

# 高压 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系输运性质反常的分子模拟\*

邵俊<sup>1,2</sup>徐桦<sup>3</sup>陆文聪<sup>1</sup>陈念贻<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 上海大学化学系, 上海 200436; <sup>2</sup> 美国 Arizona 州立大学化学系, AZ85027; <sup>3</sup> 常熟理工学院化学系, 常熟 215500)

**摘要** 在 6000 K, 0 ~ 100 GPa 范围内, 对一系列 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系进行了分子动力学模拟. 这些体系包括 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>、2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>. 模拟结果显示, 在前 4 个体系中, 氧扩散系数随压力变化反常. 在 Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 中, 硅的扩散系数随压力变化也出现反常. 在这些体系中, 20 GPa 处氧的扩散系数比常压下高出一个数量级. 在上述各体系中, 氧扩散系数随压力变化的峰值都在 20 GPa 处, 以前报导的 SiO<sub>2</sub> 体系中氧扩散系数随压力变化的峰值在 30 GPa 处. 还观察到, 在 SiO<sub>2</sub> 体系中, 氧扩散系数最大值大致相当于硅-氧配位数以五配位为主; 而在 Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub> 体系中, 氧扩散系数最大值大致相当于硅-氧配位数以六配位为主.

**关键词:** 分子动力学模拟, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元体系, 硅-氧配位数, 输运性质反常, 高压物理

**中图分类号:** O643, O646

水以及四配位结构的液体 (SiO<sub>2</sub>、BeF<sub>2</sub> 等) 的反常输运性质的研究一直是非晶态研究的热点之一<sup>[1-4]</sup>. 它对于非晶态的形成以及地球物理中发生的过程的理解是至关重要的. 但是这一研究主要集中于单一组分和反常性质随温度的变化, 对于多组分体系以及反常输运性质随压力的变化研究得不多. 纯水中加入第二组分, 输运性质反常迅速消失<sup>[5]</sup>. 对于 SiO<sub>2</sub>、BeF<sub>2</sub> 等, 单组分体系与纯水很相似, 多组分体系则与水溶液有明显差异<sup>[3, 6]</sup>. Angell 等<sup>[7]</sup>用分子动力学模拟 (简称 MD) 方法在 6000 K、0 ~ 80 GPa 范围研究了 SiO<sub>2</sub>、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (翡翠)、Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> 体系, 发现体系中氧的扩散系数随压力变化出现反常. 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 体系仅研究了 0 ~ 20 GPa 下的一些性质. 我们对 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系选定了六种体系, 在 6000 K、0 ~ 100 GPa 压力范围内进行了 MD 模拟, 揭示出扩散系数的演变情况, 得到了一些有意义的新结果.

## 1 分子动力学模拟

我们对 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 和 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 等六类体系进行了定温定压 MD 模拟. 温度固定于 6000 K, 以便与文献 [7] 结果进行比较. 不同的模拟压力作

为初始参数输入, 最后输出的压力值是体系平衡性质的 MD 平均. 在 MD 模拟中, 所用模拟元胞的形状和体积都是可以微调的. 就是说, 在模拟中, 不仅发生各向同性的压缩或膨胀, 还发生变形以调节压力微扰. 在平衡过程中, 压力会围绕输入参数发生小幅振荡. 详细原理和细节见文献 [8]. 模拟粒子数 384 ~ 560, 采用周期性边界条件. 长程相互作用 (库伦势) 使用 Ewald 求和技术. 模拟粒子间对势是库伦势加 Born 排斥项<sup>[9-10]</sup>.

$$\varphi(r_{ij}) = z_i z_j e^2 / r_{ij} + A(1 + z_i / n_i + z_j / n_j) \cdot \exp(b(\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}))$$

