

分子动力学模拟钠硼硅酸盐玻璃电子辐照诱导的结构演化效应

袁伟 彭海波 杜鑫 律鹏 沈扬皓 赵彦 陈亮 王铁山

Structure evolution of electron irradiated borosilicate glass simulated by molecular dynamics

Yuan Wei Peng Hai-Bo Du Xin Lü Peng Shen Yang-Hao Zhao Yan Chen Liang Wang Tie-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 106102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.106102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.106102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑底充胶固化过程的 InSb 面阵探测器结构分析模型

Structural model of InSb IRFPAs including underfill curing process

物理学报.2017, 66(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016102>

面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型及典型工业合金成分解析

Cluster-plus-glue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys

物理学报.2016, 65(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036101>

基于 GaSb/CdS 薄膜热光伏电池的器件设计

Device design of GaSb/CdS thin film thermal photovoltaic solar cells

物理学报.2015, 64(9): 096102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096102>

液氮冲击中铟化铋焦平面探测器形变研究

Deformation modeling of InSb IRFPAs under liquid nitrogen shock

物理学报.2014, 63(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156101>

纯铜 [01 $\bar{1}$] 倾侧型非共格 Σ_3 晶界结构稳定性分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation on the structural stability of [01 $\bar{1}$] tilt incoherent Σ_3 grain boundaries in pure copper

物理学报.2013, 62(15): 156102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156102>

分子动力学模拟钠硼硅酸盐玻璃电子辐照诱导的结构演化效应*

袁伟¹⁾ 彭海波¹⁾²⁾ 杜鑫¹⁾ 律鹏¹⁾ 沈扬皓¹⁾ 赵彦¹⁾
陈亮¹⁾²⁾ 王铁山^{1)2)†}

1) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (兰州大学, 特殊功能材料与结构设计教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2016年12月1日收到; 2017年3月16日收到修改稿)

钠硼硅酸盐玻璃作为高放射废物玻璃固化体的候选材料之一, 已有大量实验对该类玻璃开展了电子或重离子的辐照效应研究. 然而, 在理论计算与模拟方面的工作却很少, 目前主要集中于重离子的辐照效应, 对电子的辐照效应的模拟尚未见报道. 本文利用分子动力学工具提出一种新的方法, 以实现电子辐照诱导的玻璃结构演化进行模拟. 该方法基于实验中玻璃的结构变化特点, 即实验中的拉曼结果已经证实: 在大剂量的电子辐照后的玻璃中存在分子氧的事实, 由于这些分子氧不会与其他粒子发生相互作用, 因而可以通过从体系中逐步地移除一定数量氧原子的方式, 以达到模拟大剂量电子辐照的情形, 进而得到电子辐照后的玻璃的结构信息. 模拟结果显示: 随着移除氧原子的数量增加, 玻璃中的 Si—O—Si 平均键角逐渐减小; 而且玻璃中的小环数量会因氧的逐渐减少而逐渐增加; 玻璃中部分 $[BO_4]$ 结构会转变为 $[BO_3]$ 结构, 最终这种转变会达到饱和; 大量移除氧之后, 玻璃中的钠元素也出现明显的相分离. 这些模拟辐照的玻璃结构特性能较好地与实验中的硼硅酸盐玻璃电子辐照诱导的结构变化符合. 因此, 本文提出的方法有望为通过分子动力学模拟硼硅酸盐玻璃的电子辐照效应提供新思路.

关键词: 硼硅酸盐玻璃, 分子动力学, 电子辐照, 结构演化

PACS: 61.43.Bn, 61.80.Fe, 61.82.-d, 63.50.Lm

DOI: 10.7498/aps.66.106102

1 引言

随着我国核电行业的蓬勃发展, 不可避免地会产生越来越多的高放射性核废物, 高放射废物处置方法就是将放射性废液固化到硅酸盐玻璃中, 作为固化体材料之一的硼硅酸盐玻璃的研究显得越来越重要. 钠硼硅酸盐玻璃 (sodium borosilicate glass, NBS 玻璃) 作为一类典型的玻璃而被广泛研究. 考虑到固化体玻璃在前 500 年主要受电子辐照影响^[1], 对该类玻璃的电子辐照研究也就显得尤为重要. 1999 年, Boizot 等^[2]报道了电子辐

照的 NBS 玻璃的 Raman 光谱结果, 发现在大剂量辐照下 (3×10^8 — 10^9 Gy), 在 1550 cm^{-1} 处的氧气分子浓度随辐照剂量的增大而增大, 同时指出在 480 cm^{-1} 处峰位在辐照后向高波数偏移是由于平均的 Si—O—Si 键角减小所致. Ollier 等^[3]发现, 除了 NBS 玻璃外, 锂硼硅酸玻璃也可得到类似结果, 并进一步提出, Si—O—Si 平均键角的减小一般预示着小尺寸环数量的增加. Jiang 和 Silcox^[4]则通过使用透射电镜原位电子辐照玻璃, 发现电子辐照会导致其中的 $[BO_4]$ 结构转变成 $[BO_3]$ 结构.

