

УДК 539.213:519.711

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ СТЕКОЛ СОСТАВА $(X)Na_2O - (1-X)GeO_2$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Кунина О.С., Кольцова Э.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, e-mail: kolts@muctr.ru, ooola@mail.ru

Методом молекулярной динамики проведено моделирование структуры щелочно-германатных стекол с различным содержанием оксида натрия (от 0 до 50%). Определены структурные свойства и структура исследуемых щелочно-германатных стекол. При структурном анализе полученных моделей было установлено, что среднее координационное число ионов германия проходит через максимум при увеличении содержания оксида натрия в стекле. Такое изменение координационного числа связано с реорганизацией структурных единиц германия при изменении содержания щелочного оксида. В работе рассчитаны коэффициенты диффузии для ионов германия, натрия и кислорода для рассмотренных составов стекла. Проведен анализ полученных данных о диффузии и смещении частиц.

Ключевые слова: молекулярная динамика, германатные стекла, структура стекла, коэффициенты диффузии

THE STRUCTURE SIMULATION AND THE DIFFUSION COEFFICIENTS CALCULATION FOR GLASSES $(X)Na_2O - (1-X)GeO_2$ BY MOLECULAR DYNAMICS

Kunina O.S., Koltsova E.M.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: kolts@muctr.ru, ooola@mail.ru

The alkali-germanate glasses with different content of sodium oxide (from 0 to 50%) structure simulation was carried out by molecular dynamics. The structural properties and structure of the investigated alkali-germanate glasses was determined. The structural analysis of the obtained models showed that the average coordination number of germanium ions passes through a maximum with increasing content of sodium oxide in the glass. This change in coordination number associated with the reorganization of the structural units of germanium when the content of alkali oxide changed. We calculated the diffusion coefficients for ions of germanium, sodium and oxygen for the considered compositions of glass. The analysis of the diffusion data and particle displacement data was carried out.

Keywords: molecular dynamics, germinate glasses, glass structure, diffusion coefficients

В настоящее время структура щелочно-германатных стекол еще не установлена, и для их описания используют две разные структурные модели – традиционную и кольцевую. Традиционная модель основана на существовании максимумов плотности показателя преломления при росте концентрации щелочного оксида. Считается, что это свидетельствует о подобию щелочно-германатных и щелочно-боратных стекол, поэтому для описания закономерностей изменения их свойств был введен термин «германатная аномалия». Поскольку в кристаллическом GeO_2 германий находится как в тетраэдрической, так и в октаэдрической координации, можно предположить, что добавление щелочного оксида способствует переходу германия из 4-х в 6-координированное состояние без образования немостиковых атомов кислорода (НМК). Для поддержания нейтральности каждый октаэдр должен быть ассоциирован с двумя однозарядными катионами. В итоге количество групп GeO_6 превысит предел насыщения, начнется образование НМК и переход германия к тетраэдрической координации [1]. Иванов А.О. и Евстропьев К.С. [2] впервые предложили, что сети стекла в раз-

личных щелочно-германатных системах сформированы тетраэдрическим GeO_4 и октаэдрическим GeO_6 . Различными авторами было проведено большое число экспериментальных работ, которые вели к тому, что добавление щелочного оксида приблизительно до 20 мол% приводит к превращению 4-координированного GeO_4 в 6-координированный GeO_6 вместо превращения мостиковых атомов кислорода (МК) в немостиковые (НМК). Обратная конверсия GeO_6 в GeO_4 , сопутствующая формированию НМК, происходит с дальнейшим добавлением щелочного оксида. Это было объяснено тем, что формирование GeO_6 является ответственным за «германатную аномалию», то есть нелинейное соотношение между составом стекла и свойствами, такими как плотность, показатель преломления и т.д.

G.S. Henderson, M.E. Fleet [3] и другие исследователи предложили другое объяснение происхождения «германатной аномалии» в стекле Na_2O-GeO_2 . Они считали, что в щелочно-германатных стеклах вообще не происходит образование октаэдров GeO_6 и предложили кольцевую модель германатных стекол. Было сделано предположение, что результаты прежних спектральных ис-

следований истолкованы неверно и имеющиеся факты указывают просто на удлинение связей Ge-O при добавлении к стеклу щелочных оксидов. Удлинение происходит не за счет образования структурных групп GeO_6 , а из-за искажения тетраэдров при образовании небольших трехчленных колец. Последние образуют в сетке меньшие пустоты, которые более соответствуют щелочным ионам, чем 4-х и 6-членные кольца, существование которых приписывают стеклообразному GeO_2 , в результате увеличивается плотность стекол. Максимумы зависимостей состав-свойство обусловлены насыщением сетки трехчленными циклами. Дальнейшее увеличение концентрации щелочного оксида вызывает разрушение колец, и направление изменения свойств меняется на противоположное.

