

基于分子动力学的镁硅酸盐熔融特性机理研究*

马芳茹¹, 魏博^{1†}, 李显^{1,2}, 陈丽娟¹, 王建江¹, 买尔哈巴·阿不都热合曼¹

1. 新疆大学 化学与化工学院, 新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830017;
2. 华中科技大学 能源与动力工程学院, 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在BMH势函数下采用分子动力学模拟计算研究了1 600 °C下MgO-SiO₂体系中Mg含量从34 mol%升高至62 mol%时体系微观结构的变化规律, 得出了偏径向分布函数、平均键长、平均配位数、氧的分布及聚合度等结构特征, 从微观结构的视角分析了宏观熔融特性变化的理论机理. 研究表明: 当Mg含量从34 mol%升高至62 mol%时, Mg-O的平均键长从1.97 Å增大至2.01 Å, 平均配位数从4.19增至5.06, 体系有序度降低. 体系中桥氧键从68%左右降低至15%, 非桥氧键从31%左右增加至64%, 自由氧增加了约18%. Q⁴从40%左右降低至2%, Q⁰+Q¹从3%左右升高至57%, 聚合度高的Q⁴、Q³分解为聚合度低的Q⁰、Q¹、Q², Si-O-Si存在比例降低、Mg-O-Mg升高, 体系聚合度明显降低. 与Mg含量在34~50 mol%范围相比, Mg含量在50~62 mol%范围内变化时配位数的变化更显著.

关键词: 分子动力学模拟; MgO-SiO₂体系; 微观结构; 熔融特性; 聚合度

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2021.08.17.0001

中图分类号: TQ170.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2022)04-0455-07

引文格式: 马芳茹, 魏博, 李显, 陈丽娟, 王建江, 买尔哈巴·阿不都热合曼. 基于分子动力学的镁硅酸盐熔融特性机理研究[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2022, 39(4): 455-461.

英文引文格式: MA Fangru, WEI Bo, LI Xian, CHEN Lijuan, WANG Jianjiang, Maierhaba Abudureheman. Melting mechanism of magnesium silicate based on molecular dynamics[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2022, 39(4): 455-461.

Melting Mechanism of Magnesium Silicate Based on Molecular Dynamics

MA Fangru¹, WEI Bo¹, LI Xian^{1,2}, CHEN Lijuan¹,
WANG Jianjiang¹, Maierhaba Abudureheman¹

1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion and Chemical Process of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830017, China;
2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: The molecular dynamics simulation method with BMH potential function was used to study the microstructure variation of MgO-SiO₂ system with Mg content increasing from 34 mol% to 62 mol% at 1 600 °C. The structural characteristics, such as particle radical distribution function, average bond length, coordination number function, oxygen distribution and polymerization degree were obtained. And the theoretical mechanism of macroscopic melting characteristics variation was analyzed from the perspective of microstructure. The results showed that, as mole fraction of Mg increased from 34 mol% to 62 mol%, the mean bond length of Mg-O increased from 1.97 Å to 2.01 Å, the average coordination number raised from 4.19 to 5.06, the bridged oxygen bond decreased from about 68% to 15%, the non-bridged oxygen bond increased from about 31% to 64%, the free oxygen increased

* 收稿日期: 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(51966017).

作者简介: 马芳茹(1997-), 女, 硕士生, 从事煤灰硅酸盐的微观机理研究, E-mail: mfr@stu.edu.xju.cn.

† 通讯作者: 魏博(1985-), 男, 博士, 副教授, 主要从事燃烧污染防治的研究, E-mail: weiboxju@163.com.

by 18%. Meanwhile, in the same range of Mg mole fraction, Q^4 decreased from about 40% to 2%, Q^0+Q^1 increased from about 3% to 57%. The reason of polymerization degree reducing can be summarized the Q^4 and Q^3 with high degree of polymerization decomposed to form Q^0 , Q^1 and Q^2 with low degree of polymerization, therefore, the results indicated that the ratio of Si-O-Si decreased while that of Mg-O-Mg increasing. Compared with the Mg mole fraction in range of 34~50 mol%, the effect of Mg mole fraction on average coordination number was more significant.

