

DOI: 10.7652/xjtuxb202001001

# 气体在玻璃中渗透的数值模拟

程宏昌<sup>1</sup>, 程耀进<sup>1</sup>, 庞妍<sup>2</sup>, 胡文波<sup>2</sup>, 卜忍安<sup>2</sup>, 樊慧庆<sup>3</sup>

(1. 昆明物理研究所微光夜视技术重点实验室, 650223, 昆明; 2. 西安交通大学电子物理与器件教育部重点实验室, 710049, 西安; 3. 西北工业大学材料学院, 710072, 西安)

**摘要:** 为深入理解环境气体对超高真空电子器件玻璃壳体材料的渗透机理,采用巨正则蒙特卡罗法和分子动力学法对玻璃中的气体溶解、扩散两种渗透行为进行了数值模拟研究,基于原子模拟凝聚相优化分子势力场,计算了两种玻璃结构中氧气、氦气、氢气和水蒸气分子的溶解系数,以及氧气和氢气分子在钠钙玻璃中的扩散、渗透系数和扩散运动轨迹。计算结果表明:与玻璃材料亲和力较大的气体分子溶解系数较高;玻璃中金属离子的存在使玻璃中的孔径变小,从而降低了钠钙玻璃中气体分子的溶解系数;环境温度升高和气体压强增加使气体分子在玻璃中的扩散、渗透系数增加;在扩散过程的大部分时间中,气体分子在某一位置做往复振动,偶尔发生一次跳跃,这导致气体分子逐渐远离初始位置;因为玻璃材料能给体积较小的气体分子提供更多的有效扩散通道,所以 H<sub>2</sub> 比 O<sub>2</sub> 有较高的扩散系数。研究结果可为超高真空电子器件的真空失效机制探究、玻璃壳体的材料优选和结构优化提供一定的理论依据。

**关键词:** 玻璃结构;气体渗透;溶解扩散;数值模拟

**中图分类号:** TB71 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2020)01-0001-07

## Numerical Simulation of Gas Permeation in Glass

CHENG Hongchang<sup>1</sup>, CHENG Yaojin<sup>1</sup>, PANG Yan<sup>2</sup>, HU Wenbo<sup>2</sup>,  
BU Ren'an<sup>2</sup>, FAN Huiqing<sup>3</sup>

(1. Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;  
2. Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** To understand the penetration mechanism of ambient gases in glass shell materials of ultra-high vacuum electronic devices in depth, numerical simulation of gas permeation including dissolution and diffusion processes in glass was studied with the methods of giant canonical Monte Carlo and molecular dynamics. The solubility coefficients of oxygen, helium, hydrogen and water vapor molecules in two kinds of glass structure, together with the diffusion coefficients, permeability coefficients and motion trajectories of oxygen and hydrogen molecules in soda-lime glass, were calculated based on the COMPASS (Condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) force field. The calculation results show that a kind of gas having a higher affinity with glass has a higher solubility coefficient. Metal ions distributed in glass make the size of pores in glass smaller, which results in a lower gas solubility coefficient of soda-lime glass. Both of rising environment temperature and gas pressure can push up the

diffusion and permeability coefficients of gases. During the diffusion process, most of the time gas molecules vibrate in certain positions and occasionally jump once, which makes gas molecules gradually apart from their initial positions.  $H_2$  molecules have a higher diffusion coefficient compared with larger  $O_2$  molecules because glass can provide more effective diffusion channels for gas molecules with smaller size. The research results can provide theoretical bases for exploring the vacuum failure mechanism of ultra-high vacuum electronic devices and optimizing the material and structure of glass shells used in devices.

**Keywords:** glass structure; gas permeation; dissolution and diffusion; numerical simulation

真空电子器件种类繁多,按其功能分为静电控制电子管、微波电子管、电子束管、光电管、X射线管、充气管和量子电子器件等,广泛应用于广播、通信、雷达、导航、自动控制、电子对抗、信息显示、医疗诊断等各个领域。真空电子器件工作于真空( $10^{-1} \sim 10^{-9}$  Pa)或者是特定气体条件下,为此,器件的各个功能部件一般封装于密封管壳内,并用若干引出电极与外部电路连接。

