

## ВЛИЯНИЕ ОБРЕЗАНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛЕЙ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Кухтецкий С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия (660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 24), e-mail: ku\_@mail.ru

Обрезание длинных «хвостов» эмпирических потенциалов межатомных взаимодействий позволяет регулировать плотность кварцевого стекла в моделях, получаемых методом молекулярной динамики. Радиус обрезания  $r_l$  становится дополнительным параметром эмпирических потенциалов, оптимальное значение которого может быть выбрано из условия совпадения расчетного и экспериментального значений плотности. В статье исследовано влияние этого параметра на другие структурные характеристики моделей стекол - парные радиальные функции распределения и распределения углов между связями. Показано, что радиус обрезания практически не влияет на параметры структурных элементов стекла (длины связей Si-O, O-O и распределение углов O-Si-O), но заметно изменяет характер их «упаковки» (расстояния Si-Si, Si-Si-Si, распределение углов Si-O-Si).

Ключевые слова: молекулярные модели стекол, молекулярная динамика, эмпирические потенциалы, кварцевое стекло, структура кварцевого стекла

## EFFECT OF CUTTING OF POTENTIALS OF INTERATOMIC INTERACTIONS ON THE STRUCTURAL PARAMETERS OF THE MODELS OF VITREOUS SILICA

Kukhtetskiy S.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia (660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/24), e-mail: ku\_@mail.ru

The long tails cutting method was used for the empirical potential's calculation of inter-atomic interactions for the adjusting of the quartz glass density in the MD-models. The cutoff radius  $r_l$  is an additional parameter of empirical potentials. Its optimum value can be chosen by the matching calculated values and experimental data for the glass density. The influence of  $r_l$ -value on the pair's radial distribution functions and the angle's distribution between bonds has been studied. It is shown that  $r_l$ -value doesn't affect on the glass's structure parameters: Si-O and O-O bond's length and distribution of O-Si-O bond's angle. But noticeably modify the Si-Si, Si-Si-Si bond distances, and Si-O-Si bond angle.

Keywords: molecular modes of glasses, molecular dynamics, empirical potentials, vitreous silica, structure of vitreous silica

При молекулярном моделировании процессов физического растворения и диффузии газов в стеклах, качество модели самой матрицы становится одним из решающих факторов. Причина заключается в том, что указанные процессы очень чувствительны к геометрии свободного (междуузельного) пространства, которая определяется характером «упаковки» структурных элементов матрицы (кремний-кислородных тетраэдров в случае кварцевого стекла). В настоящее время компьютерные модели стекол часто получают при помощи методов молекулярной динамики путем непосредственного моделирования реального процесса плавки и последующего охлаждения кремнезема. При этом для описания межатомных взаимодействий используются относительно простые эмпирические потенциалы, параметризованные по структурным данным (экспериментальным или расчетным), имеющим отношение к ближнему порядку (параметры кристаллических модификаций материала, квантово-механические расчеты небольших фрагментов и т.п.).

Модели стекол, получаемые при помощи таких потенциалов, демонстрируют хорошие совпадения с экспериментом по параметрам ближнего порядка, но могут давать заметные погрешности по параметрам, связанным с упаковкой структурных элементов (например, значение плотности стекол [8]). Это делает такие модели малопригодными для моделирования процессов растворения и диффузии газов.

В работе [1] было показано, что обрезание потенциала Морзе, который моделирует ковалентную компоненту связи Si-O в кварцевом стекле, позволяет получать модели стекол со значениями плотности, близкими к экспериментальным значениям ( $2.2 \text{ г/см}^3$ ) даже при высоких скоростях закалки, характерных для численных экспериментов ( $10^2$ - $10^4 \text{ К/пс}$ ). Т.е. эмпирические потенциалы с укороченными «хвостами» позволяют более корректно описывать процессы перестройки связей в процессе стеклообразования и получать в конечном итоге «правильный» объем системы при ее охлаждении в рамках NPT-процесса.

К сожалению, объем (плотность) системы - интегральный параметр, не позволяющий оценить все детали структурных изменений в стекле, возникающих при введении обрезания потенциалов межатомных взаимодействий. Поэтому в данной работе рассчитаны и проанализированы зависимости основных структурных параметров моделей стекол от радиуса обрезания межатомных потенциалов.

