

NGHIÊN CỨU SỰ BIẾN ĐỔI VI CẤU TRÚC THEO ÁP SUẤT TRÊN MÔ HÌNH KÍCH THƯỚC LỚN CỦA SILICA LỎNG

Giáp Thị Thùy Trang^{1,2,*}, Phạm Hữu Kiên², Phạm Khắc Hùng¹, Dương Thị Hà²

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội,

²Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Vi cấu trúc của silica lỏng khi nén mô hình 19998 nguyên tử ở nhiệt độ 3500 K trong khoảng áp suất 0 đến 45 GPa đã được nghiên cứu bằng mô phỏng động lực học phân tử (ĐLHPT). Thông qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), phân bố góc liên kết, phân bố đơn vị phối trí (ĐVPT), mô phỏng đã phát hiện cấu trúc hình học của các ĐVPT và trật tự tầm gần hầu như không thay đổi theo áp suất, trong khi tỉ phần các ĐVPT và trật tự tầm trung thay đổi mạnh. Ở áp suất nhất định, SiO₂ lỏng gồm pha mật độ thấp và pha mật độ cao. Pha mật độ thấp được tạo bởi các ĐVPT SiO₄ liên kết với nhau thông qua OSi₂. Pha mật độ cao được tạo bởi các ĐVPT SiO₅, SiO₆ liên kết với nhau thông qua OSi₃.

Từ khóa: Silica lỏng, pha mật độ thấp, pha mật độ cao, cấu trúc hình học, nén

Ngày nhận bài: 19/7/2018; Ngày hoàn thiện: 19/8/2019; Ngày đăng: 23/8/2019

STUDY OF MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATION DEPEND ON PRESSURE BY LARGE MODEL OF LIQUID SILICA

Giap Thi Thuy Trang^{1,2,*}, Pham Huu Kien², Pham Khac Hung¹, Duong Thi Ha²

¹Hanoi University of Technology,

²University of Education - TNU

ABSTRACT

Microstructure of liquid silica under densification by large model which consists 19998 atoms at the temperature of 3500 K and in the 0-45 GPa pressure ranges was studied by molecular dynamics simulation. The results of analysis partial radial distribution function, distribution bond angle and the distributions of partial units have shown that: the geometric structure of the units, as well as the short-range order, has not changed significantly, while the proportion of units and intermediate -range order have changed significantly. At any pressure, liquid SiO₂ always exists low density and high density phases. The low density phase created by the SiO₄ units is linked together via OSi₂. The high density phase created by the SiO₅ and SiO₆ units is linked together via OSi₃.

Keywords: liquid silica, low density phase, high density phase, geometric structure, densification

Received: 19/7/2019; Revised: 19/8/2019; Published: 23/8/2019

* Corresponding author. Email: giapthuytrang@dhsptn.edu.vn

1. Mở đầu

Cấu trúc của chất lỏng silica là một hướng nghiên cứu thú vị, đã và đang thu hút được nhiều nhà khoa học quan tâm [1-7]. Các nghiên cứu thực nghiệm và mô phỏng [1,7] cho thấy Silica lỏng có cấu trúc mạng, mạng này không có trật tự tầm xa như đối với tinh thể, chỉ tồn tại trật tự gần và trật tự tầm trung. Các công trình này cũng cho biết khoảng cách liên kết Si-O ở 25°C là 1.597Å, và tăng tới 1.626Å ở 1600°C, giá trị này giữ nguyên cho tới nhiệt độ 2100°C, lúc này SiO₂ đã nóng chảy và chuyển sang trạng thái lỏng. Trong SiO₂ lỏng ở áp suất không, góc liên kết O-Si-O trung bình đo được bằng thực nghiệm là 107°, số phối trí trung bình của Si là 3.88, tồn tại mạng tứ diện với sự chiếm ưu thế của các tứ diện SiO₄. Công trình [2] nghiên cứu SiO₂ nóng chảy ở nhiệt độ T = 6000 K và áp suất biến thiên 0÷35 GPa, dưới tác động của áp suất, đỉnh của phân bố góc Si-O-Si có xu hướng dịch chuyển từ 130° ở áp suất khí quyển tới 105° ở áp suất cao và phân bố góc có thêm một đỉnh phụ ở vị trí khoảng 150°, điều này có thể liên quan tới sự tăng số phối trí của Si. Ngoài ra, cơ chế nén liên quan tới sự thay đổi cấu trúc được tiến hành cho hệ SiO₂ lỏng ở nhiệt độ 3500 K bằng cách sử dụng mô phỏng ab-initio [8], kết quả chỉ ra rằng quá trình nén ở áp suất cao liên quan tới sự thay đổi trật tự tầm trung của cấu trúc

