

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc, sự không đồng nhất cấu trúc và động học của silica lỏng

Giáp Thị Thùy Trang^{1*}, Phạm Hữu Kiên¹, Dương Thị Lan¹, Trịnh Văn Hà²

¹Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

²Trường Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông, Đại học Thái Nguyên

Ngày nhận bài 1/9/2021; ngày chuyển phản biện 6/9/2021; ngày nhận phản biện 4/10/2021; ngày chấp nhận đăng 8/10/2021

Tóm tắt:

Trong bài báo này, các tác giả sử dụng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử để khảo sát sự thay đổi cấu trúc và tính chất động học trong vật liệu silica lỏng. Cụ thể, kết quả nghiên cứu hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), số phối trí, các đặc trưng của domain và năng lượng trung bình trên một nguyên tử cho thấy, silica trải qua 3 vùng cấu trúc khác nhau khi nhiệt độ tăng từ 2000 đến 6000 K. Trong đó, quá trình thay đổi cấu trúc xảy ra mạnh nhất ở khoảng nhiệt độ 4500-5000 K. Thêm nữa, các tác giả đã khảo sát hàm liên kết đám của các loại nguyên tử linh động (NTLD), không linh động và ngẫu nhiên. Kết quả khẳng định, nhiệt độ càng cao thì cấu trúc của silica lỏng càng đồng nhất và hiện tượng không đồng nhất cấu trúc chỉ xảy ra ở nhiệt độ dưới 3500 K. Cuối cùng, nghiên cứu chỉ ra nguyên tử O trong vật liệu có linh động hơn nguyên tử Si.

Từ khóa: domain, hàm liên kết đám, không đồng nhất, nhiệt độ, silica lỏng.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Vật liệu silica có nhiều ứng dụng quan trọng trong sản xuất cáp quang, gốm kỹ thuật điện tử, gốm sứ gia dụng và đồ thủy tinh mỹ nghệ. Thêm nữa, silica và các hợp chất của nó là thành phần chủ yếu của lớp vỏ trái đất. Vì vậy, hiểu biết chi tiết về cấu trúc, các tính chất vật lý đặc trưng và cơ chế động học ở mức nguyên tử của các loại vật liệu này dưới tác động của nhiệt độ, áp suất là rất cần thiết, góp phần không nhỏ trong sự phát triển công nghệ chế tạo vật liệu có các tính chất mong muốn và cung cấp thông tin về các hoạt động địa chất của lớp vỏ trái đất. Do có tầm quan trọng như vậy nên trong các thập kỷ gần đây vật liệu ôxít này đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới trong cả hai lĩnh vực nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Một số phương pháp thực nghiệm điển hình như nhiễu xạ tia X, phổ Raman, phổ tán xạ Rutherford (RBS) và phân tích phản ứng hạt nhân (NRA) đã thu được các thông tin cơ bản về silica lỏng [1-5]. Trong công trình [1], nhóm tác giả đã xác định thừa số cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với các mẫu silica ở 298, 1873 và 2373 K, kết quả cho thấy, thừa số cấu trúc ở cả 3 nhiệt độ này khá giống nhau. Điều đó cho thấy sự tương tự về cấu trúc của silica lỏng và thủy tinh. Khác với chất lỏng thông thường, silica lỏng gồm các khối tứ diện SiO_4 có trật tự gần tương tự như thủy tinh và tinh thể quartz. Tuy nhiên, khảo sát HPBXT ở nhiệt độ 298 và 2373 K [1] cho thấy, vị trí đỉnh đầu tiên

của silica lỏng dịch phải so với thủy tinh từ 1,597 đến 1,626 Å. Tức là, độ dài liên kết trung bình Si-O trong silica lỏng lớn hơn so với trong thủy tinh. Ngoài ra, sự bất thường về mật độ của silica cũng đã được phát hiện: khi nhiệt độ tăng, mật độ của vật liệu không giảm mà tăng theo. Điều này đã được chỉ ra trong các nghiên cứu thực nghiệm [2, 6]. Cụ thể, trong khoảng nhiệt độ tăng từ 1373 đến 1753 K, nhóm tác giả [2] phát hiện mật độ của silica tăng từ 2,201 đến 2,204 g/cm³. Quy luật này cũng được phát hiện ở vùng nhiệt độ 1273-1773 K [6]. Nhóm tác giả [3] cho rằng, hiện tượng dị thường về mật độ này có nguyên nhân từ sự bẻ gãy liên kết Si-O-Si, dẫn đến chuyển đổi cấu trúc từ SiO_4 sang SiO_5 khi nhiệt độ tăng ở vùng trên nhiệt độ chuyển pha thủy tinh.

Trong vật liệu silica, các nguyên tử Si và O luôn chuyển động không ngừng, ngay cả khi ở trạng thái rắn. Nguyên tử Si và O trở nên linh động hơn khi nhiệt độ silica tăng. Độ linh động của các nguyên tử giảm rõ rệt khi nhiệt độ giảm xuống gần nhiệt độ chuyển pha thủy tinh với hệ số khuếch tán 10^{-13} - 10^{-19} cm²/s. Điều này đã được biết đến qua các nghiên cứu thực nghiệm [4, 5, 7]. Dựa trên mối liên hệ giữa năng lượng và sự khuếch tán, nhóm nghiên cứu [5] đã xác định được hệ số khuếch tán của silicon lỏng cỡ 10^{-9} cm²/s. Nhóm nghiên cứu [7] đã tính toán hệ số khuếch tán của silicon trong dải nhiệt độ 1673-1873 K với silica được tạo ra dạng epitaxy có độ dày h, thông qua độ dịch chuyển x_c của nguyên tử trên một trục trong khoảng thời gian nhất định ($x_c = 2\sqrt{Dt}$, $x_c=0,5-5$ giờ) có giá trị khoảng 10^{-13} - 10^{-16}

