

CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ LA SCALĂ SUB-NANOMETRICĂ A STICLELOR ALCALINO – SILICATICE

THE STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF ALKALI-SILICA GLASSES AT THE SUB-NANOMETRIC SCALE

DOREL RADU, OVIDIU DUMITRESCU*

¹Universitatea POLITEHNICA București, Str. G. Polizu, nr. 1, sector 1, București, România;

În sticla de SiO₂, oxigenul prezintă în raport cu siliciul o coordinare 4, foarte stabilă. Poliedrele de coordinare corespunzătoare sunt tetraedrele SiO₄, care se interconectează prin vârfuri.

La introducerea în sticla de SiO₂ a unor oxizi alcalini, o parte din punțile Si – O – Si se rup, apărând o serie de formațiuni având compoziție chimică și geometrie diferite. Ele se constituie din entități structurale de tip Qⁿ, având forma Si(O_p)_n(O_{np})_{4-n}, în care O_p reprezintă un atom de oxigen punctat, iar O_{np} – un atom de oxigen nepunctat. Dimensiunea entităților structurale Qⁿ sunt sub-nanometrice (sub 1 nm)

În lucrare se prezintă distribuția acestor entități structurale pentru sticle având compoziția disilicatului din sistemele silico-alcaline studiate.

Maniera de distribuire a entităților considerate s-a calculat pe baza unui model termodinamic, în corelație și cu unele particularități chimico-structurale ale oxizilor alcalini. Rezultatele obținute au fost comparate cu date experimentale furnizate de metoda ²⁹Si MAS-RMN.

In SiO₂ glass, oxygen has a very stable coordination number of 4 in regard to silicon. The corresponding coordination polyhedra are the SiO₂ tetrahedra, which are interconnected through the tips.

By introducing alkali oxides in the SiO₂ glass, some of the Si – O – Si bridges are broken, thus appearing a series of structural units having different geometries and structural compositions. These consist of structural entities of type Qⁿ, having the formula Si(O_p)_n(O_{nb})_{4-n}, in which O_p represents a bridged oxygen atom and O_{nb} a non-bridged oxygen. The size of the Qⁿ structural units is below 1 nm.

Herein is presented the distribution of these structural entities for glasses having the composition of disilicate from the alkali-silica systems studied.

The distribution of the considered structural entities was computed using a thermodynamic model, in correlation with some chemical and structural particularities of alkali oxides. The results were compared to experimental data obtained using the ²⁹Si MAS-NMR method.

Keywords: alkali-silica glasses, Qⁿ structural entity distribution

1. Introducere

Structura sistemelor oxidice vitroase poate fi evaluată la diverse niveluri structurale, în funcție de gradul de complexitate considerat.

Astfel, primul nivel structural poate fi considerat cel atomic. În acest caz, structura este reprezentată de atomi (ioni) a căror natură și număr depind de compoziția chimică a sticlelor. De exemplu, pentru sticlele din sistemele alcalino-silicatică M₂O – SiO₂, având compoziția oxidică molară descrisă de formula xM₂O.ySiO₂, la primul nivel structural, pentru sticle structura se compune din cationi alcalini M, atomi (cationi) de siliciu și atomi (anioni) de oxigen.

Distribuția unităților constitutive va fi următoarea: număr de ioni alcalini / număr de atomi de oxigen = 2x / (1x + 2y); număr de atomi de siliciu / nr. de atomi de oxigen = y(1x + 2y). Din punct de vedere dimensional, valorile proprii ionilor alcalini variază între 0,12 nm, diametrul Li⁺, și 0,338 nm, diametrul Cs⁺ [1]. Pentru Si valorile se plasează în

1. Introduction

The structure of vitreous oxide systems can be evaluated at different structural levels, depending on the level of complexity taken into account.

Thus, at the first structural level to be considered is the atomic one. In this case, the structure is represented by atoms (ions) having the type and number dependant on the chemical composition of the glass. For example, for the glasses from the alkali-silica M₂O – SiO₂ systems, having the oxide molar composition described by the formula xM₂O.ySiO₂, at the first structural level, for glasses the structure comprises of alkali cations M, silicon atoms (cations) and oxygen atoms (anions).

The distribution of constitutive units is considered as follows: number of alkali ions / number of oxygen = 2x / (1x + 2y); number of silicon atoms / number of oxygen atoms = y(1x + 2y). From a dimensional point of view, the values

* Autor corespondent/Corresponding author,
Tel.: 40 21 402.38.74, e-mail: o.dumitrescu@oxy.pub.ro

intervalul $0,082 \div 0,234$ nm, valori asociate diametrului pentru ionul de Si^{4+} , respectiv atomul de Si. În sfârșit, pe același considerent, diametrul pentru oxigen este cuprins între $0,280$ nm și $0,120$ nm [1].

Din păcate, caracterizarea sistemelor vitroase la acest nivel nu poate furniza o bază de plecare pentru a găsi eventualele corelații între proprietăți și particularitățile structurale ale sticlelor.

Prin interacțiuni fizico-chimice, atomii și ionii se grupează formând poliedrele de coordinare ale cationilor în raport cu atomii de oxigen. Entitățile structurale care sunt caracteristice acestui nivel prezintă tipo-dimensiuni diferite. Pentru sticlele din sistemul $\text{M}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) aceste entități structurale reprezintă tetraedre de tip SiO_4 și poliedre de coordinare de tipul MO_m , unde m este numărul de oxigeni caracteristic numărului de coordinare NC (M/O) al ionului alcalin în raport cu oxigenul. Deoarece atomii de Si pot fi legați de diferite tipuri de oxigeni (puntați, O_p , sau/și nepuntați, O_{np}) există 5 entități structurale $\text{Q}^n \equiv \text{Si}(\text{O}_p)_n(\text{O}_{np})_{4-n}$, $n = (0, 1, 2, 3, 4)$. În acest mod formal, entitățile structurale de tip Q^n pot fi considerate tipice pentru sticlele având anumite compoziții oxidice. În tabelul 1 se prezintă astfel de echivalențe pentru sticlele din sistemele alcalino-silicatic.

Entitățile structurale sub-nanometrice se află în echilibru termodinamic, determinat de temperatură și caracterizat de constanta de echilibru.

Diverși cercetători au abordat studiul echilibrului chimic al topiturilor vitrogene cu scopul de a determina structura acestora și de a le evalua proprietățile. Modelele de calcul ale distribuției entităților structurale, elaborate de specialiști conform diverselor teorii, nu au condus la formarea unei imagini structurale unice. Uneori și rezultatele numerice au fost contradictorii.

Cele mai cunoscute modele presupun existența unei distribuții de polimeri (silicatici, boratici, fosfatici etc.) și propun relații de calcul ale acestora, iar altele consideră interacțiunile acid-bază între componenții topiturilor respective și permit stabilirea unor distribuții posibile de entități structurale, definite corespunzător modelului respectiv [2].

