

NaAlSi₃O₈ 熔体粒子扩散行为压力效应的分子动力学研究*

赵亚娟^{1,2} 张毅刚¹ 郭光军¹ Keith REFSON³

ZHAO YaJuan^{1,2}, ZHANG YiGang¹, GUO GuangJun¹ and Keith REFSON³

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029

2. 中国科学院文献情报中心, 北京 100800

1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

2. Library of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

3. Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, UK

2004-03-05 收稿, 2004-11-10 改回.

Zhao YJ, Zhang YG, Guo GJ and Refson K. 2004. Pressure dependence of self-diffusion in NaAlSi₃O₈ melt: A molecular dynamics study. *Acta Petrologica Sinica*, 20(6):1461–1468

Abstract Molecular dynamics simulations were used to study the pressure dependence of structure and self-diffusion in NaAlSi₃O₈ melt from 50 MPa to 19862 MPa at 2001.5 K. Four-coordinated Al and Si transform to five and six-coordinated complex with the increase of pressure. The content of ^[5]Al reaches maximum at about 15 GPa whereas the maximum of ^[5]Si doesn't appear up to 20 GPa. There is a remarkable difference between the self-diffusions coefficients of network-modifying and network-forming ions. In contrast to self-diffusion coefficient of Na, which decreases monotonously with the increment of pressure, the self-diffusion coefficients of Si, Al and O all initially increase, then decrease with the increase of pressure. In our simulation, peak in self-diffusions of network formers occurs around 8~10 GPa, which differs from the pressure at which ^[5]Al and ^[5]Si reach their maximum content. Furthermore, it's found that the self-diffusions of all ions are negatively and linearly correlated with the lifetimes of the bonds between ions and oxygen.

Key words NaAlSi₃O₈ melt, Molecular dynamics, Self-diffusion, Pressure

摘要 为了研究压力对钠长石成分熔体粒子微观扩散行为的影响, 本文用分子动力学方法, 探讨了 2001.5 K 温度下, 压力由 50 MPa 上升到 19862 MPa 的过程中, 熔体的微观结构、粒子自扩散系数随压力的变化规律。研究表明, 在升压过程中, 低次配位体^[4]Al 和^[4]Si 向 5 次和 6 次配位体转变, ^[5]Al 的含量在 15 GPa 达到极大值, 而^[5]Si 含量的极大值在 20 GPa 仍未出现。Na 的自扩散系数随压力升高单调下降, Al、Si 和 O 的自扩散系数随压力升高先增后减, 在 8~10 GPa 左右达到极大值。网架形成粒子自扩散系数的极大值与^[4]Al 和^[4]Si 含量的极大值对应的压力点不一致。所有粒子的自扩散系数与它们与 O 之间键的寿命呈线性负相关。

关键词 钠长石成分熔体; 分子动力学; 自扩散系数; 压力效应

中图法分类号 P589.1; P578.968

1 引言

钠长石成分熔体作为长石系列熔体的端员组分, 其性质代表了酸性岩浆的特征, 因此对该熔体静态结构及动力学性质如粒子自扩散系数的研究受到许多研究者的关注

(Kushiro, 1978; Poe, 1997; Baker, 1990; Scamehorn and Angell, 1991)。但传统的实验方法仅能获得自扩散系数的值而无法从微观角度对粒子扩散进行直接研究。分子动力学方法克服了这一缺陷, 它能够获得微观粒子在时间演化过程中的速度和位移等微量量, 从而有可能对扩散的微观机理进行研究。

* 本项工作由基金委优秀群体项目(40221402)资助

第一作者简介: 赵亚娟, 女, 1975 年生, 博士生, 岩石学专业, E-mail: zhaoyj@mail.igcas.ac.cn; zhaoyj@mail.las.ac.cn

Poe (1997) 在探讨硅酸盐熔体中 Al 对熔体动力学性质的影响时, 测量了 2100 K、2.5 ~ 6 GPa 条件下钠长石成分熔体中 O 粒子的自扩散系数, 发现 O 的自扩散系数值随压力升高先升高后降低。Baker (1995) 为了探讨钠长石成分熔体的剪切粘滞度与 Si^{4+} 和 Al^{3+} 之中哪种粒子的自扩散系数最相关, 测量了一个大气压下、温度为 1433-1833 K 范围内熔体中 Si^{4+} 和 Ga^{3+} (对应于 Al^{3+}) 的自扩散系数。通过将测量结果与用 Scarfe and Corin (1986) 测量的剪切粘滞度根据 Eyring 方程 (λ 取 3\AA) 计算得到的自扩散系数值做比较, 得出结论: 三价粒子在熔体输运过程中起更重要的作用。由于研究目的不同及实验方法限制, Poe (1997) 和 Baker (1995) 均是基于对宏观量的分析而不是直接从粒子运动的微观本质出发进行研究。

Angell *et al.* (1983) 用分子动力学方法, 计算出 6000 K 温度、不同压力下 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 成分熔体中粒子的自扩散系数随压力的变化, 发现 Si、Al 和 O 的自扩散系数随压力先升高后降低, 在 20-30 GPa 出现极大值, 并将极大值的出现与五次配位 Si 的形成联系起来。Bryce *et al.* (1999) 用分子动力学方法, 采用 Born-Mayer 势能, 研究了 NaAlO_2 - SiO_2 系统在 4000 ~ 6000 K 温度、0 ~ 55 GPa 压力范围内, 粒子配位环境、自扩散系数及扩散激活能等随温度、压力以及熔体成分的变化。指出在 5000 K 温度下, Na 的自扩散系数随压力升高单调下降, 而 Si、Al 和 O 的自扩散系数随压力升高先升高后降低, 在 20 GPa 左右出现极大值。Scamehorn and Angell (1991) 在研究硅酸盐熔体从脆性 (fragile) 到刚性 (strong) 的转变时, 用分子动力学方法计算了 1 GPa 下, 钠长石成分熔体粒子的自扩散系数随温度的变化。由于他们的程序最多只能运行 10000 个时间步, 而低温下自扩散系数的计算需要更长时间步的模拟, 所以他们只能获得 3000 K 以上温度范围内的自扩散系数值, 而无法得到较低温度如 2000 K 及不同压力下粒子的自扩散系数。

