

液态 Al_2O_3 结构的分子动力学模拟

谢 佳 邓 洁 史 鸿 运
(贵州大学化学系, 贵州 贵阳 550025)

摘 要: 采用分子动力学模拟方法研究了不同温度、不同压力下液态 Al_2O_3 体系的结构, 讨论了温度和压力对于体系结构的影响。模拟计算了体系的双体相关函数、最近邻配位数、键长值、以及键角分布, 并给出了原子水平的瞬时结构图形。计算结果与已报道的实验结果相符, 并比以往的模拟更接近实验事实。模拟的结果还得到了键价理论的验证。模拟的液态 Al_2O_3 结构主要为 AlO_4^{5-} 四面体单元, 大多数四面体间由一个连接三个四面体的氧原子连接。在模拟的温度和压力范围内, 发现温度和压力都不对体系结构造成影响。

关键词: 液态 Al_2O_3 ; 分子动力学模拟; 结构信息

中图分类号: TQ133.1; O552.41

在计算机模拟出现以前, 对氧化铝体系的研究主要在室温下, 很少在高温或高压的条件下进行研究。主要原因是测试仪器难以达到高温高压的条件要求, 以及原有的理论基础在高温下受到了限制。基于分子动力学模拟不仅能得到原子的运动轨迹, 还能像做实验一样进行各种观察, 许多与原子有关的微观细节在实际实验中无法得到, 而在分子动力学模拟中可以方便的观察到。从 1998 年开始, 人们开始陆续采用分子动力学方法研究液态 Al_2O_3 的结构性质。但是液态 Al_2O_3 的结构模拟至今仍只有很少的几篇报道^[1-3], 而且通常只讨论了温度对体系结构的影响, 而很少涉及压力(表现为密度的不同)对体系的影响。基于以上背景, 本研究以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为初始结构制备了两种密度的液态 Al_2O_3 体系, 并在不同温度下分别对其进行分子动力学(MD)模拟。计算结果给出了各体系双体相关函数、配位数、键长、及键角分布等结构信息, 并讨论了温度和压力对于体系结构的影响。

1 MD 模拟过程

采用英国牛津大学地球科学系 Keith Refson 等人开发的 MOLDY 软件^[4], 自行修改添加了 Matsui 型原子间作用势进行计算。已经证实实用这种形式的势函数可以重演 Al_2O_3 体系的许多实验性质, 如: 结构、密

度、热膨胀、以及熔温等。势函数形式如下

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + D(B_i + B_j) \exp\left(\frac{A_i + A_j - r_{ij}}{B_i + B_j}\right)$$

V 是体系的势能, 等号右各项分别为库仑项、范德华项、以及排斥能项。其中 r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离, q_i, q_j 是有效电荷; D 是标准力常数, 值为 $41.84 \text{ kJ} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, A, B, C 为能量参数(本文用参数见表 1)。长程作用用 Ewald 求和法计算。

表 1 模拟所用 Matsui 转换势的参数值^[5]

Table 1 Matsui potential parameter values used for simulation

	q/e	A/nm	B/nm	$C/(\text{nm}^3 \text{ kJ}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2})$
Al	1.4175	0.07852	0.0034	36820
O	-0.9450	0.08215	0.0138	90610

用密度为 2.75 g/cm^3 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为初始模型, 在微正则系综(NVE)中模拟。体系中包含 720 个 Al, 1080 个 O, 置于周期性边界的立方盒子中。将初始模型高温熔化, 通过控制元胞盒子的尺寸大小制得密度分别为 $\rho_a = 3.0 \text{ g/cm}^3$ 和 $\rho_b = 3.175 \text{ g/cm}^3$ 的体系, 用以和报道的实验值相比较^[6,7]。在温度为 2200 K, 2600 K 和 3000 K 下分别进行模拟。模拟元胞体积由密度值决定。液态模拟的过程为: 零压下, 将初始模型加热到 5000 K, 热化 45000 步, 然后冷却到设定温度下, 冷却的过程中, 前 10000 步以每 10 步一标定的速度降温, 后 45000 步任体系自由弛豫, 随机抽取最后 1000 步的弛豫结果观察, 发现体系结构几乎没有变化, 说明体系已达到平衡。

收稿日期: 2004-11-23

基金项目: 贵州省自然科学基金资助(993031)