*Tác giả liên hệ: Email: giapthuytrang@dhsptn.edu.vn

Studying the effect of temperature on the structure, structural and dynamic heterogeneity of liquid silica

Thi Thuy Trang Giap^{1*}, Huu Kien Pham¹,
Thi Lan Duong¹, Van Ha Trinh²

¹Thai Nguyen University of Education

²Thai Nguyen University of Information and Communication Technology

Received 1 September 2021; accepted 8 October 2021

Abstract:

The authors performed a molecular dynamics simulation to survey the structural and dynamic transition in liquid silica. In detail, research results on the radial distribution function, the coordination number, the characteristics of the domain and average energy per atom showed that silica undergoes three different structural regions when the temperature increases from 2000 to 6000 K. The structural transition occurred most strongly at the temperature range of 4500-5000 K. Furthermore, the authors investigated the cluster function of sets of mobile, immobile and random atoms. The results confirmed that the higher the temperature, the more homogeneous the structure of liquid silica and the structural heterogeneity occurs at a temperature below 3500 K. Finally, the results indicated that O atoms are more mobile than Si atoms.

Keywords: cluster function, domain, heterogeneity, liquid silica, temperature.

Classification number: 2.5

cm²/s. Trong dải nhiệt độ thấp khoảng 1323-1523 K, nhóm tác giả [4] đã xác định hệ số khuếch tán của silicon là 10⁻¹⁶-10⁻¹⁸ cm²/s.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc silica lỏng cũng đã được mô tả trong một số nghiên cứu mô phỏng. Chẳng hạn, các công trình [8-10] đã khẳng định, tỷ phần các khuyết tật tăng lên khi tăng nhiệt độ ở vùng áp suất thấp (tỷ phần Si và O khuyết tật tăng đến trên 15% trong dải nhiệt độ 2100-6100 K), sự thay đổi này là rất ít ở vùng áp suất cao. Nghiên cứu [9, 11] khẳng định, phân bố kích thước vòng vẫn có đỉnh với vòng gồm 6 nguyên tử Si, tuy nhiên đường cong phân bố mở rộng khi tăng nhiệt độ. Nhóm các tác giả trong công trình [8, 9] đã chỉ ra hiện tượng mật độ thay đổi bất thường trong silica lỏng, cụ thể là mật độ tăng theo nhiệt độ lên đến trên 2,3 g/cm³ ở 4800-4900 K. Ngoài ra, ảnh hưởng của

nhiệt độ đến quá trình khuếch tán cũng được khảo sát. Trong khoảng nhiệt độ 1600-6000 K, hệ số khuếch tán được tìm thấy khoảng 10⁻¹³ đến 10⁻⁴ cm²/s [8-10, 12, 13]; khi áp suất tăng thì hệ số khuếch tán của silica thay đổi bất thường ở vùng nhiệt độ khoảng 2100-4000 K [10, 13-15]. Tuy nhiên, theo hiểu biết của chúng tôi, các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc, sự không đồng nhất cấu trúc và động học của silica lỏng còn nhiều vấn đề chưa rõ ràng. Chẳng hạn, khi nhiệt độ tăng thì thể tích voronoi của các nguyên tử Si, O và các domain Dx với x=4, 5, 6 hoặc DB (domain boundary) thay đổi như thế nào? Hiện tượng không đồng nhất cấu trúc của silica lỏng xảy ra trong vùng nhiệt độ nào? Mức độ linh động của các nguyên tử O và Si trong silica lỏng như thế nào... Phương pháp mô phỏng động lực học phân tử là một cách hiệu quả để giải quyết các vấn đề trên vì nó cho phép tính toán một số đặc trưng của từng nguyên tử riêng lẻ hoặc từng đơn vị cấu trúc (ĐVCT), từ đó có thể nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc và tính chất động học của vật liệu ở cấp độ nguyên tử.

Từ những phân tích nêu trên, chúng tôi đã thực hiện đề tài nghiên cứu “Mô phỏng sự biến đổi cấu trúc và tính chất động học trong các vật liệu GeO₂, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ và Al₂O₃-2SiO₂ theo nhiệt độ và áp suất”.

Phương pháp tính toán

Trong bài báo này, mô hình silica gồm 3000 nguyên tử với điều kiện biên tuần hoàn được xây dựng ở các nhiệt độ 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500 và 6000. Một trong các thể thông dụng với tính toán đơn giản, mô tả tốt cấu trúc và các tính chất vật lý của silica ở cả trạng thái lỏng và rắn là thể tương tác cặp BKS do [16] đề xuất. Biểu thức của thể BKS có dạng như sau:

$$U_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

trong đó: i và j là loại nguyên tử; r_{ij} là khoảng cách giữa hai nguyên tử thứ i và j ; q_i và q_j là điện tích của các nguyên tử thứ i và j ; A_{ij} , B_{ij} và C_{ij} là các hằng số thể BKS được xác định bởi sự tối ưu hóa các thông số trong mô phỏng sao cho kết quả tính toán phù hợp tốt với thực nghiệm; exp là thực nghiệm. Giá trị các hằng số thể tương ứng với các cặp nguyên tử Si-O, O-O và Si-Si được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số trong thể tương tác BKS.