### **Методика получения моделей кварцевого стекла**

Методика получения моделей, потенциалы межатомных взаимодействий и их параметризация подробно изложены в работе [1]. Целью данной работы является изучение влияния радиуса обрезания  $r_l$  потенциала Морзе на основные структурные параметры конечных моделей стекол. Поэтому варьировался единственный параметр  $r_l$ . Он изменялся в диапазоне от 2.5 до 5.0 Å с шагом 0.1 Å. Значения остальных макроскопических параметров (температурные режимы, скорость закалки, количество атомов и т.п.) были фиксированы. Для каждого значения  $r_l$  создавалось шесть образцов, отличающихся начальными значениями координат и скоростей атомов в исходном (расплавленном) состоянии. По этим шести образцам в дальнейшем производилось усреднение рассчитанных параметров. Каждый образец содержал 1000 атомов кремния и 2000 атомов кислорода. Использовалась кубическая расчетная ячейка с периодическими граничными условиями.

Все модели стекол были получены в следующем режиме. Начальная температура 6000 К, давление – 1 атм. После небольшого периода релаксации (0.2 нс) каждый образец независимо охлаждался до комнатной температуры в течение 10 нс при постоянном давлении (1 атм). После релаксации при комнатной температуре и атмосферном давлении (0.2 нс) производилось усреднение координат каждого атома в процесс его теплового движения в течение 10 пс. Эти усредненные координаты атомов затем использовались для расчета

структурных параметров модели.

Динамика атомов рассчитывалась при помощи пакета HOOMD-blue [3, 5], реализующего параллельные вычисления на графических процессорах при помощи технологии CUDA [2].

### Результаты

Как уже отмечалось выше, в работе [1] было показано, что укорачивание «хвостов» потенциала Морзе приводит к уменьшению плотности результирующих стекол. При этом охлаждение системы производится при постоянном давлении. При значении радиуса обрезания  $r_l \sim 3 \text{ \AA}$  и менее, плотность становится близкой к экспериментальному значению  $2.2 \text{ г/см}^3$  [8]. В данной работе время закалки было увеличено на порядок (10 нс по сравнению с 1 нс в [1]). Для сравнения на рис.1 приведены зависимости плотности кварцевого стекла от радиуса обрезания для двух значений скорости закалки.

