出与 Te 类似的性质，原因是图 6.1 所示的 Sb 与 Te 具有同样低的与空位结合焓。可以认为，溶质与空位相互吸引作用越强，它引起的 Fe 扩散导致溶质-空位对解离过程就越困难，据此，对比图中  $\omega_3^{2NN}$  的结果，可以推断出溶质与空位结合焓排序的绝对值排序为  $\text{Te} > \text{Sb} > \text{Nb} > \text{Mo} > \text{Ru} \approx \text{Tc}$ ，这与图 6.1 中溶质-空位结合焓结果一致。值得注意的是，结合焓与溶质-空位对解离过程难易程度的关系存在“阶梯效应”，这个阶梯大约在 0.6~0.7 eV，Sb 和 Te 与空位的结合焓大于此阶梯，他们导致所有的解离过程  $\omega_3^{2NN}$ 、 $\omega_3^{3NN}$  和  $\omega_3^{4NN}$  均变得困难，而 Nb、Mo、Ru 和 Tc 与空位的结合焓小于此阶梯且非 0，他们使得解离过程  $\omega_3^{2NN}$  变得困难，但对解离过程  $\omega_3^{3NN}$  和  $\omega_3^{4NN}$  几乎没有影响。对于溶质和空位对相互靠近的“溶质-空位对结合过程”来说，影响其难易程度的因素不仅有溶质与空位的结合焓，而且有溶质的扩散势垒。其证明是图中红色背景绿色菱形 Nb 存在下的结合过程  $\omega_4^{2NN}$ 、 $\omega_4^{3NN}$  和  $\omega_4^{4NN}$  的势垒很低。

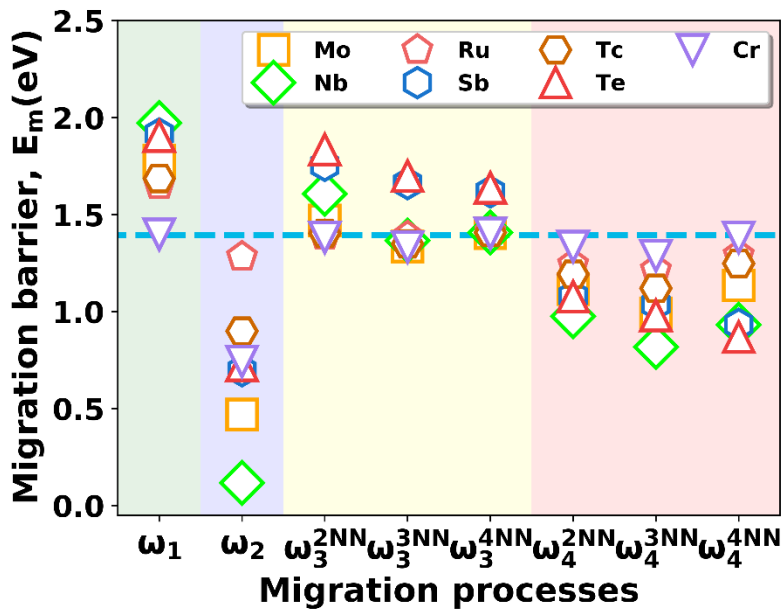


图 6.3 不同溶质在五频模型下的各项扩散势垒。

Figure 6.3 The migration barriers of different solutes in five frequency model.

在激活能方面，激活能与空位形成焓、溶质空位结合焓和扩散势垒相关，对

于本文讨论的扩散过程，空位形成焓均相同，不同元素在 fcc-Fe 中的溶质-空位结合焓、扩散势垒和激活能如图 6.4 所示。本文中讨论的合金元素为 3p 或 3d 元素，裂变产物为 4d 元素。如图中 (c) 所示，在元素周期表上，3d 元素的激活能比对应的 4d 元素高 0.5 eV 左右；在所有元素中，激活能最低的元素是 Nb、Mo、Sb 和 Te，但引起它们激活能低的原因不太相同。根据图中 (a) 和 (b) 所示，Sb 和 Te 的扩散势垒  $E_m$  介于我们所研究的元素中间，它们低的激活能主要来自于非常低的溶质-空位结合焓。而对于 Nb 和 Mo，它们低的激活能来自较低的溶质-空位结合焓和较低的扩散势垒的共同作用。

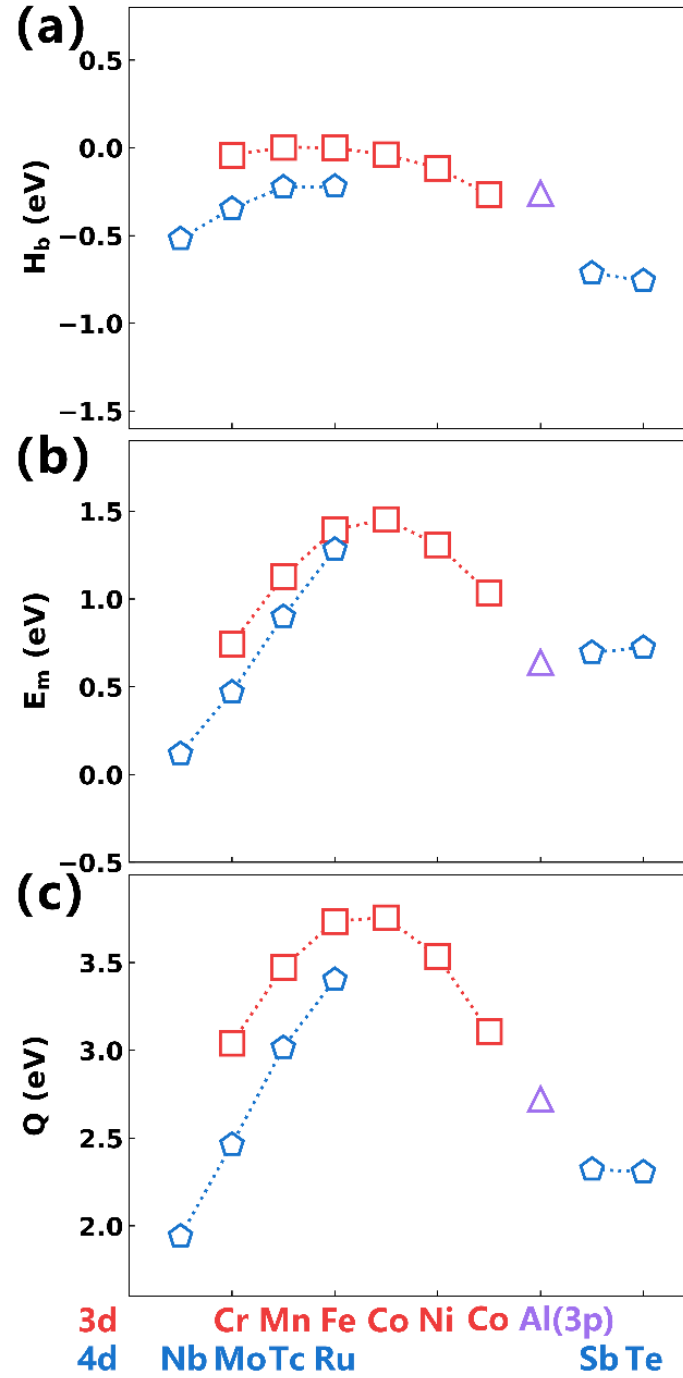


图 6.4 按元素周期表排序的不同的元素掺杂在 fcc-Fe 中形成溶质-空位对时的 (a) 溶质-空位结合焓; (b) 扩散势垒; (c) 激活能。3p、3d 和 4d 元素分别用紫色三角形、红色正方形和蓝色五边形表示。

Figure 6.4 (a) The binding enthalpy; (b) migration barrier; (c) activation energy of different elements forming solute-V pair in fcc-iron arranged by row and column of the periodic table. The 3p, 3d and 4d elements are presented by the purple triangle, red squares and blue pentagons, respectively.

