

β -BaB₂O₄ 晶体生长母液结构的 分子动力学模拟研究^{*}

雷 雨 程兆年¹⁾

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

唐鼎元

(中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

(1996 年 5 月 2 日收到)

采用分子动力学模拟方法, 研究了 β -BaB₂O₄ 晶体生长母液 BaB₂O₄-Na₂O 二元系熔体的结构, Na₂O 摩尔浓度分别为 12.5%, 20%, 25%, 30%. 模拟给出的不同组分比下的 B-O 径向分布函数表明, 随着 Na₂O 浓度的增加, 第一峰峰值更高, 峰形更尖锐. 在模拟产生的一系列瞬态构型基础上, 采用键序参数方法, 结合环链统计, 研究了母液溶体的局部结构. 结果表明, 助熔剂 Na₂O 的加入, 提高了熔液中 BO₃ 平面三角形基团的含量, 且使游离 BO₃, B₂O₅, B₃O₇ 等结构单元增多, 同时大大削弱了体系网联程度, 有利于平面 B₃O₆ 环的形成, 也有利于晶体生长. 统计分析还表明, B 原子在游离 BO₃ 中的百分比与母液熔体挥发度实验值、B 原子在长链中所占百分比与母液熔体粘度实验值均有很好的对应关系.

PACC: 6120; 6125; 6150C; 4290

1 引 言

晶体生长母液的结构与晶体生长基元、晶体生长机制之间的关系, 一直为人们所关注. 要弄清楚晶体生长机制, 就必需弄清楚晶体的生长基元, 而后者又涉及母液的结构问题. 由于至今对液体结构的了解仍不够深入, 影响了在分子水平上对晶体生长过程的了解. 母液的结构与性质无疑会直接影响到晶体的生长机制, 从而影响到晶体的生长速度与质量. 因此研究母液结构对晶体生长不但具有重要的意义, 并且有实际的应用价值.

低温相偏硼酸钡 β -BaB₂O₄ (简称 BBO) 晶体因其具有大的有效倍频系数和双折射率、宽的透光波段和相匹配范围、高的光损伤阈值以及优良的物理、化学、机械性能, 从 70 年代后期被发现以来一直引人注目, 成为一种广泛用于激光倍频、混频、光参量振荡等方面的新型非线性光学材料^[1-3]. 为了获得大尺寸高质量的 BBO 晶体, 已进行了大量有关晶体生长工艺的研究, 其中大多数报道的是宏观生长条件的研究, 只有少数报道了有关硼酸

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

¹⁾ 通讯联系人.

盐熔液结构的研究工作.

目前,研究液体结构和一个较好手段是 X 射线方法,但因 BBO 母液体系粘度较大,加之 B, O 原子量相近而难以分析等技术上的困难,这方面研究仅见 Takeda 等的 X 射线衍射实验结果^[4]. 由于体系中 B—O 键的振动在红外区有明显特征吸收峰,因而红外 Raman 光谱也是一种有效手段,但因为熔液体系温度较高,目前也仅见 Voronko 等的高温 Raman 光谱实验(HTRS)报道^[5]. 由于熔液实验技术上的困难,人们转而寻找其他有效的研究手段. 分子动力学(MD)模拟在过去 20 年间的广泛应用,已证明是一种研究液态、非晶态结构和性质的有效方法,正开始应用于 BBO 熔液的研究. Ogawa 等首次报道了用 MD 方法研究刚熔化后⁴⁰ps 时 BaB₂O₄ 熔体的结构,模拟给出了与 Takeda 实验结果相符的干涉函数^[6]. 前不久我们在 Ogawa 等所用的势函数基础上,对 BBO 晶态和熔态进行了模拟,得到的模拟结果也与实验相符^[7]. 这些都表明 MD 模拟不失为研究熔体结构的一种有效手段. 本文在文献[7]的基础上研究了 BBO 晶体生长中的实际母液,即不同组分 BaB₂O₄-Na₂O 二元系熔液的结构,讨论了助熔剂 Na₂O 对母液结构和晶体生长的影响.

2 原理与方法

2.1 MD 模拟

模拟采用标准 MD 技术^[8], 模拟程序 MDBBON 在我们以前几种熔盐的模拟程序^[9-12]基础上编成. 模拟中使用周期性边界条件, 并采用 Ewald 求和处理长程力^[14]. 计算原胞为长方体, 原胞边长 L, M, N 由纯 BBO 熔体实验密度($\rho = 3.6 \text{ g/cm}^3$ ^[14])计算确定($L:M:N = 2a:\sqrt{3}a:2c$), $a = 1.2532 \text{ nm}$, $c = 1.2729 \text{ nm}$, a, c 为 BBO 晶胞边长^[15].

本文模拟了 4 个不同组分 BaB₂O₄-Na₂O 二元系熔液(Na₂O 摩尔浓度分别为 12.5%, 20%, 25%, 30%). 表 1 列出包括纯 β -BaB₂O₄ 熔体在内 5 个体系计算原胞中的粒子数.