本文用分子动力学方法, 研究了 2001.5 K 温度、压力由 50 MPa 上升到 19862 MPa 的过程中, 钠长石成分熔体 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) 中粒子的自扩散系数、静态结构以及键的寿命等随压力的变化, 并从微观角度对扩散现象做了探讨。

表 1 模拟条件

Table 1 Simulation conditions

密度 g/cm^3	统计时间 ps	温度 K	压力 MPa	能量 KJ/mol
2.435	4000	2003(0.9)	50(6)	-1231683(8)
2.661	4000	1997(1.0)	2056(11)	-1233487(7)
2.812	4000	2003(0.5)	4024(8)	-1233579(13)
2.875	4000	2002(0.6)	4993(7)	-1233498(9)
3.038	4000	2001(0.6)	7918(12)	-1232723(9)
3.135	4000	2002(0.7)	9960(8)	-1231741(8)
3.345	4000	1999(0.7)	15066(14)	-1228881(14)
3.512	4000	2003(0.8)	19862(22)	-1225713(27)

注: 温度、压力和能量为 7~9 个模拟的平均值, 括号中的数字是置信度为 95% 的误差。

2 研究方法

本文用 NCMAS 势能 (Matsui, 1998) 进行模拟, 该势能是在 CMAS94 势能 (Matsui, 1996a) 的基础上加入 Na_2O 成分改进而来, 其适用性已被前人研究并证明 (Matsui, 1996a; Matsui, 1996b; Matsui, 1998)。势能表达式为:

$$V(r_{ij}) = q_i q_j r_{ij-1} - C_i C_j r_{ij-6} + f(B_i + B_j) \times \exp[(A_i + A_j - r_{ij}) / (B_i + B_j)] \quad (1)$$

该式包含三项, 依次为: 库仑项、范德华项、排斥项。其中 r_{ij} 是粒子之间的距离, f 是常数, 值为 $4.184 \text{ KJ}\text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, q_i, A_i, B_i 和 C_i 分别是第 i 个粒子的净电荷、排斥半径、软势能参数及范德华系数。在 NCMAS 势能中, 粒子之间的电荷满足 $2q_{\text{Na}} = q_{\text{Ca}} = 2/3 q_{\text{Al}} = 1/2 q_{\text{Si}} = -q_{\text{O}}$ 。采用分子动力学程序 Moldy (Refson, 2000) 进行模拟, 该程序用蛙跳算法 (leapfrog) 求解运动方程。采用 Ewald 求和法求解库仑力, 其中计算库仑力时的收敛速度参数 $\alpha = 0.29 \text{\AA}^{-1}$, 真实空间截取半径 $r_c = 10 \text{\AA}$, 倒易空间的截取半径 $k_c = 2.02 \text{\AA}^{-1}$, 它们的取值主要影响计算速率及精度。模拟的单步长为 0.002 ps , 每个模拟运行 300 ~ 600 万步不等, 模拟总时间为 6 ~ 12 ns, 平均采样时间达到 4 ns。所有的模拟在 NVE 系综中进行。Bryce *et al.* (1999) 的研究表明, 对于 $\text{NaAlO}_2 - \text{SiO}_2$ 系统, 粒子数大于 1000 即可得到有效的模拟结果。本文用 1300 个粒子进行模拟, 其中包括 100 个 Na、100 个 Al、300 个 Si 和 800 个 O。压力通过设定合适的密度来获得。相同压力下一系列模拟的能量波动 $\Delta E/E$ 控制在 10^{-5} 以内。本次研究的目的是探讨恒温条件下压力对熔体结构及粒子动力学性质的影响, 所以在整个模拟过程中, 必须保证所有的模拟在相同温度下进行。用 Guo and Zhang (2001) 的方法在合适的时间步停止温度调节, 最终将所有模拟的温度控制在 $2001.5 \pm 1.7 \text{ K}$ 的范围内。详细的密度、温度、压力及能量参数见表 1。为了提高模拟计算的精度, 每个状态点进行 7~9 个模拟参数完全相同、但粒子起始状态不同的独立模拟, 最终的计算结果取其平均。

表 2 2001.5 K、不同压力下钠长石成分熔体各粒子对 RDF 曲线第一个波谷对应的位置(单位:Å)

Table 2 The positions of first minimum of RDF in NaAlSi₃O₈ melt at 2001.5 K and different pressure. (unit: Å)

压力 MPa	Na-Na	Na-Al	Na-Si	Na-O	Al-Al	Al-Si	Al-O	Si-Si	Si-O	O-O
50	3.965	4.875	4.875	3.705	3.905	3.785	2.515	3.625	2.275	3.615
2057	3.795	4.835	4.745	3.695	3.905	3.745	2.465	3.585	2.245	3.695
4025	3.655	4.755	4.675	3.625	3.945	3.735	2.465	3.565	2.235	3.725
4993	3.555	4.695	4.645	3.555	3.975	3.765	2.495	3.565	2.235	3.735
7918	3.625	4.655	4.545	3.545	4.055	3.795	2.505	3.555	2.235	3.715
9960	3.485	4.665	4.545	3.485	4.085	3.855	2.505	3.565	2.245	3.675
15066	3.355	4.615	4.475	3.445	4.065	3.915	2.545	3.615	2.275	3.645
19862	3.395	4.595	4.455	3.415	4.055	3.955	2.565	3.755	2.355	3.715

3 结果及讨论

3.1 熔体结构的压力效应

熔体的结构可以用径向分布函数(Radial Distribution Function, 简称 RDF)来描述。RDF 曲线描述系统中两类粒子 i 、 j 距离为 r 的几率。它的表达式为(Allen and Tildesley, 1987)

$$g(r) = \frac{V}{N_i N_j} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2)$$