Cặp	A _{ij} (eV)	B _{ij} (Å ⁻¹)	C _{ij} (eV Å ⁶)	Điện tích (e)
O-O	1388,773	2,760	175,000	q _O = -1,2
Si-O	18003,757	4,873	33,538	q _{Si} = +2,4
Si-Si	0,0	0,0	0,0	

Mô hình thể BKS được đề xuất năm 1990, sau đó đã được sử dụng để xây dựng các mô hình silica lỏng [12, 13, 15, 17, 18]. Các tính toán vi cấu trúc cấu như HPBXT, phân bố số phối trí, mật độ, độ dài các cặp liên kết và góc liên kết cho kết quả phù hợp tốt với thực nghiệm.

Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng các kỹ thuật phân tích cấu trúc tính toán như: HPBXT, tỷ lệ các ĐVCT, số phối trí, năng lượng trung bình trên một nguyên tử; tỷ lệ số lượng nguyên tử trong các domain; thể tích voronoi của các nguyên tử Si, O và các domain; phân bố đám của các NTLĐ, nguyên tử không linh động (NTKLĐ) và nguyên tử ngẫu nhiên (NTNN). Thêm nữa, động học của silica lỏng được phân tích dựa trên độ dịch chuyển bình phương trung bình của nguyên tử Si và O vào thời gian mô phỏng. Từ đó, nhóm nghiên cứu đưa ra các thông tin liên quan tới sự thay đổi cấu trúc và động học trong vật liệu silica lỏng khi nhiệt độ thay đổi. Để xác định các đại lượng này, giá trị của bán kính ngắt được sử dụng là $r_{SiO} = 2,3 \text{ \AA}$, là vị trí cực tiểu thứ nhất sau đỉnh cực đại đầu tiên trong HPBXT đối với cặp Si-O. Trong khoảng nhiệt độ được khảo sát, mạng SiO_2 được hình thành từ các ĐVCT SiO_x ($x=4, 5, 6$) và OSi_y ($y=2, 3$). Các ĐVCT khác chiếm tỷ phần nhỏ và không xét tới ở đây, liên kết Si-O được hình thành bởi Si và O trong khoảng cách nhỏ hơn so với r_{SiO} . Cấu trúc mạng Si-O bao gồm các nguyên tử được kết nối với nhau thông qua liên kết Si-O. Các nguyên tử Si trong vật liệu được phân loại thành Si_4 , Si_5 , Si_6 và Si_{oth} , trong đó Si_4 , Si_5 , Si_6 có số phối trí lần lượt là 4, 5 và 6, Si_{oth} là Si với $x < 4$ hoặc $x > 6$. Tương tự, ký hiệu O_2 , O_3 lần lượt là các nguyên tử O có số phối trí là 2 và 3. Các nguyên tử O cũng được phân loại thành O_{xx} và O_{xy} với O_{xx} liên kết với các nguyên tử Si_x có x giống nhau, O_{xy} liên kết với các nguyên tử Si có x khác nhau. Khi đó, domain Dx bao gồm các nguyên tử O_{xx} và nguyên tử Si_x liên kết với nhau, vùng không gian của domain Dx là không gian được xếp chặt bởi các đa diện voronoi của nguyên tử O_{xx} và Si_x thuộc domain đó. Vùng biên DB của domain D_x chủ yếu gồm các nguyên tử O_{xy} . Tương tự như mạng con Si-O, các nguyên tử của miền Dx được kết nối với nhau bằng liên kết Si-O. Tất cả các nguyên tử được phân loại thành D4, D5, D6 và BD. Nguyên tử Dx ($x=4, 5$ và 6) thuộc về các miền Dx, trong khi các nguyên tử BD là O_{xy} và Si_{oth} . Thể tích đa diện Voronoi được xác định bằng cách chèn một mạng tinh thể đơn giản, với kích thước bằng kích thước hộp mô phỏng (l_{sb}) và tổng số nút là $m_{sc} \times m_{sc} \times m_{sc}$. Giá trị của m_{sc} phụ thuộc vào kích thước hộp mô phỏng, hằng số mạng và phải đảm bảo độ chính xác cao trong tính toán thể tích các đa diện Voronoi, cũng như đảm bảo thời gian, khả năng tính toán của hệ thống máy tính. Khi giá trị $m_{sc} = 221$ thì tổng thể tích

các đa diện Voronoi của nguyên tử Si và nguyên tử O trong mô hình gần đúng bằng thể tích hộp mô phỏng và phù hợp với thời gian tính toán, cũng như khả năng tính toán của hệ thống máy tính. Thể tích voronoi của nguyên tử thứ i được xác định bằng công thức sau:

$$v_i = \frac{m_i V_{sb}}{m_{sc}^3}$$

trong đó: V_{sb} là thể tích hộp mô phỏng, $V_{sb} = l_{sb}^3$; l_{sb} là kích thước hộp mô phỏng; m_i là số nút gần với nguyên tử thứ i hơn các nút khác; m_{sc} là số nút tính theo một chiều của mạng lập phương chèn vào. Thể tích chiếm bởi các miền Dx và miền DB được tính từ thể tích v_i .

Kết quả và bàn luận

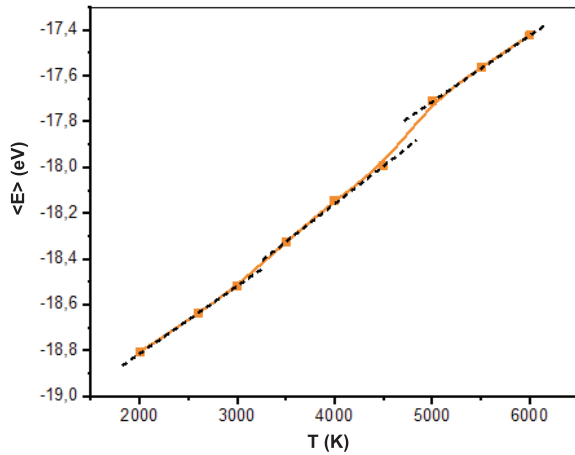
Sự thay đổi cấu trúc của silica lỏng khi nhiệt độ tăng

Bảng 2. Các đặc trưng cấu trúc của SiO_2 lỏng.