Key words: molecular dynamics simulation; MgO-SiO₂ system; microstructure; melting characteristic; degree of polymerization

0 引言

硅酸盐是地壳中含量最多的化合物,但微观结构、成分、外部环境造成硅酸盐在不同条件下表现出晶体、玻璃体及熔体等不同形态.硅酸盐在煤灰^[1-2]、玻璃、水泥^[3]等领域被广泛研究,其成分结构复杂、外部环境多变,使得硅酸盐宏观性质产生极大的变化.由于对产生宏观性质变化的内在机理理解不够透彻,因此,该领域引起广泛关注^[4-6].熔点是硅酸盐的一个重要指标,SiO₂中以[SiO₄]⁴⁻为结构单元^[7],熔点为1 723 °C.Mg是硅酸盐中重要的组成部分,与SiO₂结合后可生成熔点为1 557 °C的顽火辉石^[8](MgO·SiO₂)、熔点为1 890 °C的镁橄榄石^[9](2MgO·SiO₂)等矿物质.因此,Mg的含量对硅酸盐的熔融特性影响显著.

很多学者通过X射线衍射^[10-11]、中子衍射、拉曼^[12]、红外等实验方法对Mg含量高于50 mol%的高镁组分MgO-SiO₂熔体体系进行了研究.Benmore等^[13]发现Mg₂SiO₄在熔融状态下反应压力从0.1 MPa升高至30.2 GPa时,Mg-O配位数从5.0升高到6.6.在1 600 °C条件下,熔体中Mg-O以四面体、五面体结构为主^[14],镁离子的配位与体系组分密切相关^[15].但实验分析体系微观结构往往不够具体,缺乏氧的分布、聚合度等结构信息,仅从配位数得到的信息不足以理解体系微观结构变化;同时,在现有研究中,低镁组分的结构分析领域的报道较少.

分子动力学(Molecular Dynamics, MD)研究方法是在原子、分子水平分析问题,可用于深入理解MgO-SiO₂熔体体系微观结构变化.在硅酸盐体系中氧的分布、聚合度等结构信息决定了硅酸盐的网络结构,进而影响到体系的熔融特性^[16].其中,氧的分布可被分为三配位氧(TO)、桥氧(BO)、非桥氧(NBO)、自由氧(FO)^[17]. Q^i 代表硅酸盐体系的聚合度, i 表示网络形成体所连接桥氧的个数,可分为 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 ^[18].

为了能够详细地分析MgO-SiO₂熔体体系的微观结构,弥补目前低镁组分研究的不足,分析微观结构影响宏观性质的机理,采用分子动力学模拟的方法,在1 600 °C条件下详细分析、总结Mg在34~62 mol%时MgO-SiO₂体系的聚合度、氧的分布、偏径向分布函数、平均键长等微观结构变化规律,为改变体系宏观性质提出理论依据,为硅酸盐宏观性质的调控提供参考.

1 计算方法

1.1 势函数的确定

势函数的选取直接影响到体系模拟结果的正确性,对于硅酸盐体系,较为常见的是Born-Mayer-Huggins(BMH)双体势函数^[19],其正确性已被广泛验证^[20-22].最常使用的BMH势函数的具体形式如下:

$$U(r_{ij}) = q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp(-B_{ij} \cdot r_{ij}) - C_{ij} / r^6 \quad (1)$$

式中: r_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的距离, q_i 和 q_j 分别为粒子*i*和粒子*j*的有效电荷, A_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的排斥常量, B_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的电子排斥能, C_{ij} 为粒子*i*和粒子*j*之间的范德瓦耳斯力常量.

在选择合适的势函数后,需要进一步确认势函数的势参数.在分子动力学中势参数一般分为力场参数、经验参数、非经验参数三类,其中经验参数相比力场参数而言,计算准确率较高,同时又省略了非经验参数处理库仑势的复杂步骤^[23],所以本文选取经验势参数,具体数值见表1.