Printre metodele experimentale, metoda MAS-RMN este o tehnică relativ nouă de rezonanță magnetică nucleară care prin rotația probei la unghiul magic de rotație de $54,74^\circ$ (**Magic Angle Spin = MAS**) poate separa semnalul pentru atomi legați de număr diferiți de O_p și O_{np} și chiar pentru numere de coordinare diferite.

Această metodă oferă nu numai informații calitative, referitoare la entitățile dintr-o sticlă, având o compoziție dată, ci și informații cantitative. Acestea se referă la ponderile cu care diferitele entități structurale (cel mai adesea specii tetraedrice) intervin în structura sticlei.

vary for alkali ions, from 0.12 nm for Li^+ to 0.338 nm for Cs^+ [1]. For Si the values are in the range of $0.082 \div 0.234$, between that of the Si^{4+} ion to the Si atom. In the same manner the diameter for the oxygen atoms is between $0.280\text{nm} \div 0.120\text{nm}$ [1].

Unfortunately, the characterization at this level of vitreous systems cannot be used as a starting base for finding correlations between properties and structural traits of glasses.

Through physical and chemical interactions, the atoms and ions group together, forming the coordination polyhedrons of the cations in regard to the oxygen atoms. The structural entities characteristic to this level are of different type and size. For the glasses in the $\text{M}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) system, these structural entities are represented by SiO_4 tetrahedra and coordination polyhedra of MO_m type, where m is the number of oxygen atoms characteristic to the coordination number NC (M/O) of the alkali ion in regard to oxygen. Because the Si atoms can be bound to either bridged O_b or non-bridged O_{nb} oxygen atoms, 5 structural entities are present $\text{Q}^n \equiv \text{Si}(\text{O}_b)_n(\text{O}_{nb})_{4-n}$, $n = (0, 1, 2, 3, 4)$. In this formal manner, the structural entities Q^n can be considered typical for glasses having specific oxide compositions. Such data is presented in Table 1 for glasses from the alkali-silica systems.

The sub-nanometric entities are found in thermodynamic equilibrium, determined by temperature and characterized by the equilibrium constant.

Several researches approached the study of thermodynamical chemical equilibrium of glass forming melts with the aim of determining their structure and evaluating their properties. The computational models for the structural entity distribution, based on the various theories, did not yield a single structural image. Sometimes, even the numerical results were contradictory.

The best known models consider a polymer distribution (silicate, borate, phosphate etc.) and propose equations for these, while other consider the acid-base interactions between the components of the corresponding mixtures and allow the determining of possible structural entity distributions, as defined by the particular model [2].

The experimental method, MAS-NMR, is a relatively new nuclear magnetic resonance technique where by rotating the sample at the magic angle of 54.74° (**Magic Angle Spin = MAS**) the signals from the atoms differently bound to bridged and non-bridged oxygen atoms can be separated, even for the atoms having different coordination numbers.

This method yields not only qualitative data, referring to the entities present in a glass with a given composition, but also quantitative data. These refer to the percentages in which various structural entities (mostly tetrahedral species) participate in the glass structure.

Datorită informațiilor cantitative pe care le oferă, RMN este o metodă foarte utilizată pentru studiul teoretic al structurii sticlelor, permițând totodată să se poată face comparații cu informațiile obținute prin calcul prin modele teoretice.

În lucrare se prezintă aplicații pentru sistemele vitroase alcalino-silicatică ale unui model termodinamic elaborat sub forma generală de Dron [3].

Because of the quantitative information it yields, NMR is often used in the theoretical study of glass structure, allowing at the same time comparisons with the information gathered from theoretical models.

In this paper applications of a thermodynamic model proposed by Dron [3] are presented, as used in the case of alkali-silica glasses.

Tabelul 1

Echivalența chimică între compoziția oxidică a sticlei și tipul de tetraedru Q^n

The chemical equivalence between the oxide composition of the glass and the type of Q^n tetrahedron

Formula molară a sticlei $xM_2O.ySiO_2$ <i>Molar formula of the $xM_2O.ySiO_2$ glass</i>	x	y	$R = 2 + x/y$	$O_b = 8 - R$	$O_{nb} = 2R - 4$	Q^n
SiO_2	0	1	2.0	4	0	Q^4
$M_2O.2SiO_2$	1	2	2.5	3	1	Q^3
$M_2O.SiO_2$	1	1	3.0	2	2	Q^2
$3M_2O.2SiO_2$	3	2	3.5	1	3	Q^1
$2M_2O.SiO_2$	2	1	4	0	4	Q^0

2. Baza teoretică

În sticla de SiO_2 , în tetraedrele de SiO_4 legăturile Si – O sunt echivalente, $d(Si – O) = 0,161 \div 0,162$ nm.

Adiția la sistem a oxizilor alcalini conduce la formarea entităților structurale de tip Q^n . În aceste tetraedre distanțele $d(Si – O_p)$ și $d(Si – O_{np})$ nu mai sunt echivalente. Disproporționarea legăturilor Si – O în tetraedru determină $d(Si – O_p) > 0,161$ nm, respectiv, $d(Si – O_{np}) < 0,161$ nm. Valorile efective ale acestor distanțe internucleare depind de numărul de oxigeni puntați, (n), respectiv de numărul de oxigeni nepuntați, (4-n), conform compoziției oxidice a sticlei.

Evaluări ale distanțelor internucleare pentru sticlele alcalino-silicatică s-au efectuat atât din măsurători experimentale (difracție de raze X, de neutroni, EXAFS etc.), cât și pe baza unor abordări teoretice (Metoda Simulării Dinamice, Monte Carlo etc.)

În tabelul 2 se prezintă intervalele de variație pentru valorile $d(Si – O_p)$, $d(Si – O_{np})$ și $d(M \dots O_{np})$ furnizate de diverși autori, în sticlele alcalino-silicatică.

Totodată, se prezintă și intervalele în care se plasează valorile cele mai plauzibile pentru numerele de coordinare ale ionului M^+ în raport cu oxigenul. Cele mai uzuale poliedre de coordinare sunt tetraedrul, bipiramida triunghiulară (simetrică sau nu) și octaedrul.

2. Theoretical basis

In SiO_2 glass, the Si – O bonds in the SiO_4 tetrahedra are equivalent, $d(Si – O) = 0.161 \div 0.162$ nm. The addition of alkali oxide to the system leads to the formation of Q^n structural entities. In these tetrahedra, the distances $d(Si – O_b)$ and $d(Si – O_{nb})$ are no longer equivalent. The disproportionation of the Si-O bond in the tetrahedron determines $d(Si – O_b) > 0,161$ nm, $d(Si – O_{np}) < 0,161$ nm, respectively. The exact values of the distances depend on the number of bridged oxygen, (n), and on the number of non-bridged oxygen, (4-n), respectively, according to the glass composition.

Measurements of the internuclear distances for alkali-silica glasses were performed by experimental methods (X-ray and neutron diffraction, EXAFS etc.), as well as on the basis of theoretical approaches (Dynamic Simulation Method, Monte Carlo etc.)

