

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 石英玻璃高温分子动力学模拟中的势函数

丁元法<sup>1</sup> 张跃<sup>1,\*</sup> 张凡伟<sup>1</sup> 张大海<sup>2</sup> 李仲平<sup>2</sup><sup>1</sup>北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; <sup>2</sup>航天材料及工艺研究所, 北京 100076

**摘要:** 根据石英玻璃高温下的分子动力学研究, 分析了势函数中多体势在高温应用下的局限性, 认为离子型对势在模拟石英玻璃高温结构方面优于多体势. 在原子电荷转移方面, 计算并分析了 Si 和 O 原子电荷大小对计算原子自扩散系数的影响, 发现用原子电荷转移较少的 Morse 势函数计算的原子自扩散激活温度比 BKS 势函数计算的低, 而且在同一温度下, 自扩散系数的计算值也随着原子电荷的减小而增大, 因此, 较小的原子电荷转移应该有利于石英玻璃在高温下的动力学性能的研究.

**关键词:** 石英玻璃; 高温; 分子动力学; 多体势; 电荷转移

**中图分类号:** O641; TB321

## Interatomic Potentials of Silica Glass for Molecular Dynamics Simulation at High Temperature

DING Yuan-Fa<sup>1</sup> ZHANG Yue<sup>1,\*</sup> ZHANG Fan-Wei<sup>1</sup> ZHANG Da-Hai<sup>2</sup> LI Zhong-Ping<sup>2</sup><sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China;<sup>2</sup>Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, P. R. China)

**Abstract:** Multi-body interaction and atomic charge transfer played essential roles in depicting the ionic-covalent bonds of Si—O systems. The limitations of 3-body terms in interatomic potentials for silica glass were analyzed according to molecular dynamics studies at high temperature, and it was found that pair-wise ionic potentials were better in simulating the microstructure evolution of silica glass than multi-body potentials. Moreover, the effects of atomic charge transfer on atomic self-diffusion were investigated, which showed that the activation temperature of atomic self-diffusion calculated with the Morse potential was lower than that calculated with the BKS potential due to the less atomic charge transfer in Morse potential. It was also found that the atomic self-diffusion coefficients calculated increased with the decrease in atomic charge transfer at the same temperature. Therefore, the pair-wise potentials with less atomic charge transfer should be in favor of investigating the dynamic properties of silica glass at high temperature.

**Key Words:** Silica glass; High temperature; Molecular dynamics; Multi-body potential; Charge transfer

石英玻璃不仅具有优良的光学和电学性能, 还具有高温粘性、熔点高和热膨胀系数小等特点, 在高温多功能一体化材料中得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>. 尽管石英玻璃的研究历史非常悠久, 但由于其不像石英晶体那样具有有序的结构, 对于其在高温下一些结构和性能的不规则变化问题尚没有得到充分研究<sup>[3,4]</sup>. 由于高温试验手段的局限性, 还有试验上的测试结果

一般只能反映材料结构和性能的整体平均值, 很难解释其微观变化的本质, 因此, 人们大多从理论上解释其微观机制的演化规律, 目前采用分子动力学方法的研究较多<sup>[5-8]</sup>.

选择正确描述物质结构与性能的势函数是进行分子动力学研究的关键. 石英及石英玻璃中的 Si—O 键既有离子性成分, 又有共价性成分; 如何正确描

Received: October 11, 2007; Revised: February 18, 2008; Published on Web: March 19, 2008.

\*Corresponding author. Email: zhangy@buaa.edu.cn; Tel/Fax: +8610-82316976

述 Si—O 键的离子性和共价性是 Si—O 系统势函数发展过程中不断追求的目标. 在 Si—O 系统势函数的发展过程中, 多体势克服了对势在描述 Si—O 键方向性方面的不足<sup>[9]</sup>, 而 Si 和 O 原子之间的电荷转移随环境改变可很好地用于模拟温度或压力引起的结构演化和相变等问题<sup>[10-12]</sup>. 这些势函数大都是从石英晶体的研究中获得的经验或半经验势函数, 而且这些势函数已成功用于模拟石英玻璃常态下的无规则网络结构和基本性能. 然而, 在石英玻璃的高温分子动力学研究中, 采用不同的势函数计算所得的结果往往相差很大<sup>[9]</sup>. 本文根据石英玻璃势函数的发展过程及其在高温分子动力学模拟中的应用情况, 针对势函数中多体势和原子电荷转移两个问题做了分析与研究, 以期对石英玻璃的高温分子动力学模拟提供有益指导和依据.

