

# MÔ HÌNH HÓA ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ $\text{Na}_2\text{O}$ LỎNG

*Lê Thế Vinh*

*Dương Công Hiệp*

*Nguyễn Minh Quân*

*Phạm Khắc Hùng*

## TÓM TẮT

Nghiên cứu vi cấu trúc của ôxít  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng ở nhiệt độ 2330K đã được thực hiện bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử sử dụng thế tương tác cặp Born-Mayer và điều kiện biên tuần hoàn. Kết quả nghiên cứu cho thấy  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng có cấu trúc đậm đặc và cấu trúc mạng bao gồm chủ yếu các tứ diện  $\text{NaO}_4$ . Cấu trúc vi mô được phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm, phân bố số phối trí và phân bố góc. Phân bố bán kính lỗ trống trong  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng cũng được khảo sát và thảo luận trong bài báo này.

**Từ khóa:** Vật liệu điện tử, vi cấu trúc, ôxít natri, động lực học phân tử.

## ABSTRACT

Molecular dynamic simulation has been done to investigate the local structure of liquid sodium oxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) at 2330 K using the Born–Mayer type pair potential with boundary periodic conditions. Clear evidence was found of structural network consisting mainly of tetrahedral  $\text{NaO}_4$ . The microstructure of our system is analyzed through partial pair correlations, coordination numbers, and angle distributions. Void and its characteristics were examined and discussed here.

**Keywords:** Electronic material, microstructure, sodium oxide, molecular dynamics.

## I. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, có nhiều công trình được thực hiện để nghiên cứu hợp chất thủy tinh silicat, vì vật liệu này có vai trò quan trọng trong công nghệ chế tạo và có nhiều tính năng ưu việt được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp như: điện tử, thủy tinh, gốm hóa học, khoa học trái đất và khoa học hạt nhân và môi trường [1,2,3, 9-12]. Tuy nhiên, bên cạnh những giá trị quan trọng đã được biết đến còn nhiều thông tin về vi mô vẫn còn chưa rõ, đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Nhiều nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng về thủy tinh, các hệ ôxít như  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cho thấy cấu trúc của các vật liệu này bao gồm các tứ diện  $\text{TO}_4$ , (T là nguyên tử kim loại), các tứ diện này liên kết với nhau thông qua một liên kết mạnh được thực hiện bằng một nguyên tử ôxy làm cầu nối [4-6]. Khi pha thêm ôxít kim loại kiềm như  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  hoặc  $\text{K}_2\text{O}$  vào thủy tinh làm số lượng các liên kết cầu ôxy giảm do quá trình bẻ gãy các liên kết T - O và tạo ra các liên kết giữa nguyên tử Si với ion dương kim loại. Theo quan điểm công nghệ, các liên kết phi cầu ôxy sẽ làm giảm độ nhớt, làm tăng hệ số giãn nở nhiệt và hệ số khúc xạ của thủy tinh [2, 9]. Vì vậy, việc hiểu biết cấu trúc vi mô của các hệ ôxít kiềm nói chung và của ôxít  $\text{Na}_2\text{O}$  cũng như  $\text{SiO}_2$  là bước quan trọng để hiểu rõ sự thay đổi của các tính chất vật lý của vật liệu, có ý nghĩa rất quan trọng [10-12]. Vì vậy, mục đích của công trình này là nghiên cứu vi cấu trúc của hệ ôxít  $\text{Na}_2\text{O}$ , xác định các thông tin chi tiết như hàm phân bố xuyên tâm, độ dài liên kết, phân bố góc, phân bố số phối trí. Đặc biệt là các tính toán về lỗ trống trong  $\text{Na}_2\text{O}$  cũng được quan tâm khảo sát. Các kết quả được phân tích và so sánh với số liệu của  $\text{SiO}_2$ .

## II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Mô phỏng ĐLHPT được thực hiện cho hệ Na<sub>2</sub>O, mô hình 600 nguyên tử (400 Na và 200 O), sử dụng điều kiện biên tuần hoàn và thế tương tác cặp Born-Mayer có dạng:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) \quad (1)$$

Ở đây các số hạng của biểu thức (1) lần lượt đại diện cho tương tác Culông và năng lượng đẩy. Trong đó :  $q_i$  và  $q_j$  là điện tích của các ion  $i$  và  $j$ , đối với ion Na  $q_{Na}=+1e$  và đối với ion O  $q_O=-2e$  ( $e$  là điện tích nguyên tố);  $r_{ij}$  là khoảng cách tương tác giữa các ion  $i$  và  $j$ ;  $A_{ij}$  và  $B_{ij}$  là các hằng số được chỉ ra trong bảng 1. Thông tin chi tiết về thế tương tác được trình bày trong công trình [7]. Tương tác Culông ở khoảng cách xa được tính bằng thuật toán Ewald-Hansen [8]. Chúng tôi sử dụng thuật toán Verlet với bước thời gian mô phỏng là 0,4 fs.