除了上述性质外，在 fcc-Fe 中，杂质元素占据替代位的 1NN 空位辅助的晶格扩散机制下，不同溶质的溶质-空位结合焓、溶质-空位结合熵、扩散势垒和有效频率等微观性质计算结果总结在表 6.2 中。

表 6.2 不同溶质的溶质-空位结合焓、扩散势垒和激活能，本文得到的值用黑体表示。

Table 6.2 The solute-vacancy binding enthalpy, migration barrier and activation energy for different solutes, the values obtained in this study are shown in bold.

| Element | $H_b(eV)$           | $\Delta S_b(k_B)$ | $E_m(eV)$          | $v^*(THz)$        |
|---------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Fe-self | -                   | -                 | <b>1.39</b>        | <b>6.28</b>       |
|         |                     |                   | 1.39 <sup>a</sup>  |                   |
|         |                     |                   | 1.415 <sup>b</sup> |                   |
| Cr      | <b>-0.04</b>        | <b>0.19</b>       | <b>0.74</b>        | <b>3.99</b>       |
|         | -0.047 <sup>b</sup> |                   | 0.761 <sup>b</sup> |                   |
| Mn      | <b>0.003</b>        | <b>0.41</b>       | <b>1.13</b>        | <b>4.83</b>       |
|         | 0.000 <sup>b</sup>  |                   | 1.154 <sup>b</sup> |                   |
| Co      | <b>-0.04</b>        | <b>-0.01</b>      | <b>1.45</b>        | <b>6.56</b>       |
| Ni      | <b>-0.12</b>        | <b>-0.24</b>      | <b>1.31</b>        | <b>6.13</b>       |
|         | -0.114 <sup>b</sup> |                   | 1.338 <sup>b</sup> |                   |
| Cu      | <b>-0.27</b>        | <b>-0.40</b>      | <b>1.03</b>        | <b>5.01</b>       |
|         | -0.209 <sup>b</sup> |                   | 1.048 <sup>b</sup> |                   |
| Al      | <b>-0.26</b>        | <b>-0.23</b>      | <b>0.64</b>        | <b>5.97</b>       |
| Nb      | <b>-0.58</b>        | <b>-0.64</b>      | <b>0.12</b>        | <b>3.04</b>       |
|         | -0.52 <sup>a</sup>  | 1.65 <sup>a</sup> | 0.15 <sup>a</sup>  | 6.28 <sup>b</sup> |
|         | -0.581 <sup>b</sup> |                   | 0.124 <sup>b</sup> |                   |
| Mo      | <b>-0.35</b>        | <b>-0.63</b>      | <b>0.47</b>        | <b>3.31</b>       |
|         | -0.344 <sup>b</sup> |                   | 0.483 <sup>b</sup> |                   |
| Tc      | <b>-0.22</b>        | <b>-0.33</b>      | <b>0.90</b>        | <b>3.77</b>       |
| Ru      | <b>-0.22</b>        | <b>0.01</b>       | <b>1.28</b>        | <b>4.29</b>       |
| Sb      | <b>-0.71</b>        | <b>-0.70</b>      | <b>0.69</b>        | <b>3.45</b>       |
| Te      | <b>-0.76</b>        | <b>-0.97</b>      | <b>0.72</b>        | <b>3.19</b>       |

<sup>a</sup> DFT result from Wang, H. Y. (2018) [146].

<sup>b</sup> DFT result from Tsuru, T. (2013) [142].

### 6.3.3 不同溶质元素扩散的宏观性质

根据 Arrhenius 公式，从上节中的微观扩散性质计算出宏观的扩散性质，最终推导出在有限温度范围内不同溶质在 fcc-Fe 中的扩散系数。

表 6.3 fcc-Fe 中 Fe 的自扩散和不同溶质扩散的指前因子  $D_0$  和激活能  $Q$ ，本文得到的值用黑体表示。

Table 6.3 The pre-exponential factor  $D_0$  and activation energy  $Q$  for self-diffusion of iron and migration of solutes in fcc iron, the values obtained in this study are shown in bold.

| Element | $D_0 (m^2/s)$                           | $Q(eV)$           |
|---------|-----------------------------------------|-------------------|
| Fe-self | <b><math>1.0 \times 10^{-5}</math></b>  | <b>3.74</b>       |
|         | $4.90 \times 10^{-5a}$                  | 2.94 <sup>a</sup> |
|         | $1.50 \times 10^{-4b}$                  | $3.1 \pm 0.2^b$   |
|         | $2.77 \times 10^{-2c}$                  | 3.91 <sup>c</sup> |
|         | $9.47 \times 10^{-3d}$                  | 3.75 <sup>d</sup> |
| Cr      | <b><math>8.34 \times 10^{-6}</math></b> | <b>3.04</b>       |
| Mn      | <b><math>1.21 \times 10^{-5}</math></b> | <b>3.47</b>       |
| Co      | <b><math>1.02 \times 10^{-5}</math></b> | <b>3.76</b>       |
| Ni      | <b><math>7.77 \times 10^{-6}</math></b> | <b>3.53</b>       |
| Cu      | <b><math>5.61 \times 10^{-6}</math></b> | <b>3.11</b>       |
| Al      | <b><math>7.68 \times 10^{-6}</math></b> | <b>2.72</b>       |
| Nb      | <b><math>2.88 \times 10^{-6}</math></b> | <b>1.88</b>       |
|         | $2.85 \times 10^{-8d}$                  | 1.99 <sup>d</sup> |
|         | $7.50 \times 10^{-5e}$                  | 2.74 <sup>e</sup> |
| Mo      | <b><math>3.12 \times 10^{-6}</math></b> | <b>2.46</b>       |
| Tc      | <b><math>4.73 \times 10^{-6}</math></b> | <b>3.02</b>       |
| Ru      | <b><math>7.39 \times 10^{-6}</math></b> | <b>3.40</b>       |
| Sb      | <b><math>3.03 \times 10^{-6}</math></b> | <b>2.32</b>       |
| Te      | <b><math>2.16 \times 10^{-6}</math></b> | <b>2.31</b>       |

<sup>a</sup> Experimental data from Heumann, Th. (1968) [[148](#)].

<sup>b</sup> Experimental data from Heimig, A. (1988) [[135](#)].

<sup>c</sup> DFT result from Zhang, B. H. (2014) [[137](#)].

<sup>d</sup> DFT result from Wang, H. Y. (2018) [[146](#)].

<sup>e</sup> Experimental data result from Kurokawa, S. (1983) [[149](#)].

