

1003 - 7713/2000/06 - 0666 - 07

# $\alpha$ - quartz 型 $\text{GeO}_2$ 高压相变的分子动力学研究

潘海波<sup>a\*</sup>, 末松久幸<sup>b</sup>, 山内尚雄<sup>b</sup>

(a. 福州大学化学系功能材料研究所, 福州 350002)

(b. 日本国立东京工业大学应用陶瓷研究所, 日本横滨)

**摘要:** 采用在经典离子晶体作用势中附加 Morse 势, 并进行必要的量子化修正, 对  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  结构随压力变化特性, 进行分子动力学计算模拟, 获得了在压力高于 6.0 GPa,  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  从晶相向非晶相相变的模拟结果, 并利用其摩尔体积变化、键角、径向分布、配位数等重要信息对模拟结果作了深入的探讨。相变后的非晶相, 由占体积 66% 的八面体结构和 33% 的四面体结构组成的非晶体, 其中还有极少量的  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  存在。

**关键词:** 分子动力学模拟;  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$ ; 高压相变

中图分类号: O561.2 文献标识码: A

## 1 引言

材料随外界压力由晶相向非晶相转换的机理, 对人们理解材料的稳定性和相平衡之间的关系非常重要, 并对材料的合成工艺起着指导作用。材料随压力的变化特性在压力传感器、记忆材料以及压电传感器等方面得到了广泛的应用。对于在高压下, 材料由晶相向非晶相转变的相关理论以及其微观起源还难以理解, 分子动力学模拟的方法 (Molecular Dynamics, 简称 MD 法) 是研究微观结构的较为理想方法之一, 能够对微观系统进行跟踪研究, 通过计算模拟而获得的相关信息, 能够较精确地确定结构变化等特性, 来获得相变、热膨胀、压缩率等参数。Tsuneyuki 和 Tse 等人用分子动力学方法验证过<sup>[1,2]</sup>,  $\alpha$  - quartz 型  $\text{SiO}_2$  和  $\alpha$  -  $\text{AlPO}_4$  在高压 (前者为 15 GPa, 后者为 18 GPa) 下, 将产生结构相变 (Si、Al 的 4 配位转变为 6 配位), 但在他们的势能项中, 由于采用了经典的第一原理 (First Principle)<sup>[3]</sup> (包括 Coulomb 作用势, 短程排斥势和 van der Waals 作用势), 而使其作用势模拟结果与实验值误差较大, 特别是其势能与离子间距关系与实际不符。

$\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  的空间群为  $P3_121$ , 结晶系属六角晶系, 处于四面体的 Ge 与 4 个氧原子形成配位结构, 由于  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  在水中约有 4g/L 的溶解量, 其又被称为“溶解型  $\text{GeO}_2$ ”。 $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  在高压 (约 6GPa) 下结构相变的实验结果表明<sup>[4,5]</sup>, 伴随着晶体向非晶体转变,  $\text{Ge}^{4+}$  的配位数也由 4 转变为 6, 并且摩尔体积将减少 10%。由于  $\alpha$  - quartz 型  $\text{GeO}_2$  相变点的压力较小, 已经在记忆材料中得到了应用<sup>[5]</sup>, 但就其压力相变的机理尚不清楚, 本文试图在传统的作用势中添加 Morse 作用项, 以及动能的量子修正 (Quantum Correction) 的模拟模型, 对  $\alpha$

\* 通讯联系人, Email: nschen@fzu.edu.cn

收稿日期 2000 - 03 - 27, 修回日期 2000 - 05 - 02。

- quartz 型  $GeO_2$  的结构及与高压相关的微观结构特征进行计算模拟。

## 2 模拟原理与计算过程

### 2.1 两离子间相互作用势模型<sup>[6,7]</sup>

相互作用势模型是 MD 法的理论依据,将直接影响到模拟结果的正确性和准确性。本研究中所采用的离子型氧化物原子间相互作用势的模型,由以下几项组成:

$$U(r_{ij}) = \underbrace{\frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}}}_{\text{I}} + \underbrace{f(b_i + b_j)}_{\text{II}} \exp \frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j} - \underbrace{\frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}}_{\text{III}} + \underbrace{D_{ij} \{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \}}_{\text{IV}}$$