In table 2 the variation intervals for the values of $d(Si – O_b)$, $d(Si – O_{nb})$ and $d(M \dots O_{nb})$ are presented, as reported by a number of authors for alkali-silica glasses. Furthermore, the intervals in which the coordination number of M^+ in regard to oxygen is found are presented. The most common coordination polyhedra are the tetrahedron, the triangular (symmetrical and non-symmetrical) bipiramida and the octahedron.

Tabelul 2

Distanțe internucleare cation – oxigen, $d(M – O)$ și numerele de coordinare ale cationului alcalin în raport cu oxigenul NC (M/O)

Internuclear cation-oxygen distances, $d(M-O)$ and the coordination numbers of the alkali cation in regard to the NC oxygen (M/O)

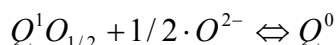
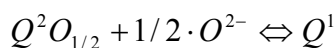
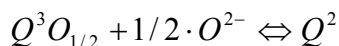
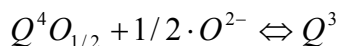
Sticle din sistemul $M_2O – SiO_2$ <i>Glasses from the $M_2O – SiO_2$ system</i>	$d(Si – O_b)$ [nm]	$d(Si – O_{nb})$ [nm]	$d(M – O_{nb})$ [nm]	NC (M/O)	Bibliografie <i>References</i>
$Li_2O – SiO_2$	0.161 – 0.170	0.160 – 0.168	0.185 – 0.293	2.2 – 4.0	[4,5]
$Na_2O – SiO_2$	0.161 – 0.169	0.159 – 0.166	0.230 – 0.333	4.2 – 5.1	[5-7]
$K_2O – SiO_2$	0.162 – 0.171	0.159 – 0.166	0.275 – 0.334	5.6 – 6.2	[5]
$Rb_2O – SiO_2$	0.162 – 0.172	0.159 – 0.167	0.237 – 0.307	5.7 – 6.5	[8]
$Cs_2O – SiO_2$	0.163 – 0.173	0.159 – 0.167	0.293 – 0.369	5.9 – 6.8	[5]

Considerând entitățile structurale Q^n și MO_m ca fiind înscrise unor sfere, diametrul acestora poate fi evaluat orientativ ca reprezentând dublul unor distanțe internucleare. Valorile efective pentru distanțele internucleare prezentate în tabelul 2 certifică faptul că, la acest nivel structural, scala caracteristică sticlelor alcalino-silicatic este sub-nanometrică (sub 1 nm) [9].

Interațiunile în sistemele silico-alkaline sunt de tip acid-bază și odată cu saturarea cu metal a tetraedrului SiO_4 , are loc o scădere a diferenței de bazicitate dintre reactanți, în ordinea $SiO_2 \rightarrow$ disilicat \rightarrow metasilicat \rightarrow ortosilicat.

Plecând de la aceste considerente, că reacția dintre SiO_2 și M_2O este o reacție acid-bază, Dron propune un model care permite calcularea distribuției entităților structurale pe baza interacțiilor acid-bază, adică pe valorile constantelor de echilibru [3]. El consideră SiO_2 un acid, iar oxidul modifikator o bază, definit în termen Lewis. Astfel, grupul Si-O-Si este un acceptor de dublet de electroni (acid Lewis), iar O^{2-} un donator de dublet de electroni (bază Lewis).

Dron propune ca valoarea constantei de echilibru să depindă de numărul și tipul de oxigeni puntați sau nepunțați care se leagă în tetraedrul SiO_4 . În sistemul $M_2O - SiO_2$, sunt posibile mai multe reacții caracterizate de constante de echilibru care pot fi privite ca fiind combinația a patru reacții parțiale de bază :



unde K_i sunt constantele de echilibru în direcție opusă, ΔG_i^0 este energia liberă de reacție Gibbs, R – constanta generală a gazelor și T – temperatura în grade K.

Modelul lui Dron este interesant pentru că permite calcularea distribuției entităților structurale pe baza interacțiilor acid-bază, dar aplicarea lui este greoaie deoarece presupune cunoașterea constantelor de echilibru, ceea ce este foarte dificil.

Conform regulii lui Stevels, care precizează că $O_{np} = 2R - 4$ și $O_p = 8 - 2R$, unde $R = O/Si$ (conform formulei sticlei), speciile $Q^4 \dots Q^0$ caracterizează în sistemul silicatic binar considerat, următorii compuși chimici: SiO_2 ; $M_2O \cdot 2SiO_2$; $M_2O \cdot SiO_2$; $3M_2O \cdot 2SiO_2$; $2M_2O \cdot SiO_2$. Constantele K_1 , K_2 , K_3 și K_4 sunt constantele de echilibru ale reacțiilor de principiu și ale reacțiilor reale prezentate în tabelul 3.

Se obțin 6 necunoscute (cele 5 tipuri de entități structurale Q^n , $n = 0 \div 4$, plus concentrația de Q^{2-} din bilanțul de oxigen) plasate într-un sistem neliniar de 6 ecuații care se poate rezolva prin metode numerice pentru o compoziție dată și cunoscând constantele K_1 , K_2 , K_3 și K_4 . Pentru

By considering the structural entities Q^n and MO_m as being inscribed in spheres, their diameter can be roughly estimated as the double of the internuclear distances. The real values for the internuclear distances presented in table 2 confirm the fact that, at a structural level, the characteristic scale of alkali-silica glasses is sub-nanometric [9].

The interaction in alkali-silica systems are of acid-base type and, with the saturation with metal to the SiO_4 tetrahedron, a decrease in basicity between the reagents takes place, in the order of $SiO_2 \rightarrow$ disilicate \rightarrow metasilicate \rightarrow ortosilicate.

Starting from these assumptions, that the reaction between SiO_2 and M_2O is of acid-base type, Dron proposes a model which allows for the calculation of the structural entity distribution on the basis of acid-base interactions, thus on the equilibrium constant values [3]. He considers SiO_2 as an acid, and the modifier oxide a base, in Lewis terminology. Thus, the Si-O-Si group is an electron doublet acceptor (Lewis acid), while O^{2-} is an electron donor (Lewis base).

Dron suggests an equilibrium constant dependant on the number and type of bridged or non-bridged oxygen atoms bonded to the SiO_4 tetrahedron. In the $M_2O - SiO_2$ system, several reactions can be envisaged characterized by equilibrium constants are possible which can be seen as a combination of 4 partial basic reactions :

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$$

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2$$

$$\Delta G_3^0 = -RT \ln K_3$$

$$\Delta G_4^0 = -RT \ln K_4$$

(1)

where K_i are the opposite equilibrium constants, ΔG_i^0 are free Gibbs energy of reaction, R – general gas constant and T – temperature in K degrees.

Dron's model is interesting as it allows for the calculation of structural entity distribution on the basis of acid-base interactions, but has low applicability because of the difficulty in knowing the equilibrium constants.