mạng, đặc biệt là sự xuất hiện của các ô khuyết tật làm tăng cường sự kết nối của mạng Si-O. Nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc địa phương của SiO₂ lỏng có thể cung cấp những bằng chứng cho sự tồn tại của quá trình chuyển pha lỏng-lỏng [9, 10]. Tuy nhiên, bằng chứng dựa trên các quan sát cấu trúc và những mô tả chi tiết về sự khác biệt cấu trúc giữa các dạng thù hình khác nhau vẫn chưa rõ ràng [11]. Vì thế, mô phỏng động lực học phân tử là một cách hiệu quả để giải quyết các vấn đề trên với khoảng cách của trật tự tầm trung [12-14]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung phân tích cấu trúc của các mẫu SiO₂ lỏng bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử.

2. Phương pháp tính toán

Trong bài báo này, mô hình SiO₂ gồm 6666 nguyên tử Si và 13332 nguyên tử O, điều kiện biên tuần hoàn được xây dựng ở nhiệt độ 3500 K, áp suất trong khoảng 0÷45 GPa với thể tương tác cặp BKS có dạng [15]:

$$U_{ij}(r_{ij}) = q_i q_j \frac{e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

trong đó, i

và j là loại nguyên tử; r_{ij} là khoảng cách giữa hai nguyên tử thứ i và j ; q_i và q_j là điện tích điểm của các nguyên tử thứ i và j . A_{ij} , B_{ij} và C_{ij} là các hằng số được cho trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số trong thể tương tác BKS

Cặp nguyên tử	A _{ij} (eV)	B _{ij} (Å ⁻¹)	C _{ij} (eV Å ⁶)	Điện tích (e)
O-O	1388.773	2.760	175.000	q _O = -1.2
Si-O	18003.757	4.873	33.538	q _{Si} = +2.4
Si-Si	0.0	0.0	0.0	

Bằng các kỹ thuật phân tích cấu trúc như tính toán như hàm PBXT, phân bố góc liên kết, phân bố số phối trí (tỉ phần các ĐVPT), số PTTB và độ dài liên kết chúng tôi đưa ra các thông tin liên quan tới cấu trúc, sự thay đổi cấu trúc trong vật liệu Silica lỏng khi áp suất thay đổi. Để xác định các đại lượng này, chúng tôi sử dụng bán kính ngắt $r_{SiO} = 2.3$ Å được chọn là vị trí cực tiểu thứ nhất sau đỉnh cực đại đầu tiên trong hàm PBXT đối với cặp Si-O. Trong dải áp suất được khảo sát, mạng SiO₂ được hình thành từ các ĐVPT SiO_x (x = 4, 5, 6) và OSi_y (y = 2, 3). Các ĐVPT khác chiếm tỉ phần nhỏ và không xét tới ở đây, liên kết Si-O được hình thành bởi Si và O trong khoảng cách nhỏ hơn so với r_{SiO} . Cấu trúc mạng Si-O bao gồm các nguyên tử được kết nối với nhau thông qua liên kết Si-O.

3. Kết quả và thảo luận

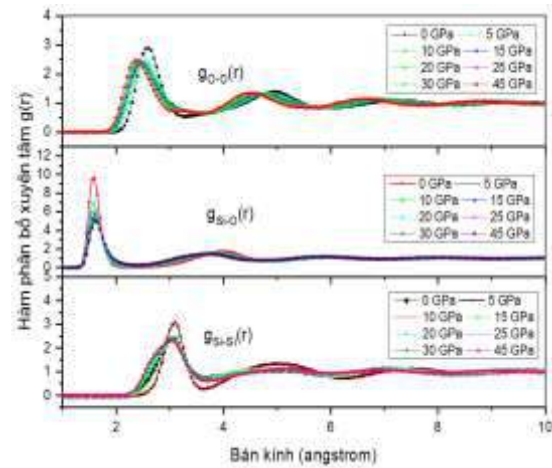
Hình 1 trình bày hàm PBXT thành phần $g_{O-O}(r)$, $g_{Si-O}(r)$, $g_{Si-Si}(r)$ của Silica lỏng ở nhiệt độ 3500 K và các áp suất khác nhau. Chi tiết về các đặc trưng của hàm PBXT được chỉ ra trong bảng 2.