5-координированный Ge (GeO_5) был замечен только в одном из многочисленных щелочно-германатных кристаллов ($\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$) [4], и предполагалось, что GeO_5 не присутствует в стеклах.

Различными авторами были проведены работы по моделированию германатной системы: [5] – для кристалла диоксида германия- GeO_2 , [6–8] – для стекла $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. Т. Nanba и др. [6] обсудили структурное превращение в германатном стекле на основе понятия основности, данного J.A. Duffy, M.D. Ingram [9], а также авторы провели моделирование методом молекулярной динамики (МД) с эмпирическим двух-частичным взаимодействием [6] и эмпирическим трех-частичным взаимодействием [7]. В полученных ими моделях было сформировано большее, чем GeO_6 , количество GeO_5 . Обоснованность присутствия GeO_5 в стекле – важная проблема, достойная обсуждения. Так как метод ядерного магнитного резонанса не применим к германию, экспериментально различить GeO_4 , GeO_6 , и GeO_5 очень трудно. Фактически, возможность существования GeO_5 в стекле не была учтена. Следовательно, для изучения структуры стекла целесообразно моделирование. В данной работе было произведено моделирование стекла методом молекулярной динамики.

Сущность метода молекулярной динамики заключается в расчете на компьютере траекторий движений частиц, моделирующих конкретный физический объект – обычно отдельную крупную молекулу (например, молекулу белка и т.д.), жидкость или твердое тело. В нашем случае это объем стекла. Специфика любой системы выражается в форме потенциалов и сил межчастичного взаимодействия.

При моделировании методом МД каждый отдельный атом представляется в виде

материальной точки (частицы), движение которой подчиняется классическому закону Ньютона, который выполняется в каждый момент времени для всех частиц, составляющих молекулярную систему. Положение частицы и ее скорость изменятся за время незначительно и точность будет тем выше, чем меньше шаг. В численном эксперименте моделируется поведение сравнительно небольшого числа молекул. Для того чтобы при этом воспроизвести макроскопические свойства тел, применяется математический прием – вводятся периодические граничные условия. Между молекулами в реальных телах действуют силы различной природы. В компьютерном эксперименте взаимодействия между частицами задаются потенциальными функциями, эффективно отражающие те или иные черты этих сил. Обычно полагают, что потенциальная энергия молекулярной системы может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий и энергии кулоновских взаимодействий.

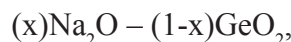
В процессе моделирования поведения молекулярной системы в каждый момент времени находятся координаты и скорости всех частиц, вычисляются потенциальная энергия и силы, действующие на каждую из частиц. Эти данные сразу же обрабатываются для получения некоторых мгновенных и усредненных по времени счета характеристик системы. Кроме того, периодически координаты и скорости частиц запоминаются в файле для последующей обработки. В частности по этим данным можно вычислить функции радиального распределения расстояний между парами частиц

$$g(r) = \frac{V}{N} \cdot \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r},$$

где V – объем расчетной ячейки; Δr – толщина сферического слоя; $n(r)$ – среднее число частиц в слое Δr и коэффициенты диффузии по среднеквадратичным смещениям частиц

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt.$$

В данной работе было произведено моделирование 6 составов щелочно-германатных стекол с основной формулой



где $x = 0, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50$, обозначенных как SG00, SG15, SG20, SG30, SG40 и SG50. Расчет производился с использованием периодических граничных условий, количество ионов в основном кубе составляло 1200. Для моделирования использовался потенциал типа Борна-Майера:

$$\varphi(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij}),$$

с параметрами, взятыми из обзора [10]: $C_{ij} = 3,45 \text{ \AA}^{-1}$ и $B_{\text{O-O}} = 1500$, $B_{\text{O-Ge}} = 2080$, $B_{\text{O-Na}} = 1815 \text{ \AA}^2$ (для остальных пар $B_{ij} = 0$). Кулоновские взаимодействия учитывались по методу сумм Эвальда. Начальная гомогенизация системы проводилась при 6000 К, а затем система охлаждалась до температуры 300 К, проходя через промежуточные температуры (2000 и 1000 К). Шаг по времени (для решения уравнений движения) составлял 0,001 пс, количество шагов по времени для каждого прогона составляло 200000.

