

GeO₂ 玻璃在不同压力下结构演变的分子动力学模拟 *

徐 桦

(常熟高等专科学校化学系, 常熟 215500)

邵 俊

(上海大学化学系, 上海 201800)

摘 要 用定压分子动力学模拟方法研究了 GeO₂ 玻璃的压力诱导结构相变以及在张力下的行为. 所用势能基于量子化学从头计算方法. 模拟压力覆盖范围为 -10 — 46 GPa. 模拟得到的 GeO₂ 玻璃的相变行为与实验结果符合良好. 给出了等压热容、等温压缩率和张力状态下 GeO₂ 玻璃结构的模拟结果. 研究表明: 高压下形成的致密相存在一个等容的亚稳极限, 二次定律 $(p - p_s) - (V - V_s)^2$ 对该相基本成立. 从模拟计算得到了 300 K 时压力 (p) 和体积 (V) 的 spinodal 值分别为 9.97 GPa 和 17.234 cm³/mol.

关键词 GeO₂ 玻璃, 分子动力学模拟, 压力诱导相变, 从头算法, spinodal 值

中图分类号 O521.23, O414.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)10-1065-04

MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF STRUCTURE EVOLUTION OF GeO₂ GLASS UNDER PRESSURE

XU Hua

Department of Chemistry, Changshu College, Changshu 215500

SHAO Jun

Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 201800

Correspondent: XU Hua, professor, Tel: (0520)2706295, Fax: (0520)2773486

Manuscript received 1999-04-09, in revised form 1999-06-29

ABSTRACT The pressure induced structural phase transition of GeO₂ glass was studied by molecular dynamics (MD) simulation based on the pair potential obtained from the *ab initio* calculation. The phase behavior in GeO₂ system obtained with simulation is in good agreement with the experimental results. Also, the isobaric heat capacity, the isothermal compressibility and the structure of the stretched GeO₂ glass were studied by constant pressure MD. The metastable limit-spinodal line was discussed.

KEY WORDS GeO₂ glass, molecular dynamics simulation, pressure induced phase transition, *ab initio* calculation, spinodal line

偏离平衡的材料中相变已引起了广泛注意. 许多材料, 包括高临界温度的超导体, 它们往往处于热力学稳定性边界附近, 且常处于亚稳状态. SiO₂ 玻璃等材料中发生的压力诱导结构相变即处于受动力学控制的亚稳状态^[1].

高压光谱实验显示, SiO₂ 玻璃和 GeO₂ 玻璃在高压下均变为高度密堆积相^[2-4], 围绕 Si 原子或 Ge 原子的配位数变为 6.

为深入探讨压力诱导结构相变, 文献 [5] 等对 SiO₂ 玻璃进行了许多分子动力学模拟研究, 且模拟结果与实验结果符合得很好, 而 GeO₂ 玻璃则未见报道. 这可能因为 SiO₂ 系统已有可靠势能函数可用, 而 GeO₂ 系统缺乏可靠的势能函数.

本文报道了用定压分子动力学方法 (简称 MD) 模拟 GeO₂ 玻璃的压力诱导相变的结果, 其势能函数采用量子化学中从头算法所得结果. 除了高压区域, 所模拟研究的压力延伸至负压区域, 即材料处于各向同性张力状态. 模拟的相行为与实验结果符合良好. 模拟表明: GeO₂ 玻璃在高压下的相变与 SiO₂ 玻璃在高压下的相变类似, 只是压力较低; 而在负压下的行为两者有差别. 对亚稳边界 (spinodal 线) 进行了讨论. 从 300 K 时体积和压力的 spinodal 值, 较精确地定位了相变的密度和压力的上限; 而张力下的模拟结果表明, 似可用以制备理想网络结构的玻璃.