## 1 石英玻璃的势函数

利用分子动力学方法研究石英玻璃已有好多年的历史, 能够用于研究石英玻璃的势函数也有很多, 从势函数多体作用的复杂程度可分为对势和多体势.

### 1.1 对势模型

1976 年, Woodcock 等<sup>[13]</sup>首次利用修改的 Born-Mayer-Huggins (mBMH) 离子势模型模拟石英玻璃的网络结构, BMH 势的函数形式为:

$$U_{ij}^{\text{pair}}(r_{ij})=q_i q_j e^2 / r_{ij} + A \exp(-B r_{ij}) - C / r_{ij}^6 - D / r_{ij}^8 \quad (1)$$

式中  $U_{ij}$  表示原子  $i$  和原子  $j$  之间的相互作用总能量,  $r_{ij}$  表示两原子之间的距离,  $q$  代表原子的有效电荷,  $A, B, C, D$  是相应的势参数; 式中右边第一项为库仑能, 第二项为原子之间的排斥能, 后两项与极化有关. 后来的 TTAM<sup>[14]</sup>、BKS<sup>[15]</sup>和 FB<sup>[16]</sup>对势模型都是基于 BMH 势提出的, 其中在 TTAM 势和 BKS 势的参数的获得过程中都运用了第一性原理量子化学计算方法, 但 BKS 势的拟合过程中还结合了实验数据, 是一个比较成熟且应用较多的对势.

石英玻璃分子动力学模拟中的另一个典型的对势模型为 Morse 势,

$$U_{ij}^{\text{pair}}(r_{ij})=q_i q_j e^2 / r_{ij} + A \{ [1 - \exp(-B(r_{ij} - C))]^2 - 1 \} \quad (2)$$

式中的参数说明可参照文献[10]. 该对势模型可以很好地用于描述 4 配位和 6 配位的结构, 还可用于模拟温度或压力引起的石英晶体之间的相转变<sup>[10]</sup>.

### 1.2 多体势模型

对势虽然能较好地模拟  $[\text{SiO}_4]$  四面体的配位情况, 键长的计算结果与试验数据也吻合较好, 但不能

正确地描述 O—Si—O 和 Si—O—Si 键角的分布<sup>[9]</sup>. 因此, 为了更好地描述 Si—O 键的方向性, 三体势被引入到势函数中.

Feuston-Garofalini(FG)势<sup>[9]</sup>, Vashishta<sup>[17]</sup>和 Vessal<sup>[18]</sup>势是应用比较多的多体势, 其中包括二体和三体的相互作用. FG 势是 mBKS 对势和 Stlinger-Weber 三体势的组合势, 其中的三体势部分可表示如下, 各参数说明可参照文献[9].

$$U_{ijk}^{\text{3-body}} = \lambda_{ijk} f(r_{ij}, r_{ik}) p(\theta_{ijk}, \theta_{ijk}^c) \quad (3)$$

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{\gamma_i}{r_{ij}-r_i^c} + \frac{\gamma_i}{r_{ik}-r_i^c}\right), & r_{ij} < r_i^c \text{ and } r_{ik} < r_i^c \\ 0, & r_{ij} \geq r_i^c \text{ or } r_{ik} \geq r_i^c \end{cases} \quad (4)$$

$$p(\theta_{ijk}, \theta_{ijk}^c) = (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{ijk}^c)^2 \quad (5)$$

此外, Huang 等人<sup>[11]</sup>建立了新的三体势模型用于方石英相变和石英高温下的负热膨胀性能的研究; Munetoh 等人<sup>[5]</sup>发展了一组 Tersoff 势参数用于研究 Si—O 系统的结构性质, 计算所得石英玻璃的径向分布函数和声子态密度与实验数据吻合较好.

