

MÔ PHÒNG ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ ĐỐI VỚI CẤU TRÚC KHÔNG ĐỒNG NHẤT VÀ QUÁ TRÌNH KHUẾCH TÁN TRONG GeO_2 LÔNG

Phạm Hữu Kiên, Nguyễn Hồng Lĩnh, Phạm Xuân Hiền, Nguyễn Thị Thùy Linh,
Phan Đình Quang và Giáp Thị Thùy Trang
Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi thực hiện mô phỏng về GeO_2 lỏng. Cấu trúc và quá trình khuếch tán được phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm, phân bố đơn vị cấu trúc GeO_x ($x = 4, 5, 6$), phân bố khoảng cách, phân bố góc và trực quan hóa số liệu. Các kết quả mô phỏng cho thấy cấu trúc GeO_2 lỏng gồm các đám GeO_4 , GeO_5 hoặc GeO_6 . Các đám này có kích thước phụ thuộc vào áp suất và phân bố không đồng nhất. Kết quả này đã khẳng định nguồn gốc về động học không đồng nhất trong các hệ oxit lỏng. Thêm nữa, hệ số khuếch tán của Ge, O giảm theo áp suất. Chúng tôi cũng chỉ ra sự khuếch tán liên quan chủ yếu đến sự phá vỡ liên kết Ge-O.

Từ khóa: GeO_2 lỏng, không đồng nhất, đám, khuếch tán, đơn vị cấu trúc.

1. Mở đầu

GeO_2 là vật liệu oxit có các đặc trưng cấu trúc và động học tương tự oxit SiO_2 . Chẳng hạn như trật tự tầm gần của hai oxit này là giống nhau ở áp suất thấp cũng như áp suất cao. Tuy nhiên, chúng cũng có một vài đặc tính khác nhau. Ví dụ như so với SiO_2 , GeO_2 có số lượng đa thu hình nhỏ hơn và cấu trúc các pha tinh thể, lỏng, thủy tinh của GeO_2 phụ thuộc nhiều vào áp suất hơn [1, 2]. Những năm gần đây, các ôxit SiO_2 và GeO_2 là đối tượng thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu lý thuyết và thực nghiệm [3-11]. Bằng thực nghiệm nhiễu xạ tia X và nhiễu xạ neutron, M. Guthrie và cộng sự [3] đã chỉ ra ảnh hưởng của áp suất đến cấu trúc của vật liệu trong quá trình gia công mẫu. Hơn nữa, trong khoảng áp suất từ 6 đến 10 GPa, số phối trí O trung bình quanh Ge bằng 5 và có thể tồn tại pha trung gian giữa các pha thủy tinh của GeO_2 [1-3, 8]. GeO_2 và SiO_2 có nhiều điểm tương đồng được thể hiện ở các tính chất vật lý và đặc trưng cấu trúc [1,5-8]. Ví dụ như tương tự như SiO_2 , GeO_2 cũng tồn tại hai pha là pha mật độ thấp với cấu trúc thạch anh hay cấu trúc mạng tứ diện (bao quanh Ge có 4 nguyên tử O) và pha mật độ cao với cấu trúc rutin hay cấu trúc mạng bát diện (bao quanh Ge có 6 nguyên tử O) [1, 2, 8, 9]. Các pha cấu trúc này có thể tồn tại trong điều kiện áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng. Itie và cộng sự trong công trình [10] đã chỉ ra sự tồn tại hai pha khác nhau trong quá trình chuyển pha. Ảnh hưởng của áp suất đến quá trình chuyển pha có thể được nghiên cứu bằng mô phỏng động lực học phân tử (MD). Kết quả nhận được cho thấy thể tích của mẫu vật liệu giảm khi áp suất tăng, tác động của áp suất có thể tạo ra chuyển pha cấu trúc và thay đổi các tính chất khác trong GeO_2 .

Ngày nhận bài: 5/1/2021. Ngày sửa bài: 15/3/2021. Ngày nhận đăng: 22/3/2021.