$\varphi$  为相互作用能,  $r_{ij}$  为  $ij$  粒子对间距离,  $z$  为离子电荷数 ( $z_{\text{Si}} = +4$ ,  $z_{\text{O}} = -2$ ,  $z_{\text{Na}} = +1$ ),  $n$  为最外层电子数,  $\sigma$  衡量离子实大小 ( $\sigma_{\text{Si}} = 0.131$  nm,  $\sigma_{\text{O}} = 0.142$  nm,  $\sigma_{\text{Na}} = 0.117$  nm), 排斥势能参数  $A = 1.9 \times 10^{-20}$  J,  $b = 34.438$  nm<sup>-1</sup>. 时间步长 1 fs, 每一状态点运行 60 ps, 其中前 50 ps 用于平衡, 最后 10 ps 用于计算平衡性质和动力学性质.

## 2 模拟结果和讨论

对每个压力点, 由 MD 模拟获得的最后一万步的平均平方位移值, 再由 Einstein 公式<sup>[11]</sup> 获得扩散系数  $D$ . 图 1 给出了六个体系的氧扩散系数随压力

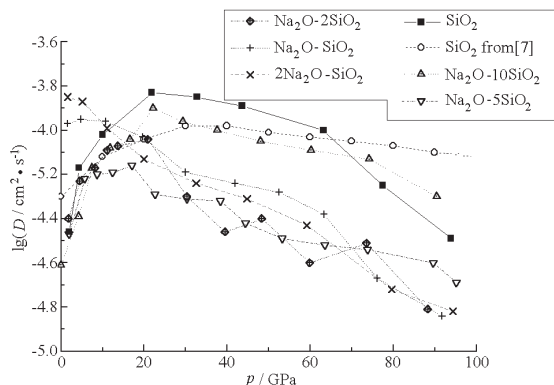


图 1 6000 K 各模拟体系氧离子的扩散系数随压力变化关系图

Fig. 1 The pressure dependence of diffusion coefficients of oxygen ion in simulated systems at 6000 K

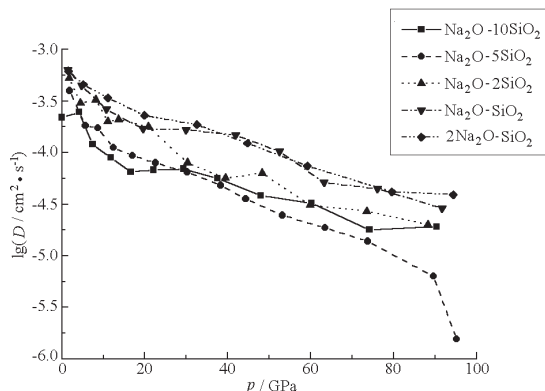


图 3 6000 K 各模拟体系钠离子的扩散系数随压力变化图

Fig. 3 The pressure dependence of diffusion coefficients of sodium ion in simulated systems at 6000 K

的变化图. 关于 SiO<sub>2</sub> 体系中氧的扩散系数, 在图 1 中比较了我们的结果和早先 Angell 等<sup>[7]</sup>的结果, 基本趋势相同, 都呈现反常性质, 但并不完全一致. Angell 等的结果中, 氧扩散系数最大值出现在 30 GPa 附近, 我们的峰值在 20 GPa 附近. 这与我们前面工作是相符的<sup>[12]</sup>. 另一个差异是, 常压下和 80 GPa 以上, 我们得到的氧扩散系数较小.

在 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 各体系中, 可清楚观察到氧扩散系数在 20 GPa 附近的反常峰值. 在这些体系中, 20 GPa 处氧的扩散系数几乎比常压下高出一个数量级. 随着 Na<sub>2</sub>O 成分的增加, 上述特征反常峰逐渐减弱, 在 Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 体系中已非常微弱, 几乎难于辨认出, 而在 2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 体系中完全不存在反常峰. 在 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 各体系中,

硅离子扩散系数的反常峰也存在, 不过稍弱, 且偏离 20 GPa, 详情见图 2. 在文献[7]中, Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub> 体系的硅离子扩散系数没有出现反常峰. 而从图 2 可看到, 在 Na<sub>2</sub>O 成分更多的 Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 体系中, 仍能清楚观察到硅离子扩散系数反常. 图 3 给出了钠扩散系数随压力增加而减少, 不存在反常现象.

