

DYNAMICAL HETEROGENEITY IN GeO_2 LIQUID: INSIGHT FROM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION DATAS

Luyen Thi San^{1*}, Thidakham Nammavong², Pham Huu Kien²

¹Ha Noi University of Science and Technology, ²TNU - University of Education

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	11/12/2022	This study shows the result on structure and dynamics of GeO_2 liquid at 3500 K and 0÷15 GPa which investigated by molecular dynamics simulation. At ambient pressure, most of units structure are GeO_4 . Under compression, there is a gradually structure change. At 15 GPa, the structure of GeO_2 liquid is a mixture of GeO_4 , GeO_5 and GeO_6 structure units. We also monitor the clustering processes of 5 set of atoms. The atoms of A_0 set are chosen randomly in the system. The A_2 and A_3 are most mobile and immobile atoms; The A_4 and A_5 consist of atoms which the reactions happen most and rarely frequently within time simulation, respectively. The number clusters of A_0 sets are always larger than that of A_1 , A_2 , A_3 and A_4 . The result shows that dynamics is heterogeneous. The reactions which are not uniformly distributed in the simulation space are origin of this phenomena. They happen frequently in mobile regions and rarely in immobile regions.
Revised:	11/01/2023	
Published:	11/01/2023	
KEYWORDS		
GeO ₂ liquid		
Molecular dynamics simulation		
Dynamical heterogeneity		
Reaction		
Atom cluster		

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC KHÔNG ĐỒNG NHẤT TRONG HỆ GeO_2 LỎNG BẰNG MÔ PHỎNG ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ

Luyện Thị San¹, Thidakham Nammavong², Phạm Hữu Kiên²

¹Đại học Bách khoa Hà Nội, ²Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 11/12/2022	Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu về cấu trúc và động học của hệ GeO_2 lỏng ở nhiệt độ 3500 K và áp suất 0 ÷ 15 GPa sử dụng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử. Ở áp suất khí quyển, phần lớn các đơn vị cấu trúc là GeO_4 . Khi áp suất tăng, tồn tại quá trình dịch chuyển cấu trúc. Ở 15 GPa, GeO_2 lỏng là hỗn hợp của ba đơn vị cấu trúc GeO_4 , GeO_5 và GeO_6 . Về mặt động học, chúng tôi lựa chọn và phân tích quá trình tạo đám của 5 nhóm nguyên tử đặc biệt ở những thời điểm mô phỏng khác nhau: nhóm nguyên tử được lựa chọn ngẫu nhiên, nhóm nguyên tử linh động nhất - kém linh động nhất, nhóm nguyên tử chuyển đổi nhiều nhất - ít chuyển đổi nhất cho thấy số lượng đám tạo bởi nhóm nguyên tử được lựa chọn ngẫu nhiên luôn lớn hơn 4 nhóm nguyên tử còn lại. Các nguyên tử chuyển đổi nhiều nhất có độ dịch chuyển bình phương trung bình lớn hơn so với các nguyên tử ít chuyển đổi. Đây được xem là bằng chứng chứng tỏ động học trong hệ GeO_2 lỏng là không đồng nhất và sự phân bố không đồng đều của các chuyển đổi trong không gian là nguyên nhân gây ra hiện tượng này. Chuyển đổi xảy ra thường xuyên ở vùng linh động và ít xảy ra ở vùng không linh động.
Ngày hoàn thiện: 11/01/2023	
Ngày đăng: 11/01/2023	
TỪ KHÓA	
GeO ₂ lỏng	
Mô phỏng động lực học phân tử	
Động học không đồng nhất	
Chuyển đổi	
Đám nguyên tử	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7087>

* Corresponding author. Email: san.luyenthi@hust.edu.vn

1. Giới thiệu

Germanium dioxide (GeO_2) hay Germania là một trong những chất lỏng có cấu trúc mạng, tương tự như silica. GeO_2 có nhiều đặc tính giống silica nhưng được biểu hiện ở điều kiện ít khắc nghiệt hơn. Nhóm vật liệu này được nghiên cứu rộng rãi bằng cả thực nghiệm và mô phỏng bởi tầm quan trọng về địa chất và công nghệ [1]. Việc nghiên cứu cấu trúc và động học của các hệ có cấu trúc tứ diện đơn giản như GeO_2 sẽ đóng vai trò nền tảng cho việc nghiên cứu các hệ ôxít nhiều thành phần.