表 1 熔体离子对的BMH势参数^[24]

原子1	原子2	A_{ij}/eV	$B_{ij}/\text{\AA}^{-1}$	$C_{ij}/\text{eV}\cdot\text{\AA}^6$
O	O	1 497 049.00	5.88	17.34
O	Si	62 794.37	6.06	0
O	Mg	154 917.90	6.06	1.73
Si	Si	2 162.39	6.25	0
Si	Mg	7 594.18	6.25	0
Mg	Mg	13 925.40	6.25	0.17

1.2 分子动力学计算

模拟体系为MgO-SiO₂熔体体系,模拟软件为Materials Explorer分子动力学软件,在1 600 °C、0.1 MPa下,根据MgO-SiO₂体系FactSage二元相图选取MgO含量为34 mol%至62 mol%开展计算.初始构象为随机构象,选取2 000个粒子的正方体模型盒子,体系密度采用经验公式^[25]计算,具体体系粒子数及密度见表2.

表 2 体系粒子数及密度

摩尔分数/%		原子数		密度/g·cm ⁻³	盒长/Å
MgO	Si	Mg	O		
34	496	256	1 248	2.442 5	30.102 2
38	473	290	1 236	2.467 9	29.995 3
40	462	307	1 231	2.480 0	29.952 3
44	437	344	1 218	2.502 8	29.858 5
46	425	362	1 213	2.513 4	29.821 3
48	413	381	1 207	2.523 5	29.788 6
50	400	400	1 200	2.533 1	29.747 4
52	387	419	1 193	2.540 4	29.693 9
54	374	439	1 187	2.550 3	29.682 7
58	347	479	1 173	2.542 0	29.623 9
60	333	500	1 166	2.571 1	29.601 3
62	319	521	1 159	2.576 6	29.581 6

模拟过程中采用NVT系综,使用Parrinello-Rahman^[26]方法进行温度控制,Nosé^[27]方法进行压力控制,短程力的截断半径设置为10 Å,长程库仑力的计算采用Ewald求和方法.运行时间步长为1 fs,通过蛙跳算法每10步保存一次数据,在4 000 K的温度下运行40 000步,使体系中原子充分混合以消除初始分布状态所带来的应力,随后运行64 000步使温度降至1 873 K,最后在1 873 K下弛豫52 000步使体系达到平衡状态.在平衡状态下得到体系各粒子空间坐标,通过对坐标的分析得出体系的微观结构特征.

1.3 偏径向分布函数和平均配位数计算

在多种粒子体系中,分析非晶态固体和熔融态流体两个粒子之间的结构信息最常用的函数为偏径向分布函数(Particle Radical Distribution Function, RDF).RDF的物理意义为在某一个粒子距离 r 到 Δr 之间另一种粒子存在数量的平均数,可以反映两个粒子之间的平均键长,从而得出粒子间成键的变化趋势,计算公式如下^[16]:

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \sum \frac{\langle N_{ij}(r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (2)$$

式中: N_i 和 N_j 为粒子 i 和粒子 j 的个数, $N_{ij}(r)$ 为粒子 i 和粒子 j 之间的平均配位数, V 是体系总体积.平均配位数(Coordination Number Function, CN)直接反映出体系的结构变化,是衡量熔体结构的重要指标.CN通过对RDF的第一峰谷位进行积分计算得出,公式如下^[28]:

$$N_{ij}(r) = 4\pi x_j \int_0^r g_{ij}(r) r^2 dr \quad (3)$$

1.4 离子性数量计算

对离子化合物而言,离子化合物熔融时离子键断裂,故离子化合物熔点和离子键有关.离子化合物中包含离子键、共价键等不同键的形式,各个形式所占比例不同,所成的键中离子键的比例可以通过Pauling提出的经验公式^[29]计算得出,计算公式如下:

$$I_{ab} = 1 - e^{-(X_a - X_b)^2 / 4} \quad (4)$$

式中: X_a 和 X_b 为 a 、 b 两原子的电负性, I_{ab} 为粒子 a 和粒子 b 所成键的离子性数量.