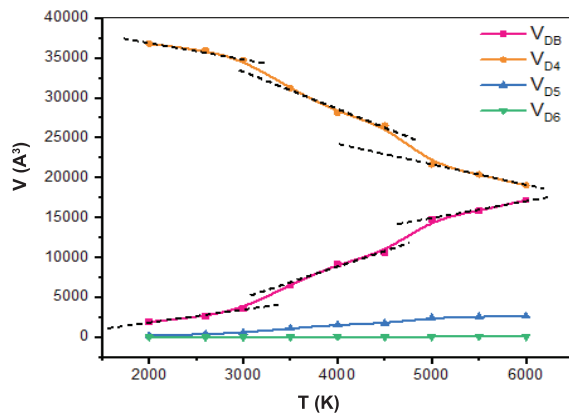
T (K)	2000	2600	3000	3500	4000	4500	5000	5500	6000	Thực nghiệm [1, 3]
z_{Si-O}	4,03	4,04	4,05	4,09	4,10	4,13	4,13	4,11	4,08	3,85-4,00
z_{O-Si}	2,01	2,02	2,03	2,04	2,05	2,06	2,06	2,05	2,04	2,00
r_{Si-Si} (Å)	3,12	3,10	3,10	3,12	3,10	3,10	3,10	3,10	3,12	3,08-3,12
r_{Si-O} (Å)	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60-1,63
r_{O-O} (Å)	2,60	2,62	2,60	2,58	2,60	2,60	2,58	2,58	2,62	2,63-2,65
g_{Si-Si}	3,56	3,24	3,05	2,76	2,64	2,48	2,28	2,18	2,11	-
g_{Si-O}	12,74	10,85	9,93	8,66	8,17	7,61	6,78	6,47	6,26	-
g_{O-O}	3,31	2,99	2,83	2,57	2,49	2,36	2,19	2,11	2,05	-
SiO_4 (%)	97,1	95,9	93,8	89,2	83,9	81,9	74,5	70,9	69,3	-
SiO_5 (%)	2,8	4	5,8	10,1	13,1	14,0	17,5	19,1	19,3	-
SiO_{oth} (%)	0,1	0,1	0,4	0,7	3,0	04,1	08,0	10,0	11,4	-
OSi_2 (%)	98,4	97,2	96,2	92,4	90,2	87,9	82,6	83,3	78,3	-
OSi_{oth} (%)	1,6	2,8	3,8	7,6	9,8	12,1	17,4	16,7	21,7	-

Ghi chú: z_j là số phối trí; r_{ij} và g_j là vị trí và độ cao đỉnh thứ nhất của HPBXT $g_j(r)$; SiO_x (% , $x=4, 5, oth$) và OSi_y (% , $y=2, oth$) tương ứng là tỷ lệ ĐVCT cơ bản SiO_4 , SiO_5 , SiO_{oth} (ĐVCT trong nó chứa nguyên tử Si có số phối trí nhỏ hơn 4 hoặc lớn hơn 5) và tỷ lệ ĐVCT cơ bản OSi_2 , OSi_{oth} (ĐVCT trong nó chứa nguyên tử O có số phối trí khác 2).

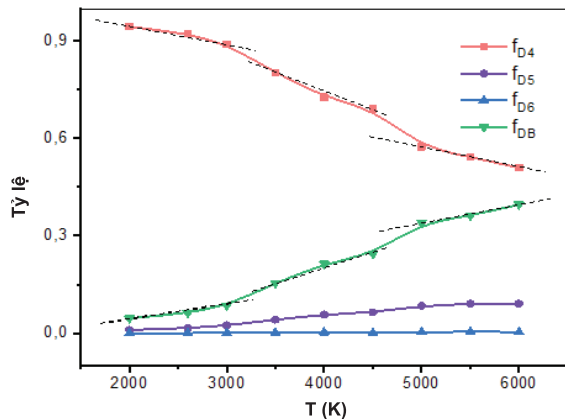
Kết quả bảng 2 cho thấy, các đặc trưng cấu trúc của SiO_2 lỏng thông qua phân tích HPBXT, số phối trí, tỷ phần các ĐVCT SiO_x và OSi_y . Khi nhiệt độ tăng thì vị trí cực đại thứ nhất các HPBXT và số phối trí thay đổi không đáng kể. Tuy nhiên, độ cao cực đại thứ nhất đều giảm. Tỷ lệ các ĐVCT SiO_4 và OSi_2 giảm, trong khi tỷ lệ SiO_x ($x \neq 4$) và OSi_y ($y \neq 2$) đều tăng, cho thấy có sự chuyển đổi cấu trúc trong silica lỏng.



Hình 1. Sự phụ thuộc năng lượng trung bình của 1 nguyên tử vào nhiệt độ.



Hình 2. Sự phụ thuộc của thể tích các loại domain vào nhiệt độ.