I 项为库仑力的作用项;II 项为短程排斥力的作用项;III 项为 van der Waals 力的作用项;IV 项为 Morse 作用项<sup>[8]</sup>,代表共价相互作用的大小。根据 Pauling 电负性关系式,在  $GeO_2$  中,离子性和共价性各占 50%,因此共价相互作用在模拟过程中,是不可缺少的一个重要部分。各参数的意义,以及设置见文献<sup>[6,7]</sup>

### 2.2 量子修正

分子动力学是从粒子的古典力学出发来计算各物理量,一般在高温时是适用的,金属氧化物的 Debye 温度均较高,如  $\Theta_D(TiO_2) = 760 \text{ K}$ ,  $\Theta_D(Fe_2O_3) = 660 \text{ K}$ ,  $\Theta_D(MgO) = 946 \text{ K}$  等<sup>[9]</sup>。为了对古典力学进行修正<sup>[10]</sup>,而将 Helmholtz 自由能  $F$  用 Planck 常数  $h$ 、以 Wigner - Kirkwood 展开来进行量子修正:

$$F = F_{cl} + \Delta F(h^2) + \Delta F(h^4) + \dots$$

这里,  $F_{cl}$  是经典分子动力学的内能;用动能  $E_k$  代替 Helmholtz 自由能,只取到  $h$  的平方项而得到

$$\langle E_K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{h^2}{192 \pi^2 k_B T} \sum_i \frac{\Delta_i u}{m_i} + O(h^4)$$

这里,  $\Delta_i$  为 Laplacian 微分,  $u$  为原胞的势能,在每步计算中,都将对模拟系统的动能  $\langle E_K \rangle$  进行量子修正。

### 2.3 计算过程

计算过程采用新的势能模型和带量子化修正的分子动力学方法。首先设定所有离子的初始坐标,并设置周期边界条件,所设置的  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  晶体的模拟单元为基本单元(以晶体学原胞为基本单元)的 18 倍 ( $3a \times 2b \times 3c$ ) 粒子数为 324 个(其中 108 个阳离子和 216 个阴离子),所选择的参数列于表 1。为计算方便,将  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  晶体的六角格子转换成正

表 1  $GeO_2$  势能中常数的设置

Table 1 Potential energy parameter for  $\alpha$ -quartz  $GeO_2$

Ion	O	Ge	Ion pair	O - Ge
$Z_{ij}/e$	-1.0	2.0	$D_{ij}/\text{kJ mol}^{-1}$	257.4
$A_{ij}/\text{nm}$	0.1930	0.085	$\beta_{ij}/\text{nm}^{-1}$	20.0
$b_{ij}/\text{nm}$	0.0151	0.010	$r_{ij}^*/\text{nm}$	0.170
$c_{ij}/10^{-3} \text{ kJ}^{1/2} \text{ nm}^3 \text{ mol}^{-1/2}$	40.9	0.0		

方格子进行计算模拟。在室温和一定压力作用下,各离子将按本文设定的作用势模型,在其平衡位置附近进行热振动,从而得到各离子的瞬时坐标,由此推算出所需要的计算值,计算结果为 5000 步的平均值,计算步长为 2 fs。从常压至 6 GPa 高压,以每次增加 1 GPa,其中在相变点 67 GPa 之间,每次增加 0.1 GPa,用以研究  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  的高压相变。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 常温常压下的 $\alpha$ -quartz 型 $\text{GeO}_2$ 晶体结构的模拟