其中, V 为系统的体积, N_i 和 N_j 为 i 、 j 粒子的个数, r_{ij} 表示 i 、 j 粒子之间的距离, $\delta(r - r_{ij})$ 是狄拉克函数, 当 $r_{ij} = r$ 时, 取值为 1, 反之则为 0。RDF 曲线第一个波峰所在的位置与 X 衍射(X-ray diffraction)曲线中相应粒子的衍射峰对应; 曲线第一个波谷所在的位置(记为 r_{\min})是判断两个粒子是否存在配位(或成键)关系的判据, 如果粒子间的距离小于 r_{\min} , 就认为两个粒子存在配位(或成键)关系, 反之, 则认为它们不存在配位(或成键)关系(Wasserman *et al.*, 1993; Horbach J. *et al.*, 2001; Nevins and Spera, 1998; Rustad *et al.*, 1991)。在 2001.5 K、不同压力下, 钠长石成分熔体中 Na-Na、Na-Al、Na-Si、Na-O、Al-Al、Al-Si、Al-O、Si-Si、Si-O 和 O-O 粒子对之间 RDF 曲线第一波谷的位置见表 2。Si-O RDF 曲线随压力的变化见图 1, 其它粒子对 RDF 曲线的形态与 Si-O 相似。对 RDF 曲线积分, 可以得到粒子的平均配位数 N (McQuarrie, 1976; Wasserman E. A. *et al.*, 1993)。

$$N = \int_0^{r_{\min}} \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

其中, r 是粒子间的距离, N 是距离中心原子 r 距离内配位原子的个数, ρ 为原子的数密度, $g(r)$ 为(2)式中的 RDF 函数, RDF 曲线第一波谷所在位置处对应的积分值即为平均配位数。在探讨熔体结构的压力效应之前, 先将常压下熔体结构的模拟结果与实验结果作一对比。

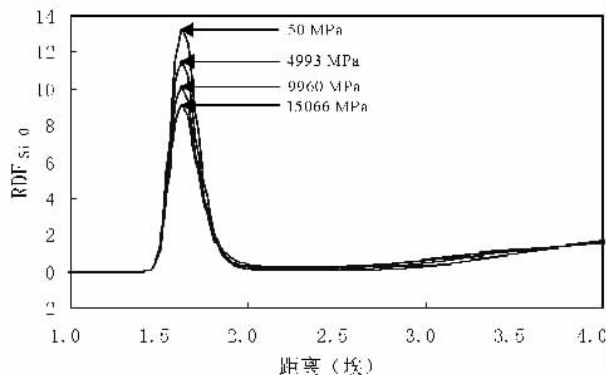


图 1 2001.5 K 和不同压力下钠长石成分熔体中 Si-O 的 RDF 曲线。

Fig. 1 Radial distribution function of Si-O in NaAlSi₃O₈ melt from 50 MPa to 15066 MPa at 2001.5 K.

3.1.1 常压下 RDF 曲线与 X 衍射曲线的对比

RDF 曲线和 X 衍射曲线都是对静态结构的描述, 可以互相对比。RDF 曲线第一个波峰所在的位置与相应粒子对的 X 衍射峰所在的位置相对应。50 MPa 下, Si-O、Al-O 粒子对 RDF 曲线第一个波峰所在的位置分别为 1.625 Å 和 1.735 Å, 平均值为 1.68 Å。X 衍射得到的钠长石成分熔体中 T-O (T = Si, Al) 粒子对衍射峰出现的位置为 1.64 Å (Okuno and Marumo, 1982), 与本研究的模拟结果相近。Si-Si RDF 曲线第一个波峰出现在 3.165 Å, 与 X 衍射结果 3.14 Å (Taylor and Brown, 1979; Okuno and Marumo, 1982) 基本一致。Na-O 和 O-O RDF 曲线第一个波峰分别出现在 2.485 Å 和 2.665 Å, 与实验结果 2.3 Å (Okuno and Marumo, 1982) 和 2.7 Å (Taylor and Brown, 1979) 分别对应。这说明 NCMAS 势能能够正确描述钠长石成分熔体的结构。

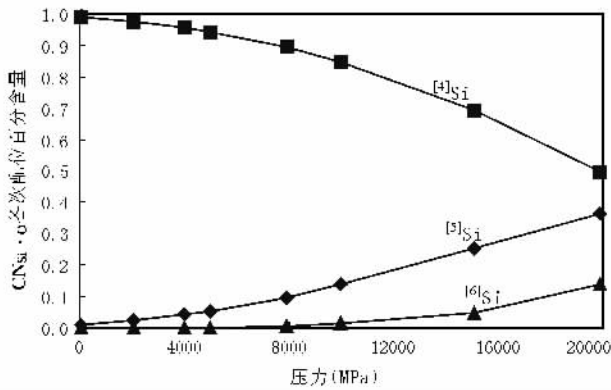


图2 2001.5 K 温度下,钠长石成分熔体中 CN_{Si-O} 和 CN_{Al-O} 随压力的变化

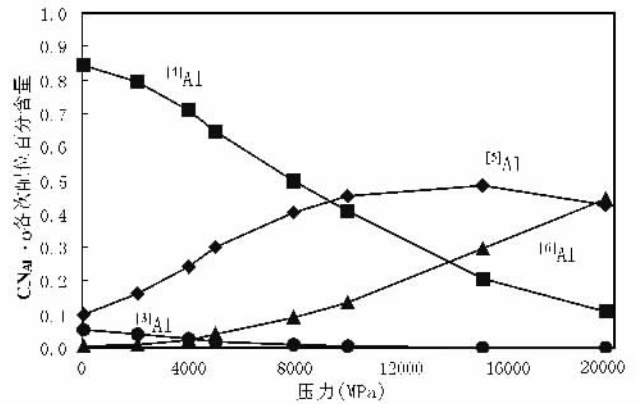
Fig.2 Coordination number of Si-O and Al-O in $NaAlSi_3O_8$ melt as a function of pressure at 2001.5 K.