虽然实验上已经较为清楚地给出了 NBS 玻璃的电子辐照效应, 但是对这类玻璃的理论计算和

* 国家自然科学基金 (批准号: 11505085, 11505084) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: lzujbky-2015-68, lzujbky-2016-37) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tswang@lzu.edu.cn

模拟却不多. Delaye 和 Ghaleb^[5] 利用分子动力学方法 (molecular dynamics, MD) 对核废物类型的 NBS 玻璃的基本性质进行模拟, 其后使用低能离子的级联碰撞过程模拟离子辐照所诱发的结构变化^[6]; 并在原基础上修改了作用势场^[7], 提出可以使用快速降温的方法来模拟 NBS 玻璃的离子辐照效应^[8,9]. 级联碰撞法是通过模拟辐照时离子在靶中的物理过程, 再对比模拟与实验的结果; 快速降温法则不再着重关心载能离子在靶中的行为, 而是直接通过快速降温模拟辐照过程中的退火效应, 再对比模拟前后的结果, 并与实验中的辐照结果进行对比, 证明该方法的可行性.

无论是通过级联碰撞法, 还是快速降温法, 都是针对 NBS 玻璃的离子辐照效应进行模拟, 而未考虑电子辐照效应, 这主要是因为 MD 这种方法本身的缺陷, MD 并不能来直接描述电子的行为. 本文提出一种方法以实现电子辐照后的 NBS 玻璃的结构特性进行模拟. 考虑到辐照后玻璃中的结构变化特点, 同时基于实验结果中的一个特点, 即在大剂量辐照下会有氧气分子的生成. 并假定这些生成的氧气并不会与玻璃网络体中的其他原子发生相互作用^[3], 据此, 我们提出假设: 把这部分形成氧气的氧原子从原玻璃中移除, 这些被移除氧的玻璃相当于实验上电子辐照后的玻璃, 最后比较移除法得到的玻璃与实验结果的异同, 以证明这一方法的可行性.

2 分子动力模拟方法

2.1 NBS 玻璃模拟方法

MD 模拟玻璃开始于对 SiO₂ 玻璃的尝试^[10], 随后转向对较为复杂的碱金属硅酸盐玻璃的模拟^[11]. 而对 NBS 玻璃的模拟则不多, 目前仅有美国的 Soules 和 Varshneya^[12], 法国的 Delaye 和 Ghaleb^[5], 波兰的 Stoch^[13] 以及兰州大学的南师等^[14]. 该类玻璃的计算模拟难点就在于对 B-O 的势场参数不容易拟合, 因为 B 元素在 NBS 玻璃中的 [BO₃] 和 [BO₄] 的存在, 以及“硼反常”现象问题^[15]. 本文参考 Kieu 等^[7] 于 2011 年提出的新理论方法, 该方法的优势在于融合了 YBD 模型^[15-17], 并采用分数电荷法, 电荷的取值以及 B-O 参数由实际的玻璃组分决定.

电子辐照模拟是根据实验上已有的一些效应, 比如前面提到的在大剂量辐照时, NBS 玻璃中会有

氧气分子的生成. 由于 NBS 玻璃中主要是 4 种元素: Na, B, Si 和 O, 前 3 种为阳离子提供正电荷, 阴离子只有 O 提供负电荷, 因此, 无论哪一种阳离子在电子辐照过程受到影响, 与该阳离子相连的氧离子也会受到影响; 同时这些形成氧气的氧原子不会影响辐照后的玻璃结构, 这是因为在 Ollier 等^[3] 的实验结果中发现辐照后的玻璃中的氧气几乎都是以溶解氧为主, 而不是以气泡的形式存在, 并且这些溶解氧主要散布于玻璃体的网络间隙中, 因此这类氧气分子的产生对玻璃结构的影响可以忽略. 据此, 可通过移除适量的氧原子, 以实现利用 MD 方法模拟受电子辐照后的 NBS 玻璃.

玻璃的模拟采用的是 DL_POLY 4.06 分子动力学软件包^[18], 原子间的相互作用势主要包括两部分: 短程的 Buckingham 势和长程的库仑势. 势能表达式为

$$U(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (1)$$

其中, r_{ij} 为原子间的距离; q_i 和 q_j 分别是原子 i 和 j 的电荷量; A_{ij} , ρ_{ij} 和 C_{ij} 分别为势能参数; 电荷量 q 以及 A , ρ 和 C 的具体参数可通过 Kieu 等^[7] 的理论得出.