Tác giả liên hệ: Phạm Hữu Kiên. Địa chỉ e-mail: phkien80@gmail.com

Một đặc trưng liên quan đến cấu trúc của GeO_2 lỏng là quá trình khuếch tán. James và cộng sự trong công trình [11], Oeffner và cộng sự trong công trình [12] đã nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất và số hạt lên hệ số khuếch tán trong SiO_2 lỏng. Các tác giả này đã chỉ ra rằng hệ số khuếch tán giảm khi kích thước mô hình tăng hay áp suất giảm. Tuy nhiên, nghiên cứu về biến đổi cấu trúc và tính chất động học trong GeO_2 lỏng vẫn còn nhiều khía cạnh cần giải quyết. Do đó, trong công trình này, chúng tôi tập trung nghiên cứu sự biến đổi cấu trúc và quá trình khuếch tán của nguyên tử trong GeO_2 lỏng ở nhiệt độ là 3200 K trong khoảng áp suất từ 0 đến 30 GPa.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Phương pháp tính toán

Chúng tôi đã tạo ra các mẫu GeO_2 lỏng chứa 4998 nguyên tử (1666 nguyên tử Ge, 3332 nguyên tử O) bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử với điều kiện biên tuần hoàn. Thế tương tác cặp Oeffner-Elliott [13, 14] được sử dụng có dạng:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

trong đó q_i và q_j là điện tích của các ion i và j . Đối với ion Ge, $q_{Ge} = +1,5e$ và đối với ion O, $q_O = -0,75e$ (e là điện tích nguyên tố). r_{ij} là khoảng cách tương tác giữa các ion i và j , A_{ij} , B_{ij} và C_{ij} là các hằng số được cho trong Bảng 1.

Bảng 1. Các tham số thế Oeffner-Elliott đối với GeO_2

Trương tác	A_{ij} (eV)	B_{ij} (\AA^{-1})	C_{ij} (eV. \AA^6)
O-O	7693,3496	3,2851	131,0874
Ge-O	208006,8549	6,1293	236,6475
Ge-Ge	0,0	0,0	0,0

Chúng tôi sử dụng thuật toán Verlet với bước thời gian mô phỏng là 0,42 fs. Ban đầu, cấu hình được tạo ra bằng cách gieo ngẫu nhiên 4998 nguyên tử trong hộp lập phương với kích thước phù hợp với mật độ thực của GeO_2 lỏng. Trạng thái cân bằng ban đầu của hệ ở 3200 K và áp suất không, nhận được sau 5×10^5 bước lặp. Sau đó, hệ được nén ở các áp suất khác nhau từ 0 đến 40 GPa bằng cách hồi phục NPT với 20 000 bước lặp. Để nhận được trạng thái cân bằng của các hệ này, chúng tôi hồi phục NVE với 200 000 bước lặp. Các tính chất vật lý của mỗi hệ được xác định bằng cách lấy trung bình của 2000 cấu hình sau 10 000 bước lặp. Hệ số khuếch tán đối với nguyên tử Ge và O được tính toán bằng hệ thức Einstein

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2(t) \rangle}{6t}, \quad (2)$$

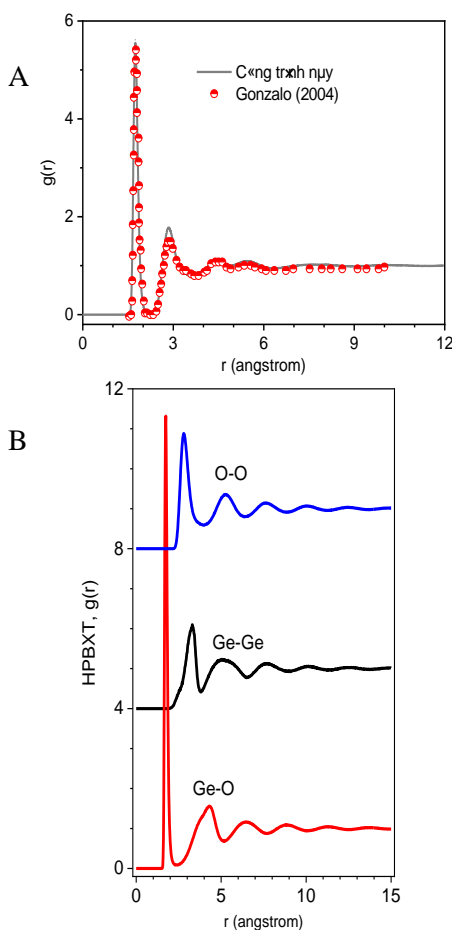
trong đó $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ là độ dịch chuyển bình phương trung bình của nguyên tử và có dạng

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle. \quad (3)$$

Ở đây $r_i(t)$ là vị trí của nguyên tử ở thời điểm t .