第一作者: 女, 1979 年生, 硕士生

E-mail: sci.jxie@gzu.edu.cn

通过改变元胞边长大小将已达平衡的体系制备成两种密度的体系,最后在设定温度下热化 45 000 步得到最终的液态氧化铝体系。时间步长取 1 fs。

初始构型采用低密度体系,原因是为了在零压、5 000 K 下产生液相,同时避免在短程中,如文献[8]中提到的势能的非物理吸引特性。在 5 000 K 下加热是为了使体系能尽快地完全熔化。

记录最后 1 000 步粒子的瞬时位置和瞬时速度,计算出体系的双体相关函数、最近邻配位数、键长及键角分布。

2 结果和讨论

2.1 双体相关函数

2.1.1 局域双体相关函数 PDF 定义局域双体相关函数为

$$g(r) = \frac{n(r, r+r)}{4r^2 r N}$$

其中 $n(r, r+r)$ 表示的是 r 到 $r+r$ 壳层之间围绕在粒子周围的粒子的平均数, N 是粒子的总数 ($N = N_1 + N_2$, 是体系中的粒子总数)。

两种密度的体系在三种温度下计算得到的局域双体相关函数曲线的峰值见表 2。

由表 2 可知,两种密度体系的局域 PDF 曲线峰值中,除 O-O 第二峰值稍有不同外,其余各条曲线

的峰值均一致,这就表示不同温度下,两种密度体系的键长、第一近邻距离、及 Al-O 第二近邻距离相同。

表 2 两种密度的液态 Al₂O₃ 三个温度下的 PDF 曲线峰值
Table 2 Peaks in the PDF of liquid Al₂O₃ at two different densities and at three different temperatures

T/ K	ρ / (g/cm ³)	第一峰值/nm			第二峰值/nm	
		Al-Al	Al-O	O-O	Al-O	O-O
2 200	3.0	0.350	0.175	0.273	0.415	0.515
2 600	3.0	0.315	0.175	0.273	0.415	0.515
3 000	3.0	0.315	0.175	0.273	0.415	0.515
2 200	3.175	0.315	0.175	0.273	0.415	0.518
2 600	3.175	0.315	0.175	0.273	0.415	0.518
3 000	3.175	0.315	0.175	0.273	0.415	0.518

结合图形和峰值,可以看到,两种密度体系的各项局域双体相关函数曲线除峰高有微小差别(密度越小,峰越高),几乎没有其他不同。

2.1.2 总双体相关函数 定义总局域相关函数为

$$g(r) = \sum_i c_i c_j g_{ij}(r)$$

各符号定义同局域双体相关函数 PDF, 其中 $c_i = N_i / N$, c_j 为 (j) 粒子的摩尔分数。

图 1 给出了温度分别为 2 200 K, 2 600 K 和 3 000 K 时对两种密度体系的局域 PDF 加和得到的总双体相关函数曲线。

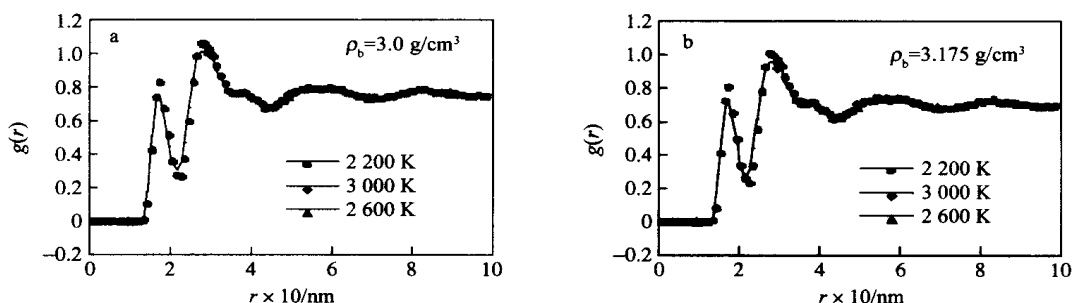


图 1 两种密度的液态 Al₂O₃ 三个温度下总 PDF 曲线图

Fig. 1 Total PDF for liquid Al₂O₃ at two different densities and at three different temperatures

图 1a 对应的是低密度体系,可以看到,随温度的变化,峰高和峰宽略有改变,而峰位置不变:温度越高,峰越低越宽,这是随温度增加不稳定性增加的表现。图 1b 对应高密度体系,也观察到类似的情况发生。对比两者可见,峰高略有不同,第二峰的位置略有偏移,除此之外两者几乎没有差别。

联系局域双体相关函数的各峰值,可以推断,总双体相关函数的第二峰值(0.284 nm, 0.281 nm)是由 O-O 和 Al-Al 的最近邻距离的叠加引起,而不是

