

铝酸钠熔体 Monte Carlo 法计算机模拟研究

徐 驰* 李 明 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘要 用计算机 Monte Carlo 法研究铝酸钠熔体结构, 计算了径向分布函数和局部结构, 表明 NaAlO_2 熔体是由畸变的共隅 AlO_4 四面体离子集团、 Na^+ 离子和 $x\text{Na}^+ \cdot y\text{O}^{2-}$ 离子集团所组成。

关键词: 铝酸钠熔体 计算机模拟 Monte Carlo 法

氧化铝生产熟料烧成过程中, 有以铝酸钠为组分的熔体形成。该熔体对熟料形成过程和熟料质量有重要影响^[1]。故熔体的结构和性质为铝冶金工作者所关心。但铝酸钠熔体熔点高, 腐蚀性强, 其结构与性质难于用实验准确测量。近年来, 计算机模拟方法 (Monte Carlo 法和分子动力学法, 其中 Monte Carlo 法适用于熔体结构和平衡性质研究) 已广泛用于多种离子熔体 (包括氧化物离子熔体) 的结构和性质的模拟^[2]。我们用 Monte Carlo 法研究铝酸钠熔体的结构。

1 计算方法

选用 Born 势作为表达 Al^{3+} 、 O^{2-} 、 Na^+ 间作用势的函数

$$E_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

此处 $b = -z_i z_j (R_i + R_j)^{n-1} / n$; R_i 、 R_j 分别为各离子的 Pauling 半径。取 $n = 7$ 。为防止两个离子过分重叠。规定 $r_{ij} < 0.7(R_i + R_j)$ 时 $E_{ij} = \infty$ 。

采用传统的 Metropolis 算法和周期性边界条件^[3]。立方元胞含 216 个离子。其中包括 54 个 Na^+ 、54 个 Al^{3+} 和 108 个 O^{2-} 。模拟温度取 1923°K 。计算开始时先令离子作任意分布, 然后发生随机数 ξ_1 、 ξ_2 、 ξ_3 ($-1 \leq \xi \leq +1$), 并令某一离子的 x, y, z 坐标按 $\xi_1 \Delta s$ 、 $\xi_2 \Delta s$ 和 $\xi_3 \Delta s$ (Δs 为基本步长) 作随机位移, 计算位移前后能量差 ΔE 。若 $\Delta E \leq 0$ 则该次位移“有效”; 若 $\Delta E > 0$ 则由计算机发生随机数 ξ_4 。若 $\xi_4 \leq \exp(-\Delta E/kT)$ (此处 T 为热力学温度, k 为 Boltzmann 常数), 则该移动亦“有效”; 若 $\xi_4 > \exp(-\Delta E/kT)$ 则离子退还原处。按上述计算操作反复运算多次, 则体系总能量下降。经 2.9×10^5 次运算后, 体系趋于平衡。将平衡前数据弃去, 从平衡开始继续运算, 并将运算结果用于统计出熔体结构和性质的数

据。

调整元胞尺寸并计算平衡时压力,用内插法求得压力近于零时的元胞尺寸,由此算得其值为1.45nm,相当于熔体密度 $2.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,并用此尺寸的元胞模拟常压下体系的结构和性质。

2 计算结果和讨论

2.1 Al-O 和 Na-O 偏径向分布函数

Al-O和Na-O偏径向分布函数如图1。从图1可以看出:Al-O偏径向分布函数第一峰在0.175nm处。第一峰外低谷在0.285nm处。根据第一峰面积计算,Al的平均配位数为3.96,接近NaAlO₂晶体中的Al的配位数 $N = 4$ 。这表明NaAlO₂熔化后Al的近程序变化不大。