2.2. Kết quả mô phỏng và thảo luận

Hình 1A chỉ ra hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT) tổng thể của mẫu GeO_2 lỏng được hồi phục ở nhiệt độ 3200 K sau 2×10^5 bước và số liệu thực nghiệm của Gonzalo trong công trình [1]. Có thể thấy rằng đường cong mô phỏng phù hợp rất tốt với số liệu thực nghiệm về vị trí các đỉnh, độ cao các đỉnh và hình dạng của hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT) chỉ có một vài sai lệch nhỏ ở các vị trí thứ 2 và 3 của HPBXT tổng thể. Đặc trưng cấu trúc của các mô hình GeO_2 lỏng ở nhiệt độ 3200 K và áp suất không được minh họa trên Hình 1B. Ta có thể thấy ở áp suất không, vị trí đỉnh thứ nhất trong các HPBXT cặp Ge-Ge, Ge-O và O-O lần lượt là 3,32; 1,74; 2,84Å. Từ các HPBXT cặp, ta cũng tính được số phối trí trung bình lần lượt là 4,2 cho Ge-Ge, 4,02 cho cặp Ge-O và 8,9 cho O-O.

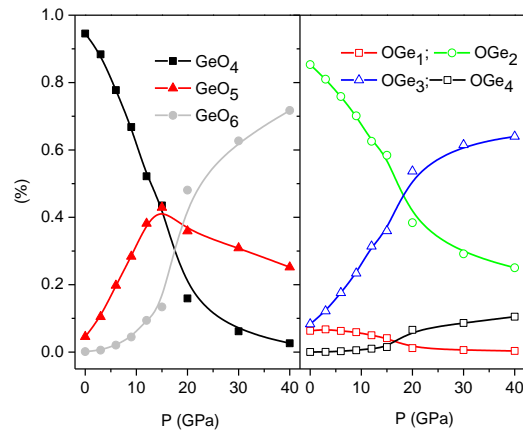


Hình 1. Hàm phân bố xuyên tâm tổng thể (A) và cặp (B) của mô hình GeO_2 ở 3000 K và 0 GPa

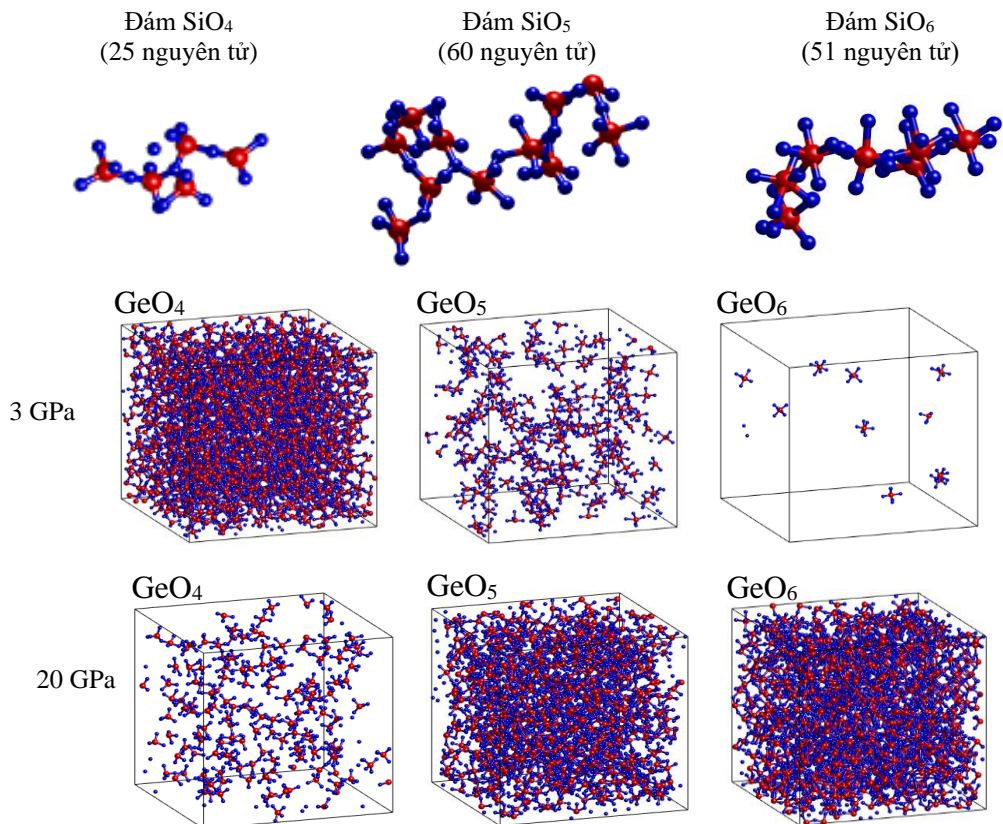
Để làm rõ hơn quá trình chuyển pha cấu trúc của GeO_2 lỏng, chúng tôi vẽ đồ thị tỉ phân các đa diện GeO_x theo áp suất như trên Hình 2. Thật lí thú khi so sánh sự dị thường này với kết quả nhận được về đồ thị của tỉ lệ số phối trí của các đa diện GeO_x theo áp suất.

