

硅酸盐玻璃中的离子堆积*

张金民

(中国科学院地质研究所, 北京)

摘 要

硅酸盐玻璃可视为松驰的 SiO_2 玻璃, 其体积由两部分组成, 一部分为 O^{2-} 的拓扑体积, 等于 SiO_2 玻璃的氧平均体积, 另一部分为阳离子的拓扑体积. 对于一价阳离子相当于做等大球密任意堆积时的平均占有体积, 对于二价阳离子须减去电荷引起的体积收缩, 其减量等于 Ca^{2+} 的堆积体积, 由此得到计算硅酸盐玻璃氧平均体积的公式. 该公式表明了各种阳离子对玻璃体积的贡献, 从一个侧面揭示了玻璃结构的特点, 并可用来计算玻璃密度.

关键词: 硅酸盐玻璃, 氧平均体积, 玻璃结构, 离子堆积

玻璃状态下离子的堆积显然不同于晶体中完全有序而有规则的堆积, 一定有其特殊的规律. 本文借助等大球体堆积的研究成果^[1,2]对这一问题进行探讨. 研究对象仅限于纯粹的硅酸盐玻璃, 即无 Be^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , P^{5+} 等其他网络离子, 阳离子仅限于一价和二价阳离子. 本文的出发点是将硅酸盐玻璃看作二氧化硅玻璃的松驰, 为表示松驰的程度, 正如叶大年等^[3]在研究架状硅酸盐堆积特点时所提出的, 使用氧平均体积最为方便. 这一概念定义为: 玻璃体积按其中氧离子数的平均.

一、公式的导出

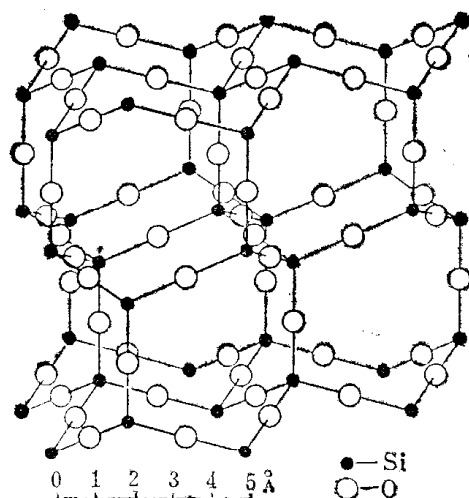
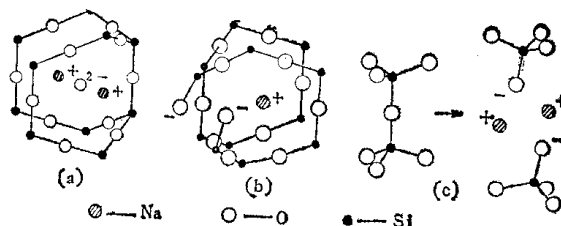
就其中氧离子的平均体积而言, SiO_2 玻璃的结构等效于 β -鳞石英或 β -方石英结构, 三者密度相近, 分别为 2.21^[3], 2.20 (计算)^[4] 和 2.19^[4]. 图 1 示出了 β -鳞石英的结构, 按照这一结构, 理论上体积充填率为 37%, 由晶胞边长求得 O^{2-} 半径为 1.26 Å, 氧平均体积应为 22.65 Å³. 由密度求出的 SiO_2 玻璃、 β -鳞石英、 β -方石英氧平均体积分别为 22.56, 22.70 和 22.77 Å³. 虽然 SiO_2 玻璃不具有 β -鳞石英和 β -方石英那样的有序结构, 但其中离子堆积的总效果, 即其体积占有率和空隙率, 是相同的. 将含有阳离子的硅酸盐玻璃视为松驰的 SiO_2 玻璃, 阳离子所引起的体积效应可参照图 1 进行考虑.

阳离子以 Na^+ 为例. 设想 Na_2O 进入 SiO_2 玻璃, SiO_2 玻璃结构中一定有一些空隙,

1989年2月25日收到修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

1) 叶大年、张金民, 矿物学报(待发表).