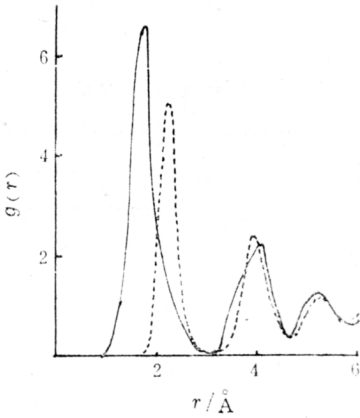


图1 NaAlO₂熔体中离子的偏径向分布函数
Fig.1 Partial RDF of NaAlO₂ melt
——Al-ONa-O

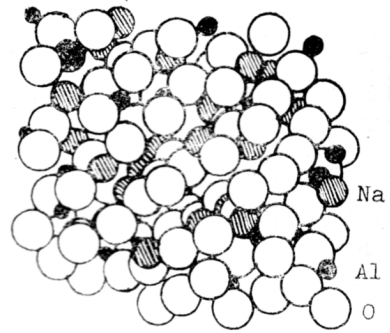


图2 NaAlO₂熔体中离子瞬时排布一例
Fig.2 An example of instantaneous arrangement of ions in NaAlO₂ melt

2.2 熔体的局部结构

图2表示NaAlO₂熔体瞬时结构一例。

局部结构的统计表明:在Al-O径向分布函数第一峰即0.285nm范围内,各O²⁻离子周围的Al³⁺离子数目有较大的涨落。统计表明:O²⁻周围有一个Al³⁺的占25.8%,有二个Al³⁺的占44.4%,有三个Al³⁺的占20.4%,有四个Al³⁺的占5.6%,周围没有Al³⁺的O²⁻则占3.8%。

X射线衍射结果表明:固体化合物NaAlO₂的结构是以共隅AlO₄四面体网络为骨架,在空隙中填充Na⁺形成^[4]。根据上述计算机模拟结果,可以认为:(1)NaAlO₂熔化后,Al³⁺的配位数仍接近4,多数Al³⁺仍呈AlO₄四面体存在;(2)NaAlO₂熔化后,Al-O-Al结构仍占较大比例,故多数Al³⁺仍呈AlO₄共隅四面体存在;(3)NaAlO₂熔化后,小部分O²⁻脱离AlO₄四面体,形成一些仅由Na⁺和O²⁻组成的离子集团 $z\text{Na}^+ \cdot y\text{O}^{2-}$ 。

2.3 Na⁺离子的势能分布

NaAlO₂熔体中Na⁺离子的势能分布图如图3(纵轴为相对丰度)。

Na⁺离子的势能分布似有两个峰值。可能反映存在微环境不同的两种Na⁺离子的势能。例如:AlO₄附近的Na⁺离子和xNa⁺·yO²⁻集团中的Na⁺离子的势能。前者因Al³⁺和Na⁺间的静电排斥势,势能应为较小的负值。

值得注意的是:NaAlO₂熔体中多数Na⁺离子势能为较小的负值。这说明AlO₄四面体共隅形成的离子集团只能提供较弱的负电场。简单的静电能估算表明^[5]:

SiO₄⁴⁻附近的负电场要强得多。因此容易理解:半径与Na⁺相近,但正电荷大一倍的Ca²⁺离子在Ca₂SiO₄-NaAlO₂系中优先与SiO₄⁴⁻结合,使Ca₂SiO₄-NaAlO₂成

为Ca,Na|SiO₄,AlO₂互易系中的稳定对,而这正是碱石灰烧结法提炼氧化铝的理论基础。

参 考 文 献

- 1 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学, 上海: 上海科技出版社, 1962
- 2 陈念贻. 熔盐结构和熔盐量子化学(熔盐化学——原理及应用)第一章, 段淑贞, 乔芝郁主编, 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 3 Binder K. Monte Carlo Method in Statistical Physics, Berlin: Springer-Verlag, 1981
- 4 Barth F W. *Journal of Chemical Physics*, 1935, 3: 323
- 5 Капустинский К. Б. Термохимия Комплексных Соединений, Изд. АН СССР. Москва 1951

COMPUTERIZED SIMULATION OF THE STRUCTURE OF NaAlO₂ MELTS

Xu Chi* Li Ming Chen Nianyi

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

ABSTRACT

The structure of NaAlO₂ melt has been studied by computer simulation using Monte Carlo method. The RDF and local structure are obtained by calculation. It has been found that the NaAlO₂ melt consists of ionic clusters formed by sharing the corners of AlO₄ tetrahedra, sodium ions and xNa⁺·yO²⁻ clusters.

Keywords: NaAlO₂ melt, Computerized simulation, Monte Carlo method