**Bảng 1.** Hệ số thế tương tác

	Na-Na	Na-O	O-O
$A_{ij}$ (eV)	842,2	1601,9	1500
$B_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	3,448276	3,448276	3,448276

Mô hình Na<sub>2</sub>O lỏng ở nhiệt độ 2330 K, mật độ 2,354 g/cm<sup>3</sup> đã được xây dựng. Cấu hình ban đầu các tọa độ nguyên tử được gieo ngẫu nhiên trong một hình hộp chữ nhật với điều kiện khoảng cách hai nguyên tử gần nhất lớn hơn 1,0 Å. Mô hình ban đầu có mật độ thấp được nung đến nhiệt độ 5000 K và ủ nhiệt trong 100.000 bước thời gian ĐLHPT để loại bỏ trạng thái ổn định địa phương và các hiệu ứng không vật lý. Sau đó, hệ được làm nguội xuống nhiệt độ 2330 K bằng 10000 bước và giữ cho nhiệt độ không đổi trong một thời gian dài (hơn 100.000 bước) để nhận được trạng thái ổn định. Các thông số vi cấu trúc được xác định bằng cách lấy trung bình của 1000 lần đo, mỗi lần đo cách nhau 5 bước ĐLHPT. Để xác định phân bố góc và phân bố số phối trí, bán kính ngắt được chọn từ khoảng cách cực tiểu sau đỉnh đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm, cụ thể  $R_{Na-Na}=3,8$  ;  $R_{Na-O}=3,4$  và  $R_{O-O}=5,3$  Å.

## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Một số đặc trưng cấu trúc của Na<sub>2</sub>O lỏng được trình bày trong bảng 2. Trước hết, chúng tôi kiểm tra độ tin cậy của mô hình đã xây dựng bằng cách so sánh số liệu tính toán được với số liệu trong công trình [1-3]. Số liệu trong bảng 2 cho thấy độ dài liên kết Na-O là 2,2Å ở mô hình 600 nguyên tử, có thay đổi ít ở các mô hình 750 và 900 nguyên tử. Số liệu về liên kết Na-O được báo cáo trong công trình [1,2,3] lần lượt là 2,2; 2,3; và 2,32Å. Điều này chứng tỏ sự phù hợp giữa kết quả tính toán của công trình này với số liệu trong công trình [1,2,3]. Số liệu của các mô hình với số lượng nguyên tử khác nhau (từ 450 đến 900 nguyên tử) được chỉ ra trên Bảng 2 nhằm xem xét sự phụ thuộc của đặc trưng vi cấu trúc vào kích thước của mô hình. Số liệu này cho thấy trong phạm vi kích thước từ 450 đến 900 nguyên tử các đặc trưng cấu trúc thay đổi rất ít. Điều này chứng tỏ mô hình 600 nguyên tử đủ độ tin cậy cho việc phân tích các thông số cấu trúc địa phương khác của Na<sub>2</sub>O lỏng như phân bố góc, liên kết cầu oxy, lỗ trống.

**Bảng 2.** Đặc trưng cấu trúc của  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng.  $r_{ij}$  là vị trí của đỉnh thứ nhất hàm phân bố xuyên tâm thành phần;  $Z_{ij}$  là số phối trí cặp trung bình; Ký hiệu 1-1, 1-2, 2-1 và 2-2 tương ứng với các cặp Na-Na, Na-O, O-Na và O-O. (\*) Mô hình 600 nguyên tử có mật độ  $2,355 \text{ g/cm}^3$  có các thông số vi cấu trúc được trình bày chi tiết trong bài báo này.