## 2 三体势在石英玻璃高温模拟中的局限性

三体势在较好描述  $[\text{SiO}_4]$  四面体结构及四面体之间中程结构的同时, 加强了原子间保持成键方向性的相互作用, 以维持  $[\text{SiO}_4]$  四面体的结构和 Si—O 键夹角(包括 O—Si—O 键角和 Si—O—Si 键角). 然而, 在高温下, 由于键的断裂以及原子迁移,  $[\text{SiO}_4]$  四面体结构的对称性和 Si—O 键的方向性都在降低<sup>[9]</sup>, 例如, Si 的配位数不再全部为 4 配位, 而出现了 3 配位或 5 配位, 即出现了  $[\text{SiO}_3]$  或  $[\text{SiO}_5]$ <sup>[9]</sup>, 如图 1(b), 这些结构的演化过程难以用三体势来进行描述. Kuzuu 等人<sup>[8]</sup>分别采用四种势函数研究了石英玻璃的体积随温度的变化规律, 结果发现包含三体势的势函数不能模拟石英玻璃在高温下体积变化的不规则性; 我们在用 COMPASS 第一性原理多体势的研究<sup>[9]</sup>中也发现即使达到很高的温度(4000 K) Si—O 键也不会断裂, 这是因为 COMPASS 力场中考虑的共价键的成分比较多, 而离子性成分相对较少, Si 和 O 原子的有效电荷分别仅为 +0.890e 和 -0.445e. 通过分析发现, 运用三体势和对势所得结果的差别在于能否计算 Si—O 键的断裂与生成, 其中三体势由于键角能项的束缚作用使得在很高的温度下也不会出现断键, 因此, 三体势不利于高温下离子的迁移、扩散等动力学性能的研究, 而离子型对势可以很好地用于模拟键的断裂与生成. 目前, 多体势在温度相对较低且没有键断裂的情况下应用较多, 如有机

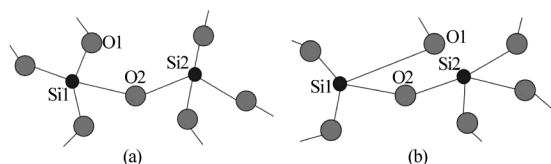


图1 模拟过程中原子配位数和键角变化示意图  
Fig.1 Sketch map of atomic coordination and bond angle in simulation

(a) before simulation, (b) capture in simulation

大分子材料的弯曲、扭转等。

此外,在包含三体势的势函数应用过程中,首先要定义三个原子之间的相互作用,一般定义为键角,如图1(a)所示O1—Si1—O2键角。在较高的温度下,如果O1原子迁移较远,Si—O距离超过了预先定义的 $r_c$ ,则根据公式(4)可得该键角的贡献为0。然而O1原子可能迁移到另一硅原子(如Si2)的近邻,并与其它O原子构成新的键角,如图1(b)所示,可能形成O1—Si2—O2键角,该键角是事先没有定义的,在计算中被忽略掉,在随后的运行过程中因没有重新定义键角将会产生较大误差甚至错误。

相对于三体势,纯离子型对势(势中没有键的定义)却能很好地体现高温下粒子的动态迁移特性,并且对势的描述Si—O方向性差的特点也是与石英玻璃高温下相对混乱的结构相对应的,如Si—O距离分布峰变宽、 $[\text{SiO}_4]$ 四面体对称性降低等<sup>[9]</sup>。因此,离子型对势在石英玻璃高温分子动力学研究方面优于多体势。

### 3 势函数中的原子电荷转移及其对高温自扩散性能计算的影响

#### 3.1 原子之间的电荷转移

在离子型对势中,库仑作用占有非常重要的地位,Si和O原子的电荷分配对模拟Si—O系统的结构和性能影响很大。最初的势函数中大都采用固定电荷,如表1中所列。Woodcock等人<sup>[13]</sup>直接采用完全离子化的电荷,然而实际上Si和O只有部分的