图1 β -磷石英结构^[5]图2 Na_2O 进入 SiO_2 玻璃的几种可能方式

其容积不小于图1中的大空隙。设想 Na_2O 以“分子”形式进入,即所加入的 O^{2-} 未进入 $\text{Si}-\text{O}$ 网络而是孤立存在, Na^+ 与 O^{2-} 均被包容在固有的大空隙中(图2(a)),这时整个网络的体积不变,但由于 O^{2-} 数目增加,氧平均体积应减小。

通常不认为阳离子以上述方式进入玻璃结构,而是认为^[6] 碱金属和碱土金属的加入首先使 $\text{Si}-\text{O}$ 网络中的部分桥氧键断开。这时玻璃结构中阳离子的分布如图2(b)所示, Na^+ 仍处在固有的大空隙中,在较远距离补偿非桥氧的剩余负电荷,这时非桥氧不引起网络体积增大,或虽有增大但与阳离子大小无关。而且原来 $\text{Si}-\text{O}$ 网络中 O^{2-} 的堆积已达到一种极松散状态,若无阳离子的作用,新增加的 O^{2-} 所带入的体积不可能大于原有的氧平均体积,所以在这种方式下加入 Na_2O 后总的氧平均体积仍应不变或减小。

实际资料表明,上述两种假设情况都是不成立的,加入氧化物会引起氧平均体积的变化,而且变化的方向和大小与阳离子的大小和数目有关。图3为硅钠二元玻璃 $100\text{SiO}_2 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$ 氧平均体积随 Na_2O 分子数 x 的变化,可以看出,随着 x 的增大,氧平均体积连续增长,即使加入少量 Na_2O (如 $x = 20$) 也会引起氧平均体积的明显增大。

最后一种可能情形如图2(c)所示, Na^+ 的加入使桥氧键断开, Na^+ 不进入原有的空隙,而是在桥氧键断开处附近作近程电价补偿,并与 O^{2-} 作局部堆积,使空隙增大。假设玻璃的体积可以分为两部分,分别为 $\text{Si}-\text{O}$ 网络和阳离子所组成,同时因为玻璃是一种松散状态,非桥氧仍作极松散堆积,可以假定其占有体积不变,于是硅酸盐玻璃较之 SiO_2 玻璃的氧平均体积增量为阳离子所产生。为了描述玻璃中 O^{2-} 和阳离子所分占的体积,因它们没有一定的空间形态,所以最好仿文献[8]称为离子的拓扑体积,即离子进入玻璃所带入的体积。于是玻璃的体积即为 O^{2-} 的拓扑体积之和与阳离子拓扑体积之和的加和。

阳离子的体积效应与其自身大小有关,其拓扑体积与真实体积间有一系数,设为 $1/k$,则阳离子 M 引起的氧平均体积增量为

$$(\Delta V)_M = 1/k \cdot 4/3\pi r_M^3 \cdot M/\Sigma O,$$

其中 $4/3\pi r_M^3$ 为阳离子的实体体积, M 为阳离子个数, ΣO 为氧离子总数。

经过大量试算证明, 一价阳离子 k 值十分接近等大球密任意堆积(dense haphazard packing) 的体积占有率, 若取 Finney^[1] 得到的体积占有率 0.634 作为 k 值, 则一价阳离子 M^+ 引起的氧平均体积增量为

$$(\Delta V)_{M^+} = 1/0.634 \cdot 4/3\pi r_M^3 \cdot M/\Sigma O.$$

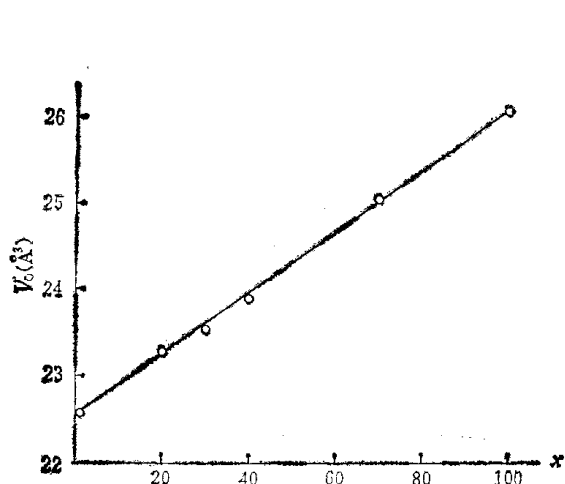


图 3 $100\text{SiO}_2 \cdot x\text{Na}_2\text{O}$ 系统玻璃氧平均体积随 x 的变化^[7]