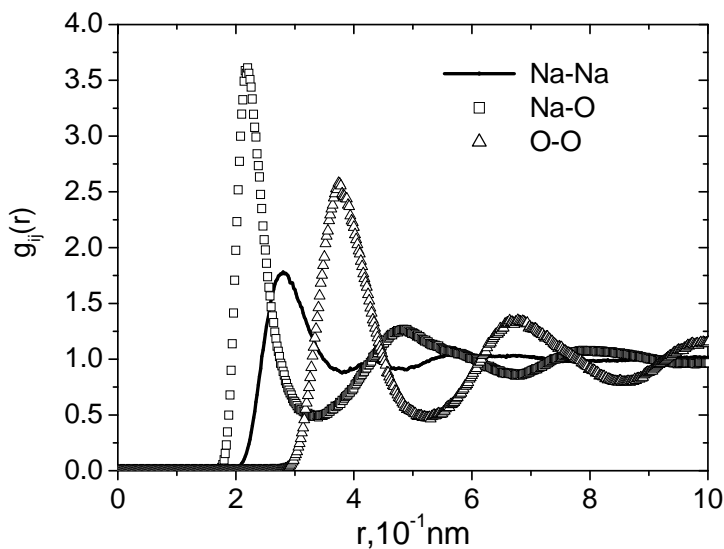
N	$r_{ij}(\text{Å})$			$Z_{ij}$			
	1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-1	2-2
450	2.76	2.20	3.78	10.48	4.04	8.08	13.77
600*	2.80	2.20	3.74	10.48	3.90	7.80	13.66
750	2.78	2.24	3.88	10.35	4.04	8.08	13.89
900	2.80	2.18	3.80	10.50	3.91	7.81	13.59

Số liệu hàm phân bố xuyên tâm thành phần của mô hình 600 nguyên tử,  $g_{\text{Na-Na}}$ ,  $g_{\text{Na-O}}$  và  $g_{\text{O-O}}$ , được chỉ ra trên Hình 1. Từ vị trí đỉnh thứ nhất của cặp Na-Na ta có thể suy ra khoảng cách lân cận gần nhất là 2,8 Å. Bằng cách tương tự ta có thể ước tính được độ dài liên kết của cặp Na-O và O-O lần lượt là 2,2 và 3,74 Å (xem bảng 2).

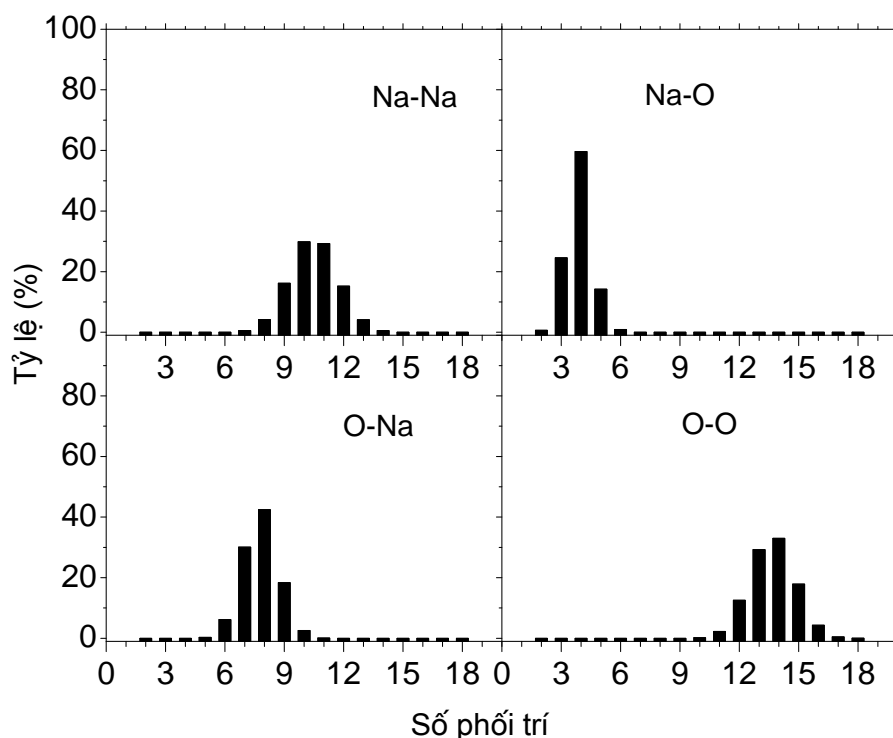
Số phối trí trung bình nhận được bằng cách tích phân xung quanh đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm thành phần với biểu thức như sau:

$$Z_{ij} = 4\pi\rho_j \int_0^R g_{ij}(r)r^2 dr \quad (2)$$

Ở đây:  $Z_{ij}$  là số phối trí trung bình; R là bán kính ngắt được chọn là vị trí cực tiểu sau đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm thành phần tương ứng  $g_{ij}(r)$  (xem phần 2).