1 原子间对势能函数

采用从头算法 (*ab initio*) 对锗氧四面体小原子簇 [GeO₄]⁴⁻ 进行了计算. *ab initio* 计算方法叫做完全活性空间多组态自洽场方法 (the complete active space multiconfiguration self-consistent field method, 简称 CASSCF), 并由此推得 GeO₂ 系统中原子间对势能函数. 所用方法类

* 上海大学和常熟高等专科学校两校基金资助项目 CN98-016

收到初稿日期: 1999-04-09, 收到修改稿日期: 1999-06-29

作者简介: 徐 桦, 男, 1943 年生, 教授

似于 Lasaga 对二氧化硅及 Tsuneyuki 对二氧化硅和磷酸铝的处理方法 [6]。所用 Ge 原子的基组为 4s4p4d, 氧原子的基组为 2s2p, 全部从具有自旋-轨道相互作用算符的相对论性有效势能推得。所用程序由美国 Arizona 州立大学戴定国教授提供。

以 *ab initio* 计算得到的锗氧四面体原子簇 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 的势能面示于图 1。图中 d 为 Ge-O 键距, 单位为 pm; 能量 E 采用原子单位 (a.u.)。

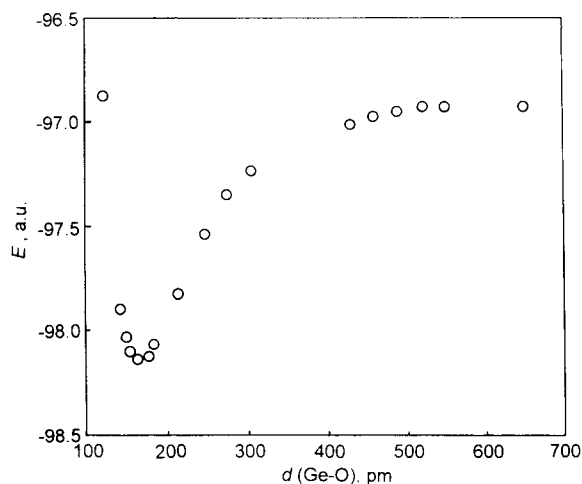


图 1 原子簇 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 的 *ab initio* 能量计算
Fig.1 The *ab initio* energy of $[\text{GeO}_4]^{4-}$ cluster

所选的 GeO_2 系统原子间对势能函数具有下列形式

$$u(r_{ij}) = Z_i Z_j q^2 / r_{ij} + A_{ij} \exp[3.4483(b_{ij} - r_{ij})] \quad (1)$$

式中, r 是核间距, i 和 j 表示原子种类; Z 是有效核电荷数, 电中性条件要求 $Z_{\text{Ge}} = -2Z_{\text{O}}$; q 为基本电荷 (1.6022×10^{-19} C); A 和 b 是参数, 式 (1) 右侧两项单位是 kJ/mol。

参数拟合采用文献 [7] 的方法, 即不仅根据 *ab initio* 结果, 也根据大块物质的实验数据。 A_{OO} 和 b_{OO} 初值直接采用文献 [7] 中 O 的参数, 由 *ab initio* 结果得到其它参数初值。然后通过 MD 模拟微调这些参数, 使模拟计算所得 GeO_2 玻璃在 1.013×10^5 Pa, 300 K 时的密度和 Ge-O 平均键长与实验值精确符合。表 1 列出了本文 MD 模拟中所用的势能函数参数值。

表 1 原子对势能函数的参数值

Table 1 The parameter of the potential

Atom pair	A_{ij} , kJ/mol	b_{ij} , 10^{-2} nm
Ge-Ge	22.8856	26.88
Ge-O	14.3235	27.64
O-O	5.7214	28.40

2 分子动力学模拟

MD 模拟中粒子数取为 450 (即 150 个 Ge 原子, 300 个 O 原子), 模拟温度为 300 K。从 3000 K 的热力学平衡状态, 采用分阶段急冷技术, 获得 GeO_2 玻璃的急冷淬火起始构型。整个急冷时间约为 100 ps, 模拟的每一时间步长为 1.0×10^{-3} ps。采用定压分子动力学模拟方法, 为了响应外压, 匣子不能仅各向同性地变化其体积, 还允许发生变形, 其原理和细节见文献 [8]。长程静电相互作用由 Ewald 求和方法处理, 采用周期性边界条件。300 K, 1.01325×10^5 Pa 下元胞密度采用实验值。所用 MD 程序由美国 Arizona 州立大学 Angell 教授提供。