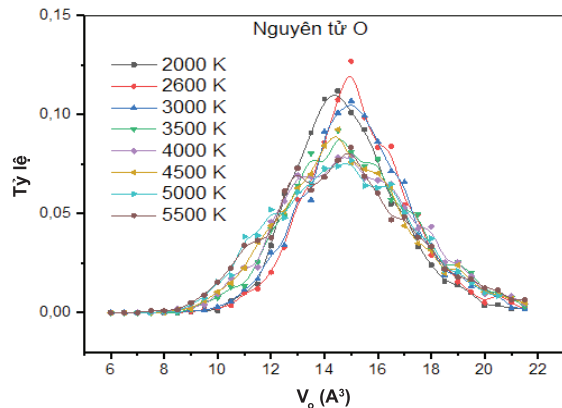
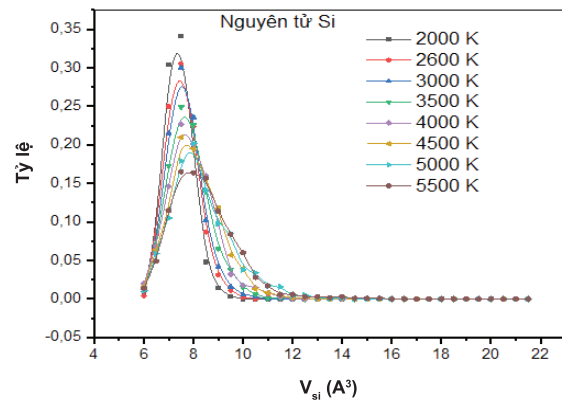


Hình 3. Sự phụ thuộc của tỷ lệ số lượng nguyên tử trong các domain vào nhiệt độ.

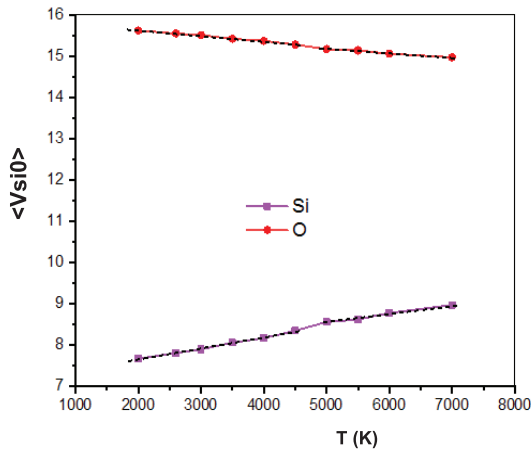
Hình 1 biểu diễn năng lượng trung bình trên một nguyên tử ở các nhiệt độ khác nhau. Như thấy trên hình, khi nhiệt độ tăng, tồn tại 3 vùng nhiệt độ I (2000-3000 K), II (3500-4500 K) và III (5000-6000 K) mà năng lượng trung bình trên nguyên tử trong các vùng này tăng tuyến tính theo nhiệt

độ. Điều này cho thấy, trong khoảng nhiệt độ 2000-6000 K, silica lỏng tồn tại 3 vùng cấu trúc. Thêm nữa, trong khoảng 4500-5000 K, năng lượng $\langle E \rangle$ thay đổi đáng kể so với các khoảng nhiệt độ khác. Điều này cho thấy, đây là khoảng nhiệt độ hệ xảy ra quá trình chuyển đổi cấu trúc mạnh nhất.

Thêm nữa, thông tin chi tiết về sự chuyển đổi cấu trúc trong silica lỏng khi nhiệt độ thay đổi được phân tích thông qua thể tích các domain D_x ($x=4, 5, 6$), D_{DB} và tỷ lệ số lượng nguyên tử trong các domain ở các vùng nhiệt độ. Kết quả thể hiện trong hình 2 và 3, tương tự như phân tích trên hình 1, thể tích domain V_{D4} , V_{DB} và tỷ phần số lượng nguyên tử trong các domain f_{D4} , f_{DB} cũng cho thấy, 3 vùng cấu trúc I, II, III có các đặc trưng khác nhau và trong khoảng 4500-5000 K đường cong cũng trở nên dốc hơn, điều này một lần nữa khẳng định trong khoảng nhiệt độ này hệ chuyển đổi cấu trúc mạnh nhất. Trong vùng I, khi nhiệt độ tăng thì thể tích domain và tỷ phần nguyên tử trong domain D4 giảm, DB tăng, D5 tăng ít hơn DB, còn D6 tăng rất ít; ở vùng II, khi nhiệt độ tăng thì thể tích domain và tỷ phần nguyên tử trong domain D4 giảm mạnh hơn vùng I, DB và D5 tăng nhanh hơn vùng I, D5 tăng ít hơn DB và D6 tăng rất ít; thể tích domain và tỷ phần nguyên tử trong các domain ở vùng III thay đổi theo nhiệt độ tương tự như vùng I.