Các nghiên cứu vi cấu trúc của GeO_2 ở trạng thái lỏng và thủy tinh đã chỉ ra rằng khi áp suất tăng, cấu trúc của GeO_2 lỏng và thủy tinh có xu hướng biến đổi tương tự nhau, số phối trí trung bình và khoảng cách liên kết giữa các nguyên tử đều có xu hướng tăng khi áp suất tăng [2], [3]. Khoảng cách liên kết Ge-O là 1.738 Å ở áp suất khí quyển và 1.846 Å ở áp suất 22,6 GPa, khoảng cách liên kết Ge-Ge là 3.177 Å ở áp suất khí quyển và 3.209 Å ở áp suất 22,6 GPa [4]. Ở áp suất khí quyển, cấu trúc của GeO_2 gồm các đơn vị cấu trúc (ĐVCT) GeO_4 liên kết với nhau trong không gian hình thành mạng tứ diện, giống mạng tứ diện của SiO_2 . Khi áp suất tăng, có một sự dịch chuyển từ từ giữa các ĐVCT, từ GeO_4 sang GeO_6 thông qua các ĐVCT GeO_5 . Kết quả X-ray và tán xạ Neutron cho thấy rằng quá trình này diễn ra trong phạm vi áp suất từ 5÷15 GPa [1], [5]. Phân bố góc O-Ge-O trong các ĐVCT dường như không phụ thuộc vào áp suất, trái ngược với phân bố góc tổng O-Ge-O hoặc Ge-O-Ge phụ thuộc rất lớn vào áp suất, có xu hướng giảm khi áp suất tăng. Góc liên kết O-Ge-O trong các ĐVCT GeO_4 có đỉnh xung quanh $105\text{-}110^\circ$, trong khi đối với GeO_5 là xung quanh 90° và có một vai (shoulder) ở xung quanh góc 165° . Tương tự, góc liên kết O-Ge-O trong GeO_6 có một đỉnh chính ở 85° và một đỉnh phụ (sub peak) xung quanh 165° [6], [7].

Đặc trưng cấu trúc và động học có mối liên hệ mật thiết với nhau. Các hiện tượng động học được nghiên cứu bằng cả lý thuyết, thực nghiệm và mô phỏng, đặc biệt là phương pháp mô phỏng vì phương pháp này cho phép nghiên cứu trong nhiều điều kiện khác nhau cũng như theo dõi được hành vi của từng nguyên tử trong hệ. Một số các kỹ thuật thường sử dụng để nghiên cứu cơ chế của các hiện tượng động học như động học không đồng nhất, khuếch tán dị thường như: hàm tương quan 2 điểm và 4 điểm, trực quan hóa, phương trình link-cluster [8], [9]. Tuy nhiên bằng chứng về sự tồn tại động học không đồng nhất và nguyên nhân gây ra hiện tượng này vẫn còn hạn chế. Liên kết giữa các nguyên tử bị phá vỡ, dẫn tới nguyên tử nhảy từ ĐVCT này sang ĐVCT khác [10], hay còn được gọi là quá trình chuyển đổi giữa các ĐVCT. Trong nghiên cứu này, thông qua nghiên cứu hành vi của các nhóm nguyên tử đặc biệt, chúng tôi thiết lập một cách tiếp cận mới nhằm nghiên cứu hiện tượng động học không đồng nhất dựa trên quá trình chuyển đổi giữa các ĐVCT.

2. Phương pháp nghiên cứu

Mô phỏng động lực học phân tử được tiến hành cho hệ GeO_2 chứa 5499 nguyên tử (1833 nguyên tử Ge và 3666 nguyên tử O), ở nhiệt độ 3500 K, áp suất biến thiên trong khoảng từ áp suất khí quyển (≈ 0 GPa) tới 15 GPa. Để xây dựng các mẫu vật liệu, chúng tôi sử dụng thể tương tác Oeffner–Elliott [11] kết hợp với điều kiện biên tuần hoàn. Thuật toán Verlet được sử dụng để tính tích phân phương trình chuyển động, với bước thời gian là 0,5 fs. Cấu hình ban đầu được tạo ra bằng cách gieo ngẫu nhiên các nguyên tử trong một hộp mô phỏng. Cấu hình này được đưa lên tới nhiệt độ 6000 K để loại bỏ ảnh hưởng của trạng thái ngẫu nhiên ban đầu. Mô hình NPT (số hạt N, áp suất P và nhiệt độ T không đổi) và NVE (số hạt N, thể tích V và năng lượng E không đổi) được sử dụng để thu được các mẫu GeO_2 ở trạng thái cân bằng có nhiệt độ 3500 K và áp suất 0, 3, 6, 9, 12 và 15 GPa. Sau khi các mẫu đạt tới trạng thái cân bằng, chúng tôi tiến hành tính toán các đặc trưng về cấu trúc và động học.