表 1 模拟原胞中的粒子数

序号	熔体组分	mol% Na ₂ O	粒子总数	B 原子数	O 原子数	Ba 原子数	Na 原子数
1	BaB ₂ O ₄	0	1008	288	576	144	0
2	BaB ₂ O ₄ -Na ₂ O	12.5	936	252	522	126	36
3	BaB ₂ O ₄ -Na ₂ O	20	892	230	489	115	58
4	BaB ₂ O ₄ -Na ₂ O	25	864	216	468	108	72
5	BaB ₂ O ₄ -Na ₂ O	30	836	202	447	101	86

离子间相互作用势取用 Bom-Mayer-Huggins 形式的有效两体势:

$$u_{ij}(r) = f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) + \frac{Z_i Z_j e^2}{2\pi\epsilon_0 r}, \quad (1)$$

其中 i, j 为粒子标号, r 为 i, j 间距离, a, b 为势参数(见表 2), Z 为粒子电荷数, $f_0 = 6.9472 \times 10^{-11} \text{ N}$. 表 2 中 Ba, B, O 原子的参数取自文献[6]. Na 原子的参数取自文献[16].

表 2 BaB₂O₄-Na₂O 模拟体系的势参数

原子	Z	a/nm	b/nm
O	-2.0	0.1560	0.0085
B	3.0	0.0720	0.0080
Ba	2.0	0.1645	0.0080
Na	1.0	0.1260	0.0080

采用跳步算法(Leapfrog algorithm)数值求解运动方程组^[17],时间步长取 2 fs,以使内能的平均波动小于 0.1%.采用速度标定法控制系统温度,以保证在速度涨落超过规定范围时维持总能量于给定值.初始构型由 Na₂O 适量置换出 BBO 晶体构型中的 BaB₂O₄ 得到.

所有体系模拟均为先在 1400 K 下弛豫 5000 步,再升至 3000 K 弛豫 10000 步,足够混乱后回到 1400 K(高过 BBO 熔点 1373 K,27°),弛豫至平均后再最终弛豫 5000 步.记录最后 1000 步粒子瞬态位置和速度,以计算径向分布函数、键序参数和其他性质.

2.2 键序参数

在我们以往的一系列工作中,在 MD 模拟产生的瞬态构型基础上,通过键序参数方法研究熔体结构,已表明为一种有效的方法^[9-12].在对纯 BBO 熔体的研究中,也已使用键序参数方法分析熔体结构^[7].本文采用相同方法研究二元系熔液结构,即仍使用等近邻数(ENN)方法^[9]和键取向正态分布(BND)模型^[11],并取等近邻数 $N_b=3$,研究 B 原子周围 O 原子的排布^[7].对于模型键序参数 Q_i^M ,由于母液中可能存在 BO₃ 和 BO₄ 两种基团,故取平面三角形 BO₃ 和正四面体 BO₄ 为标准构型.在 $N_b=3$ 下,BO₃ 构型的 Q_i^M 可直接计算.BO₄ 构型配位数为 4,则计算在 4 个键中任取 3 个键的各种情形下的 Q_i^M ,并按其出现概率加以平均,而得到 BO₄ 在 $N_b=3$ 下的 Q_i^M .对于模拟键序参数 Q_i^S ,则在 MD 模拟产生的瞬态构型中,取 B 原子周围最近邻的 3 个 O 原子,计算 $N_b=3$ 下的模拟体系键序参数 Q_i^M .

ENN 方法具有可引入构型在热运动下产生的热波动方差的优点,因而是一种很有效的方法.采用我们在研究熔盐结构中的二构型线性组合(TLC)模型^[9],记平面三角形构型为 P,正四面体构型为 T,计算构型组分为 $xT+(1-x)P$ 下的模型 Q_i^M .构造不同组分比 x 、不同键取向波动方差 σ 下的模型 Q_i^M 谱库,并与模拟 Q_i^S 相比较,通过最小化

$$S = \sum_i [Q_i^S - Q_i^M(x, \sigma)]^2, \tag{2}$$

可得到模拟体系的 x, σ .具体计算方法详见文献[9].

2.3 环链统计

通常,一个无规的网络结构中存在着大小不一的各种环链结构,而它们的分布则是描述网络结构的重要参数^[18].无论实验还是 MD 模拟都表明硼酸盐熔液体系中存在若干环链结构,而一些短链或小环(—(B—O)_n—, $n \leq 3$),可能与熔液中的晶体生长基元相对应.

在环的统计中,定义环为一个 B、O 原子组成的闭合环路,采用回溯算法^[19]编写了环

统计程序. 由于一个 B 原子可能同时属于不同的相连的环, B 原子百分比可能重复计算, 在统计中需加以扣除.

由于熔融体系中 B、O 原子可能以多种方式键联, 往往存在一些枝链状结构, 而环的统计仅计及一些闭合环路, 只反映了体系中的局部, 未能反映出整体网链结构, 因此仅作环的统计是不够的. 但熔融 BBO 体系链的统计未见报道, 我们尝试进行了链的统计. 在统计中, 环、环环组合、链环组合等也作为一种特殊的链计入, 这样的广义链在数学处理上比较容易实现. 在编写链统计程序时, 我们先在所定义在 B—O 键长下, 根据模拟得到的瞬态构型构造出 B—O 邻接矩阵, 再由此寻找“连接子集”, “连接子集”即为我们所要寻找的链.