真空电子器件的真空(或特定气体条件)维持通常是影响器件寿命的一个主要因素<sup>[1-2]</sup>,对于微容积超高真空器件,例如微光像增强器<sup>[3]</sup>尤其如此。微容积超高真空器件的特点是有狭小的内部空间,工作于真空度优于  $10^{-6}$  Pa 的内部超高真空环境。对于这类器件,为了维持其超高真空,需要在器件内放置一些具有大吸气量和高吸气速率的吸气剂,然而由于内部空间限制,吸气剂放置量不可能很多,所以吸气量和吸气速率有限。因此,当有微量的气体进入器件内部仍然会造成真空环境恶化,引起器件真空失效。导致器件真空失效主要有 3 个方面因素<sup>[4]</sup>: 内部材料放气;管壳存在微小漏孔以及焊缝缺陷造成的气体泄漏;环境气体透过壳体及焊接材料向内部渗透。超高真空器件一旦发生真空失效,进入内部空间的气体,特别是氧气、氢气等会造成如阴极、微通道板等一些部件表面状态发生改变,甚至引起电子运动自由程减小,这将影响部件的工作特性,造成器件性能降低,从而导致器件寿命缩短。

为了使微容积超高真空器件获得长寿命,需要对引起真空失效的 3 个方面因素进行深入研究,以找到相应的解决方法。对于材料放气,通过放气率和放气量测量及理论分析来优选材料,并采用适当的除气工艺降低材料放气<sup>[5]</sup>。气体通过漏孔及焊缝缺陷的泄漏可以通过真空检漏进行检测,然后改进壳体制作和焊接工艺以降低气体泄漏。环境气体对器件的渗透通常采用材料渗透率测量来分析。然而,与前两者相比,通过壳体和焊缝渗透至器件内部

的气体量相对较少,仅用实验测量较难获得气体渗透的规律,而采用数值模拟的方法则可以深入研究气体渗透的演进过程,掌握气体渗透规律和影响机制。因此,在实验测量基础上结合数值模拟计算来分析气体的渗透可以弥补实验研究的不足,更有效地指导壳体和焊接材料组分和结构优化以减少气体渗透。

用于制作超高真空器件壳体的材料通常有玻璃、陶瓷和可伐合金等。本文采用基于巨正则蒙特卡罗(GCMC)法和分子动力学(MD)的数值模拟方法研究气体在玻璃材料中包括溶解和扩散的渗透行为,计算气体分子在石英玻璃和钠钙玻璃中溶解、扩散过程的物性参数及扩散运动轨迹,进而分析气体在玻璃中渗透的规律。

## 1 计算机模拟方法及模型构建

计算机分子模拟是一种根据实验体系在计算机上进行的实验,通过比较模拟计算的结果与实际体系的实验数据,可以检验模型的准确性,并验证对由模型导出的解析理论的近似简化是否成功<sup>[6]</sup>。分子模拟不仅可以模拟分子的静态结构,也可以模拟分子的动态行为。目前,很多学者采用分子模拟技术对气体分子在无定形高分子材料中的渗透行为进行研究<sup>[6-8]</sup>,但是基于该技术对气体分子在玻璃材料中渗透行为的研究尚未有相关报道。本文利用 Materials Studio(MS)软件并采用巨正则蒙特卡罗法和分子动力学法分析气体分子在玻璃材料中包括溶解和扩散的渗透行为。

### 1.1 分子模拟方法

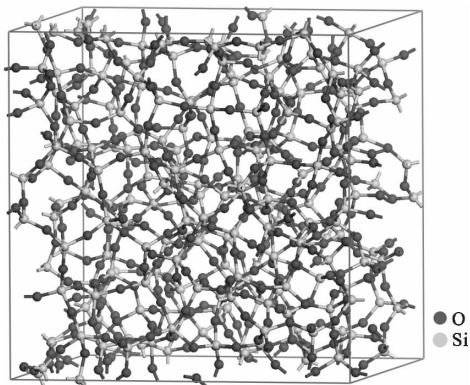
采用巨正则蒙特卡罗法模拟气体在材料中的吸附溶解现象。蒙特卡罗法的基本思想是建立一个恰当的概率模型或随机过程,使所求问题的解等于其参量,例如事件的概率、随机变量的数学期望等,然后对模型或过程进行反复多次的随机抽样试验,并对结果进行统计分析,最后计算所求参量,得到问题