Quá trình động học được khảo sát dựa vào chuyển động ngẫu nhiên của các nguyên tử và chuyển đổi giữa các ĐVCT $\text{GeO}_x \rightarrow \text{GeO}_{x'}$ (x và x' là số nguyên tử O lân cận của nguyên tử Ge) và $\text{OGe}_y \rightarrow \text{OGe}_{y'}$ (y và y' là số nguyên tử Ge lân cận của nguyên tử O). Hai nguyên tử được xem

là lân cận của nhau hoặc liên kết với nhau khi khoảng cách giữa chúng nhỏ hơn bán kính ngắt r_c tương ứng với vị trí cực tiểu ngay sau cực đại chính thứ nhất trong hàm phân bố xuyên tâm (PBXT) cặp tương ứng. Trong toàn bộ thời gian mô phỏng, chúng tôi sẽ đánh dấu các nguyên tử để tính toán độ dịch chuyển bình phương trung bình và số lượng chuyển đổi.

Ngoài ra, để làm rõ hơn mối liên hệ giữa các quá trình động học với quá trình chuyển đổi giữa các ĐVCT, chúng tôi tiến hành lựa chọn và phân tích những tập hợp nguyên tử A_i có tính chất đặc biệt trong hệ. Tập hợp A_i gồm 150 nguyên tử Ge và 300 nguyên tử O với $i = 0, 1, 2, 3$ và 4. Với A_0 là tập hợp các nguyên tử được lựa chọn ngẫu nhiên trong hệ. A_1 và A_2 được lựa chọn từ các nguyên tử linh động nhất và kém linh động nhất. Nguyên tử linh động và kém linh động được định nghĩa là những nguyên tử mà độ dịch chuyển bình phương trung bình của chúng lớn hơn hoặc nhỏ hơn các nguyên tử còn lại trong hệ. Tương tự như vậy, tập hợp A_3 được lựa chọn từ nhóm các nguyên tử mà tại đó các chuyển đổi xảy ra thường xuyên, tập hợp A_4 được lựa chọn từ nhóm các nguyên tử mà tại đó các chuyển đổi ít xảy ra hơn. Đại lượng được xét tới là số lượng đám m_c và số lượng nguyên tử đám lớn nhất m_a . Trong nghiên cứu này, đám được hiểu là tập hợp các nguyên tử mà mỗi nguyên tử tồn tại liên kết với ít nhất một nguyên tử còn lại trong đám.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Vi cấu trúc

Bảng 1 liệt kê các thông số vi cấu trúc của vật liệu. Khoảng cách liên kết trung bình giữa các nguyên tử được xác định là vị trí cực đại đầu tiên của hàm PBXT cặp tương ứng. Bán kính ngắt r_c (vị trí cực tiểu ngay sau cực đại đầu tiên của hàm PBXT cặp) được sử dụng để xác định số phối trí trung bình của các nguyên tử. Hàm PBXT cặp Ge-O có hình dạng gần như không thay đổi khi áp suất thay đổi, vị trí đỉnh cực đại thứ nhất dao động trong khoảng tương đối nhỏ từ $1,74 \div 1,76$ Å. Hàm PBXT cặp O-O phụ thuộc nhẹ vào áp suất, có hình dáng tương đồng trong phạm vi áp suất được khảo sát. Vị trí đỉnh cực đại thứ nhất dao động trong khoảng từ $2,68 \div 2,82$ Å. Trái ngược lại, hàm PBXT cặp Ge-Ge phụ thuộc đáng kể vào áp suất. Vị trí đỉnh cực đại thứ nhất dao động trong khoảng từ $3,30 \div 3,36$ Å. Số phối trí Z_{Ge-O} và Z_{O-Ge} đều tăng khi áp suất tăng với giá trị tương ứng là $4,04 \div 4,70$ và $2,02 \div 2,35$. Số liệu thu được ở bảng 1 phù hợp với các nghiên cứu mô phỏng và thực nghiệm trước đó [1] – [3], [12].