3.1.2 压力对 Si 和 Al 配位数的影响

压力对熔体结构的影响反映在 Si 和 Al 周围 O 的个数 (即配位数, 简称为 CN_{Si-O} 和 CN_{Al-O}) 随压力的变化上 (e. g. Nevins and Spera, 1998; Scamehorn and Angell, 1991)。系统平衡后, 计算与中心粒子距离小于 r_{min} 的配位原子的个数, 得到相应压力下粒子的配位数 (Wasserman *et al.*, 1993)。例如, 50 MPa 下, Si-O 粒子对的 r_{min} 值为 2.275 Å, 于是在系统平衡后的演化过程中 (4000 ps), 统计每一个 Si 周围位于 2.275 Å 距离内 O 的个数, 得到 Si 周围 O 的配位数的种类 (如 4 次、5 次等, 简称为 $CN_{Si-O} = 4, 5$) 及每类的百分含量。用相同的方法计算 Al 周围 O 的各类配位数 (简称为 CN_{Al-O}) 及百分含量。由此得到 Si-O、Al-O 配位体百分含量随压力的变化如图 2 所示。

从图中可见, 在 50 MPa 下 CN_{Si-O} 以 4 次 (用 [⁴]Si 表示, n 次用 [ⁿ]Si 表示) 为主 (约 99%), 还有极少量的 [⁵]Si (约 1%); 随着压力的升高, [⁴]Si 所占比例逐渐降低, [⁵]Si 所占比例逐渐增大, 在 4 GPa 左右开始出现 [⁶]Si; 到 19862 MPa 时, [⁴]Si 的比例降为 50%, 而 [⁵]Si 和 [⁶]Si 的比例则分别上升到 36% 和 14%。与 CN_{Si-O} 相同, 低压下 CN_{Al-O} 也以 4 次配位为主, 同时 [⁶]Al 的含量持续增加。不同的是, [⁵]Al 的含量随压力升高先增加后减少, 在 15066 MPa 左右达到极大值 (49%)。Angell *et al.* (1983) 的研究也表明, 在 $NaAlSi_2O_6$ 成分熔体升压过程中, 与 [⁵]Si 相比, [⁵]Al 含量的极大值在较低的压力下出现。Al-O 键的强度较 Si-O 键弱, 键的长度较 Si-O 键长 (Poe *et al.*, 1997, 亦可从表 2 看出), 当外界压力升高时, [⁴]Al 更容易发生结构上的调整, 与近邻的 O 结合, 实现低次配位向高次配位体的转变, 所以 [ⁿ]Al 含量随压力的变化幅度较 [ⁿ]Si 大。

在压力上升的过程中, CN_{Si-O} 平均值 (即平均配位数) 从 50 MPa 下的 4.0 上升到 15066 MPa 下的 4.35, CN_{Al-O} 平均值从 50 MPa 下的 4.05 上升到 15066 MPa 下的 5.10, 进一步表明 Al 的配位数发生了较大的变化。为了检验计算的正确



性, 利用另外一种方法, 即通过方程 (3), 积分从原点 (即中心粒子所在位置) 到第一个波谷所在距离之间的 RDF 曲线, 得到对应的中心粒子在相应压力下的平均配位数。积分法得到的 CN_{Si-O} 平均值从 50 MPa 下的 4.0 上升到 15066 MPa 下的 4.36, CN_{Al-O} 平均值从 50 MPa 下的 4.05 上升到 15066 MPa 下的 5.10, 与第一种方法得到的结果相同, 这说明本文计算的配位数及 RDF 均正确。总结 CN_{Si-O} 和 CN_{Al-O} 的变化: 随着压力的升高, 低次配位体逐渐向高次配位体转变, 配位体的多样性增加; [⁵]Al 的含量在 15066 MPa 下出现极大值, 而 [⁵]Si 含量在模拟压力范围单调增加; 同时, Al 的配位数的变化较 Si 的大。

3.2 熔体动力学性质压力效应的研究

3.2.1 自扩散系数随压力的变化

粒子自扩散系数 (简称为 D) 由爱因斯坦关系式

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (4)$$

通过 $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ 对时间求导来获得。其中 t 为时间, r 为距离, $\langle \cdot \rangle$ 代表系综平均 (Allen and Tildesley 1987)。

在 2001.5 K 温度下, 压力从 50 MPa 上升到 19862 MPa 的过程中, 粒子自扩散系数的变化如图 3 所示, 自扩散系数值见表 3。从图中可见, 在整个压力范围内, Na 的自扩散系数随压力升高而单调下降, 下降趋势为非线性, 初始加压时较快速下降, 压力继续升高时, 下降速率变缓。自扩散系数的下降幅度很大, 19862 MPa 下的自扩散系数只有 50 MPa 下的 1/26。激活体积为正值, 与 Angell (1983) 的研究结果相同。Al、Si 和 O 的自扩散系数随压力的变化规律与 Na 有显著区别, 均随压力的增加先升高后降低, 在 8 ~ 10 GPa 左右达到极大值。在整个压力区间, Al、Si 和 O 的自扩散系数值的变化幅度较小, 最大值与最小值之间相差不超过 3 倍。同时, 在初始加压的过程中, 它们的扩散激活体积均为负值。有关激活体积的讨论可见 Angell (1983)。

表 3 2001.5 K、不同压力下粒子自扩散系数值

Table 3 Self-diffusion coefficients of ions at 2001.5 K and different pressures.