3 模拟结果与讨论

3.1 径向分布函数(RDF)

径向分布函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 是反映结构特征的重要物理量, 图 1(a) 以 25% Na_2O - BaB_2O_4 熔液为例, 给出该体系的 10 个径向分布函数. 图 1(b) 给出 BBO 熔体的 6 个径向分布函数

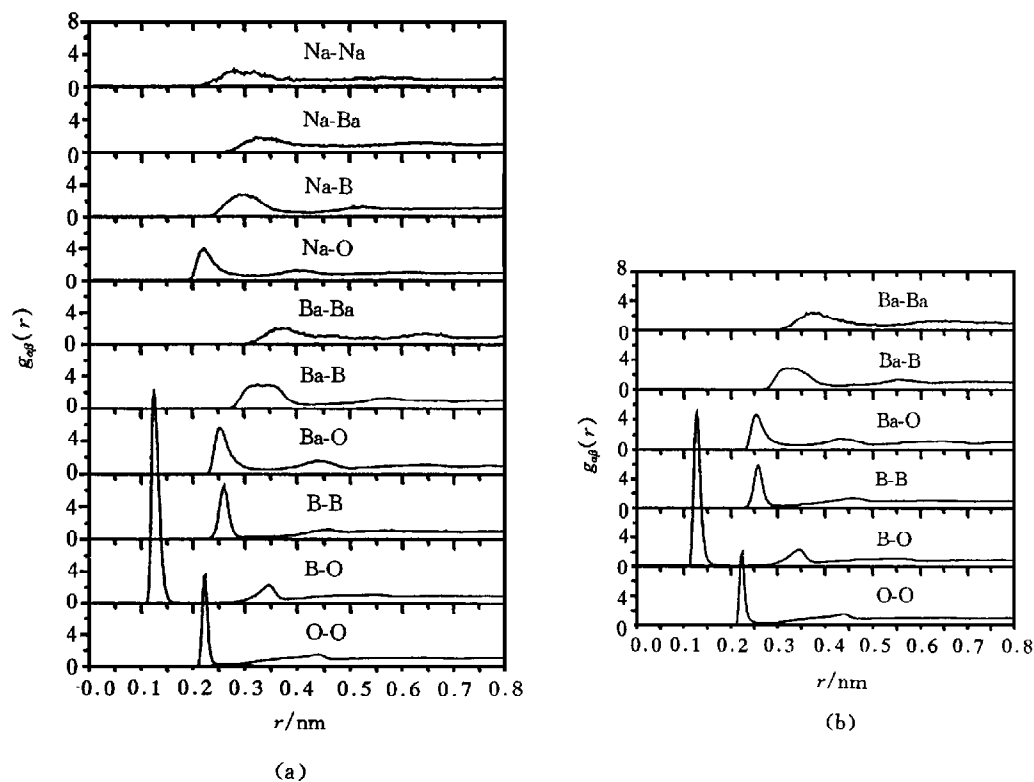


图 1 25% Na_2O - BaB_2O_4 母液熔液的 10 个径向分布函数(a)和纯 BBO 熔体的 6 个径向分布函数(b)

以作对比.10 个径向分布函数中,我们最关心的是 B-O 径向分布函数 $g_{B-O}(r)$.图 2 给出 5 个体系的 $g_{B-O}(r)$.表 3 给出 $g_{B-O}(r)$ 第一峰的特征值和对应的配位数 $N(r)$.由图 2 和表 3 可见,5 个体系的 $g_{B-O}(r)$ 很接近,但体系中加入 Na₂O 之后, $g_{B-O}(r)$ 第一峰的峰值升高,峰形变尖锐,配位数接近于 3,表明出现平面三角形 BO₃ 基团的概率更大.

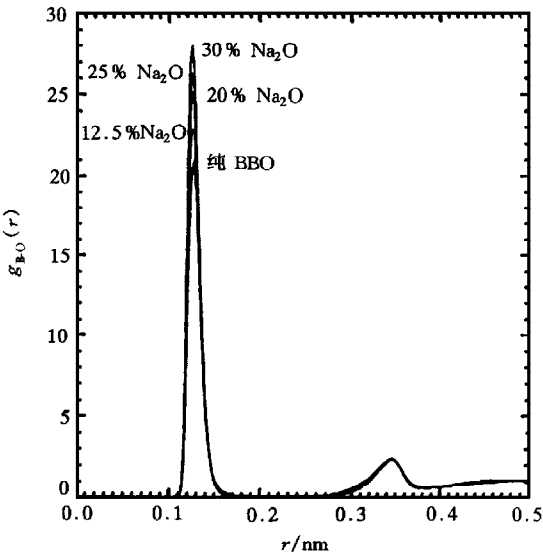


图 2 5 个体系的 B-O 径向分布函数 $g_{B-O}(r)$

表 3 5 个体系 B-O 径向分布函数特征值和对应的配位数

体系	r_1	r_{max}	$g(r_{max})$	r_2	$N(r_2)$	r_{min}	$g(r_{min})$	$N(r_{min})$
BBO	0.115	0.128	20.72	0.151	2.99	0.216	0.06	3.13
12.5% Na ₂ O	0.114	0.127	22.80	0.150	2.98	0.198	0.04	3.07
20% Na ₂ O	0.114	0.126	24.79	0.150	2.98	0.198	0.04	3.05
25% Na ₂ O	0.114	0.126	26.00	0.150	2.98	0.198	0.04	3.05
30% Na ₂ O	0.114	0.126	27.53	0.150	2.98	0.198	0.04	3.05

注: r_1 , r_2 , r_{max} , r_{min} 分别为 $g(r)$ 第一次和第二次为 1, 出现极大和极小时的距离(单位为: nm).

