

# 水对无定形 SiO<sub>2</sub> 拉伸特性影响的反应分子动力学模拟\*

张云安 陶俊勇<sup>†</sup> 陈循 刘彬

(国防科学技术大学机电工程与自动化学院, 国防科学技术大学装备综合保障技术重点实验室, 长沙 410073)

(2013年6月21日收到; 2013年9月21日收到修改稿)

潮湿对 SiO<sub>2</sub> 的强度有重要影响. 采用反应场分子动力学模拟方法, 研究液态水对无定形 SiO<sub>2</sub> (a-SiO<sub>2</sub>) 准静态拉伸特性的影响. 准静态拉伸模拟的结果表明, 在干燥条件下, a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度为 9.4 GPa, 而在含液态水时则下降为 4.7 GPa, 表明液态水使得 a-SiO<sub>2</sub> 拉伸强度发生显著下降. 根据应力-应变曲线分析可知, 干燥条件下 a-SiO<sub>2</sub> 结构的刚度随着拉伸应变的增加保持稳定, 而含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 刚度随着拉伸应变的增加而逐步降低, 并且应变为 16%—20%时的应力-应变曲线类似于金属的屈服现象. 通过对拉伸过程的原子图像分析可知, 含液态水 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸过程并没有发生塑性变形, 而是因为应力增大加速了水解反应, 使得应力-应变曲线表现出上述塑性现象.

**关键词:** 无定形 SiO<sub>2</sub>, 机械强度, 水, 分子动力学模拟

**PACS:** 68.35.bj, 81.40.Np, 62.20.-x

**DOI:** 10.7498/aps.62.246801

## 1 引言

SiO<sub>2</sub> 被广泛应用于工业、通信、电子等领域, 如汽车玻璃、SiO<sub>2</sub> 玻璃光纤<sup>[1]</sup>、SiO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[2,3]</sup>等. 对于潮湿空气中受到拉伸应力作用的 SiO<sub>2</sub>, 即使其受到的应力为中等大小, SiO<sub>2</sub> 的初始裂纹仍然会随着应力作用的时间增长而扩展, 并最终发生断裂, 这种现象被称为应力腐蚀开裂<sup>[4]</sup>. 应力腐蚀开裂的一个显著特征是试样寿命与拉伸应力的大小有关<sup>[5]</sup>, 即应力越大, 试样发生断裂越快.

SiO<sub>2</sub> 的应力腐蚀开裂已经得到了广泛的研究<sup>[4,5]</sup>. 较为系统的应力腐蚀开裂实验研究<sup>[6]</sup>始于 20 世纪 70 年代, 实验结果清楚地表明, 应力腐蚀开裂的裂纹扩展速率随着拉伸应力的增大而增大, 同时也随着环境湿度的增大而增大. Michalske 和 Freiman<sup>[7,8]</sup> 基于实验观察提出了应力腐蚀开裂的微观机理: 裂纹尖端张紧的 Si—O 键与附近的水分子发生水解反应, 从而发生断裂. 随着量子力学和计算机技术的发展, 对 SiO<sub>2</sub> 的模型分子<sup>[9,10]</sup>、纳

米环<sup>[11]</sup>、纳米链<sup>[12]</sup>、纳米杆<sup>[11,13]</sup>与水分子相互作用的第一性原理模拟研究证实了上述的微观机理解释. 但是由于第一性原理计算代价高昂, 现有的模拟系统还限制在几十个到一百多个原子的团簇等低维结构.

应力腐蚀开裂研究主要关注在应力低于拉伸强度时水对 SiO<sub>2</sub> 的“长期强度”<sup>[14]</sup>的影响, 而关于水对 SiO<sub>2</sub> 拉伸强度影响的研究目前还较少. 现有的实验研究<sup>[15]</sup>表明, 直径为 3—4 mm 的 SiO<sub>2</sub> 玻璃杆件在氮气中拉伸强度为 182 MPa, 而在水中的拉伸强度则下降为 110 MPa 左右, 拉伸强度有明显降低. 仿真研究方面, 基于半经验量子力学模拟的结果表明, SiO<sub>2</sub> 的纳米杆在含有水分子情况下拉伸强度会降低<sup>[11,16]</sup>. 尽管如此, 目前的模拟研究仅限制在一百多个原子的纳米杆等低维系统, 还不能很好地反映光纤、薄膜等实际结构的情况.