压力 MPa	10 ⁻¹⁰ m ² /s			
	D _{Na}	D _{Al}	D _{Si}	D _O
50	31.95(1.05)	1.81(0.07)	0.66(0.01)	1.01(0.01)
2056	17.03(0.46)	2.48(0.11)	1.00(0.02)	1.49(0.01)
4024	11.34(0.44)	2.78(0.09)	1.21(0.02)	1.79(0.01)
4993	10.39(0.45)	2.89(0.05)	1.28(0.01)	1.93(0.01)
7918	6.88(0.25)	2.91(0.07)	1.43(0.02)	2.03(0.02)
9959	5.36(0.16)	2.96(0.16)	1.43(0.03)	2.06(0.02)
15065	2.81(0.11)	2.13(0.07)	1.09(0.02)	1.47(0.02)
19862	1.21(0.07)	1.14(0.04)	0.60(0.01)	0.72(0.01)

注: D_{Na}, D_{Al}, D_{Si} 和 D_O 分别为模拟得到的 Na, Al, Si 和 O 粒子的自扩散系数; 括号内的数字是置信度为 95% 的误差。

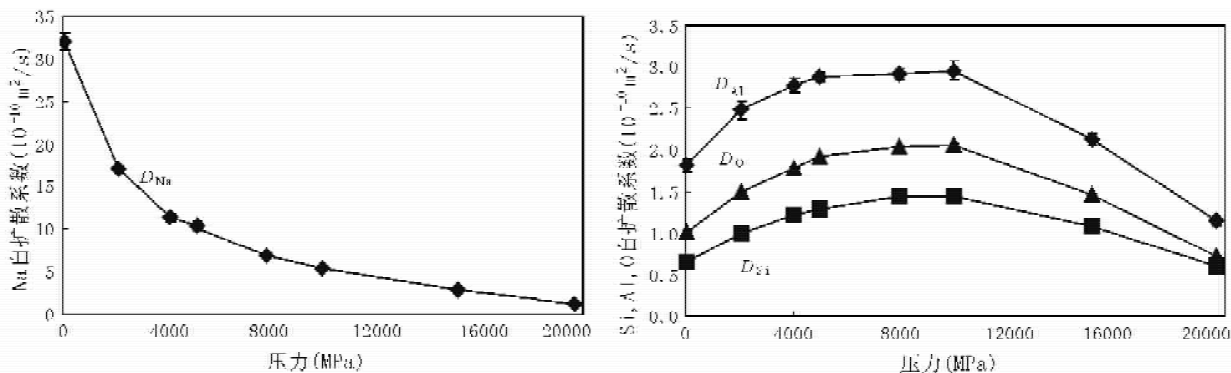


图 3 2001.5 K 温度下, 钠长石成分熔体粒子自扩散系数随压力的变化, 数据点上的短线是置信度为 95% 的误差线。

Fig. 3 Self-diffusion coefficients in NaAlSi₃O₈ melt as a function of pressure at 2001.5 K, the short lines on data points denote the error bars with 95% confidence.

与前人研究结果对比, Bryce *et al.* (1999) 的分子动力学工作, 发现在 5000 K 下, Al、Si 和 O 的自扩散系数极大值出现在 20-25 GPa 左右。Poe *et al.* (1997) 实验测量了 2100 K 下, 钠长石成分熔体中 O 的自扩散系数随压力的变化, 发现极大值出现在 6 GPa 左右。本文与前人研究获得的自扩散系数随压力的变化趋势相同, 即随压力升高先增加后减少, 但自扩散系数的极大值出现的压力点不同, 造成这种差异的原因可能是温度或分子动力学研究所用的势能不同。

Brawer (1981) 用分子动力学方法研究了 BeF₂ 的扩散机制, 指出 F 通过在亚稳态的 ^[5]Be 与稳定的 ^[4]Be 之间不断地转换而发生扩散。Angell *et al.* (1983) 将这一机制引入 NaAlSi₂O₆ 熔体粒子的扩散研究, 用 ^[5]Si 的形成解释 O 的扩散。Baker (1990) 则用 ^[5]Si 和 ^[5]Al 的形成和破裂来解释流纹岩中 Si 和 Al 的扩散。以上的研究者均强调了亚稳态的五次配位体对网架形成粒子扩散的促进作用, 但没有解释自扩散系数极大值出现的位置。Poe *et al.* (1997) 进一步指出, 在钠长石成分熔体熔体中, O 的扩散源于 ^[4]Al 向 ^[5]Al 的转变, 当常压下稳定的 ^[4]Al 全部转变为高次配位体后, 即不再

有 ^[5]Al 形成时, O 的自扩散系数将随之开始下降。这意味着五次配位体含量的极大值与网架形成粒子自扩散系数极大值应该出现在相同的压力点。本文的研究发现, Al、Si 和 O 的自扩散系数极大值对应的压力点 (8 ~ 10 GPa) 与 ^[5]Al 和 ^[5]Si 含量的最高值对应的压力点 (≥ 15 GPa) 并不一致。所以, 单纯的 ^[5]Al 和 ^[5]Si 的形成和衰减不足以解释不同压力下 Al、Si 和 O 的扩散机制。Errington and Debendetti (2001) 和 Shell *et al.* (2002) 的研究也表明, 根据系统的不同, 结构和动力学性质的峰值并不完全出现在同一个压力点。

3.2.2 压力对键的寿命的影响

为了进一步探讨粒子的微观行为, 在此引入 P 函数, 它描述两类在初始时刻存在成键关系的两个粒子在 t 时刻依然存在成键关系的几率。它的表达式为:

$$P(t) = \left\langle \frac{N_{\alpha\beta}(t+t')}{N_{\alpha\beta}(0+t')} \right\rangle \quad (5)$$

其中 $P(t)$ 表示存活几率, $N_{\alpha\beta}$ 表示在某一时刻由 α 、 β 两类粒子形成的键的个数。有关 P 函数的介绍可见 Kob and