3.2 O—B—O 键角分布

图 3 给出 5 个体系中 B 原子与任意两个近邻 O 原子产生的 O—B—O 键角几率分布.由图 3 可见,5 个体系的键角分布很相似,共同特点是峰值位置均在 120°附近,分布峰很尖锐,对称性也很好,表明熔液体系中以平面三角形 BO₃ 基团(O—B—O 键角为 120°)为主.但由图 3 也可看出,键角分布难以反映 5 个体系结构上的差别,因此是不够的,需要进一步进行键序参数分析.

3.3 键取向序

由于 B—O 径向分布函数在一个很宽范围($r=0.17—0.27$ nm)内接近于零,故 B 原子与近邻 O 原子必构成基团.两种可能的基团,即 BO₃ 平面三角形(P)和 BO₄ 正四面体

(T)两种标准构型(热波动方差 $\sigma=0$)的模型键序参数 Q_l^M 谱示于图 4(a). 图 4(b)为由 1400 K 5 个体系模拟瞬态构型得到的模拟 Q_l^S . 图 4(c)给出最小化 S 后得到的两种构型线性组合模型 Q_l^M 谱. 比较图 4(b)和(c)可见, 模拟 Q_l^S 与模型 Q_l^M 很好相符.

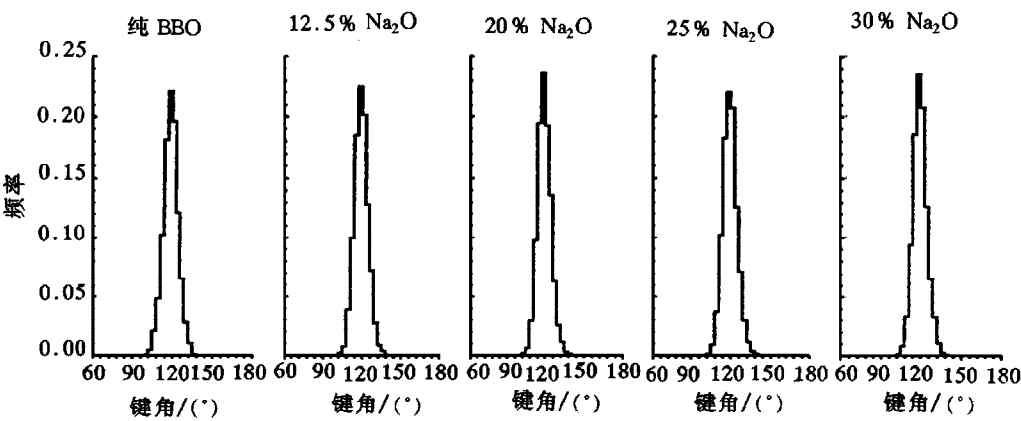


图 3 5 个体系中 O—B—O 键角几率分布

表 4 各体系模型的 $Q_l^M(x, \sigma)$ 的组分和 σ 值

体系	T/ %	P/ %	$\sigma/(^{\circ})$	$S/10^{-5}$
纯 BBO	11	89	5.6	6.4
12.5 % Na ₂ O	7	93	5.6	3.9
20 % Na ₂ O	6	94	5.6	4.7
25 % Na ₂ O	6	94	5.8	5.2
30 % Na ₂ O	6	94	5.7	4.7

表 4 给出 5 个体系对应的模型 Q_l^M 谱的有关参数. 由于 5 个体系的模拟温度相同, 故 5 个体系下的键取向波动方差十分接近. 表 5 最后一行给出模拟与模型的方差和 S (见 (2) 式). S 值很小表明 TLC 模型可很好地描述模拟体系局部结构.

图 4 和表 4 表明, 在 5 个体系中, B 原子近邻 O 原子的排布基本上由 BO_3 和 BO_4 基团构成, 其中 BO_3 占绝大多数, 并且随 Na_2O 助熔剂加入, 正四面体含量显著降低, 且在 Na_2O 含量达到 20% 以后, 正四面体 BO_4 含量趋近饱和. 图 5 给出不同浓度下的正四面体的组分变化.

在晶体生长过程中, 熔体中大量存在的平面 BO_3 基团在晶体生长界面附近易于形成平面 B_3O_6 环, 有利于晶体生长. 助熔剂 Na_2O 的添加, 将有利于平面三角形 BO_3 基团的产生, 不利于 BO_4 四面体的形成, 因而对晶体生长是有益的.

3.4 B 原子近邻 O 原子配位数

B-O 之间的配位数对确认 B 原子近邻 O 原子的排布同样十分重要. 表 5 给出 3 种方法计算得到 B 原子近邻 O 原子的配位数 N, 即 (1) 由径向分布函数积分至 r_{min} , $N \equiv$

$N(r_{\min})$;(2)由键取向序两个结构线性组合模型 $xT+(1-x)P$ 确定 x ,按 $N=4x+3(1-x)=3+x$ 计算;(3)取截断半径 $r=0.19\text{ nm}$ (键长放宽 50%)为成键判据,对各瞬态构型进行统计计算.表 5 表明 3 种方法所得配位数很接近,能相互印证.