由 O-O 的最近邻距离的叠加引起。而 Ansell 等人^[7]根据总双体相关函数的峰值估计的 O-O 键长和 Al-Al 的最近邻距离时,却没有考虑到这一点。这也许正是模拟计算得到的 O-O 键长不同于 Ansell 等人^[7]实验推测值的原因所在。

由表 3 更加清晰的说明:对两种密度的体系改变温度,各种键长和最近邻距离都不发生变化,说明不同温度下液态 Al₂O₃ 体系的结构基本相同。这与 San Miguel 等人^[3]模拟得到的结论一致。

表 3 两种密度的液态 Al_2O_3 的总 PDF 曲线峰值

Table 3 Peaks in the total PDF for liquid Al_2O_3 at two different densities

密度/(g/cm^3)	第一峰值/nm	第二峰值/nm
3.0	0.175	0.284
3.175	0.175	0.281

2.2 平均配位数

已知不同温度下液态 Al_2O_3 体系的结构基本相同,故只需在 2 200 K 下对两种密度的体系 ($\rho_a = 3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$, 对应 $V = 20.3081 \text{ nm}^3$; $\rho_b = 3.175 \text{ g}/\text{cm}^3$, 对应 $V = 19.1847 \text{ nm}^3$) 模拟的结果进行分析就足以代表全局。截断距离取局域 PDF 曲线第一极小的值。截断值和计算得到的平均配位数值见表 4。

由表 4 可见,两种密度的体系配位情况相同,即: Al 原子的周围主要有 4 个 O 原子作为第一近邻; O 原子的周围主要有 3 个 Al 原子作为第一近邻。

由于两种密度体系的配位情况相同,结合其

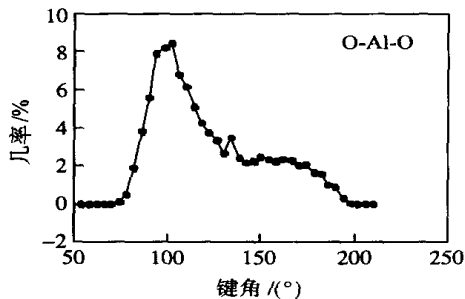


表 4 两种密度液态 Al_2O_3 的平均配位数值

Table 4 Coordination numbers for liquid Al_2O_3 at two different densities

	Al-Al		Al-O		O-Al		O-O	
	a	b	a	b	a	b	a	b
截断距离/nm	0.425	0.425	0.263	0.263	0.263	0.263	0.351	0.351
配位数	0.827	0.845	0.444	0.447	0.296	0.298	0.869	0.891

PDF 曲线峰值和峰形的一致性和键长的一致性,可以断定,两者的结构应基本一致。

2.3 键角分布

图 2 给出了 $\rho = 3.175 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的体系在 2 200 K 下模拟计算而得的键角分布图。

图 2 的峰值: $\text{O-Al-O} = 102^\circ$, $\text{Al-O-Al} = 115^\circ$ 可知 Al-O 的平均配位数近于 4, $\text{O-Al-O} = 102^\circ$, 可以推断出熔态氧化铝的基本结构单元为一稍有畸变的 AlO_4^{5-} 四面体(理想四面体的键角为 $\text{O-Al-O} = 109.47^\circ$)。

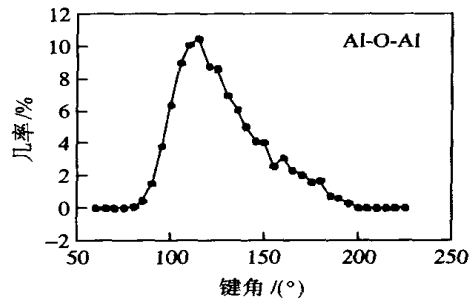
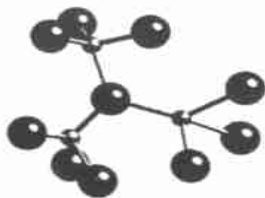


图 2 液态 Al_2O_3 的键角分布图

Fig. 2 Bond-angle distribution for liquid Al_2O_3

四面体间的连接可通过键角确定。已知 O-Al 的平均配位数近于 3, $\text{Al-O-Al} = 115^\circ$, 这说明两个基本单元的连接方式: Al 原子形成近似等边三角形, O 原子处在该三角形的中心。如图 3 所示。



