NGHIÊN CỨU ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC TRONG QUÁ TRÌNH NGUỘI CỦA Ô-XÍT Al_2O_3-SiO_2-CaO

STUDYING THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF Al_2O_3-SiO_2-CaO OXIDE DURING THE COOLING PROCESS

Lê Văn Vinh[1,2], Nguyễn Thị Thảo[3]*

[1]Trường Đại học Phenikaa, Hà Nội, Việt Nam
[2]Viện Nghiên cứu công nghệ (PRATI), Tập đoàn Phượng Hoàng Xanh, Hà Nội, Việt Nam
[3]Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: ntthao.hnue@gmail.com

(Nhận bài / Received: 09/4/2024; Sửa bài / Revised: 13/5/2024; Chấp nhận đăng / Accepted: 15/5/2024)

Tóm tắt - Phương pháp động lực học phân tử (ĐLHPT) được sử dụng để mô phỏng mẫu vật liệu ô-xít Al_2O_3-SiO_2-CaO (ASC) trong quá trình làm nguội từ nhiệt độ cao xuống nhiệt độ thấp. Các cấu trúc vi mô của mẫu vật liệu tại các nhiệt độ khác nhau được phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), số phối trí (SPT), phân bố góc liên kết, phân tích simplex và phân tích entropy cục bộ. Sự thay đổi SPT của nguyên tử Ca xảy ra mạnh mẽ nhất trong khoảng nhiệt độ từ 1200 K xuống 700 K, dải nhiệt độ xảy ra sự chuyển pha thủy tinh với nhiệt độ chuyển pha thủy tinh là T_g=1106 K. Phân tích simplex và phân tích entropy cục bộ cho thấy, trong mẫu vật liệu ô-xít ASC luôn tồn tại những vùng mật độ cao "như chất rắn" và những vùng mật độ thấp "như chất lỏng" ở cả trạng thái lỏng và trạng thái thủy tinh.

Từ khóa - Mô phỏng động lực học phân tử; Al_2O_3-SiO_2-CaO; như chất rắn; như chất lỏng; quá trình nguội

Abstract - Molecular dynamics (MD) simulations have been used to simulate the sample of Al_2O_3-SiO_2-CaO (ASC) oxide during the cooling process from high to low temperature. The microstructures of the sample were analyzed by the radial distribution function (RDF), coordination number (CN), bond angle distribution, simplex anlysis, and local entropy analysis. The change in CN of Ca atoms occurs most strongly in the temperature range from 1200 K to 700 K, in which the glass transition occurs with T_g=1106 K. The simplex analysis and local entropy analysis show that the ASC oxide consists of the high density regions, such as "solid-like" regions, and low density regions, such as "liquid-like" regions, in both liquid and glass states.

Key words - MD simulation; Al_2O_3-SiO_2-CaO; solid-like; liquid-like; cooling process

1. Giới thiệu

Ô-xít ASC có tầm quan trọng đối với khoa học địa chất bởi chúng là thành phần đáng kể của mắc-ma trong lòng đất, ở đó các tính chất nhiệt động học của ô-xít ASC phụ thuộc mạnh mẽ vào đặc tính cấu trúc vi mô [1]. Do có tính chất chịu nhiệt cùng với cơ tính và tính chất quang học tốt, ô-xít ASC trở nên hấp dẫn với nhiều ứng dụng công nghiệp và dân dụng [2, 3]. Ngoài ra, ô-xít ASC nóng chảy cũng là thành phần chính của xỉ trong quá trình luyện gang và thép. Do đó, việc nghiên cứu cấu trúc vi mô của ô-xít ASC trong quá trình nguội từ nhiệt độ cao về nhiệt độ thấp là cần thiết.

