

# SiO<sub>2</sub>网络结构的分子模拟及玻璃化研究

许浩洋<sup>1</sup>, 刘俊<sup>1</sup>, 吴荣亮<sup>1\*</sup>, 杨小震<sup>2</sup>

<sup>1</sup>东华大学, 纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海

<sup>2</sup>中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京

Email: \*wurl@dhu.edu.cn

收稿日期: 2020年11月15日; 录用日期: 2020年12月18日; 发布日期: 2020年12月25日

## 摘要

玻璃是一种无序的材料, 缺乏晶体的周期性, 但在机械性能上类似固体。制作玻璃最常见的方法是快速冷却粘性液体以避免结晶, 尽管冷却获得玻璃这一方法已为人们所熟知, 但从液体转变成无定型刚性结构这一过程的微观机理还尚未被人们完全理解。经典分子动力学模拟作为一种研究物质微观结构的有效手段, 能够提供关于非晶材料静态结构和动态特性的详细信息, 为研究玻璃结构提供了科学可行的方法。在本工作中, 我们针对以往玻璃分子动力学模拟中无拓扑定义力场对高温和常温下物理性质描述无法兼顾的难题, 提出了一种变温拓扑构造方法, 在不同的温度下构建不同的SiO<sub>2</sub>无规网络拓扑结构用于熔体冷却玻璃化过程的分子动力学模拟。分析了熔体冷却玻璃化过程中的结构性质、力学性质与热力学性质变化, 我们发现变温拓扑构造方法能准确描述SiO<sub>2</sub>玻璃化过程中径向分布函数、体积、扩散系数、松弛时间等结构性质和力学性质, 并且对力学与热力学关系的描述符合Adam-Gibbs理论, 得到的协作重排区域尺寸在熔体冷却玻璃化过程中逐渐减小。

## 关键词

分子模拟, 网络结构, 玻璃化, 协作重排

# Molecular Simulation and Vitrification of SiO<sub>2</sub> Network Structure

Haoyang Xu<sup>1</sup>, Jun Liou<sup>1</sup>, Rongliang Wu<sup>1\*</sup>, Xiaozhen Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: \*wurl@dhu.edu.cn

\*通讯作者。

---

Received: Nov. 15<sup>th</sup>, 2020; accepted: Dec. 18<sup>th</sup>, 2020; published: Dec. 25<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

Glass is an amorphous material which lacks the periodicity of crystals and behaves as solid in mechanical properties. The most common method to make glass is cooling the viscous liquid quickly to avoid crystallization. Although the method of obtaining glass by cooling is well known, the microscopic mechanism of the transition from liquid to amorphous rigid structure is not fully understood. As an effective means to study the microstructure of materials, classical molecular dynamics simulation can provide detailed information about the static structure and dynamic characteristics of amorphous materials and give the scientific and feasible method for the study of glass structure. In this work, we aim at the problem that the same force field cannot describe the physical properties at high temperature and normal temperature in the previous glass molecular dynamics simulation simultaneously. A method of topological construction of variable temperature was proposed by us, and various topological structures of SiO<sub>2</sub> random network were obtained at different temperatures for molecular dynamics simulation of melt cooling vitrification process. The changes of structural properties, kinetic properties and thermodynamic properties in melt cooling vitrification process were analyzed. It is found that the variable temperature topological construction method can accurately describe the variation law of structural properties and dynamic properties such as radial distribution function, volume, diffusion coefficient and relaxation time with temperature in SiO<sub>2</sub> vitrification process, and the description of the relationship between dynamics and thermodynamics in vitrification conforms to Adam-Gibbs theory.

## Keywords

Molecular Dynamics Simulation, Network Structure, Glass Transition, Cooperative Rearrangement

---

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

硅基玻璃的结构可以看作由 Si 元素构成基本骨架的连续随机网络[1]，并且网络拓扑结构(原子的键接关系)受多种因素影响，比如温度、压力和制备条件。玻璃的化学组成和化学计量比也会导致网络拓扑差异，例如，BeCl<sub>2</sub>、GeSe<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>等玻璃系统(在环境压力下)与 SiO<sub>2</sub>有类似的化学计量比，所以它们的网络拓扑结构都是由[MX4]类型的四面体(CP)构成的，关键区别在于相邻四面体之间的角度(由桥接阴离子的极化率控制) [2]，四面体相连接的拓扑结构导致在这一类网络在多个空间尺度上存在着有序结构(短程有序和中程有序)，而温度和压力等环境因素通过改变 CP 间的连接角度和 CP 自身的几何结构(例如高压下原子近邻的配位数增多)来改变网络拓扑[3] [4] [5]。这种网络拓扑随温度或压力变化的现象是玻璃结构的重要特征，对于液体的玻璃化研究有重要意义。

石英玻璃中的Si-O键兼具共价键与离子键成分，选择合适的力场与构建合理的初始结构是石英玻璃分子动力学模拟的关键。在以往的玻璃体系分子模拟工作中，大多是在确定好力场后，使用对应的晶体作为初始结构，在高温下平衡熔融得到液体结构，最终通过降温退火模拟得到玻璃结构[6] [7] [8]。这一

类方法中使用的势函数没有拓扑的定义，比如在Tersoff [7]多体势中引入了键级函数，通过原子间距离判断化学键的强弱，原子周围的配位情况由键级大小判定；或是直接以非对称的离子型对势(FB [9], TTAM [10], Morse [11])描述所有原子对的相互作用[12]。玻璃在高温与常温下的结构性质表现出巨大差异，化学键的断裂与重连导致网络拓扑重构，从而改变势能面形貌[13] [14] [15]。所以无拓扑定义的力场通常无法描述玻璃随温度变化的结构性质，比如多体势能较好地描述常温下石英玻璃中 $[SiO_4]$ 四面体结构以及四面体间形成的中程序结构[16] [17] [18]，但多原子约束作用使其不能描述高温下Si-O键的断裂与体积变化的不规则性，不利于高温下离子迁移扩散等运输性质的研究；离子型对势能很好地描述高温下Si-O键的断裂[7] [19] [20]，可以模拟高温下的离子迁移与扩散过程，但由于势函数中缺少键角能项，无法描述常温下 $[SiO_4]$ 四面体的对称结构。所以无拓扑定义的力场对玻璃高温和常温下物理性质的描述通常是以兼顾的，这一问题主要来源于玻璃在高温和常温下拓扑的明显差异，如高温下化学键断裂形成稀疏网络并伴随着 $[SiO_4]$ 四面体对称性破坏，低温下体积收缩形成的紧密网络与稳定的 $[SiO_4]$ 四面体结构。因此利用含拓扑定义的力场描述随温度变化的网络结构中原子间相互作用，可以体现玻璃在不同温度下的结构差异，并有可能准确描述熔体冷却玻璃化过程中的热力学变化规律。

在本工作中，提出了一种变温拓扑构造的方法，在不同的温度下得到不同的 $SiO_2$ 无规网络拓扑结构用于熔体冷却玻璃化过程的分子动力学模拟。并验证这种变温拓扑构造方法应用在玻璃分子动力学模拟中的科学性与可行性。