的近似解。在研究吸附时,一个最自然的系综是巨正则系综,即固定化学势、体积和温度的系综<sup>[9-10]</sup>。由于化学势固定而粒子数可变,所以巨正则系综适合于研究吸附现象。

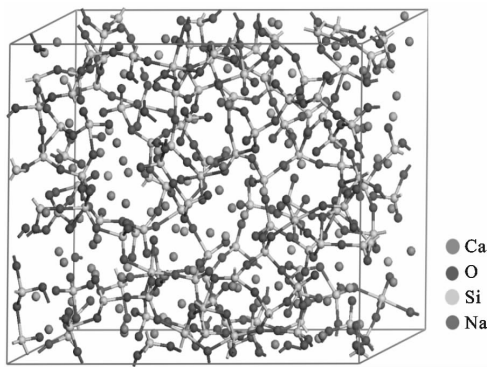
分子动力学模拟是基于牛顿方程的一种模拟方法,广泛应用于经典的多粒子体系的研究。分子动力学方法只考虑多体系统中原子核的运动,而忽略了电子运动和量子效应。分子动力学模拟是确定性模拟方法,是按照体系内部的内禀动力学规律来确定位形的转变,跟踪系统中每个粒子的个体运动,然后根据统计物理规律给出分子的坐标、速度等微观量与温度、压力、比热容、弹性模量等宏观可观测量之间的关系来研究材料性能的一种方法<sup>[11-12]</sup>。MD模拟方法广泛应用于电荷平衡和吸附分子活动研究,还可用于研究体系时间相关的动力学性质,例如扩散系数、振动光谱及中子散射函数等。

## 1.2 模型构建

本文采用 MS 软件模型库中的  $\text{SiO}_2$ \_21A\_3d, 即石英玻璃模型,如图 1a 所示。模型为一个立方体胞,胞内原子数为 648 个,其中包含 216 个 Si 原子和 432 个 O 原子,胞的初始边长为 2.14 nm,初始密度设置为  $2.20 \text{ g/cm}^3$ 。同时,以模型库中组成为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  ( $n(\text{SiO}_2):n(\text{Na}_2\text{O})=2:1$ ) 的  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (二硅酸钠)玻璃结构为基础,将其中 56 个 Na 原子替换为 28 个 Ca 原子,构造出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  ( $n(\text{SiO}_2):n(\text{CaO}):n(\text{Na}_2\text{O})=32:7:9$ ) 的钠钙玻璃结构,如图 1b 所示。在钠钙玻璃的  $\text{SiO}_2$  框架中有游离的钠离子与钙离子,胞内原子数为 548 个,其中含有 128 个 Si 原子、320 个 O 原子、72 个 Na 原子和 28 个 Ca 原子。胞的起始边长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别为 4.95、4.01 和 3.59 nm。为了减少计算误差,对石英玻璃和钠钙玻璃单胞进行结构优化后均建立  $2 \times 2 \times 2$  的超胞。



(a) 石英玻璃



(b) 钠钙玻璃

图 1 两种玻璃的结构模型

本文中的计算是基于 COMPASS 力场<sup>[13-14]</sup>,分子动力学计算在 Forcite 模块中完成,吸附模拟则在 Sorption 模块中完成。其中非键作用力包括静电力和范德华力,静电力计算选取 Ewald 方法,范德华力计算选取 Atom based 方法。

## 1.3 物性参数计算

从微观角度来看,气体溶解于固体的步骤可分为 5 个步骤<sup>[15]</sup>:①在高压侧气体吸附于固体表面;②吸附的气体有时在固体表面离解为原子态(对于金属材料而言);③气体在固体表层达到与环境气压相对应的溶解浓度;④由于浓度梯度的存在,气体向固体内部深处扩散;⑤气体扩散到固体内侧表面后脱附(离解的气体原子在内侧表面重新结合成分子后脱附)。物性参数包括溶解系数、扩散系数及渗透系数。