According to Stevels rule, which states that $O_{nb} = 2R - 4$ and $O_b = 8 - 2R$, where $R = O/Si$ (according to the glass formula), the species $Q^4 \dots Q^0$ characterize in the alkali-silica system considered the following chemical compounds: SiO_2 ; $M_2O \cdot 2SiO_2$; $M_2O \cdot SiO_2$; $3M_2O \cdot 2SiO_2$; $2M_2O \cdot SiO_2$. The constants K_1 , K_2 , K_3 and K_4 are equilibrium constants of the theoretical and real reactions presented in table 3.

Six unknown values are obtained (the five types of structural entities Q^n , $n = 0 \div 4$, plus the concentration of Q^{2-} from the oxygen total) in a 6 equation non-linear system which can be solved by numerical methods for a given composition and by knowing the constants K_1 , K_2 , K_3 and K_4 . For

Tabelul 3

Constantele de echilibru în sistemele silico-alcaline / *The equilibrium constants in alkali-silica systems*

Nr. No.	Reacția de principiu <i>Theoretical reaction</i>	Reacția reală <i>Real reaction</i>	Energia liberă Gibbs <i>Gibbs free energy</i>
1.	$Q^4 O_{1/2} + 1/2 O^{2-} \rightleftharpoons Q^3$	$2SiO_2 + M_2O \rightleftharpoons M_2O \cdot 2SiO_2$	$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$
2.	$Q^3 O_{1/2} + 1/2 O^{2-} \rightleftharpoons Q^2$	$SiO_2 + M_2O \rightleftharpoons M_2O \cdot SiO_2$	$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2$
3.	$Q^2 O_{1/2} + 1/2 O^{2-} \rightleftharpoons Q^1$	$2SiO_2 + 3M_2O \rightleftharpoons 3M_2O \cdot 2SiO_2$	$\Delta G_3^0 = -RT \ln K_3$
4.	$Q^1 O_{1/2} + 1/2 O^{2-} \rightleftharpoons Q^0$	$SiO_2 + 2M_2O \rightleftharpoons 2M_2O \cdot SiO_2$	$\Delta G_4^0 = -RT \ln K_4$

calculul acestor constante trebuie cunoscută energia liberă Gibbs, în stare standard.

3. Rezultate și discuții

Pentru determinarea constantelor K_i , au fost selectate reacțiile de formare ale diferiților silicați în sistemele $M_2CO_3 - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb$ și Cs), pentru care au fost preluate din literatură date referitoare la energia liberă Gibbs, ΔG_i^0 [2, 10].

Întrucât nu se dispune de date termodinamice pentru toți silicații de interes, pentru energia liberă Gibbs de formare, s-a utilizat o dependență funcțională de forma [11-15]:

$$\lg K = f(pB) \quad (2)$$

în care pB reprezintă ponderea bazicității compusului chimic rezultat în urma unei reacții de tipul celor prezentate în tabelul 3.

În acest scop s-a stabilit funcția de variație $\lg K = f(pB)$, din care se calculează valorile K corespunzătoare compușilor pentru care nu există date despre ΔG^0 . Valorile termodinamice au fost preluate din [16,17].

Au fost astfel obținute valorile constantelor K_i . Pentru exemplificare, în tabelul 4 sunt prezentate valorile constantelor $K'_i = 1/K_i$ (K'_i este constanta reacției inverse de la dreapta la stânga din tabelul 3) obținute pentru compoziția disilicatului alcalin, $M_2O \cdot 2SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb$ și Cs) [2, 10]. În toate sistemele binare silicatice, pe baza valorilor obținute și considerând $K_1 = 1$, s-au calculat celelalte constante prin metoda rapoartelor.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

the calculation of these constants, the standard Gibbs free energy must be known.

3. Results and discussion

For determining the constants K_i , the Gibbs free energy, ΔG_i^0 , reported in literature for the formation to various silicates in the $M_2CO_3 - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb$ and Cs) were used [2, 10].

As insufficient thermodynamic data exists for the silicates of interest on their Gibbs free energy of formation, a functional dependency of the following type was used [11-15]:

$$\lg K = f(pB) \quad (2)$$

In which pB represents the basicity percentage for the chemical compound resulting from a reaction similar to those presented in table 3.

To this extent the variation function $\lg K = f(pB)$ was established, from which values of K can be calculated for compounds with insufficient data on ΔG^0 . The thermodynamic data was taken from [16, 17].

In the manner the values for the constants K_i were obtained. In order to exemplify, in table 4 are presented the values of the constants $K'_i = 1/K_i$ (K'_i is the opposite constant to that from table 3) obtained for the composition of the alkali disilicate, $M_2O \cdot 2SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb$ and Cs) [2, 10].

In all the binary silica systems, on the basis of the values obtained and considering $K_1 = 1$, the other constants were computed using the ratio method.

The results are presented in table 5.

Tabelul 4

Valorile constantelor $K'_i = 1/K_i$ pentru disilicații alcalini la diferite temperaturi
The values for the constants $K'_i = 1/K_i$ for alkali disilicates at various temperatures

Temperatură <i>Temperature</i>	$Li_2O \cdot 2SiO_2$	$Na_2O \cdot 2SiO_2$	$K_2O \cdot 2SiO_2$	$Rb_2O \cdot 2SiO_2$	$Cs_2O \cdot 2SiO_2$
1800 K	$9.83 \cdot 10^{-5}$	$6.68 \cdot 10^{-8}$	$2.59 \cdot 10^{-6}$	$5.47 \cdot 10^{-6}$	$7.96 \cdot 10^{-8}$
1600 K	$1.49 \cdot 10^{-4}$	$1.47 \cdot 10^{-7}$	$3.43 \cdot 10^{-6}$	$9.81 \cdot 10^{-6}$	$1.67 \cdot 10^{-7}$
1500 K	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$	$5.68 \cdot 10^{-6}$	$1.39 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-7}$
1400 K	$3.67 \cdot 10^{-4}$	$4.22 \cdot 10^{-7}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$5.69 \cdot 10^{-7}$

Tabelul 5

Valorile constantelor $K_1 \dots K_4$, în sistemele alcalino-silicatice $M_2O - SiO_2$, la 1800 K
The values for the constants $K_1 \dots K_4$, in the alkali-silica systems $M_2O - SiO_2$ at 1800 K

Sistemul oxidic <i>Oxide System</i>	MS_2 (K_1)	MS (K_2)	M_3S_2 (K_3)	M_2S (K_4)
$Li_2O - SiO_2$	1	0.4	0.04	0.008
$Na_2O - SiO_2$	1	75.1	120.1	206.6
$K_2O - SiO_2$	1	50.2	424.7	1853.3
$Rb_2O - SiO_2$	1	2.5	84.1	420.5
$Cs_2O - SiO_2$	1	1.5	6.2	12.5

Cunoscând valorile constantelor de reacție, $K_1 \dots K_4$ determinate, se rezolvă sistemul neliniar de 6 ecuații cu 6 necunoscute cu ajutorul unui program special rulat pe calculator, rezultând astfel distribuțiile entităților structurale $Q^0 \dots Q^4$ pentru sistemele silico-alcaline considerate, la 1800 K.