2.2 NBS 玻璃模拟步骤

NBS 玻璃组分为: 67.73% SiO₂, 18.04% B₂O₃ 和 14.23% Na₂O (摩尔百分比), 密度为 2.45 g/cm³. 未辐照的原始玻璃体系中共 5000 个原子, 模拟体系为边长 4 nm 左右的正方体, 体系的 XYZ 三个方向均为周期性边界, 玻璃的初始结构为随机分布结构, 辐照玻璃则通过移除氧原子的数量来实现, 每次移除 100 个氧原子, 最多移除 500 个氧原子. 每一种玻璃内的具体原子数详见表 1.

未辐照的原始玻璃和移除氧的模拟辐照玻璃均采用相同的模拟步骤, 即在得到初始结构之后, 将该结构置于 5000 K 的高温下充分熔融, 使得内部原子均匀混合, 该过程在正则系综 (NVT) 下进行, 总共持续 50 ps, 其中步长设定为 1 fs. 经过高温均匀混合之后, 再以 10 K/ps 的速率快速淬火, 直到冷却至室温 300 K, 整个淬火过程持续时间为 470 ps. 随后在恒温恒压系综 (NPT) 下弛豫 10 ps, 最后在 NVT 和微正则系综 (NVE) 下分别再弛豫

10 ps, 得到最后的玻璃结构. 在最后弛豫过程中, 对体系每 1000 步长抽样一次以便统计计算结果.

表 1 NBS 玻璃和移除氧原子的玻璃中的原子数
Table 1. Number of atoms in pristine and oxygen removed glasses.

样品	Si	B	O	Na	总计
S0	1129	361	3036	474	5000
S1	1129	361	2936	474	4900
S2	1129	361	2836	474	4800
S3	1129	361	2736	474	4700
S4	1129	361	2636	474	4600
S5	1129	361	2536	474	4500

3 模拟结果

3.1 Si—O—Si 键角分布

不同玻璃中的 Si—O—Si 平均键角分布如图 1 所示. 从图 1 中可以看到, 无论是对原始玻璃还是辐照玻璃的 Si—O—Si 键角在 100° — 180° 均有分布, 其主峰就是平均键角; 随着移除的氧原子数量增加, Si—O—Si 平均键角逐渐减小, 如图中横向箭头所示. 当氧原子减少达到 300 之后, 在 90° 附近出现一个小峰, 继续减少氧原子含量, 则该峰的含量则继续上升, 90° 附近峰位的出现说明有更小尺寸的环出现, 且数量逐渐增加.

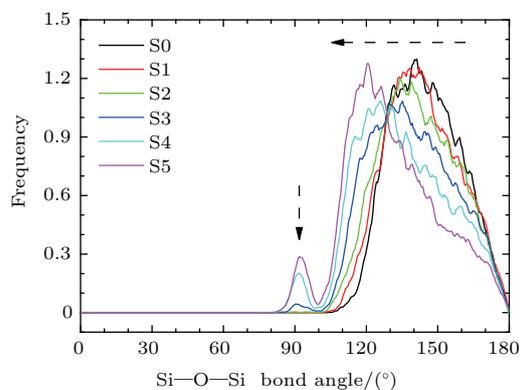


图 1 (网刊彩色) 六种玻璃中的 Si—O—Si 平均键角分布
Fig. 1. (color online) Distribution of average Si—O—Si angle in various glasses.

3.2 环尺寸统计

环结构的计算和统计由 RINGS 软件包^[19]完成, 该软件包定义了多种不同类型的环结构, 这里计算的是 King 等^[20]定义的环, 即对给定原子的任意两个最近邻原子, 原子之间的最短封闭路径所组成的结构就是一个环. 根据这一定义, 可以得到

所有玻璃中不同尺寸的环数量分布结果, 如图 2(a) 所示. 需要说明的是, 环的尺寸等于环中非 O 原子的原子数, 比如其中最小的环为 2 元环, 实际上是类似于包含 2 个 Si 和 2 个 O 的小环. 最大的环尺寸人为设定为 10 元环, 虽然也可能存在更大的环, 但是在 10 元环中包含着 20 个原子, 可以满足计算分析, 而且环尺寸越大对计算要求也更高.

根据 Ollier 等^[3]的提议, 把不大于 4 元环的环视为小尺寸环, 同时把大于等于 9 元环的称为大环, 大于 4 元环且小于 9 元环的那些环则定义为中环, 如图 2(a) 中所示; 最后计算得到的小环的数量分布如图 2(b) 所示, 纵坐标表示的是环数量与体系中的总原子数之比. 从图 2(b) 可以看到, 小环的数量随着移除氧原子数量的增加而明显增加, 而中环和大环的变化没有明显的规律.