本文采用基于 ReaxFF 反应场<sup>[17,18]</sup>的分子动力学 (MD) 模拟方法, 研究水对 SiO<sub>2</sub> 拉伸特性的影响. ReaxFF 是一种基于第一性原理的反应场, 能够

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51175503) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: taojunyong@gmail.com

在经典 MD 模拟框架内模拟化学反应, 但计算代价相对于第一性原理模拟的计算代价小很多, 能够模拟规模较大的系统<sup>[19]</sup>, 从而能够更加真实地模拟实际的 SiO<sub>2</sub> 玻璃、光纤、薄膜等非晶态结构. 本文的研究主要针对无定形 SiO<sub>2</sub>(a-SiO<sub>2</sub>) 这种非晶体结构, 试图更加深入地揭示水对 SiO<sub>2</sub> 拉伸特性的影响及其机理, 这将有助于进一步理解 SiO<sub>2</sub> 的应力腐蚀开裂现象.

## 2 模拟方法

### 2.1 势函数

本文采用 van Duin 等<sup>[17,18]</sup> 提出的 ReaxFF 反应场描述原子间的相互作用. ReaxFF 是一种经验势函数, 它所描述的键级和键能依赖于原子间距离, 并可模拟量子力学方法计算得到的键级和键能的变化. 因此, ReaxFF 势函数能够从成键状态平滑地过渡到非成键的状态, 能够在经典 MD 模拟的框架内实现化学反应的模拟<sup>[20]</sup>. 采用 ReaxFF 势函数的 MD 模拟的计算代价比第一性原理模拟的计算代价小很多, 能够模拟从几万个原子到几百万个原子的系统. 特定系统的 ReaxFF 势函数参数是对基于量子力学方法得到的结果进行优化而得到. van Duin 等<sup>[18]</sup> 已经计算得到了 Si/O/H 系统的 ReaxFF 参数; 2010 年, Fogarty 等<sup>[21]</sup> 针对 a-SiO<sub>2</sub> 系统对该参数进行了进一步的优化, 结果表明该势函数能够精确地复现 a-SiO<sub>2</sub> 和液态水的宏观特性, 并能正确地模拟 a-SiO<sub>2</sub> 和水在界面的化学反应. 本文采用 Fogarty 等<sup>[21]</sup> 优化后的 ReaxFF 势函数来描述水和 a-SiO<sub>2</sub> 系统间的相互作用.

### 2.2 a-SiO<sub>2</sub> 的生成

本文中 a-SiO<sub>2</sub> 的生成方法与 Fogarty 等<sup>[21]</sup> 采用的方法类似, 即对随机生成的 SiO<sub>2</sub> 结构进行两次退火得到 a-SiO<sub>2</sub> 结构. 首先, 在 100.09 Å × 68.41 Å × 32.85 Å 的空间内随机生成 3780 个 SiO<sub>2</sub> 分子; 其次, 对整个系统进行能量最小化, 消除随机生成的原子间重叠; 然后, 在微正则系综 (固定粒子数、体积、温度系综, NVT) 下进行第一次退火, 亦即以 50 K/ps 的速率把整个系统加热到 4000 K, 保温 10 ps 后以 50 K/ps 的速率将系统退火至 300 K; 最后, 在 NPT (固定粒子数、压强、温度) 系综下再

进行一次退火, 同样是以 50 K/ps 的速率把整个系统加热到 4000 K, 保温 10 ps 后以 50 K/ps 的速率将系统退火至 300 K. 最终得到的 a-SiO<sub>2</sub> 结构尺寸为 94.82 Å × 72.82 Å × 30.37 Å. 该结构既可用于计算 a-SiO<sub>2</sub> 的结构特性, 以检验本文方法的正确性, 同时也可用于准静态拉伸, 以获得 a-SiO<sub>2</sub> 的强度特征.

### 2.3 水的生成

在 92.03 Å × 12.15 Å × 29.59 Å 的空间内, 生成 1000 个随机分布的水分子, 然后进行能量最小化, 消除随机生成所造成的原子重叠, 得到初始密度为 1 g/cm<sup>3</sup> 的液态水. 在温度为 300 K 的 NVT 系综下弛豫 2 ps, 得到尺寸为 93.87 Å × 22.01 Å × 29.75 Å 的液态水. 该结构用来计算水的结构特性, 以检验本文方法的正确性.

### 2.4 含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 结构的生成

将上述生成的液态水置于 a-SiO<sub>2</sub> 结构的 y 方向正上方 2 Å 处, 组成一个尺寸为 94.82 Å × 96.83 Å × 30.37 Å 的系统. 以上得到的系统在温度为 300 K 的 NVT 系综下再弛豫 250 ps, 使水与 a-SiO<sub>2</sub> 表面原子进行充分水解, 以生成符合实际的水和 a-SiO<sub>2</sub> 界面. 已有研究表明<sup>[21]</sup>, 采用类似方法生成的水和 a-SiO<sub>2</sub> 界面能够达到充分的化学平衡. 生成的含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 结构如图 1 所示.