离子性。Tsuneyuki等人<sup>[14]</sup>在用第一性原理计算获得非库仑作用的参数后,根据石英晶体的晶格常数,确定了原子之间的电荷分配。近来,Takada等人<sup>[6]</sup>提出采用弱静电相互作用的离子型对势可很好地模拟石英玻璃的密度随温度变化的不规则性。

原子电荷采用固定的方式一般用于系统平衡状态下结构和性能的研究,然而,当系统远离平衡位置时,Si和O离子的固定电荷假设是不正确的,这时原子电荷应该随着原子距离、配位数等环境的变化而改变<sup>[20]</sup>,如在高温下原子之间相互作用的消失(键的断裂)以及原子的重排等过程。计算电荷随原子结构变化的方法有很多,这些方法在Si—O系统的分子动力学研究中也应用<sup>[11,20,21]</sup>。带有电荷转移的势函数可以很好地模拟温度或压力引起的相变<sup>[10,11]</sup>、石英的表面结构<sup>[2]</sup>和石英玻璃脆性断裂<sup>[8]</sup>等问题。然而,在电荷转移多少对高温结构和性能的影响方面研究较少。在石英玻璃的高温分子动力学研究中,Takada等人<sup>[4]</sup>认为以往势函数预测方石英的玻璃转化温度和熔融温度比试验值偏高,而且玻璃态的密度也比试验上测量的大,其中的一个原因就是静电相互作用估计过高。我们在研究石英玻璃的原子自扩散性能时,也发现较小的电荷转移对于高温下的动力学性能研究是有利的。

#### 3.2 电荷转移对高温下自扩散系数的影响

研究中,分别采用了离子型的BKS半经验势和Morse经验势,BKS势中原子电荷分配见表1,Morse势中Si和O原子的电荷分别为+1.30e和-0.65e,相关势函数参数可参照文献<sup>[10,15]</sup>。分子动力学计算所用的软件为DL\_POLY程序<sup>[22]</sup>。初始模型是以24个原子的高温型方石英晶胞为基本单元,生成5×5×5的超胞,共有3000个原子,通过等量改变三个方向上的边长,调整其密度为2.20 g·cm<sup>-3</sup>,与石英玻璃的密度相同。模拟过程中,选用NVT系综,以保持模型的密度始终不变;先将模型在6000 K下熔化并弛豫100 ps,以去掉初始结构的影响;随后,以100 K/20 ps的速度降温至300 K,每20 ps中前10 ps为系统的弛豫过程,后10 ps作为统计分析的依据。根据能量的计算结果分析可知,各次降温的过程中,系统在10 ps之内都已经达到了平衡,因此,对后10 ps的结果进行统计分析是有意义的。整个模拟过程,时间步长设为0.5 fs,静电力采用Ewald求和,求解van der Waals力的截断半径为0.9 nm,并采用周期性边界条件。原子自扩散系数(atomic self-

表1 不同势函数中采用的原子电荷(q)<sup>[10,15]</sup>

Table 1 Atomic charge (q) in different potentials<sup>[10,15]</sup>

Potential type	q/e	
	Si	O
mBMH	+4.0	-2.0
TTAM(BKS)	+2.4	-1.2
MS-Q	+1.30	-0.65

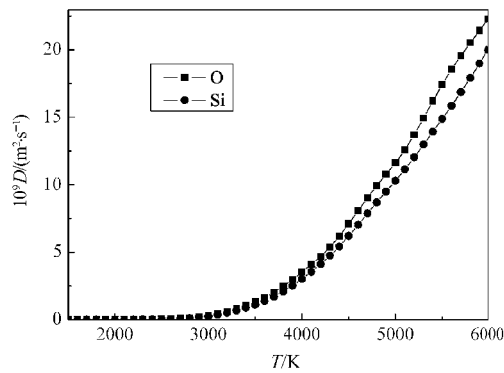


图2 原子自扩散系数的 BKS 势计算结果

Fig.2 Atomic self-diffusion results by BKS potential

diffusion coefficient,  $D$ )的计算方法有两种:一种是用基于均方位移的爱因斯坦关系式,另一种是用基于速度相关函数的 Green-Kubo 关系式.这里采用了 DL\_POLY 软件结果文件中的数据,其中用的是前一种计算方法.