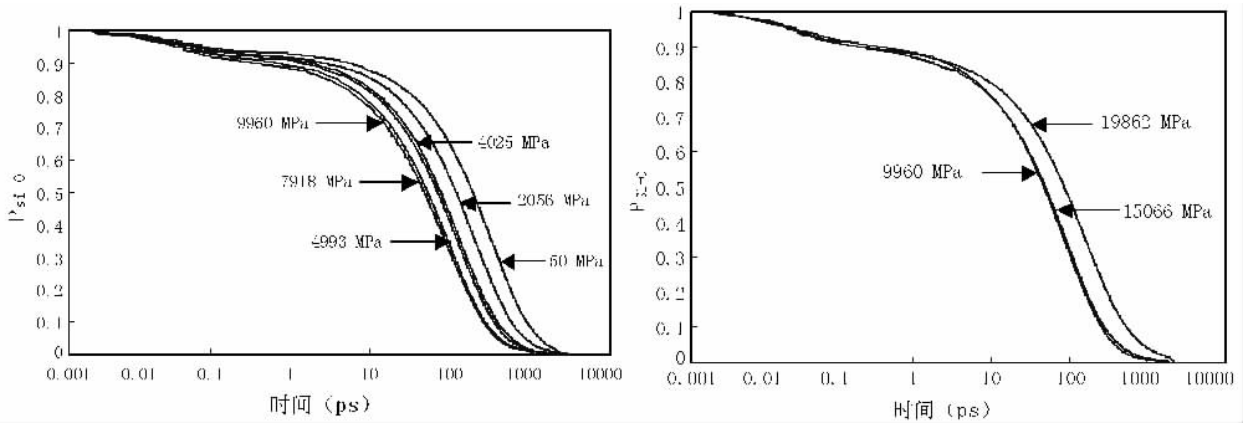


图4 2001.5 K 温度下、PSi - O 随压力的变化。上图为压力由 50 MPa 上升到 9960 MPa 时的变化趋势,下图为压力由 9960 MPa 上升到 19862 MPa 时的变化趋势。

Fig. 4 Psi - O as a function of pressure at 2001.5 K. Upper panel is for Psi - O from 50 MPa to 9960 MPa and the lower panel is for that from 9960 MPa to 19862 MPa.

Binder(1999)和 Horbach *et al.*(2001)。系统平衡后,追踪所有在初始时刻存在成键关系的两类粒子,在系统后续演化的各个时刻,判断并记录键的个数,将每一时刻键的个数除以初始时刻键的总数,得到对应时刻键存在的几率;初始时刻偏移一定的时间段,再进行相同的过程,如此遍历所有的平衡模拟时间,最终得到统计意义上两类粒子间键的存活几率随时间的衰减规律,即 P 函数。前已述及,判断两个粒子是否存在成键关系的方法是看粒子间的距离是否小于对应 RDF 曲线第一个波谷所在的位置。

图4为2001.5 K、压力由50 MPa上升到19862 MPa时的 P_{Si-O} 曲线,即 Si-O 键的存活几率随时间的变化规律。压力一定时, Si-O 键的存活几率随时间衰减,但在不同时间区域,衰减速率不同。在 0.01 ~ 10 ps 衰减最慢,曲线出现一个平台;当时间大于 10 ps 时,键的存活几率快速减小。在升压过程中, P_{Si-O} 曲线的位置和形态随压力发生一系列变化,表现在曲线沿时间轴的偏移和 0.01 ~ 10 ps 时间段曲线形态的变化两个方面。由图4可见,从 50 MPa 初始加压到 9960 MPa 的过程中,曲线向时间轴负方向偏移,而在压力由 9960 MPa 上升到 19862 MPa 的过程中,曲线又转为向时间轴正方向偏移; 0.01-10 ps 时间段曲线的形态也随压力有规律地变化。升压的过程中,平台经历了由明显到不明显再到明显的变化,转折点对应的压力仍然是 9960 MPa 左右,与自扩散系数极大值对应的压力点相同。平台的显著性与键存活的时间长短直接相关,平台越明显,说明键越不容易破裂,粒子的扩散运动也就越缓慢。

通常把键的存活几率减小到 $1/e$ 时对应的时间定义为键的寿命(用 τ 表示)(Kob and Binder, 1999; Horbach *et al.*, 2001),有关键的寿命的讨论亦可见 Marti *et al.*(1996)和 Branka *et al.*(1993)。Kob and Binder(1999)和 Horbach *et al.*(2001)的研究表明,在 NaO-SiO₂ 和 SiO₂ 系统中, Na-Na 键、 Si-O 键的寿命均随温度的升高而单调减少,但对寿命随压力

的变化及寿命的具体数值未做报道。本文得到 2001.5 K、50 ~ 19862 MPa 压力下 Na-O、Al-O、Si-O 和 O-O 键的寿命值见表4。从表中可见,在相同温压条件下, Na-O 键的寿命明显短于网架形成粒子与 O 之间的键的寿命。例如,在 50 MPa 下 Na-O 键的寿命为 4.1 ps,而相同条件下 Si-O 键的寿命则长达 315.8 ps。

表4 2001.5 K、不同压力下钠长石成分熔体粒子对键的寿命(单位:ps)

Table 4 Lifetimes of bonds at 2001.5 K and different pressures in NaAlSi₃O₈ melt. (unit: ps)

MPa	Na - O	Al - O	Si - O	O - O
50	4.1(0.1)	71.6(1.0)	315.8(9.8)	121.1(2.4)
2057	9.1(0.1)	48.2(1.1)	186.3(3.5)	78.6(1.3)
4025	12.8(0.2)	37.6(0.6)	127.9(1.5)	62.0(0.6)
4993	14.2(0.1)	34.6(0.7)	113.7(1.5)	57.7(0.7)
7918	20.2(0.3)	31.6(0.5)	89.2(1.2)	53.9(0.6)
9960	23.7(0.2)	31.9(0.6)	79.7(0.1)	53.3(0.5)
15066	42.8(0.7)	42.8(1.3)	85.7(1.3)	72.7(1.4)
19862	93.1(6.7)	82.4(3.7)	153.1(0.8)	143.6(1.5)