2 计算结果与讨论

2.1 偏径向分布函数

为了验证模拟结果的准确性,以文献中最常见Mg含量为50 mol%时的计算结果为例,在1 600 °C下得出各粒子之间的RDF如图1所示.图1中第一峰位所对应的横坐标即表示两粒子间的平均键长,峰尖越窄表明在该处存在越集中、越具有规律性^[23].由图1可得Mg-O、Si-O所对应的平均键长分别为1.97 Å、1.60 Å.本研究得到的各粒子间RDF结果和前人数据^[18]对比见表3,结果与前人数据十分接近,证明了模拟的准确性.

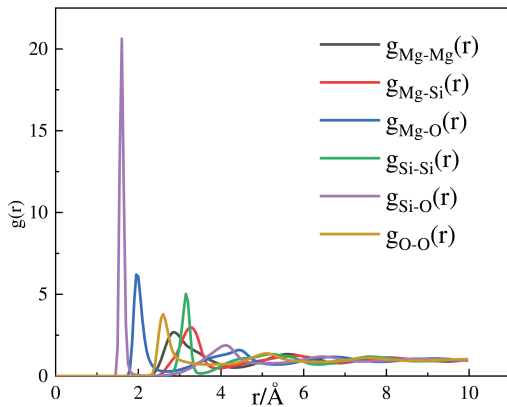


图 1 各粒子间偏径向分布函数

表 3 平均键长与文献数据对比

键型	键长/Å	
	MD	文献[18]MD
Si-O	1.60	1.60
Mg-O	1.97	1.98
Mg-Si	3.27	3.27
O-O	2.61	2.60
Si-Si	3.16	3.16
Mg-Mg	3.06	3.05

由图1还可以得出, Si-O的RDF第一峰非常尖锐,说明Si-O键长分布十分集中^[23],证实了 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 在硅酸盐中具有较高的稳定性.较为稳定的Si-O键使得 SiO_2 熔点较高,达到了1 723 °C. Mg-O的平均键长比Si-O长,但MgO本身熔点却超过了 SiO_2 ,达到了2 852 °C,原因在于Mg-O、Si-O之间所成的键中离子键的比例不同,通过式(4)计算Mg-O、Si-O的离子性数量分别为0.678和0.447.离子性数量大说明成键过程中的离子键占比高^[29]. Mg-O比Si-O的离子性数量大,说明Mg-O离子键占比高,而Si-O处于离子键向共价键过渡状态,因此, Si-O之间所形成的离子键比Mg-O之间的离子键更易断裂.