3 结果和讨论

模拟计算的 GeO_2 玻璃的压力-体积 ($p-V$) 关系见图 2。在 5—10 GPa 间, $p-V$ 关系出现异常。图中每点需运行 10^4 步, 每步时间为 1.0×10^{-3} ps, 其中一半使系统达到平衡, 另一半用来计算径向分布函数。长时间运行是为了使结果更加可靠。

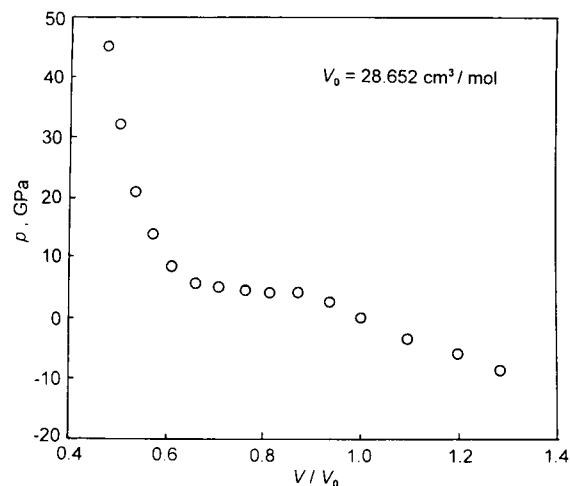


图 2 300 K 时 GeO_2 玻璃的压力 (p) 与体积 (V) 的关系
Fig.2 The $p-V$ relation of GeO_2 glass at 300 K

图 3 给出了 GeO_2 系统中压力 (p) 对 Ge 的平均配位数 (N_c) 的影响, 以及 Ge-O 平均键长 (d) 与压力 (p) 的关系。整个模拟从 -10—50 GPa。

从图 3 可以清楚看出, 在 5—10 GPa 间, GeO_2 玻璃存在一个配位数 N_c 从 4 到 6 的相变, 在高压下 GeO_2 玻璃转变为一个密堆积相。高压诱导 GeO_2 玻璃相变的实验值, 文献 [3] 为 7.0—9.0 GPa, 文献 [4] 为 6.6—13.0 GPa, 而本文模拟计算得到的范围为 5—10 GPa, 该值和实验值符合得相当好。从 spinodal 线估计的相变压力值也在这一范围内。

实验测得从 7—12 GPa 时, Ge-O 键距 (d) 由 173 pm 伸长至 185 pm [2], 而本文图 3 的 MD 结果显示: 从 5

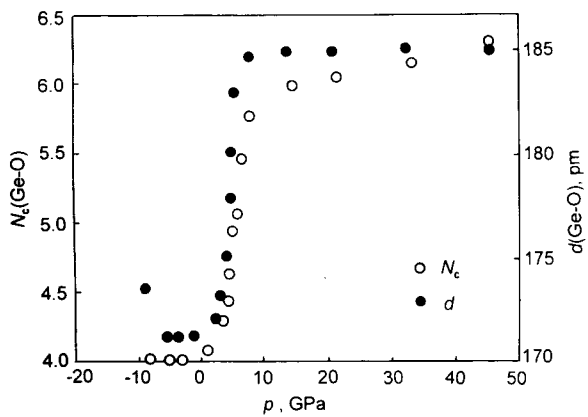


图 3 Ge 原子的配位数 N_c 随压力的变化和 Ge-O 键距随压力的变化

Fig.3 The coordination number N_c of Ge with pressure and Ge-O bond distance with pressure

-10 GPa 时, Ge-O 键距 (d) 由 173 pm 伸长至 186 pm; 10 GPa 时 Ge-O 键距 186 pm 与八面体配位时的预期值非常接近 (金红石型 GeO_2 的 Ge-O 键距 189 pm)。同时, 从本文的 MD 模拟获得的 Ge-Ge 和 O-O 平均距离也与实验数据符合得很好。