为检验模拟模型、量子修正的可靠性,首先对常温常压下的  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶体结构进行计算模拟。表 2 为  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶体的结构参数模拟结果与实验值<sup>[5]</sup>的对照,在常温常压下,晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  以及摩尔体积值与实验相差在 0.6% 以内,而 Tsuneyuki 等人的  $\alpha$ -quartz 型  $\text{SiO}_2$  模拟结果<sup>[1]</sup>与实验相差大于 2.1%,摩尔体积相差竟达 7%,如果以 Tsuneyuki 等人的模型,就很难精确模拟高压下  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  结构相变(摩尔体积变化约 10%),这说明本模拟模型的应用是成功的,常数的设定是合理的,此结果之后高压  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶体相变的计算模拟奠定了基础。

表 2 常温常压下  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶体参数的模拟结果与实验值的比较

Table 2 Summary of the observed and the MD simulated lattice parameter of  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  at 300K and 0.1MPa

	Lattice parameters						$V_{\text{mol}}$ / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	Atomic positions			
	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$		Ge $u$	O $x$	$y$	$z$
Exp.	0.4985	0.8634	0.5646	90.0	90.0	90.0	24.39	0.452	0.396	0.298	0.245
Calc.	0.5012	0.8682	0.5623	90.0	90.0	90.0	24.56	0.443	0.409	0.302	0.233

#### 3.2 常温下 $\alpha$ -quartz 型 $\text{GeO}_2$ 晶体摩尔体积随压力的变化

晶相随压力向非晶相的相变的研究对研究相结构的稳定性起着重要的作用,材料的这种相变现象,要从分子、原子的水平上研究其相变机理。在 Kawasaki 有关  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  的实验中<sup>[5]</sup>,从多方面发现和证实了在 300 K、(6.5  $\pm$  0.5)GPa 附近其摩尔体积随压力呈现突变,此突变在 5ms 内完成,体积约减少了 7% ~ 11%,表面积减少约 5% ~ 7%。通过 X 射线粉末衍射观察,并发现其不仅不是 Rutile 型  $\text{GeO}_2$ ,也不是  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶相,由此断定相变后样品是非晶相。从图 1 可见,在 6.07.0GPa 内,体积急剧减少,减少量约为 13%,与实验值基本一致。原来透明的晶体经高压相变后变为不透明体<sup>[5]</sup>,这是由于因压力造成密度增加,且为非晶体,这也从表观上证明了其随压力的增加,晶相向非晶相的转变。

#### 3.3 键角分布和径向分布函数

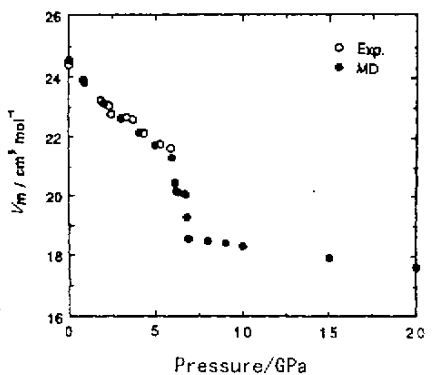


图 1  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  晶体在 300 K 下摩尔体积与压力变化曲线

Fig. 1 Pressure dependence of the molar volume for  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  at 300 K

从图 2 的 O-Ge-O、Ge-O-Ge 角在相变前后随压力变化的模拟结果可见, O-Ge-O 角的角度分布由相变前的 2 个峰分布, 变为相变后的 4 个峰分布, 而 Ge-O-Ge 的角分布由相变前在  $120^\circ$  附近的单峰分布, 变为相变后的 2 个峰分布。相变前后, 尽管峰数增加了, 但在原来峰的位置上, 仍有一定分布, 仅仅是峰的强度减弱了, 这说明相变前后, 结构产生了一定的变化, 但仍有部分保持原有的键角。