Đối với cặp Si-O ở áp suất không, đỉnh thứ nhất HPBXT khá nhọn, chứng tỏ cấu trúc trật tự tầm gần (cấu trúc địa phương) trong silica lỏng có trật tự hơn ở áp suất thấp. Độ cao đỉnh thứ nhất hàm PBXT $g_{Si-O}(r)$ giảm đáng kể từ 9.63 đến 5.62 trong khoảng áp suất từ 0÷15 GPa, và giảm chậm trong khoảng áp suất từ 15÷45 GPa. Vị trí đỉnh thứ nhất hàm PBXT không thay đổi tại 1.60 Å. Như vậy, độ dài liên kết Si-O hầu như không phụ thuộc vào áp suất và trật tự gần trong SiO₂ lỏng ít thay đổi dưới tác động của áp suất.

Trật tự tầm trung được phân tích thông qua hàm PBXT $g_{Si-Si}(r)$ và $g_{O-O}(r)$. Độ cao đỉnh thứ nhất hàm PBXT $g_{Si-Si}(r)$ giảm đáng kể từ 3.09 đến 2.27 trong khoảng áp suất từ 0÷15 GPa, và giảm rất ít trong khoảng áp suất từ 15÷45 GPa. Vị trí đỉnh thứ nhất hàm PBXT cặp Si-Si thay đổi từ 3.10 Å ở áp suất 0 GPa đến 3.05 Å ở áp suất 5 GPa và không thay đổi trong khoảng áp suất 5÷30 GPa, sau đó dịch đến vị trí 3.00 Å trong khoảng áp suất từ 30÷45

GPa, tương ứng với khoảng cách liên kết trung bình của cặp Si-Si giảm khi áp suất tăng.

Sự thay đổi đáng kể theo áp suất cũng được quan sát trong hàm PBXT của các cặp O-O, độ cao đỉnh thứ nhất hàm PBXT $g_{O-O}(r)$ giảm đáng kể từ 2.91 đến 2.47 trong khoảng áp suất từ 0÷5 GPa, và hầu như không giảm trong khoảng áp suất từ 5÷45 GPa. Vị trí đỉnh thứ nhất hàm PBXT cặp O-O dịch chuyển dần từ 2.60 Å ở áp suất 0 GPa đến 2.45 Å ở áp suất 15 GPa và thay đổi rất ít trong khoảng áp suất 15÷45 GPa, tương ứng với khoảng cách liên kết trung bình của cặp O-O giảm khi áp suất tăng.



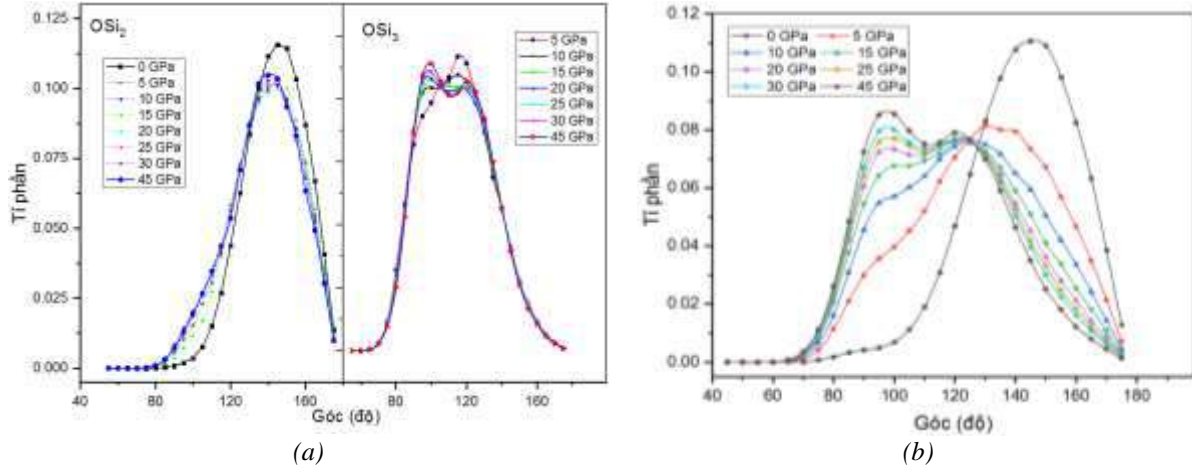
Hình 1. Các hàm phân bố xuyên tâm thành phần của Silica lỏng ở các áp suất khác nhau