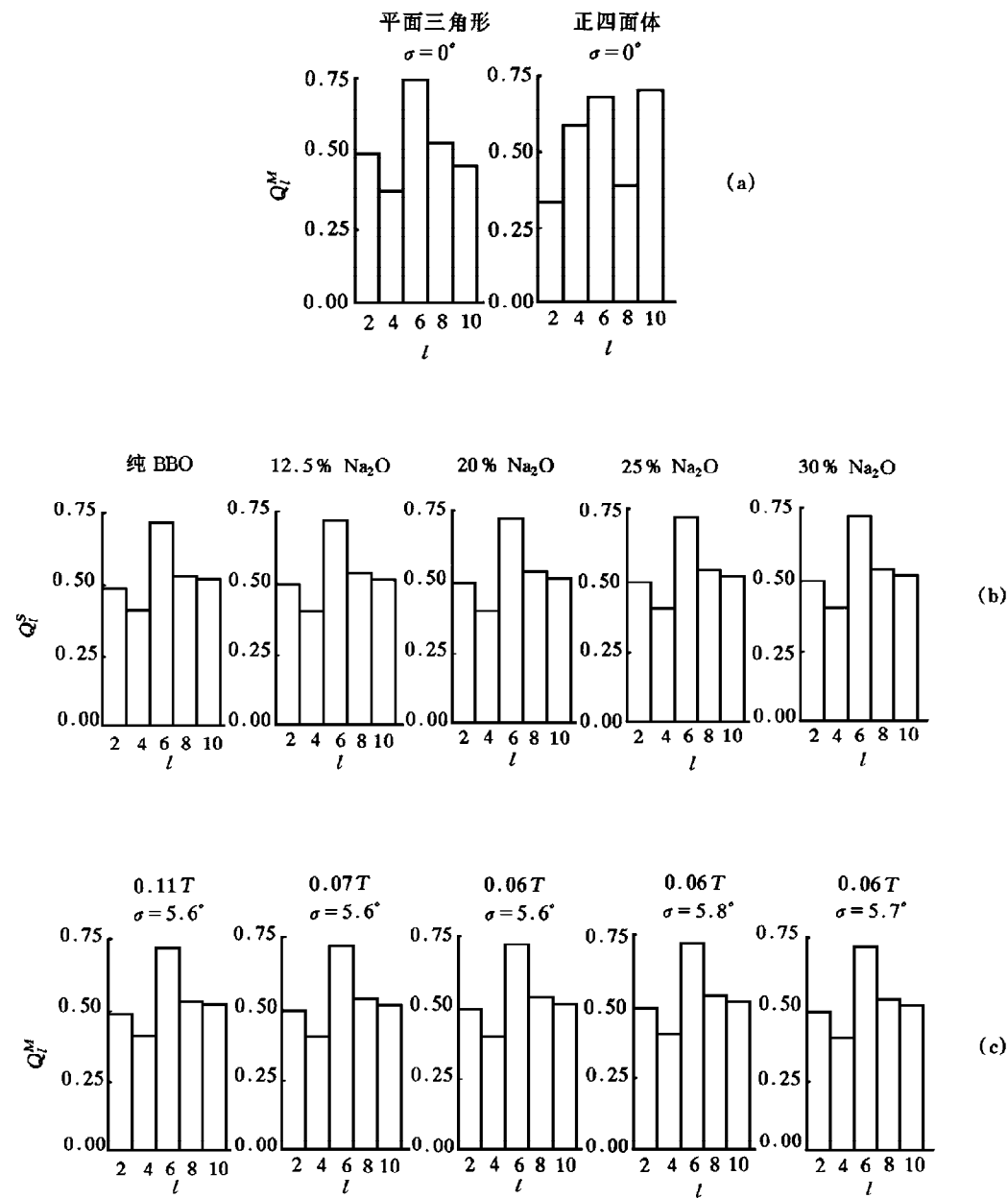


图 4 模拟和模型键序参数

3.6 链的统计

表 7 给出取截断半径 $r = 0.19\text{ nm}$, 对模拟产生的各母液体系瞬态构型进行 $(\text{—B—O—})_n$ 统计所得的 B 原子在各链中的百分比. 图 7 给出短链 $n = 1\text{—}3$ 中的 B 原子总和随 Na_2O 含量的变化. 表 7 和图 7 表明: 随含量增加, (1) 游离 BO_3 (即 $n = 1$ 链) 增加; (2) 游离 B_2O_5 (即 $n = 2$ 链) 增加; (3) B_3O_6 环或断开的环 B_3O_7 (即 $n = 3$ 链) 增加; (4) 长链显著减少. 表 7 的最后一列给出短链 $n = 1\text{—}3$ 总和. 这一总和随着 Na_2O 浓度迅速增加, 表明游离 BO_3 , B_2O_5 , B_3O_7 链和 B_3O_6 环等结构单元总量迅速增加, 有利于晶体生长.

链的统计结果与母液体系的挥发度、粘度实验值^[20]之间可能有一定的内在联系. 图 8(a) 给出 5 个体系 B 原子在游离 BO_3 中的百分比与 $\text{Na}_2\text{O-BaB}_2\text{O}_4$ 二元系熔体挥发度实验值的对应图. 由图 8(a) 可见, 游离 BO_3 的含量与挥发度成很好的线性关系. 图 8(b) 给出 B 原子在长链中的百分比与二元系熔体粘度实验值的对应图. 由图 8(b) 可见, 三种长链划分方式, 即 $n > 5$, $n > 7$, $n > 9$ 长链中 B 原子总和均可与母液粘度有很好的对应关系.