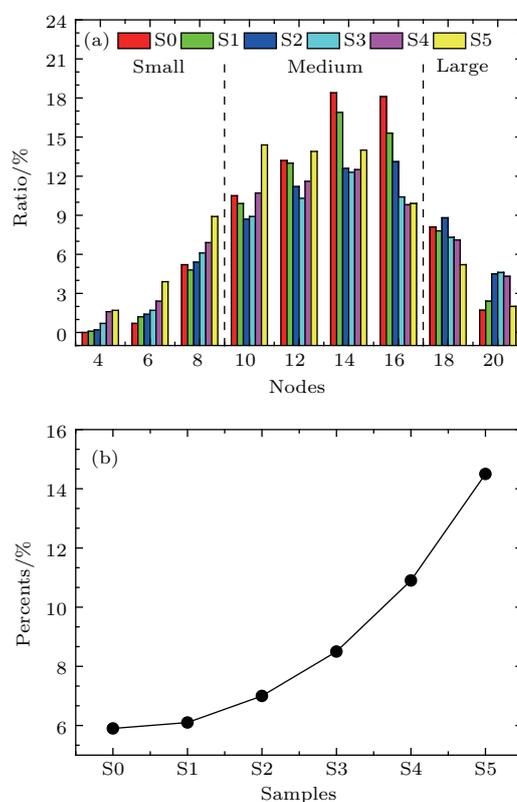


图 2 (网刊彩色) 所有玻璃中的环数量分布 (a) 及小环数量的变化 (b)
Fig. 2. (color online) Evolution of rings in glasses (a) and small size rings variation (b).

一般而言, 大环的平均键角会比小环的平均键角大, 这与多边形的内角关系类似, 因此 Si—O—Si 键角的减少也就说明小环的数量增加. 另外, 在 90° 附近出现了新峰, 说明玻璃中出现了仅含 4 个原子的小环, 如图 3 所示. 键角结果中这类小环数量的增加, 以及平均键角减少的特点都说明小环的

数量将增加, 这与环尺寸统计的结果(图2(b))是一致的.

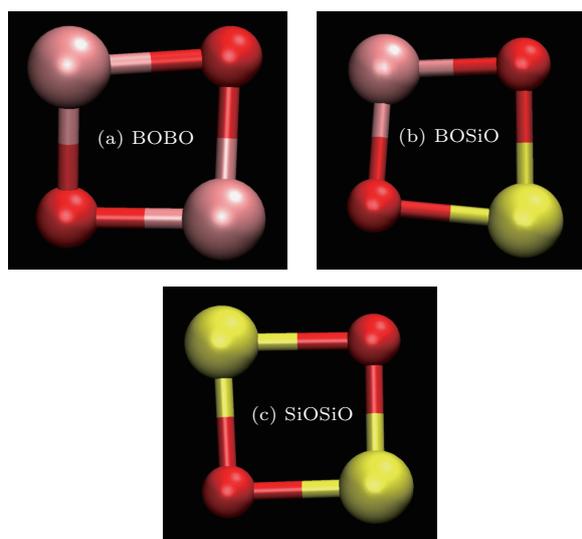


图3 (网刊彩色) 玻璃中3种典型的内角呈90°左右的小环 (a) BOBO; (b) BOSiO; (c) SiOSiO

Fig. 3. (color online) Typical small rings with angle about 90°: (a) BOBO; (b) BOSiO; (c) SiOSiO.

3.3 [BO₄] 和 [BO₃] 转变

在NBS玻璃中, 由于Na元素的加入, 部分[BO₃]单元将会转变成[BO₄]单元^[15], 而当NBS玻璃受到电子辐照后, 由于Na元素的迁移和相分离, [BO₄]则又会转变为[BO₃]结构^[4]. 不同玻璃中的

[BO₄]和[BO₃]结构的数量分布如图4所示, 可以看出, 当移除的氧原子不大于300时, 随着移除的氧增加, 玻璃中的[BO₄]结构数量逐渐减少, 而[BO₃]结构数量逐渐增加, 这说明有部分[BO₄]结构逐渐转变为[BO₃]结构. 继续增加移除氧原子的数量, 无论[BO₄]还是[BO₃]结构的数量均不再发生变化, 说明[BO₄]转变成[BO₃]的过程已达到动态平衡.