注:括号内的数字是置信度为 95% 的误差。

图5A是Na-O键的寿命随压力的变化规律,图5B为Si-O、O-O和Al-O键的寿命随压力的变化。由图5可见,两类键的寿命随压力的变化趋势明显不同。Na-O键的寿命随压力升高单调增加(图5A),最长寿命和最短寿命相差23倍。Si-O、Al-O和O-O键的寿命随压力升高先减后增(图5B),最长寿命和最短寿命差别略小于3倍。50 MPa下Si-O键比较长,可能是由Si和O以集合体的形式扩散引起的。对比

图 3

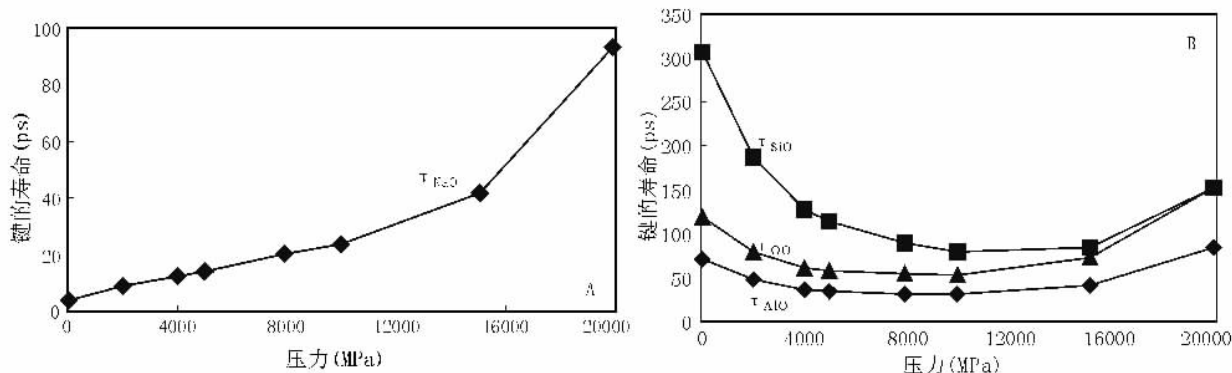


图 5 键的寿命随压力的变化

Fig. 5 Lifetimes of bonds as a function of pressure

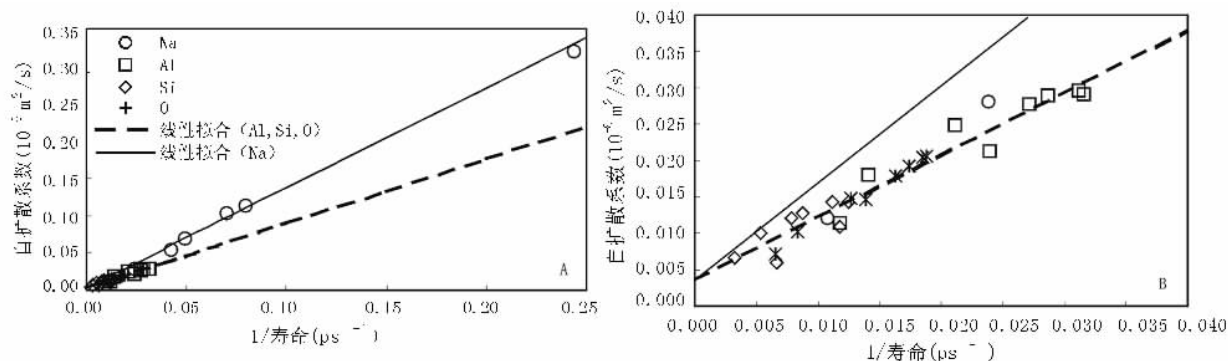


图 6 粒子自扩散系数与它们和 O 所成键的寿命之间的关系。B 图是 A 图在小自扩散系数及长寿命区间的放大。不同粒子由不同的符号表示(详见 A 中图例)。细实线为 Na 的拟合直线,粗实线 Al、Si 和 O 共同的拟合直线。

Fig. 6 Self-diffusion coefficients as a function of the reverse of bonds of lifetimes between Na, Si, Al and O. Different ions are represented by different symbols (see legend in A). Fig 6B is an enlargement of Fig 6A at the region of small self-diffusion coefficient and large lifetime. Thin solid line is a linear fit of Na and thick dashed line is that for Al, Si and O (fitted together).

和图 5, 粒子自扩散系数随压力的变化规律与它们与 O 之间键的寿命随压力的变化规律相反。Al、Si 和 O 三种粒子与 O 所成键的寿命的极小值与它们自扩散系数的极大值出现在相同的压力点。同时, 在整个压力范围内, 键寿命的变化幅度与扩散系数的变化幅度亦相近。

3.2.3 粒子扩散与键的寿命

为了进一步探讨粒子扩散与键的寿命之间的关系, 以键的寿命的倒数 $1/\tau$ 为横坐标, 自扩散系数 D 为纵坐标, 做出粒子自扩散系数随键的断裂频率 (frequency) 的变化规律, 如图 6 所示。B 图是 A 图在小自扩散系数及长寿命区间的放大。在 $D-1/\tau$ 坐标系中, 各种粒子的自扩散系数均呈线性分布。同时, Si、Al 和 O 的自扩散系数分布于同一条直线, Na 的自扩散系数对应的数据点远离其它三种粒子。分别对 Na 和 Al、Si 和 O 的自扩散系数进行线性拟合, 得到粒子自扩散系数与它们和 O 所成键的寿命之间的规律, 它们的表达式分别为 (见图 6):

$$D_{\text{Na}} = 1.3356 / \tau_{\text{Na}} + 0.0036 \quad (R^2 = 0.9900) \quad (6)$$

$$D_{\text{Al, Si, O}} = 0.8557 / \tau_{\text{Al, Si, O}} + 0.0036 \quad (R^2 = 0.9433) \quad (7)$$