图2和图3分别为 BKS 势和 Morse 势计算的自扩散系数随温度的变化关系,可见两种原子电荷不同的势函数所计算的自扩散系数大小差别明显,采用原子电荷转移较大的 BKS 势计算的自扩散系数数值相对较小.可以得出,小的电荷转移有利于扩散,并可降低开始出现明显扩散的温度,有利于描述高温下的动力学性能.实验上纯质石英玻璃的软化点约为 1986 K.原子自扩散的激活温度点可以认为是玻璃的软化开始点,其中图3 Morse 势的计算结果与实验值比较接近.因此,在石英玻璃高温下的动力学性能研究中,可优先选择 Morse 势.

关于电荷转移大小对原子自扩散系数的影响,以上分析只是在两个不同势函数间的简单对比,为去除非库仑相互作用的影响,以下的研究将针对单

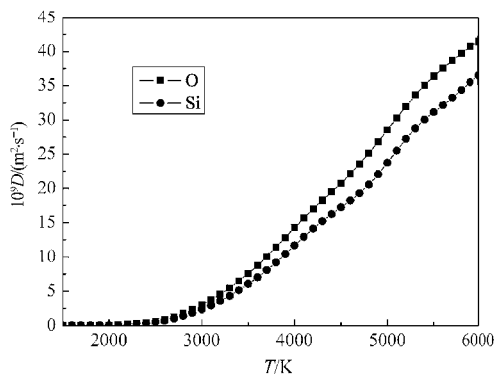


图3 原子自扩散系数的 Morse 势计算结果

Fig.3 Atomic self-diffusion results by Morse potential

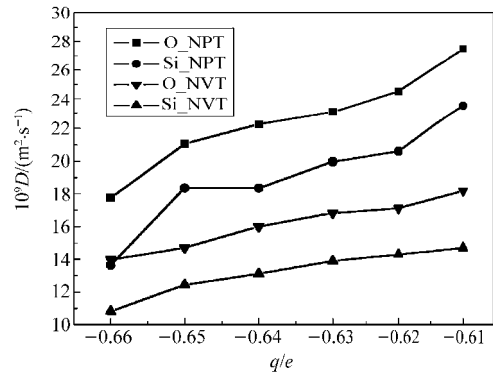


图4 4000 K 时自扩散系数随原子电荷的变化

Fig.4 Charge dependence of self-diffusion at 4000 K

个势函数来进行.

选用 Morse 势,并根据文献[10]中用 QEq 法计算不同晶体形态的电荷分配情况,确定 O 原子的电荷变化范围为  $-0.66e$  到  $-0.61e$ , Si 原子的电荷为 O 原子电荷绝对值的两倍.根据图2和图3选择温度为 4000 K,分别用 NVT 和 NPT 两种系综进行计算.图4为在同一温度下,原子电荷改变对自扩散系数计算值的影响曲线.由图4可知,电荷转移对自扩散系数的影响规律非常明显,与上面不同势函数之间简单比较的结果一致,自扩散系数的计算值随原子有效电荷的减小而增大,即原子有效电荷越小越容易扩散;从图4中还可看到,在 NPT 系综下的计算结果要比 NVT 系综下的大. NPT 系综和 NVT 系综的主要差别在于前者在模拟过程中允许体积改变而后者不能,图5为模型边长随 O 原子电荷的变化曲线.从图5中可以看出,在 NPT 系综下,随着原子有效电荷的减小,模型的体积在膨胀,这是因为,原子有效电荷减小,使得对库仑作用影响较大的近程吸引减弱,从而引起体积膨胀.模型的体积随电荷转移

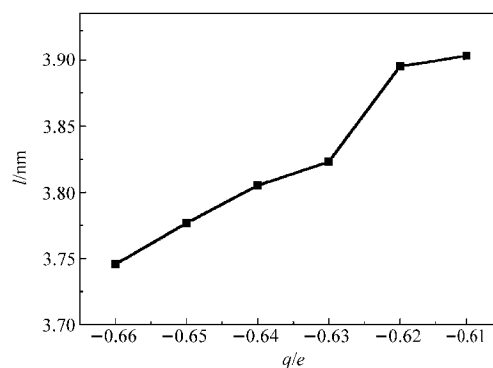


图5 NPT 系综下模型边长随原子电荷的变化

Fig.5 Charge dependence of model length in NPT ensemble

的减小而增加, 原子迁移的自由空间变大, 扩散能力提高. 因此, 离子电荷减小和体积膨胀的双重作用, 使得自扩散系数在 NPT 系综下的更大.