Ô-xít ASC có cấu trúc mạng trộn vào nhau của hai ô-xít SiO_2 và Al_2O_3 tạo mạng tứ diện với các liên kết mạnh Si-O và Al-O. Cation Ca^{2+} làm thay đổi mạng cấu trúc của Si-O và Al-O bởi sự cạnh tranh liên kết với nguyên tử O [4]. Các nguyên tử O ở vị trí "cầu nối" (bridging oxygen – BO) hoặc ở vị trí "không cầu nối" (nonbridging oxygen – NBO). Các vị trí BO liên kết các tứ diện AlO_4 hoặc SiO_4 tạo thành các liên kết bền vững. Các vị trí NBO liên kết tứ diện AlO_4 hoặc SiO_4 với cation Ca^{2+} tạo nên liên kết tương đối yếu. Ở trạng thái lỏng, ô-xít ASC có mạng Al-O chứa hầu hết là đơn vị AlO_4 và một phần nhỏ đơn vị AlO_3 và AlO_5. Trong khi đó, mạng Si-O chứa hầu hết là đơn vị SiO_4 và một phần rất nhỏ đơn vị SiO_3. Ngược lại, mạng Ca-O chứa các đơn vị CaO_4, CaO_5, CaO_6, CaO_7, CaO_8 với đơn vị CaO_6 là chủ yếu. Ô-xít ASC ở trạng thái thủy tinh có tỉ phần (fraction -F) đơn vị AlO_3 và AlO_5 không đáng kể, trong khi đó tỉ phần CaO_6 tăng lên đáng kể và không phát hiện đơn vị SiO_3 [4-7]. Các nghiên cứu mô phỏng ở mức nguyên tử đã tiến hành nghiên cứu cấu trúc, sự chuyển pha và cơ tính của ô-xít ASC [8-10]. Các kết quả mô phỏng về cấu trúc như độ dài liên kết Al-O, Si-O, Ca-O, SPT của nguyên tử O quanh các nguyên tử Al, Si, và Ca là phù hợp tốt với thực nghiệm. Với việc sử dụng phương pháp mô phỏng, các tác giả đã tính được các phân bố góc liên kết O-Si-O có đỉnh phân bố ở 108,2° và giá trị góc này rất gần với giá trị góc của một tứ diện đều (109,4°). Trong khi đó phân bố góc O-Al-O rộng hơn so với phân bố góc O-Si-O và có đỉnh ở 107,2°. Điều này cho thấy các đơn vị cấu trúc AlO_4 bị biến dạng hơn so với các đơn vị cấu trúc SiO_4 [8]. Như vậy, cả thực nghiệm và mô phỏng đều cho thấy ô-xít ASC ở trạng thái lỏng cũng như trạng thái thủy tinh có cấu trúc mạng Al-O, Si-O và Ca-O với các đơn vị cấu trúc chủ yếu là AlO_4, SiO_4 và CaO_6. Như vậy, ở trạng thái lỏng ô-xít ASC có thể tồn tại những vùng có cấu trúc như đậm đặc (có mật độ cao) và ở trạng thái rắn thủy tinh ô-xít ASC cũng có thể tồn tại những vùng có cấu trúc loãng (mật độ thấp). Để làm sáng tỏ nhận định này cần có những công cụ

[1] Phenikaa University, Hanoi, Vietnam (Le Van Vinh)
[2] Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI), A&A Green Phoenix Group, Hanoi, Vietnam (Le Van Vinh)
[3] Hanoi National University of Education, Hanoi, Vietnam (Nguyen Thi Thao)

phân tích như phân tích cấu trúc simplex [11] hoặc entropy cục bộ [12]. Những vùng có cấu trúc loãng thường sẽ là nơi tập trung nhiều các simplex có bán kính lớn và các nguyên tử có giá trị entropy cục bộ lớn. Ngược lại, những vùng có cấu trúc đậm đặc sẽ là nơi các simplex có bán kính nhỏ và các nguyên tử có giá trị entropy cục bộ nhỏ.

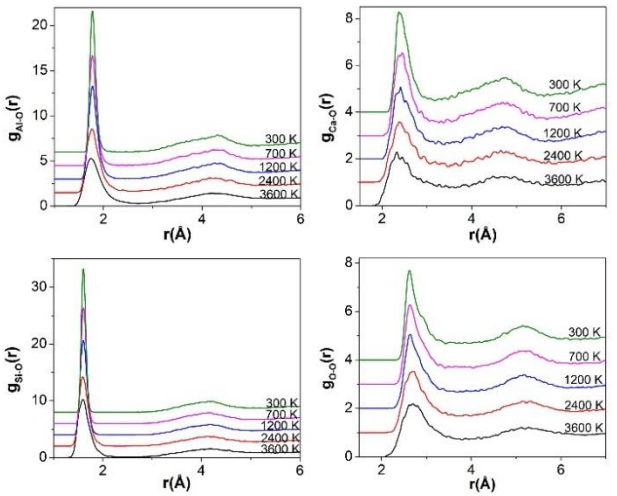
Do vậy, trong nghiên cứu này nhóm tác giả tiến hành nghiên cứu các đặc trưng cấu trúc của ô-xít ASC trong quá trình làm nguội từ nhiệt độ cao xuống nhiệt độ thấp bằng phương pháp mô phỏng ĐLHPT. Các phương pháp phân tích cấu trúc như HPBXT, SPT, phân bố góc liên kết, phân tích simplex và tính toán entropy cục bộ để làm sáng tỏ các đặc trưng cấu trúc trong quá trình làm nguội.