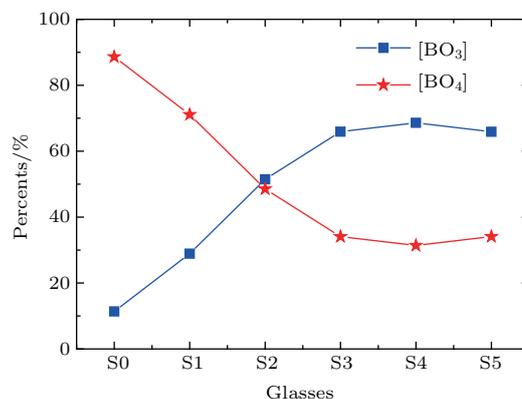


图4 玻璃中[BO₄]和[BO₃]含量的变化

Fig. 4. Distribution of [BO₄] and [BO₃] in glasses.

3.4 Na元素分布

把Na元素的分布情况投影到XY平面内, XY平面被分割成10×10的网络, 并从Z轴方向观察到不同玻璃中的Na元素分布如图5所示. 从该

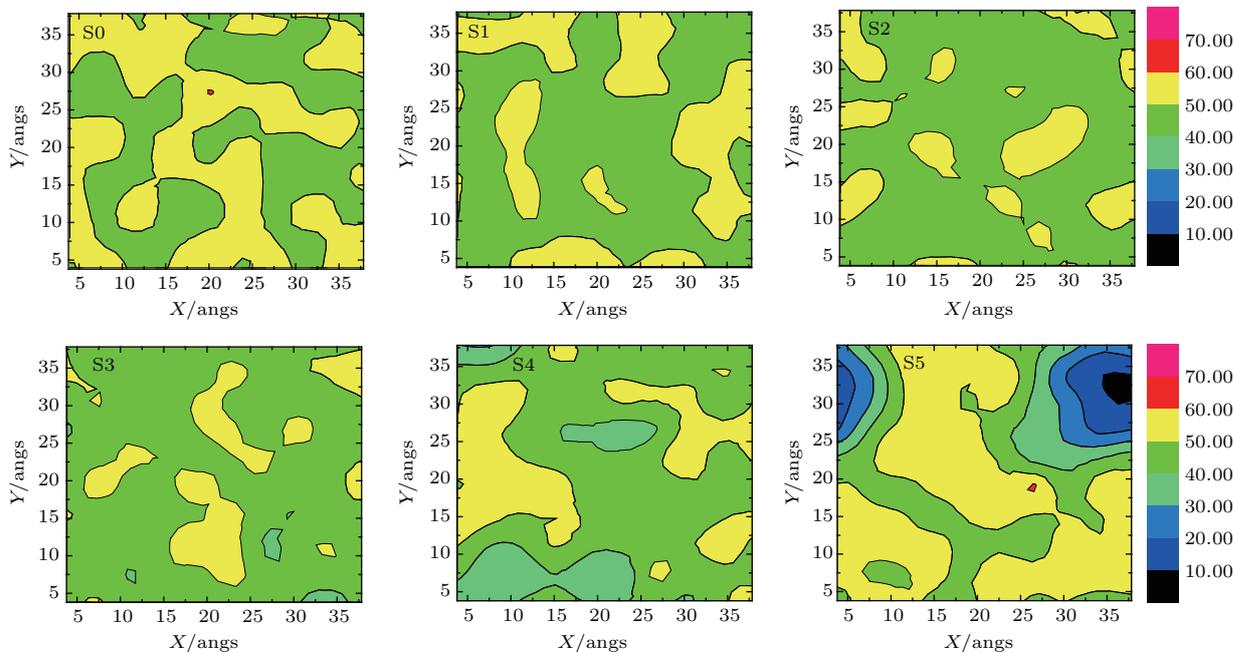


图5 (网刊彩色) 玻璃中的Na元素在XY平面内的分布情况

Fig. 5. (color online) Distribution of Na in glasses viewed from XY-plane.

分布结果中可知, 对于移除氧较少(图5中的S0—S2)的玻璃, 其中的Na元素分布近似于无规则的均匀分布, 每个区域附近的Na元素的分布数量基本在 50 ± 10 内波动变化. 而对于移除氧较多时(图5中的S3—S5), 图中出现不同程度的贫Na和富Na的分布, 尤其是在移除500个氧原子后(图5中的S5), 更是出现明显的Na的相分离情形, 其中左上角和右上角部分的Na元素显明减少, 该区域附近的Na元素数量普遍低于30, 右上角的局部甚至不足10, 对应着贫Na区的形成. 而大部分区域仍与未辐照的情况相似, 在中间的一个小局部区域的Na则超过60, 对应富Na区的形成, 同时在S3和S4玻璃中也能找到部分贫Na区.