### 2.5 准静态拉伸过程

系统的 x 方向和 y 方向为非周期边界, z 方向为周期边界. 如图 1 所示, 固定左边的原子层, 通过控制右边原子层的位移变化实现对结构施加拉伸应变, 此模拟类似于薄膜结构的拉伸特性. 每次拉伸 0.2% 的应变, 拉伸速率为 1.5 × 10<sup>9</sup>/s (由于更小的应变率需要更长的计算时间, 故 MD 模拟中采用的应变率都较大<sup>[22]</sup>); 每次完成 0.2% 的拉伸应变之后, 固定两端的原子层, 系统的其他非固定部分在 NVT 系综下弛豫 1 ps, 以实现一个准静态拉伸过程. 重复上述拉伸 - 弛豫过程, 从而得到结构的应力 - 应变曲线. 整个拉伸过程采用 NPT 系综, 温度为 300 K, z 方向的压力控制为 1.013 × 10<sup>5</sup> Pa, y 方向为自由边界, 从而保证 y 方向和 z 方向能够在拉

伸中保持符合物理过程的收缩. 含液态水及不含水的 a-SiO<sub>2</sub> 结构均采用以上的准静态拉伸过程.

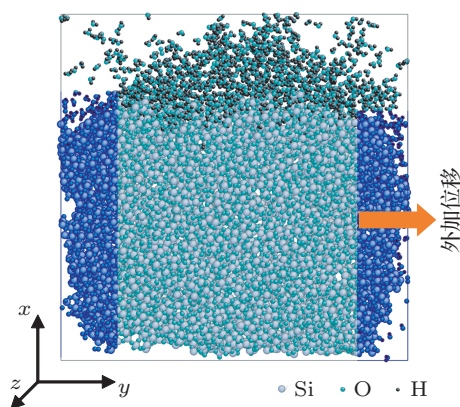


图1 采用 ReaxFF 生成的含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 结构及其准静态拉伸示意图

整个模拟都采用 LAMMPS 软件 [23] 和 ReaxFF 的并行算法 [24], 模拟步长为 0.5 fs, 积分采用速率 Verlet 蛙跳算法 [25]. NVT 系综和 NPT 系综的热浴均采用 Nosé-Hoover 方法 [26]. 在模拟过程中采用 Rappé 和 Goddard [27] 提出的方法进行电荷平衡.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 a-SiO<sub>2</sub> 特性的验证

本文生成的 a-SiO<sub>2</sub> 结构特性 [包括密度、键角和径向分布函数 (RDF) 等参数], 与已有的基于 ReaxFF 的 MD 模拟 [21]、经典 MD 模拟结果 [28,29] 和实验结果 [30,31] 的对比如表 1 所列.

表 1 采用不同方法得到的 a-SiO<sub>2</sub> 结构特性比较

| 结构参量                  | 本文结果         | 基于 ReaxFF 的 MD 模拟 [21] | 经典 MD 模拟                     | 实验值                                            |
|-----------------------|--------------|------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|
| 密度/g·cm <sup>-3</sup> | 2.13         | 2.14                   | 2.23 <sup>[28]</sup>         | 2.20 <sup>[30]</sup>                           |
| Si—O—Si 键角/(°)        | 152.1 (23.6) | 150 (21.5)             | 152 (35.7) <sup>[29]</sup>   | 144 (38) <sup>[30]</sup> , 153 <sup>[31]</sup> |
| O—Si—O 键角/(°)         | 109.1 (20.0) | 109.2 (20.9)           | 108.3 (12.8) <sup>[29]</sup> | 109.5 <sup>[30]</sup> , 109.4 <sup>[31]</sup>  |
| Si—O RDF 第一峰位置/Å      | 1.57         | 1.56                   | 1.595 <sup>[29]</sup>        | 1.620 <sup>[30]</sup>                          |
| Si—O RDF 第一谷位置/Å      | 2.59         | 2.50                   | —                            | —                                              |
| Si—O RDF 第二峰位置/Å      | 3.89         | 3.90                   | 4.12 <sup>[29]</sup>         | 4.15 <sup>[30]</sup>                           |
| Si—Si RDF 第一峰位置/Å     | 3.06         | 3.06                   | 3.155 <sup>[29]</sup>        | 3.12 <sup>[30]</sup>                           |
| O—O RDF 第一峰位置/Å       | 2.52         | 2.53                   | 2.590 <sup>[29]</sup>        | 2.65 <sup>[30]</sup>                           |