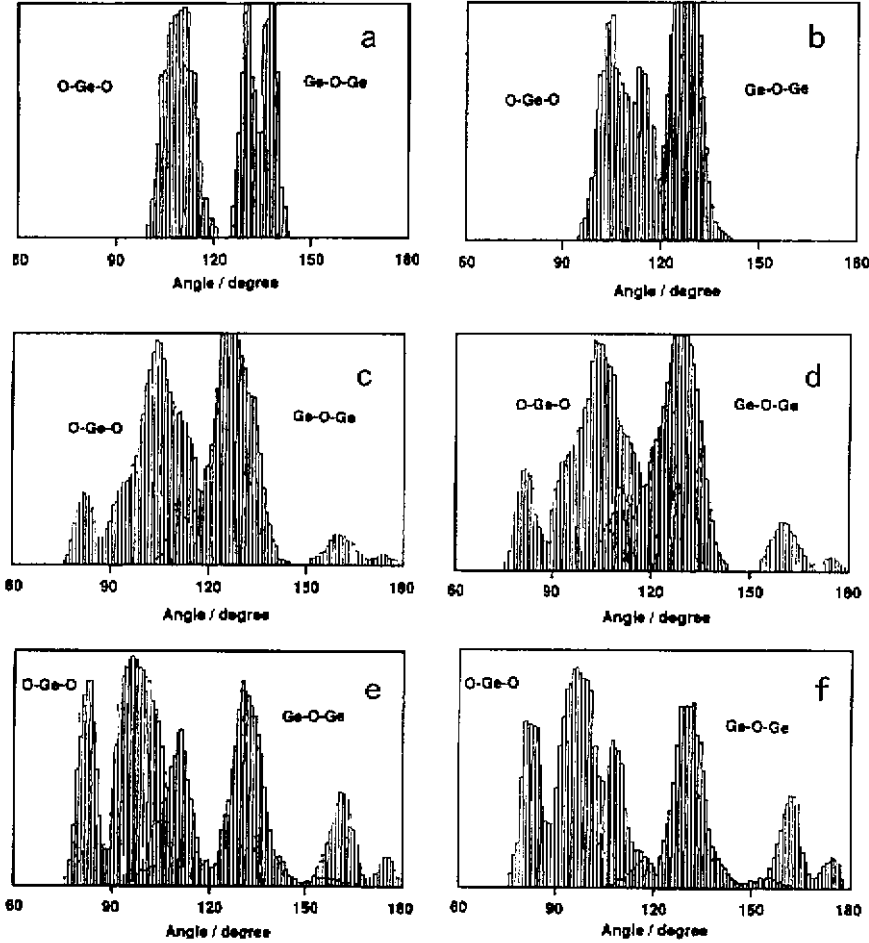


图 2  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  的角分布

a. 0.1MPa ; b. 5GPa ; c. 6.1GPa ; d. 6.5GPa ; e. 7GPa ; f. 20GPa

Fig. 2 Angular correlation functions for  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$

图 3 为  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  的 Ge-O、Ge-Ge、O-O 的径向分布函数随压力变化关系, 6.0 GPa 以下的径向分布函数与 6.0 GPa 以上的有明显的不同, 特别是 Ge-O 和 Ge-Ge 的分布峰随压力的增加将逐渐变宽, 其中 Ge-Ge 的分布峰将展宽并减弱, O-O 的分布峰向其键距减少的方向位移。也就说明了随着压力的增加, 随着 Ge-Ge 键发生断裂和 O-O 键长缩短, Ge 的 4 配位结构逐渐受到破坏, 即随着压力的增加, 使  $\text{GeO}_4$  旋转进入晶格空间的空隙处, 使 Ge 与次紧邻 O 作用力加强, 造成 O-Ge-O 键角峰值从约  $110^\circ$  移向  $90^\circ$  附近, 以及  $\text{GeO}_6$  结构逐渐地形成。