4 讨 论

4.1 新方法的机理与实验机理的对比

目前, 对NBS玻璃的模拟仅限于离子辐照效应的模拟, 对电子辐照效应的模拟则未见报道. 本工作通过分子动力学方法提出一种新方法: 通过人为随机地移除部分氧以实现NBS玻璃的电子辐照效应进行模拟. 这主要是因为NBS玻璃中, 如果不考虑炼制过程中引入的少量杂质以及玻璃中的一些固有缺陷的影响, 那么在辐照时, NBS玻璃中的四种元素Na, B, Si和O均会受到不同程度的影响, 从之前的电子辐照实验的结果和推论来看, 最容易因辐照而发生明显变化的是Na—O键, 因为Na—O之间的相互作用最弱, 然后是B—O键或者Si—O键. 这些键由于受到电子辐照而发生断裂, 例如Na—O断裂后, Na可能因此成为自由离子而在玻璃网络中发生自由移动甚至从表面逃逸出去, 这一过程的发生可用来解释表面的Na含量明显减少而内部的含量几乎不变^[21,22]. 而B—O的断裂则一般认为是 $[\text{BO}_4]$ 结构向 $[\text{BO}_3]$ 结构转变^[4]. 因为B在NBS玻璃中主要有 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 两种结构形态, 其中 $[\text{BO}_4]$ 结构本身带负电, 需要与Na离子相连以达到电中性, 当NBS玻璃经过电子辐照时, $[\text{BO}_4]$ 结构中Na相连的B—O键则相对而言更容易发生断裂, 从而诱发 $[\text{BO}_4]$ 向 $[\text{BO}_3]$ 转变, 同时多出的氧也可能参与氧气分子的形成. Si—O的断裂较复杂, 一般认为Si—O键断裂会形成 E' ($\equiv\text{Si}\cdot$)缺陷^[23]或者演变成 Si—O—O—Si 结构再形成 O_2 分子^[21,24]. 在 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的O

原子有桥氧和非桥氧之分, 桥氧的O原子后面连接的是Si或B等能形成网络结构的原子, 而非桥氧的O则连接的是Na等网络改性的原子. 无论是桥氧还是非桥氧, 当受到电子辐照后Si—O键将都发生断裂, 分别得到Si·缺陷和游离O原子, 游离的O原子可能直接形成氧气分子, 也可能与Si·缺陷形成 Si—O—O—Si 结构, 该结构可以稳定存在于玻璃结构中, 也可能形成氧气分子.

从实验上来看, 要理解电子辐照NBS玻璃的机理还是比较复杂的, 因为要同时考虑三种键(Na—O, B—O和Si—O)的断裂所造成的影响. 但是仔细分析可以发现, 无论哪种结构的电子辐照效应, 都有O元素的参与, 结合实验结果中的大剂量辐照时, 在Raman结果中直接观测到 O_2 分子这一特点^[2]. 因此, 在本工作中我们直接从结果出发并做出假设: 假定在大剂量辐照后, 这些受影响的氧会形成 O_2 , 由于形成 O_2 分子的氧不会再参与玻璃的重组^[3], 这样我们可以直接将受影响的氧原子人为移除以达到模拟NBS玻璃的电子辐照效应.

4.2 计算模拟结果与实验结果的对比

前面已经提到过, 在实验上电子辐照后的NBS玻璃几个明显的效应, 而在模拟中我们提出了一个重要的假设, 即在大剂量辐照后, 玻璃网络结构中会形成氧气分子, 且这些氧气分子不再参与玻璃的重组过程, 这样就可以通过人为移除一定数量的氧原子以模拟辐照后的玻璃. 当然, 在大剂量辐照的实验中, 其Raman谱的 1550 cm^{-1} 处检测到氧气分子的存在^[2]证实了该假设. 下面我们分别比较模拟的结果与实验结果的异同.

1) 在图1中能明显看到模拟的玻璃随移除氧数量增加, 即辐照剂量逐渐增大时, 平均Si—O—Si键角呈逐渐减小的趋势. 在实验中则有Raman谱中 480 cm^{-1} 向高波数偏移^[2], 暗示着玻璃中的平均Si—O—Si键角减少.

2) 小环数量的增加可从图2(b)中得到, 这是因为辐照会导致网络体中非桥氧数量增加, 使得玻璃网络体的聚合度下降, 导致小环的数量增加所致^[3].

3) 图4中的 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 的数量变化说明, 随着移除氧数量增加, 部分 $[\text{BO}_4]$ 结构开始逐渐转变为 $[\text{BO}_3]$ 结构, 最后两者数量趋于动态平衡, $[\text{BO}_4]$ 结构向 $[\text{BO}_3]$ 结构转变在Jiang和Silcox^[4]的工作中详细报道.