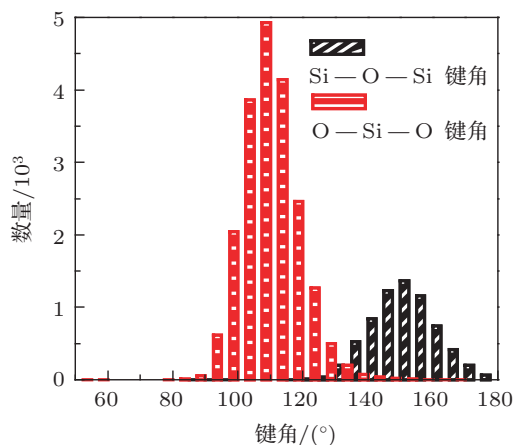
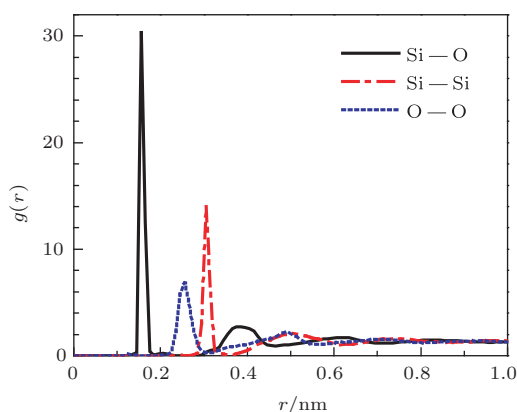
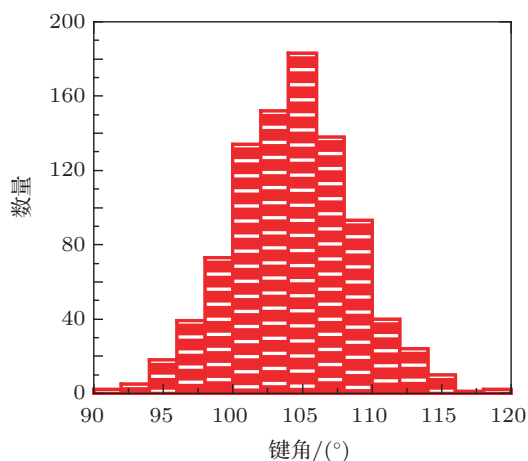


图 2 a-SiO<sub>2</sub> 的键角分布

表 1 第三列的结果为 Fogarty 等 [21] 采用相同的 ReaxFF 势函数及类似的退火过程在 SERIAL-REAX 软件内生成的 a-SiO<sub>2</sub> 结果. 由表 1 可见, 本

文得到的结果与 Fogarty 等 [21] 得到的结果一致性较好, 验证了本文方法的正确性. ReaxFF 生成的 a-SiO<sub>2</sub> 密度要比经典 MD 模拟结果和实验结果略小一些, 这可能是因为 ReaxFF 的模拟系统规模较小, 使得表面缺陷对密度的统计有一定影响.

图 2 给出了 a-SiO<sub>2</sub> 的 O—Si—O 键角 (表征 SiO<sub>4</sub> 四面体内的角度) 和 Si—O—Si 键角 (表征相邻两个 SiO<sub>4</sub> 四面体的角度) 分布, 其均值及半高宽 (括号内的数值) 也一并列于表 1 中. 由表 1 及图 2 可知, 本文得到的 O—Si—O 键角和 Si—O—Si 键角与 MD 模拟结果及实验结果符合得较好. 图 3 给出了表征 a-SiO<sub>2</sub> 结构特征的 RDF, RDF 可表示为  $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ , 其中  $g(r)$  为任意原子距离参考原子  $r$  处的概率,  $\rho_0$  为系统中原子的平均密度. RDF 的重要参数与经典 MD 模拟结果及实验结果符合得较好 (见表 1).


 图3 a-SiO<sub>2</sub>的RDF

 图4 H<sub>2</sub>O中H—O—H键角分布

### 3.2 液态水特性的验证

图4和图5分别给出了液态H<sub>2</sub>O的H—O—H键角分布及RDF图形,其中重要的结构特性参数列于表2中,并与已有的ReaxFF模拟结果<sup>[21]</sup>、从头计算(*ab initio*)方法得到的结果<sup>[32]</sup>及实验结果<sup>[33,34]</sup>对比.由表2可知,本文结果不仅与Fogarty等<sup>[21]</sup>的ReaxFF模拟结果相一致,同时与从头计算方法得到的结果及实验结果也符合得很好.上述结果表明ReaxFF势函数能较好地模拟液态水的结构特征.