表 7 B 原子在各链中的百分比

体系	链长 n											短链($n =$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	>10	1—3)总和
纯 BBO	4.86	4.03	6.67	1.39	2.78	1.25	0.00	0.00	0.63	0.00	78.39	15.56
12.5% Na ₂ O	7.78	5.92	7.57	4.44	5.16	2.38	0.00	0.00	4.29	2.38	60.08	21.27
20% Na ₂ O	9.13	9.74	7.91	4.52	7.83	5.22	4.26	1.39	3.91	0.00	46.09	28.52
25% Na ₂ O	11.20	12.22	8.33	5.19	10.19	5.00	5.83	2.96	6.67	10.19	22.22	31.75
30% Na ₂ O	12.87	17.62	9.50	3.96	14.36	4.16	13.86	1.58	7.13	1.98	12.98	40.10

3.7 非桥氧(NBO)统计

由 MD 模拟产生的各瞬态构型还可以统计体系中桥氧与非桥氧之比. 也取成键判据为截断半径 $r = 0.19\text{ nm}$, 考察原胞中的每一个 O 原子, 在所有的平衡瞬态构型中 O 原子近邻 B

表 8 5 个体系中非桥氧所占的百分比

体系	非桥氧
纯 BBO	46.9
12.5% Na_2O	55.0
20% Na_2O	60.3
25% Na_2O	62.2
30% Na_2O	66.9

原子配位只见两种情况: 两个 B 原子或一个 B 原子. 记 O 原子近邻有两个 B 原子(B—O—B)

为桥氧(桥氧百分比为 BO), 仅一个 B 原子为非桥氧(非桥氧百分比为 NBO). 非桥氧代表 B—O 链的分支或端点, 其所占百分比的升高, 反映了体系网联程度的减弱. BBO 晶体由于

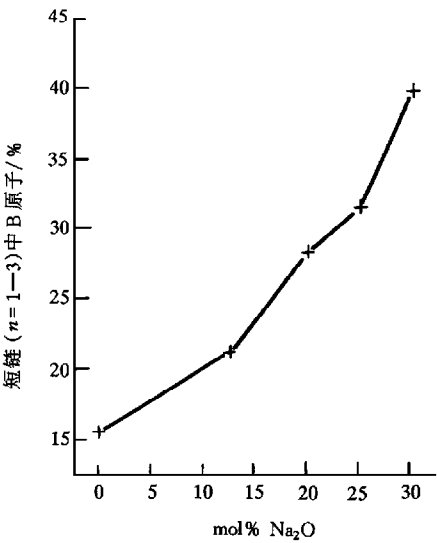
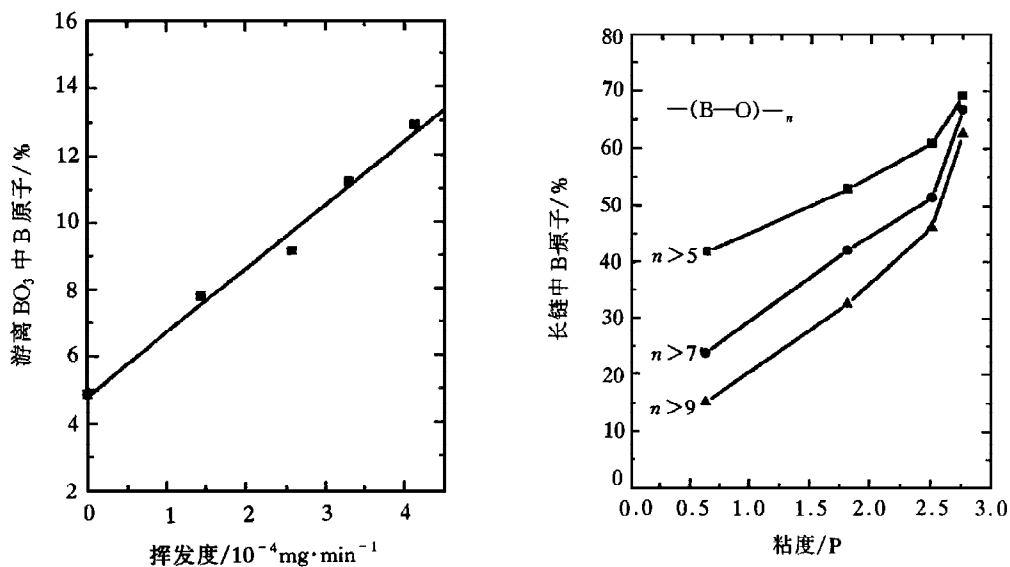


图 7 短链 $n = 1\text{—}3$ 中 B 原子的总和

由 B_3O_6 环组成, 故 $NBO:BO=0.5:0.5$. 表 8 给出 5 个体系中非桥氧所占的百分比. 图 9 给出非桥氧随 Na_2O 浓度的变化. 由图 9 可见, 两者几乎呈一直线, 表明非桥氧百分比与 Na_2O 含量间存在一线性关系.