В результате моделирования были получены функции радиального распределения длин связей между парами частиц,

смещения частиц, координационные числа атомов, а также коэффициенты диффузии для каждого вида ионов. Функции радиального распределения длин связей для возможных пар частиц шести составов стекол при 300К, полученные в результате расчетов, приведены на рис. 1. Для всех составов изученных стекол расстояние первой координационной сферы для пар Ge-O составляло 1,67–1,69 Å. В различных работах [5-8, 11, 12] это значение колеблется от 1,60 до 1,80 Å. Значения первых пиков функций радиального распределения расстояний для других пар частиц и средние координационные числа также согласуются с литературными данными [5-8, 11, 12].

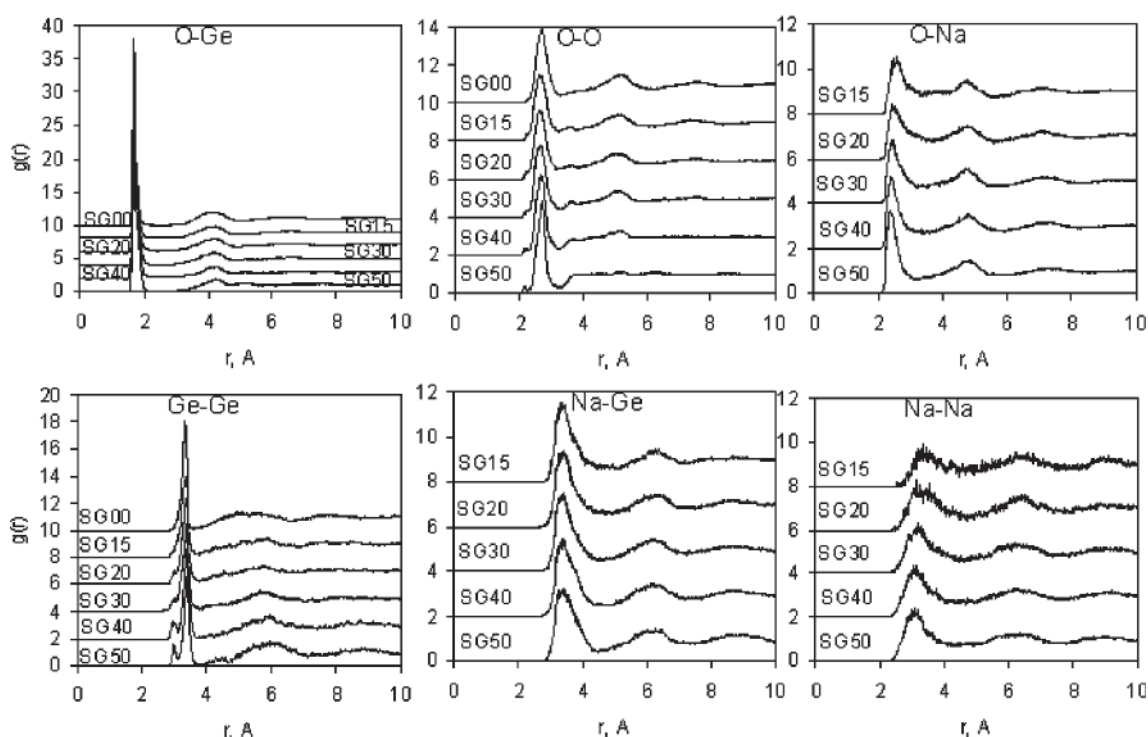


Рис. 1. Функции радиального распределения для моделей стекла SG при 300 К

Был проведен общий анализ структуры стекол и ее изменения в зависимости от состава. В таблице указано процентное соотношение структурных единиц атомов германия (GeO_n) и кислорода (OGe_n), найденных в стеклах.

Координационные числа атомов германия и кислорода для щелочно-германатных стекол составов SGXX, где XX –% содержания оксида натрия

В работе были рассчитаны пространственные смещения частиц во времени, а также среднеквадратичные смещения, из которых были вычислены коэффициенты диффузии для ионов германия, кислорода

и натрия. Изменение коэффициентов диффузии при температуре 300 К в зависимости от состава показано на рис. 2.

Моделирование показало, что для модели стеклообразного диоксида германия SG00 основной структурной единицей является почти правильный тетраэдр GeO₄. Как видно из таблицы, около 95% ионов германия окружено 4-мя ионами кислорода. Тетраэдры соединены между собой через общую вершину – атом кислорода, а общая структура стеклообразного оксида германия представляет собой тетраэдрическую сетку, которая содержит пустоты, что подтверждается литературными данными [1, 6, 8, 10 и др.].