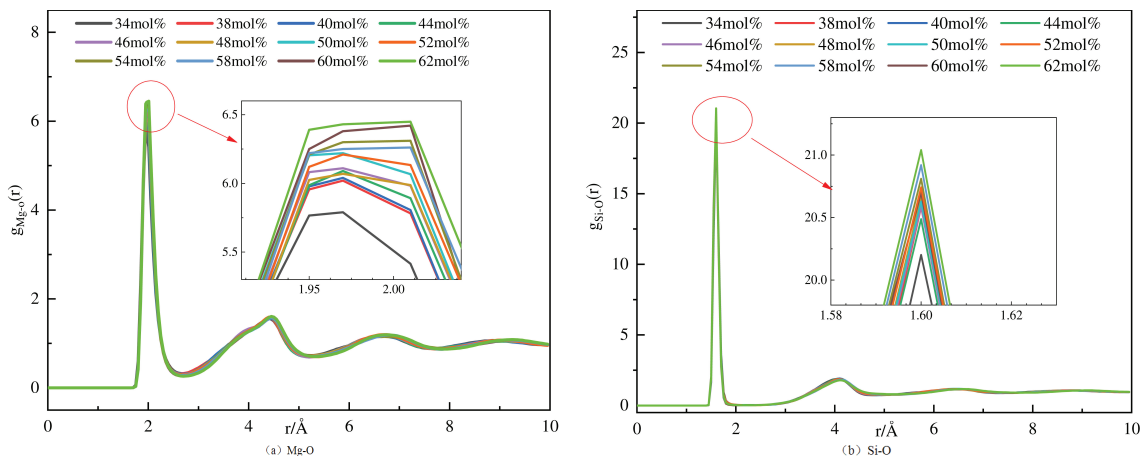


图 2 不同原子对的偏径向分布函数随成分的变化

1 600 °C下Mg含量从34 mol%变化至62 mol%时, Mg-O和Si-O之间的RDF如图2所示.由图2(a) Mg-O之间的RDF结果可知,随着Mg含量的增加, Mg-O第一峰位从1.97 Å移动到2.01 Å,说明Mg-O之间平均键长逐渐增大.镁离子在体系中既是网络破坏体,又是电荷补偿体,分子轨道计算结果表明:形成电荷补偿体时Mg-O键长有所增加^[23],导致Mg-O键长增大.同时,第一峰的尖锐程度降低,这说明Mg-O键长的分布范围变大、分布规律性变差,体系混乱程度增加^[16].由图2(b) Si-O之间的RDF结果可知,所有比例下,第一峰位均未发生变化,位于1.6 Å,总体变化幅度远小于Mg-O,说明Si-O键受Mg含量影响小, Si就是硅酸盐结构中的网络形成体.

2.2 平均配位数

1 600 °C下Mg含量从34 mol%变化至62 mol%时, Si-O和Mg-O之间的平均配位数曲线如图3所示. 平均配位数即为曲线两拐点中间位置所对应的纵坐标. 由图3 (a) 可知, Si-O在4左右有稳定的配位平台, 说明Si-O以四配位为主, 四配位状态下的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构稳定. 由图3 (b) 可知, Mg含量变化对Mg-O的配位数影响较为明显, 配位平台不稳定, 随着Mg含量的增加Mg-O的配位数从4.19逐渐增大至5.06. 将本文得到的 $N_{\text{Mg-O}}$ 以Mg含量为50 mol%时作为分界线, 将大于50 mol%时称为高Mg区, 将小于50 mol%时称为低Mg区, 分析高、低Mg含量时的 $N_{\text{Mg-O}}$, 并拟合曲线与前人数据进行对比, 结果如图4所示.

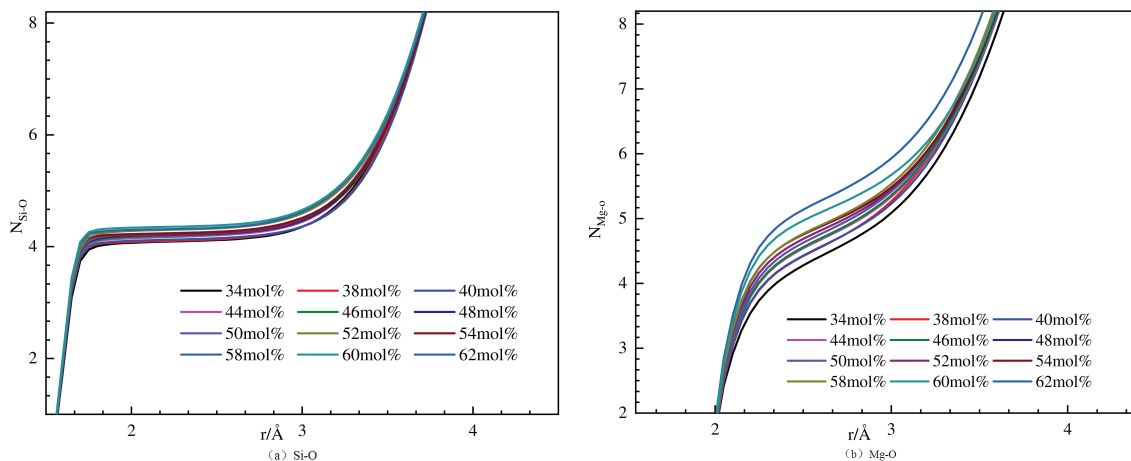


图 3 不同原子对的配位数曲线随成分的变化

由图4可知, 当Mg含量大于50 mol%时, 获得的Mg-O配位数拟合直线的斜率为0.04左右. 较陡的斜率说明Mg含量的变化对Mg-O配位数影响较大, 模拟值与前人所得数据0.032 5十分接近. 但低Mg区时不同比例下Mg-O配位数拟合直线的斜率为0.023 2, 仅为高Mg含量时的一半左右. 这种现象出现的原因可能为当Mg含量为50 mol%时正是MgO-SiO₂体系的玻璃形成区^[30], 在玻璃形成区内有规则排列的网络连接结构, 不易析晶、稳定性强. MgO-SiO₂体系中Mg-O连接比Si-O连接更稳定, 当处于玻璃形成区时体系中O²⁻受体系稳定性的影响更倾向于向Mg²⁺周围移动; 同时, 高Mg区Mg²⁺含量多, 对O²⁻的吸引力加强, 使Mg-O的配位数变化更加明显, 且Mg-O的配位数随着Mg含量的增加而增大.