(a) B 原子在游离 BO_3 中的百分比与 BaB_2O_4 - Na_2O 二元系熔体挥发度实验值的对应图

(b) B 原子在长链中的百分比与二元系熔体粘度实验值的对应图

图 8

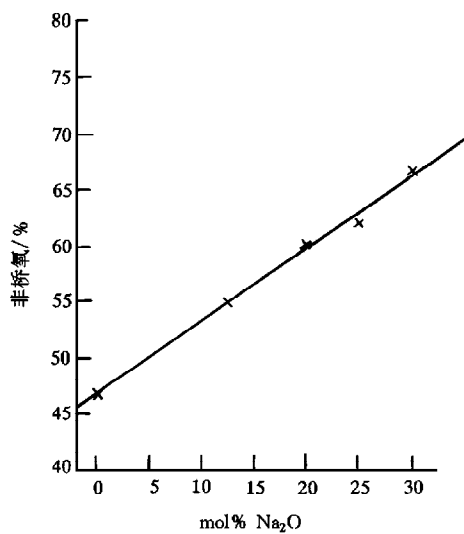


图 9 非桥氧随 Na_2O 浓度的变化

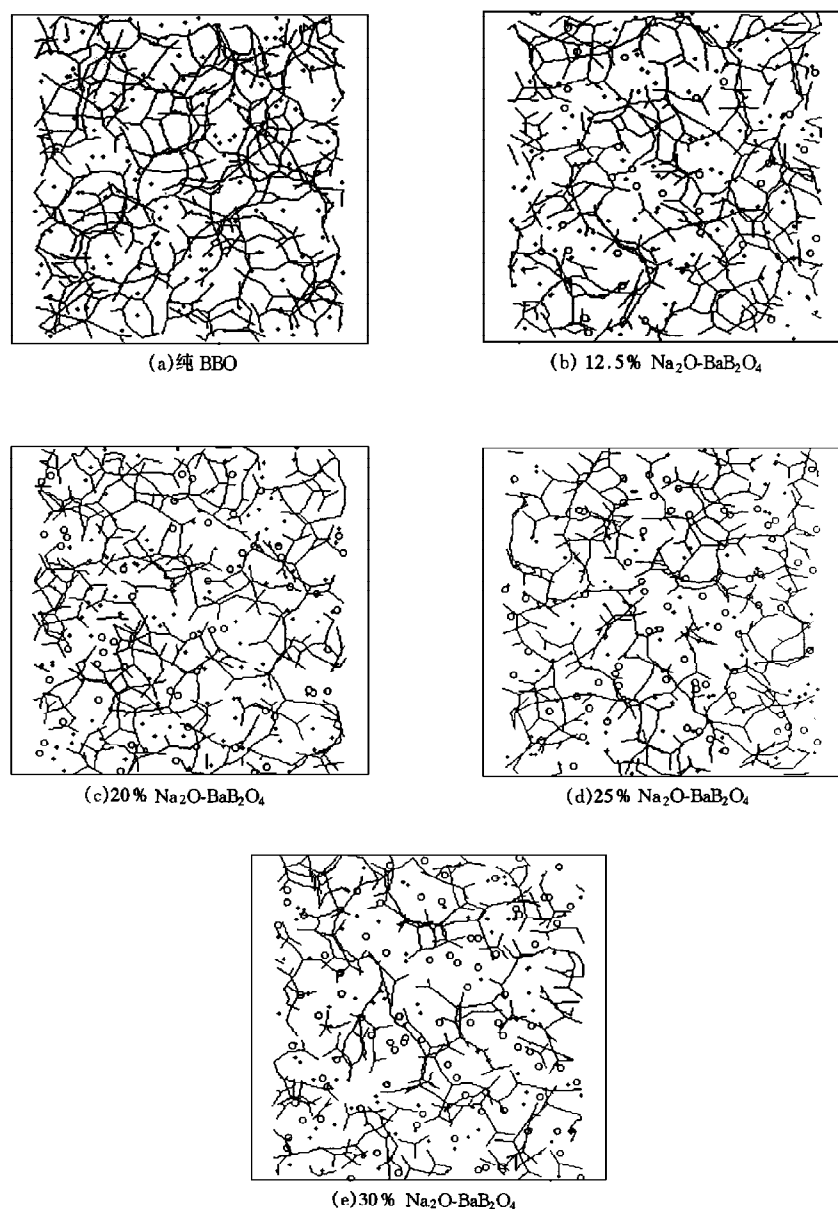


图 10 $T=1400\text{ K}$ 5 个母液体系各自的一个平衡瞬态构型

3.8 瞬态构型显示

图 10 分别给出由模拟数据直接生成的 $T=1400\text{ K}$ 5 个母液体系各自的一个平衡瞬态构型. 图中黑点表示 Ba^{2+} 离子, 圆圈表示 Na^{+} 离子, 线段表示 $\text{B}-\text{O}$ 键. 从图 10 可见, 随 Na_2O 浓度增加, 体系网联程度逐渐减小. 但母液体系中 $\text{B}-\text{O}$ 的短程有序并没有消失, 绝大多数 $\text{B}-\text{O}$ 仍保持平面三角形结构.