溶解度表示材料内溶解达到动态平衡时所溶解的气体量。在一定温度下,气体在固体中的溶解度与环境气压成正比,这个规律即为亨利定律,即

$$C = SP \quad (1)$$

式中: $C$  为溶解度; $S$  为溶解系数; $P$  为环境气体压强。本文中利用吸附等温线法求得溶解系数  $S$ 。吸附等温线法是通过在一定的压强范围内进行一系列的 GCMC 方法模拟,得到吸附分子的浓度随压强变化的曲线,通过求出压强为 0 时的极限斜率,从而得到溶解系数<sup>[16]</sup>

$$S = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{C}{P} \quad (2)$$

扩散是由于热运动而引起的物质传递,是一种迁移过程。扩散系数由气体-固体组合的性质决定,是表征扩散的参量。本文运用 Einstein 法来计算扩散系数<sup>[17]</sup>。Einstein 法将气体扩散系数和分子的均方根位移(MSD)相关联。MSD 曲线可由分子动力学计算得到。Einstein 法计算公式为

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3)$$

其中:  $D$  为扩散系数;  $N$  为系统中气体分子数;  $t$  为扩散时间;  $\mathbf{r}(t)$  为  $t$  时刻的位置向量,  $\mathbf{r}(0)$  为初始时刻的位置向量。

由于 MSD 的值已经对扩散分子数  $N$  做了平均。所以式(3)可以简化为

$$D = a/6 \quad (4)$$

式中  $a$  为 MSD 对时间  $t$  关系曲线的斜率, 式(3)中的微分极限可以用  $a$  代替。

计算得到溶解系数和扩散系数后, 便能得到渗透系数  $K$ , 三者间关系为

$$K = DS \quad (5)$$

其中渗透系数  $K$  是表示气体-固体组合渗透性能的基本参量。

## 2 模拟计算结果与分析

### 2.1 物性参数计算结果

2.1.1 溶解系数 溶解系数的计算是在 Sorption 模块中利用 GCMC 方法完成的。任务选取吸附等温线(Adsorption Isotherm), 得到气体分子在 10~500 kPa 气压范围内的吸附等温线。由式(2)可知, 吸附等温线的斜率即为溶解系数  $S$ 。通过计算得到了 298 K 温度条件下的  $O_2$ 、He、 $H_2$  和  $H_2O$  在石英玻璃及钠钙玻璃中的吸附等温线, 进而计算出相应的溶解系数, 见表 1。

表 1 温度为 298 K 时气体分子在玻璃中的溶解系数

| 气体分子   | $S/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$ |                        |
|--------|------------------------------------------------------------|------------------------|
|        | 石英玻璃                                                       | 钠钙玻璃                   |
| $O_2$  | $2.07 \times 10^{-9}$                                      | $4.30 \times 10^{-11}$ |
| He     | $3.05 \times 10^{-11}$                                     | $1.01 \times 10^{-11}$ |
| $H_2$  | $3.41 \times 10^{-11}$                                     | $2.34 \times 10^{-11}$ |
| $H_2O$ | $2.23 \times 10^{-8}$                                      | $1.31 \times 10^{-8}$  |

溶解系数的高低主要取决于气体分子与材料之间亲和力的大小<sup>[16]</sup>, 水是极性分子, 与玻璃的亲合力较大, 所以水蒸气的溶解系数较高, 而惰性气体亲合力最小, 因此 He 溶解系数较低。

此外, 由表 1 还可以看出, 与石英玻璃相比, 钠钙玻璃有较低的气体溶解系数。含纯二氧化硅的石英玻璃的微孔孔径约为 0.4 nm, 而钠钙玻璃中的钠离子和钙离子填塞于一些二氧化硅微孔之中<sup>[17]</sup>, 钠离子和钙离子的直径分别约为 0.194 nm 和 0.198