2. Phương pháp tính toán

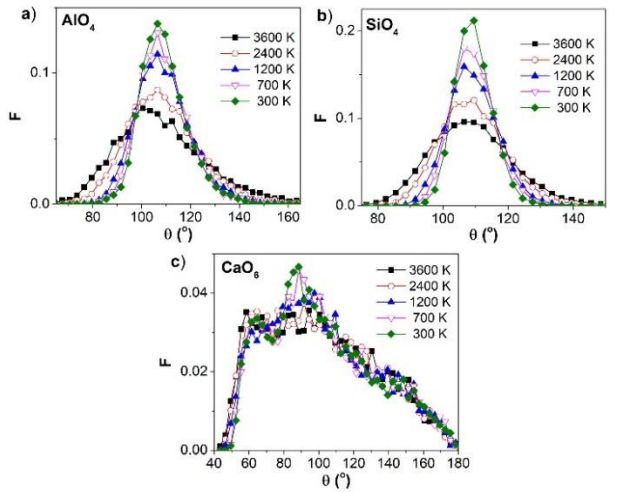
Phương pháp ĐLHPT được sử dụng để mô phỏng mẫu vật liệu ô-xít ASC. Chương trình mô phỏng sử dụng thế tương tác cặp cho các tương tác giữa các nguyên tử, ở đó bao gồm tương tác tĩnh điện Cu-lông cùng với hàm thế Buckingham. Các thông số của thế tương tác cặp này được trình bày chi tiết ở công trình [9]. Trong công trình [9], các tác giả cũng đã chỉ ra cấu trúc của mô hình vật liệu ô-xít ASC mô phỏng bằng ĐLHPT phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm [7]. Ở mô phỏng vật liệu ô-xít ASC này, phương pháp ĐLHPT sử dụng thuật toán Verlet với bước thời gian mô phỏng là 1 fs. Điều kiện biên tuần hoàn được áp dụng cho mẫu mô phỏng vật liệu ô-xít ASC. Mẫu vật liệu ô-xít ASC chứa 10250 nguyên tử với 6250 nguyên tử O, 1500 nguyên tử Al, 1500 nguyên tử Si và 1000 nguyên tử Ca. Ảnh hưởng kích thước mô hình lên đặc tính cấu trúc của các ô-xít đa thành phần cũng đã được nghiên cứu [13]. Nghiên cứu này chỉ ra rằng, chỉ những mô hình với số nguyên tử nhỏ hơn 3000 có thể dẫn đến các kết luận không chính xác. Trong mô phỏng này, ban đầu tọa độ các nguyên tử được gieo ngẫu nhiên trong không gian mô phỏng với kích thước 54 Å × 54 Å × 54 Å. Mẫu vật liệu được nung nóng tại nhiệt độ 5000 K trong khoảng thời gian 100 ps với áp suất P=1at (điều kiện NPT) để đảm bảo các vị trí nguyên tử ban đầu bị phá vỡ hoàn toàn. Sau đó, các mẫu được làm lạnh xuống nhiệt độ 300 K với hệ số làm lạnh là 10^{13} K/s. Cũng ở nghiên cứu [13], các tác giả chỉ ra rằng nếu tốc độ làm lạnh không lớn hơn 10^{13} K/s thì hiệu ứng làm lạnh không làm ảnh hưởng đến cấu trúc tầm trung của mô hình. Trong quá trình làm nguội, tọa độ của các nguyên tử trong mẫu được lưu lại tại các nhiệt độ xác định để tiến hành phân tích các đặc trưng cấu trúc thông qua HPBXT, SPT, phân bố góc liên kết, phân tích simplex và các tính toán entropy cục bộ.