## 2. 模拟方法

### 2.1. $SiO_2$ 液体冷却退火模拟

离子型对势能很好地描述玻璃熔体中原子的迁移扩散过程，我们使用 Ersan Demiralp 等人[21]提出的离子型对势 Morse-Stretch 势函数模拟  $SiO_2$  熔体冷却退火过程，该势函数包含了非静电相互作用(短程泡利斥力、色散力、共价力等)，其形式如下：

$$U_{MS}(R) = D_0 \left( e^{\gamma(1-R/R_0)} - 2e^{(\gamma/2)(1-R/R_0)} \right) \quad (1)$$

其中， $D_0$ 为势阱深度， $\gamma$ 是与势作用宽度相关的参数， $R_0$ 对应原子间作用的平衡距离。 $SiO_2$ 玻璃的 MS 势参数如表 1 所示。

**Table 1.** Morse-Stretch potential parameter of  $SiO_2$  glass

**表 1.**  $SiO_2$ 玻璃的 Morse-stretch 势参数

	$R_0(\text{\AA})$	$D_0$ (kcal/mol)	$\gamma$
O-O	3.7835	0.5363	10.4112
Si-Si	3.4103	0.2956	11.7139
Si-O	1.6148	45.99770	8.8022

如图 1(a)，为 $\alpha-SiO_2$ 晶胞在 xyz 三个方向上扩胞后得到  $3.28 \text{ nm} \times 3.28 \text{ nm} \times 3.28 \text{ nm}$  的超胞，以该超胞作为初始结构，用表 1 中的 Morse-Stretch 势参数描述原子间相互作用，将晶体结构从 300 K 升温至 3000 K 进行 10 ns 的 NPT 模拟，随后在 3000 K 下作 10 ns 的 NPT 平衡模拟得到  $SiO_2$  的熔体结构，熔体密度为  $1.87 \text{ g/cm}^3$ 。最后将熔体  $SiO_2$  从 3000 K 降温至 300 K 进行 20 ns 的退火模拟。

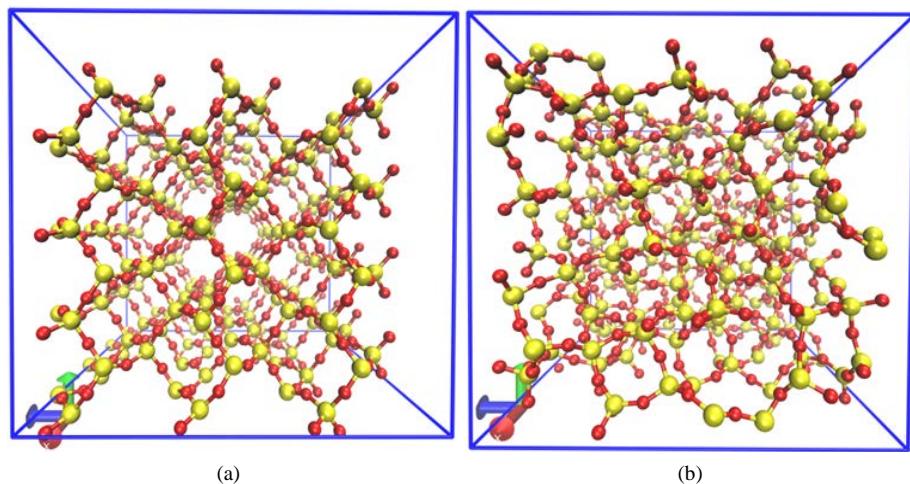
### 2.2. 网络拓扑结构构建

在 300~3000 K 温度范围抽取 18 个退火点温度下的结构，以 0.2 nm 为截断距离判断 Si-O 键的形成，

构造不同退火温度下的网络拓扑，用含拓扑定义的 OPLS 力场描述网络结构中原子的相互作用。

$$E = \sum_{bonds} K_r (r - r_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals,n} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \phi_0)] \\ + \sum_{i>j} f_{ij} \left( \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (2)$$

方程(2)为 OPLS 力场中的势函数，等号右侧的项分别对应键伸缩势、键角弯曲势、二面角扭转势与非键作用势。将网络结构分别在对应温度下作 10 ns 的 NPT 平衡模拟与 10 ns 的 NPT 平衡采样。如图 1(b)，得到了 300 K 下的  $\text{SiO}_2$  玻璃结构，密度为  $2.34 \text{ g/cm}^3$ ，与实验值相近。

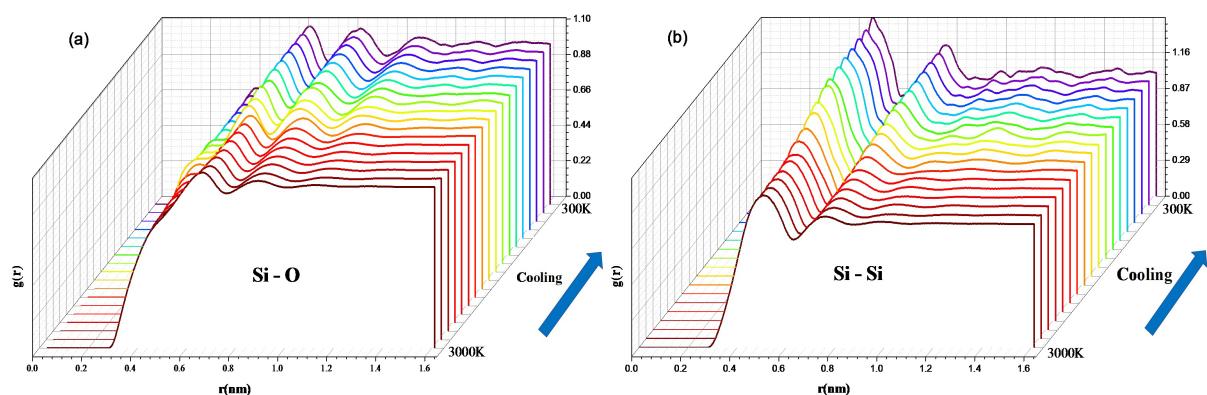


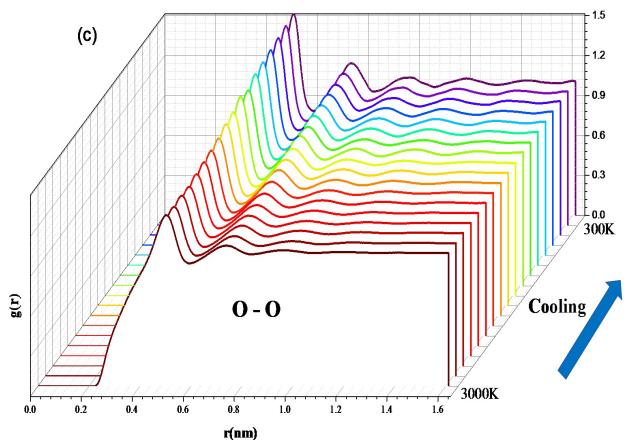
**Figure 1.** (a) Crystal structure of  $\text{SiO}_2$ ; (b) glass structure of  $\text{SiO}_2$   
**图 1.** (a)  $\alpha\text{-SiO}_2$  晶体结构；(b)  $\text{SiO}_2$  玻璃结构