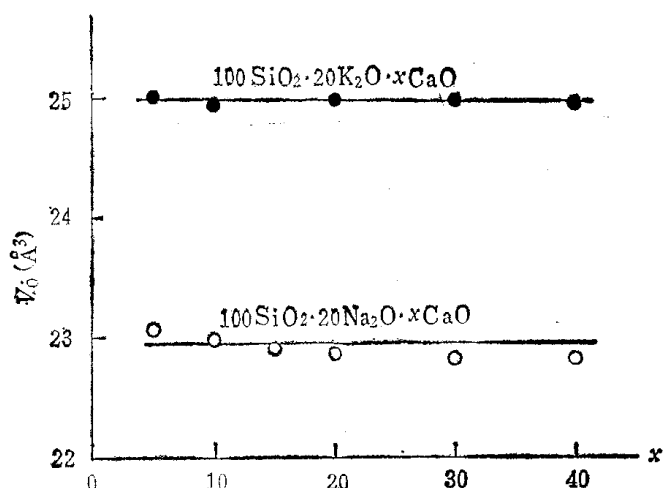


图 4 $100\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{CaO}$ 和 $100\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO}$ 系统玻璃氧平均体积与 x 的关系

二价阳离子电荷较高, 将吸引外围 O^{2-} 而引起 $\text{Si}-\text{O}$ 网络的收缩, 此时仍可认为 O^{2-} 的拓扑体积不变, 而只是二价阳离子拓扑体积减小。实例证明, 此时 k 值仍然适用。实际资料还表明, Ca^{2+} 进入硅酸盐玻璃基本不引起氧平均体积的变化。图 4 为 $100\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO}$ 和 $100\text{SiO}_2 \cdot 20\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{CaO}$ 系统的玻璃 V_o 与 x 的关系, 基本为水平直线, 说明 Ca^{2+} 的二价正电荷所引起的网络收缩相当于减少 Ca^{2+} 的堆积体积 $V_{\text{Ca}^{2+}}$ (即大小相当于 Ca^{2+} 的球体堆积时的占有体积), 二者相抵。其他二价阳离子电荷的作用与 Ca^{2+} 相同, 其拓扑体积为堆积体积减 $V_{\text{Ca}^{2+}}$ 。取 Pauling 半径^[9] $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.99$, $k = 0.634$, 则 $V_{\text{Ca}^{2+}} = 6.41 \text{ Å}^3$ 。于是 M 个二价阳离子 M^{2+} 所引起的氧平均体积增量为

$$(\Delta V)_{M^{2+}} = (1/0.634 \cdot 4/3\pi r_M^3 - 6.41) \cdot M/\Sigma O.$$

对于含多种一价和二价阳离子的硅酸盐玻璃, 由于将其视为松弛的 SiO_2 玻璃, 所以氧平均体积等于 SiO_2 玻璃的氧平均体积与各种阳离子引起的增量之和, 即

$$\begin{aligned} V_o &= V_{o, \text{SiO}_2} + \sum_i (\Delta V)_i^+ + \sum_j (\Delta V)_j^{2+} \\ &= 22.56 + \sum_i \{1/0.634 \cdot 4/3\pi (r_i^+)^3 \cdot M_i^+/\Sigma O\} \\ &\quad + \sum_j \{[1/0.634 \cdot 4/3\pi (r_j^{2+})^3 - 6.41] \cdot M_j^{2+}/\Sigma O\}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 r , M , ΣO 均表示数值, 右上角标 $+$, $2+$ 用来区别阳离子价态。

以(1)式计算大量硅酸盐玻璃的 V_o 值, 计算结果与根据成分和密度求出的 V_o 真值能够

较好地吻合。根据误差分析,为提高计算精度,式中截距项 V_{O, SiO_2} 可稍作调整,可取值为 22.12, 于是(1)式变为带统计性质的公式

$$V_O = 22.12 + \sum_i \{1/0.634 \cdot 4/3\pi(r_i^{2+})^3 \cdot M_i^{2+}/\sum O\} + \sum_i \{[1/0.634 \cdot 4/3\pi(r_i^{2+})^3 - 6.41] \cdot M_i^{2+}/\sum O\}. \quad (2)$$