Bảng 2. Các đặc trưng cấu trúc của mô hình SiO₂ lỏng ở nhiệt độ 3500 K, r_{ij} , g_{ij} là vị trí và độ cao của đỉnh cực đại thứ nhất trong các hàm PBXT thành phần. TN: Thực nghiệm, MP: mô phỏng

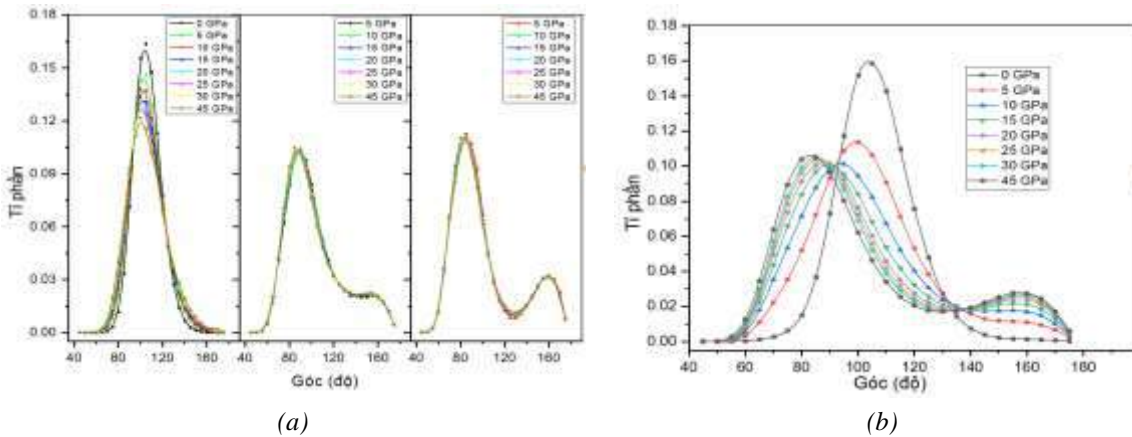
P (GPa)	$r_{ij}(\text{Å})$			$g_{ij}(r)$		
	Si-Si	Si-O	O-O	Si-Si	Si-O	O-O
0	3.10	1.60	2.60	3.09	9.63	2.91
5	3.05	1.60	2.55	2.50	6.96	2.47
10	3.05	1.60	2.50	2.43	6.13	2.38
15	3.05	1.60	2.45	2.37	5.62	2.38
20	3.05	1.60	2.45	2.34	5.37	2.40
25	3.05	1.60	2.45	2.34	5.20	2.43
30	3.05	1.60	2.43	2.34	5.09	2.43
45	3.00	1.60	2.40	2.37	4.96	2.47

Như vậy, từ hình 1 và bảng 2 chúng ta thấy rằng, khi áp suất tăng lên, độ cao cực đại thứ nhất của các hàm PBXT thành phần $g_{Si-Si}(r)$; $g_{Si-O}(r)$ và $g_{O-O}(r)$ giảm đi và bề rộng đỉnh cực đại thứ nhất tăng lên. Các đỉnh khác có cường độ và vị trí phụ thuộc vào áp suất. Vị trí của các đỉnh này đều dịch về phía khoảng cách r nhỏ hơn khi áp suất tăng lên. Vị trí của các đỉnh của các hàm PBXT $g_{Si-Si}(r)$ và $g_{O-O}(r)$ liên quan đến trật tự khoảng trung trong SiO₂ lỏng. Sự thay đổi vị trí của các đỉnh này chứng tỏ trật tự ở khoảng trung trong SiO₂ lỏng dễ thay đổi dưới tác động của áp suất. Ở

áp suất không độ dài liên kết Si-O, Si-Si, O-O lần lượt là 1.6, 3.10 và 2.6, kết quả này phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm và mô phỏng nguyên lý ban đầu [3]. Đặc trưng hàm PBXT phù hợp với công trình khác [1].