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 结构性质

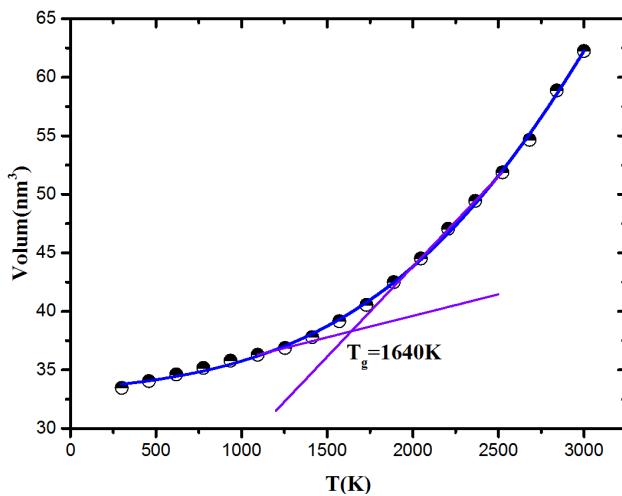
计算了不同温度下的径向分布函数，如图 2，随着温度降低，各个原子对的径向分布图中第一峰和第二峰( $0\sim1 \text{ nm}$ )的强度明显增大，说明冷却过程中体系短程序与中程序增多。另外在 Si-O 的径向分布图中，温度降至 1700 K 左右第一峰位置向左移动，温度降至 1700 K 以下，峰位置不再有明显变化，说明该温度下自由体积已降至最小，体系可能发生了玻璃化转变。





**Figure 2.** (a) RDF of Si-O atomic pair; (b) RDF of Si-Si atomic pair; (c) RDF of O-O atomic pair  
**图 2.** (a) Si-O 原子对径向分布函数；(b) Si-Si 原子对径向分布函数；(c) O-O 原子对径向分布函数

如图 3, 从温度体积 - 曲线可以看出熔体冷却过程中伴随着 Si-O 键的形成, 网络密度逐渐增大, 体积收缩, 并在 1640 K 左右出现了玻璃化转变, 与径向分布函数的结果一致。以上结果表明变温拓扑构造方法能很好地描述  $\text{SiO}_2$  熔体冷却玻璃化过程的结构性质变化。



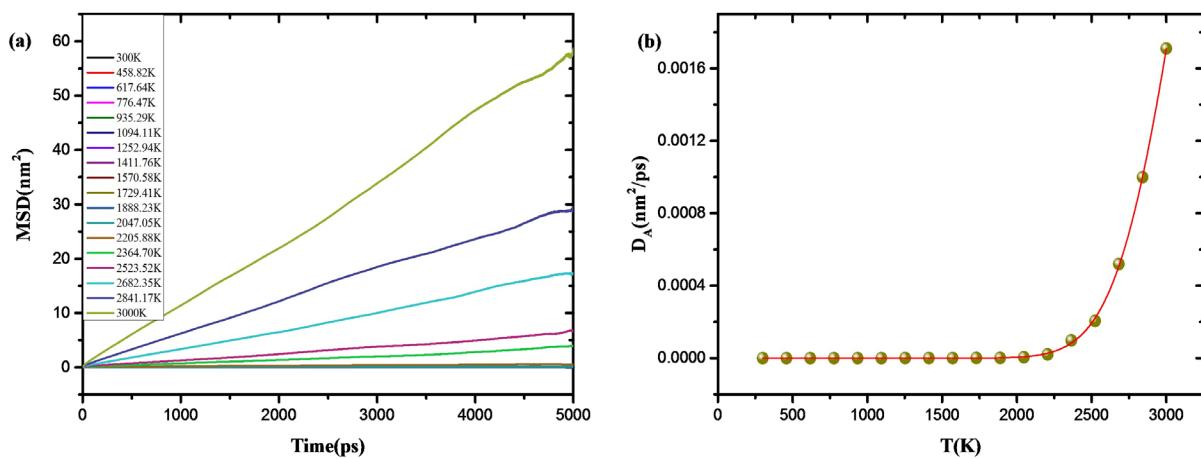
**Figure 3.** Volume-Temperature curve during melt cooling process  
**图 3.** 熔体冷却过程的体积 - 温度曲线

### 3.2. 动力学性质

为研究熔体冷却玻璃化过程中的动力学变化行为, 我们计算了不同温度下的扩散系数与松弛时间。如图 4(a), 从 MSD 随时间的变化曲线可以看出, 高温下大量化学键断裂形成稀疏的网络结构使得原子表现出类似于液体中扩散行为, 而低温下则表现出固体中原子的扩散行为。通过拟合均方位移 MSD-时间曲线得到扩散系数  $D_A$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left\langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \right\rangle_{i \in A} = 6D_A t \quad (3)$$

如图 4(b), 在  $\text{SiO}_2$  熔体冷却至玻璃化温度  $T_g$  前, 原子的自扩散系数急剧降低, 当温度冷却至  $T_g$  时, 自扩散系数减小了 4 个数量级, 此时体系发生了严重的动力学粘滞现象。



**Figure 4.** (a) MSD-time curve at different temperature; (b) The diffusion coefficient varies with temperature  
**图 4.** (a) 不同温度下均方位移(MSD)随时间变化曲线；(b) 扩散系数随温度变化图

用二面角自相关函数(TACF)表达体系的结构松弛：

$$C(t) = \langle \cos[\varphi(t) - \varphi(0)] \rangle \quad (4)$$

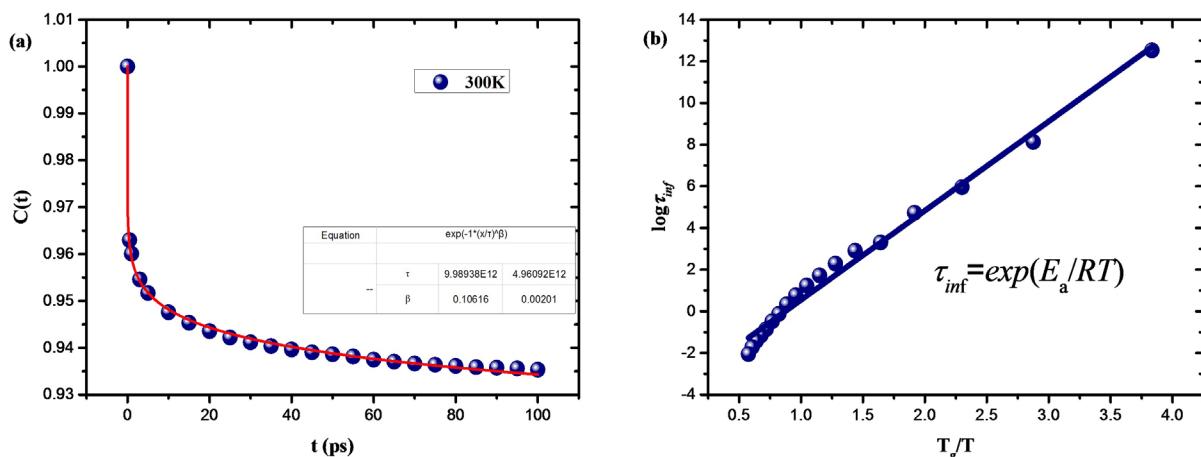
通过 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程[22] [23] [24] 拟合自相关系数随时间的变化关系：