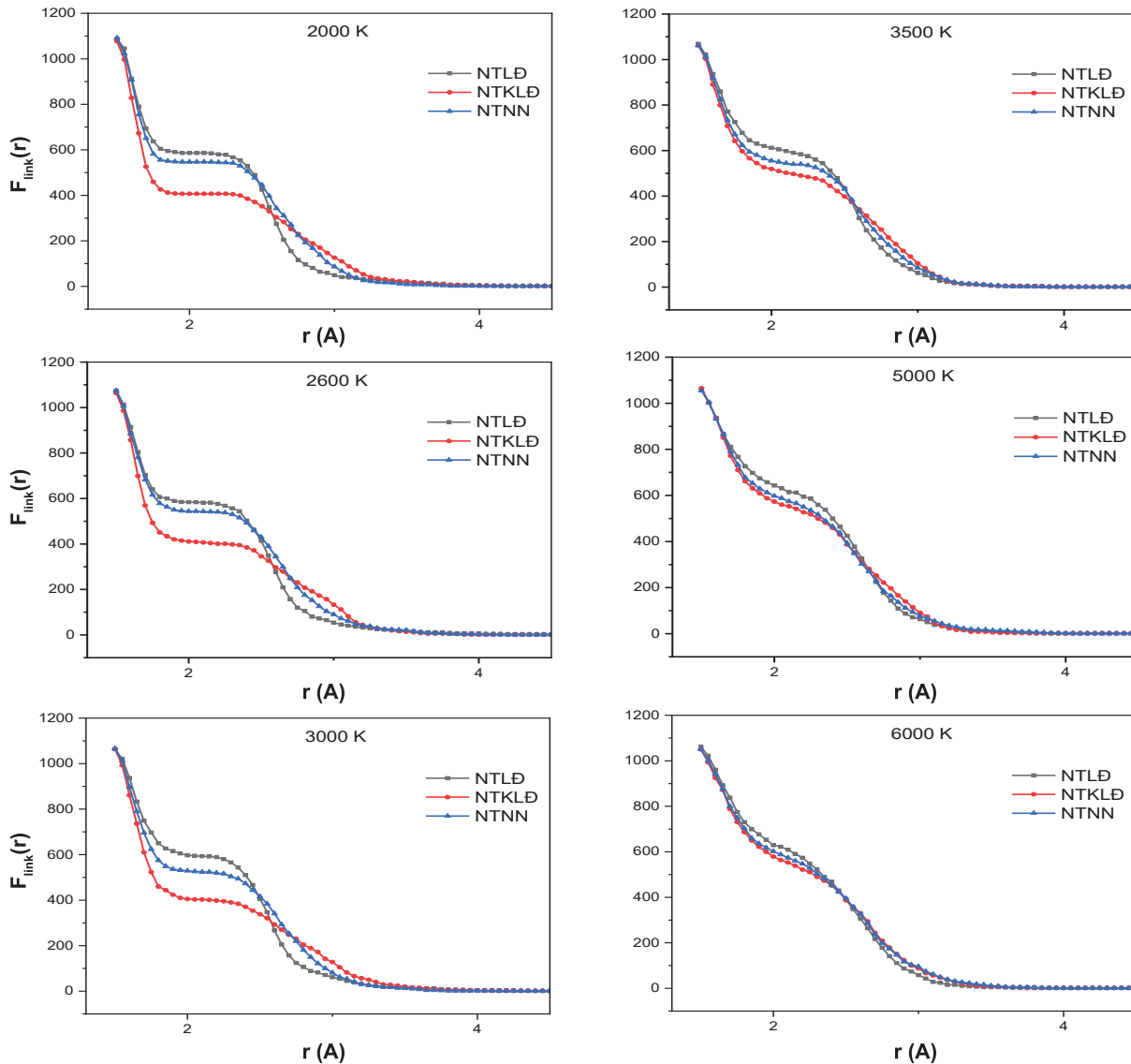


Hình 4. Phân bố thể tích voronoi của nguyên tử Si và O ở các nhiệt độ.



Hình 5. Sự phụ thuộc của thể tích voronoi trung bình một nguyên tử Si và O theo nhiệt độ.

Bên cạnh đó, hai đường cong V_{Dx} và f_{Dx} nhìn chung là đồng dạng với nhau. Mà thể tích của một domain phụ thuộc vào hai yếu tố là số lượng nguyên tử trong domain và thể tích voronoi của một nguyên tử trong domain đó. Như vậy, sự thay đổi thể tích của các domain trong trường hợp này chủ yếu do sự thay đổi của số lượng nguyên tử trong domain, còn thể tích voronoi của mỗi nguyên tử trong domain thay đổi không đáng kể. Để làm rõ điều này, nhóm nghiên cứu đã khảo sát phân bố thể tích voronoi của các nguyên tử Si và O ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 2000-6000 K. Kết quả biểu diễn ở hình 4 cho thấy, khi nhiệt độ tăng phân bố thể tích voronoi của nguyên tử Si và O đều có độ cao của đỉnh giảm và độ rộng tăng, điều này cũng chỉ ra trong hệ có sự chuyển đổi cấu trúc. Thể tích của nguyên tử O thay đổi rất ít theo nhiệt độ, trong khi thể tích của nguyên tử Si thay



Hình 6. Hàm liên kết đám các loại nguyên tử ở các nhiệt độ.

đổi nhiều hơn (hàm phân bố dịch chuyển dần sang phải khi nhiệt độ tăng).

Các kết luận này được thể hiện rõ ràng hơn trong hình 5. Khi nhiệt độ tăng từ 2000 lên 6000 K thì thể tích voronoi trung bình của một nguyên tử O giảm nhẹ từ 15,64 đến 14,97 Å³, còn thể tích voronoi trung bình của một nguyên tử Si tăng từ 7,67 đến 8,97 Å³. Nhưng số lượng nguyên tử Si trong hệ lớn gấp đôi số lượng nguyên tử O, do đó, tổng thể tích của hệ vẫn tăng khi nhiệt độ tăng. Thêm nữa, kết quả chỉ ra trong hình 5 tương tự như hình 1-3, trong khoảng 4500-5000 K thể tích voronoi của một nguyên tử Si tăng đáng kể hơn so với các nhiệt độ khác, điều này chứng minh đây là khoảng nhiệt độ trong hệ xảy ra quá trình chuyển đổi cấu trúc mạnh nhất.