大球代表氧原子,小球代表铝原子

图 3 液态 Al_2O_3 的基本结构单元及其连接模型

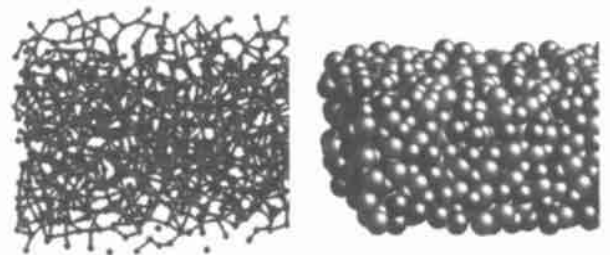
Fig. 3 Basic units in liquid Al_2O_3 and its connectivity model

由图 3 可见,每个 Al 与 4 个 O 配位,反过来,每个 O 又与 3 个 Al 配位; Al-Al 配位数为 8, O-O 配位

数为 9, 分别对应于由 PDF 曲线积分计算得到的平均配位数值。

2.4 液态 Al_2O_3 的瞬时结构模型

图 4 给出了 $\rho = 3.175 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的体系在 2 200 K 下模拟得到结构的一个瞬时结构图形。深色球代表



球棍结构模型

堆积结构模型

图 4 液态 Al_2O_3 的结构模型

Fig. 4 Structure models of liquid Al_2O_3

O 原子,浅色球代表 Al 原子。

由图 4 可见,基本结构单元正是推测的 AlO_4^{5-} 四面体。但四面体间仍有其他可能的连接方式。由模拟得到的瞬时结构,可以看到:还存在少数的 O 原子配位数为 2,这说明 O 原子只连接了两个四面体,连接可以发生在角、边或面上;还有一些 O 原子连接了四个四面体,它的数目则更少。

2.5 与已有报道结果的比较

用 Matsui 对势在 2 200 K 下模拟 $\rho = 3.175 \text{ g/cm}^3$ 的液态 Al_2O_3 体系得到的结果,与 San Miguel 等人^[3]用不同初始模型、不同的原子间势模拟的结果,以及 Ansell^[7]等人、Waseda^[6]等人报道的实验结果相比较,结果见表 5。

表 5 液态 Al_2O_3 结构的计算值与实验值的比较

Table 5 Comparison between the calculated and the experimental data for liquid Al_2O_3

结构性质	计算值		实验值		
	本文	San Miguel	Ansell	Waseda	
总双体相关函数	第一峰值/nm	0.175	0.176	0.176	0.20
	第二峰值/nm	0.280	0.308	0.308	0.28
键长/nm	Al-O	0.175	0.176	0.176	0.202
	O-O	0.273	0.305	0.308	0.282
	Al-Al	0.315			0.287
键角/(°)	Al-O-Al	115			
	O-Al-O	102			
平均配位数	Al-O	4.47	4	4.41	5.6
	O-Al	2.98			
	O-O	8.91			
	Al-Al	8.45			

由表 5 可见,尽管本文所用原子间势和初始结构不同,但与 San Miguel 等人^[3]的 MD 模拟结果基本一致。联系实验,本文模拟得到除总 PDF 第二峰值和 O-O 键长与 Waseda^[6]等人的实验值接近外,其他的信息都与 Ansell^[7]等人的结论一致。其中,计算得到的 Al 的平均配位数证实了 Al_2O_3 在熔化的过程中经历了一个重要的结构的重组,即:由固态变为液态时,Al 的配位数由 6 配位向 4 配位转变。

2.6 价键理论的验证

为了进一步从理论上对模拟结果的可靠性加以验证,利用模拟得到的键长值和配位数值,用键价理论^[9]的方法分别计算了 Al 原子和 O 原子的键价,并与经验的原子价相比较。已知经验的 Al 原子的原子价为 +3、O 原子的原子价为 -2。表 6 列出了计算得到的键价值以及相对经验原子价的误差。

表 6 模拟结果计算得到的键价值及其误差值

Table 6 Calculated bond value and simulation error

	键价	误差/ %
Al	3.03	1
O	-2.27	13.5

由于误差均远小于 25%,根据 I D Brown^[9]的结论看来,模拟的结果得到了键价理论的支持。

3 结语

用 Matsui 形式的对势模拟液态 Al_2O_3 的结构,与 Ansell 等人^[7]的实验一致的结论:由畸变的 AlO_4^{5-} 四面体部分控制短程规律。模拟不同密度体系在不同温度下的结构表明:温度变化,结构不变;压力变化(表现为体系的密度的不同),结构也不变。但体系温度越高,体系越不规则(表现为峰宽加大);密度不同,原子出现的几率也有所不同。