În figurile 1-4 se prezintă distribuția entităților structurale în sistemele alcalino-silicice $M_2O - SiO_2$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) la 1800 K, în funcție de fracția molară a oxidului alcalin respectiv. Trebuie precizat că domeniul de existență al sticlelor este până la fracția mol. $M_2O = 0,5$.

Nu a fost prezentată distribuția entităților structurale în sistemul $Li_2O - SiO_2$ întrucât are o evoluție aparte, care la stadiu actual de cunoaștere este pusă pe seama unei comportări a Li_2O ca parțial formator de rețea, datorită caracterului mai covalent al legăturii $Li-O$ față de ceilalți ioni alcalini.

By knowing the values of the reaction constants, $K_1 \dots K_4$, the 6 unknowns 6 equations system is solved using specialized software, thus resulting the structural entity distributions $Q^0 \dots Q^4$ for the alkali-silica systems considered, at 1800 K.

In figures 1-4 the distributions of the structural entities are presented in the alkali-silica systems $M_2O - SiO_2$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) at 1800 K, as a function of the molar fraction of the specific alkali oxide. It should be mentioned that glass formation takes place up to the molar fraction of $M_2O = 0.5$.

The structural entity distribution for the $Li_2O - SiO_2$ system is not presented, as it has a different evolution, which is currently attributed to the partial behavior of Li_2O as a lattice former, due to the higher covalent character of the $Li - O$ bond as compared to other alkali ions.

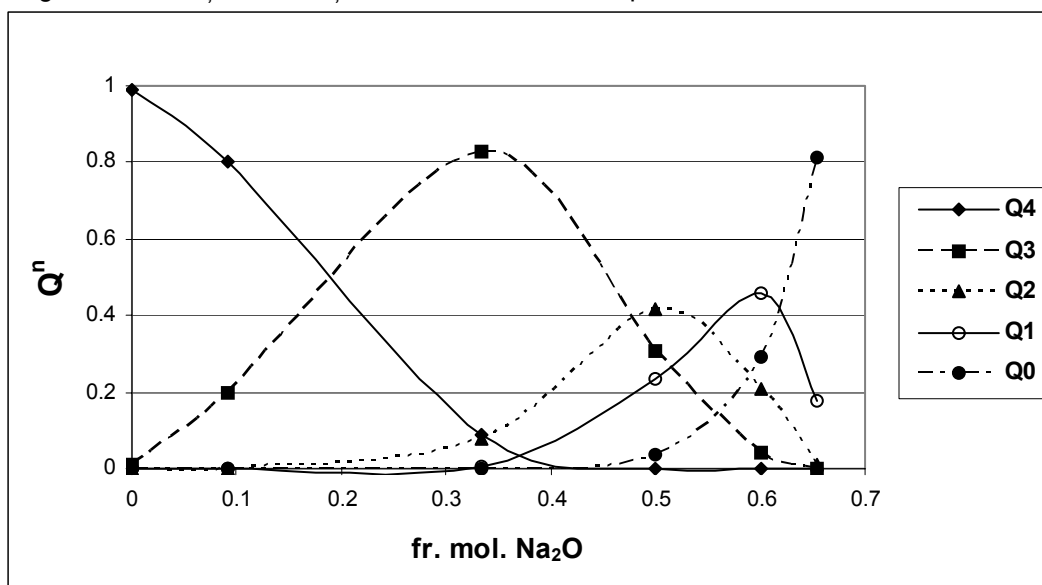


Fig. 1 - Distribuția entităților Q^n , în funcție de fracția molară Na_2O , la 1800K / The distribution of the entities Q^n , as a function of the molar fraction of Na_2O at 1800K.

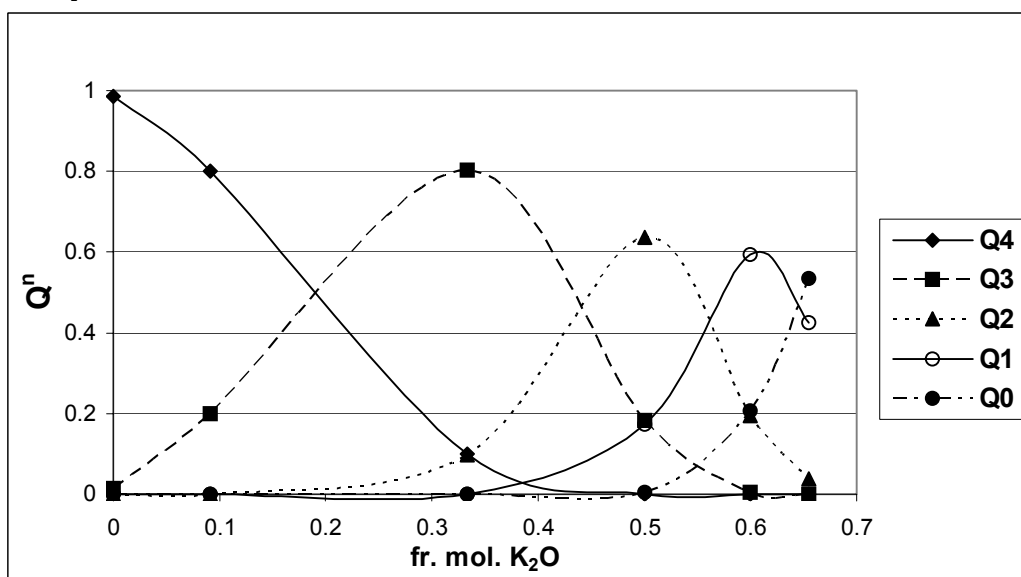


Fig. 2 - Distribuția entităților Q^n , în funcție de fracția molară K_2O , la 1800K / The distribution of the entities Q^n , as a function of the molar fraction of K_2O at 1800K.

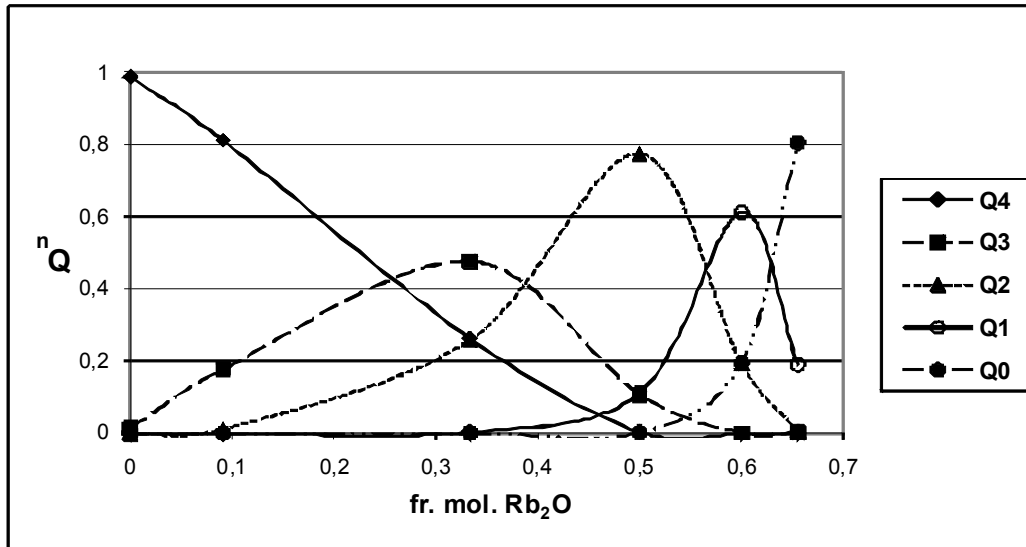


Fig. 3 - Distribuția entităților Q^n , în funcție de fracția molară Rb_2O , la 1800K / The distribution of the entities Q^n , as a function of the molar fraction of Rb_2O at 1800K.