#### 4 结 论

多体势和原子电荷转移问题是目前 Si—O 系统势函数研究中的主要问题, 分别在描述 Si—O 键的共价性和离子性方面发挥着重要作用. 由于三体势对原子的约束作用, 难以描述高温下的微结构演变, 而离子型对势尽管在描述 Si—O 键方向性方面存在不足, 但比三体势更能体现石英玻璃高温下的微结构特点. 在电荷转移方面, 通过对比 BKS 势和 Morse 势的计算结果发现, 用较小原子电荷转移的 Morse 势计算的原子自扩散激活温度较低, 且与石英玻璃的软化温度比较接近. 因此, 在计算高温下石英玻璃的其它动力学及传输性能(诸如粘度、热传导等)时, 可优先选择 Morse 势. 对于 Morse 势, 在相同的温度下, 减小原子的有效电荷, 也有利于原子自扩散性能的提高. 然而, 在研究的过程中我们也发现, 尽管减小原子电荷有利于高温下自扩散性能的计算, 但同时也增加了原子的最近邻距离. 因此, 对于高温模拟中原子有效电荷大小的确定, 尚待进一步研究.

#### References

- Jund, P.; Jullien, R. *Philosophical Magazine A*, **1999**, **79**: 223
- Wang, C.; Kuzuu, N.; Tamai, Y. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, **318**: 131
- Kuzuu, N.; Yoshie, H.; Tamai, Y.; Wang, C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, **349**: 319
- Takada, A.; Richet, P.; Catlow, C. R.; Price, G. D. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2004**, **345–346**: 224
- Munetoh, S.; Motooka, T.; Moriguchi, K.; Akira, S. *Computational Materials Science*, **2007**, **39**: 334
- Sharma, R.; Mudi, A.; Chakravarty, C. *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**: 044705
- Yu, X.; Leitner, D. M. *Phys. Rev. B*, **2006**, **74**: 184305
- Muralidharan, K.; Simmons, J. H.; Deymier, P. A.; Runge, K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2005**, **351**: 1532
- Feuston, B. P.; Garofalini, S. H. *J. Chem. Phys.*, **1988**, **89**: 5818
- Demiralp, E.; Cagin, T.; Goddard III, W. A. *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, **82**: 1708
- Huang, L. P.; Kieffer, J. J. *Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 1487
- Kimizuka, H.; Kaburaki, H. *Phys. Rev. B*, **2003**, **67**: 024105
- Woodcock, L. V.; Angell, C. A.; Cheeseman, P. *J. Chem. Phys.*, **1976**, **65**: 1565
- Tsuneyuki, S.; Tsukada, M.; Aoki, H.; Matsui, Y. *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, **61**: 869
- van Beest, B. W. H.; Kramer, G. J.; van Santen, R. A. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, **64**: 1955
- Flikkema, E.; Bromley, S. T. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **378**: 622
- Vashishta, P.; Kalia, R. K.; Rino, J. P.; Ebbsj, I. *Phys. Rev. B*, **1990**, **41**: 12197
- Vessal, B.; Amini, M.; Catlow, C. R. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1993**, **159**: 184
- Ding, Y. F.; Zhang, Y.; Zhang, F. W.; Zhang, D. H.; Li, Z. P. *Material Science Forum*, **2007**, **546–549**: 2189
- Rappe, A. K.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 3358
- Belashchenko, D. K.; Ostrovski, O. I. *Thermochim. Acta*, **2001**, **372**: 143
- Smith, W.; Forester, T. R. *Journal of Molecular Graphics*, **1996**, **14**: 136