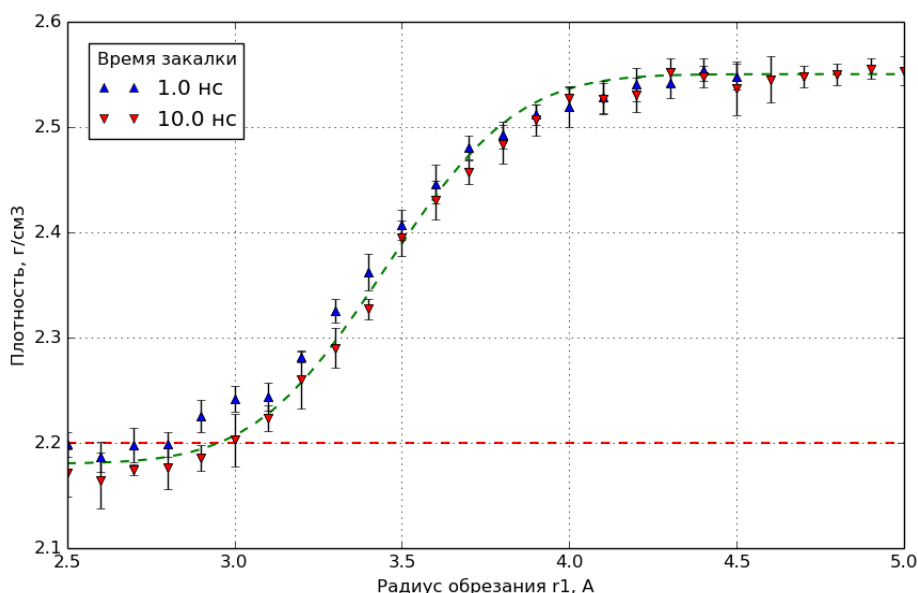


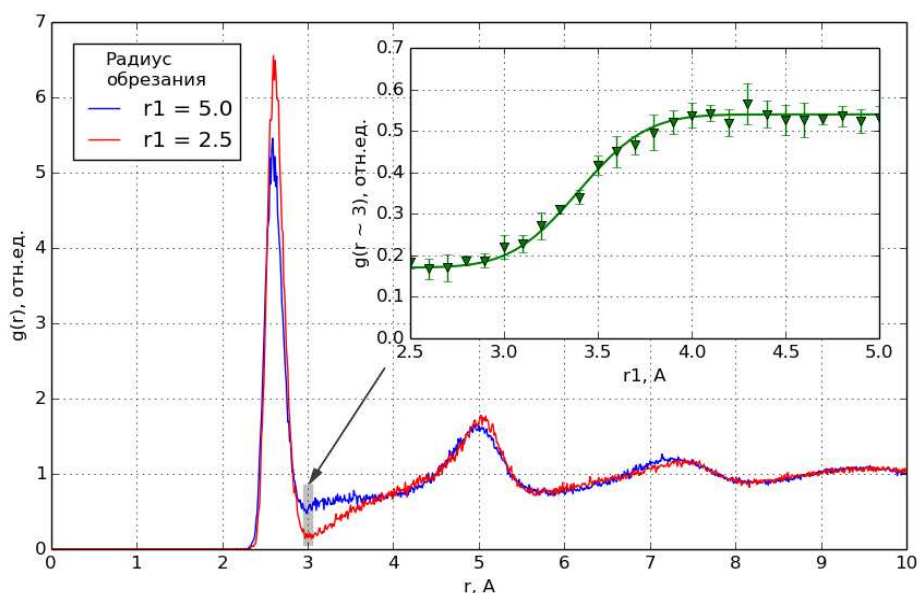
Рис.1. Зависимости плотности кварцевого стекла от радиуса обрезания для двух значений времен закалки. 1 нс – из работы [1] и 10 нс – из данной работы. Пунктир – экспериментальное значение плотности кварцевого стекла ( $2.2 \text{ г/см}^3$ )

Видно, что зависимости плотности от радиуса обрезания при различных скоростях закалки близки друг к другу, и плотность приближается к экспериментальному значению при  $r_l \leq 3.0\text{-}3.1 \text{ \AA}$ .

Для оценки влияния радиуса обрезания межатомных потенциалов на параметры ближнего порядка кварцевого стекла (т.е. на параметры его структурных элементов - кремний-кислородных тетраэдров) были рассчитаны средние длины связей Si-O, O-O и углы O-Si-O, которые представлены в таблице ниже. Усреднение выполнялось по всем полученным в данной работе моделям (26 значений параметра  $r_l$  в диапазоне  $2.5\text{-}5.0 \text{ \AA}$  и 6 вариантов для каждого  $r_l$ , т.е. всего по 156 моделям).

	Данная работа	Из литературы
Длина связей Si-O, Å	1.617±0.003	1.62 [7]
Угол O-Si-O, град	108.85±0.02	109.47
Длина связей O-O, Å	2.635±0.006	2.65 [7]

Как видно из таблицы, значения близки к литературным данным, а вариации значений очень малы (доли процента для длин связей Si-O и O-O). Это говорит о том, что обрезание потенциалов межатомного взаимодействия практически не сказывается на ближнем порядке. Обнаружена только одна значимая особенность, связанная с влиянием радиуса обрезания на ближний порядок. Это поведение парных радиальных функций распределения по кислороду справа от первого пика, соответствующего распределению длин ребер кремний-кислородных тетраэдров (связь O-O). Эта особенность отмечена на рис.2.



*Рис.2. Парные радиальные функции распределения O-O для двух значений радиуса обрезаний. Во врезке – зависимость высоты правого «плеча» пика O-O в области  $r \sim 3$  от радиуса обрезания*

На основной диаграмме рис.2 представлены две радиальные функции распределения, соответствующие двум радиусам обрезания  $r_1 = 5 \text{ Å}$  и  $r_1 = 2.5 \text{ Å}$ . Видно, что высота «плеча» справа от пика  $2.6 \text{ Å}$  для этих двух случаев заметно различается. На врезке представлена зависимость радиальной функции распределения (усредненной в диапазоне  $2.95 \leq r \leq 3.05$ ) от радиуса обрезания  $r_1$ . Область усреднения помечена на основном графике серым цветом. Хорошо виден «ступенчатый» характер поведения высоты плеча при изменении  $r_1$ . При уменьшении радиуса обрезания высота плеча уменьшается почти в три раза, а сам пик  $2.6 \text{ Å}$  увеличивается. Таким образом, разброс длин ребер кремний-кислородных тетраэдров в

моделях, получаемых при помощи потенциалов с укороченными хвостами (при  $r_l < 3 \text{ \AA}$ ), заметно меньший, чем в моделях, получаемых при помощи исходных потенциалов ( $r_l > 4 \text{ \AA}$ ). Т.е. такие модели состоят из более «регулярных» тетраэдров.