3. Kết quả và thảo luận

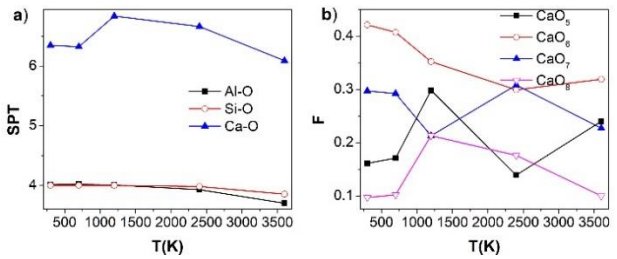
Hình 1 trình bày HPBXT của mẫu ô-xít ASC tại các nhiệt độ khác nhau trong quá trình làm nguội xuống 300 K. Nhóm tác giả nhận thấy, ở nhiệt độ 3600 K, các đường cong của HPBXT có đỉnh thứ nhất cao với độ rộng khá lớn, trong khi đó đỉnh thứ hai thấp hơn và rộng hơn. Các đường cong này là là xấp xỉ bằng 1 khi bán kính r tăng lên. Điều này cho thấy rằng ô-xít ASC có cấu trúc trật tự gần tại 3600 K. Nhiệt độ càng xuống thấp ta thấy các đỉnh của đường cong HPBXT tăng cao và độ rộng đỉnh hẹp lại, đặc biệt là đỉnh thứ nhất. Điều này cho thấy cấu trúc của vật liệu trật tự hơn trong quá trình làm nguội. Từ vị trí đỉnh thứ nhất của HPBXT có thể suy ra độ dài liên kết trung bình của các nguyên tử trong mẫu vật liệu. Vị trí đỉnh thứ nhất của hàm $g_{Al\text{-}O}(r)$ tăng từ 1,75 Å tại nhiệt độ 3600 K lên đến 1,77Å ở nhiệt độ 300 K, trong khi đó vị trí đỉnh thứ nhất hàm $g_{Si\text{-}O}(r)$ là 1,61 Å không thay đổi với nhiệt độ và vị trí đỉnh thứ nhất hàm $g_{Ca\text{-}O}(r)$ tăng từ 2,33 Å tại nhiệt độ 3600 K đến 2,39 Å ở nhiệt độ 300 K. Ngược lại, với các HPBXT ở trên, vị trí đỉnh thứ nhất hàm $g_{O\text{-}O}(r)$ lại giảm từ 2,70 Å tại nhiệt độ 3600 K xuống 2,63 Å ở nhiệt độ 300 K. Các độ dài liên kết Al-O, Si-O, và Ca-O của mẫu mô phỏng này là phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm: 1,76± 0,02 Å cho Al-O, 1,62± 0,02 Å cho Si-O và 2,35 ± 0,05 Å cho Ca-O [6, 7].



Hình 1. *Các hàm PBXT của mẫu tại các nhiệt độ khác nhau rong quá trình làm nguội*

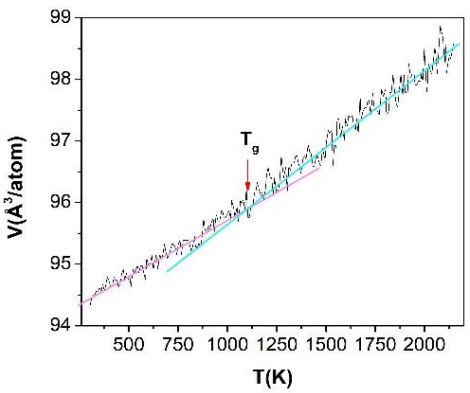


Hình 2. *Phân bố góc trong đơn vị cấu trúc thay đổi theo nhiệt độ: a) O-Al-O trong AlO_4, b) O-Si-O trong SiO_4, và c) O-Ca-O trong CaO_6*



Hình 3. *Sự thay đổi a) SPT và b) tỉ phần cấu trúc CaOz theo nhiệt độ làm nguội*

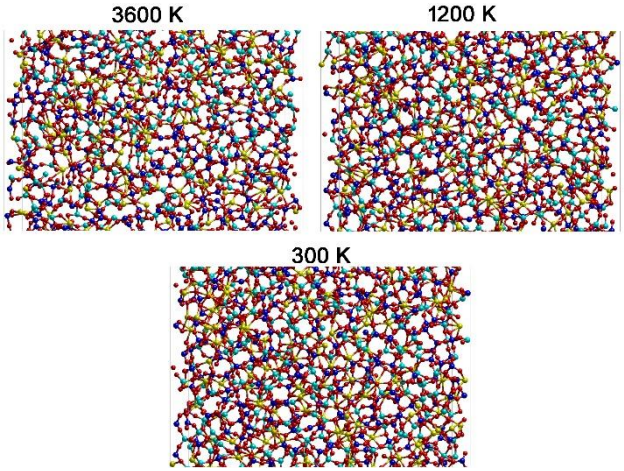
Cấu trúc của ô-xít ASC gồm các đơn vị cấu trúc AlO_x, SiO_y, và CaO_z liên kết với nhau bởi nguyên tử O. Các đơn vị cấu trúc AlO_4, SiO_4 và CaO_6 chiếm tỉ phần chủ yếu trong mạng lưới cấu trúc. Các phân bố góc liên kết O-Al-O trong đơn vị cấu trúc AlO_4, O-Si-O trong đơn vị cấu trúc SiO_4, và O-Ca-O trong đơn vi cấu trúc CaO_6 thay đổi theo nhiệt độ được trình bày trên Hình 2. Quan sát thấy rằng, phân bố của góc O-Al-O rất rộng và có đỉnh tại vị 100,7° ở nhiệt độ 3600 K. Nhiệt độ giảm xuống làm cho độ rộng phân bố góc này nhanh chóng thu hẹp lại và tăng chiều cao. Hơn nữa vị trí đỉnh phân bố dịch chuyển về vị trí 106,6°. Điều này cho thấy 4 nguyên tử O của đơn vị cấu trúc AlO_4 có xu hướng tạo thành tứ diện đều khi nhiệt độ giảm về 300 K. Tương tự, phân bố góc O-Si-O cũng giảm độ rộng, tăng độ cao khi nhiệt độ giảm và có vị trí đỉnh phân bố là 109,4° ở nhiệt độ 300 K. Dễ dàng nhận thấy, phân bố góc O-Si-O hẹp và cao hơn phân bố góc O-Al-O cùng ở nhiệt độ, chứng tỏ cấu trúc AlO_4 bị biến dạng hơn cấu SiO_4 như đã được phát hiện ở nghiên cứu trước [8]. Phân bố góc O-Ca-O cho thấy, tăng độ cao đỉnh tại vị trí 89° khi nhiệt độ giảm xuống 300 K, cho thấy bát diện tạo bởi 6 nguyên tử O có nguyên tử Ca ở tâm có xu hướng tạo thành bát diện đều khi nhiệt độ giảm xuống.