**Hình 1.** Hàm phân bố xuyên tâm thành phần của  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng.

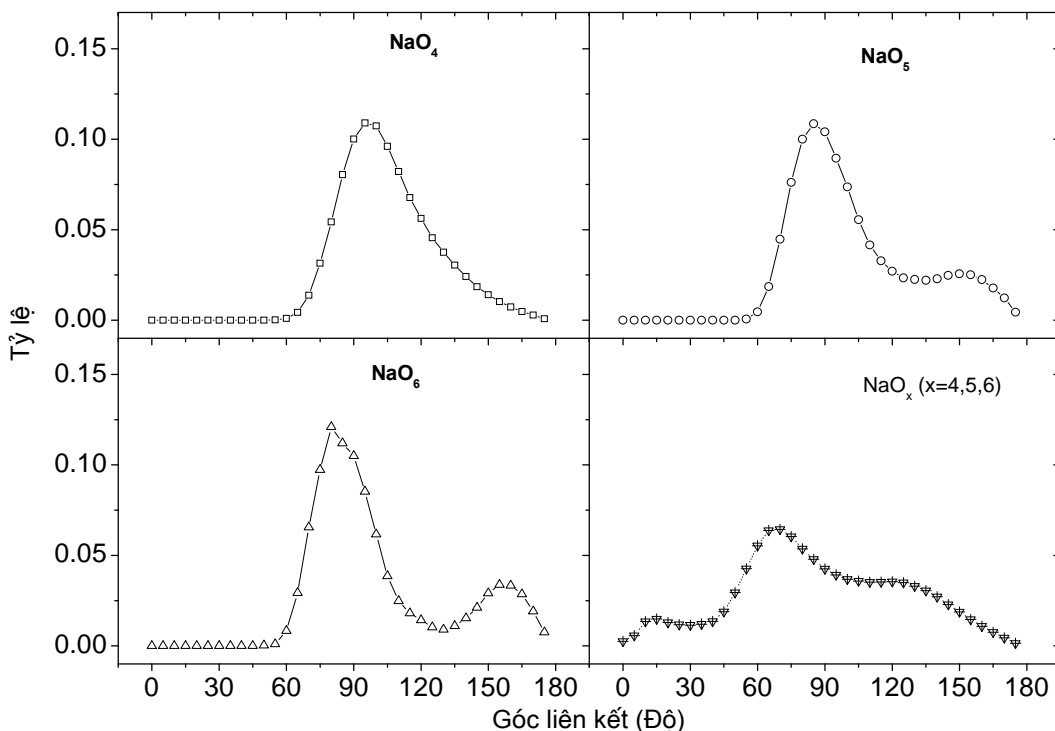


**Hình 2.** Số phối trí cặp của  $Na_2O$  lỏng.

Kết quả tính toán cho thấy nguyên tử Na được bao quanh bởi 10,48 nguyên tử Na và 3,9 nguyên tử O, trong khi nguyên tử O được bao bởi 7,8 nguyên tử Na và 13,66 nguyên tử O khác (xem bảng 2). Để có thêm thông tin về số phối trí, chúng tôi trình bày trên Hình 2, phân bố số phối trí của các cặp nguyên tử lân cận khác nhau. Chúng ta có thể thấy rằng liên kết Na - O có một đỉnh 238,6 (59,65%) nguyên tử Na có số phối trí 4, 24,57% có số phối trí 3, 14,24% có số phối trí 5 và, chỉ có 3,62 % nguyên tử có số phối trí 6. Đối với các nguyên tử O, có một số lượng lớn các nguyên tử có số phối trí 8 (42,4%), số phối trí 7 có 30%, số phối trí 9 là 18,36% chỉ có 6,15% số phối trí 6 và 2,57% số phối trí 10. Số phối trí cặp Na - Na chủ yếu tập trung ở giá trị 10 và 11 tương ứng là 29,8 và 29,2%. Cặp O - O cũng tương tự có 29,3 và 33% số phối trí 13 và 14. Số liệu về số phối trí lớn ở các cặp cho thấy  $Na_2O$  có cấu trúc đậm đặc.