不同溶质元素在 fcc-Fe 中扩散的指前因子和激活能如表 6.3 所示。结果表明，fcc-Fe 的自扩散指前因子为  $1.0 \times 10^{-5} m^2/s$ ，与 Heumann 等人[[148](#)]的实验结果在一个数量级上，比 WangHY 等人[[146](#)]的理论计算结果小 3 个数量级。扩散激活能为 3.74 eV，比 Heumann 等人[[148](#)]的实验结果大，与理论计算[[137](#), [146](#)]结果一致。

计算得本文讨论所有合金元素和裂变产物扩散的指前因子均在  $10^{-5}$  和  $10^{-6} m^2/s$  两个数量级上，指前因子上的差别不是很大。如上一节的分析，所有

元素中 Nb、Mo、Sb 和 Te 的激活能较低，Nb 的激活能是最低的。

fcc-Fe 的形成温度为 1185-1667 K，根据公式 6.1 推导到该有限温度的扩散系数结果如图 6.5 所示。图 6.5 (a) 表明，本文计算的 Fe 的自扩散系数与理论和实验结果较为符合。图 6.5 (b) 表明，不同的合金元素和裂变产物在 fcc-Fe 中的扩散有快有慢，扩散系数从高到低，即扩散速率从快到慢的排序为：Nb > Sb > Te > Tc > Mo > Ru  $\approx$  Cr > Ni > Fe。

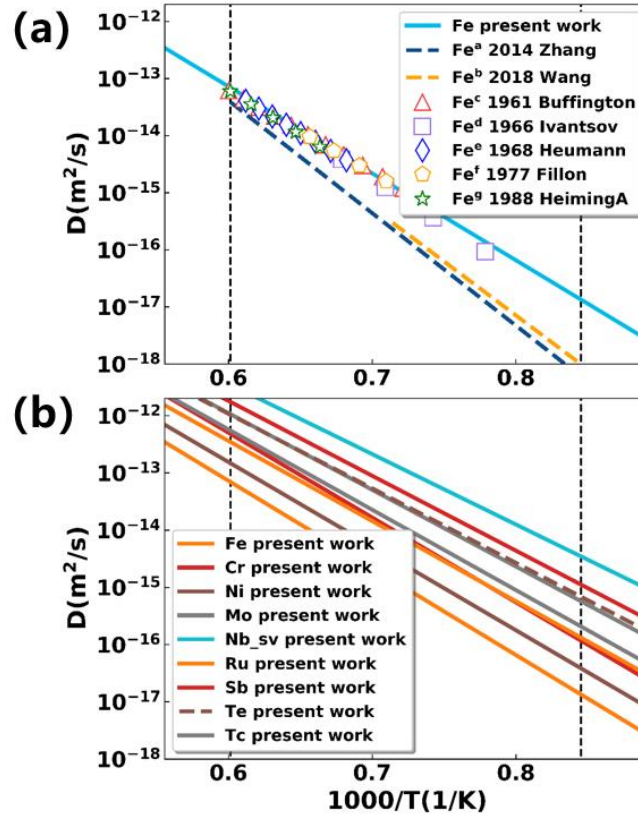


图 6.5 (a) 铁的自扩散；(b) 不同溶质在 fcc-Fe 中的扩散系数，x 轴是开尔文温度分之一的 1000 倍。

Figure 6.5 Diffusion coefficients for (a) self-diffusion of iron; (b) different solute in fcc-iron, the x axis is 1000 times of the inverse Kelvin temperature.

#### 6.4 本章小结

本文采用第一性原理方法，使用爬坡-微动弹性带 (CI-NEB) 和五频模型理论，系统地研究了以 Te 为代表的裂变产物 (Nb、Mo、Tc、Ru、Sb 和 Te) 和以 Cr 为代表的合金元素 (Cr、Mn、Co、Ni、Cu 和 Al) 在 fcc-Fe 中的扩散行为。主要结果如下：

1. 裂变产物和合金元素在 fcc-Fe 中主要以替代位形式存在，主要的扩散机制是最近邻空位辅助扩散机制。
2. 本文研究的大部分元素与空位均有负的结合焓，形成相互吸引作用，合金元素（Cr、Co、Mn、Ni）与空位的相互作用非常小，Te 和 Sb 与空位有最强的相互吸引作用，但不足以导致空位在其附近的聚集；所有裂变产物的存在均会阻碍 Fe 的扩散，而典型合金元素 Cr 的存在对 Fe 的扩散没有影响
3. 所有元素的扩散指前因子均为相差不大，扩散系数主要受激活能的影响，所有元素中 Nb、Mo、Sb 和 Te 的激活能最低，其中 Nb、Mo 的低激活能来自较低的溶质-空位结合焓和扩散势垒的共同作用，而 Sb 和 Te 的低激活能仅来自非常低的溶质-空位结合焓；推导到有限温度下的扩散系数，最终扩散速从快到慢的排序为：Nb > Sb > Te > Tc > Mo > Ru  $\approx$  Cr > Ni > Fe。

本文的结果将有助于理解裂变产物（Nb、Mo、Tc、Ru、Sb 和 Te）在奥氏体不锈钢的基本行为及其扩散性质，对于不锈钢在熔盐堆中的应用提供帮助。



## 第 7 章 总结和展望

### 7.1 工作总结

本论文课题来自于六种第四代先进核能反应堆之一的熔盐堆 (MSR) 的结构材料, 由于合金结构材料在服役环境下直接与高温熔盐接触, 引出了关键科学问题: 合金材料在熔盐环境下以 Cr 的流失为代表的腐蚀效应和在裂变产物作用下由于 Te 扩散到体相引起的材料失效, 以铁基材料作为理论模型体系, 确定研究内容为: 以 Te 为代表的裂变产物 (Nb、Mo、Tc、Ru、Sb 和 Te) 和以 Cr 为代表的合金元素 (Al、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu) 在 bcc-Fe 和 fcc-Fe 中体相扩散机理的理论研究。

本论文为了满足第一性原理计算软件 VASP 快速提交任务、便捷检查的需求, 对其进行了发展。使用 python 设计了提高效率的辅助程序 VaspCZ, 提供了命令行用户界面和底层的 python 库, 极大地提高了作者在材料计算中的效率, 有望为广大材料理论计算研究者带来便利。

本论文研究了裂变产物和合金元素在 bcc-Fe 中的扩散行为, 结果表明: 在 bcc-Fe 中, 由于较大的原子尺寸, Te 原子倾向于占据替代位, 形成能为 1.03 eV, 远低于间隙位 (8.10~9.12 eV)。对于 Te 与空位的结合的研究发现 Te 与空位之间存在较强的吸引作用。通过引入另一个空位形成溶质空位团簇, 进一步研究了长距离晶格扩散。结果表明, 空位的进一步引入对 Te 的扩散势垒没有显著影响。Te-V 对和 Te-V<sub>2</sub> 团簇下 Fe 原子的扩散势垒均受到较大影响。与其他合金元素相比, Te 扩散的指前因子不突出, Te 扩散的激活能比其他合金元素低得多。Te 与空位较强的相互吸引作用是 Te 扩散激活能较低的主要原因。在 700-1300 K 温度范围内, 通过扩散 Arrhenius 公式的研究表明, Te 有很高的扩散系数, 在 650°C, Te 的扩散系数比 Nb、Ti、Al、Mo 等合金元素和 Fe 的自扩散都大 4 个数量级。该研究可为理解 Te 在铁中的空位辅助晶格扩散机制提供理论指导, 进而对铁素体、马氏体不锈钢在熔盐堆中的应用提供帮助。