Рассмотрим теперь влияние обрезания потенциалов на «упаковку» структурных элементов. Одним из чувствительных параметров, характеризующих «упаковку», является функция распределения углов Si-O-Si. Эти распределения для двух значений радиусов обрезания представлены на рис.3.

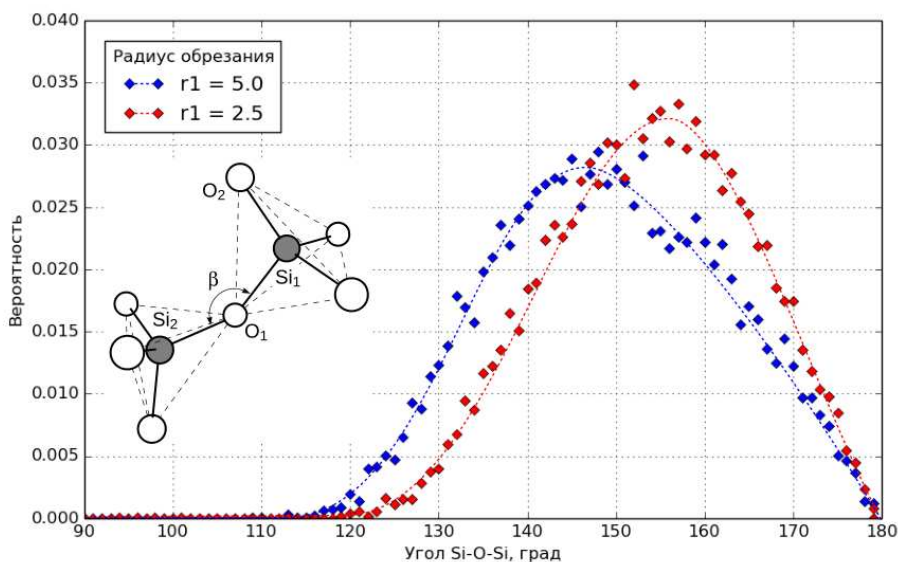


Рис.3. Функции распределения углов Si-O-Si ( $\beta$ ) для двух значений радиуса обрезания

Видно, что максимум функции распределения для моделей, полученных при помощи «обрезанных» потенциалов ( $r_l = 2.5 \text{ \AA}$ ), заметно смещен в сторону больших значений по сравнению с моделями, полученными с исходными потенциалами Морзе ( $r_l = 5.0 \text{ \AA}$ ). К сожалению, в настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные методы измерения распределения углов Si-O-Si в аморфных системах типа кварцевого стекла. Существующие в литературе данные дают достаточно большой разброс положения максимума – от  $140^\circ$  до  $160^\circ$  (см., например, обзор в работе [6]). Поэтому непосредственное сравнение с экспериментом по этому параметру затруднительно. Тем не менее, тенденция к «распрямлению» связей Si-O-Si при введении обрезания межатомных потенциалов очевидна.

На рис.4 приведены парные радиальные функции распределения атомов кремния, представляющих центры кремний-кислородных тетраэдров. Второй пик в области  $5 \text{ \AA}$  соответствует распределению расстояний кремний-второй кремний (т.е. между центрами тетраэдров, соединенных третьим тетраэдром, что схематично показано на врезке). Видно, что для моделей, полученных при помощи обрезанных потенциалов ( $r_l = 2.5 \text{ \AA}$ ), этот пик становится более выраженным, смещается вправо, а его максимум приближается к

экспериментальному значению 5 Å [7].