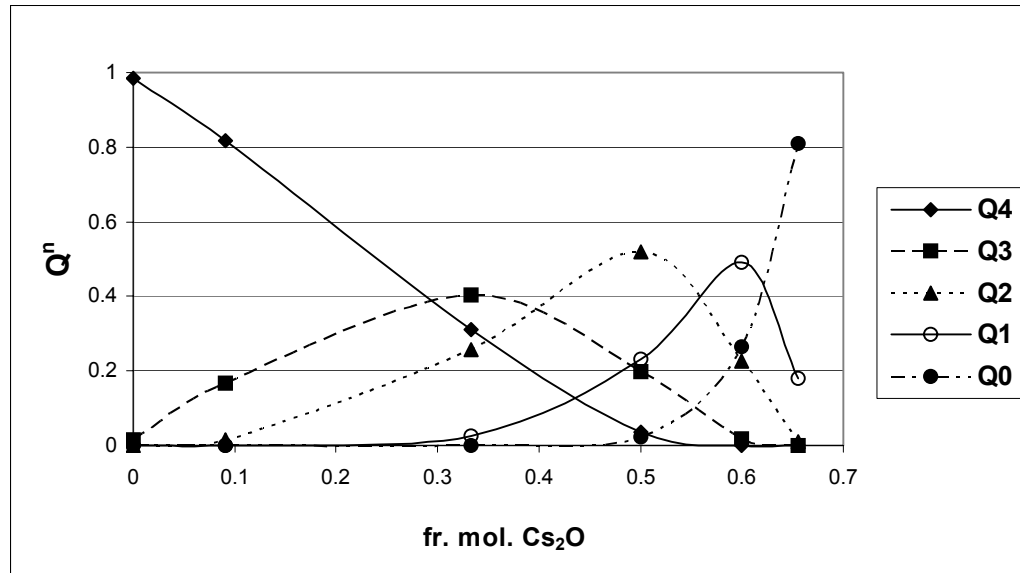


Fig. 4 - Distribuția entităților Q^n în funcție de fracția molară Cs_2O , la 1800K / The distribution of the entities Q^n , as a function of the molar fraction of Cs_2O at 1800K.

În tabelul 6 au fost grupate distribuțiile entităților structurale Q^n , pentru compoziția disilicatul alcalin ($M_2O \cdot 2SiO_2$), la 1800 K.

In table 6 the structural entity distributions Q^n , for the alkali disilicate composition ($M_2O \cdot 2SiO_2$) at 1800 K are presented.

Tabelul 6

Valorile calculate pentru entitățile structurale Q^n pentru disilicatul alcalin $M_2O \cdot 2SiO_2$ la 1800 K
The values computed for the structural entities Q^n for the alkali disilicate $M_2O \cdot 2SiO_2$ at 1800K

Sistemul oxidic /Oxide system	Q^4 [%]	Q^3 [%]	Q^2 [%]	Q^1 [%]	Q^0 [%]
Na_2O-SiO_2	8.63	83.07	7.98	0.32	0
K_2O-SiO_2	9.91	80.28	9.72	0.09	0
Rb_2O-SiO_2	26.30	47.68	25.74	0.28	0
Cs_2O-SiO_2	31.20	40.41	25.66	2.66	0.07

Pe baza rezultatelor prezentate se poate constata că natura ionului alcalin influențează ponderea entităților structurale Q^n . Se poate observa o comportare asemănătoare a sistemelor $Na_2O - SiO_2$ și $K_2O - SiO_2$, respectiv a sistemelor $Rb_2O - SiO_2$ și $Cs_2O - SiO_2$.

Valorile Q^3 sunt maxime pentru toate sistemele studiate, corespunzând la 33% mol. R_2O ,

On the basis of the results presented herein, it may be observed that the nature of the alkali ion influences the Q^n structural entity percentage. Also, a resemblance between the $Na_2O - SiO_2$ and $K_2O - SiO_2$ systems and $Rb_2O - SiO_2$ and $Cs_2O - SiO_2$ systems, respectively, may be observed. The values of Q^3 are maximum for all the systems studied, corresponding to 33% mol.

cea ce corespunde și tabelului 1. Totuși, se regăsesc și Q^2 și Q^4 , în proporții mai mici dar importante, datorită caracterului mai dezordonat al sistemelor vitroase față de sistemele cristaline cu aceeași compoziție.

Metoda MAS-RMN permite determinarea ponderilor entităților structurale prezente în sticle și, pe baza acestei proceduri, mulți cercetători au făcut determinări de distribuții de entități structurale.

În tabelul 7 sunt prezentate valorile distribuției speciilor Q^n pentru compoziția disilicatulului de sodiu, respectiv, potasiu [18, 19].

R_2O , and also to the data in table 1. Nevertheless, Q^2 and Q^4 are found in small but important percentages, due to the lower organization of vitreous systems as compared to crystalline systems with the same composition.

The MAS-NMR method allows the determination of the structural entity percentages in glasses, and using this procedure, numerous researchers published structural entity distributions. In table 7 the values for the distribution of Q^n species, for the composition of sodium and potassium disilicate, respectively [18, 19].

Tabelul 7

Distribuția speciilor Q_n , determinată de diverși autori prin MAS-RMN pentru compoziția disilicatulului de sodiu, respectiv, potasiu
The distribution of the Q_n species, determined by various authors using MAS-RMN for the composition of sodium and potassium disilicates.

Sistemul $Na_2O - SiO_2$ $Na_2O - SiO_2$ system	Autori: / Authors	Q^4 [%]	Q^3 [%]	Q^2 [%]	Q^1 [%]
		Malkawa & Co. [18]	11	79	10
	Emerson & Co. [19]	7.5	85	7.5	0
Sistemul $K_2O - SiO_2$ $K_2O - SiO_2$ system	Authors	Q^4 [%]	Q^3 [%]	Q^2 [%]	Q^1 [%]
	Malkawa & Co. [18]	7	86	7	0
	Emerson & Co. [19]	5.5	89	5.5	0

Se poate observa că pentru aceleași compoziții diverși autori au obținut valori ușor diferite, ceea ce se explică prin faptul că distribuția speciilor Q^n este influențată, pe lângă compoziția oxidică a sistemului, și de istoria termică și istoria topirii. Totuși, se poate observa o bună apropiere între valorile din tabelul 6 (calculate) și cele raportate în literatură, din tabelul 7.