Bảng 1. Thông số cấu trúc của các mẫu vật liệu GeO_2 lỏng ở nhiệt độ $T = 3500$ K và áp suất $0 \div 15$ GPa. Với r_{Ge-O} , r_{Ge-Ge} và r_{O-O} tương ứng là vị trí cực đại đầu tiên của hàm PBXT cặp Ge-O, Ge-Ge và O-O; Z_{Ge-O} và Z_{O-Ge} lần lượt là số phối trí trung bình của cặp Ge-O và O-Ge

P(Gpa)	0	3	6	9	12	15
r_{Ge-O} (Å)	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,76
r_{Ge-Ge} (Å)	3,32	3,3	3,3	3,34	3,32	3,36
r_{O-O} (Å)	2,82	2,8	2,78	2,74	2,7	2,68
Z_{Ge-O}	4,04	4,11	4,23	4,37	4,57	4,70
Z_{O-Ge}	2,02	2,06	2,12	2,19	2,28	2,35

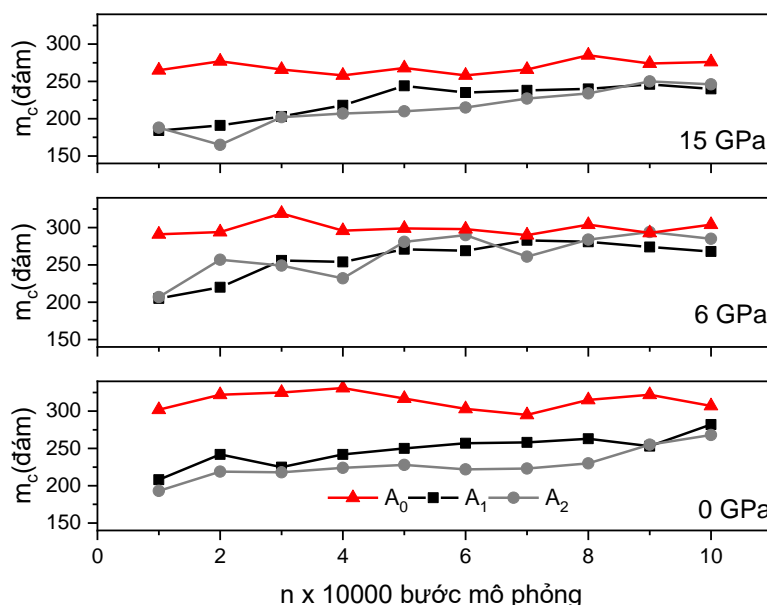
Bảng 2. Tỷ phần các đơn vị cấu trúc GeO_x ở nhiệt độ $T = 3500$ K và áp suất $0 \div 15$ GPa

P (GPa)	0	3	6	9	12	15
GeO_3 (%)	0,76	0,58	0,41	0,33	0,25	0,18
GeO_4 (%)	94,54	88,36	77,75	66,80	52,18	43,52
GeO_5 (%)	4,57	10,48	19,78	28,38	38,16	42,90
GeO_6 (%)	0,13	0,57	2,06	4,49	9,40	13,40

Sự thay đổi số phối trí này còn được thể hiện thông qua sự thay đổi tỉ phần của các ĐVCT khi áp suất thay đổi. ĐVCT GeO_x được xác định khi nguyên tử Ge có x nguyên tử O lân cận thỏa mãn điều kiện khoảng cách giữa nguyên tử Ge trung tâm và các nguyên tử O nhỏ hơn bán kính