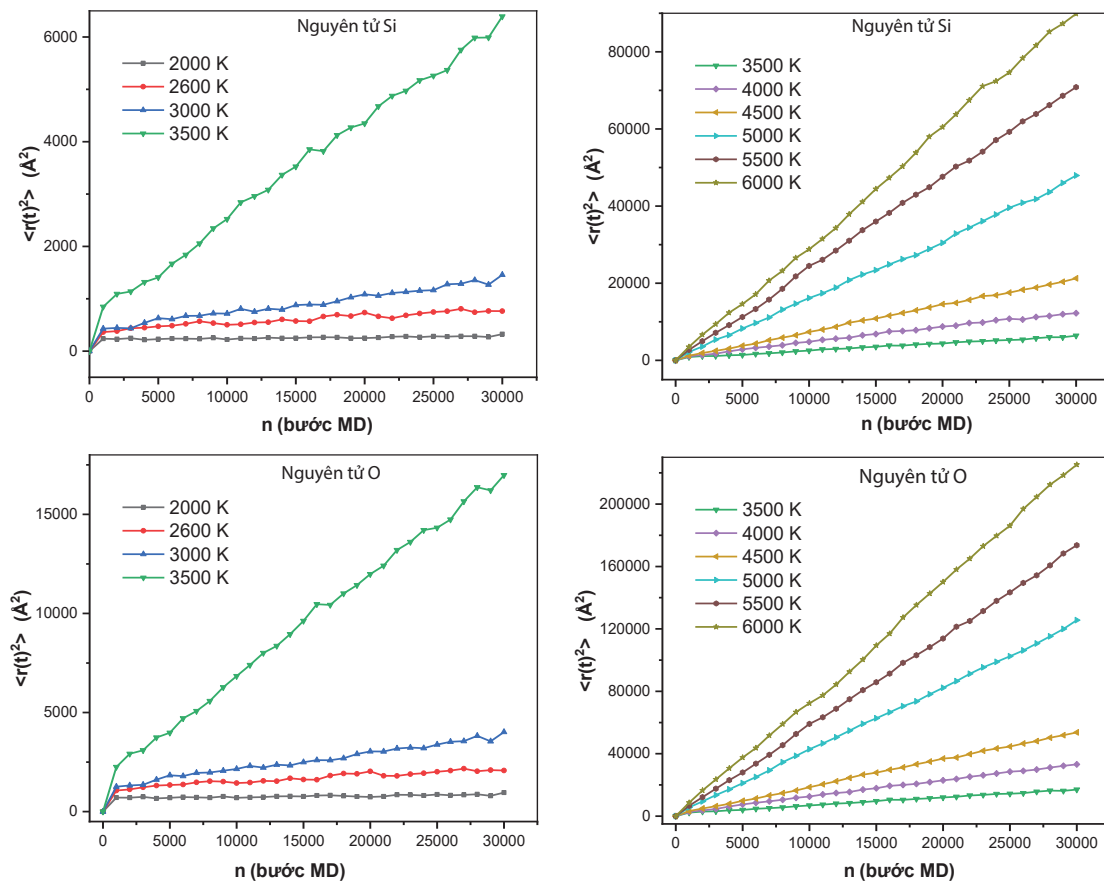
Hiện tượng không đồng nhất cấu trúc trong silica lỏng khi nhiệt độ tăng

Hình 6 biểu diễn hàm liên kết đám $F_{link}(r, t)$ ở các nhiệt độ khác nhau. Như đã thấy, ở dưới 3500 K hàm $F_{link}(r, t)$ cho các tập hợp NTLĐ (đường đồ thị màu đen), NTKLĐ (đường đồ thị màu đỏ) và NTNN (đường đồ thị màu xanh) rất khác nhau. Tức là, dưới 3500 K, các ĐVCT SiO_x hoặc các miền Dx được phân bố không đồng nhất trong không

gian mô phỏng. Ở nhiệt độ trên 3500 K, các hàm này tiến lại gần nhau hơn. Tại 6000 K, 3 đường đồ thị gần như trùng nhau cho thấy sự phân bố trong không gian của các đơn vị SiO_x hoặc các miền Dx là đồng nhất hơn. Điều này là do các nguyên tử sắp xếp lại mạnh mẽ hơn ở trên 3500 K so với dưới 3500 K. Điều đó cũng có nghĩa là sự không đồng nhất cấu trúc trong silica lỏng chỉ xảy ra ở nhiệt độ dưới 3500 K.

Động học trong silica lỏng khi nhiệt độ tăng

Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa độ dịch chuyển bình phương trung bình ($\langle r^2(t) \rangle$) của nguyên tử Si và nguyên tử trong hệ SiO₂ lỏng theo thời gian t (bước mô phỏng) được thể hiện ở hình 7. Kết quả cho thấy, các đường cong biểu diễn $\langle r^2(t) \rangle$ của cả nguyên tử Si và O trong khoảng nhiệt độ khảo sát đều có chung 4 đặc điểm sau: thứ nhất, tại một nhiệt độ, mặc dù có sự thăng giáng nhưng nhìn chung độ dịch chuyển bình phương trung bình của nguyên tử Si và O tăng theo thời gian một cách tuyến tính. Nếu xem độ dịch chuyển bình phương trung bình $\langle r^2(t) \rangle$ phụ thuộc vào thời gian bằng một hàm tuyến tính $\langle r^2(t) \rangle = at + b$ thì giá trị của hệ số góc a chính là hệ số tự khuếch tán. Thứ hai, trong từng vùng nhiệt độ 2000-3000, 3500-4500 và 5000-6000 K các đường đồ thị ở gần nhau hơn và có độ dốc khác nhau không



Hình 7. Sự phụ thuộc độ dịch chuyển bình phương trung bình của nguyên tử Si và O vào thời gian mô phỏng ở các nhiệt độ.

hiều. Ở các khoảng nhiệt độ khác nhau thì các đường tách xa nhau và độ dốc khác nhau đáng kể. Chẳng hạn, đường biểu diễn $\langle r^2(t) \rangle$ ở 3000 và 3500 K; 4500 và 5000 K tách xa nhau và có độ dốc khác nhau nhiều. Sự tách nhau của các đường cong trên tương ứng với 3 vùng cấu trúc khác nhau trong ba vùng nhiệt độ I, II và III, kết quả này phù hợp với hình 1-3. Thứ ba, trong cùng một khoảng thời gian, khi nhiệt độ tăng thì nguyên tử chuyển động càng nhanh hơn và do đó độ dịch chuyển bình phương trung bình tăng. Thứ tư, ở cùng một nhiệt độ, trong cùng một khoảng thời gian, so với nguyên tử Si thì nguyên tử O có độ dịch chuyển bình phương trung bình lớn hơn, nghĩa là nguyên tử O trong vật liệu có tính linh động hơn nguyên tử Si. Điều này được giải thích bởi nguyên tử O nhẹ hơn và có bán kính nhỏ hơn nguyên tử Si.