2.3 氧的分布

MgO-SiO₂熔体体系中仅有Si为网络形成体, 因此MgO-SiO₂熔体体系中的BO指Si-O-Si, FO指Mg-O-Mg等. 1 600 °C下Mg含量为34~62 mol%时体系氧的分布如图5所示. 由图5可知, 当Mg含量从34 mol%增加至52 mol%时, NBO含量从31%左右增加至62%, BO含量从68%左右降低至32%, FO含量从1%左右增加至6%. BO主要分解为NBO, 形成大量Si-O-Mg、少量Mg-O-Mg. 当体系中生成大量Si-O-Mg时, Si-O-Mg不及 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 稳定, 也没有Mg-O-Mg之间的高离子性数量, 导致各离子间相互吸引变弱、结构性变差, 解释了为何当Mg含量为50 mol%时生成的顽火辉石熔点仅有1 557 °C, 较纯SiO₂和MgO来说熔点更低.

当Mg含量在52~62 mol%之间时, 随着Mg含量升高, BO继续降低至15%左右、FO逐步增加到19%左右, NBO变化趋势不大. 说明体系开始形成大量Mg-O-Mg, Mg进一步充当网络破坏体, 破坏 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 结构. 当Mg-O-Mg含量大量增加时, Si-O-Mg的含量变化却不大, Mg-O-Mg之间离子键占比高、键的连接稳定, 是高镁含量的镁橄榄石的熔点比顽火辉石熔点高的原因.

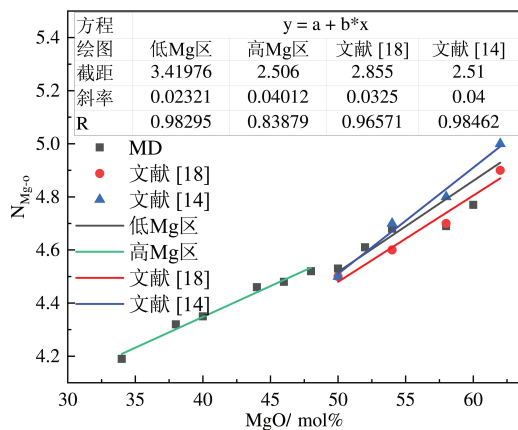


图 4 配位数与文献值对比

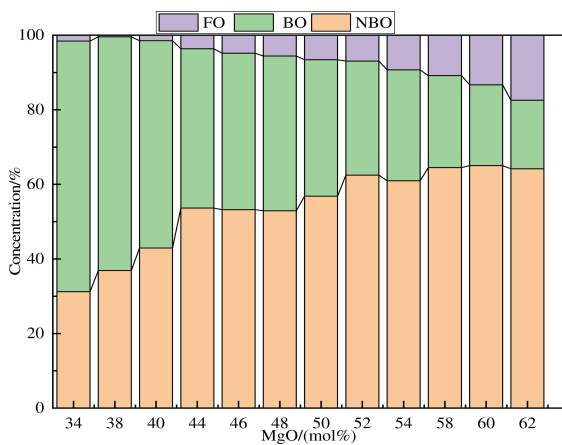
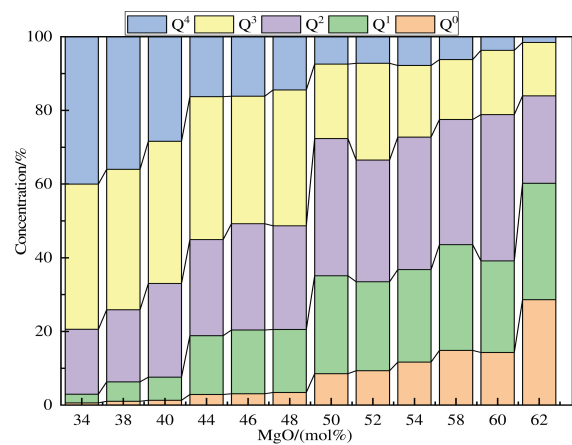