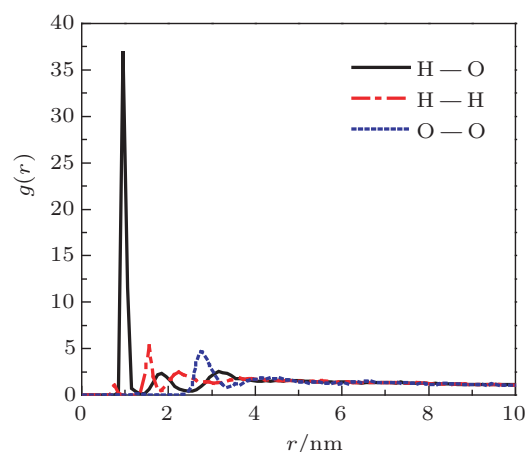

 图5 H<sub>2</sub>O的RDF

 表2 采用不同方法得到的H<sub>2</sub>O的结构特性比较

| 结构参量                  | 本文结果      | 基于ReaxFF的MD模拟 <sup>[21]</sup> | <i>ab initio</i> BLYP <sup>[32]</sup> | 实验值                   |
|-----------------------|-----------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 密度/g·cm <sup>-3</sup> | 104.3±4.3 | 104±4                         | 104.4                                 | 104.5 <sup>[33]</sup> |
| O—H RDF 第一峰位置/Å       | 0.96      | 0.96                          | 0.973                                 | —                     |
| O—H RDF 第一谷位置/Å       | 1.17      | 1.13                          | —                                     | —                     |
| O—O RDF 第一峰位置/Å       | 2.73      | 2.77                          | 2.80                                  | 2.82 <sup>[34]</sup>  |
| O—O RDF 第一峰位置/Å       | 3.34      | 3.35                          | 3.35                                  | 3.51 <sup>[34]</sup>  |

### 3.3 水对 a-SiO<sub>2</sub> 的准静态拉伸特性的影响

#### 3.3.1 水对 a-SiO<sub>2</sub> 拉伸强度的影响

干燥及含液态水条件下 a-SiO<sub>2</sub> 准静态拉伸的应力-应变曲线如图6所示.

从图6可发现,干燥环境下 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度约为 9.4 GPa,含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度为 4.7 GPa.干燥环境下 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度,与 SiO<sub>2</sub> 玻璃拉伸强度 (10.8 GPa)<sup>[22]</sup> 以及 a-SiO<sub>2</sub> 拉伸强度 (13 GPa)<sup>[16]</sup> 的经典 MD 模拟结果均较为接近;同

时与 SiO<sub>2</sub> 玻璃纳米线 (半径为 60—300 nm) 的拉伸强度的实验结果 (12 GPa)<sup>[35]</sup> 相当,略大于 SiO<sub>2</sub> 玻璃光纤 (直径为 125 μm) 在大气中的拉伸强度的实验结果 (6 GPa)<sup>[36]</sup>;但比等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 得到的 SiO<sub>2</sub> 薄膜 (厚度为 1 μm) 的拉伸强度的实验结果 ((0.81±0.06) GPa)<sup>[37]</sup>, 0.6—0.9 GPa<sup>[38]</sup> 大很多.这主要是因为 PECVD 得到的 SiO<sub>2</sub> 薄膜含有的缺陷尺寸较大且数目较多,故其拉伸强度比较低.而本文的 a-SiO<sub>2</sub> 厚度在 7 nm 左右,其尺寸很小,不含有尺寸很大的缺陷,其拉伸强度

更接近于纳米线以及缺陷较小的玻璃光纤的拉伸强度.

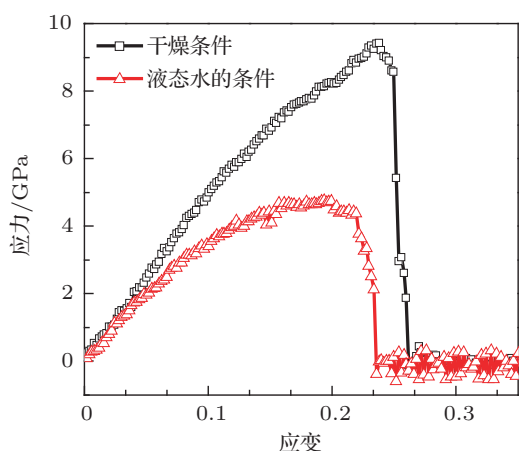


图6 干燥及含液态水条件下 a-SiO<sub>2</sub> 准静态拉伸的应力 - 应变曲线

图6中含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度比干燥条件下的结果下降了约 50.0%. 对 SiO<sub>2</sub> 纳米杆的半经验量子力学模拟结果<sup>[16]</sup>而言, 108 个原子纳米杆的拉伸强度从干燥时的 45 GPa 下降为含 1 个水分子时的 34 GPa, 拉伸强度降低了 24.4%. 实验结果<sup>[15]</sup>表明, SiO<sub>2</sub> 玻璃杆 (直径为 3—4 mm) 在水中的强度 (110 MPa) 比氮气中的强度 (182 MPa) 降低

了 39.6% 左右. 本文的结果与已有的模拟和实验研究结果较为一致, 均表明水使得 SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度发生显著下降.