键寿命的倒数反映了粒子的断裂频率, 决定扩散系数的另一个量是键断裂后运动的距离即跳跃距离 (jump distance)。断裂频率与自扩散系数之间线性关系的存在以及随压力变化程度的类似, 表明粒子的扩散主要由键的断裂频率决定, 而跳跃距离的影响远小于断裂频率。总之, 通过对钠长石成分熔体宏观及微观动力学性质的研究, 我们将粒子的扩散系数与微观动力学紧密地联系起来。

4 结论

用分子动力学方法研究了 2001.5 K、50MPa ~ 19862 MPa 压力范围内钠长石成分熔体粒子的结构及自扩散系数的压力效应, 并对粒子的扩散与相关键寿命之间的关系做了探讨。结果表明, 在压力升高的过程中, 常压下稳定的^[4] Al

和^[4]Si向^[5]Al、^[6]Al及^[5]Si和^[6]Si转变。^[5]Al的含量在15 GPa达到极大值,而^[5]Si含量的极大值在20 GPa下仍未出现。Na的自扩散系数随压力升高而单调下降, Si、Al和O的自扩散系数随压力升高先增加后减少,在8~10 GPa达到极大值。进一步的研究表明, Si、Al和O的自扩散系数与它们与O之间键的寿命呈线性负相关。通过本文的研究,我们不但讨论了粒子扩散的压力效应,而且将粒子扩散行为与粒子的微观动力学紧密联系在一起。

References

- Allen MP and Tildesley DJ. 1987. Computer simulation of liquids. Oxford: Clarendon Press, 60-61
- Angell CA, Cheeseman P and Tamaddon S. 1983. Water-like transport property anomalies in liquid silicates investigated at high *T* and *P* by computer simulation techniques. *Bull. Mineral.*, 106:87-97
- Baker DR. 1990. Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: Anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104:407-423
- Baker DR. 1995. Diffusion of silicon and gallium (as an analogue for aluminum) network-forming cations and their relationship to viscosity in albite melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(17):3561-3571
- Branka ML and Munir SS. 1993. Computer simulation of hydrogen-bonding liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 44:335-368
- Bryce JD, Spera FF and Stein DJ. 1999. Pressure dependence of self-diffusion in the NaAlO₂-SiO₂ system: Compositional effects and mechanism. *Am. Mineral.*, 84:345-356
- Canil D and Muehlenbachs K. 1990. Oxygen diffusion in an Fe-rich basalt melt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54:2947-2951
- Errington JR and Debenedetti PG. 2001. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 409:318-321
- Guo GJ and Zhang YG. 2001. Equilibrium molecular dynamics calculation of the bulk viscosity of liquid water. *Mol. Phys.*, 99:283-289
- Horbach J and Kob W. 1999. The structure and dynamics of sodium disilicate. *Phil. Mag.*, B79:1981-1988
- Horbach J *et al.* 2001. Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: An investigation by molecular dynamics computer simulation. *Chem. Geol.*, 174:87-101
- Kob W and Binder K. 1999. How can computer simulations contribute to the understanding of the dynamics of glass and glass melts? In: Bach H and Krause D (eds.). *Analysis of Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics. Review paper on computer simulations of the dynamics of supercooled silica.* Springer, Berlin, 344-362
- Kubicki JD and Lasaga AC. 1988. Molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass: Ionic and covalent models. *Am. Mineral.*, 73:941-955
- Kushiro I. 1978. Viscosity and structural changes of albite (NaAlSi₃O₈) melt at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41:87-90
- Marti J, Padro JA and Guardia E. 1996. Molecular dynamics simulation of liquid water along the coexistence curve: Hydrogen bonds and vibrational spectra. *J. Chem. Phys.*, 105(2):639-649
- Matsui M. 1998. Computational modeling of crystals and liquids in the system Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. In: Murli H. M. and Takehiko Y. (eds.). *Properties of Earth and planetary Materials at high pressure and temperature.* Geophysical Monograph 101 Copyright 1998 by the American Geophysical Union. 145-151
- Matusi M. 1996a. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Phys. Chem. Mineral.*, 23:345-353
- Matusi M. 1996b. Molecular dynamics simulation of structures, bulk moduli, and volume thermal expansivities of silicate liquids in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Geophys. Res. Lett.*, 23:395-398
- McQuarrie DA. 1976. *Statistical mechanics.* New York: Harper & Row publishers, 514-515
- Nevins D and Spera FJ. 1998. Molecular dynamics simulations of molten CaAl₂Si₂O₈: Dependence of structure and properties on pressure. *Am. Mineral.*, 83:1220-1230
- Okuno M and Marumo F. 1982. The structure of anorthite and albite melts. *Mineral. J.*, 11:180-196
- Poe BT, McMillan PF and Rubie DC. 1997. Silicon and oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 Gigapascals and 2800 Kelvin. *Science*, 276:1245-1248
- Refson K. 2000. Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers. *Comput. Phys. Commun.*, 126:310-329
- Scamehorn CA and Angell CA. 1991. Viscosity-temperature relations and structure in fully polymerized aluminosilicate melts from ion dynamics simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55:721-730
- Scarfe CM and Cronin DJ. 1986. Viscosity-temperature relationships of melts at 1 atm in the system diopside-albite. *Am. Mineral.*, 71:767-771
- Shell MS, Debenedetti PG and Panagiotopoulos AZ. 2002. Molecular structural order and anomalies in silica. *Phys. Rev. E.*, 66:011202, 1-8
- Taylor M and Brown GE. 1979. Structure of mineral glasses - I. The feldspar glasses NaAlSi₃O₈, KAlSi₃O₈, CaAl₂Si₂O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:61-75
- Wasserman EA, Yuen DA and Rustad JR. 1993. Compositional effects on the transport and thermodynamics properties of MgO-SiO₂ mixtures using molecular dynamics. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 77:189-203