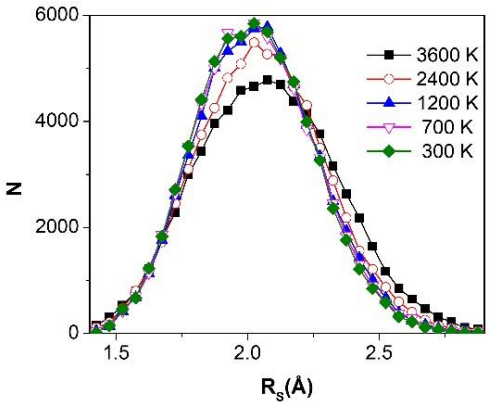
Hình 4. *Sự thay đổi thể tích mẫu vật liệu theo nhiệt độ làm nguội*

SPT của các nguyên tử O xung quanh nguyên tử Al, Si và Ca theo nhiệt độ làm nguội được trình bày trên Hình 3(a). Ở nhiệt độ 3600 K, SPT của Al, Si và Ca lần lượt là 3,70, 3,85 và 6,09. Khi nhiệt độ dần giảm xuống, SPT của Al và Si lần lượt từ từ tăng dần tới 4,01 và 4,00. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ cao xuất hiện một lượng nhỏ đơn vị cấu trúc AlO_3 và SiO_3 trong mẫu vật liệu. Trong khi đó, SPT của Ca tăng dần tới 6,84 ở nhiệt độ 1200 K rồi đột ngột giảm xuống 6,32 ở nhiệt độ 700 K và sau đó tăng nhẹ lên 6,35 ở nhiệt độ 300 K. Quan sát trên Hình 3(b), có thể thấy được sự thay đổi tỉ phần các đơn vị cấu trúc CaO_z (z=5÷8) theo nhiệt độ. Tỉ phần của các đơn vị cấu trúc này thay đổi mạnh mẽ nhất trong khoảng nhiệt độ giảm từ 1200 K xuống 700 K. Do đó, chứng tỏ là có sự chuyển pha cấu trúc trong khoảng nhiệt độ này. Nhóm tác giả tiến hành tính toán sự thay đổi của thể tích mẫu vật liệu theo nhiệt độ làm nguội như trình bày trên Hình 4. Đường trung bình của sự thay đổi thể tích theo nhiệt độ gấp khúc tại nhiệt độ 1106 K. Đây chính là điểm chuyển pha từ lỏng sang thủy tinh của mẫu vật liệu. Mẫu vật liệu Al-Si-Ca-O này có $R=CaO/Al_2O_3\approx1,333$ và tỉ phần (mol%) của SiO_2 chiếm ~46%. Do vậy, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của mẫu vật liệu này, T_g=1106 K, là phù hợp với dữ liệu thực nghiệm [6]. Tuy nhiên, ở đây nhóm tác giả cũng chú ý rằng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh giảm khi tốc độ làm lạnh của mẫu giảm [14]. Đây là một hiệu ứng bình thường vì mẫu vật liệu hồi phục nhiều hơn ở tốc độ làm lạnh thấp hơn. Rõ ràng, sự chuyển đổi đơn vị cấu trúc của Ca mạnh mẽ hơn Al và Si trong quá trình làm nguội. Điều này cho thấy các nguyên tử Ca tác động mạnh vào quá trình chuyển pha thủy tinh của vật liệu ô-xít ASC.