ngắt r_c . Tương tự đối với các ĐVCT OGe_y. Trong vùng áp suất được khảo sát, chủ yếu tồn tại các ĐVCT GeO_x với $x = 3 \div 6$ và OGe_y với $y = 1 \div 4$. Tỉ phần từng loại ĐVCT GeO_x được chỉ ra ở bảng 2. Ở áp suất 0 GPa, các ĐVCT GeO₄ chiếm tới 94,54 %. Khi áp suất tăng, tỉ phần GeO₄ có xu hướng giảm, trong khi tỉ phần GeO₅ và GeO₆ tăng. Ở áp suất 15 GPa, tỉ phần GeO₄, GeO₅ và GeO₆ lần lượt là 43,52 %, 42,90 % và 13,40 %. Như vậy, với GeO₂ lỏng trong phạm vi áp suất 0 ÷ 15 GPa, chúng tôi cũng quan sát thấy xu hướng dịch chuyển từ mạng tứ diện sang mạng lục diện như được chỉ ra ở vật liệu GeO₂ thủy tinh. Các mẫu vật liệu GeO₂ lỏng được xây dựng là hoàn toàn đáng tin cậy để thực hiện những phân tích sâu hơn về mặt động học.

3.2. Động học

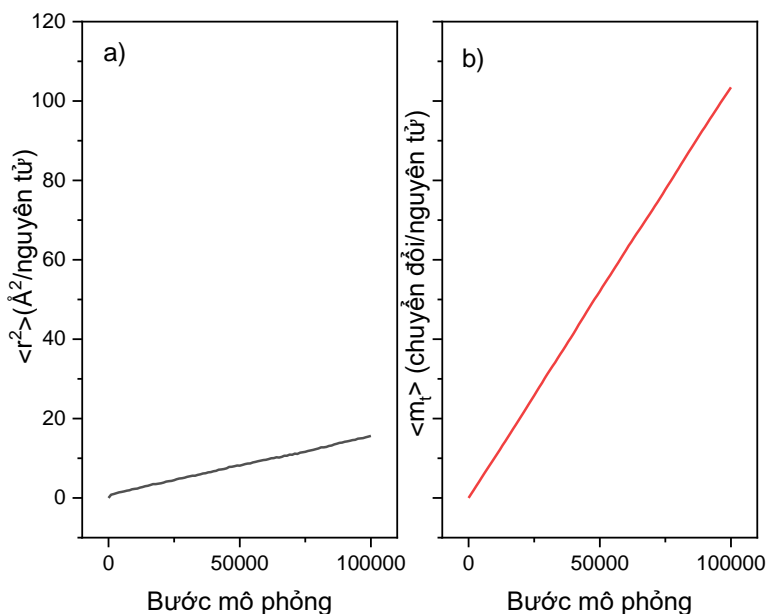


Hình 1. Số lượng đám (m_c) tạo bởi các nguyên tử thuộc nhóm A_0 , A_1 và A_2 tại các thời điểm mô phỏng khác nhau ở áp suất 0, 6 và 15 GPa

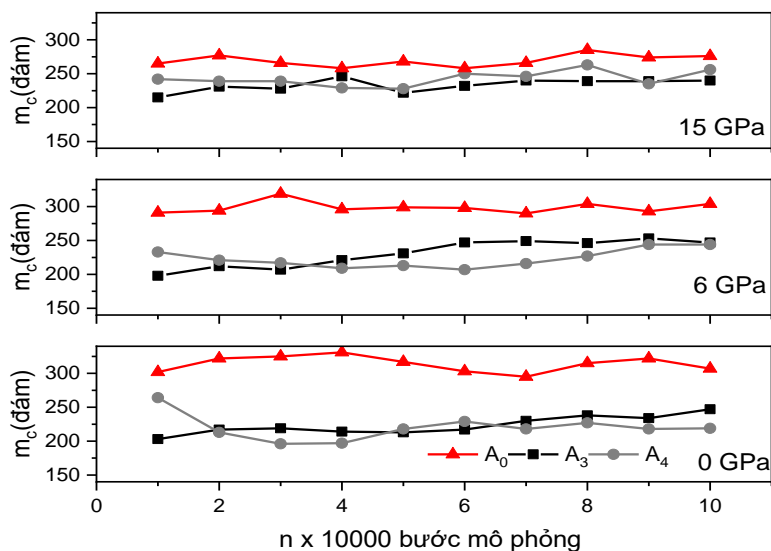
Kết quả khảo sát quá trình tạo đám của 3 nhóm nguyên tử A_0 , A_1 và A_2 tại các thời điểm mô phỏng khác nhau được biểu diễn ở hình 1. Ở áp suất 0 GPa, số lượng đám tạo bởi nhóm nguyên tử A_0 dao động trong khoảng 302 tới 331 đám, số lượng đám tạo bởi nhóm nguyên tử A_1 và A_2 lần lượt dao động trong khoảng 208 ÷ 282 và 193 ÷ 268 đám. Như vậy, số lượng đám tạo bởi các nguyên tử nhóm A_0 luôn lớn hơn so với nhóm A_1 và A_2 . Xu hướng tương tự cũng được quan sát tại các áp suất khác trong dải áp suất được khảo sát, nhưng thể hiện rõ rệt nhất ở 0 GPa. Kết quả khảo sát này cho thấy các nguyên tử linh động và kém linh động không phân bố đồng đều trong toàn bộ không gian mô phỏng, chúng có xu hướng chuyển động gần nhau và tạo thành các đám dẫn tới trong hệ tồn tại những miền mà nguyên tử linh động và những miền mà nguyên tử ở đây kém linh động.