本工作研究了负压区域 GeO_2 玻璃的行为, 此时相互作用势能中吸引部分占主导地位, 短程排斥作用几乎可以忽略。从本文的模拟可以清楚看到: 在负压区域, Ge 的平均配位数 N_c 为 4, 且径向分布函数的峰值变得异常尖锐 (直至结构崩溃)。从 0 - 0.45 nm 的径向分布函数全图看, 不同压力下第一峰位置和形状非常接近。图 4 是 Ge-O 径向分布函数第一峰的放大图。在放大图上可观察到负压下峰值越来越尖锐, 而高压下越来越畸变。似说明 GeO_2 玻璃的缺陷可通过慢拉伸来消除, 并且在张力状态下可制得理想网络结构的 GeO_2 玻璃。

响应函数是与实验结果紧密相关的热力学量。为了获得热响应函数——等压热容 c_p 和力学响应函数——等温压缩率 K_T , 进行了一系列定常压力 MD 计算。对每一对压力和温度值, 作 MD 的第一个 5×10^3 步运行, 以获得系统平衡, 随后运行 10×10^3 步, 以统计计算这两个量, 时间步长仍为 10^{-3} ps。MD 结果显示, GeO_2 玻璃在 $N_c=4$ 时, $c_p=21.119 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; 而 $N_c=6$ 时, $c_p=20.038 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。两者的显著差别为 $\Delta c_p=-1.081 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。由此可见在高压下从非晶态相变成密堆积相, 熵是减少的。这表明密堆积相是一个比非晶态更有序的相。本文的模拟结果类似于 GeO_2 熔体^[9] 和 SiO_2 晶体^[10] 的实验结果。

在发生相变的压力区域, c_p 变得很大。所计算的等温压缩率见图 5。从图可以看到, 在开始相变的压力 (5.0 GPa) 下, K_T 趋于发散。

图 6 显示了 MD 模拟的密堆积相的 ($p-p_s$) 与 ($V-V_s$)