Grupul condus de Vedishcheva și Shakhmatkin, a folosit modelul soluțiilor asociate împreună cu datele termodinamice ale compușilor cristalini corespunzători, pentru a calcula concentrația diferitelor specii $Si^{(n)}$ (unde n este numărul de atomi de oxigen puntați) [20]. Se poate ușor constata că $Si^{(n)} \equiv Q^n$ ($n = 0 \div 4$). În figura 5 este prezentată distribuțiile speciilor $Si^{(n)} \equiv Q^n$, în topituri $Na_2O - SiO_2$, fiind comparate cu cele determinate experimental de colectivul condus de Maekawa [18].

It may be observed that for the same compositions, different authors obtained slightly different values, which can be explained by the contribution of the thermal and melting history to the distribution of the Q^n species. Nevertheless, a good correlation can be observed between the values presented in table 6 (computed) and those reported in literature, table 7.

The group lead by Vedishcheva and Shakhmatkin used the associated solution model together with thermodynamic data of the corresponding crystalline compounds in order to calculate the concentration of different species $Si^{(n)}$ (where n is the number of bridged oxygen atoms) [20]. It may be easily observed that $Si^{(n)} \equiv Q^n$ ($n = 0 \div 4$) [20]. In figure 5 the distribution of the species $Si^{(n)} \equiv Q^n$ in $Na_2O - SiO_2$ melts are presented and compared to those determined experimentally by Maekawa and co-workers [18].

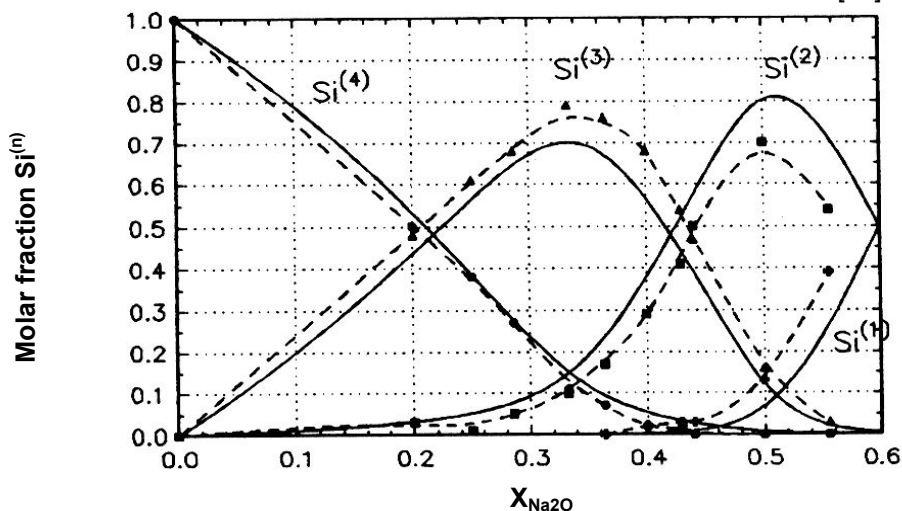


Fig. 5 - Distribuția speciilor $Si^{(n)}$ în topituri $Na_2O - SiO_2$ în funcție de fracția molară Na_2O : linie plină – calcul; linie întreruptă – date experimentale din [18] / The distribution of the $Si^{(n)}$ species in $Na_2O - SiO_2$ melts as a function of the molar fraction of Na_2O : full line – computed; dashed line – experimental data from [18].

Se poate lesne observa o bună apropiere între aceste distribuții și cele prezentate în figura 1. Sen și colaboratorii [21] au studiat sistemul K_2O-SiO_2 , în zone bogate în SiO_2 , pentru sticle elaborate la temperaturi cuprinse între $1550^\circ C$ și $1800^\circ C$. Măsurătorile prin MAS-RMN a distribuției entităților Q^n precum și rezultatele obținute teoretic sunt prezentate în figura 6.

Se poate observa o foarte bună concordanță între valorile obținute de Sen și cele prezentate în figura 2, în zona compozițională 0 – 25% mol. K_2O .

Acest lucru arată că premisele utilizate în calcul precum și metodologia folosită sunt corecte și generează distribuții foarte apropiate de cele măsurate experimental.

A clear similarity between these distributions and the ones presented in figure 1 can be observed.

Sen and co-workers [21] studied the K_2O-SiO_2 system, in SiO_2 rich regions, for glasses at temperatures between $1550^\circ C$ and $1800^\circ C$. The results for the Q^n distributions obtained by the MAS-RMN method as well as those obtained theoretically are presented in figure 6.

A very good correlation can be observed between the values obtained by Sen and those presented in figure 2, in the molar composition range of 0 – 25% K_2O .

This demonstrated the validity of the initial assumptions and of the methodology used, which yields results very close to the experimental data.

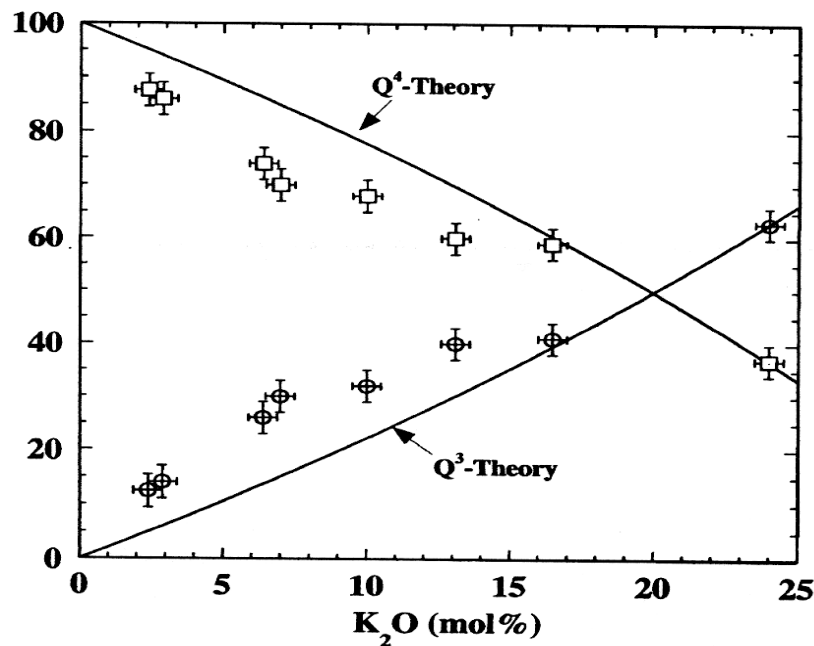


Fig. 6 - Distribuția entităților Q^4 (pătrate) și Q^3 (cercuri) în funcție de % mol. K_2O , în sistemul K_2O-SiO_2 determinate prin MAS-RMN și calculate teoretic / The distribution of the Q^4 (square) and Q^3 (circles) entities as a function of the molar percentage of K_2O , in the K_2O-SiO_2 system determined using MAS-RMN as well as computed theoretically.