Hình 2. Phân bố góc liên kết riêng phần Si-O-Si trong các DVPT OSi_2 và OSi_3 (a) và phân bố góc liên kết tổng cộng (b) Si-O-Si trong Silica lỏng ở các áp suất khác nhau



Hình 3. Phân bố góc liên kết riêng phần O-Si-O trong các DVPT SiO_4 , SiO_5 , SiO_6 (a) và phân bố góc liên kết tổng cộng (b) O-Si-O trong Silica lỏng ở các áp suất khác nhau

Khảo sát góc liên kết Si-O-Si trong từng loại DVPT OSi_2 và OSi_3 khi áp suất thay đổi (hình 2a). Trong DVPT OSi_2 , phân bố góc Si-O-Si có một cực đại tại 140° - 145° , khi áp suất tăng đỉnh phân bố góc dịch về phía góc nhỏ hơn và độ cao của đỉnh giảm, tuy nhiên sự thay đổi này là không đáng kể và đồ thị phân bố góc có xu hướng mở rộng về phía góc nhỏ hơn. Đối với OSi_3 , khi áp suất tăng thì phân bố góc Si-O-Si xuất hiện sự tách đỉnh rõ dần, ban đầu từ một đỉnh tại vị trí 125° , cuối cùng tách thành hai đỉnh ở vị trí 100° và 120° . Hình dạng của phân bố góc trong DVPT OSi_2 , OSi_3 có thay đổi không đáng kể theo áp suất.

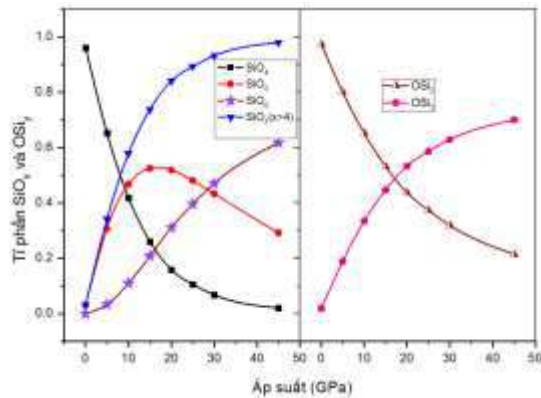
Hình 2b cho thấy, ở các áp suất nhỏ hơn 15 GPa, phân bố góc tổng cộng Si-O-Si có một đỉnh chính ở vị trí 145° và dịch dần về 125° khi áp suất tăng (có dạng giống phân bố góc riêng phần Si-O-Si trong DVPT OSi_2). Khi áp suất lớn hơn, bắt đầu có sự xuất hiện của đỉnh thứ hai trong PBG tổng (phân bố góc tổng lúc này có dạng PBG riêng phần Si-O-Si trong DVPT OSi_3). Điều này cho thấy trong silica lỏng ở áp suất thấp thì DVPT OSi_2 chiếm ưu thế, còn ở áp suất cao trên 15 GPa thì DVPT OSi_3 là chủ yếu.

Để làm rõ ảnh hưởng của áp suất lên cấu trúc hình học của các DVPT SiO_x , chúng tôi tiến

hành nghiên cứu phân bố góc O-Si-O trong các ĐVPT này ở các áp suất khác nhau.

Hình 3a mô tả phân bố góc O-Si-O trong từng ĐVPT SiO_4 , SiO_5 và SiO_6 . Kết quả cho thấy, phân bố góc liên kết O-Si-O của tứ diện SiO_4 có một đỉnh cực đại ở vị trí 105° , điều này chứng tỏ các ĐVPT SiO_4 trong SiO_2 lỏng là các tứ diện méo (với tứ diện SiO_4 lý tưởng, góc liên kết O-Si-O là 109.7°). Khi áp suất tăng, đỉnh này dịch về phía góc nhỏ hơn khoảng 100° , cho thấy tứ diện bị méo nhiều hơn.

Phân bố góc liên kết O-Si-O trong ĐVPT SiO_5 và SiO_6 có một đỉnh chính ở 90° , một đỉnh phụ ở 160° và hình dáng phân bố góc liên kết O-Si-O là không thay đổi khi áp suất thay đổi. Như vậy, trong phạm vi áp suất 0-45 GPa khảo sát, cấu trúc hình học và kích thước của các ĐVPT SiO_5 SiO_6 trong SiO_2 lỏng là không thay đổi khi áp suất thay đổi.