图5 不同MgO含量下氧的分布

图6 不同MgO含量下Qⁱ的分布

2.4 聚合度

MgO-SiO₂体系中Qⁱ指的是硅氧四面体的分布情况, Qⁱ的变化可以表示熔体结构的解聚程度. 常压下Mg含量为34~62 mol%时, 硅氧四面体的分布情况如图6所示. 当Mg含量由34 mol%增加至50 mol%时, Q⁴从40%左右降低至14%, Q⁰+Q¹从不足3%升高至约20%, Q²升高了9%左右, Q³含量在36%左右, 变化幅度小于3%. 此结果说明聚合度较高的Q⁴大量解体生成Q⁰、Q¹、Q², [SiO₄]⁴⁻结构被破坏, 生成Mg-O-Si、Mg-O-Mg等, 体系聚合度降低. Mg含量由50 mol%增加至62 mol%时, Q²在Mg为50 mol%时占主导地位, 这与前人研究结果一致^[12,15]. Q³分解至约15%时, Q⁰+Q¹升高至57%左右, 其中以Q⁰增加较为明显, Mg-O-Mg的含量随着Q⁰的增加而增加, 变化趋势与氧的分布变化一致.

3 结论

为了能够具体地分析MgO-SiO₂熔体体系的微观结构, 弥补目前缺乏低镁组分研究的不足, 分析微观结构影响宏观性质的机理, 通过分子动力学模拟的方法研究了MgO-SiO₂体系Mg含量从34 mol%增加至62 mol%时, 偏径向分布函数、平均配位数、氧的分布以及聚合度的变化, 得到了以下结论:

(1) Mg含量从34 mol%增加至62 mol%时, Si-O平均键长保持在1.61 Å, Mg-O的平均键长从1.97 Å增大至2.01 Å, 熔体在此过程中有序度降低. 同时, Mg-O、Si-O的离子性数量分别为0.678和0.447.

(2) 随着Mg含量从34 mol%增加至62 mol%时, Mg-O的平均配位数从4.19逐渐变化至5.06, Mg-O逐渐以五配位为主; 与低Mg区相比, Mg含量变化时配位数的变化在高Mg区更显著.

(3) 体系中BO从68%降低至15%过程中, NBO从31%增加至约64%, FO增加了约18%; 同时, Q⁴从40%降低至约2%, Q⁰+Q¹从3%升高至约57%, 聚合度高的Q⁴、Q³分解为聚合度低的Q⁰、Q¹、Q², Si-O-Si存在比例降低、Mg-O-Mg升高, 体系聚合度明显降低.

参考文献:

- [1] 吴文亚, 魏博, 李光辉, 等. 腐蚀气体与铁基化合物反应的热力学分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(2): 168-173.
- [2] 陈丽娟, 魏博, 徐向红. 某台循环水换热器管束腐蚀分析与防护[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(2): 163-167.
- [3] 曾鲁平, 乔敏, 王伟, 等. 无碱速凝剂对硅酸盐水泥早期水化的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(1): 31-38.
- [4] SUPRIYA N, RAJEEV R. A kinetic study of CO₂ sorption/desorption of lithium silicate synthesized through a ball milling method[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 699(11): 178918.
- [5] THIUAUD C, DAVID E, JACQUES L. The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies[J]. *Spectroscopy*, 2015, 18(5): 567-576.
- [6] SAUD S, YAJN C, FAHAD S, et al. Silicate application increases the photosynthesis and its associated metabolic activities in Kentucky bluegrass under drought stress and post-drought recovery[J]. *Environ, Pollut Res Int*, 2016, 23(17): 17647-17655.
- [7] 陈晓丽, 陈晗, 雷浩, 等. SiO₂和B₂O₃含量对模拟高放废物玻璃结构的影响[J]. 核化学与放射化学, 2021, 43(1): 64-73.
- [8] 智谦. 碱度对腐泥土型红土镍矿烧结行为的影响[J]. 钢铁, 2016, 51(7): 9-14.