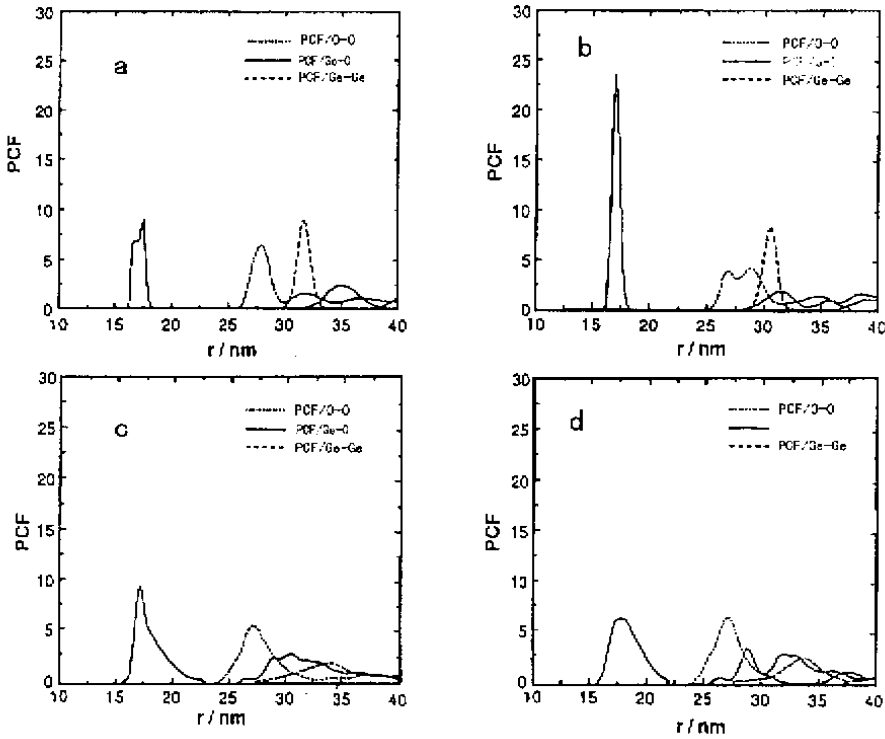


图 3  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  在室温下径向分布函数

a. 0.1MPa ; b. 6.0GPa ; c. 6.5GPa ; d. 10GPa

Fig. 3 Pair correlation functions for Ge - O , O - O , Ge - Ge pairs at 300K

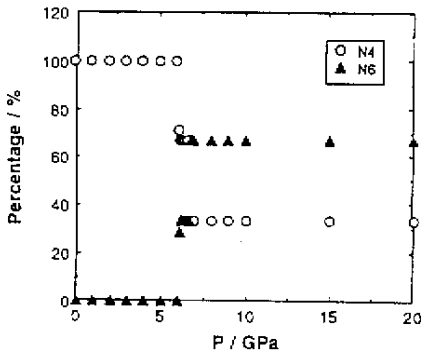


图 4 在室温  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  中 Ge 的 4 配位 (N4) 和 6 配位 (N6) 的百分比随压力变化曲线

Fig. 4 Percent of 4 fold - and 6 fold - coordinated

Ge atoms in the structure of  $\alpha$ -quartz  $\text{GeO}_2$  as a function of pressure at 300K

从角分布和径向分布可见,  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  的  $\text{GeO}_4$  结构随压力增加, 键角分布形成多峰, 并伴随着键角峰值宽化; 同样, 径向分布随压力的变化规律与键角相似, 也还是有部分键长保持不变, 这说明相变后的  $\text{GeO}_2$ , 虽然有部分 4 配位保留下来, 但其中绝大部分是扭曲的 4 配位结构, 只有极少部分  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  结构保留下来, 而大部分  $\text{Ge}^{4+}$  形成 6 配位结构, 从其键角和径向函数的不规则分布来分析, 此八面体为非规则性八面体。

### 3.3 积分配位数

Itie 等人用高压 X 射线吸收谱 (XANES 和 EXAFS) 测定了  $\alpha$ -quartz 型  $\text{GeO}_2$  高压相变现象<sup>[4]</sup>, 压力在 6.68. 0GPa, 引起结构相变, 伴随着 Ge 配位数从 4 配位增加至 6 配位。本研究所模拟的结果显示 (图 4), 压力从常压 (0.1MPa) 增加至 6.0GPa 为止, Ge 始终保持 4 配位, 但压力超过 6GPa, 配位数随之增加, 向八面体稳定的结构相变, 即向 Ge 的 6 配位方向相变, 在压力从 7.0 到 20GPa 为止, 配位数基本保持在 5.3, 这是因为在这个压力范围, 只有大部分 (约