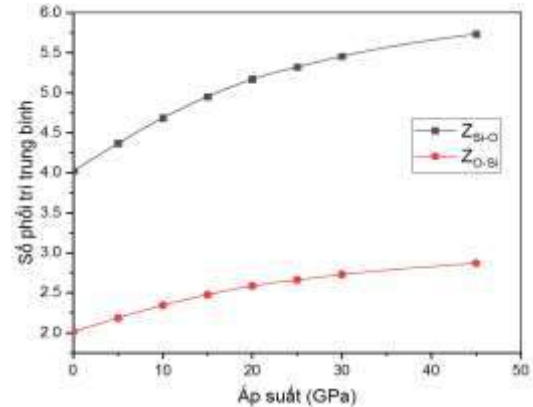


Hình 4. Sự phân bố tỉ phần ĐVPT SiO_x và OSi_y trong Silica lỏng ở các áp suất khác nhau

Hình 3b cho thấy, khi áp suất tăng, đỉnh chính của phân bố góc tổng cộng O-Si-O có xu hướng dịch về phía góc nhỏ, độ cao của đỉnh này giảm và độ cao của đỉnh phụ tăng. Các áp suất nhỏ hơn 10 GPa, phân bố góc tổng cộng O-Si-O có dạng giống phân bố Gauss với đỉnh rõ rệt ở vị trí 105° , gần giống phân bố góc riêng phần O-Si-O trong ĐVPT SiO_4 . Khi áp suất lớn hơn, thì đỉnh chính bị chia làm hai đỉnh, đỉnh chính có vị trí 85° và một đỉnh phụ ở vị trí 160° và phân bố góc tổng lúc này có dạng PBG riêng phần O-Si-O trong ĐVPT SiO_5 và SiO_6 . Điều này cho thấy trong silica

lỏng ở áp suất thấp thì ĐVPT SiO_4 chiếm ưu thế, còn ở áp suất cao trên 10 GPa thì ĐVPT SiO_5 và SiO_6 là chủ yếu.

Như vậy có thể thấy rằng cấu trúc hình học của các ĐVPT hầu như không thay đổi khi áp suất thay đổi nhưng có sự khác biệt trong tỉ phần của các ĐVPT SiO_x và OSi_y trong Silica lỏng.



Hình 5. Sự phụ thuộc của số phối trí trung bình vào áp suất trong Silica lỏng.

Hình 4 chỉ ra sự phụ thuộc của tỉ phần các ĐVPT SiO_x ($x = 4, 5, 6$) và OSi_y ($y = 2, 3$) vào áp suất của mô hình. Ở áp suất thấp, hầu hết các ĐVPT là SiO_4 . Trong quá trình nén, có một sự chuyển đổi từ mạng tứ diện sang mạng bát diện, tỉ phần của ĐVPT SiO_5 tăng và đạt cực đại ở áp suất khoảng 15 GPa, sau đó có xu hướng giảm khi áp suất tăng, ĐVPT SiO_5 được xem là bước trung gian cho sự dịch chuyển từ SiO_4 thành SiO_6 , ĐVPT SiO_6 chiếm ưu thế là 62% ở áp suất trên 45 GPa. Điều này dẫn đến việc giảm góc liên kết O - Si - O (hình 3). Các ĐVPT OSi_y chủ yếu xuất hiện trong dải áp suất này là OSi_2 và OSi_3 . Khi áp suất tăng, tỉ phần OSi_2 giảm từ 97% ở 0 GPa xuống 21% ở 45 GPa, trong khi đó tỉ phần OSi_3 tăng từ 2% tới 70%. Như vậy, khi áp suất tăng, sự giảm tỉ phần SiO_4 tương ứng với sự giảm tỉ phần của OSi_2 và sự tăng của tổng tỉ phần SiO_5 và SiO_6 diễn ra đồng thời với sự tăng tỉ phần OSi_3 , tức là tồn tại hai sự thay đổi cấu trúc diễn ra đồng thời: i) SiO_4 thành SiO_5 hoặc SiO_6 ; ii) OSi_2 thành OSi_3 .