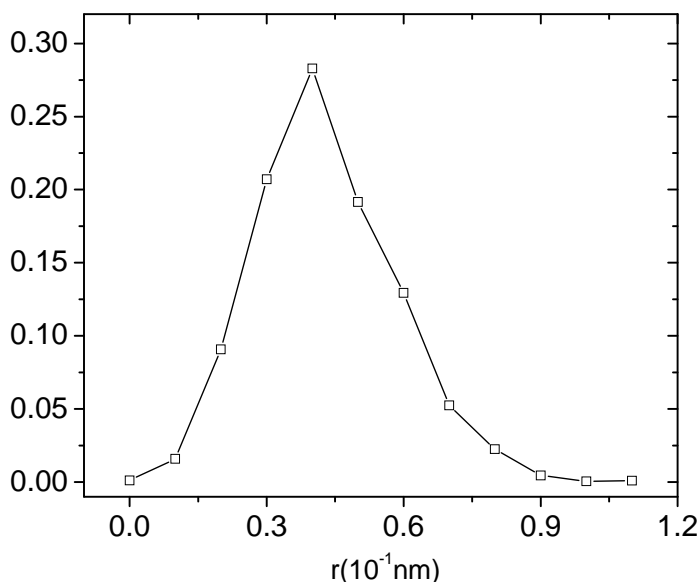
Trên Hình 3, chúng tôi trình bày phân bố góc O - Na - O của các đơn vị cấu trúc  $NaO_4$ ,  $NaO_5$ ,  $NaO_6$  và phân bố góc Na - O - Na giữa hai đơn vị cấu trúc  $NaO_x$ . Ở đây  $x = 4,5,6$ . Tứ diện lý tưởng  $NaO_4$  góc O - Na - O bằng  $109,7^\circ$ . Vì vậy, với đỉnh ở  $95^\circ$  của phân bố góc O - Na - O trong  $NaO_4$  cho thấy cấu trúc của mạng tứ diện méo. Đỉnh của phân bố góc này trong các đa diện  $NaO_5$ ,  $NaO_6$  lần lượt có vị trí tại  $85^\circ$  và  $80^\circ$ . Phân bố góc liên kết giữa các đa diện có một đỉnh chính tại vị trí  $70^\circ$ , một đỉnh nhỏ hơn ở  $10^\circ$  và một điểm uốn ở góc  $125^\circ$ .

So với các kết quả vi cấu trúc của  $SiO_2$  lỏng có nhiều thông tin quan trọng được làm rõ. Độ dài liên kết của các cặp Si - Si, O - Si và O - O lần lượt là 4,43; 2,02 và 7,96 [4]. Trường hợp  $Na_2O$ , số phối trí trung bình tương ứng của các cặp Na - Na, O - Na và O - O lần lượt là 10,48; 8,08 và 13,77. Sự khác nhau lớn này cho thấy  $Na_2O$  có cấu trúc đậm đặc hơn nhiều so với  $SiO_2$ . Phân bố góc O - Si - O trong  $SiO_4$  là  $105^\circ$  chứng tỏ tứ diện  $NaO_4$  có độ méo lớn hơn. Về số phối trí trung bình, cặp Si - O là 4,05 so với cặp Na - O là 4,04 là bằng chứng quan trọng cho thấy  $Na_2O$  cũng có cấu trúc mạng tứ diện. Điều này cho thấy, cho dù các hệ vật liệu có độ đậm đặc khác nhau nhưng đều có cùng cấu trúc tứ diện  $TO_4$ .



**Hình 3.** Phân bố góc liên kết trong  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng. Phân bố góc O-Na-O trong a)  $\text{NaO}_4$ ; b)  $\text{NaO}_5$ ; c)  $\text{NaO}_6$  và phân bố góc Na-O-Na; d) giữa hai đa diện  $\text{NaO}_x$  ( $x=4,5,6$ )