nm, 因此金属离子会占据微孔中的部分空间, 使有效孔径变小, 从而增加了气体分子进入这些微孔中的难度, 导致钠钙玻璃的气体溶解系数较低。

2.1.2 扩散系数与渗透系数 计算出不同温度下  $O_2$  和  $H_2$  在钠钙玻璃中的溶解系数后, 在 Sorption 模块中执行固定压强(Fixed Pressure)任务得到用于分子动力学计算的吸附有气体分子的玻璃结构, 在 Forcite 模块中完成后续分子动力学模拟。本文计算了在不同的温度及压强条件下的气体分子在钠钙玻璃中的扩散系数。计算过程中, 首先对吸附有气体分子的钠钙玻璃进行结构优化, 设定不同的温度和压强参数做 200 ps 的等温等压(NPT)分子动力学计算来平衡系统, 温控方法采用直接速度标定(Velocity Scale)法, 压控方法采用 Berendsen 压控方法。系统平衡后, 计算气体分子的均方根位移, 为此需要再运行一次分子动力学模拟来生成一个轨迹文档。与 NPT 系综相比, 微正则(NVE)动力学不会被系统的热力学过程干扰, 因此运行 500 ps 的 NVE 分子动力学来提取分子运动轨迹。在压强为 20 kPa(接近于空气中氧气的实际分压)及不同温度条件下, 氧气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值见表 2。在温度为 298 K 及不同压强条件下, 氧气分子在钠钙玻璃中的溶解系数  $S$  的计算值为  $4.30 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 其他物性参数计算值见表 3。在压强为 1 kPa 及不同温度条件下, 氢气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值见表 4。在温度为 298 K 及不同压强条件下, 氢气分子在钠钙玻璃中的溶解系数  $S$  的计算值为  $2.34 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , 其他物性参数计算值见表 5。

氢气在空气中的分压约为 0.05 Pa。若在 Sorption 模块中执行固定压强任务时设定压强为 0.05 Pa, 则无法得到用于后续分子动力学模拟的结构, 因此在现有计算数据的基础上外推得到温度为 298 K、压强为 0.05 Pa 时氢气在钠钙玻璃中的扩散系数

表 2 不同温度下氧气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值

| 温度/K                                                                           | 278  | 288  | 298  | 308  | 318  | 328  |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 吸附数                                                                            | 4    | 3    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$                                          | 0.68 | 0.82 | 1.38 | 2.11 | 2.64 | 3.04 |
| $S/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$                     | 7.03 | 5.97 | 4.30 | 3.95 | 3.30 | 2.97 |
| $K/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 4.78 | 4.90 | 5.93 | 8.33 | 8.71 | 9.03 |

表 3 不同压强下氧气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值

|                                                                                          |      |      |       |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------|
| 压强/kPa                                                                                   | 20   | 50   | 80    | 110   |
| 吸附数                                                                                      | 2    | 3    | 3     | 4     |
| $D/(10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$                                           | 1.38 | 1.80 | 2.82  | 3.15  |
| $K/(10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 5.93 | 7.74 | 12.12 | 13.55 |

表 4 不同温度下氢气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值

|                                                                                          |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 温度/K                                                                                     | 278  | 288  | 298  | 308  | 318  | 328  |
| 吸附数                                                                                      | 2    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| $D/(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$                                           | 0.30 | 1.84 | 3.31 | 4.35 | 5.35 | 7.48 |
| $S/(10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$                     | 2.49 | 2.42 | 2.34 | 2.30 | 2.25 | 2.23 |
| $K/(10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 0.08 | 0.45 | 0.78 | 1.0  | 1.20 | 1.67 |

表 5 不同压强下氢气分子在钠钙玻璃中的物性参数计算值

|                                                                                          |      |      |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| 压强/kPa                                                                                   | 20   | 50   | 80   | 110  |
| 吸附数                                                                                      | 1    | 1    | 2    | 2    |
| $D/(10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$                                           | 3.31 | 3.54 | 4.72 | 5.42 |
| $K/(10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ | 0.78 | 0.83 | 1.11 | 1.27 |

$D$  为  $3.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 渗透系数  $K$  为  $7.03 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.2 气体分子在玻璃中的扩散机理

从上述数据可以看出,氧气和氢气分子的吸附个数和溶解系数均随着温度的升高而降低。随着温度升高,气体分子的热运动变得剧烈,气体分子与玻璃间的相互作用逐渐减弱,在热运动过程中气体分子会克服与玻璃材料的相互作用而逸出,导致气体分子的吸附数减小和溶解系数降低。同时,温度升高使气体分子具有了更高的能量,有利于分子的振动和位移,使分子更容易在玻璃中扩散,所以气体的扩散系数也相应增加,见表 2、表 4。从表 3 和表 5 可以看出,随着压强升高,气体分子的吸附数也相应增多。根据分子运动理论,单位时间及单位表面上气体分子的碰撞次数与气体的分压有关。气体压强升高,气体分子与材料表面的碰撞速率增大,吸附速率也相应增高,因此吸附数增多。压强升高也使气体分子在玻璃内部的扩散过程更为顺利。因此,温度升高和压强增加均使气体渗透系数提高。