- [9] 陈勇. 镁橄榄石合成及应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [10] IGAMI Y, TSUCHIYANMA A, YAMAZAKI T, et al. In-situ water-immersion experiments on amorphous silicates in the MgO-SiO₂ system: implications for the onset of aqueous alteration in primitive meteorites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 293(4): 86-102.
- [11] TEMUJIN J, OKADA K, MACKENZIE K. Role of water in the mechanochemical reactions of MgO-SiO₂ systems[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 138(1): 169-177.
- [12] KALAMPOUNIAS A G, NASIKAS N K, PAPTHERODOROU G N. Glass formation and structure in the MgSiO₃-Mg₂SiO₄ pseudo-binary system: from degraded networks to ionic-like glasses[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(11): 114513.
- [13] BENMORE C J, SOIGNARD E, GUTHRIE M, et al. High pressure X-ray diffraction measurements on Mg₂SiO₄ glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(14): 2632-2636.
- [14] GUIGNARD M, CORMIER L. Environments of Mg and Al in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses: a study coupling neutron and X-ray diffraction and reverse Monte Carlo modeling[J]. *Chemical Geology*, 2008, 256(3): 111-118.
- [15] SEN S, MAEKAWA H, PAPTHERODOROU G N. Short-range structure of invert glasses along the pseudo-binary join MgSiO₃-Mg₂SiO₄: results from ²⁹Si and ²⁵Mg MAS NMR spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(46): 15243-15248.
- [16] YANG C, WEI J P, BO R J, et al. Effects of the amphoteric behavior of Al₂O₃ on the structure and properties of CaO-SiO₂-Al₂O₃ melts by molecular dynamics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2021, 552(15): 120435.
- [17] XUAN W, WANG H N, XIA D H. Quantitative study of Si structural units in coal slags and their influence on viscosity[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 10593-10601.
- [18] ALHASNI B M, MOUNTJOY G. A molecular dynamics study of the atomic structure of x(MgO) 100x(SiO₂)[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 400(15): 33-44.
- [19] 王国华, 崔雅茹, 杨泽, 等. Fe_xO-SiO₂-CaO-MgO-“NiO”系镍渣势函数构建及分子动力学模拟[J]. *计算物理*, 2021, 38(2): 1-10.
- [20] WU T, WANG Q, YU C, et al. Structural and viscosity properties of CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO slags based on molecular dynamic simulation[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 450(15): 23-31.
- [21] 冯光鹏, 冯妍卉, 冯黛丽, 等. CaO-Al₂O₃-SiO₂熔渣结构和热导率的分子动力学模拟[J]. *工程热物学报*, 2021, 42(3): 718-723.
- [22] LI K J, LI H T, JIANG C H, et al. Transferability of interatomic potentials with insights into the structure-property relationship of SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ melts[J]. *Molecular Simulation*, 2020, 46(4): 1-11.
- [23] 吴婷. 低反应性连铸保护渣熔体的微结构特征及宏观性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [24] HIRAO K, KAWAMURA K. *Materials design using personal computer*[M]. Tokyo: Shokabo, 1994.
- [25] 覃天有. 关于炉渣熔体密度的计算[J]. *科技译丛(重庆)*, 1994, 1: 54-57.
- [26] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method[J]. *Physical Review Letters*, 1981, 52(12): 7182-7190.
- [27] NOSÉ S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble[J]. *Molecular Physics*, 1984, 52(2): 255-268.
- [28] SCHLICK T. *Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide*[M]. New York: Springer Verlag, 2002.
- [29] 周公度, 段连运. *结构化学基础*[M]. 3版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [30] COX K G, BELL J D, PANKHURST R J. *The interpretation of igneous rocks*[M]. Australia: Allen & Unwin, 1979.

责任编辑: 张自强