Hình 5 cho thấy, trong dải áp suất khảo sát 0-45 GPa khi áp suất tăng thì SPT TB trong

silica lỏng tăng và càng về sau sự tăng càng chậm, xét trong từng khoảng nhỏ thì SPT TB tăng tuyến tính theo áp suất. Điều này phù hợp với kết quả như ở trên hình 4.

4. Kết luận

Trong khoảng áp suất 0-45 GPa, độ dài liên kết Si – O không đổi, độ dài liên kết O-O và Si-Si giảm theo áp suất. Sự giảm độ dài liên kết O-O, Si-Si khi nén là do giảm góc liên kết O-Si-O và Si-O-Si. Ở áp suất thấp tương ứng với mật độ thấp, cấu trúc mạng của SiO₂ lỏng bao gồm ĐVPT SiO₄ được liên kết với nhau thông qua OSi₂, khi áp suất tăng tương ứng với mật độ tăng, cấu trúc mạng của SiO₂ lỏng ở áp suất cao/mật độ cao được hình thành bởi sự liên kết giữa các ĐVPT SiO₅ và SiO₆ thông qua OSi₃. Như một hệ quả khi áp suất thay đổi SiO₂ lỏng luôn tồn tại 2 pha: pha mật độ thấp và pha mật độ cao.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.02-2018.312.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Q. Mei, C. J. Benmore & J. K. R. Weber, "Structure of liquid SiO₂: a measurement by high-energy X-ray diffraction", *Physical review letters*, 98 (5), pp. 057802, 2007.
- [2]. B. Vessal, M. Amini, H. Akbarzadeh, "Molecular dynamics simulation of molten silica at high pressure", *J. Chem. Phys.*, 101, pp. 7823-7827, 1994.
- [3]. A. Takada, R. G. Bell & C. R. A. Catlow, "Molecular dynamics study of liquid silica under high pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 451, pp. 124-130, 2016.
- [4]. M. T. Lan, T. T. Duong, N. V. Huy, & N. Van Hong, "Network structure of SiO₂ and MgSiO₃ in amorphous and liquid States", *Materials Research Express*, 4(3), pp. 035202, 2017.
- [5]. N. V. Hong, N. T. T. Ha, H. V. Hung, M. T. Lan and P. K. Hung, "Dynamics and diffusion mechanism in network forming liquid under high pressure: a new approach Mater", *Chem. Phys.*, 138, pp. 154e161, 2013.
- [6]. H. Niu, P. M. Piaggi, M. Invernizzi & M. Parrinello, "Molecular dynamics simulations of liquid silica crystallization", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(21), pp. 5348-5352, 2018.
- [7]. P. F. McMillan, B. T. Poe, P. H. Gillet, & B. Reynard, "A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(17), pp. 3653-3664, 1994.
- [8]. T. Andrea, T. Paul, S. Sandro, P. Alfredo, and C. Roberto, "Pressure Induced Structural Changes in Liquid SiO₂ from Ab Initio Simulations", *Phys. Rev. Lett.*, 89, pp. 245504(4), 2002.
- [9]. I. Saika-Voivod, F. Sciortino and P. H. Poole, "Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition", *Phys.Rev. E*, 63, pp. 011202(9), 2000.
- [10]. I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, "Simulated silica", *Phil. Trans. R. Soc. A*, 363, pp. 525-535, 2005.
- [11]. E. Lascaris, M. Hemmati, S. V. Buldyrev, H. E. Stanley and C. A. Angell, "Diffusivity and short-time dynamics in two models of silica", *J. Chem. Phys.*, 142, pp. 104506(8), 2015.
- [12]. V. Van Hoang, H. Zung & N. T. Hai, "Diffusion and dynamical heterogeneity in simulated liquid SiO₂ under high pressure", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(11), pp. 116104, 2007.
- [13]. V. V. Hoang, "Interatomic potential effects on dynamical heterogeneities in liquid SiO₂", *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 54(3), pp. 291-297, 2006.
- [14]. L. Stixrude & M. S. Bukowinski, "Compression of tetrahedrally bonded SiO₂ liquid and silicate liquid-crystal density inversion", *Geophysical Research Letters*, 16(12), pp. 1403-1406, 1989.
- [15]. B. W. H. Van Beest, G. J. Kramer & R. A. Van Santen, "Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations", *Physical Review Letters*, 64(16), pp. 1955, 1990.