在温度为 298 K 条件下,以一个氧气分子和一个氢气分子为代表,提取出气体分子在扩散过程中随时间变化的位置坐标,得到气体分子在钠钙玻璃中扩散的三维运动轨迹图及位移随时间变化图,分别如图 2 和图 3 所示。可以看出,气体分子在扩散过程中大部分时间是在某一位置做往复振动,偶尔会进行一次跳跃,其原因分析如下:溶解有气体分子的玻璃材料中,气体分子及玻璃材料中的[SiO<sub>4</sub>]四面体单元始终处于无规则的热运动状态,在某一时刻玻璃结构中可能会形成连接两个微孔的临时通道,这时气体分子将通过这条临时通道从一个微孔跳跃至另一个微孔;如果在一段时间内,没有形成合适的通道,气体分子则在所在微孔中不断地进行往复振动。从统计学观点来看,通过这种扩散方式,在较长时间内极少量的气体分子能够从壳体外表面一侧经过大量的跳跃而运动至壳体内表面一侧,并从内表面脱附,进入到器件内部的真空空间。

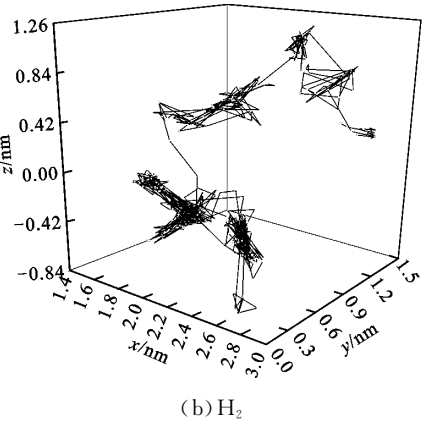
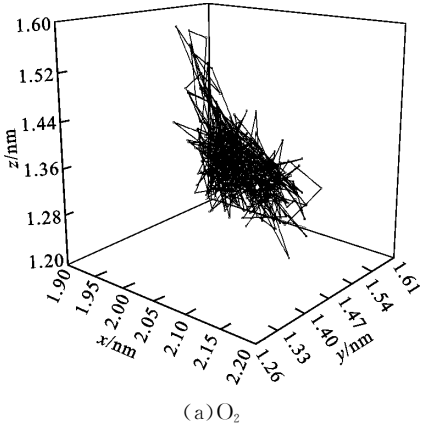
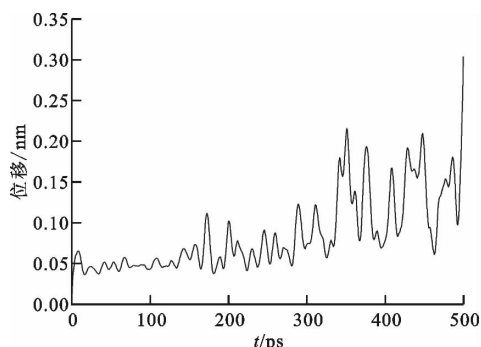


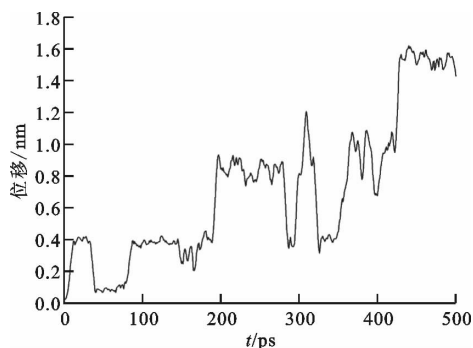
图 2 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 在钠钙玻璃中扩散的三维运动轨迹图

O<sub>2</sub> 每次跳跃的距离一般仅有 0.05~0.15 nm, 而 H<sub>2</sub> 每次跳跃距离约有 0.3~0.9 nm。与体积较

大的气体分子相比,相同时间内体积较小的分子的扩散位移较大,因为玻璃能够给体积较小的分子提供更多的有效扩散通道。因此, $\text{H}_2$ 比 $\text{O}_2$ 有较高的扩散系数。在计算所采用的温度和压强条件下,氧气分子在钠钙玻璃中的扩散系数约在 $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级,而氢气分子的扩散系数约在 $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 量级,比氧气分子高一个数量级。