根据(2)式可以计算含一价、二价阳离子的硅酸盐玻璃的氧平均体积,大量计算表明公式非常精确。

二、计算结果

根据公式(2),对于含一、二价阳离子的硅酸盐玻璃,已知成分即可求得氧平均体积。同时,已知成分和密度可以求得氧平均体积的“真值”。作者从文献中收集了约 400 种玻璃的成分数据,而且多数具有实测密度值。有些晶体对应的玻璃缺少密度资料,但具有实测折光率,因为同一种成分的物质其比折射能 $(K = \frac{n-1}{d})$ 基本不变^[10],所以可由晶体的比折射能求得玻璃密度,进而计算氧平均体积。所有数据,除含 Li_2O 者外,按(2)式计算结果都与“真值”相当吻合,平均误差 $\pm 0.27 \text{ \AA}^3$, $\sigma_{n-1} = 0.23$, 平均相对误差 $\pm 1.09\%$, $\sigma_{n-1} = 0.96\%$ 。

图 5 对比了任意选取的 100 种玻璃的氧平均体积计算值与真值,所有的点都落在 1:1 直线附近,说明计算值非常接近真值。

作为一种例外,上述计算不适用于含 Li_2O 的玻璃,如分子式为 Li_2SiO_3 的玻璃,若取 Li^+ 半径为 0.68 (Pauling 值),计算 V_O 为 $23.50 \text{ \AA}^3$,若取 Li^+ 半径为 0.59 (4 次配位有效半径^[9]),则计算 V_O 为 $23.02 \text{ \AA}^3$,而真值为 $21.19 \text{ \AA}^3$,相差甚多。实际上随着 Li_2O 含量增加,硅酸盐玻璃 V_O 是减小的。

表 1 列出了 $BaO \cdot xLi_2O \cdot 3.75SiO_2$ 系统玻璃^[6]的 V_O ,反映了随 x 增大而减小的趋势。这可能是因为 Li^+ 的半径小,能够以小配位数进入 O^{2-} 堆积所固有的空隙,不引起体积增大反而吸引断桥氧使 V_O 减小。

根据玻璃结构研究结果^[6],半径较小的阳离子如 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等多为 6 次配位,在上述计算中,为统一起见,离子半径一般取 Pauling 值^[9]。一些较大的阳离子如 Ba^{2+} 和 Cs^+

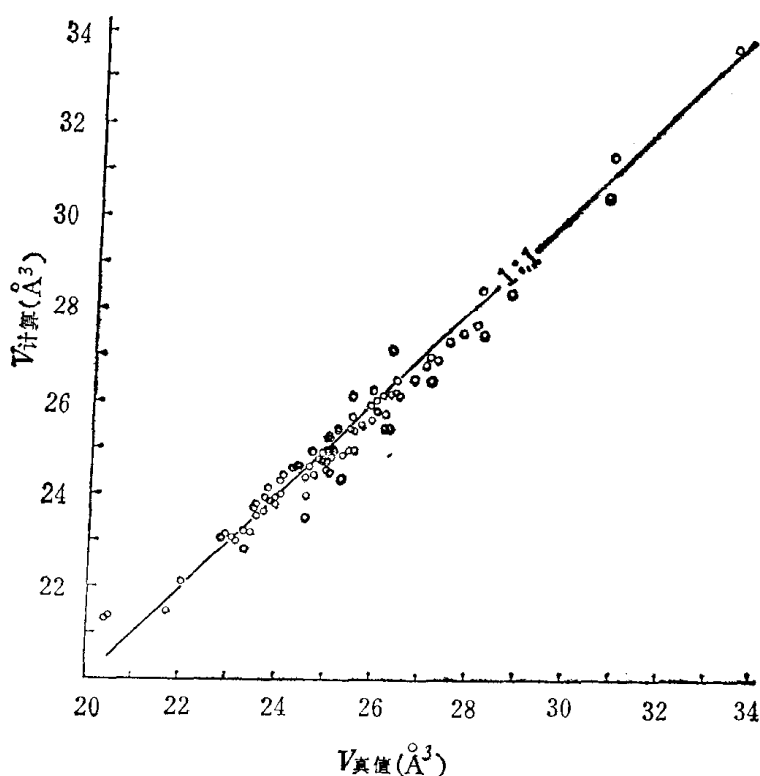


图 5 100 种硅酸盐玻璃氧平均体积计算值与真值之对比

等, 其配位数多大于 6 (为 8—12), 这时 Pauling 半径不适用, 可以采用计算效果最佳的有效半径. 表 2 列出了文中涉及的阳离子半径选用值, 标 * 者为有效离子半径^[9], 其余均为 Pauling 半径.