Kết quả khảo sát độ dịch chuyển bình phương trung bình và số lượng chuyển đổi trung bình cho thấy chúng đều tăng tuyến tính khi số bước mô phỏng tăng (hình 2). Như vậy rõ ràng chuyển đổi đóng vai trò nhất định đối với quá trình động học trong hệ. Để làm rõ hơn vai trò của quá trình chuyển đổi chúng tôi tiếp tục tiến hành khảo sát quá trình tạo đám của 3 nhóm nguyên tử A_0 , A_3 và A_4 . Kết quả minh họa trên hình 3 cho thấy số lượng đám tạo bởi các nguyên tử nhóm A_0 luôn lớn hơn so với nhóm A_3 và A_4 . Xu hướng này được quan sát thấy ở tất cả các áp suất trong dải áp suất được khảo sát, nhưng thể hiện rõ ràng nhất ở áp suất 0 GPa. Sự kết đám của các nguyên tử xảy ra chuyển đổi thường xuyên và các nguyên tử ít xảy ra chuyển đổi còn được thể

hiện thông qua hình 4. Với nhóm A_0 , số nguyên tử của đám lớn nhất chỉ dao động trong khoảng $5 \div 11$ nguyên tử. Trong khi đó với nhóm A_3 và A_4 số lượng nguyên tử đám lớn nhất lần lượt là $11 \div 21$ và $11 \div 22$ nguyên tử (0 GPa).



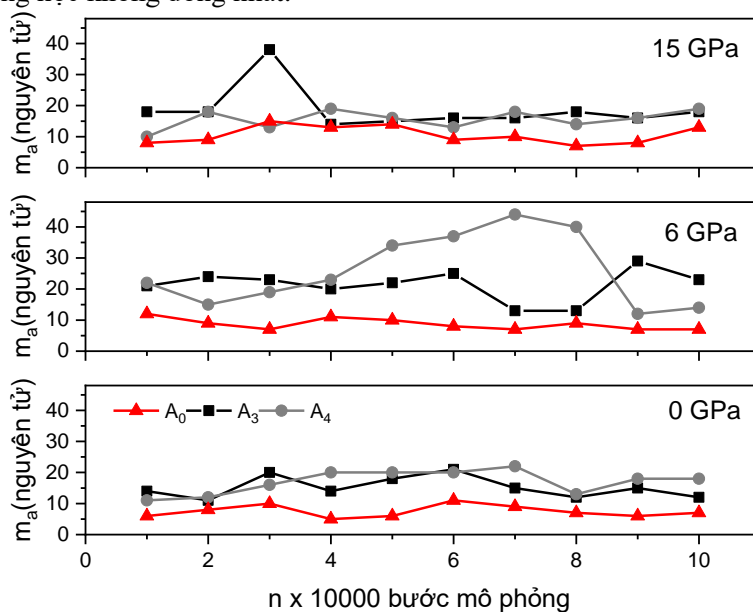
Hình 2. Độ dịch chuyển bình phương trung bình trên nguyên tử $\langle r^2 \rangle$ (hình a) và số lượng chuyển đổi trung bình trên nguyên tử $\langle m_t \rangle$ (hình b) ở áp suất 0 GPa