### 3.3.2 水对 a-SiO<sub>2</sub> 刚度的影响

由图6可见, 干燥条件下的 a-SiO<sub>2</sub> 的应力 - 应变曲线在应变小于 17% 范围内线性度很好, 并且在断裂之前都没有发生明显的非线性现象, 表明 a-SiO<sub>2</sub> 在断裂之前保持较稳定的刚度. 而对于含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的应力 - 应变曲线, 在应变大于 5% 之后曲线斜率逐渐减小, 材料的刚度降低, 甚至应变在 16%—20% 之间时曲线斜率几乎为零, 曲线的形状类似于塑性材料发生屈服时的情形. 在已有 SiO<sub>2</sub> 的应力腐蚀开裂研究中裂纹扩展过程并没有发生塑性变形<sup>[39]</sup>, 但从 a-SiO<sub>2</sub> 准静态应力 - 应变曲线上看, 水使得 a-SiO<sub>2</sub> 的刚度随着载荷的增加而不断降低, 并且表现出类似于塑性金属的屈服现象.

## 3.4 讨论

我们结合原子图像对含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 拉伸过程做进一步分析. 图7给出了在准静态拉伸的不同应变阶段含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 原子图像. 由图7可见: 当应变为 18% 时, a-SiO<sub>2</sub> 结构在右上角形成了

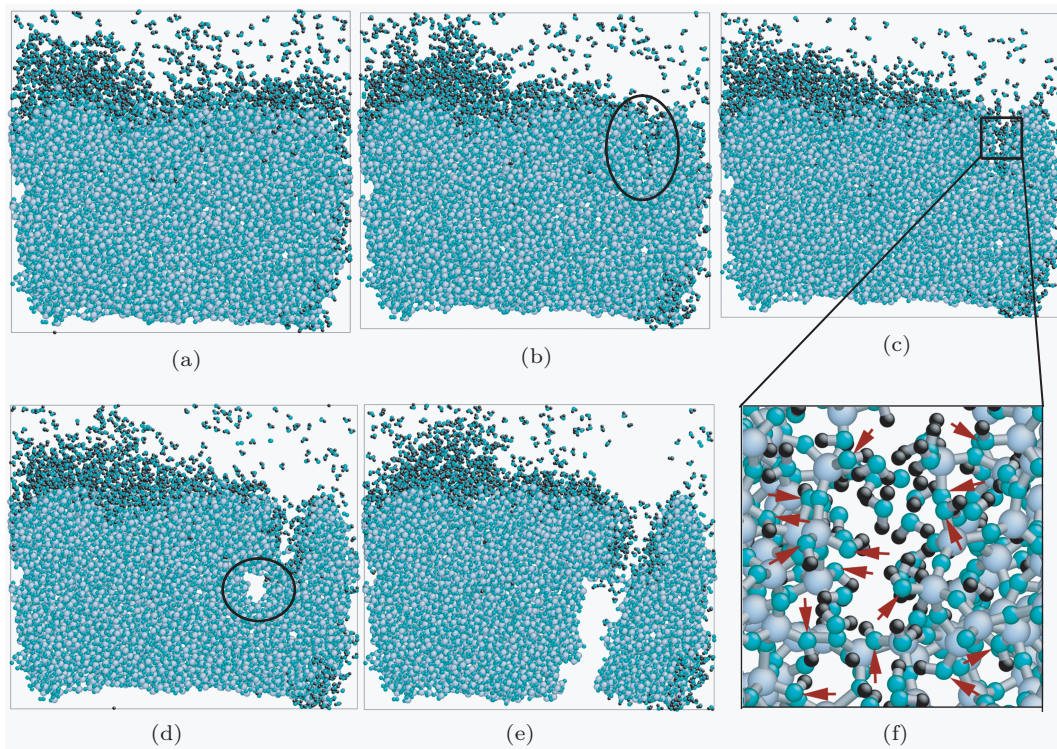


图7 在准静态拉伸的不同应变阶段含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 原子图像 (a) 应变为 10%; (b) 应变为 18%; (c) 应变为 20%; (d) 应变为 22%; (e) 应变为 23.5%; (f) 应变为 20% 的局部放大图

一条微裂纹(图 7(b));当应变为 20%时,裂纹已经发生明显扩展(图 7(c));当应变为 22%时, a-SiO<sub>2</sub> 结构的中部形成了一个空穴(图 7(d));当应变为 23.5%时,右上角的裂纹与中间的空穴汇合,从而使结构发生断裂(图 7(e)).同时,由图 7(f)可见,断裂面形成了大量悬挂的硅烷醇基(Si—OH)(图 7(f)中箭头所指原子为 Si—OH 基中的 O 原子).更为重要的是,在整个断裂过程中 a-SiO<sub>2</sub> 结构并没有发生明显的塑性变形,也没有观察到类似金属的屈服现象,这与已有的结论<sup>[39]</sup>符合.

