

文章编号: 1004- 0609(2000)01- 0105- 04

Na₂O-B₂O₃ 熔体结构的分子动力学模拟^①

童朝阳^{1,2}, 黄世萍¹, 尤静林¹, 余丙鲲^{1,2}, 蒋国昌¹

(1. 上海大学上海市钢铁冶金重点实验室, 上海 200072;

2. 上海大学物理系, 嘉定 201800)

摘要: 用分子动力学方法进行了熔融(1 073 K) Na₂O-B₂O₃ 的计算机模拟。分析和讨论了不同 Na₂O 浓度下, 计算所得径向分布函数、配位数、振动态密度随 Na₂O 浓度变化的特点, 并与实验结果作了比较。振动态密度的计算值与 Voronko 等给出的 Raman 谱上[B₃O₆] 环展成[BO₂]₃链的振动峰位相符合。随着 Na₂O 浓度的增加, B-B 第一邻近距离有微小的增加, 而 B-O 第一邻近距离只有极小的增加。另一方面, B 离子的配位数 N_{B-O} (以 B 离子为中心呈配位关系的氧离子数) 有所增加, 这与 Kita 等人用中子脉冲总散射实验所得结果相一致。

关键词: Na₂O-B₂O₃ 熔体; 分子动力学模拟; 径向分布函数; 配位数; 振动态密度

中图分类号: O645; O552.41

文献标识码: A

硼酸盐玻璃有着重要的实用价值。对于 Na₂O-B₂O₃ 玻璃, 人们已用多种方法进行了研究, 包括 X 射线衍射^[1]、Raman 光谱^[2]、NMR^[3,4]、远红外^[5] 及分子动力学模拟^[6]。Meera 等曾就玻璃态 Na₂O-B₂O₃ 研究的现状作了综合评论^[7]。

玻璃通常由熔体冷却制备而成, 因此, 对 Na₂O-B₂O₃ 熔体的研究也十分重要, 但早期只限于对其一般物理性质如密度^[8]、粘度^[9]及表面张力^[10]等进行测定, 而涉及熔融硼酸盐系列的研究只是近年内才展开的。Derno^[11]等曾报道了 Na₂O-B₂O₃ 熔体淬冷后测得的 X 射线衍射谱。Misawa^[12]与 Kita^[13]等先后用中子脉冲总散射技术对纯 B₂O₃ 熔体和不同 Na₂O 含量的 Na₂O-B₂O₃ 熔体进行了结构测定, 获得了有关微观结构信息。Stebbins^[14]完成了在高温下的 NMR 研究, 分析了其结构变化的机理。本文用 MD 方法对 $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0 \sim 0.3$ 的 Na₂O-B₂O₃ 熔体进行模拟研究。

1 研究及计算方法

本文采用 Born-Mayer-Huggins 势函数, 其形式如下:

$$V_{ij} = A_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) + Z_i Z_j e^2 / r \quad (1)$$

上式右边第一项为基于粒子尺寸的斥力项, 第二项为库仑相互作用项。 A_{ij} 和 ρ_{ij} 为决定粒子 i 与 j 之间

短程斥力的常数, Z_i 和 Z_j 分别为粒子 i 和 j 的形式电荷, e 为基本电荷。表 1 列出了所采用的势参数。

表 1 本文模拟采用的势参数

Table 1 Parameters adopted in this paper

	B-B	B-O	Na-Na	O-Na	B-Na	O-O
A_{ij}	56.264	10907	48053	287770	1644.3	1552500
ρ_{ij}	0.160	0.165	0.160	0.165	0.160	0.170

模拟元胞长度由熔体密度^[8]计算得出。模拟粒子数在 1 000 个左右, 具体依 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 而定。表 2 列出了不同 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 条件下, B, O, Na 的粒子数。

表 2 不同摩尔浓度 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 下被模拟的粒子数

Table 2 Particle numbers simulated for different $x(\text{Na}_2\text{O})$

$x(\text{Na}_2\text{O})$	B	O	Na
0	384	576	0
0.1	360	560	40
0.2	320	520	80
0.3	315	540	135