参 考 文 献

- [1] Ahuja R, Belonoshko A B, Johansson B. Melting and liquid structure of aluminum oxide using a molecular-dynamics simulation [J]. Phys Rev E, 1998, 57:1673
- [2] Belonoshko A B. Molecular dynamics of MgSiO_3 perovskite at high pressures: equation of state, structure and melting transition [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58: 4039
- [3] San Miguel M A, Fernandez J, Alvarez L J. Molecular dynamics simulations of liquid aluminum oxide [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 2369
- [4] Keith Refson. MOLDY[PC]. 下载网址: <http://www.jismail.ac.uk>
- [5] Matsui M. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. Miner Mag, 1994, 58A: 571
- [6] Waseda Y, Sugiyama K, Toguri J M. Direct determination of the local structure in molten alumina by high temperature X-ray diffraction [J]. A: Phys Sci, 1995, 50:770
- [7] Ansell S, Krishnan S, Weber J K R. The structure of liquid aluminum oxide [J]. Phys Rev Lett, 1997, 78:464
- [8] Rustad J R, Yun D A, Spera F J. Molecular dynamics of liquid SiO_2 under high pressure [J]. Phys Rev A, 1990, 42: 2081
- [9] Brown I D. Structure and Bonding in Crystals [M]. Vol . New York: Academic Press, 1981

(下转第 91 页)

- [2] 孟跃中, 陈克, 张耀谋, 等. 芳香双硫酚合成方法[J]. 科技开发动态, 2003(2): 40
- [3] 杨如义, 郑能武, 许海涛, 等. 配位聚合物 $[\text{Nd}_2(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 的单晶结构[J]. 科学通报, 2000, 47(20): 1456 - 1459
- [4] Lisitsyn V N, Kukalenlo L S, Tsatsakis A M. Synthesis and some reaction of 2, 7-and 2, 6-naphthlene bis-thioacetic acids[J]. Zh Org Khim, 1985, 21(1): 161 - 164
- [5] Rule Mark, Tanner James Thomas. Process for preparation of aromatic thiols[P]. USA, 9323369. 1993-11-25
- [6] Rule Mark, Tanner James Thomas. Process for preparation of aromatic thiols from aromatic halides and thiourea[P]. USA, 5338866. 1994-08-16
- [7] Stepanov B I, Rodionov V Ya, Andreeva M A, et al. Synthesis of 1, 5-disubstituted sulfur-containing naphene derivative[J]. Izv Vyssh Ucheb Zaved Khim Khim Tekhnol, 1974, 17(5): 773 - 774
- [8] 阎圣刚, 王之键, 贾卫民. 1, 5-萘二硫醇的合成[J]. 化学试剂, 2000, 22(4): 239
- [9] 谢如刚, 田宝芝, 秦圣英, 等. 有机合成试剂制备手册[M]. 成都: 四川大学出版社, 1988, 262 - 263

Synthesis and characterization of 2,6-naphthalenedithiol

YU Jing-hua DU Hong-guang GUO Hong-you

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new synthetic approach to 2,6-naphthalenedithiol was reported. Sodium 2,6-naphthalenedisulfonate were used as reactants. The effects of the molar ratio of material, reaction temperature, refluxing time, purity of the reagent and the discharge of hydrochloride were investigated. Results show that 2,6-naphthalenedisulfonyl chloride is obtained when the reaction temperature is 110 °C and that 2,6-naphthalenedithiol can be well-obtained under following optimized conditions i. e. the reaction temperature of 70 °C and releasing hydrochloride from beginning to end, with the yield of more than 80%. The structure of 2,6-naphthalenedithiol was characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ spectrum and elementary analysis.

Key words: sodium 2,6-naphthalenedisulfonate; 2,6-naphthalenedithiol; synthesis; characterization

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 88 页)

Molecular dynamics simulation of structural properties of liquid Al_2O_3

XIE Jia DENG Jie SHI Hong-yun

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The structural properties of the liquid Al_2O_3 and the effects of temperatures and pressure on them were investigated by means of the molecular dynamics (MD) technique. The simulated results of the partial pair-distribution functions, average coordination numbers, bond-lengths and the bond-angle distributions were compared with their experimental values, and it is found that the simulated results by MD are in more agreeable to them than that given by the previously simulations. The bond-valence technique provided us a further validation to our simulated results. In the liquid state there is a short-range order dominated by a somewhat distorted AlO_4^{5-} tetrahedron, and most of these tetrahedra are connected by an oxygen atom which links three tetrahedra to each other. In the studied range, the structures of the liquid Al_2O_3 do not change with temperature and pressure.

Key words: liquid Al_2O_3 ; molecular dynamics simulation; structural information

(责任编辑 曾宪玉)