(a)  $\text{O}_2$



(b)  $\text{H}_2$

图3  $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2$ 在钠钙玻璃中扩散的位移随时间的变化

### 2.3 计算结果与实验测量值的对比分析

目前公布的气体在玻璃中渗透的实验测量数据很少,选取文献[18]中的气体渗透系数的实验测量值与模拟计算结果进行对比。该文献中环境温度为400 K时石英玻璃中氮气和氢气的渗透系数实测值分别在 $10^{-18}$ 和 $10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级。采用前述的气体渗透系数计算步骤,得到环境温度为400 K时石英玻璃中氮气和氢气的渗透系数分别在 $10^{-14}$ 和 $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级。可以看出,渗透系数的计算结果与实验数据存在差距。造成这种情况的主要原因是本文中的分子运动模拟是建立在对实际情况高度简化基础上的。

玻璃属于非晶态固体,目前普遍认为连续无规则网络结构模型和晶子结构模型较为贴近玻璃的实

际结构<sup>[19-21]</sup>。连续无规则网络学说认为,石英玻璃网络是由无序排列的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体单元构成的,缺乏周期重复性和对称性,这说明玻璃结构是远程无序的。当在玻璃结构中引入碱金属或碱土金属离子时,网络发生断裂,金属离子无规则地分布在网络空隙中,以保持局部区域的电中性,并使网络结构的无序度增加,玻璃中的孔径变小。晶子学说认为玻璃中存在一定的晶格极度变形的较有规则排列的区域,这些区域也就是“晶子”。晶子彼此由无定形中间过渡层分隔开,距离晶子越远,不规则程度越高。晶子学说认为玻璃结构在一定区域内是有序的且具有微不均匀性。目前两大学说一致认为玻璃是近程有序而远程无序的无定形物质,但是有序区域间不具有严格的周期性,而且中间过渡层的化学成分也可能有所不同,所以玻璃是微观不均匀的。

模拟计算是基于周期性边界条件的,采用的玻璃模型是近程无序而远程有序,因此无法模拟出实际玻璃结构中规则性排列的区域。玻璃中的局域规则排列使气体分子不容易挤进原子的间隙。当玻璃结构中存在有序区域时,气体渗透过程受到的阻力增大,因此实际测量得到的气体在玻璃中的渗透系数低于模拟计算结果。尽管如此,基于分子模拟方法研究气体在玻璃材料中的渗透行为所得到的研究结果揭示出的微观过程和宏观规律在一定程度上是符合实际的,可以用于气体在玻璃中渗透的机制分析。

## 3 结 论

本文采用分子模拟方法对气体分子在玻璃中包括溶解和扩散的渗透行为进行了研究。采用巨正则蒙特卡罗法和分子动力学法,计算得到了气体分子在玻璃中的溶解系数、扩散系数和渗透系数,分析获得了气体分子在扩散过程中的运动轨迹,得到如下主要结论:

(1)亲和力较大的水分子溶解系数较高,钠钙玻璃中由于金属离子的存在,使玻璃中的孔径变小,导致其气体分子溶解系数较低;

(2)环境温度升高和气体压强增大均可以使气体分子在玻璃中的扩散系数和渗透系数增高;

(3) $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2$ 在扩散过程中大部分时间是在某一位置做往复振动,偶尔发生一次跳跃, $\text{H}_2$ 每次跳跃距离大于 $\text{O}_2$ 跳跃距离,从较长时间来看,有部分气体分子朝着远离初始位置的方向运动,并且由于玻璃能够给体积较小的分子提供更多的有效扩散通道, $\text{H}_2$ 比 $\text{O}_2$ 有更高的扩散系数。