模拟采用了周期性边界条件(PTO)。对长程库仑相互作用采用 Ewald 求和方法; 运动方程积分采用“蛙跳”(Leap Frog)算法, 积分步长为 1 fs。将被模拟的粒子设置在 5 000 K 的虚拟温度下, 随机产生 Maxwell 速率分布, 为使系统达到平衡, 用 1.5 ps 运行作平衡调整; 随后再运行 10 ps, 使温度逐渐降至 1 073 K。最后, 作时间平均计算, 得出结构性质

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59874016, 上海市新材料中心基金项目 98JC14018 和国家自然科学基金重点资助项目 59832080
收稿日期: 1998- 11- 12; 修订日期: 1999- 04- 05 作者简介: 童朝阳(1972-), 男, 硕士

及动力学性质。本文的计算工作在 DEC-Alpha 工作站上进行。

2 结果与讨论

2.1 径向分布函数

图1, 图2, 图3分别为 O—B, B—B, O—O 的径向分布函数。

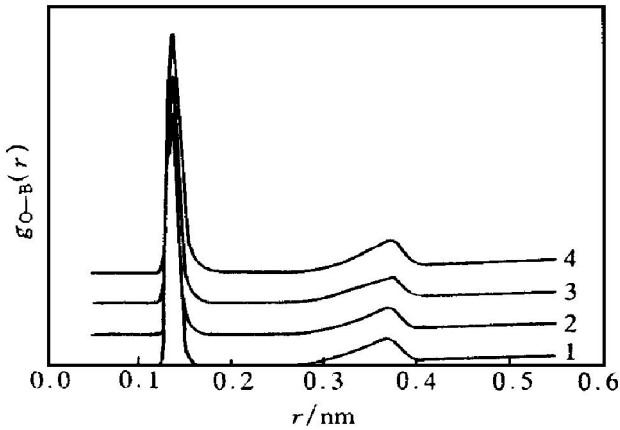


图1 熔体中不同 Na₂O 浓度下的 O—B 径向分布函数 $g_{O-B}(r)$

Fig. 1 Radial distribution function of O—B pairs in melt under different $x(\text{Na}_2\text{O})$

1— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0$; 2— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.1$;
3— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.2$; 4— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.3$

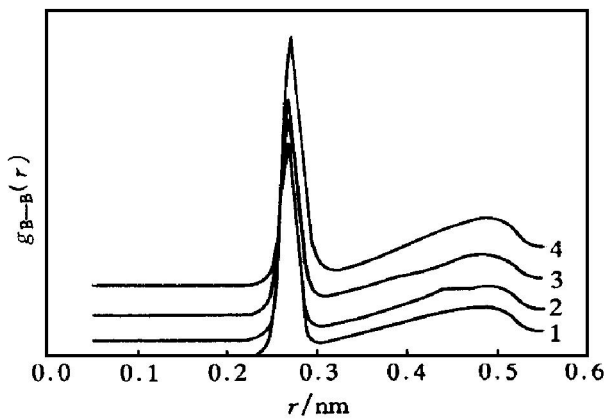


图2 熔体中不同 Na₂O 浓度下的 B—B 径向分布函数 $g_{B-B}(r)$

Fig. 2 Radial distribution function of B—B pairs in melt under different $x(\text{Na}_2\text{O})$

1— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0$; 2— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.1$;
3— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.2$; 4— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.3$

表3列出了 $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0, 0.1, 0.3$ 条件下模拟所得峰位以及实验测得的峰位。

由表3可知, 纯 B₂O₃ 熔体中, B—O 第一近邻

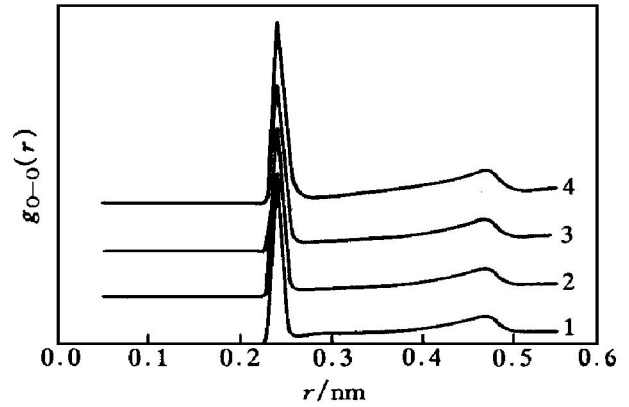


图3 熔体中不同 Na₂O 浓度下的 O—O 径向分布函数 $g_{O-O}(r)$

Fig. 3 Radial distribution function of O—O pairs in melt under different $x(\text{Na}_2\text{O})$

1— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0$; 2— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.1$;
3— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.2$; 4— $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.3$

表3 不同 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 下模拟所得以及实验^[13]测得 B—O 第一峰位

Table 3 Comparison of peaks of O—B first-nearest distance resulted from molecular dynamics(MD) simulation and experiment for different $x(\text{Na}_2\text{O})$

$x(\text{Na}_2\text{O})$	First-nearest distance by MD/nm	First-nearest distance by experiment/nm
0	0.137	0.137
0.1	0.138	0.138
0.3	0.139	0.139

距离约为 0.137 nm; 而 $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.1$ 与 0.3 时, B—O 第一近邻距离分别为 0.138 nm 和 0.139 nm。这与 Misawa^[12] 及 Kita^[13] 等的实验结果很好地符合。说明在 $x(\text{Na}_2\text{O}) \leq 0.3$ 的情况下, B—O 键之键长受 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 的影响不太强烈, 局域结构较稳定。随着 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 增加, B—B 第一近邻距离分布峰位从 0.271 nm 增加到 0.275 nm, O—O 第一近邻距离分布峰位也稍有增大, 但基本保持在 0.240 nm。这些与实验^[13, 15]所得结果均相吻合。

2.2 配位数

表4为模拟计算所得 N_{B-O} (与B离子呈配位关系的氧离子数) 与 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 之间的关系, 以及与 Kita^[13] 等由实验测得结果的对照。随 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 增加, N_{B-O} 也增加, 这与实验结果^[11] 很接近, 且与玻璃态^[11] 有同样的变化趋势。作者搜索了 N_{B-O} 分别为 2, 3, 4 时的概率(P) 随 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 变化的关系(见表5)。在 $x(\text{Na}_2\text{O}) \leq 0.3$ 的情况下, 随着 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 增加, N_{B-O} 为 3 的概率 $P(N_{B-O} = 3)$ 减

少, 但总的说来, 仍是 3 配位的占优; $P(N_{B-O}=4)$ 有明显增加; 而 $P(N_{B-O}=2)$ 则只表现出微小的减少趋势。概率比 $P(N_{B-O}=3)/P(N_{B-O}=4)$ 明显增大, 这些变化特点与 Na₂O-B₂O₃ 玻璃态中的情形很相似。

表 4 模拟与实验测量所得配位数 N_{B-O} 对照表

Table 4 Comparison of coordination number N_{B-O} between MD simulation and experimental measurements

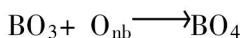
$x(\text{Na}_2\text{O})$	By MD simulation	Experimental ^[11]
0	3.0	3.0
0.1	3.1	3.2
0.3	3.3	3.5

表 5 概率 $P(N_{B-O})$ 随 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 的变化关系

Table 5 Dependence of probability $P(N_{B-O})$ on $x(\text{Na}_2\text{O})$ for $N_{B-O}=2, 3$ and 4

$x(\text{Na}_2\text{O})$	$P(N_{B-O}=2)$	$P(N_{B-O}=3)$	$P(N_{B-O}=4)$
0	0.1617486	0.8035321	0.0036791
0.1	0.1582445	0.7702378	0.0418722
0.2	0.1422437	0.7176375	0.0977718
0.3	0.1460904	0.6148877	0.2007683

由表 5 可以看出, 在 Na₂O-B₂O₃ 熔体中, 随着 $x(\text{Na}_2\text{O})$ 从 0 增至 0.3, $P(N_{B-O}=3)$ 减少大约 0.2, $P(N_{B-O}=4)$ 增加大约 0.2。因此, 有理由认为, 熔体中很可能发生的是如下情形的结构变化:



即一个非桥氧 O_{nb} (来自 Na₂O) 与一个 BO_3 结合变成一个 BO_4 。

2.3 振动态密度

速度自相关函数^[16] 定义为

$$C_i(t) = \frac{\sum V_i(t+s) V_i(s)}{\sum V_i(t) V_i(s)} \quad (2)$$

式中 i 为硼、氧和钠离子。假设在分子动力学模拟中能量均匀分布于各振动态中, 则振动态密度定义如下:

$$g(\omega) = \frac{C(\omega)}{n(\omega) + 1} \quad (3)$$

式中 $C(\omega)$ 是 $C_i(t)$ 的 Fourier 变换, $n(\omega)$ 为振动占有数 (Vibrational occupation Number), 是一种经典分布。

$$C(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum \int \exp(-i\omega t) C_i(t) dt \quad (4)$$

$$n(\omega) = \exp\left[-\frac{h\omega}{2\pi k_B T}\right] \quad (5)$$

式中 h 为 Planck 常数, k_B 是 Boltzman 常数。计算过程中必须保证 $C_i(t)$ 降低到统计噪声的水平以下, 为此, $C_i(t)$ 的计算一直延伸到 0.6 ps 以上。

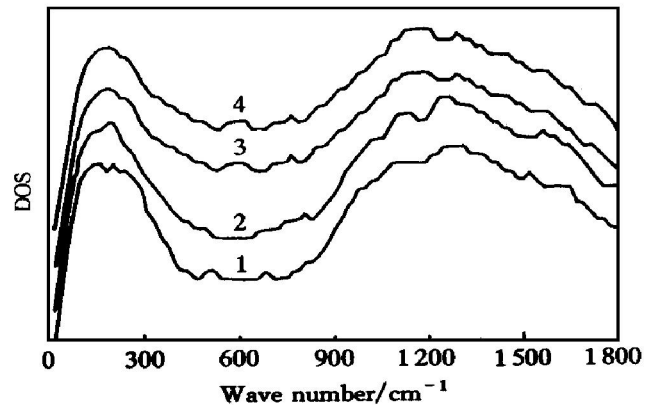


图 4 熔体中不同 Na₂O 浓度下计算得到的振动态密度 (DOS)

Fig. 4 Calculated vibrational density of states (DOS) for melt under different $x(\text{Na}_2\text{O})$

1 — $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0$; 2 — $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.1$;
3 — $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.2$; 4 — $x(\text{Na}_2\text{O}) = 0.3$

图 4 为不同 Na₂O 浓度下计算所得的振动态密度。Voronko^[17] 等人用高温 Raman 技术研究了一系列熔融硼酸盐的振动谱, 他们认为, 波数在 1100~1200 cm^{-1} 之间呈现的峰包是由一些 $[\text{B}_3\text{O}_6]$ 环断列成的 $[\text{BO}_2]_3$ 链振动所产生的, 在靠近 1500 cm^{-1} 处的峰被认为是长链的振动。本文模拟所得到的在 1100~1500 cm^{-1} 之间出现一大的峰带, 可能包含上述的 $[\text{B}_3\text{O}_6]$ 环断列成的 $[\text{BO}_2]_3$ 的结构转变。这些变化作者将用 ab initio 计算做进一步分析。

3 结语

本文用分子动力学模拟研究了 Na₂O-B₂O₃ 熔体在不同 Na₂O 浓度下的结构和动力学性质, 包括径向分布函数、配位数和振动态密度。所得结果与实验结果符合很好。模拟结果表明, 熔态 Na₂O-B₂O₃ 结构有其自身的特点, 与其玻璃态存在某些相似性; 但在其振动态密度中, 在 1100~1500 cm^{-1} 之间出现了一大的峰带, 出现了玻璃态下没有的 1100~1500 cm^{-1} 的峰包, 说明熔态中存在着结构单元的变化。本文采用的为离子势模型, 仍然能产生与实验相一致的结构, 若能考虑部分共价性, 预计会改善振动态密度结果。