仔细观察图 1, 可了解氧扩散系数的演变. 从 SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O·5SiO<sub>2</sub> 到 Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>, 氧扩散系数是渐变的, 但从 Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> 变到 Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>, 其变化明显不规则. 这证实了 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系中可能存在两种输运机理<sup>[3, 7-11]</sup>: 一种是钠、氧以离子通道输运; 另一种是硅、氧在网络结构

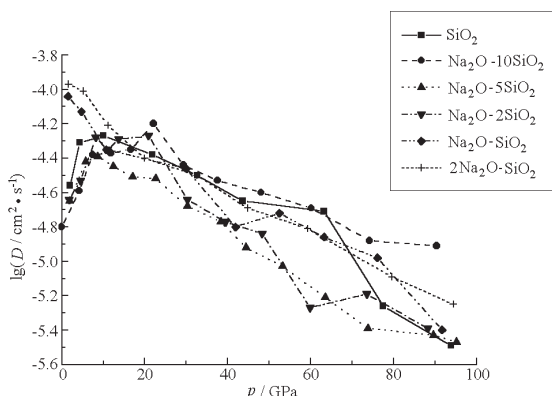


图 2 6000 K 各模拟体系硅离子的扩散系数随压力变化关系图

Fig. 2 The pressure dependence of diffusion coefficients of silicon ion in simulated systems at 6000 K

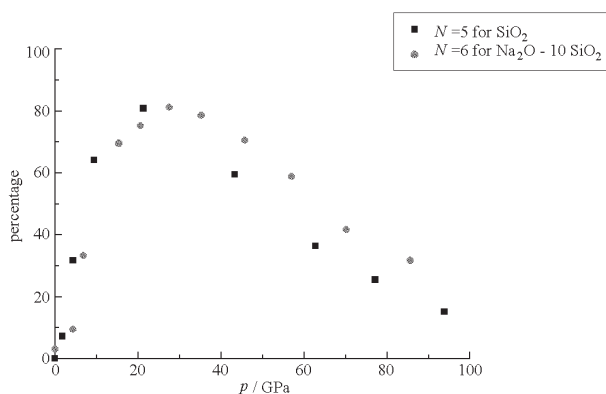


图 4 6000 K SiO<sub>2</sub> 体系中五配位 Si-O 结构的百分数和 Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub> 体系中六配位 Si-O 结构的百分数随压力的变化关系图

Fig. 4 The pressure dependences of the percentage of five Si-O coordination number in SiO<sub>2</sub> system and the percentage of six Si-O coordination number in Na<sub>2</sub>O·10SiO<sub>2</sub> system at 6000 K

中以跳跃输运. 前一种输运随 Na<sub>2</sub>O 成分增加而增大, 随压力增大而减小; 后一种输运随 SiO<sub>2</sub> 成分增加而增大, 随压力变化出现反常峰值.

按文献的解释<sup>[3-7]</sup>, 硅酸盐液体中硅氧配位数从 4 变到 5 为主, 是出现扩散系数反常的结构上的原因; 按照 Adams-Gibbs 方程<sup>[3]</sup>, 扩散系数反常的热力学原因是构型熵增加. Brawer<sup>[3, 13]</sup> 也观察到, 出现输运性质反常的 BeF<sub>2</sub> 液体中, 也是五配位为主.