本论文研究了裂变产物和合金元素在 fcc-Fe 中的扩散行为, 结果表明: 裂变产物和合金元素在 fcc-Fe 中主要以替代位形式存在, 主要的扩散机制是最近邻

空位辅助扩散机制；本论文研究的大部分元素与空位均有负的结合焓，形成相互吸引作用，合金元素（Cr、Co、Mn、Ni）与空位的相互作用非常小；在所有研究的元素中，Te 和 Sb 与空位有最强的相互吸引作用，但不足以导致空位在其附近的聚集；所有裂变产物的存在均会阻碍 Fe 的扩散，而典型合金元素 Cr 的存在对 Fe 的扩散没有影响；所有元素的扩散指前因子均相差不大，扩散系数主要受激活能的影响，所有元素中 Nb、Mo、Sb 和 Te 的激活能最低，其中 Nb、Mo 的低激活能来自较低的溶质-空位结合焓和扩散势垒的共同作用，而 Sb 和 Te 的低激活能仅来自非常低的溶质-空位结合焓；推导到有限温度下的扩散系数，最终扩散速率从快到慢的排序为：Nb > Sb > Te > Tc > Mo > Ru  $\approx$  Cr > Ni > Fe。大部分裂变产物在 fcc-Fe 中均有较大的扩散系数。

本论文的研究成果对于理解合金元素、裂变产物的聚集和扩散，理解空位与合金元素、裂变产物的相互作用及动力学变化具有重要的理论价值。同时，本论文将有助于理解裂变产物和合金元素在铁素体、马氏体和奥氏体不锈钢的基本行为及其扩散性质，可为理解 Fe 中溶质/杂质的空位辅助晶格扩散机制提供理论指导，进而对不锈钢在熔盐堆中的发展提供理论基础。

## 7.2 工作展望

本论文合金材料在熔盐环境下以 Cr 的流失为代表的腐蚀效应和在裂变产物作用下由于 Te 扩散到体相引起的材料失效问题归纳到元素在结构材料中体相扩散行为的计算，从工程的机制理解到理论研究的探索均有一定的意义。但本研究还存在可以扩展方面。

一是元素在晶界中的扩散方面。JiaYY 等人的研究[29]表明，在 Ni 基合金中，低于 900°C 时，Te 主要以晶界扩散机制为主，随着温度的升高，晶格扩散加剧，大于 1000°C 时，Te 主要以体相扩散为主。在铁基合金中，有类似的性质。前人对合金元素在 bcc-Fe 和 fcc-Fe 中的晶界中的扩散行为已有一定的成果，但对裂变产物在晶界中扩散性质的研究暂未见报道。因此，裂变产物在铁基合金中晶界的扩散行为需要进一步研究。

二是与机器学习结合方面。本论文研究的元素在 bcc-Fe 和 fcc-Fe 中扩散的数据条目较多，微观性质也较多（空位形成焓、形成熵、溶质-空位结合焓、结合熵、扩散势垒等），本论文处理这些数据的方式是发展高通量辅助程序 VaspCZ。

近年来机器学习技术有较大突破,机器学习与第一性原理计算的结合也越来越多。采用机器学习技术对数据进行分析,建模,进而为优化材料设计提供理论指导。



## 参考文献

- [1] U S, DOE. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems [J]. Philosophical Review, 2002, 66(2): 239-41.
- [2] DISCLAIMERD. Technology Road-Map Update for Generation IV Nuclear Energy Systems [M]. 1st ed. United States: The Nuclear Energy Agency (NEA) of the OECD, 2014.
- [3] 谢仲生. 核反应堆物理分析 [M]. 1st ed. 中国西安: 西安交通大学出版社, 2004.
- [4] MACPHERSON H G. The Molten Salt Reactor Adventure [J]. Nucl Sci Eng, 1985, 90(4): 374-80.
- [5] JORDAN W H, CROMER S J, MILLER A J. Aircraft Nuclear Propulsion Project Quarterly Progress Report [J]. ORNL/TM-2016, 1956, 1.
- [6] FRYE J H, MANLY W D, CUNNINGHAM J E. Metallurgy Division Annual Progress Report [J]. ORNL/TM-2422, 1957, 1.
- [7] FRANKE P, NEUSCHÜTZ D. Binary Systems. Part 4: Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr [M]. NewYork: Springer Material, 2006.
- [8] ROBERTSON R C. MSRE Design and Operations Report. Part I [J]. ORNL/TM-728, 1965, 78.
- [9] HOLCOMB D E, CETINER S M, FLANAGAN G F, et al. An Analysis of Testing Requirements for Fluoride Salt-Cooled High Temperature Reactor Components [J]. ORNL/TM-297, 2009, 1.
- [10] COTTRELL W B, CRABTREE T E, DAVIS A L, et al. Disassembly and Postoperative Examination of the Aircraft Reactor Experiment [J]. ORNL/TM-1868, 1958, 1.
- [11] MANLY W D, ADAMSON J G, COOBS J H. Aircraft Reactor Experiment Metallurgical Aspects [J]. ORNL/TM-2349, 1957, 1.
- [12] MACPHERSON H G, ALEXANDER L G, CARRISON D A, et al. A Preliminary Study of Molten Salt Power Reactors [M]. 1st ed. United States: U.S. Department of Energy, 1957.
- [13] HAUBENREICH P N, ENGEL J R. Experience with the Molten-Salt Reactor Experiment [J]. Nucl Appl Tech, 1970, 8(2): 118-36.
- [14] IGNATIEV V, SURENKOV A. Alloys Compatibility in Molten Salt Fluorides: Kurchatov Institute Related Experience [J]. J Nucl Mater, 2013, 441(1): 592-603.

- [15] ROSENTAL M, HAUBENREICH P, BRIGGS R. The Development Status of Molten-Salt Breeder Reactors [J]. ORNL/TM-4812, 1972, 196-211.
- [16] DEVANNEY J. Thorcon Power [EB/OL]. ThorCon Website: ThorCon, 2019[2019-9-19]. <http://thorconpower.com/>.
- [17] 冈毅民. 中国不锈钢腐蚀手册 [M]. 1st ed. 中国北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [18] BRIGGS R B. Molten Salt Reactor Program Semiannual Progress Report [J]. ORNL/TM-3282, 1962, 1.
- [19] OLSON L C, AMBROSEK J W, SRIDHARAN K, et al. Materials Corrosion in Molten LiF–NaF–KF Salt [J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 67-73.
- [20] OLSON L, SRIDHARAN K, ANDERSON M, et al. Nickel-Plating for Active Metal Dissolution Resistance in Molten Fluoride Salts [J]. J Nucl Mater, 2011, 411(1): 51-9.
- [21] MISRA A, WHITTENBERGER J. Fluoride Salts and Container Materials for Thermal Energy Storage Applications in the Temperature Range 973-1400 K [J]. Int Energy Conv Eng Conf, 1987, 89913(1): 1.
- [22] FORSBERG C W, JOLIOT F, HAN O. Summer School on Nuclear Reactors: Physics, Fuels, and Systems [J]. ATW-int J Nucl Power, 2004, 1(1): 1-33.
- [23] OUYANG F Y, CHANG C H, YOU B C, et al. Effect of Moisture on Corrosion of Ni-Based Alloys in Molten Alkali Fluoride Flinak Salt Environments [J]. J Nucl Mater, 2013, 437(1): 201-7.
- [24] ZHU H, HOLMES R, HANLEY T, et al. High-Temperature Corrosion of Helium Ion-Irradiated Ni-Based Alloy in Fluoride Molten Salt [J]. Corros Sci, 2015, 91(1): 1-6.
- [25] YIN Y R, REN C L, HAN H, et al. First-Principle Atomistic Thermodynamic Study on the Early-Stage Corrosion of Nicr Alloy under Fluoride Salt Environment [J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(45): 28832-9.
- [26] YIN Y R, REN C L, HAN H, et al. Theoretical Study of Fluorine-Induced Surface Segregation of Cr in Non-Passivated Ni-Based Alloys [J]. J Appl Phys, 2018, 124(13): 135302.
- [27] MCCOY H E. Intergranular Cracking of Structural Materials Exposed to Fuel Salt [J]. ORNL/TM-4782, 1972, 128–36.
- [28] MCCOY H E. Status Material Development for Molten Salt Reactions [J]. ORNL/TM-5920, 1978, 5-6.
- [29] JIA Y Y, CHENG H W, QIU J, et al. Effect of Temperature on Diffusion Behavior of Te into Nickel [J]. J Nucl Mater, 2013, 441(1-3): 372-9.