REFERENCES

- [1] Herms G, *et al.* X-ray evidence for the existence of diborate groups in sodium borate glass [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 88: 381.
- [2] Konijnendijk W L and Stevels J M. The structure of borate glasses studied by Raman scattering [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1975, 18: 307.
- [3] Bray P J and O'Keefe J G. Nuclear magnetic resonance investigations of the structure of alkali borate glasses [J]. *Phys Chem Glasses*, 1963, 4: 37.
- [4] Jonathan F S and Masami K. Local structure and chemical shifts for six-coordinated silicon in high pressure mantle phases [J]. *Nature*, 1994, 24: 296.
- [5] Kamitossos E I, Karakassides M A and Chryssikos G D. Cation-network interactions in binary alkali metal borate glasses: A far-infrared study [J]. *J Phys Chem*, 1987, 91: 5807.
- [6] Xu Q, Kawamura K and Yokokawa T. Molecular dynamics calculations for boron oxide and sodium borate glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 104: 261.
- [7] Meera B N and Ramakrishna J. Raman spectral studies of borate glasses [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 159: 1.
- [8] Shartsis L, Capps W and Spinner S. Density and expansivity of alkali borates and density characteristic of some other binary glasses [J]. *J Am Ceram Soc*, 1953, 36: 35.
- [9] Kaiura G H and Toguri J M. The viscosity and structure of sodium borate melts [J]. *Phys Chem Glasses*, 1976, 17: 62.
- [10] Shartsis L and Capps W. Surface tension of molten alkali borates [J]. *J Am Ceram Soc*, 1952, 35: 169.
- [11] Derno M, Herms G and Steil H. X-ray study on the boron coordination in sodium borate glasses at higher temperature [J]. *Phys Stat Sol*, 1986, a93: K5.
- [12] Misawa M. Structure of vitreous and molten B_2O_3 measured by pulsed neutron total scattering [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 122: 33.
- [13] Kita Y, *et al.* Structure of $Na_2O-B_2O_3$ melts measured by pulsed neutron total scattering [A]. In: Shiro B Y eds. 4th Inter Conf Molten Slags and Fluxes [C]. Sendai: The Iron and Steel Institute of Japan, 1992. 44.
- [14] Stebbins J F and Ellsworth S E. Temperature effects on structure and dynamics in borate and borosilicate liquids: high-resolution and high-temperature NMR results [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(9): 2247.
- [15] Johnson P A V, Wright A C and Sinclair R N. A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous boron trioxide [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1982, 50: 281.
- [16] HUANG Shīping and Yoshida F. The dynamical properties of metal solution [J]. *J Soc Jpn*, 1997, 66(5): 1356.
- [17] Voronko Yu K, *et al.* Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high temperature Raman spectroscopy [J]. *J Phys Chem Solids*, 1993, 54(11): 1579.

Molecular dynamics simulation of structure of $Na_2O-B_2O_3$ melt

TONG Zhao-yang^{1, 2}, HUANG Shīping¹,

YOU Jing-lin¹, YU Bing-kun^{1, 2}, JIANG Guo-chang¹

1. Shanghai Enhanced Laboratory of Ferrometallurgy, Shanghai University,

Shanghai 200072, P. R. China;

2. Department of Physics, Shanghai University, Jiading 201800, P. R. China

Abstract A molecular dynamics (MD) simulation was carried out on molten $Na_2O-B_2O_3$ at 1073 K. For $x(Na_2O)$ ranging from 0 to 0.3, the radial distribution function, the coordination number and vibrational density of states for $Na_2O-B_2O_3$ melts were calculated, and their dependence on $x(Na_2O)$ was analyzed and discussed. A comparison was made between the MD simulation and experiment results available. It showed that the calculated vibrational density of states is consistent with Raman spectra measured by Yu. K. Voronko *et al.* On the other hand, N_{B-O} (O coordination number around B) dependence on $x(Na_2O)$ agrees well with the experimental results of pulsed neutron total scattering by Y. Kita *et al.*

Key words: $Na_2O-B_2O_3$ melt; molecular dynamics simulation; radial distribution function; coordination numbers; vibrational density of state