Hình 5 hiển thị trực quan hóa mẫu vật liệu tại nhiệt độ 3600K, 1200 K và 300 K. Dễ dàng quan sát thấy, ở nhiệt độ cao, mẫu có những lỗ hổng lớn xuất hiện. Để làm rõ điều này nhóm tác giả đã tính toán phân bố bán kính các simplex được trình bày trên Hình 6. Quan sát thấy, sự thay đổi của đường cong phân bố theo nhiệt độ: đỉnh phân bố có độ cao thấp và loang rộng sang bên phải ở nhiệt độ cao; độ cao đỉnh phân bố tăng và độ rộng thu hẹp khi nhiệt độ giảm. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ cao trong mẫu có nhiều simplex lớn (tương ứng với lỗ hổng lớn) và số lượng các simplex lớn này giảm khi nhiệt độ làm nguội giảm xuống.



Hình 5. *Trực quan hóa mẫu vật liệu tại nhiệt độ 3600 K, 1200 K và 300 K (màu đỏ: nguyên tử O, màu cyan: nguyên tử Al, màu xanh dương: nguyên tử Si và màu vàng: nguyên tử Ca)*

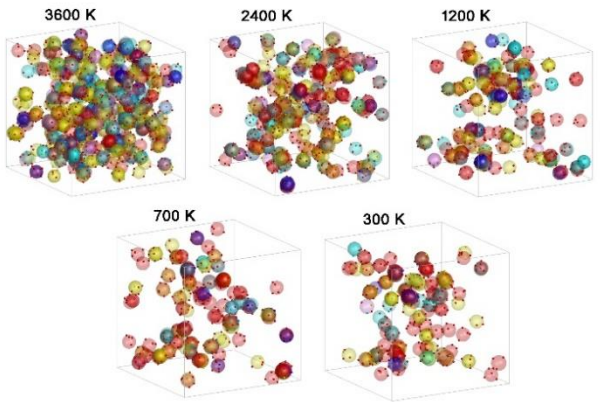


Hình 6. *Phân bố bán kính (R_S) của các simplex trong mẫu tại tác nhiệt độ khác nhau*

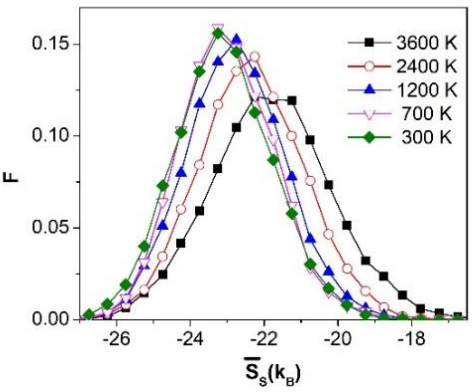
Trên Hình 7 nhóm tác giả trực quan hóa các simplex có bán kính $R_S\geq2,7$Å. Trong quá trình phân tích simplex có thể thấy, có simplex chỉ chứa nguyên tử O – gọi là

O-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O và Al – gọi là OAl-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O và Si – gọi là OSi-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O và Ca – gọi là OCa-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O, Al và Si – gọi là OAlSi-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O, Al và Ca – gọi là OAlCa-simplex; có simplex chỉ chứa nguyên tử O, Si và Ca – gọi là OSiCa-simplex; có simplex chứa nguyên tử O, Al, Si và Ca – gọi là OAlSiCa-simplex. Nhóm tác giả không tìm thấy simplex nào mà không chứa nguyên tử O. Như quan sát trên Hình 7 có thể thấy, ở nhiệt độ cao 3600 K số lượng simplex lớn này là rất nhiều. Số lượng nhiều là O-simplex, OCa-simplex, OAl-simplex, OSi simplex và OAlCa-simplex. Các simplex này có xu hướng kết cụm lại với nhau tạo thành cụm lớn liên thông với nhau. Điều này chứng tỏ, đa phần các simplex này tạo thành các vùng loãng có mật độ thấp và những vùng không chứa chúng đậm đặc hơn có mật độ cao hơn. Khi nhiệt độ giảm xuống, số lượng simplex lớn này giảm nhanh chóng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 300 K vẫn thấy số lượng simplex lớn là đáng kể. Chúng vẫn có xu hướng kết cụm lại với nhau. Điều này cho thấy, ô-xít ASC ở trạng thái thủy tinh vẫn tồn tại những vùng loãng mật độ thấp chứa các cụm simplex lớn này.