只有大部分 (约

66% 转化成 6 配位, 还有约 33% 的 Ge 还保持着 4 配位, 即八面体结构 6 配位 Ge 数约为四面体 4 配位 Ge 数多 2 倍, 但绝大部分 4 配位结构已与之前的  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  大不一样, 这与键角和径向分布函数的结果一致, 整个材料呈现为极少数  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  晶相和非晶相的混合体。

## 4 结 论

本研究应用分子动力学的方法, 引进 Morse 势、量子修正的模拟计算模型, 从常温常压的模拟结果来看, 比以往的模型更为合理和精确。对  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  的常温常压下晶体结构随压力变化的规律所进行计算模拟, 得到了与实验值较为一致的结果, 从而验证了本模型的正确性和准确性。

特别是利用此模型, 计算模拟了  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  晶体的高压相变过程, 获得了与实验结果相符的结果, 当压力在 6.07.0GPa, 晶体结构发生了相变, 不仅体积急剧减少, 结构发生变化, 而且从不稳定的四面体结构(Ge 的 4 配位)部分向稳定的八面体(Ge 的 6 配位)结构转化, 其八面体为非规则性八面体, 转化率接近 66%, 其余 33% 的四面体结构中绝大部分被扭曲了, 最后得到的是只有极少量的  $\alpha$ -quartz 型  $GeO_2$  晶体和大量非晶(包括非规则性 4 配位和 8 配位结构)的混合体。

## 参 考 文 献

- [1] Tsuneyuki S, Matsui Y, Aoki H, Tsukada H. *Nature*, 1989, **339**: 209
- [2] Tse J S, Klug D D. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**: 3559
- [3] Chelikowsky R, King M L, Glinnemann Jr J. *Phys. Rev. B*, 1990, **15**: 10866
- [4] Itie J P, Polian A, Calas G, Petiau J, Fontaine A, Tolentino H. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **63**: 398
- [5] Kawasaki S, Ohtaka O, Yamanaka T. *Phys. Chem. Minerals*, 1994, **20**: 531
- [6] Pan Haib(潘海波), Suematsu H, Yamauchi H. *Chin. J. Atomic and Molecular Phys.* (原子与分子物理学报), 2000, **17**: 39
- [7] Pan Haib(潘海波), Suematsu H, Yamauchi H. *J. Fuzhou Univ. (Nat. Sci. Edition)* (福州大学学报, 自然科学版), 2000, **28**: 68
- [8] Hofer O C, Ferreira R J. *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**: 85
- [9] *Practical Handbook of Physics* (物理学实用手册), Fujian People Press(福建人民出版社), Fuzhou(福州), 1991: 318
- [10] Abrahams S C, Berstein J L. *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**: 3206

# A New Phase Transition of $\alpha$ - quartz $\text{GeO}_2$ by Molecular Dynamics Simulation

Pan Haibo<sup>a\*</sup>, H. Suematsu<sup>b</sup>, H. Yamauchi<sup>b</sup>

( *a. Institute of Research on the Functional Materials, Department  
of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002* )

( *b. Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan* )

**Abstract** Pressure - induced amorphization in  $\alpha$  - quartz  $\text{GeO}_2$  has been investigated using constant - pressure molecular dynamics ( MD ) calculations with two - body potential. Interatomic potential functions of our new model are composed of Coulomb force, Short - range repulsion, van der Waals force, and Morse interactions. The calculations were carried out by an improved MD simulation program with a quantum correction ( QC ). Both the static properties and crystal - to - amorphous phase transition were very well reproduced. Through an analysis of the molar volume, angular correlation functions, pair correlation functions, change of the coordination number, we predict new structural transitions for  $\alpha$  - quartz  $\text{GeO}_2$  when pressure over 6.0GPa at room temperature, the new phase comprise mixed arrays of fourfold ( 33% ) and sixfold ( 66% ) Ge - O coordination.

**Key words** Molecular dynamics simulation ( MD ),  $\alpha$  - quartz  $\text{GeO}_2$ , Pressure - induced phase transition

\* To whom correspondenc should be addressed.