Theo Hình 2, khi áp suất tăng, số tứ diện GeO_4 giảm nhanh và số đa diện GeO_6 tăng nhanh trong khi số đa diện GeO_5 có cực đại trong vùng từ 13 đến 16 GPa với vị trí cực đại cỡ 13,5 GPa. Hai đồ thị của GeO_4 và GeO_6 cắt nhau tại một điểm ở vị trí khoảng 13,5 GPa mà nó gần vị trí đỉnh dị thường của hệ số khuếch tán đã đề cập đến ở trên cỡ 13,6 GPa. Như vậy, có thể nói

đây chính là áp suất chuyển pha từ GeO_4 sang GeO_6 . Điều này có nghĩa là khi áp suất tăng từ 0 đến 30 GPa, trong GeO_2 lỏng xảy ra chuyển pha từ mạng tứ diện GeO_4 sang mạng bát diện GeO_6 thông qua các đơn vị GeO_5 . Hình 3 và Hình 4 cũng chỉ ra xu hướng này.

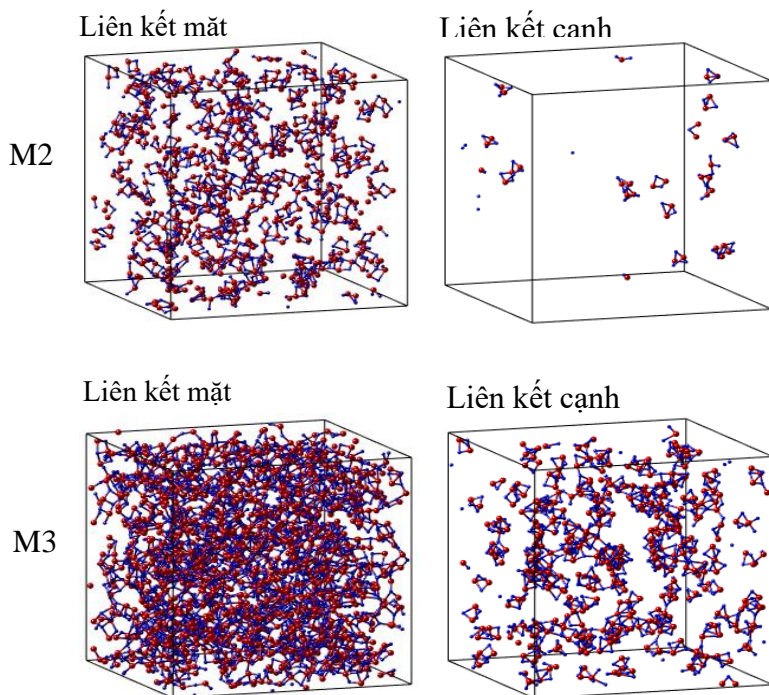


Hình 2. Phân bố số đơn vị GeO_x (trái) và OGe_y (phải) theo áp suất



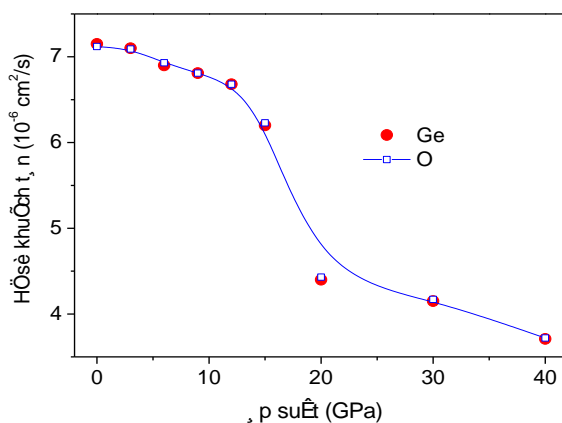
Hình 3. Phân bố không gian của các đám GeO_4 , GeO_5 và GeO_6 trong GeO_2 lỏng tại 3 và 20 GPa