表 1 BaO · xLi₂O · 3.75SiO₂ 系统玻璃的氧平均体积

成分	BaO · 0.3Li ₂ O · 3.75SiO ₂	BaO · 0.6Li ₂ O · 3.75SiO ₂	BaO · Li ₂ O · 3.75SiO ₂	BaO · 1.35Li ₂ O · 3.75SiO ₂
密度	3.128	3.127	3.130	3.098
$V_O(\text{\AA}^3)$	23.37	23.13	22.81	22.79

表 2 文中采用的部分离子半径

离子	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Tl ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺
半径(Å)	0.97	1.33	1.78*	1.47	0.66	0.99	1.12	1.42*	0.80	0.74	0.97	1.49*

三、玻璃密度的计算

作为玻璃的一项重要物理性质, 密度的计算有许多经验、半经验公式, 如 Huggins-孙观汉^[6]、捷姆金娜^[11]、干福熹^[6]、Stevens^[12] 等人的算法. 显然, 根据本文公式求出氧平均体积后可以很容易地求得玻璃密度 (表 3), 其计算误差可以根据误差传递公式来估算. 一般玻璃密度为 3 左右, 而 V_O 在 $25\text{\AA}^3$ 附近, 所以

$$d = \frac{M \times 10^{24}}{V_O \times \sum O} \cdot \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \approx 3 \approx \frac{75}{V_O},$$

V_O 误差 $\delta V_O = \pm 0.27$, 则密度误差为

表 3 计算密度误差

序号	实测密度	计算密度	误差	序号	实测密度	计算密度	误差
1	2.413	2.446	+0.033	16	3.70	3.67	-0.03
2	2.388	2.387	-0.001	17	2.38	2.41	+0.03
3	2.603	2.570	-0.033	18	2.474	2.512	+0.038
4	2.450	2.523	+0.073	19	3.48	3.38	-0.10
5	2.523	2.514	-0.009	20	2.869	2.861	-0.008
6	2.628	2.622	-0.006	21	3.33	3.32	-0.01
7	3.690	3.713	+0.023	22	3.130	3.129	-0.001
8	3.290	3.287	-0.003	23	3.036	3.083	+0.047
9	2.853	2.818	-0.035	24	3.736	3.690	-0.046
10	2.681	2.682	+0.001	25	2.44	2.55	+0.11
11	3.308	3.387	+0.079	26	2.5117	2.494	-0.021
12	2.951	2.948	-0.003	27	2.4131	2.436	+0.023
13	2.49	2.51	+0.02	28	2.3629	2.386	+0.023
14	3.07	3.13	+0.06	29	2.4409	2.469	+0.028
15	4.99	5.05	+0.06	30	2.3935	2.400	+0.006

$$\delta d \approx \frac{75\delta V_0}{(V_0)^2} \approx \frac{75 \times (\pm 0.27)}{25^2} = \pm 0.032.$$

该值与干福熹算法^[6]误差处于同一水平。

四、讨 论

迄今玻璃的结构尚无法详细测定,许多研究者尝试利用玻璃性质随成分的变化来获得结构信息或支持特定的结构模型^[13]。本文从体积效应方面得出了有益的结构信息。它揭示出了,阳离子进入玻璃结构有着一定的占位并带来一定的体积增量。如前文所讨论,阳离子进入玻璃首先引起桥氧键断开,阳离子与断桥氧结合,同时,阳离子不能简单地存在于 Si—O 网络的空隙中,它们须位于断桥氧附近以达到电价局部平衡,并引起 Si—O 网络的松弛而带来体积增量。阳离子引起的体积增量即其拓扑体积与其实有体积成比例,有一固定系数,与等大球密任意堆积系数等值。二价阳离子的高电荷引起拓扑体积的减小,不同的二价阳离子其电荷相同,所引起的减量也相同,相当于 Ca^{2+} 离子的堆积体积。