4 结 论

BaB₂O₄-Na₂O 二元系熔液的 MD 模拟表明,助熔剂 Na₂O 的加入,对 BBO 生长母液内部微观结构造成很大影响,具体表现在:随浓度的增加,体系中(1)B-O 径向分布函数第一峰峰值升高,峰形更尖锐;(2)平面三角形 BO₃ 基团数量增多,正四面体 BO₄ 基团数量减少;(3)B 原子近邻 O 原子配位数减小,且逐步趋近于 3.00;(4)B 原子在各环中所占的百分比迅速下降;(5)游离 BO₃ 增加,且 B 原子在游离 BO₃ 中的百分比与二元系熔体挥发度实验值有很好的线性关系;(6)短链(包括游离 BO₃, B₂O₅, B₃O₇ 链和 B₃O₆ 环等结构单元)总量迅速增加;(7)长链显著减少,且 B 原子在长链中所占的百分比与二元系熔体粘度实验值有很好的对应关系;(8)非桥氧所占百分比呈线性增加。

综上所述,助熔剂 Na₂O 的加入,不仅能提高母液体系中平面三角形 BO₃ 基团的含量,而且使得游离 BO₃, B₂O₅, B₃O₇ 等结构单元增多,并能大大减弱体系的网联程度.而在使用籽晶的晶体生长过程中,大量存在的平面 BO₃ 在晶体生长界面附近易于形成平面 B₃O₆ 环,有利于晶体生长.另一方面,大量的游离结构单元和网联程度的减弱,无疑也有利于平面 B₃O₆ 环的形成.由于宏观实验上的粘度和微观上的网链结构相互对应,所以提高 Na₂O 浓度以降低母液的粘度,有利于 BBO 晶体生长(但 Na₂O 浓度不能太高,否则易出现晶体缺陷).正是由于添加助熔剂的诸多有利因素,中国科学院福建物质结构研究所所以高 Na₂O 浓度的 25% Na₂O-BaB₂O₄ 二元系熔液为母液,成功地控制生长大量优质 BBO 单晶^[20],这从实验上说明了本文模拟结果的合理性.同时也表明,进一步开展晶体生长模拟是有意义的,将对寻找优化晶体生长工艺方向有所启发.

- [1] 陈创天、吴柏昌等,中国科学(B辑), (7)(1984), 598.
- [2] C. T. Cheng, Y. X. Fan, R. C. Eckardt and R. C. Byer, *Proc. SPIE*, **681**(1987), 12.
- [3] 仲维卓、洪慧聪、唐鼎元等,中国科学(B辑), **24**(1994), 798.
- [4] 武田进、木村茂行、杉山和正、早稻田嘉夫,日本结晶成长学会誌, **20**(1993), 27.
- [5] Yu. K. Voronko *et al.*, *Proc. 10 th ICCG*, Poster **B34**, p. 57.
- [6] H. Ogawa, Y. Waseda, *J. Crystal Growth*, **128**(1993), 945.
- [7] 雷 雨、程兆年、唐鼎元,人工晶体学报, **25**(1996), 185.
- [8] N. Anastasion and D. Fincham, *Comput. Phys. Commun.*, **25**(1982), 159.
- [9] Z. Cheng, X. Lou, J. Ma, J. Shao and N. Chen, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 4278.
- [10] 程兆年、罗学才、马剑鹏、邵 俊、陈念贻,中国科学(A辑), (4)(1991), 440.
- [11] Cheng Z., Chang J., Jia Z., Chen N., *Molec. Simul.*, **10**(1993), 27.
- [12] 程兆年、郑正明、张 静、陈念贻,中国科学(B辑), **24**(1994), 697.
- [13] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*(Oxford, 1987).
- [14] S. Imoto, S. Kimura *et al.*, in: *Proc. Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics*(1992), paper 29a-AZA-12.
- [15] R. Frolich, *Z. Krist.*, **168**(1984), 109.
- [16] N. Sawagachi, K. Kawamura and T. Yokokawa, *Materials Science Forum*, **73-75**(1991), 238.
- [17] R. W. Hockney, *Meth. Comput. Phys.*, **9**(1970), 136.
- [18] Q. Xu, K. Kawamura and T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**(1988), 261.

- [19] E. Horowitz, S. Sahni, Fundamentals of Data Structures in PASCAL (Computer Science Press, INC, 1984).
[20] D. Y. Tang, W. R. Zeng and Q. L. Zhao, *J. Crystal Growth*, **123**(1992), 445.

MOLECULAR DYNAMICS STUDY ON THE STRUCTURE OF β -BaB₂O₄ GROWTH SOLUTIONS

LEI YU CHENG ZHAO-NIAN

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

TANG DING-YUAN

(*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica, Fuzhou 350002*)

(Received 2 May 1996)

ABSTRACT

The structures in β -BaB₂O₄ (BBO) growth solutions, which are BaB₂O₄-Na₂O binary melts with different molar concentrations of Na₂O (12.5%, 20%, 25%, 30%), have been studied by molecular dynamics simulations. The simulated B-O radial distribution functions with different Na₂O concentrations show that the first peaks become high and sharp with the increasing of Na₂O concentration. Based on the instantaneous configurations given by the simulations, the local structures of the binary melts were analyzed by means of the bond order parameter method combined with the statistics of rings and chains. The results indicate that the adding of Na₂O as a flux into the melt systems will make more planar BO₃ structure units and more isolated BO₃, B₂O₅ and B₃O₇ clusters while the network in the melts will be greatly weaken, which are all beneficial to the forming boroxol groups B₃O₆ and the growing of BBO crystal. The statistics also shows that the percentages of B atoms in isolated BO₃ and the percentages of B atoms in long chains are in good agreement with the experimental values of volatility and viscosity of the solution systems, respectively.

PACC: 6120; 6125; 6150C; 4290