- [30] 贾彦彦, 韩汾汾, 程宏伟, et al. Ni-Te 系统的扩散激活能和扩散系数研究 [J]. 上海金属, 2013, 35(4): 1-4,12.
- [31] LIU W, HAN H, REN C, et al. First-Principles Study of Intergranular Embrittlement Induced by Te in the Ni  $\Sigma$  5 Grain Boundary [J]. Comp Mater Sci, 2014, 88(1): 22-7.
- [32] LIU W, REN C, HAN H, et al. First-Principles Study of the Effect of Phosphorus on Nickel Grain Boundary [J]. J Appl Phys, 2014, 115(4): 043706.
- [33] CHENG H, HAN F, JIA Y, et al. Effects of Te on Intergranular Embrittlement of a Ni-16Mo-7Cr Alloy [J]. J Nucl Mater, 2015, 461(1): 122-8.
- [34] CHENG H, LENG B, CHEN K, et al. EMPA and TEM Characterization of Intergranular Tellurium Corrosion of Ni-16Mo-7Cr-4Fe Superalloy [J]. Corros Sci, 2015, 97(1): 1-6.
- [35] CHENG H, LI Z, LENG B, et al. Intergranular Diffusion and Embrittlement of a Ni-16Mo-7Cr Alloy in Te Vapor Environment [J]. J Nucl Mater, 2015, 467(1): 341-8.
- [36] BRASKI D N, LEITNAKER J M. Homogenization of Ti-Hastelloy-N [J]. Metall Mater Trans A, 1979, 10(4): 427-32.
- [37] IGNATIEV V, SURENKOV A, GNIDOY I, et al. Intergranular Tellurium Cracking of Nickel-Based Alloys in Molten Li, Be, Th, U/F Salt Mixture [J]. J Nucl Mater, 2013, 440(1): 243-9.
- [38] YAMAGUCHI M, SHIGA M, KABURAKI H. Energetics of Segregation and Embrittling Potency for Non-Transition Elements in the Ni  $\Sigma$  5 (012) Symmetrical Tilt Grain Boundary: A First-Principles Study [J]. J Phys-condens Mat, 2004, 16(23): 3933-56.
- [39] LU L, JIA Y, YE X X, et al. Local Structure Study of Tellurium Corrosion of Nickel Alloy by X-Ray Absorption Spectroscopy [J]. Corros Sci, 2016, 108(1): 169-72.
- [40] VSIANSKA M, SOB M. The Effect of Segregated Sp-Impurities on Grain-Boundary and Surface Structure, Magnetism and Embrittlement in Nickel [J]. Prog Mater Sci, 2011, 56(6, SI): 817-40.
- [41] XIA D Q, REN C L, ZHANG W, et al. Theoretical Study of the Interaction between Metallic Fission Products and Defective Graphite [J]. Comp Mater Sci, 2015, 106(1): 129-34.
- [42] MROWEC S, MARCINKIEWICZ S. Defects and Diffusion in Solids: An Introduction [J]. Elsev Amster, 1980, 1(1): 174-300.
- [43] Gary S W. Fundamentals of Radiation Materials Science Metals and Alloys [M]. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 2015.

- [44] EYRING H. The Activated Complex in Chemical Reactions [J]. J Chem Phys, 1935, 3(2): 107-15.
- [45] ARRHENIUS S. On the Reaction Rate of the Inversion of Nonrefined Sugar Upon Souring [J]. J Phys Chem, 1889, 4(1): 48-226.
- [46] LE CLAIRE A D. Solvent Self-Diffusion in Dilute B.C.C. Solid Solutions [J]. Philos Mag, 1970, 21(172): 819-32.
- [47] JONES M J, LE CLAIRE A D. Solvent Self-Diffusion in Dilute B.C.C. Solid Solutions [J]. Philos Mag, 1972, 26(5): 1191-204.
- [48] VERSTEYLEN C D, VAN DIJK N H, SLUITER M H F. First-Principles Analysis of Solute Diffusion in Dilute Bcc Fe-X Alloys [J]. Phys Rev B, 2017, 96(9): 094105.
- [49] VINEYARD G H. Frequency Factors and Isotope Effects in Solid State Rate Processes [J]. J Phys Chem Solids, 1957, 3(1-2): 121-7.
- [50] WU H, MAYESHIBA T, MORGAN D. High-Throughput Ab-Initio Dilute Solute Diffusion Database [J]. Sci Data, 2016, 3(1): 160054.
- [51] HUANG S Y, WORTHINGTON D L, ASTA M, et al. Calculation of Impurity Diffusivities in Alpha-Fe Using First-Principles Methods [J]. Acta Mater, 2010, 58(6): 1982-93.
- [52] ZHANG C, FU J, LI R H, et al. Solute/Impurity Diffusivities in Bcc Fe: A First-Principles Study [J]. J Nucl Mater, 2014, 455(1-3): 354-9.
- [53] BORG R J, LAI D Y F. The Diffusion of Gold, Nickel, and Cobalt in Alpha Iron: A Study of the Effect of Ferromagnetism Upon Diffusion [J]. Acta Metall, 1963, 11(8): 861-6.
- [54] HETTICH G, MEHRER H, MAIER K. Self-Diffusion in Ferromagnetic A-Iron [J]. Scr Metall, 1977, 11(9): 795-802.
- [55] IJIMA Y, KIMURA K, HIRANO K. Self-Diffusion and Isotope Effect in A-Iron [J]. Acta Metall, 1988, 36(10): 2811-20.
- [56] LBBEHUSEN M, MEHRER H. Self-Diffusion in Alpha-Iron: The Influence of Dislocations and the Effect of the Magnetic Phase Transition [J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(2): 283-92.
- [57] TUCKER J D, NAJAFABADI R, ALLEN T R, et al. Ab Initio-Based Diffusion Theory and Tracer Diffusion in Ni-Cr and Ni-Fe Alloys [J]. J Nucl Mater, 2010, 405(3): 216-34.
- [58] MANNING J R. Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals [J]. Am J Phys, 1968, 36(10): 922-3.