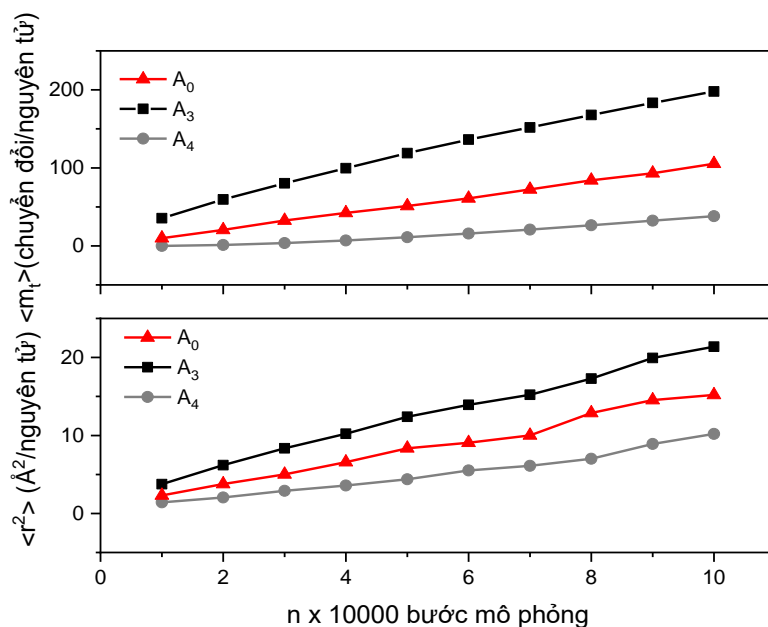
Hình 3. Số lượng đám (m_c) tạo bởi các nguyên tử thuộc nhóm A_0 , A_3 và A_4 tại các thời điểm mô phỏng khác nhau ở áp suất 0, 6 và 15 GPa

Số lượng chuyển đổi trung bình và độ dịch chuyển bình phương trung bình của các nguyên tử nhóm A_0 , A_3 và A_4 có mối tương quan lẫn nhau như được chỉ ra trên hình 5, đều giảm theo thứ tự $A_3 \rightarrow A_0 \rightarrow A_4$. Xu hướng tương tự cũng được quan sát thấy ở những áp suất lớn hơn. Sự khác biệt đáng kể về độ dịch chuyển bình phương trung bình của nhóm A_3 và A_4 cho thấy có mối liên hệ giữa chuyển đổi và độ linh động của nguyên tử. Chuyển đổi xảy ra thường xuyên ở vùng linh

động và ít xảy ra hơn ở vùng kém linh động. Trong không gian mô phỏng, luôn tồn tại những vùng mà tại đó các nguyên tử chuyển đổi thường xuyên tương ứng với vùng linh động và những vùng mà tại đó các nguyên tử ít khi xảy ra chuyển đổi tương ứng với vùng kém linh động. Như vậy, bằng cách tiếp cận mới nghiên cứu này tiếp tục khẳng định sự tồn tại động học không đồng nhất trong hệ GeO₂ lỏng, như đã được chỉ ra trong những nghiên cứu trước [8], [9]. Lần đầu tiên chúng tôi đã chỉ ra sự phân bố không đồng đều của các chuyển đổi trong không gian là nguyên nhân gây ra động học không đồng nhất.



Hình 4. Số lượng nguyên tử đám lớn nhất (m_a) tạo bởi các nguyên tử thuộc nhóm A_0 , A_3 và A_4 tại các thời điểm mô phỏng khác nhau ở áp suất 0, 6 và 15 GPa



Hình 5. Độ dịch chuyển bình phương trung bình ($\langle r^2 \rangle$) và số lượng chuyển đổi trung bình ($\langle m_t \rangle$) cho các nguyên tử thuộc nhóm A_0 , A_3 và A_4 tại các thời điểm mô phỏng khác nhau ở áp suất 0 GPa