4) Na迁移的结果在S5玻璃中非常明显,说明Na的迁移的确存在,只是在其他玻璃中并不明显.文献[21]也报道过Na元素的迁移现象和表面贫化现象.

表2 NBS玻璃电子辐照效应的MD结果与实验结果的比较

Table 2. Comparison of electron irradiated NBS glass between MD and experiments.

电子辐照效应	本文模拟结果	实验结果
Si—O—Si键角	减小	减小[2]
小环数量	增加	增加[3]
[BO ₄]转变为[BO ₃]	明显	明显[4]
Na相分离	明显	明显[21]

将我们的模拟结果与实验结果比较后发现,两者能够较好地符合,总结对比如表2所示.首先O₂的生成在这里被当作是假设,并移除这些O原子,同时将移除氧的玻璃视为受电子辐照后的玻璃.结果发现,随着移除的氧原子增加,即辐照剂量越大时,玻璃中的平均Si—O—Si键角会因辐照而逐渐减小,如图1所示.

Na的相分离可通过图5中看到,虽然只有当移除的氧原子达到500个时才能通过肉眼发现其中的明显变化,但[BO₄]转变为[BO₃]的过程却在氧减少到300个时(S3玻璃)就已达到饱和,这说明只有当硼的转变达到饱和后,Na的相分离才能被明显观察到.但这与实验上的结果并不一致,因为实验上Na—O较容易受到辐照的影响,并发生断裂,因此即使硼转变不发生,实验中Na的相分离还是比较明显的[21].虽然这种方法模拟Na的相分离并不是很理想,但其他效应如键角减小、小环增加和硼结构转变等都能够较好地与实验结果符合.

4.3 新方法的适用性

我们通过移除氧的方法以实现对NBS玻璃的电子辐照效应的MD模拟,这一方法能在键角减小、小环增加、硼结构转变和Na迁移等效应上实现较好地符合.虽然该方法并未通过电子能损的方法去模拟,而是考虑靶材料本身的结构变化特点,这些辐照效应的符合也说明该方法对玻璃结构变化的机理的探讨与实验具有较大的相似性,因此该方法对理解玻璃的辐照效应有较大的帮助.但是该方法目前只适合于对NBS玻璃在大剂量辐照的情

形,而且由于人为移除了部分氧原子,会使模拟体系整体带正电,而这一缺陷并未对结果造成明显的影响.总体而言,该方法能够较好地再现NBS玻璃的电子辐照所诱导的结构演化效应,通过该方法有助于我们更好地理解电子辐照后NBS玻璃内部结构变化的机理.

5 结 论

钠硼硅酸盐(NBS)玻璃由于在高放废物处置中的重要地位而得到广泛研究,但对NBS玻璃的电子辐照效应模拟却鲜有报道.本文利用分子动力学模拟方法,抓住辐照过程中玻璃体的结构变化特点,并结合实验中大剂量的电子辐照后会产生分子氧这一重要现象,考虑到这些分子氧不会与其他原子发生相互作用,从而通过逐步地从原始玻璃体系中移除一定数量的氧原子,以达到模拟大剂量的电子辐照所诱导的结构变化情形.模拟结果显示:随着移除氧的数量增加,模拟得到的玻璃的Si—O—Si平均键角逐渐减小;同时玻璃中的小环数量也逐渐增加;部分[BO₄]结构会转变为[BO₃]结构;玻璃中的钠元素也出现明显的相分离.这些辐照后的结构特性与实验中的NBS玻璃的电子辐照效应引起的结构变化能够较好地符合,因此本文提出的方法有助于我们更好地理解电子辐照后玻璃内部结构变化的机理.

参考文献

- [1] Ewing R C, Weber W J, Clinard Jr F W 1995 *Prog. Nucl. Energy.* **29** 63
- [2] Boizot B, Petite G, Ghaleb D, Reynard B, Calas G 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **243** 268
- [3] Ollier N, Boizot B, Reynard B, Ghaleb D, Petite G 2005 *J. Nucl. Mater.* **340** 209
- [4] Jiang N, Silcox J 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **342** 12
- [5] Delaye J M, Ghaleb D 1996 *Mat. Sci. Eng. B* **37** 232
- [6] Delaye J M, Ghaleb D 1997 *J. Nucl. Mater.* **244** 22
- [7] Kieu L H, Delaye J M, Cormier L, Stolz C 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 3313
- [8] Delaye J M, Peugeot S, Calas G, Galois L 2014 *Nucl. Instrum. Meth. B* **326** 256
- [9] Kilymis D A, Delaye J M 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **401** 147
- [10] Woodcock L V 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 1565
- [11] Soules T F 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 4570
- [12] Soules T F, Varshneya A K 1981 *J. Am. Ceram. Soc.* **64** 145
- [13] Stoch P, Stoch A 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **411** 106