- 
- [59] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set [J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169-86.
- [60] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Phys Rev B, 1964, 136(3): 864-71.
- [61] KOHN W, SHAM L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [J]. Phys Rev, 1965, 140(4A): A1133-A8.
- [62] BARTH U V, HEDIN L. A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized Case. I [J]. J Phys C: Solid State Phys, 1972, 5(13): 1629-42.
- [63] RAJAGOPAL A K, CALLAWAY J. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Phys Rev B, 1973, 7(5): 1912-9.
- [64] CEPERLEY D M, ALDER B J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [J]. Phys Rev Lett, 1980, 45(7): 566-9.
- [65] PERDEW J, ZUNGER A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Body Systems [J]. Phys Rev B, 1981, 23(1): 5048-79.
- [66] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865-8.
- [67] COHEN M L, BERGSTRESSER T K. Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-Blende Structures [J]. Phys Rev, 1966, 141(2): 789-96.
- [68] HAMANN D R, SCHLÜTER M, CHIANG C. Norm-Conserving Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett, 1979, 43(20): 1494-7.
- [69] BACHELET G B, HAMANN D R, SCHLÜTER M. Pseudopotentials That Work: From H to Pu [J]. Phys Rev B, 1982, 26(8): 4199-228.
- [70] KLEINMAN L, BYLANDER D M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials [J]. Phys Rev Lett, 1982, 48(20): 1425.
- [71] TETER M P, PAYNE M C, ALLAN D C. Solution of Schrödinger's Equation for Large Systems [J]. Phys Rev B, 1989, 40(18): 12255-63.
- [72] VANDERBILT D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41(1): 7892.
- [73] TROULLIER N, MARTINS J L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations [J]. Phys Rev B, 1991, 43(3): 1993-2006.
- [74] BLÖCHL P E. Projector Augmented-Wave Method [J]. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953-79.
- [75] SCHRÖDINGER E. Quantisierung Als Eigenwertproblem [J]. Ann Phys-Berlin, 1926, 384(4): 361-76.

- [76] GIUSTINO F. Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions [M]. 1st ed. United States of America: Oxford University Press, 2014.
- [77] FOCK V. Näherungsmethode Zur Lösung Des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems [J]. Zeitschrift Für Phys, 1930, 61(1): 126-48.
- [78] SVENDSEN P S, VON BARTH U. Gradient Expansion of the Exchange Energy from Second-Order Density Response Theory [J]. Phys Rev B, 1996, 54(24): 17402-13.
- [79] MA S K, BRUECKNER K A. Correlation Energy of an Electron Gas with a Slowly Varying High Density [J]. Phys Rev, 1968, 165(1): 18-31.
- [80] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy [J]. Phys Rev B, 1992, 45(23): 13244-9.
- [81] 殷亚茹. 熔盐环境下镍基合金表面行为机制的理论研究 [D]; 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2019.
- [82] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JONSSON H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths [J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9901-4.
- [83] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points [J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9978-85.
- [84] JÓNSSON G. Transition State Tools for Vasp [EB/OL]. UT Austin: Jónsson group, 2000[2019-10-10]. <http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/index.html>.
- [85] KRESSE G, HAFNER J. Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals [J]. Phys Rev B, 1993, 47(1): 558-61.
- [86] KRESSE G, HAFNER J. Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium [J]. Phys Rev B, 1994, 49(20): 14251-69.
- [87] HENKELMAN G, JÓNSSON H. A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces Using Only First Derivatives [J]. J Chem Phys, 1999, 111(15): 7010-22.
- [88] MATHEW K, SUNDARARAMAN R, LETCHWORTH-WEAVER K, et al. Implicit Solvation Model for Density-Functional Study of Nanocrystal Surfaces and Reaction Pathways [J]. J Chem Phys, 2014, 140(8): 1.
- [89] MATHEW K, CHAITANYA KOLLURU V S, HENNIG R G. VaspSol: Implicit Solvation and Electrolyte Model for Density-Functional Theory [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2018[2019-10-10]. <https://github.com/henniggroup/VASPSol>.

- [90] PYLAB. VaspY: Manipulating Vasp Files with Python [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2016[2019-10-10]. <https://github.com/PytLab/VASPy>.
- [91] STOLIAROFF A, JOBIC S, LATOUCHE C. PYDEF 2.0: An Easy to Use Post-Treatment Software for Publishable Charts Featuring a Graphical User Interface [J]. J Comput Chem, 2018, 39(26): 2251-61.
- [92] KUNDU S, BHATTACHARJEE S, LEE S C, et al. Pasta: Python Algorithms for Searching Transition States [J]. Comput Phys Commun, 2018, 233(1): 261-8.
- [93] RUTTER M J. C2x: A Tool for Visualisation and Input Preparation for Castep and Other Electronic Structure Codes [J]. Comput Phys Commun, 2018, 225(1): 174-9.
- [94] ZHANG Z D. The Readme for VaspCZ [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2019[2019-10-10]. <https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ>.
- [95] ZHANG Z D. The API Documentation for VaspCZ [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2019[2019-10-10]. [https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ/blob/master/docs/VaspCZ\\_python\\_API.md](https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ/blob/master/docs/VaspCZ_python_API.md).
- [96] ZHANG Z D. The License for VaspCZ [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2019[2019-10-10]. <https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ/blob/master/LICENSE.md>.
- [97] ZHANG Z D. The Install Tutorial of Python3 [EB/OL]. GitHub repository: GitHub, 2019[2019-10-10]. [https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ/blob/master/docs/python3\\_install\\_tutorial.md](https://github.com/zhangzhengde0225/VaspCZ/blob/master/docs/python3_install_tutorial.md).
- [98] HE Y, LI Y, CHEN C, et al. Diffusion Coefficient of Hydrogen Interstitial Atom in Alpha-Fe, Gamma-Fe and Epsilon-Fe Crystals by First-Principle Calculations [J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, 42(44): 27438-45.
- [99] TSCHOPP M A, GAO F, SOLANKI K N. He-V Cluster Nucleation and Growth in Alpha-Fe Grain Boundaries [J]. Acta Mater, 2017, 124(1): 544-55.
- [100] LI X, WU P, YANG R, et al. Boron Diffusion in Bcc-Fe Studied by First-Principles Calculations [J]. Chin Phys B, 2016, 25(3): 036601.
- [101] JIANG D E, CARTER E A. Carbon Dissolution and Diffusion in Ferrite and Austenite from First Principles [J]. Phys Rev B, 2003, 67(21): 24103-0.
- [102] CHEN D, GAO F, HU W Y, et al. Migration of Cr-Vacancy Clusters and Interstitial Cr in Alpha-Fe Using the Dimer Method [J]. Phys Rev B, 2010, 81(6): 064101.
- [103] XIONG H H, GAN L, TONG Z F, et al. Investigation of Iron Adsorption on Composite Transition Metal Carbides in Steel by First-Principles Calculation [J]. J Phys Chem Solids, 2018, 116(1): 30-6.