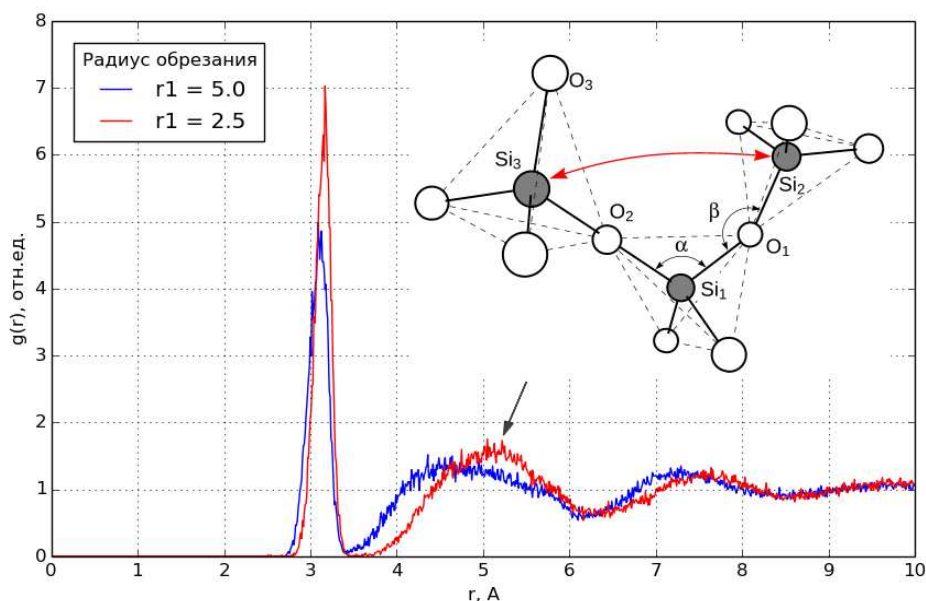


Рис.4. Парные радиальные функции распределения Si-Si для двух значений радиуса обрезаний

## Выводы

Как было показано в работе [1], обрезание длинных хвостов потенциала Морзе, моделирующего ковалентную компоненту связи Si-O, позволяет получать модели кварцевых стекол, плотность которых приближается к экспериментальному значению. Тем не менее, оставался открытым ряд вопросов о влиянии такой модификация потенциалов на основные структурные параметры стекол. Приведенные выше данные позволяют ответить на некоторые из них и сформулировать следующие выводы.

1. Обрезание хвостов потенциала Морзе не влияет на средние параметры ближнего порядка, такие как длина связей Si-O и углы O-Si-O.
2. Обрезание приводит к уменьшению разброса длин ребер кремний-кислородных тетраэдров. Т.е. модели состоят из более регулярных тетраэдров.
3. Обрезание хвостов оказывает заметное влияние на упаковку структурных элементов: за счет распрямления связей Si-O-Si увеличиваются расстояния между центрами тетраэдров, уменьшается разброс этих расстояний. В целом, можно предположить, что модели, получаемые при помощи потенциалов с укороченными хвостами, представляют собой более регулярные пространственные сети кремний-кислородных тетраэдров, нежели модели, получаемые при помощи исходных потенциалов.

## Список литературы

1. Кухтецкий С.В. Контроль плотности кварцевого стекла в моделях, получаемых методом молекулярной динамики // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: [www.science-education.ru/121-19349](http://www.science-education.ru/121-19349) (дата обращения: 06.10.2015).
2. Параллельные вычисления CUDA [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.nvidia.ru/object/cuda-parallel-computing-ru.html> (дата обращения: 06.10.2015).
3. Anderson J.A., Lorenz C.D., Travesset A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units // J.Comput.Phys. 2008. Vol.227. N.10. P.5342-5359.
4. Bansal N.P., Doremus R.H.. Handbook of Glass Properties. Academic. NY.:Press Inc., 1986.
5. HOOMD-blue [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://codeblue.umich.edu/hoomd-blue/> (дата обращения: 06.10.2015).
6. Malfait W.J., Halter W.E., Verel R. <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy of silica glass: T1 relaxation and constraints on the Si–O–Si bond angle distribution // Chemical Geology 2008, Vol.256, N.3-5, P.268–276.
7. Mozzi R.L., Warren B.E. The Structure of Vitreous Silica // J.Appl.Cryst. 1969, Vol.2, N.4, P.164-172.
8. Soules T.F., Gilmer G.H., Matthews M.J., Stolken J.S., Feit M.D. Silica molecular dynamic force fields — A practical assessment // J.Non-Cryst.Sol. 2011. Vol.357. P.1564-1573.

### Рецензенты:

Парфенов О.Г., д.т.н., заведующий лабораторией плазмохимии и проблем материаловедения Института химии и химической технологии СО РАН. Россия, г. Красноярск;

Белобров П.И., д.ф.-м.н., с.н.с., профессор кафедры биофизики СФУ, в.н.с. Института биофизики СО РАН, Россия, г. Красноярск.