Kết luận

Quá trình chuyển đổi cấu trúc, tính chất không đồng nhất cấu trúc và động học trong silica lỏng ở các nhiệt độ trong khoảng 2000-6000 K đã được chúng tôi nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử. Các kết quả phân tích chỉ ra:

i/ Silica lỏng tồn tại 3 vùng cấu trúc khác nhau tương ứng với 3 vùng nhiệt độ là I (2000-3000 K), II (3500-4500 K) và III (5000-6000 K). Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các đặc trưng của mỗi nguyên tử (năng lượng trung bình, thể tích voronoi, độ dịch chuyển bình phương trung bình) và mỗi domain (thể tích voronoi, tỷ lệ số nguyên tử) trong 3 vùng đó là khác nhau. Ở khoảng nhiệt độ 4500-5000 K thì sự chuyển đổi cấu trúc của vật liệu này là mạnh nhất.

ii/ Ở dưới 3500 K, silica lỏng thể hiện động học không đồng nhất mạnh, cụ thể trong hệ tồn tại vùng mật độ thấp và vùng mật độ cao. Trái lại trên 3500 K, silica thể hiện cấu trúc đồng nhất. Điều này được giải thích như sau: ở nhiệt độ cao nguyên tử Si, O có động năng lớn và do đó độ linh động của chúng cao hơn khi chúng ở nhiệt độ thấp.

iii/ Trong silica lỏng, nguyên tử O linh động hơn nguyên tử Si.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Chương trình nghiên cứu khoa học và công nghệ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên thông qua đề tài mã số CS.2021.17. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Q. Mei, et al. (2007), "Structure of liquid SiO₂: a measurement by high-energy X-ray diffraction", *Physical Review Letters*, **98**, pp.1-4.
 [2] B. Champagnon, et al. (2007), "Density and density fluctuations anomalies of SiO₂ glass: comparison and light scattering study", *Philosophical Magazine & Philosophical Magazine Letters*,

87, pp.691-695.

[3] P.F. McMillan, et al. (1994), "A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, pp.3653-3664.

[4] Frédéric Bédjina, Olivier Jaoul (1996), "Silicon self-diffusion in quartz and diopside measured by nuclear micro-analysis methods", *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **97**, pp.145-162.

[5] Frédéric Bédjina, Olivier Jaoul (1997), "Silicon diffusion in silicate minerals", *Earth and Planetary Science Letters*, **153**, pp.229-238.

[6] R. Brockner (1970), "Properties and structure of vitreous silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **5**, pp.123-175.

[7] O. Jaoul, et al. (1995), "Silicon self-diffusion in quartz", *Physical Review Letters*, **74** (11), pp.2038-2041.

[8] Jurgen Horbach, Walter Kob (1999), "Static and dynamic properties of a viscous silica melt", *Physical Review B*, **60**(5), pp.3169-3181.

[9] Katharina Vollmayr, et al. (1996), "Cooling-rate effects in amorphous silica: a computer-simulation study", *Physical Review B*, **54**, pp.15808-15827.

[10] J. Horbach (2008), "Molecular dynamics computer simulation of amorphous silica under high pressure", *J. of Physics: Condensed Matter*, **20**, pp.1-12.

[11] Raffaele Guido Della Valle, Hans C. Andersen (1992), "Molecular dynamics simulation of silica liquid and glass", *The Journal of Chemical Physics*, **97**, pp.2682-2689.

[12] N.V. Hong, et al. (2012), "The correlation between coordination and bond angle distribution in network-forming liquids", *Materials Science-Poland*, **30**, pp.121-130.

[13] P.K. Hung, N.V. Hong, G.T.T. Trang, Toshiaki Iitaka (2019), "Topological analysis on structure and dynamics of SiO₂ liquid with the help of Si-particle and O-particle statistics", *Materials Research Express*, **6**, pp.1-10.

[14] A. Takada, et al. (2016), "Molecular dynamics study of liquid silica under high pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **451**, pp.124-130.

[15] P.K. Hung, L.T. Vinh, N.T. Ha, G.T.T. Trang, N.V. Hong (2020), "Domain structure and oxygen-pockets in the silica melt under pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **530**, pp.1-9.

[16] B.W.H. Van Beest, et al. (1990), "Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations", *Physical Review Letters*, **64**, pp.1955-1958.

[17] Pham K. Hung, Le T. Vinh, Nguyen V. Hong, Giap T.T. Trang, Nguyen T. Nhan (2019), "Insight into microstructure and dynamics of network forming liquid from the analysis based on shell-core particles", *The European Physical Journal B*, **92**, pp.1-10.

[18] P.K. Hung, N.T.T. Ha, M.T. Lan, N.V. Hong (2013), "Spatial heterogeneous distribution of SiO_x → SiO_{x±1} reactions in silica liquid", *The Journal of Chemical Physics*, **138**, DOI: 10.1063/1.4811491.