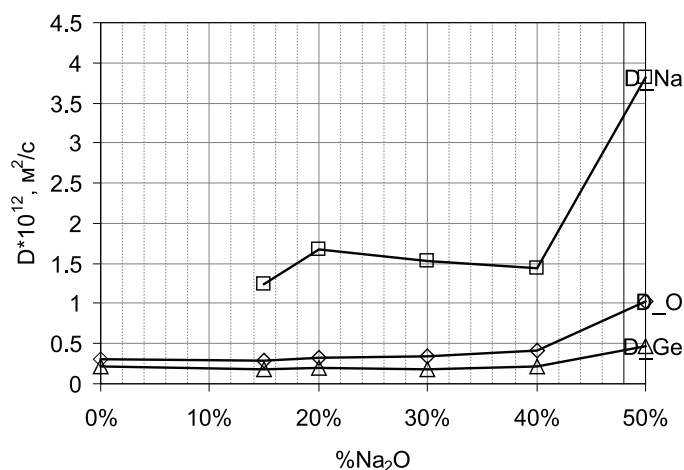


Рис. 2. Изменение коэффициентов диффузии атомов стекол в зависимости от содержания оксида натрия при 300 К

Добавление небольшого количества оксида натрия (состав SG15) резко увеличивает число 5-координированных единиц (с ~3,5 до ~36,2%), представленных квадратными пирамидами и тригональными бипирамидами. Структура представляет собой сетку, состоящую из почти правильных тетраэдров, тригональных бипирамид и пирамид с квадратным основанием, которые соединены через общие атомы кислорода. В пустотах сети располагаются ионы натрия. Можно заметить небольшое уменьшение коэффициентов диффузии ионов германия.

В стекле состава SG20 число 5-координированных единиц германия снова увеличивается. Коэффициенты диффузии всех ионов несколько увеличиваются. Структура стекла мало отличается от предыдущего состава, за исключением увеличения единиц GeO₅ в стекле. В этом составе (SG20) наблюдается максимальное координационное число германия (GeOn).

Дальнейшее добавление оксида натрия (состав SG30-SG50) ведет к постепенному уменьшению числа 5-координированных единиц и уменьшению среднего координационного числа ионов германия. При содержании оксида натрия в стекле выше состава SG40 наблюдается резкое увеличение коэффициентов диффузии; 6-координированный германий был замечен только в составе SG20, где наблюдается максимальное координационное число.

При рассмотрении зависимости коэффициентов диффузии ионов при температуре 300 К от состава (см. рис. 2) было отмечено, что коэффициент диффузии кислорода проходит через минимум в составе SG15, коэффициент диффузии натрия также минимален при этом составе, а коэффициент диффузии германия – при составах

SG15 и SG30 (в SG15 немного выше). Все коэффициенты диффузии проходят через максимум на участке SG15-SG30 (состав SG20) и резко увеличиваются после состава SG40. Для всех составов коэффициент диффузии натрия выше на порядок. Такое изменение коэффициентов диффузии ионов можно объяснить со структурной точки зрения. Стеклообразный оксид германия представляет собой сеть, пустоты достаточно большие и сеть подвижна. При добавлении оксида натрия (состав SG15) происходит структурное изменение сети, в пустотах ее теперь находится натрий, из-за этого сеть становится жестче, и коэффициенты диффузии кислорода и германия уменьшаются. Подвижность натрия можно объяснить тем, что он не связан в сеть, а находится в ее пустотах. При содержании оксида натрия около 20% происходит насыщение и начинается реконверсия 5-координированных единиц, поэтому наблюдается некоторое увеличение коэффициентов диффузии. Далее коэффициенты диффузии уменьшаются из-за увеличения количества натрия в пустотах сети, а затем начинается разрушение бесконечной сети, и коэффициенты диффузии увеличиваются.

Анализ пространственных смещений во времени показал, что все ионы колеблются у своих позиций. По мере увеличения содержания оксида натрия амплитуда колебаний для каждого вида ионов практически не меняется, несколько меняются лишь частота и траектория движения. При этом амплитуда колебания для ионов натрия самая большая для всех составов стекол.

Исходя из приведенных ранее структурных моделей германатного стекла, описанных в литературе, проведенная работа показала, что структура германатного стекла

подчиняется скорее традиционной модели, чем кольцевой, за исключением формаций GeO_4 в GeO_6 (при моделировании получались единицы GeO_5 , а не GeO_6). При этом присутствие 5-координированного германия в германатных стеклах также подтверждено последними экспериментальными исследованиями [13].