- [104] WANG X, YU X H, RONG J, et al. The Diffusion Behavior of Ti Atoms in Pure Nanocrystalline Fe by First Principles Calculations [J]. *Mater Res Express*, 2018, 5(9): 2053-1591.
- [105] WANG J J, LU X G, ZHU N Q, et al. Thermodynamic and Diffusion Kinetic Studies of the Fe-Co System [J]. *Calphad*, 2017, 58(1): 82-100.
- [106] OHNUMA T. Surface Diffusion of Fe and Cu on Fe (001) under Electric Field Using First-Principles Calculations [J]. *Microsc Microanal*, 2019, 25(2): 547-53.
- [107] HIRATA K, IIKUBO S, OHTANI H. First-Principles Calculations of the Effects of Mn, Cr, and Ni on Hydrogen Diffusion in Bcc, Fcc, and Hcp Fe [J]. *Tetsu to Hagane*, 2019, 105(2): 109-17.
- [108] KLAVER T P C, HEPBURN D J, ACKLAND G J. Defect and Solute Properties in Dilute Fe-Cr-Ni Austenitic Alloys from First Principles [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(17): 174111.
- [109] WANG C Y, HAN H, WICKRAMARATNE D, et al. Diffusion of Tellurium at Nickel Grain Boundaries: A First-Principles Study [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(14): 8421-8.
- [110] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758-75.
- [111] MONKHORST H J, PACK J D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-92.
- [112] ZHANG X, HICKEL T, ROGAL J, et al. Structural Transformations among Austenite, Ferrite and Cementite in Fe-C Alloys: A Unified Theory Based on Ab Initio Simulations [J]. *Acta Mater*, 2015, 99(1): 291-89.
- [113] KITTLE C. Introduction to Solid State Physics [M]. 5th ed. New York: Wiley, 1996.
- [114] TATEYAMA Y, OHNO T. Stability and Clusterization of Hydrogen-Vacancy Complexes in Alpha-Fe: An Ab Initio Study [J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(17): 174105.
- [115] JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation [J]. *Apl Mater*, 2013, 1(1): 011002.
- [116] MESSINA L, NASTAR M, GARNIER T, et al. Exact Ab Initio Transport Coefficients in Bcc Fe-X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) Dilute Alloys [J]. *Phys Rev B*, 2014, 90(10): 104203.
- [117] DOMAIN C, BECQUART C S. Diffusion of Phosphorus in Alpha-Fe: An Ab Initio Study [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(21): 214109.

- [118] DESCHEPPER L, SEGERS D, DORIKENSVANPRAET L, et al. Positron-Annihilation on Pure and Carbon-Doped Alpha-Iron in Thermal-Equilibrium [J]. *Phys Rev B*, 1983, 27(9): 5257-69.
- [119] MURALI D, PANIGRAHI B K, VALSAKUMAR M C, et al. Diffusion of Y and Ti/Zr in Bcc Iron: A First Principles Study [J]. *J Nucl Mater*, 2011, 419(1-3): 208-12.
- [120] HATCHER R D, ZELLER R, DEDERICHS P H. Formation Entropy and the Diffusion Constant for Vacancies in Cu and Alpha-Fe [J]. *Phys Rev B*, 1979, 19(10): 5083-93.
- [121] KANDASKALOV D, MIJOLE C, CONNETABLE D. Study of Multivacancies in Alpha Fe [J]. *J Nucl Mater*, 2013, 441(1-3): 168-77.
- [122] WANG C Q, YANG Y X, ZHANG Y S, et al. A Single Vacancy Diffusion near a Fe (1 1 0) Surface: A Molecular Dynamics Study [J]. *Comp Mater Sci*, 2010, 50(2): 291-4.
- [123] SONEDA N, DE LA RUBIA T D. Defect Production, Annealing Kinetics and Damage Evolution in Alpha-Fe: An Atomic-Scale Computer Simulation [J]. *Philos Mag A*, 1998, 78(5): 995-1019.
- [124] SOISSON F, FU C C. Cu-Precipitation Kinetics in Alpha-Fe from Atomistic Simulations: Vacancy-Trapping Effects and Cu-Cluster Mobility [J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(21): 214102.
- [125] VEHANEN A, HAUTOJARVI P, JOHANSSON J, et al. Vacancies and Carbon Impurities in Alpha-Iron-Electron-Irradiation [J]. *Phys Rev B*, 1982, 25(2): 762-80.
- [126] OLSSON P, DOMAIN C, WALLENIOUS J. Ab Initio Study of Cr Interactions with Point Defects in Bcc Fe [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(1): 014110.
- [127] OLSSON P, WALLENIOUS J, DOMAIN C, et al. Two-Band Modeling of Alpha-Prime Phase Formation in Fe-Cr [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(22): 229906.
- [128] 刘文冠. 基于第一性原理的镍基合金晶界脆化机理的理论研究 [D]; 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2014.
- [129] MENDELEV M I, MISHIN Y. Molecular Dynamics Study of Self-Diffusion in Bcc Fe [J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(14): 144111.
- [130] SEEGER A. Lattice Vacancies in High-Purity Alpha-Iron [J]. *Phys Status Solidi A*, 1998, 167(2): 289-311.
- [131] JAMES D W, LEAK G M. Self-Diffusion and Diffusion of Cobalt in Alpha and Delta-Iron [J]. *Philos Mag*, 1966, 14(130): 701.
- [132] LEE C G, IJIMA Y, HIRATANI T, et al. Diffusion of Chromium in Alpha-Iron [J]. *Mater Trans Jim*, 1990, 31(4): 255-61.

- [133] KLUGKIST P, HERZIG C. Tracer Diffusion of Titanium in Alpha-Iron [J]. *Phys Status Solidi A*, 1995, 148(2): 413-21.
- [134] ROBERTSON R C. Msre Design and Operations Report [J]. ORNL/TM-728, 1965, 78.
- [135] HEIMING A, STEINMETZ K H, VOGL G, et al. Mossbauer Studies on Self-Diffusion in Pure Iron [J]. *J Phys F: Metal Phys*, 1988, 18(7): 1491-503.
- [136] VASILYEV A A, SOKOLOV S F, KOLBASNIKOV N G, et al. Effect of Alloying on the Self-Diffusion Activation Energy in Gamma-Iron [J]. *Phys Solid State*, 2011, 53(11): 2194-200.
- [137] ZHANG B H. Calculation of Self-Diffusion Coefficients in Iron [J]. *Aip Adv*, 2014, 4(1): 017128.
- [138] YAMAZAKI Y, IJIMA Y, OKADA M. Enhanced Diffusion of Au in  $\Gamma$ -Fe by Vacancies Induced under Elevated Hydrogen Pressure [J]. *Acta Mater*, 2004, 52(5): 1247-54.
- [139] YANG J, GOLDSTEIN J I. Magnetic Contribution to the Interdiffusion Coefficients in Bcc (Alpha) and Fcc (Gamma) Fe-Ni Alloys [J]. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35A(6): 1681-90.
- [140] MANTINA M, WANG Y, CHEN L Q, et al. First Principles Impurity Diffusion Coefficients [J]. *Acta Mater*, 2009, 57(14): 4102-8.
- [141] DELCZEG L, JOHANSSON B, VITOS L. Ab Initio Description of Monovacancies in Paramagnetic Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(17): 1.
- [142] TSURU T, KAJI Y. First-Principles Thermodynamic Calculations of Diffusion Characteristics of Impurities in  $\Gamma$ -Iron [J]. *J Nucl Mater*, 2013, 442(1-3): S684-S7.
- [143] ZHANG X M, DENG H Q, XIAO S F, et al. Diffusion of Co, Ru and Re in Ni-Based Superalloys: A First-Principles Study [J]. *J Alloys Compd*, 2014, 588(1): 163-9.
- [144] HEPBURN D J, MACLEOD E, ACKLAND G J. Transition Metal Solute Interactions with Point Defects in Fcc Iron from First Principles [J]. *Phys Rev B*, 2015, 92(1): 1.
- [145] GAO X Y, REN H P, LI C L, et al. First-Principles Study of the Effect of Lanthanum on the Niobium Diffusion in Fcc Fe [J]. *Int J Mod Phys B*, 2016, 30(23): 1.
- [146] WANG H Y, GAO X Y, REN H P, et al. Diffusion Coefficients of Rare Earth Elements in Fcc Fe: A First-Principles Study [J]. *J Phys Chem Solids*, 2018, 112(1): 153-7.