而含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的准静态应力-应变曲线之所以表现出类似金属屈服的形状,我们认为这是由于 a-SiO<sub>2</sub> 在准静态拉伸过程中发生水解所致.由于水解反应速率会随着拉伸应力的增大而加快<sup>[40]</sup>,而水解反应导致 Si—O 键断裂释放部分应力,以至于 Si—O 键断裂释放的应力也随着应力的增加而不断增大.因此,随着拉伸应变增大,结构的应力不会呈线性增加,并在应力-应变曲线上表现出刚度下降的情况.当应变大到一定程度(如 16%),使得继续增加应变所带来的应力增加量与水解反应所释放的应力相当时,在应力-应变曲线上就表现出拉伸应变增大而应力不变,应力-应变曲线的这种表现类似于塑性金属的屈服现象.

由于水对 SiO<sub>2</sub> 的强度和刚度都会造成影响,因此,对于微机电系统<sup>[37,41]</sup>、纳机电系统<sup>[42]</sup>、需要暴露在潮湿环境中以及工艺过程接触过水(如广

泛应用的湿法工艺<sup>[43]</sup>)的器件<sup>[44]</sup>以及 SiO<sub>2</sub> 复合材料<sup>[45]</sup>而言,其结构设计需要考虑到水对结构强度和刚度的影响.

## 4 结论

本文采用基于反应场 ReaxFF 的 MD 模拟方法,研究了水对 a-SiO<sub>2</sub> 准静态拉伸特性的影响,得到如下结论:1)采用 ReaxFF 势函数和模拟方法得到的 a-SiO<sub>2</sub> 和液态水的密度、键角和 RDF 等结构特征参数,与已有的 MD 模拟结果、从头计算结果和实验结果符合得较好,充分说明了本文采用的势函数及模拟方法能够正确地模拟 a-SiO<sub>2</sub> 和液态水的特征;2)干燥条件下 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度为 9.4 GPa,接近于纳米线以及玻璃光纤的强度,比 PECVD 得到的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的强度大很多;3)含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的拉伸强度下降为 4.7 GPa,水使 SiO<sub>2</sub> 拉伸强度降低的幅度与已有的模拟结果和实验结果较为一致;4)在应变小于 17%时,干燥条件下 a-SiO<sub>2</sub> 结构的应力-应变曲线的线性度较好,刚度随着应变的增加保持稳定;而含液态水 a-SiO<sub>2</sub> 的应力-应变曲线表现出刚度随着拉伸应变的增加而逐步降低,并且出现类似于塑性变形的情形;对含液态水的 a-SiO<sub>2</sub> 的原子图像分析表明,拉伸过程并没有发生塑性变形,而是随拉伸应力的增大而增强的水解反应使得拉伸曲线表现出上述现象.

- [1] Ning D, Dong X Y, Li Y G, Dong X Y, Huang B C, Sun J J, Lü K C, Lü F Y 2001 *Acta Opt. Sin.* **21** 1417 (in Chinese) [宁鼎,董孝义,李乙钢,董新永,黄榜才,孙建军,吕可诚,吕福云 2001 光学学报 **21** 1417]
- [2] Wu G M, Wang J, Shen J, Yang T H, Zhang Q Y, Zhou B, Deng Z S, Fan B, Zhou D P, Zhang F S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 175 (in Chinese) [吴广明,王珏,沈军,杨天河,张勤远,周斌,邓忠生,范滨,周东平,张凤山 2001 物理学报 **50** 175]
- [3] Yu H H, Wu H B, Li X P, Zhu Y Z, Jiang D S 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 1057 (in Chinese) [余海湖,伍宏标,李小甫,朱云洲,姜德生 2001 物理化学学报 **17** 1057]
- [4] Ciccotti M 2009 *J. Phys. D* **42** 214006
- [5] Freiman S W, Wiederhorn S M, Mecholsky J J 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 1371
- [6] Wiederhorn S M 1967 *J. Am. Ceram. Soc.* **50** 407
- [7] Michalske T A, Freiman S W 1982 *Nature* **295** 511
- [8] Michalske T A, Freiman S W 1983 *J. Am. Ceram. Soc.* **66** 284
- [9] Lindsay C G, White G S, Freiman S W, Wong-Ng W 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 2179
- [10] Del Bene J E, Runge K, Bartlett R 2003 *J. Comput. Mater. Sci.* **27** 102
- [11] Taylor D E, Runge K, Bartlett R 2005 *J. Mol. Phys.* **103** 2019
- [12] Cao C, He Y, Torras J, Deumens E, Trickey S B, Cheng H P 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 211101
- [13] de Leeuw N H, Du Z M, Li J, Yip S, Zhu T 2003 *Nano Lett.* **3** 1347
- [14] Gy R 2003 *J. Non-Cryst. Solids* **316** 1
- [15] Hirao K, Tomozawa M 1987 *J. Am. Ceram. Soc.* **70** 43
- [16] Silva E, Li J, Liao D, Subramanian S, Zhu T, Yip S 2006 *J. Comput. Aided Mater. Des.* **13** 135
- [17] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [18] van Duin A C T, Strachan A, Stewman S, Zhang Q, Xu X, Goddard W A 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 3803
- [19] Zhou T T, Shi Y D, Huang F L 2012 *Acta Phys. Chim. Sin.* **28** 2605 (in Chinese) [周婷婷,石一丁,黄凤雷 2012 物理化学学报 **28** 2605]
- [20] Quenneville J, Taylor R S, van Duin A C T 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18894
- [21] Fogarty J C, Aktulga H M, Grama A Y, van Duin A C T, Pandit S A 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 174704
- [22] Pedone A, Malavasi G, Menziani M C, Segre U, Cormack A N 2008 *Chem. Mater.* **20** 4356