## 参考文献:

- [1] 丁美斌. 电真空器件非工作状态长期贮存寿命评价研究 [D]. 南京: 东南大学, 2005: 16-20.
- [2] 单美琴, 刘泳良. 行波管制管过程中因真空失效的种类及原因分析 [J]. 电子质量, 2017, 368(11): 31-33. SHAN Meiqin, LIU Yongliang. Analyze the type and causes of vacuum failure in the process of TWT [J]. Electronics Quality, 2017, 368(11): 31-33.
- [3] 程耀进, 徐江涛, 闫磊, 等. 微光像增强器管壳内部真空度恶化分析研究 [J]. 真空电子技术, 2012(2): 55-57. CHENG Yaojin, XU Jiangtao, YAN Lei, et al. Study on decrease of vacuum level in low-light image intensifier [J]. Vacuum Electronics, 2012(2): 55-57.
- [4] FREMEREY J K. Residual gas: traditional understanding and experimental results [J]. Vacuum, 1999, 53(1/2): 97-201.
- [5] NEMANIĆ V, BOGATAJ T. Outgassing of thin wall stainless steel chamber [J]. Vacuum, 1998, 50(3/4): 431-437.
- [6] 张立书. 分子模拟法研究乙烯/1-己烯的气体渗透性及分子结构影响因素的分析 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008: 8-16.
- [7] 范昌改, 帅茂兵, 周元林, 等. 气体分子在聚氯代对二甲苯中渗透行为的数值模拟 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(3): 112-117. FAN Changgai, SHUAI Maobing, ZHOU Yuanlin, et al. Numerical simulation on the penetration of gas molecules in poly (Chloro-p-Xylylene) [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(3): 112-117.
- [8] 杨帅. 包装用薄膜气体渗透的计算机模拟 [D]. 济南: 山东大学, 2010: 15-31.
- [9] MAURIN G, LLEWELLYN P L, POYET T. Influence of extra-framework cations on the adsorption properties of x-faujasite systems: microcalorimetry and molecular simulation [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2005, 109(1): 125-129.
- [10] 吴志强, 刘志平. 巨正则系综 Monte Carlo 模拟 CO/H<sub>2</sub> 在碳纳米狭缝孔内的吸附和分离 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2009, 36(4): 1-6. WU Zhiqiang, LIU Zhiping. Grand canonical ensemble Monte Carlo simulations of the adsorption and separation of CO/H<sub>2</sub> in carbon slit nanopores [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2009, 36(4): 1-6.
- [11] 赵素, 李金富, 周尧和. 分子动力学模拟及其在材料科学中的应用 [J]. 材料导报, 2007, 21(4): 5-8. ZHAO Su, LI Jinfu, ZHOU Yaohe. Molecular dynamics simulation and its application in the materials science [J]. Materials Review, 2007, 21(4): 5-8.
- [12] 樊康旗, 贾建援. 经典分子动力学模拟的主要技术 [J]. 微纳电子技术, 2005, 42(3): 133-138. FAN Kangqi, JIA Jianyuan. An overview on classical molecular dynamics simulation [J]. Micronanoelectronic Technology, 2005, 42(3): 133-138.
- [13] SUN H, REN P, FRIED J R. The compass force field: parameterization and validation for phosphazenes [J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 1998, 8(1/2): 229-246.
- [14] SUN H. COMPASS: an abinitio force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 1988, 102: 7338-7364.
- [15] YEO I, JUNG H, SONG T H. Gas permeation characteristics through heat-sealed flanges of vacuum insulation panels [J]. Vacuum, 2014, 104: 70-76.
- [16] 钟颖. 分子模拟研究气体在高渗透性膜中扩散溶解行为 [D]. 重庆: 西南大学, 2012: 15-16.
- [17] 鲁相, 陈循, 汪亚顺, 等. 气体在无定型聚异戊二烯中扩散的分子动力学模拟 [J]. 物理化学学报, 2016, 32(10): 2523-2530. LU Xiang, CHEN Xun, WANG Yashun, et al. Molecular dynamics simulation of gas transport in amorphous polyisoprene [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(10): 2523-2530.
- [18] 野上正行. 气体向玻璃的渗透研究 [J]. 中国玻璃, 2016(2): 47-48. MASAYUKI N. Gas permeating to glass [J]. China Glass, 2016(2): 47-48.
- [19] ADRIAN C W. The great crystallite versus random network controversy: a personal perspective [J]. International Journal of Applied Glass Science, 2014, 5(1): 31-56.
- [20] 程上聪. 石英玻璃微观结构的新模型 [J]. 江西科学, 2017, 35(1): 132-135. CHENG Shangcong. A new model for the nanostructure of vitreous silica [J]. Jiangxi Science, 2017, 35(1): 132-135.
- [21] KINGER W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to ceramics [M]. 2nd ed. New York, USA: Wiley Interscience, 1976: 91-124.

(编辑 武红江)