4. Concluzii

- La un nivel structural subnanometric, pentru sticlele din sistemul $M_2O - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) există 5 entități structurale caracteristice $Q^n \equiv Si(O_p)_n(O_{np})_{4-n}$, $n = (0, 1, 2, 3, 4)$, unde O_p și O_{np} sunt atomii de oxigen puntați și, respectiv, nepunțați;
- În sistemele alcalino-silicatiche M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) au fost stabilite pe baze termodinamice valorile constantelor K_i , corespunzând reacțiilor acid-bază care conduc la formarea entităților structurale de tipul Q^n . Au fost obținute valorile concentrațiilor entităților structurale Q^n , ($n = 0-4$) pentru sistemele considerate la $1800 K$;
- S-au realizat curbele de distribuție a

4. Conclusions

- At a sub-nanometric structural level, five types of characteristic structural units $Q^n \equiv Si(O_b)_n(O_{nb})_{4-n}$, $n = (0, 1, 2, 3, 4)$ exist for the glasses in the $M_2O - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) system, where O_b and O_{nb} are the bridged and non-bridged oxygen atoms;
- In the alkali-silica systems M_2O-SiO_2 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$), the values of the constants K_i were established on the basis of thermodynamic data, corresponding to acid-base reaction which lead to the formation of structural entities of type Q^n . The values for the structural entities Q^n , ($n = 0-4$), distributions were obtained for the given systems at $1800 K$;

- entităților structurale Q^n în funcție de fracția molară a M_2O ;
- S-a constatat că distribuțiile speciilor Q^n calculate se prezintă asemănător pentru sistemele cu Na_2O și K_2O , respectiv Rb_2O și Cs_2O ,
 - S-a constatat o foarte bună concordanță între distribuțiile unor autori și cele calculate și prezentate în această lucrare. Acest lucru arată că premisele utilizate în calcul precum și metodologia folosită sunt corecte și generează distribuții foarte apropiate de cele măsurate experimental.

- A series of distribution curves of the structural entities Q^n were considered as a function of the molar fraction of M_2O ;
- The similarity between the Q^n structural entity distributions of the Na_2O and K_2O systems and of the Rb_2O and Cs_2O systems, respectively, was observed;
- A very good correlation between the distributions reported by a number of authors and those presented herein was observed. This shows the validity of the initial assumptions and of the methodology used, which generates distributions were close to those measured experimentally.

REFERENCES

1. C.Drăgulescu and E.Petrovici, Introduction to Modern Inorganic Chemistry, Facla Press Co., Timișoara, 1973 (in Romanian).
2. O.Dumitrescu, PhD thesis, Thermodynamics of acid-base interactions applied to vitreous oxide systems, Scientific supervisor D.Radu, University Politehnica of Bucharest, Romania, 2008.
3. R.Dron, Acid-base Reactions in Molten Silicates J. Non-Cryst. Solids, 1982, **53** (3), 267.
4. N.Kitamura, K.Fukumi, H.Mizoguchi, M.Makihara, A.Higichi, N.Ohno, and T.Fukunaga, High pressure densification of lithium silicate glasses, J.Non-Cryst. Solids, 2000, **274**, 244.
5. E.Muller, K.Heide and E.D.Zanotto, Molecular structure and nucleation in silicate glasses, J.Non-Cryst. Solids, 1993, **155**, 56.
6. B.Hatalova and M.Liska, The bimodality in the SiOSi bond angle distribution in simulated sodium silicate systems, J.Non-Cryst. Solids, 1992, **146**, 218.
7. R.Guaker and S.Urnes, X-ray diffraction studies of glasses in the system $Na_2O - SiO_2$, Phy. Chem. Glasses, 1973, **14** (2), 21.
8. I.Yasui, H.Hasegawa and M.Imaoka, X-ray diffraction study of the structure of silicate glasses. Part 1. Alkali metasilicate glasses, Phy. Chem. Glasses, 1983, **24** (3), 65.
9. P.Baltă and M.Dinulescu, Silicate melts nanostructure influence on viscosity, Romanian Journal of Materials, 2006, **36** (2), 127.
10. D.Radu, O.Dumitrescu and A.Volceanov, Calculation of some properties based on structural entities distribution for silicate glasses, Proceedings of the First Balkan Conference on Glass Science & Technology, edited by G.Kordas & N.Vlachos, Volos, Greece, 2000, p.113.
11. O.Dumitrescu and D.Radu, The Implications of Basicity on the Thermodynamic Properties of Silica-Alkali Vitreous Systems Gibbs, Rev. Chim. (Bucharest), 2009, **60** (4), 347.
12. O.Dumitrescu and D.Radu, Silica-alkali crystalline systems: the influence of basicity on some thermodynamic properties, Revue Roumaine de Chimie, 2009, **54** (2), 163.
13. O.Dumitrescu and D.Radu, Gibbs free energy – basicity correlations in binary crystalline and vitreous systems, Romanian Journal of Materials, 2009, **39** (1), 38.
14. D.Radu and O.Dumitrescu, Gibbs Free Energy–Basicity Correlation in Binary Silica-Alkali Systems, Rev. Chim. (Bucharest), 2008, **59** (6), 635.
15. O.Dumitrescu and D.Radu, Basicity-Gibbs Free Energy Relationships for Binary Alkali Silicates, Advanced Materials Research, 2008, **39-40**, 169.
16. V.I.Babuschin, G.M.Matveev and D.P.Mcedlov-Petrosian, Thermodynamic of Silicates, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
17. ***, Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed., D.R. Lide, Ed. CRC Press: New York, 1999-2000.
18. H.Malkawa, T.Malkawa, K.Kawamura and T.Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR, J. Non-Cryst. Solids, 1991, **127** (1), 53.
19. J.J.F.Emerson, P.E.Stallworth and P.J.Bray, High-field ^{29}Si NMR studies of alkali silicate glasses”, J. Non-Cryst. Solids, 1989, **113** (2-3), 253.
20. N.Vedishcheva, B.Shakhmatkin, M.Shultz, B.Vessal, A.Wright, B.Bachra, A.Clare, A.Hannon and R.Sinclair, „A thermodynamic, molecular dynamics and neutron diffraction investigation of tetrahedral $\{Si^{(n)}\}$ species and the network modifying cation environment in alkali silicate glasses”, J. Non-Cryst. Solids, 1995, **192&193**, 292.
21. S.Sen and R.Youngman, NMR study of Q-speciation and connectivity in K_2O-SiO_2 glasses with high silica content, J. Non-Cryst. Solids, 2003, **331** (1-3), 100.