- [23] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [24] Aktulga H M, Fogarty J C, Pandit S A, Grama A Y 2012 *Parallel Comput.* **38** 245
- [25] Verlet L 1967 *Phys. Rev.* **159** 98
- [26] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [27] Rappé A K, Goddard W A 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3358
- [28] Vashishta P, Kalia R K, Rino J P, Ebbsjö I 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12197
- [29] Vollmayr K, Kob W, Binder K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15808
- [30] Mozzi R L, Warren B E 1969 *J. Appl. Crystallogr.* **2** 164
- [31] Da Silva J R G, Pinatti D G, Anderson C E, Rudee M L 1975 *Philos. Mag.* **31** 713
- [32] Sprik M, Hutter J, Parrinello M 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 1142
- [33] Clough S A, Beers Y, Klein G P, Rothman L S 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 2254
- [34] Soper A K 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6888
- [35] Brambilla G, Payne D N 2009 *Nano Lett.* **9** 831
- [36] Frenkel J Z 1926 *Physica* **37** 572
- [37] Hatty V, Kahn H, Heuer A H 2008 *J. Microelectromech. Syst.* **17** 943
- [38] Tsuchiya T, Inoue A, Sakata J 2000 *Sens. Actuators. A* **82** 286
- [39] Sadananda K, Vasudevan A K 2011 *Metall. Mater. Trans. A* **42A** 279
- [40] Zhu T, Li J, Lin X, Yip S 2005 *J. Mech. Phys. Solids* **53** 1597
- [41] Tang J Y, Chen L L, Song J 2009 *Nanotech. Precis. Eng.* **7** 173 (in Chinese) [唐洁影, 陈龙, 宋亮 2009 纳米技术与精密工程 **7** 173]
- [42] Muhlstein C L, Ritchie R O 2003 *Int. J. Fract.* **120** 449
- [43] Guo Y Q, Huang R, Song J, Wang X, Song C, Zhang Y X 2012 *Chin. Phys. B* **21** 066106
- [44] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Li W, Yang M, Li J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 154402 (in Chinese) [黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 李威, 杨穆, 李静 2012 物理学报 **61** 154402]
- [45] Elwenspoek M, Jansen H V 2004 *Silicon Micromachining* (Cambridge: Cambridge University Press) p55

# Influence of water on the tensile properties of amorphous silica: a reactive molecular dynamics simulation\*

Zhang Yun-An Tao Jun-Yong<sup>†</sup> Chen Xun Liu Bin

(Science and Technology on Integrated Logistics Support Laboratory, College of Mechatronics Engineering and Automation, National University of Defense Technology, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 21 June 2013; revised manuscript received 21 September 2013)

## Abstract

Humidity has an important influence on the strength of the silica ( $\text{SiO}_2$ ). We examine the influence of liquid water on the tensile properties of amorphous silica (a- $\text{SiO}_2$ ) using reactive molecular dynamics simulation. The results of the quasi-static tension show that liquid water reduces the tensile strength of a- $\text{SiO}_2$  significantly. The tensile strength of dry a- $\text{SiO}_2$  is 9.4 GPa while the tensile strength of a- $\text{SiO}_2$  in the presence of liquid water is only 4.7 GPa. The strain-stress curve of dry a- $\text{SiO}_2$  indicates that the stiffness of the a- $\text{SiO}_2$  structure becomes stable with the increase of strain. On the other hand, the stiffness of the a- $\text{SiO}_2$  with liquid water is gradually reduced with the increase of tensile strain. Moreover, the strain-stress curve of a- $\text{SiO}_2$  in a strain range of 16% to 20% in the presence of liquid water is similar to the yielding phenomenon of plastic metal. The snapshots of the a- $\text{SiO}_2$  in the presence of liquid water during the tension show that no plastic deformation is observed. We propose that the stress-enhanced hydrolysis releases part of the stress for the rupture of the Si—O bonds, so that the stiffness of the a- $\text{SiO}_2$  in the presence of liquid water decreases with the increase of strain.

**Keywords:** amorphous silica, mechanical strength, water, molecular dynamics simulation

**PACS:** 68.35.bj, 81.40.Np, 62.20.—x

**DOI:** 10.7498/aps.62.246801

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51175503).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: taojunyong@gmail.com