$$C(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} \quad (5)$$

如图 5(a)，为 300 K 下二面角自相关系数  $C(t)$  随时间变化的拟合曲线，其中拟合参数  $\beta < 1$ ，表明了玻璃结构中的非指数弛豫行为[25] [26] [27]，拟合参数  $\tau$  为特征松弛时间。将拟合参数  $\tau$  与  $\beta$  带入 Gamma 函数求解得到体系的松弛时间  $\tau_{inf}$ 。

$$\tau_{inf} = \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}} dt = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (6)$$

如图 5(b)，从  $T_g$  标度的松弛时间 - 温度图中可以看出由变温拓扑构造方法得到的玻璃松弛时间随温度变化符合 Arrhenius 关系，表明 SiO<sub>2</sub> 具有强液体结构。



**Figure 5.** (a) The fitting curve of dihedral Angle autocorrelation coefficient changing with time at 300 K; (b) Relaxation time-temperature curve of  $T_g$  scale  
**图 5.** (a) 300 K 下二面角自相关系数随时间变化的拟合曲线；(b)  $T_g$  标度的松弛时间 - 温度变化曲线

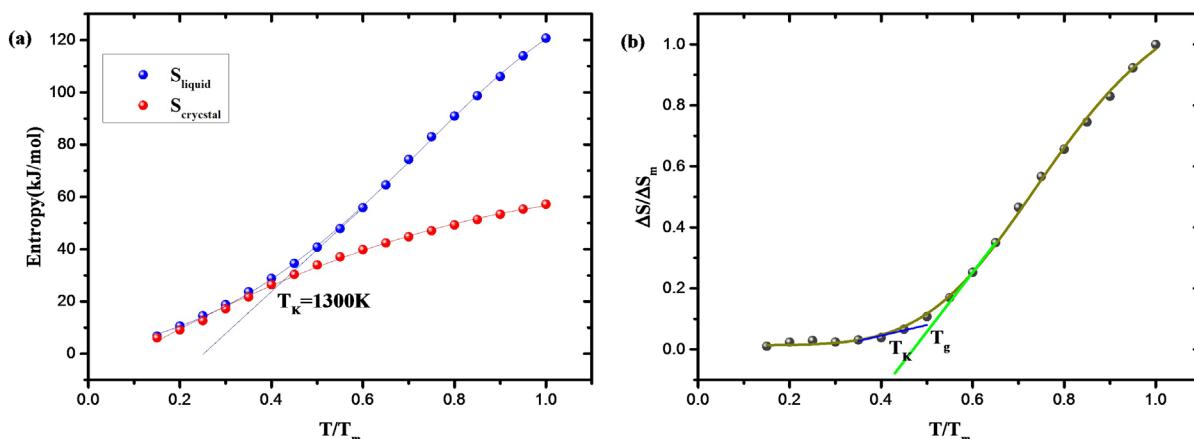
### 3.3. 热力学性质

在上文的内容中我们验证了变温拓扑构造方法用于分析  $\text{SiO}_2$  熔体冷却玻璃化过程中结构性质、运输性质和动力学性质的可行性，为研究液体冷却玻璃化过程的热力学变化，我们对不同温度下体系运动轨迹进行简正振动分析，并根据 Schlitter 公式[28]计算了  $\text{SiO}_2$  熔体冷却过程中的液体熵  $S_{\text{liquid}}$  以及相应温度下的晶体熵  $S_{\text{crystal}}$ 。

$$S = \frac{1}{2} k_B \ln \left[ \det \left( E + \frac{4\pi^2 k_B T e^2}{h^2} M \sigma \right) \right] \quad (7)$$

其中  $M$  为质量加权矩阵， $\sigma$  为原子坐标的协方差矩阵， $E$  为单位矩阵， $h$  为普朗克常量。如图 6(a)，从液体熵和晶体熵随温度的变化图可以看出，液体在熔化温度  $T_m$  下的熵高于相应晶体的熵，由于液体的热容比晶体高，这种熵差在过冷时减小。拟合  $T_g$  以上的液体熵曲线并向低温区外推相交于晶体熵曲线，得到了  $\text{SiO}_2$  液体的 Kauzmann 温度  $T_K = 1300 \text{ K}$ 。

计算了以熔融熵标度的剩余熵  $\Delta S / \Delta S_m$ ，其中  $\Delta S = S_{\text{liquid}} - S_{\text{crystal}}$ ，熔融熵  $\Delta S_m = \Delta S(T_m)$ 。如图 6(b)，以  $\Delta S / \Delta S_m$  对  $T/T_m$  作图，可以看出在温度降至 Kauzmann 温度前玻璃化转变的介入避免了剩余熵在非零温度下归零，这表明玻璃的动力学和热力学之间存在着联系。从该分析中产生的热力学观点认为，实验室的玻璃化转变是一种向理想玻璃发生基本热力学转变的动力学控制。因此变温拓扑构造方法除了对玻璃转变动力学有很好的描述，也准确反映了液体冷却玻璃化过程的热力学变化，对剩余熵与温度变化关系的描述也符合玻璃化转变的热力学观点[29]。



**Figure 6.** (a) Entropy of  $\text{SiO}_2$  liquid and entropy of  $\text{SiO}_2$  crystal changing with temperature; (b) Residual entropy-temperature curve with  $T_m$  scale