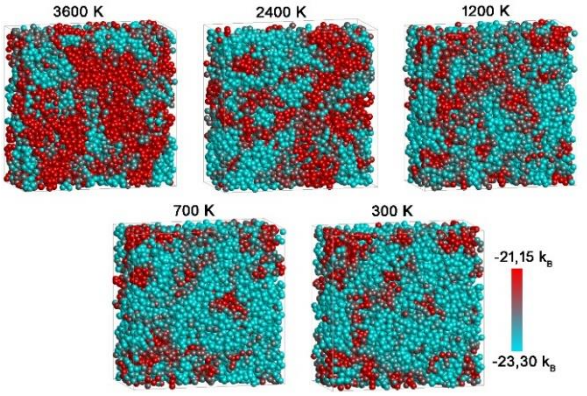
Nhóm tác giả đã tính toán entropy cục bộ trung bình ($\overline{s}_S$) của từng nguyên tử trong mô hình vật liệu ô-xít ASC. Sự phân bố entropy cục bộ trung bình này được trình bày trên Hình 8. Quan sát thấy rằng, ở nhiệt độ cao 3600 K, phân bố $\overline{s}_S$ có độ rộng lớn với giá trị trải dài từ -27 k_B đến -15 k_B. Khi nhiệt độ giảm xuống, phân bố $\overline{s}_S$ giảm độ rộng, tăng chiều cao đồng thời vị trí đỉnh phân bố cũng dịch chuyển sang phía trái nơi có các giá trị $\overline{s}_S$ nhỏ hơn. Giá trị $\overline{s}_S$ của nguyên tử càng nhỏ thì nguyên tử đó nằm trong vùng "như chất rắn (solid-like)", ngược lại giá trị $\overline{s}_S$ lớn thì nguyên tử đó nằm trong vùng "như chất lỏng (liquid-like)" [12]. Quan sát phân bố $\overline{s}_S$ thấy rằng, các phân bố này có độ xen phủ nhau dù nhiệt độ thay đổi từ lỏng sang thủy tinh. Điều này chứng tỏ có cấu trúc tạo thành các vùng đậm đặc như "như chất rắn" của vật liệu ở trạng thái lỏng và có cấu trúc tạo thành vùng loãng "như chất lỏng" của vật liệu ở trạng thái thủy tinh. Để làm rõ hơn điều này, nhóm tác giả trực quan hóa các nguyên tử theo giá trị $\overline{s}_S$ như trên Hình 9. Các nguyên tử có màu đỏ tương ứng có giá trị $\overline{s}_S$ lớn biểu thị chúng nằm trong vùng loãng "như chất lỏng". Ngược lại, các nguyên tử màu xanh tương ứng có giá trị $\overline{s}_S$ nhỏ biểu thị chúng nằm trong vùng đậm đặc như "như chất rắn". Rõ ràng, ở nhiệt độ cao, T=3600 K, vẫn thấy các đám nguyên tử màu xanh tụ thành từng đám chứng tỏ tồn tại những vùng "như chất rắn". Nhiệt độ càng giảm thì các đám nguyên tử màu đỏ giảm dần và các đám nguyên tử màu xanh loang rộng hơn. Khi nhiệt độ giảm xuống 300 K, các đám nguyên tử màu xanh chiếm đa số trong khi đó vẫn tồn tại những đám nguyên tử màu đỏ tạo thành từng đám. Do đó, chứng tỏ rằng ở trạng thái thủy tinh vẫn tồn tại những đám nguyên tử "như chất lỏng". Nhóm tác giả đã tính toán tỉ lệ nguyên tử Al, Si và Ca tại nhiệt độ 3600 K ở vùng "như chất rắn" là Al:Si:Ca≈3,52:3,50:1. Tỉ lệ nguyên tử Al, Si và Ca tại nhiệt độ 1200 K ở vùng "như chất rắn" là Al:Si:Ca≈1,91:1,75:1. Trong khi đó, tỉ lệ nguyên tử Al, Si và Ca tại nhiệt độ 300 K ở vùng "như chất lỏng" là Al:Si:Ca≈1,35:2,28:1. Như ta đã biết tỉ lệ nguyên tử Al, Si và Ca trong mẫu là Al:Si:Ca≈1,5:1,5:1. Kết quả cho thấy, ở nhiệt độ cao thì các nguyên tử Al và Si chủ yếu tạo nên vùng "rắn hóa". Tại nhiệt độ thấp 300 K, nguyên tử Si chiếm số lượng nhiều nhất tạo nên vùng "lỏng hóa".



Hình 7. *Trực quan hóa các simplex với bán kính R_S≥2,7Å (màu đỏ: O-simplex, màu cyan: OAl-simplex, màu xanh dương: OSi-simplex, màu vàng: OCa-simplex, màu xanh lá: OAlSi simplex, màu tím: OAlCa-simplex, màu xám: OSiCa-simplex)*



Hình 8. *Phân bố entropy cục bộ trung bình của các nguyên tử tại các nhiệt độ khác nhau*



Hình 9. *Trực quan hóa các nguyên tử theo giá trị entropy cục bộ trung bình của các nguyên tử tại các nhiệt độ khác nhau*