我们计算了 SiO<sub>2</sub> 体系中硅氧配位数随压力的变化 (见图 4), 清楚显示出在 20 GPa 附近硅氧五配位结构达 80%, 证实了上述结论. 但在 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系硅酸盐液体中, 不是这种情形. 我们的计算表明, 硅氧六配位结构才是造成 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系扩散系数反常的原因. 图 4 也给出了 Na<sub>2</sub>O · 10SiO<sub>2</sub> 体系中硅氧六配位结构的百分数. 从图 4 可以清楚看到, 在 20 GPa 处, 硅氧六配位结构达 70%, 而硅氧五配位结构不到 30%. 这一结果以前尚未见到过报导.

**致谢** 感谢 Arizona 州立大学的 Angell, C. A. 教授的支持和指导.

## References

- 1 Angell, C. A.; Poole, P. H.; Shao, J. *Nuovo Cimento (in English)*, **1994**, **16D**: 993
- 2 Angell, C. A.; Cheeseman, P. A.; Tamaddon, S. in *Lecture notes in physics*, Eds. Bennemann, K. H. etc., New York: Springer-Verlag, 1982: 131
- 3 Hemmati, M.; Moynihan, C. T.; Angell, C. A. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115** (14): 6663
- 4 Kanno, H.; Yokoyama, H.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 2019
- 5 Kestin, J.; Khalifa, H. E.; Ro, S. T.; Wakeman, W. A. *J. Chem. Eng. Data*, **1977**, **22**: 207
- 6 Poole, P. H.; Hemmati, M.; Angell, C. A. *Phys. Rev. Letts.*, **1997**, **79**: 2281
- 7 Angell, C. A.; Cheeseman, P. A.; Tamaddon, S. *Science*, **1982**, **218**: 885
- 8 Shao, J.; Xu, H.; Cheng, A.; Klein, M. L. *Acta Metallurgica Sinica*, **1993**, **29**(1): B11 [邵 俊, 徐 桦, Cheng, A.; Klein, M. L. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **1993**, **29**(1): B11]
- 9 Kieffer, J.; Angell, C. A. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 4982
- 10 Abramo, M. C.; Caccamo, C.; Pizzimenti, G. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **96**: 9083
- 11 Xu, H.; Shao, J. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **18**(1): 10 [徐 桦, 邵 俊. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(1): 10]
- 12 Shao, J. *Chin. Phys. Letts.*, **1993**, **10**(11): 669
- 13 Brawer, S. A. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **75**: 3516

## Transport Property Anomalies under High Pressure in Molten Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Binary System Studied by Molecular Dynamics Simulation

Shao Jun<sup>1,2</sup> Xu Hua<sup>3</sup> Lu Wen-Cong<sup>1</sup> Chen Nian-Yi<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Arizona State University AZ85027, U. S. A.; <sup>3</sup>Department of Chemistry, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500)

**Abstract** A series of ion dynamics simulations on Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> binary system at 6000 K ranging from 0 to 100 GPa pressure have been carried out. These systems include SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 10SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 5SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>, 2Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>. The simulated results show that there exists anomalous pressure dependence for oxygen component diffusion coefficient in SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 10SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 5SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub> systems. Besides SiO<sub>2</sub> system, others have not been reported earlier. In Na<sub>2</sub>O · 10SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 5SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub> systems, the silicon component diffusion coefficient also shows anomalous pressure dependence, this result has not been reported earlier.

In these systems at about 20 GPa the diffusion coefficient of oxygen component is larger than that at ambient pressure by more than an order of magnitude. That the pressure-induced peak position of oxygen diffusion coefficient is at about 20 GPa is different from the results reported earlier, which is at about 30 GPa.

It is observed that the diffusivity maximum in SiO<sub>2</sub> system corresponds approximately to a prevalence of five-coordination of silicon by oxygen, but the diffusivity maximum in Na<sub>2</sub>O · 10SiO<sub>2</sub> system corresponds approximately to a prevalence of six-coordination of silicon by oxygen. The latter has not been reported earlier.

**Keywords:** Molecular dynamics simulation, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> binary system, Coordination number of silicon by oxygen, Transport property anomaly, High pressure physics