**图 6.** (a)  $\text{SiO}_2$  液体熵与晶体熵随温度变化图；(b)  $T_m$  标度的剩余熵-温度图

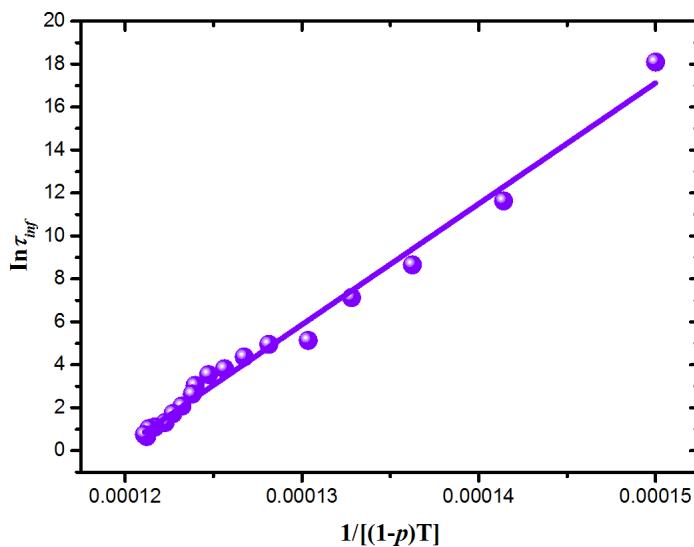
除了动力学与热力学变化外，在玻璃转变的研究中我们往往对动力学与热力学之间的联系更感兴趣。Adam、Gibbs 等人[30]在玻璃转变的动力学和热力学之间提供了一种启发性的联系，即 Adam-Gibbs 模型  $\tau_{\text{inf}} = A \exp(C/TS_c)$ ，它描述了体系的构型熵  $S_c$  与松弛时间  $\tau_{\text{inf}}$  的数量关系。我们计算了  $\text{SiO}_2$  玻璃网络的构型熵  $S_c$ ，并结合上文中的松弛时间  $\tau_{\text{inf}}$  来验证变温拓扑构造方法对玻璃化过程的描述是否符合 Adam-Gibbs 模型，由于构型熵的计算需要采样大量的构型，以目前的计算机水平无法实现，所以在这里我们使用键渗透模型对构型熵进行估算[31]。根据一维渗透模型，通过  $\text{SiO}_2$  熔体冷却过程中不同温度下的网络密度  $p$  估算构型熵  $S_c$ ：

$$S_c = (1-p) S_c^0 \quad (8)$$

其中  $p$  为网络密度, 即网络中的 Si-O 键数目  $N_{\text{bond}}$  与 4 倍 Si 原子总数  $4N_{\text{Si}}$  的比值  $p = N_{\text{bond}}/4N_{\text{Si}}$ ,  $S_c^0$  对应熔体的构型熵。将上式带入上述的 Adam-Gibbs 模型得到:

$$\tau_{\text{inf}} = A \exp \left[ \frac{B/S_c^0}{(1-p)T} \right] \quad (9)$$

在方程(9)中,  $A$ 、 $B$ 、 $S_c^0$  是与网络密度  $p$  无关的常数, 如图 7, 利用方程(9)拟合了松弛时间  $\ln \tau_{\text{inf}}$  与  $(1-p)T$  之间的关系, 可以看出变温拓扑构造方法对松弛时间与构型熵之间的关系描述与 Adam-Gibbs 模型相符, 能够准确描述玻璃化过程中动力学与热力学之间的关系。由于 Adam-Gibbs 模型的推导中引入协作重排子系统概念, 体系的构型熵与协作重排子系统中的粒子数目有关, 而在以往的无拓扑定义的玻璃分子动力学模拟中, 仅依靠降温过程限制体系构型无法体现原子间的协同运动关系, 因而难以得到符合 Adam-Gibbs 模型的计算结果。



**Figure 7.** The curve of relaxation time changing with network density  
**图 7.** 松弛时间随网络密度的变化图

在推导 AG 模型时, Adam 和 Gibbs 引入了协作重排区域(CRR)的概念, 但他们推导过程的一个缺陷是没有提供关于这些区域大小的信息与计算方法, 在下面的内容中我们根据 Trap 模型[32]结合自由能面(Free energy landscape)结构研究了温度对 CRR 尺寸的影响。

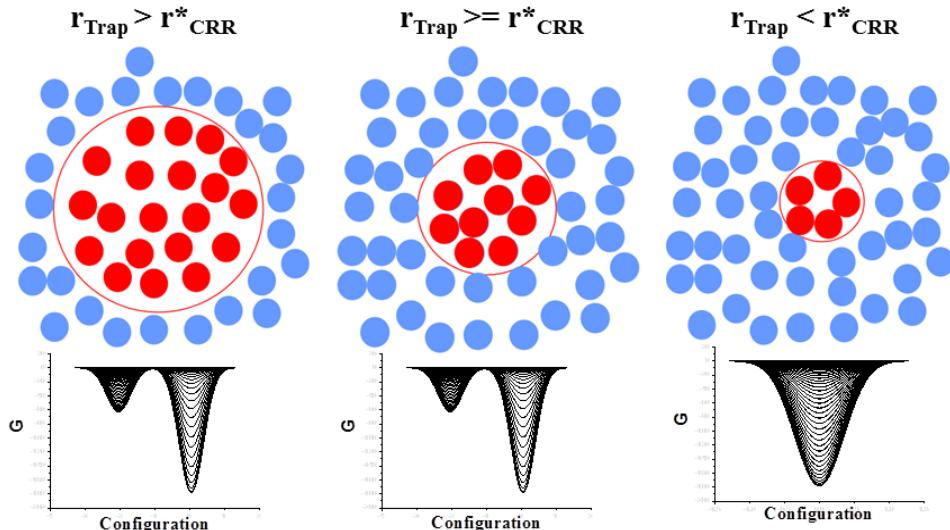
### 3.4. 协作重排区域尺寸(CRR)

协作重排区域(CRR)是由 Adam 和 Gibbs 提出的用于理解玻璃化转变的重要概念。在他们的理论中, 结构弛豫是由 CRR 中的粒子重排引起的。后来 Takashi Yoshidome 等人 [33] [34] [35] 将 CRR 与自由能面联系起来并给出了 CRR 的微观定义。即在自由能面上, 结构弛豫对应了从一个盆地到邻近盆地的过渡, 并且该过程中所涉及的粒子不是系统中的全体粒子, 而是某些粒子, 这些粒子被认为是 CRR 中的粒子, 同时也是处于两个相邻盆地之间的激发态上的协同运动粒子。所以根据 Takashi Yoshidome 等人的观点, 可以直接从自由能面的结构中得到 CRR 中粒子数, 但他们的工作是利用介观密度泛函理论方法对硬球粒子模型组成的玻璃结构进行自由能最小化等到自由能面, 无法体现结构弛豫的真实动力学过程。在本工作中, 我们利用 Metadynamics [36] 方法构建  $\text{SiO}_2$  玻璃结构的自由能面, 并从自由能面结构中判断 CRR 中的粒子数。

如图 8, 根据 Trap [37] 模型, 将体系中的部分原子限制在球形区域(以下称为 Trap 区域)内运动, 并将区

域外的原子位置冻结。通过不断调整Trap区域的半径  $r_{Trap}$  寻找能使区域内原子发生协作重排的最小半径  $r_{CRR}^*$ 。

对 Trap 区域内的体系进行二面角主成分分析 dihedral PCA [38] (下面简称 dPCA) 得到体系运动的特征方向，并将轨迹投影在特征方向上得到主模。将 dPCA 分析中协方差矩阵最大的两个特征值所对应的特征向量记为  $e_1$ 、 $e_2$ 。轨迹在  $e_1$ 、 $e_2$  上的投影记为 PCA-1、PCA-2。以 PCA-1、PCA-2 作为集中变量(collective variables)CVs 进行 Metadynamics 增强采样[39]得到沿着集中变量方向上的自由能面。