Nếu mỗi nguyên tử được coi là một quả cầu, trong vật liệu có những phân không có quả cầu nào chiếm chỗ. Bán kính của nguyên tử Na và O lần lượt là 1,54 và 0,73 Å. Một lỗ trống được định nghĩa là một quả cầu không giao nhau với bất kỳ nguyên tử nào và tiếp xúc với 4 nguyên tử lân cận. Thuật toán sau được sử dụng để xác định các quả cầu lỗ trống: tất cả các tập hợp 4 nguyên tử mà khoảng cách giữa 2 nguyên tử bất kỳ nhỏ hơn 9,5 Å được xác định. Sau đó, quả cầu lỗ trống được đưa vào tiếp xúc với 4 nguyên tử. Nếu quả cầu giao nhau với bất kỳ nguyên tử nào thì nó bị loại bỏ ra khỏi hệ. Bằng cách này, tập hợp các lỗ trống được xác định. Trong đó, một số lỗ trống có thể có một phần lớn giao với lỗ trống khác lân cận. Bước tiếp theo là loại bỏ các lỗ trống này. Để loại bỏ chúng, hai triệu điểm đã được gieo ngẫu nhiên trong mô hình. Ứng với mỗi lỗ trống thứ  $i$ , số điểm nằm trong nó ( $n_i$ ) được xác định. Số điểm nằm cùng lúc ở cả hai lỗ trống  $n_{2i}$  cũng được xác định. Lỗ trống thứ  $i$  bị loại bỏ nếu tỷ lệ  $n_{2i}/n_i > 0,95$ .



**Hình 4.** Phân bố bán kính lỗ trống của  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng

Một đặc trưng giá trị của tập hợp lỗ trống trong hệ mất trật tự là phân bố bán kính. Hình 4 chỉ ra phân bố bán kính lỗ trống của  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng. Các lỗ trống có bán kính trong khoảng từ 0,1 đến 0,9 Å. Phân bố có đỉnh tại vị trí 0,4 Å. So với kính thước nguyên tử O và Na, trong  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng không có nhiều các lỗ trống lớn. Chỉ có 96 lỗ trống chiếm 2,8% tổng số (3447) có bán kính lớn hơn nguyên tử O. Không tìm thấy lỗ trống nào có kích thước lớn hơn kích thước nguyên tử Na. Trong khi đó, lỗ trống trong  $\text{SiO}_2$  lỏng có bán kính từ 0,1 đến 1,8 Å và phân bố bán kính có đỉnh tại 1,0 Å. Đặc biệt  $\text{SiO}_2$  có một số lượng lớn các lỗ trống có kính thước lớn hơn nguyên tử O (chiếm 15% thể tích mô hình). Sự khác nhau về đặc trưng lỗ trống này cho thấy tuy có cùng cấu trúc mạng tứ diện nhưng  $\text{SiO}_2$  xốp hơn  $\text{Na}_2\text{O}$  nhiều.

#### **IV. KẾT LUẬN**

Mô hình  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng ở nhiệt độ 2330 K đã được xây dựng bằng phương pháp động lực học phân tử có số liệu hàm phân bố xuyên tâm phù hợp với số liệu của các công trình [1,2,3]. Thông tin về các mô hình có kích thước 450, 600, 750 và 900 nguyên tử cho thấy mô hình 600 nguyên tử có số liệu về vi cấu trúc đủ độ tin cậy.  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng có cấu trúc mạng tứ diện méo với phân bố góc O - Na - O có đỉnh tại  $95^\circ$ . Thông tin về lỗ trống đã được xác định, kết quả tính toán cho thấy  $\text{Na}_2\text{O}$  lỏng, chỉ có 96 lỗ trống lớn hơn nguyên tử O.

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. D. K. Belashchenko and O. I. Ostrovskii (2002), *Inorganic Materials*, 38 (9) 917-921.
- [2]. Simona Ispas et al. (2001), *Phys. Rev. B*, 64, 214206.
- [3]. Markus Pöhlmann, Magali Benoit, and Walter Kob (2004) *Phys. Rev. B* 70, 184209.
- [4]. P.K.Hung, N.V.Hong, L.T.Vinh (2007), *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 466103.
- [5]. P.K.Hung, L.T.Vinh, D.M.Nghiệp (2007), *J. of Non-Crys. Solids*, 353, 22-23, 2163.
- [6]. P.K.Hung, L.T.Vinh (2006), *J. of Non-Crys. Solids*, 352, 52-54, 5531.
- [7]. DWHeerman (1986), Springer, Berlin, Germany.
- [8]. J P Hansen (1973), *Phys.Rev. A*, 8 (6) 3096 - 3109.
- [9]. S. A. Brawer and W. B. White (1977), *J. Non-Cryst. Solids* 23, 261.
- [10]. G. N. Greaves (2000), *Miner. Mag.* 64, 441.
- [11]. Atsushi Nakajima et al. (1992), *Chem. Phys. Lett.* 189 (4,5), 455.
- [12]. M. Criado et al., (2008), *Micropor. Mesopor. Mater.*, 109, 525.