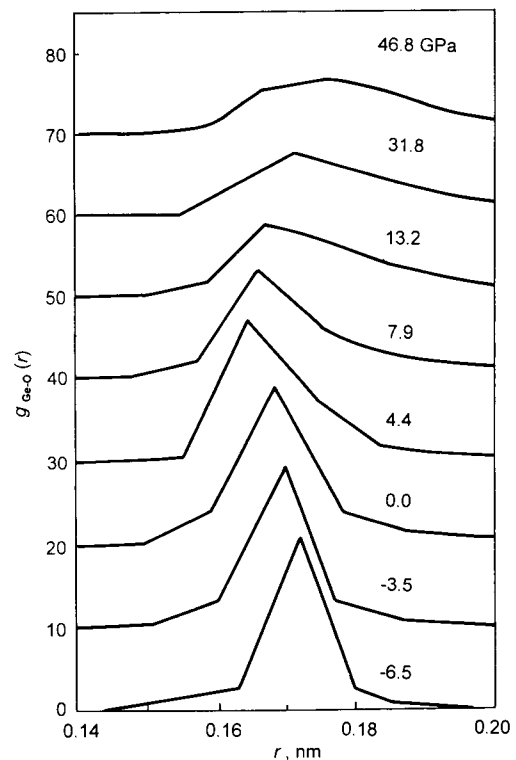


图 4 在不同压力下 Ge-O 的径向分布函数的第一峰

Fig.4 The first peak in RDF of Ge-O at different pressures

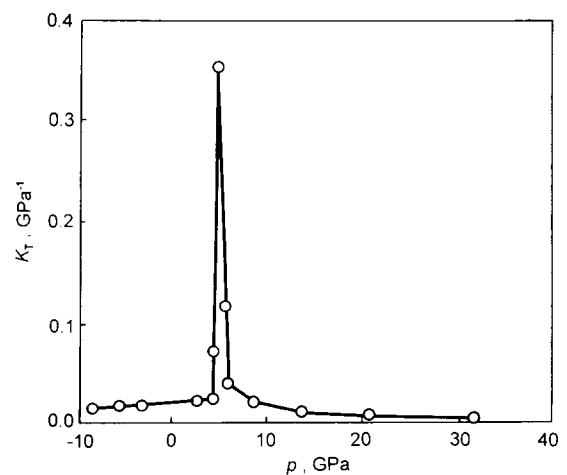


图 5 GeO_2 玻璃的等温压缩率随压力的变化

Fig.5 The isothermal compressibility K_T of GeO_2 glass with pressure at 300 K

V_s)² 的关系, p_s 和 V_s 分别是压力和体积的 spinodal 值。从本文的 MD 模拟得到 p_s 和 V_s 分别为 9.97 GPa 和 17.234 cm^3/mol 。近乎线性关系表明存在一个等容的亚稳极限; 也表明这一相变大致符合平均场理论, 这与 SiO_2 系统^[1] 类似。而在负压下的 MD 结果, 表明二次定律不成立, 这与 SiO_2 系统^[1] 显著不同。

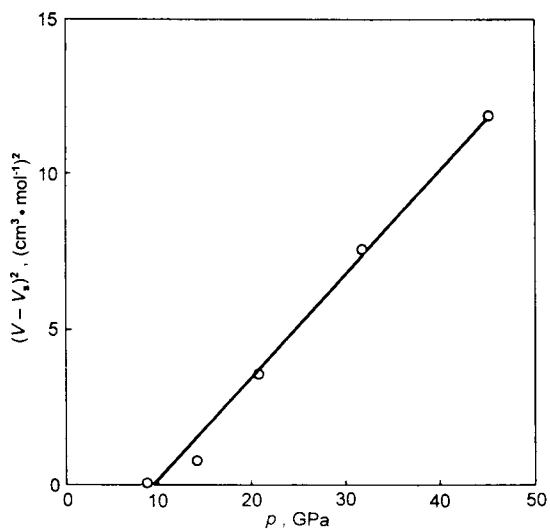


图6 GeO₂ 系统密堆积相的 $p - V$ 关系图

Fig.6 $p - V$ relations for GeO₂ system simulated at 300 K

结论是: 从 MD 结果在 5 — 10 GPa 发生了相变, 从 spinodal 线判断相变发生在压力 $p < 9.97$ GPa, 体积 $V > 17.234 \text{ cm}^3/\text{mol}$. 这些结果稍有差异然而却是相容的,

与实验结果亦在同一范围.

感谢 Angell 教授的支持, 感谢戴定国教授在 *ab initio* 计算上的协助.

参考文献

- [1] Sciortoni F, Essmann U, Stanley H E, Hemmati M, Shao J, Wolf G II, Angell C A. *Phys Rev*, 1995; 52E: 6484
- [2] Itie J P, Polian A, Calas G, Petiau J, Fontaine A, Tolentino H. *Phys Rev Lett*, 1989; 63: 398
- [3] Durben D J, Wolf G II. *Phys Rev*, 1991; 43B: 2355
- [4] Meade C, Hemley R J, Mao H K. *Phys Rev Lett*, 1992; 69: 1387
- [5] Haines J, Leger J M. *Phys Rev*, 1993; 48B: 1344
- [6] Tsuneyuki S, Tsukada M, Aoki H. *Phys Rev Lett*, 1988; 61: 869
- [7] van Beest B W H, Kramer G J. *Phys Rev Lett*, 1990; 64: 1955
- [8] Shao J, Xu H. *Acta Metall Sin*, 1993; 29: B11
(邵俊, 徐桦. 金属学报, 1993; 29: B11)
- [9] Dingwell D B, Knoche R, Well S L. *Phys Chem Miner*, 1993; 19: 445
- [10] Shao J. *Chin Phys Rev Lett*, 1993; 10: 669