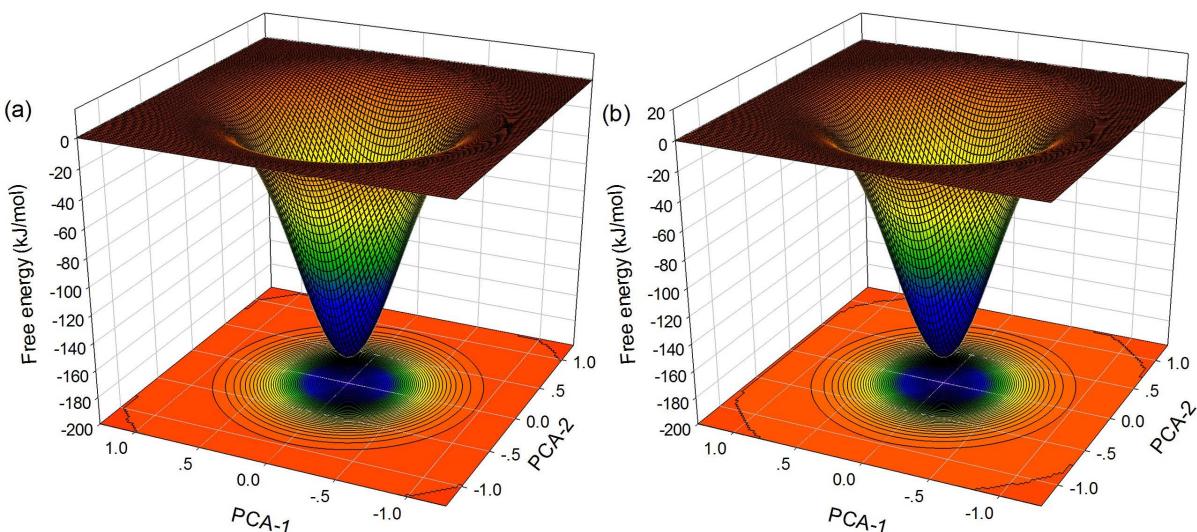


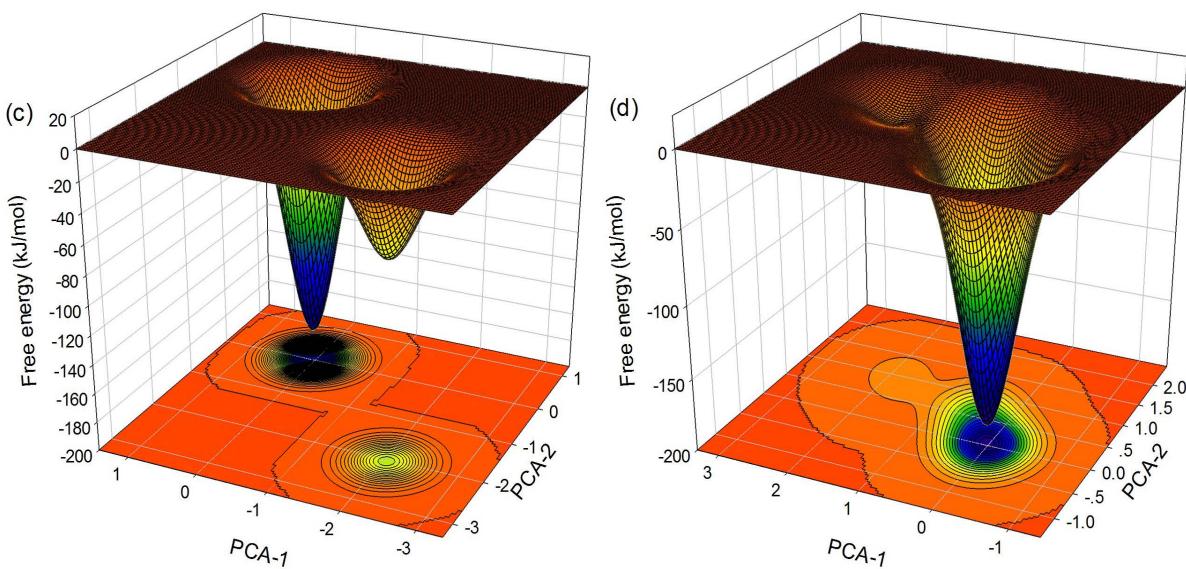
**Figure 8.** Trap model

图 8. Trap 模型示意图

将  $r_{Trap}^2$  以  $0.01 \text{ nm}^2$  的步长逐步缩小，当自由能面上出现相邻盆地之间相互转化的鞍点时，便认为 Trap 区域内的原子发生了协作重排，即  $r_{Trap} > r_{CRR}^*$ 。反之  $r_{Trap} < r_{CRR}^*$ 。

如图 9，为  $935 \text{ K}$  温度下  $r_{Trap}$  分别为  $0.5292 \text{ nm}$ 、 $0.5385 \text{ nm}$ 、 $0.5441 \text{ nm}$ 、 $0.5450 \text{ nm}$  所对应的自由能面。可以看出  $r_{Trap} \leq 0.5385 \text{ nm}$  时，Trap 区域内原子没有发生协作重排(自由能面上无鞍点)，而  $r_{Trap} \geq 0.5441 \text{ nm}$  时，Trap 区域内原子发生了协作重排，于是我们认为  $935 \text{ K}$  温度下体系的协作重排区域最小尺寸  $r_{CRR}^*$  为  $0.5441 \text{ nm}$ ，得到区域内原子数  $N_{atoms}^*$  为 45。

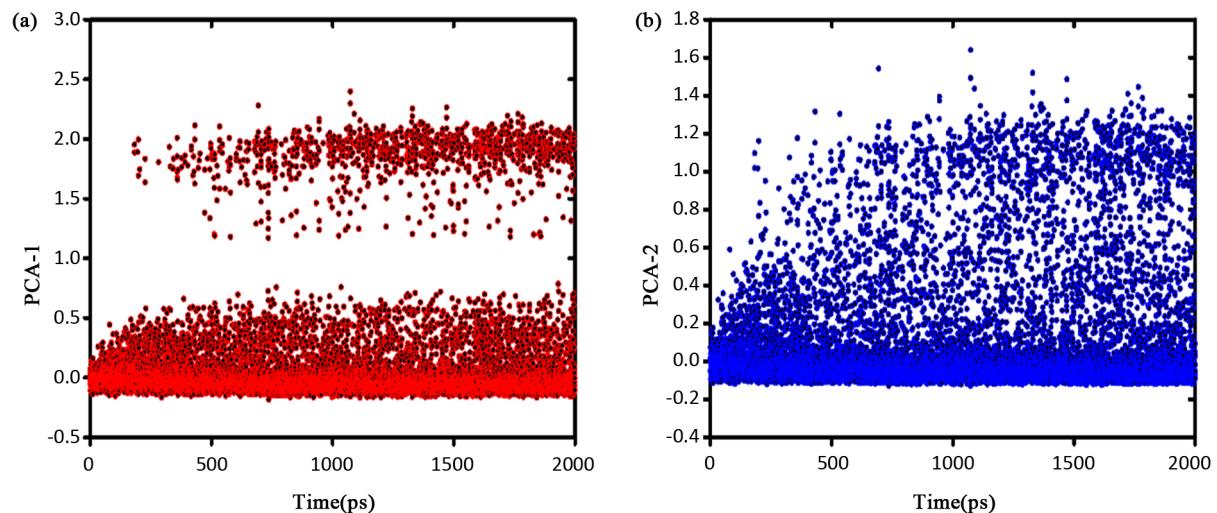




**Figure 9.** Free energy landscape with (a)  $r_{Trap} = 0.5292 \text{ nm}$ ; (b)  $r_{Trap} = 0.5385 \text{ nm}$ ; (c)  $r_{Trap} = 0.5441 \text{ nm}$ ; (d)  $r_{Trap} = 0.5450 \text{ nm}$