Hình 3 cho thấy phân bố không gian của các đám GeO_4 , GeO_5 và GeO_6 trong GeO_2 lỏng tại 3 và 20 GPa. Có thể thấy rằng các đám GeO_4 , GeO_5 và GeO_6 phân bố không đồng nhất trong không gian mô phỏng. Thay vào đó chúng có xu hướng kết đám với nhau tạo thành cấu trúc mạng trong không gian. Hình 4 chỉ ra phân bố không gian của liên kết chung mặt và liên kết chung cạnh. Thông tin chi tiết về liên kết chung mặt và liên kết chung cạnh có thể tìm trong các công trình [13, 14]. Như thấy trên Hình 4, các liên kết chung này cũng phân bố không đồng nhất trong toàn hộp mô phỏng mà chúng có xu hướng kết đám trong không gian. Các kết quả này chứng tỏ rằng GeO_2 lỏng là cấu trúc không đồng nhất. Đây cũng chính là nguồn gốc của động học không đồng nhất trong hệ oxit GeO_2 lỏng đã được thông báo trong các công trình [14, 15]. Cần lưu ý rằng các liên kết chung cạnh và mặt liên quan đến các vùng nguyên tử không linh động/vùng khuếch tán chậm.



Hình 4. Phân bố của liên kết chung cạnh và liên kết chung mặt trong GeO_2 lỏng tại 3 và 20 GPa

Tiếp theo chúng tôi tập trung phân tích cơ chế khuếch tán trong hệ GeO_2 lỏng. Kết quả tính toán cho thấy các hệ số khuếch tán D_{Ge} và D_{O} có giá trị gần như nhau. Hình 5 mô tả sự phụ thuộc áp suất của các hệ số khuếch tán của Ge, O trong GeO_2 lỏng ở nhiệt độ 3200 K. Các hệ số khuếch tán D_{Ge} , D_{O} giảm nhanh trong khoảng từ 0 đến 25 GPa và giảm ở khoảng từ 25 đến 40 GPa. Đặc biệt là trong khoảng áp suất từ 13 đến 14 GPa xuất hiện đỉnh nhỏ. Như vậy so với hệ SiO_2 , tính dị thường biểu hiện ở chỗ xuất hiện một đỉnh lớn trong cả hai hệ và một đỉnh nhỏ trong hệ GeO_2 . Sự khác nhau này có thể liên quan đến tương tác giữa các nguyên tử trong GeO_2 có tính kim loại mạnh hơn so với trong SiO_2 [15]. Cơ chế khuếch tán được thực hiện bởi hai con đường. Con đường thứ nhất là sự dịch chuyển của các đơn vị cấu trúc GeO_x riêng biệt và con đường thứ hai là sự phá vỡ liên kết Ge-O. Khi áp suất tăng, sự dịch chuyển của các GeO_x trở nên khó hơn và liên kết hóa học Ge-O càng bền vững hơn và điều đó dẫn đến hệ số khuếch tán của Ge và O giảm theo áp suất.