4. Kết luận

Mẫu vật liệu ô-xít ASC được làm nguội từ nhiệt độ cao xuống nhiệt độ 300 K bằng mô phỏng ĐLHPT. Cấu trúc mô hình vật liệu ô-xít ASC phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm. Sự chuyển đổi đơn vị cấu trúc của nguyên tử Ca là mạnh mẽ hơn nhiều so với nguyên tử Al và Si, đặc biệt trong khoảng nhiệt độ từ 1200 K xuống 700 K. Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của mẫu vật liệu ô-xít ASC này là 1106 K cho thấy, nguyên tử Ca đã tác động mạnh vào sự chuyển pha này. Phân tích simplex và entropy cục bộ đã chỉ ra mẫu ô-xít ASC tại nhiệt độ cao 3600 K tồn tại đáng kể những vùng "như chất rắn", và những vùng "như chất rắn" này tăng lên loang rộng khi nhiệt độ giảm. Khi nhiệt độ giảm xuống nhiệt độ phòng 300 K, ô-xít ASC vẫn chứa những vùng nhỏ có cấu trúc "như chất lỏng".

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N. D. Koker, "Structure, thermodynamics, and diffusion in $CaAl_2$-Si_2O_8 liquid from first-principles molecular dynamics", *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 19, pp. 5657 –5671, 2010. doi:10.1016/j.gca.2010.02.024

[2] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements", *Cement Concrete Res*, vol. 40, no. 9, pp. 1341-1349, 2010. DOI:10.1016/j.cemconres.2010.03.020

[3] F.T. Wallenberger and S.D. Brown, "High-modulus glass fibers for new transpertation and infrastructure composites and new infrared uses", *Compos. Sci. Technol.* vol. 51, no. 2, pp. 243-263, 1994. https://doi.org/10.1016/0266-3538(94)90194-5

[4] N. Jakse *et al.*, "Interplay between non-bridging oxygen, triclusters, and fivefold Al coordination in low silica content calcium aluminossilicate melts", *Appl. Phys. Lett*, vol. 101, no. 20, pp. 201903, 2012. https://doi.org/10.1063/1.4766920

[5] J. F. Stebbins, E. V. Dubinsky, K. Kanehashi, and K. E. Kelsey, "Temperature effects on non-bridging oxygen and aluminum coordination number in calcium aluminosilicate glasses and melts", *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 72, no. 3, pp. 910–925, 2008. https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.11.018

[6] L. Cormier, D. R. Neuville, and G. Calas," Relationship Between Structure and Glass Transition Temperature in Low-silica Calcium Aluminosilicate Glasses: the Origin of the Anomaly at Low Silica Content", *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 88, no. 8, pp. 2292–2299,2005. https: //doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00428.x

[7] L. Hennet *et al.*, "Neutron diffraction of calcium aluminosilicate glasses and melts", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 451, pp. 89-93, 2016. https: //doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.018

[8] A. Atila, E.M. Ghardia, A. Hasnaouic, and S. Ouaskit, "Alumina effect on the structure and properties of calcium aluminosilicate in the percalcic region: A molecular dynamics investigation", *J. Non-Crystal. Solids*, vol. 525, pp. 119470, 2019. https: //doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119470.

[9] X. Lu and J. Du, "Quantitative structure-property relationship (QSPR) analysis of calcium aluminosilicate glasses based on molecular dynamics simulations", *J. Non-Crystal. Solids*, vol. 530, pp. 119772, 2020. https: //doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119772.

[10] M. Liu, S. Panda, P. Suraneni, and L.R. Pestana, "Insights from molecular dynamics into the chemistry-structure relationships of calcium aluminosilicate glasses", *J. Non-Crystal. Solids*, Vol. 618, pp. 122545, 2023. https: //doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122545.

[11] V.V. Le and L.T.H. Lien, "Structuraland mechanical properties of Al_2O_3.2SiO_2glass: Insights from moleculardynamics simulations", *J. Non-Crystal. Solids*, vol. 564, pp. 120840, 2021. https:/ /doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120840.

[12] P.M. Piaggi and M. Parrinello, "Entropy based fingerprint for local crystalline order", *J. Chem. Phys*., vol. 147, no. 11, pp. 114112, 2017. https: //doi.org/10.1063/1.4998408.

[13] A. Tilocca, "Cooling rate and size effects on the medium-range structure of multicomponent oxide glasses simulated by molecular dynamics", *J. Chem. Phys*. vol. 139, no. 11, pp. 114501, 2013.doi: 10.1063/1.4821150.

[14] H. Jabraoui *et al*.,"Thermodynamic and structural properties of binary calcium silicate glasses: insights from molecular dynamics", *Phys. Chem. Chem. Phys*. vol. 19, no. 29, pp. 19083-19093, 2017. DOI:10.1039/c7cp03397d.