- [147] ZHANG X, LI X L, WU P, et al. First Principles Calculation of Boron Diffusion in Fcc-Fe [J]. J Appl Phys, 2018, 18(10): 1108-12.
- [148] HEUMANN T, IMM R. Self-Diffusion and Isotope Effect in  $\Gamma$ -Iron [J]. J Phys Chem Solids, 1968, 29(9): 1613-21.
- [149] KUROKAWA S, RUZZANTE J E, HEY A M, et al. Diffusion of Nb in Fe and Fe Alloys [J]. Met Sci, 1983, 17(9): 433-8.

## 致 谢

时光荏苒，白驹过隙，五年时光一晃而过。能一路走来完成博士学业，离不开大家的关心和指导，有太多人需要感谢。

首先，感谢我的导师怀平研究员。怀老师高尚的科学道德、渊博的知识和对科学研究事业孜孜不倦的探索精神都对我产生了深远的影响，同时也为我今后的生活、学习和工作树立了良好的榜样。特别是，怀老师能够因材施教，在我感兴趣的编程方面给予非常大支持和帮助。在此，对怀老师表以我最诚挚的谢意！

感谢任翠兰研究员在学习和生活中给予的帮助。任老师严谨的治学态度和认真的科学作风，使我受益匪浅。特别是，在具体的研究问题上及论文修改方面不厌其烦地持续提供帮助和指导，使我感受到做科研的严谨，在此表示衷心地感谢！

感谢实验室韩晗、贾彦彦、王昌英、郭永亮、杨尹、张洵、王皓、樊奇伟、邵宽、殷亚茹、孙浩亮、杨予琪、陆宇畅、廖良祥、陈晓雅、姜稣仆等师兄师姐、师弟师妹在平日里的关心和照顾以及在学术上的讨论和交流。

感谢研究生部王文峰、钟静、刘青、叶惠芳、尹丽丽老师在学生工作、社团、研究生教育上给予的帮助。

感谢李燕书记的关心和照顾，感谢党办孙剑华老师、范冲亚老师、顾储洁老师的帮助。

感谢研会成员秦超、彭一鹏、代其隆、周逸媚、苏圳煌、李青元、张根灿、郗美英、何燎原、梁子薇的共同协作。

感谢支部委员舒淼、周逸媚、陈晓亮、苏圳煌、耿和平在支部工作上的同心协力。

感谢 2015 级硕士党支部的和 2017 级博士党支部的各位同志，在“两学一做”、“三会一课”等组织活动中学习到甚多。

感谢胡金棒、杨予琪同学在科研上的帮助，感谢秦超、代其隆、李青远、王景正、赵新丽、蒲小云、周汐、丁于庭在人生大事上的帮助。

感谢林俊杰、周杰伦和李荣浩的歌，在枯燥的科研生活中拨开云雾。

感谢我“笙磬同音”的家人一直以来对我生活上的包容与关心和学业上的支

持和理解，感谢父母在二十几年来的养育、教导之恩，感谢姐姐和姐夫一直以来的榜样力量，感谢丈母爹和丈母娘在读硕博期间的大力帮助，没有家人的帮助，我无法走到今天。

最后，特别感谢我的老婆谈蒙露从大学以来的陪伴、理解和支持，不仅在生活上照料我，而且在学业上帮助我，得妻如此，夫复何求。也感谢我和谈蒙露 1 个月大的娃，让我思考身为人父的责任。

张正德

2020 年 4 月 18 日

## 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

### 作者简历:

2017 年 9 月-2020 年 6 月, 在中国科学院上海应用物理研究所攻读理学博士学位。

2015 年 9 月-2017 年 6 月, 在中国科学院上海应用物理研究所攻读理学硕士学位。

2011 年 9 月-2015 年 6 月, 在北京航空航天大学物理科学与核能工程学院获得理学学士学位。

### 所获荣誉:

2016-2017 年度 优秀共青团员 中国科学院上海分院 院级

2016-2017 年度 优秀学生干部 中国科学院大学 校级

2016-2017 年度 三好学生 中国科学院大学 校级

### 攻读学位期间发表的学术论文与研究成果:

- [1] **Z.D. Zhang**, C.L. Ren, M.L. Tan, Y.Q. Yang, Y.R. Yin, C.Y. Wang, H. Han, P. Huai. Migration behavior of tellurium in bcc iron against typical alloying elements: A first-principles study [J]. Computational Materials Science. 2020, 181(1): 109571. (SCI)  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109571>
- [2] **Z.D. Zhang**, M.L. Tan, R.L. Ren and P. Huai. VaspCZ: 一个提高效率的 VASP 计算辅助程序[J]. 核技术. 2020, 43(3): 030501. (核心)  
DOI: <https://doi.org/10.11889/j.0253-3219.2020.hjs.43.030501>
- [3] **Z.D. Zhang**, C.L. Ren, M.L. Tan, Y.Q. Yang, P. Huai. Migration behavior of fission products and alloying elements in fcc iron: a first-principles study [J]. (in preparation)

- [4] J.B. Hu, J.P. Hu, **Z.D. Zhang**, K.C. Shen, Z.F. Liang, H. Zhang, Q.W. Tian, P. Wang, Z. Jiang, H. Huang, J.W. Wells, F. Song. Ullmann coupling of 2, 7-dibromopyrene on Au(111) assisted by surface adatoms [J]. *Applied Surface Science*. 2020, 513(1): 145797.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145797>
- [5] J.B. Hu, F.S. Strand, R.K. Chellappan, **Z.D. Zhang**, K.C. Shen, J.P. Hu, G.W. Ji, P. Huai, H. Huang, P. Wang, Z.S. Li, Z. Jiang, J.W. Wells, F. Song. Direct Synthesis of Semimetal Phthalocyanines on a Surface with Insights into Interfacial Properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020, 124(15): 8247-8256.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00895>
- [6] L.X. Liao, X. Zhang, C.L. Ren, **Z.D. Zhang**, H.F. Huang, G.H. Ma, P. Huai. First-principles study of helium behavior in nickel with noble gas incorporation [J]. *Journal of Applied Physics*. 2020, 127(12): 175903.  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5145016>
- [7] M.L. Tan, **Z.D. Zhang**, G.F. Zhu, Y. Zou., X.H. Yu, A study on fuel utilization optimization of once-through molten salt reactors using enriched uranium and thorium [J]. *Annals of Nuclear Energy*. (in submission)