4. Kết luận

Phương pháp mô phỏng động lực học phân tử được sử dụng để nghiên cứu hệ GeO_2 lỏng ở nhiệt độ 3500 K và áp suất $0 \div 15$ GPa. Các kết quả nghiên cứu vi cấu trúc cho thấy trong dải áp suất được khảo sát mạng GeO_2 lỏng được hình thành bởi các ĐVCT GeO_x với $x = 3 \div 6$ và OGe_y với $y = 1 \div 4$. Tỷ phần các ĐVCT thay đổi khi áp suất thay đổi. Chúng tôi cũng quan sát thấy xu hướng dịch chuyển từ mạng tứ diện sang mạng lục diện trong phạm vi áp suất được khảo sát. Về mặt động học, số lượng đám tạo bởi các nguyên tử nhóm A_0 luôn lớn hơn so với nhóm A_1 và A_2 , và thể hiện rõ nhất ở 0 GPa. Đây có thể xem là bằng chứng cho sự kết đám của các nguyên tử linh động nhất – kém linh động nhất so với các nguyên tử được lựa chọn ngẫu nhiên trong hệ. Sự kết đám này cho thấy động học trong hệ GeO_2 lỏng là không đồng nhất. Với nhóm A_0 , A_3 và A_4 , kết quả khảo sát quá trình tạo đám cũng cho thấy các nguyên tử chuyển đổi nhiều nhất và ít nhất cũng phân bố không đồng đều trong không gian. Độ dịch chuyển bình phương trung bình và số lượng chuyển đổi trung bình của các nguyên tử nhóm A_0 lớn hơn nhóm A_4 và nhỏ hơn nhóm A_3 . Như vậy, quá trình chuyển đổi giữa các ĐVCT ảnh hưởng tới tính linh động của nguyên tử. Sự phân bố không đồng đều của các chuyển đổi trong không gian dẫn tới sự hình thành các miền linh động ứng với các nguyên tử thường xuyên chuyển đổi và miền không linh động ứng với các nguyên tử ít xảy ra chuyển đổi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Q. Mei, S. Sinogeikin, G. Shen, S. Amin, C. J. Benmore, and K. Ding, “High-pressure x-ray diffraction measurements on vitreous GeO_2 under hydrostatic conditions,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 17, pp. 1–6, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.174113.
- [2] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. S. Henderson, “The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 ,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 45, 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/45/R01.
- [3] D. Marrocchelli, M. Salanne, and P. A. Madden, “High-pressure behaviour of GeO_2 : A simulation study,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 15, 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/15/152102.
- [4] Y. Kono, C. Kenney-Benson, D. Ikuta, Y. Shibazaki, Y. Wang, and G. Shen, “Ultrahigh-pressure polyamorphism in GeO_2 glass with coordination number > 6 ,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 13, pp. 3436–3441, 2016, doi: 10.1073/pnas.1524304113.
- [5] M. Guthrie, C. A. Tulk, C. J. Benmore, J. Xu, J. L. Yarger, D. D. Klug, J. S. Tse, H-k. Mao, and R. J. Hemley, “Formation and structure of a dense octahedral glass,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 11, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.93.115502.
- [6] K. H. Pham and V. H. Nguyen, “Simulation study of polymorphism and diffusion anomaly for SiO_2 and GeO_2 liquid,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 71, no. 1, pp. 105–110, 2009, doi: 10.1140/epjb/e2009-00276-2.
- [7] P. S. Salmon and A. Zeidler, “Networks under pressure: The development of in situ high-pressure neutron diffraction for glassy and liquid materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 13, 2015, Art. no. 133201, doi: 10.1088/0953-8984/27/13/133201.
- [8] T. L. Mai, T. T. H. Nguyen, V. H. Nguyen, and K. H. Pham, “Structure and dynamical heterogeneity in GeO_2 liquid: a new approach,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 92, no. 6, 2019, doi: 10.1140/epjb/e2019-100021-6.
- [9] T. T. H. Nguyen, T. L. Mai, V. H. Nguyen, and K. H. Pham, “Structural transformation and dynamical heterogeneity in germania melt under compression: Molecular dynamic simulation,” *Can. J. Phys.*, vol. 99, no. 12, pp. 1086–1094, 2021, doi: 10.1139/cjp-2020-0493.
- [10] Q. Mei, C. J. Benmore, and J. K. R. Weber, “Structure of liquid SiO_2 : A measurement by high-energy X-ray diffraction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 5, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.98.057802.
- [11] R. D. Oeffner and S. R. Elliott, “Interatomic potential for germanium dioxide fitted to an ab-initio energy surface,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 121, no. 22, 1999, Art. no. 708, doi: 10.1016/s0010-4655(06)70112-6.
- [12] X. Du and J. S. Tse, “Oxygen Packing Fraction and the Structure of Silicon and Germanium Oxide Glasses,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, no. 47, pp. 10726–10732, 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09357.