运用分析与统计方法得出的氧平均体积公式,揭示了玻璃结构中影响体积的因素,表明硅酸盐玻璃的体积由两部分组成,一部分为 O^{2-} 贡献,从 SiO_2 玻璃到复杂的硅酸盐玻璃均具有相同的数值,不随阳离子而变化;另一部分则为阳离子所引起,与其大小和数量有关。这种划分明确地表示出各种阳离子对玻璃体积的影响。近年来模型构筑(model building)的研究方法迅速兴起而且随着大型电子计算机的使用似乎无疑会得到进一步发展^[13],本文得到的 O^{2-} 和阳离子拓扑体积的概念无疑会为这种模拟提供非常有益的帮助。

利用阳离子的拓扑体积可以明确地定量讨论阳离子进入玻璃所引起的体积变化。透辉石质马赛克坯体烧成后剧烈收缩,利用 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的拓扑体积便很容易解释,由于 Ca^{2+} 的拓扑体积为零,而 Mg^{2+} 的拓扑体积为负值,故引起氧平均体积减小, O^{2-} 堆积密度增大,总体积收缩。相信对于玻璃和陶瓷工艺中的许多问题如玻璃和釉的配方等都会有一定的帮助。

阳离子拓扑体积与其实有体积间存在恒定的系数,且相当于等大球密任意堆积密度,其原因尚不明确,或许玻璃中阳离子的堆积与等大球密任意堆积具有相似性,这有待进一步研究。玻璃中阳离子的这一堆积系数为一特征值,具有崭新的意义,适用于除 Li^+ 外的一价和二价阳离子。叶大年教授在等大球任意堆积和晶体中离子堆积方面进行了大量卓有成效的研究^[14-19],建议将这一系数称为“叶氏系数”。

利用本文得到的公式可以计算含一、二价阳离子的硅酸盐玻璃的分子体积和密度,其方法简便,意义明确。

此外,本文也是定量研究玻璃中离子半径体积效应的一次尝试。晶体的各种体积(如晶胞体积、分子体积)与离子半径的关系作为一项重要内容而多有研究,但对于玻璃则少见报道。本文还证明了从晶体导出的离子半径亦适用于玻璃,并且受配位数等的影响,也存在有效半径的问题。

对于含高价网络外阳离子的硅酸盐玻璃和非纯硅酸盐玻璃如含 Al^{3+} , B^+ , P^{5+} 等的玻璃,其中离子的堆积特点尚待研究。

参 考 文 献

- [1] Allen, J. R. L., *Sedimentary Structures: Their Characters and Physical Basis*. Vol. 1, Elsevier, Oxford and New York, 1982, 137—177.
- [2] 叶大年等, 科学通报, **31**(1986), 12: 920—924.
- [3] 王承遇, 玻璃成分, 科学技术出版社, 1958.
- [4] 王濮等, 系统矿物学, 上册, 地质出版社, 1982.
- [5] Deer, W. A. et al., *Rock-forming Minerals*, Vol. 4, Framework Silicates, Longmans, 1963.
- [6] 干福熹, 硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法, 科学出版社, 1966.
- [7] Winchell, A. N. & Winchell, H., *The Microscopical Characters of Artificial Inorganic Solid Substances: Optical Properties of Artificial Minerals*. Academic Press, New York and London, 1964.
- [8] 张金民、叶大年, 中国科学 B 辑, 1989, 3: 320—327.
- [9] Bloss, F. D., *Crystallography and Crystal Chemistry*. Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971, 209—216.
- [10] 巴查诺夫, 结构的折光测定法, 科学出版社, 1963.
- [11] 捷姆金娜, 玻璃性质对其成分依从性的研究, 国防工业出版社, 1964.
- [12] Eitel, W., *Silicate Science*, Vol. 2, Glasses, Enamels, Slags. Academic Press, New York and London 1965.
- [13] Rawson, H., *Properties and Applications of Glass*. Elsevier, Amsterdam, Oxford and New York, 1980.
- [14] 叶大年, 科学通报, **9**(1964), 11: 1010—1012.
- [15] —, 地质科学, 1965, 3: 254—268.
- [16] —, 科学通报, **19**(1974), 3: 130—133.
- [17] —, 中国科学, 1974, 3: 321—326.
- [18] 叶大年、金成伟, 铸石学研究, 科学出版社, 1978, 115—119.
- [19] 张振禹、叶大年, 地质科学, 1985, 2: 180—190.