Hình 5. Hệ số khuếch tán của Ge và O như là hàm của áp suất

3. Kết luận

Cấu trúc không đồng nhất và quá trình khuếch tán trong GeO_2 lỏng ở nhiệt độ $T = 3200 \text{ K}$ gồm 4998 nguyên tử đã được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp MD. Kết quả mô phỏng cho thấy HPBXT tổng phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm. Cấu trúc của GeO_2 lỏng bao gồm các đám GeO_4 , GeO_5 hoặc GeO_6 phụ thuộc rất mạnh vào áp suất. Chúng tôi cũng phát hiện ra rằng các đám GeO_4 , GeO_5 hoặc GeO_6 phân bố không đồng nhất trong không gian. Điều này là nguồn gốc của động học không đồng nhất trong các hệ oxit lỏng. Thêm nữa, sự giảm của hệ số khuếch tán của các nguyên tử Ge, O theo áp suất có thể được giải thích như sau: Khi áp suất tăng, sự dịch chuyển của các GeO_x riêng biệt trở nên khó khăn hơn và các liên kết hóa học Ge-O càng bền vững hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Gonzalo and J. Rogan, 2004. Structure of liquid GeO_2 from a computer simulation model. *Physical Review E*, Vol 69, 031201.
- [2] M. Micoulaut, L. Cormier and G. S. Henderson, 2006. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 18, R753.
- [3] M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Xu, J. L. Yarger, D. D. Klug & R. J. Hemley, 2004. Formation and structure of a dense octahedral glass. *Physical Review Letters*, Vol. 93, 115502.
- [4] S. Sampath, C. J. Benmore, K. M. Lantzky, J. Neufeind, K. Leinenweber, D. L. Price & J. L. Yarger, 2003. Intermediate-Range Order in Permanently Densified GeO_2 Glass. *Physical review letters*, Vol. 90, 115502.
- [5] R. Hussin, R. Dupree & D. Holland, 1999. The Ge–O–Ge bond angle distribution in GeO_2 glass: a NMR determination. *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 246, 159.
- [6] T. Tsuchiya, T. Yamanaka & M. Matsui, 1998. Molecular dynamics study of the crystal structure and phase relation of the GeO_2 polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 25, 94.

- [7] C. Meade, R. J. Hemley & H. K. Mao, 1992. High-pressure X-ray diffraction of SiO₂ glass. *Physical Review Letters*, Vol. 69, 1387.
- [8] O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin & L. G. Khvostantsev, L. G. 1998. Logarithmic kinetics of the amorphous-amorphous transformations in SiO₂ and GeO₂ glasses under high pressure. *Physical Review Letters*, Vol. 80, 999.
- [9] K. Trachenko, M. T. Dove, V. Brazhkin & F. S. El'Kin, 2004. Network Rigidity and Properties of SiO₂ and GeO₂ Glasses under Pressure. *Physical Review Letters*, Vol. 93, 135502.
- [10] J. P. Itie, A. Polian, G. Calas, J. Petiau, A. Fontaine & H. Tolentino, 1989. Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO₂. *Physical Review Letters*, Vol. 63, 398.
- [11] R. D. Oeffner & S. R. Elliott, 1998. Interatomic potential for germanium dioxide empirically fitted to an ab initio energy surface. *Physical Review B*, Vol. 58, 14791.
- [12] J. R. Rustad, D. A. Yuen & F. J. Spera, 1990. Molecular dynamics of liquid SiO₂ under high pressure. *Physical Review A*, Vol. 42, 2081.
- [13] N. V. Hong, M. T. Lan, N. T. Nhan, P. K. Hung, 2013. Polyamorphism and origin of spatially heterogeneous dynamics in network-forming liquids under compression: Insight from visualization of molecular dynamics data. *Applied Physics Letters*, Vol. 102, 191908.
- [14] N. T. T. Ha, N. V. Hong and P. K. Hung, 2019. Network structure and dynamics heterogeneities in Al₂O₃ system: insight from visualization and analysis of molecular dynamics data. *Indian Journal of Physics*, Vol. 93, 971.
- [15] S. C. Glotzer, 2000. Spatially heterogeneous dynamics in liquids: insights from simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 274, 342.

ABSTRACT

Molecular dynamics simulation for structural heterogeneity and diffusion process in liquid GeO₂

Pham Huu Kien, Nguyen Hong Linh, Pham Xuan Hien, Nguyen Thi Thuy Linh,
Phan Dinh Quang and Giap Thi Thuy Trang
Faculty of Physics, Thai Nguyen University of Education

In this paper, we perform a simulation about liquid GeO₂. The structure and diffusion process are analyzed through the radial distribution function, the distribution of GeO_x ($x = 4, 5, 6$) structural units, length distribution, angle distribution, and data visualization. Simulation results show that the structure of liquid GeO₂ composes clusters of GeO₄, GeO₅, or GeO₆. These clusters have sizes depending on pressure and are distributed heterogeneously in space. This result confirms the origin of dynamical heterogeneity in the liquid oxide systems. In addition, the diffusion coefficient of Ge and O decreases upon pressure. We show that the diffusion relates to the breaking bond Ge-O.

Keywords: liquid GeO₂, heterogeneity, cluster, diffusion, structural units.