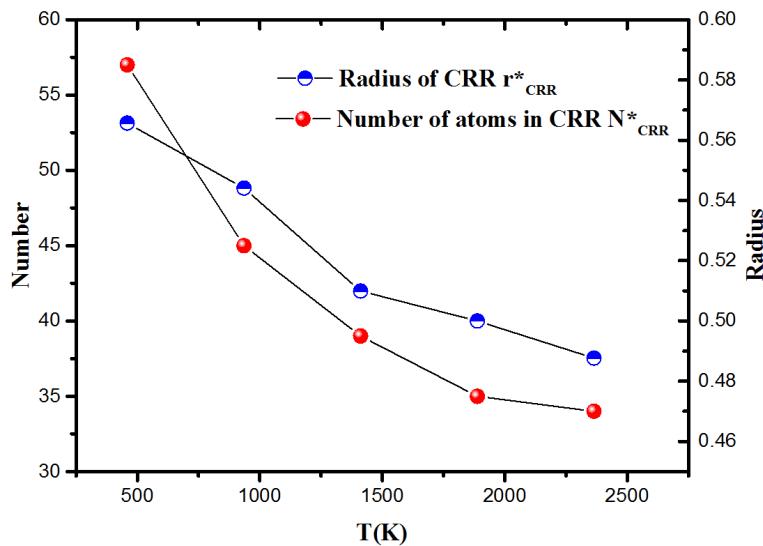
**图 9.** 935 K 温度下 Trap 区域半径分别为(a)  $r_{Trap} = 0.5292 \text{ nm}$ ; (b)  $r_{Trap} = 0.5385 \text{ nm}$ ; (c)  $r_{Trap} = 0.5441 \text{ nm}$ ; (d)  $r_{Trap} = 0.5450 \text{ nm}$  所对应的自由能面

将集中变量CVs对时间作图以观察协作重排动态过程。如**图 10**, 为 935 K 温度下  $r_{Trap} = 0.5450 \text{ nm}$  的体系中CVs随模拟时间的变化图, 可以看出, 体系初始状态对应CVs=0附近的盆地, 在模拟的前 200 ps 内体系状态处于该盆地中。200 ps后体系采样勘测到近邻盆地, 此时CRR内的原子越过能垒发生协作重排, 随后在两个盆地间来回作构象跃迁。



**Figure 10.** (a) Collective variable PCA-1 changing with time; (b) Collective variable PCA-2 changing with time  
**图 10.** (a) 集中变量 PCA-1 随时间变化图; (b) 集中变量 PCA-2 随时间变化图

按照上述方法计算了熔体冷却过程中的 5 个退火温度下 CRR 的最小尺寸  $r_{CRR}^*$  和 CRR 中的原子数  $N_{atoms}^*$ 。如**图 11**, 可以看出, CRR 最小尺寸以及其中的原子数随着温度的降低而增加, 说明冷却过程中系统构型采样数量减少导致了原子的协同运动加剧, 从而增大了协作重排尺寸。



**Figure 11.** Number of atoms in CRR and minimum size of CRR at different temperature

**图 11.** CRR 中的原子数  $N^*_{atoms}$  和 CRR 最小尺寸  $r^*_{CRR}$  随温度的变化图

#### 4. 总结

在本工作中，我们首先用离子型对势(Morse-Strench势)描述SiO<sub>2</sub>熔体中的原子相互作用，通过在Si-O原子间设置截断距离得到各个退火点温度下的无规网络拓扑。用含有拓扑定义的力场描述网络结构中原子相互作用，研究了SiO<sub>2</sub>熔体冷却玻璃化过程中的结构性质、动力学性质与热力学性质随温度的变化规律，验证了这种变温拓扑构造方法应用在玻璃分子动力学模拟中的科学性与可行性。我们得到了以下结论：

- 1) 变温拓扑构造方法能很好地描述SiO<sub>2</sub>熔体冷却玻璃化过程中的结构性质变化，得到的扩散系数在Tg前后有数量级的变化，松弛时间与温度表现Arrhenius行为，符合SiO<sub>2</sub>强液体结构。
- 2) SiO<sub>2</sub>熔体在降至Kauzmann温度前玻璃化转变介入避免了剩余熵在非零温度下归零，表明玻璃化转变的动力学和热力学之间存在着联系，得到的构型熵与松弛时间符合Adam-Gibbs理论模型，变温拓扑构造方法能够准确描述玻璃化过程中动力学与热力学之间的关系。
- 3) SiO<sub>2</sub>熔体冷却过程中协作重排区域(CRR)尺寸不断减小，表明冷却过程中系统构型采样数量减少导致了原子的协同运动加剧，从而增大了协作重排尺寸。

#### 参考文献

- [1] Wright, A.C. and Thorpe, M.F. (2013) Eighty Years of Random Networks. *Physica Status Solidi (B)*, **250**, 931-936. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248500>
- [2] Wilson, M. (2012) Model Investigations of Network-Forming Materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 12701-12714. <https://doi.org/10.1039/c2cp41644a>
- [3] Madden, P.A. and Wilson, M. (1996) “Covalent” Effects in “Ionic” Systems. *Chemical Society Reviews*, **25**, 339. <https://doi.org/10.1039/CS9962500339>
- [4] Bauchy, M. and Micoulaut, M. (2015) Densified Network Glasses and Liquids with Thermodynamically Reversible and Structurally Adaptive Behaviour. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6398. <https://doi.org/10.1038/ncomms7398>
- [5] Bouzid, A., Pizsey, K.J., Zeidler, A., et al. (2016) Pressure-Induced Structural Changes in the Network-Forming Isostatic Glass GeSe<sub>4</sub>: An Investigation by Neutron Diffraction and First-Principles Molecular Dynamics. *Physical Review*