- [14] Nan S, Yuan W, Wang T S, Peng H B, Chen L, Du X, Zhang D F, Lü P 2016 *High Pow. Laser Part. Beam* **28** 40 (in Chinese) [南帅, 袁伟, 王铁山, 彭海波, 陈亮, 杜鑫, 张多飞, 律鹏 2016 *强激光与粒子束* **28** 40]
- [15] Zhong J, Bray P J 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **111** 67
- [16] Yun Y H, Bray P J 1978 *J. Non-Cryst. Solids* **30** 45
- [17] Dell W J, Bray P J, Xiao S Z 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **58** 1
- [18] Todorov I T 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 1911
- [19] Roux S L, Jund P 2010 *Comp. Mater. Sci.* **49** 70
- [20] King S V 1967 *Nature* **213** 1112
- [21] Chen L, Wang T S, Zhang G F, Yang K J, Peng H B, Zhang L M 2013 *Chin. Phys. B* **22** 126101
- [22] Chen L, Zhang D F, Lü P, Zhang J D, Du X, Yuan W, Nan S, Zhu Z H, Wang T S 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **448** 6
- [23] Imai H, Arai K, Isoya J, Hosono H, Abe Y, Imagawa H 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3116
- [24] Yang K J, Wang T S, Zhang G F, Peng H B, Chen L, Zhang L M, Li C X, Tian F, Yuan W 2013 *Nucl. Instrum. Meth. B* **307** 541

Structure evolution of electron irradiated borosilicate glass simulated by molecular dynamics*

Yuan Wei¹⁾ Peng Hai-Bo¹⁾²⁾ Du Xin¹⁾ Lü Peng¹⁾ Shen Yang-Hao¹⁾ Zhao Yan¹⁾
Chen Liang¹⁾²⁾ Wang Tie-Shan^{1)2)†}

1) (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Key Laboratory of Special Function Materials and Structure Design Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 1 December 2016; revised manuscript received 16 March 2017)

Abstract

Sodium borosilicate (NBS) glass is one of the candidate materials for high-level waste glass immobilization. A large number of experiments are performed to study the effect of irradiation by electrons or heavy ions on this type of glass. However, only a few researches of numerically investigating the effect of irradiated NBS glass have been reported. Furthermore those studies mainly focus on heavy-ion irradiation, and none of them is devoted to simulating the effects of electron irradiation on glass that has been irradiated by electrons, especially for structure evolution. In this paper, we propose a novel method of using molecular dynamics (MD) to simulate structure evolution of electron-irradiated NBS glass with compositions of 67.73% SiO₂, 18.04% B₂O₃ and 14.23% Na₂O, in mol.%. This method is based on the previous experimental results of Raman spectra and mechanism of structure transformation in irradiated glass. The Raman spectra confirm that the peak indicating the existence of molecular oxygen appears at 1550 cm⁻¹ in irradiated glass. It is assumed that those oxygen atoms do not have any interactions with other adjacent atoms nor participate in the glass network recombination. This assumption is reasonable, for molecular oxygen mainly exists as dissolved oxygen instead of oxygen bubble and is located at interstice of glass network. Thus the presence of molecular oxygen does not have any effect on glass network structure. Then irradiated glass can be obtained by gradually randomly removing a certain number of oxygen atoms from the pristine glass. The glass with removed oxygen atoms is regarded as an irradiated glass which is considered as one irradiated by electrons in experiments. The results derived from MD simulation include average Si—O—Si bond angle, ring size distribution, sodium profile, evolution of [BO₄] units, and [BO₃] units. With the increase of removed oxygen atoms, the average bond angle of Si—O—Si decreases and the number of small rings gradually increases in irradiated glass. Besides, sodium phase separation is observed obviously after extensively removing oxygen. Moreover, in the process of removing oxygen, some [BO₄] units transform into [BO₃] units, and the transformation process reaches a saturation state finally. Those effects derived from MD such as decrease of Si—O—Si bond angle, increase of small rings in number, phase separation of sodium and structure change between [BO₄] units and [BO₃] units, are consistent with those of glass irradiated by electrons in previous experiments. Therefore, the method proposed in this paper will provide a new perspective to understand the mechanism of structure evolution in sodium borosilicate glass after being irradiated by electrons.

Keywords: borosilicate glass, molecular dynamics, electron irradiation, structure evolution

PACS: 61.43.Bn, 61.80.Fe, 61.82.-d, 63.50.Lm

DOI: 10.7498/aps.66.106102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11505085, 11505084) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. lzujbky-2015-68, lzujbky-2016-37).

† Corresponding author. E-mail: tswang@lzu.edu.cn