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 16.740.11.0040.

Список литературы

1. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology. – USA, The Royal Society of Chemistry, 1997.
2. Ivanov A.O., Evstropiev K.S. On the Question of Simple Germanate Glasses // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1962. – V. 145. – P. 797.
3. Henderson G.S., Fleet M.E. The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ join // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – V. 134, № 3. – P. 259.
4. Fay V.E., Vollenkle H., Wittmann A. Crystalline-structure of potassium octagermanate, $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ // Z.Kristallogr. – 1973. – V. 138. – P. 439.
5. Kim D.W., Kawamura K., Enomoto N. et al. Reproduction of Pressure-Induced Structural Transformation of α -Quartz-Type GeO_2 by Molecular Dynamics Simulation // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1996. – V. 104. – P. 1097.
6. Nanba T., Miura Y., Inoue S. et al. Glass formation and structure // Proceedings of the XVII International Congress on Glass. – 1995. – V. 2. мП. 194.
7. Nanba T., Kieffer J., Miura Y. Molecular dynamic simulation on the structure of sodium germanate glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 277, № 2–3. – P. 188.
8. Karthikeyan A., Rui M. Almeida. Structural anomaly in sodium germanate glasses by molecular dynamics simulation // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 281, № 1–3. – P. 152.
9. Duffy J.A., Ingram M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept // J. Non-Cryst. Solids. – 1976. – V. 21, № 3. – P. 373.
10. Белашенко Д.К.. Компьютерное моделирование структуры и свойств некристаллических оксидов // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 9. – С. 811.
11. Bondot P. Essai de s'eparation des distributions de paires dans GeO_2 vitreux`a partir de l'effet de diffusion anormale. // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1974. – V. 30. – P. 470.
12. Scholze H. Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften // Springer-Verlag. Berlin. – 1977.
13. Wang H.M., Henderson G.S. The germanate anomaly: Is the presence of five- or six-fold Ge important? // Phys. Chem. Glasses. – 2005. – V. 46, № 4. – P. 377.

References

1. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology. – USA, The Royal Society of Chemistry, 1997.
2. Ivanov A.O., Evstropiev K.S. On the Question of Simple Germanate Glasses // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1962. – V. 145. – P. 797.
3. Henderson G.S., Fleet M.E. The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ join // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – V. 134, № 3. – P. 259.
4. Fay V.E., Vollenkle H., Wittmann A. Crystalline-structure of potassium octagermanate, $\text{K}_2\text{Ge}_8\text{O}_{17}$ // Z.Kristallogr. – 1973. – V. 138. – P. 439.
5. Kim D.W., Kawamura K., Enomoto N. et al. Reproduction of Pressure-Induced Structural Transformation of α -Quartz-Type GeO_2 by Molecular Dynamics Simulation // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1996. – V. 104. – P. 1097.
6. Nanba T., Miura Y., Inoue S. et al. Glass formation and structure // Proceedings of the XVII International Congress on Glass. – 1995. – V. 2. мП. 194.
7. Nanba T., Kieffer J., Miura Y. Molecular dynamic simulation on the structure of sodium germanate glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 2000. – V. 277, № 2–3. – P. 188.
8. Karthikeyan A., Rui M. Almeida. Structural anomaly in sodium germanate glasses by molecular dynamics simulation // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 281, № 1–3. – P. 152.
9. Duffy J.A., Ingram M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept // J. Non-Cryst. Solids. – 1976. – V. 21, № 3. – P. 373.
10. Belashenko D.K.. Computer simulation of frame and properties of noncrystalline oxides. Successes of chemistry. 1997. T. 66, no. 9. pp. 811.
11. Bondot P. Essai de s'eparation des distributions de paires dans GeO_2 vitreux`a partir de l'effet de diffusion anormale. // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1974. – V. 30. – P. 470.
12. Scholze H. Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften // Springer-Verlag. Berlin. – 1977.
13. Wang H.M., Henderson G.S. The germanate anomaly: Is the presence of five- or six-fold Ge important? // Phys. Chem. Glasses. – 2005. – V. 46, № 4. – P. 377.

Рецензенты:

Бессарабов А.М., д.т.н., профессор, заведующий учебно-научным комплексом, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА», г. Москва;

Чулок А.И., д.т.н., профессор ГОУ ВПО МО «Академия социального управления», г. Москва.

Работа поступила в редакцию 12.03.2012.