- B*, **93**, 014202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014202>
- [6] Takada, A., Richet, P., Cattlow, C.R.A. and Price, G.D. (2004) Molecular Dynamics Simulations of Vitreous Silica Structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **345-346**, 224-229. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.247>
- [7] Munetoh, S., Motooka, T., Moriguchi, K. and Shintani, A. (2007) Interatomic Potential for Si-O Systems Using Tersoff Parameterization. *Computational Materials Science*, **39**, 334-339. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.06.010>
- [8] Kuzuu, N., Yoshie, H., Tamai, Y. and Wang, C. (2004) Molecular Dynamics Study of Temperature Dependence of Volume of Amorphous Silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **349**, 319-330. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.207>
- [9] Flikkema, E. and Bromley, S.T. (2003) A New Interatomic Potential for Nanoscale Silica. *Chemical Physics Letters*, **378**, 622-629. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.07.017>
- [10] Tsuneyuki, S., Tsukada, M., Aoki, H. and Matsui, Y. (1988) First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, **61**, 869. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.869>
- [11] Demiralp, E., Çağın, T. and Goddard III, W.A. (1999) The MS-Q Force Field for Ceramics; Application to the Quartz-Stishovite Phase Transition and to Silica Glass. *Physical Review Letters*, **82**, 1708. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1708>
- [12] Song, W.X. and Zhao, S.J. (2015) Effects of Partitioned Enthalpy of Mixing on Glass-Forming Ability. *The Journal of Chemical Physics*, **142**, 124503. <https://doi.org/10.1063/1.4914848>
- [13] Sidebottom, D.L. (2019) Connecting Glass-Forming Fragility to Network Topology. *Frontiers in Materials*, **6**, 144. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00144>
- [14] Ebrahem, F., Bamer, F. and Markert, B. (2018) The Influence of the Network Topology on the Deformation and Fracture Behaviour of Silica Glass: A Molecular Dynamics Study. *Computational Materials Science*, **149**, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.017>
- [15] Son, N.H., Anh, N.H., Kien, P.H., Iitaka, T. and Van Hong, N. (2020) Topology of  $\text{SiO}_x$ -Units and Glassy Network of Magnesium Silicate Glass under Densification: Correlation between Radial Distribution Function and Bond Angle Distribution. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **28**, 065007. <https://doi.org/10.1088/1361-651X/ab9bb4>
- [16] Feuston, B.P. and Garofalini, S.H. (1988) Empirical Three-Body Potential for Vitreous Silica. *The Journal of Chemical Physics*, **89**, 5818. <https://doi.org/10.1063/1.455531>
- [17] Horssen, M.V., Levi, E. and Garrahan, J.P. (2015) Dynamics of Many-Body Localization in a Translation-Invariant Quantum Glass Model. *Physical Review B*, **92**, 100305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.100305>
- [18] Nakamura, T., Hiraoka, Y., Hirata, A., Escolar, E.G. and Nishiura, Y. (2015) Persistent Homology and Many-Body Atomic Structure for Medium-Range Order in the Glass. *Nanotechnology*, **26**, 304001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/30/304001>
- [19] Watanabe, K. and Sakai, T. (2017) Molecular Dynamics Simulation of Sodium Germanate Glasses and the Germanate Anomaly. *Physics and Chemistry of Glasses—European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **58**, 15-20. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.1.073>
- [20] Yuan, G. and Han, C.C. (2018) Glass Transition: From Interaction Potential Changes to the Corresponding Structural and Relaxation Responses along the Path of Reaching the Final Equilibrium. *Science China Chemistry*, **61**, 46-53. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9144-4>
- [21] Chaplot, L.S. (1999) Comment on “Morse Stretch Potential Charge Equilibrium Force Field for Ceramics: Application to the Quartz-Stishovite Phase Transition and to Silica Glass”. *Physical Review Letters*, **83**, 3749. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3749>
- [22] Williams, G., Watts, D.C., Dev, S.B. and North, A.M. (1971) Further Considerations of Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society*, **67**, 1323-1335. <https://doi.org/10.1039/tf9716701323>
- [23] Williams, G. and Watts, D.C. (1970) Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function. *Transactions of the Faraday Society*, **66**, 80-85. <https://doi.org/10.1039/tf9706600080>
- [24] Kohlrausch, R. (1854) Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Annalen der Physik*, **167**, 179-214. <https://doi.org/10.1002/andp.18541670203>
- [25] Sjögren, L. (1993) Slow Relaxation Processes in Supercooled Liquids. *Journal de Physique IV: Proceedings*, **3**, C1-117-C1-128. <https://doi.org/10.1051/jp4:1993111>
- [26] Gotze, W. and Sjögren, L. (1992) Relaxation Processes in Supercooled Liquids. *Reports on Progress in Physics*, **55**, 241. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/55/3/001>

- 
- [27] Champion, D., Maglione, M., Niquet, G., Simatos, D. and Le Meste, M. (2003) Study of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Relaxation Processes in Supercooled Sucrose Liquids. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, **71**, 249-261.
  - [28] Schlitter, J. (1993) Estimation of Absolute and Relative Entropies of Macromolecules Using the Covariance Matrix. *Chemical Physics Letters*, **215**, 617-621. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)89366-P](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89366-P)
  - [29] Debenedetti, P.G. and Stillinger, F.H. (2001) Supercooled Liquids and the Glass Transition. *Nature*, **410**, 259-267. <https://doi.org/10.1038/35065704>
  - [30] Adam, G. and Gibbs, J.H. (1965) On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **43**, 139-146. <https://doi.org/10.1063/1.1696442>
  - [31] Corezzi, S., Fioretto, D. and Rolla, P. (2002) Bond-Controlled Configurational Entropy Reduction in Chemical Vitrification. *Nature*, **420**, 653-656. <https://doi.org/10.1038/nature01261>
  - [32] Denny, R.A., Reichman, D.R. and Bouchaud, J.P. (2003) Trap Model and Slow Dynamics in Supercooled Liquids. *Physical Review Letters*, **90**, 025503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.025503>
  - [33] Odagaki, T., Yoshidome, T., Koyama, A. and Yoshimori, A. (2006) Free Energy Landscape Approach to Glass Transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 4843-4846. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.146>
  - [34] Odagaki, T., Yoshidome, T., Tao, T. and Yoshimori, A. (2002) Specific Heat Anomaly at the Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics*, **117**, 10151. <https://doi.org/10.1063/1.1519237>
  - [35] Yoshidome, T., Yoshimori, A. and Odagaki, T. (2007) Free Energy Landscape and Cooperatively Rearranging Region in a Hard Sphere Glass. *Physical Review E*, **76**, 021506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.76.021506>
  - [36] Barducci, A., Bussi, G. and Parrinello, M. (2008) Well-Tempered Metadynamics: A Smoothly Converging and Tunable Free-Energy Method. *Physical Review Letters*, **100**, 020603.
  - [37] Odagaki, T. (1995) Glass Transition Singularities. *Physical Review Letters*, **75**, 3701-3704. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3701>
  - [38] Stein, S.A.M., Loccisano, A.E., Firestone, S.M. and Evanseck, J.D. (2006) Chapter 13 Principal Components Analysis: A Review of its Application on Molecular Dynamics Data. *Annual Reports in Computational Chemistry*, **2**, 233-261. [https://doi.org/10.1016/S1574-1400\(06\)02013-5](https://doi.org/10.1016/S1574-1400(06)02013-5)
  - [39] Laio, A. and Parrinello, M. (2002) Escaping Free-Energy Minima. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **99**, 12562-12566. <https://doi.org/10.1073/pnas.202427399>