

氧化物玻璃中的类分子结构单元*

万法琦¹⁾ 马艳平^{1)†} 董丹丹²⁾ 丁万昱³⁾

姜宏^{1)5)‡} 董闯³⁾⁴⁾ 贺建雄⁵⁾

1) (海南大学海南省特种玻璃重点实验室&南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228)

2) (大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622)

3) (大连交通大学材料科学与工程学院, 大连 116028)

4) (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

5) (海南中航特玻科技有限公司&特种玻璃国家重点实验室, 海口 579124)

(2019年12月15日收到; 2020年5月13日收到修改稿)

本文引入团簇加连接原子模型来解析硅酸盐玻璃相关氧化物的结构, 并给出了这些氧化物的最小结构单元——类分子结构单元. 参与网络形成体的氧化物主要以三角形或者四面体的配位体形式存在, 构建玻璃的三维网络状骨架. 如基础的网络形成体 SiO_2 , 其类分子结构单元团簇式是为 $[\text{Si-O}_4]_n\text{Si}$, 含有的价电子数为 32, 形成四面体网络. 中间体以同时形成八面体和四面体为特征, 网络外体则以立方体和八面体为主. 经证实, 这些类分子结构单元无一例外, 均满足八电子规则 (即每个结构单元所含的价电子总数为 8 的整数倍), 具有分子的属性. 玻璃中氧化物类分子结构单元概念的提出, 将为后续的玻璃成分设计工作打下基础.

关键词: 硅酸盐玻璃, 氧化物, 团簇加连接原子模型, 类分子结构单元

PACS: 61.66.Fn, 66.70.Hk, 81.05.Pj, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.69.20191892

1 引言

玻璃是一种常见的无机材料, 主要成分是 SiO_2 及其他氧化物, 如硅酸钠、硅酸钙、氧化铝等, 其应用非常广泛, 在建筑、日用、艺术、医疗、化学、电子、仪表、核工程等领域发挥着无可替代的作用. 在众多玻璃材料体系中应用最广泛的是氧化物玻璃, 其中的钠钙硅玻璃是最传统、最古老和用量最大的玻璃, 比如建筑用的门窗、幕墙玻璃, 普通的玻璃器皿通常都是钠钙硅玻璃. 随着玻璃应用领域的不断扩展, 人们对玻璃的性能也提出了更多的要求, 现实中通常采用不同的玻璃组分来满足.

比如, 硼硅酸盐具有低膨胀系数和高软化温度, 可以用来做防火玻璃; 铝硅酸盐玻璃与硼硅酸盐玻璃和钠钙硅玻璃相比具有良好的机械性能和化学钢化性能等, 甚至在减薄的情况下依然保持高强度, 可以用做电子产品的盖板玻璃 (比如美国康宁公司推出的高铝硅玻璃——“金刚”玻璃系列产品^[1], 最典型的应用就是用做 iPhone 等手机的盖板玻璃); 航空航天、高铁、船舶、新能源汽车等领域都要用到高强韧的新型玻璃.

众所周知, 材料特定的性能必对应特定的结构. 因此, 从结构根源出发, 寻找成分背后的结构载体, 即寻找最小结构单元, 从原子或分子层面认识成分规律、建立适用的成分设计方法, 是优化成

* 海南省重大科技计划项目 (批准号: ZDKJ2017011)、国家自然科学基金 (批准号: 51761010) 和海南大学科研平台建设 (批准号: ZY2019HN09) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: myp@hainanu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jhong63908889@sina.com

分设计、提升材料性能的有效途径.

对于玻璃而言,成分非常复杂,比如手机的盖板玻璃至少含有十几种氧化物,由于缺少准确描述玻璃成分结构的方法,导致无法认清成分背后的结构载体,无法建立成分、结构和性能之间的关联,因此长期以来,不得不依靠大量的实验探索来改善玻璃性能.而本文基于团簇加连接原子模型构造的类分子结构单元,将有助于我们认识玻璃成分的结构根源,有望解决氧化物玻璃的成分设计难题.

2 类分子结构单元

我们知道,分子是保持物质化学性质的最小粒子,换言之,分子是物质的最小结构单元,体现着物质的整体化学特征,整个物质就由该结构单元堆垛而成.比如固态的冰、液态的水,就是一个个 H_2O 的堆垛, H_2O 分子 (图 1) 具有如下特征^[2]:

- 1) 化学成分: $\text{H}:\text{O} = 2:1$;
- 2) 满足八电子规则的稳定电子结构: 价电子数 $e/u = 8$, 电荷平衡 $\text{H}^{+1} \times 2 + \text{O}^{-2} = 0$ 如图 1 所示;
- 3) 特定的原子空间构型: $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, 氧氢键键角为 105° ;
- 4) 分子的原子密度等于由该分子组成的物质密度;
- 5) 分子内的化学键强 \gg 分子间范德瓦耳斯力.

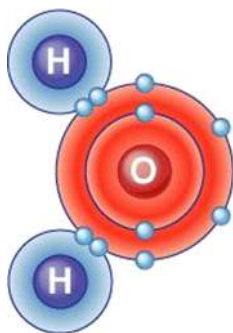


图 1 水分子的电子结构^[2]
Fig. 1. Electron structure of water molecule^[2].

上述分子特征保证了物质化学性质落在分子层面上.其中最后一个特征可以使我们认为分子是一个独立的结构单元.

但是,很多化合物并不存在 H_2O 这类独立的结构单元,例如二氧化硅 (图 2), Si 原子与 4 个 O 原子相连,形成一个以 Si 为中心, O 为最近邻的四面体 $[\text{Si}-\text{O}_4]$, 中心的 4 价 Si 为 4 个 Si-O 键中

的每个键贡献 1 个电子,使得每个 O 获得 1 个电子后,周围有 7 个电子,这与 8 个电子的稳定电子构型相比,缺少 1 个价电子.于是,4 个 O 原子立即与下一个壳层中的 Si 原子相连,以便在这些 O 原子中满足八电子规则,而这些 Si 原子又需要进一步连接 O 原子……也就是说,没有明确的界线来定义像 H_2O 分子那样独立的结构单元.可见,无机化合物 (例如 SiO_2) 的化学式仅表示元素的组成种类和化学价信息,但并未给出类似于分子的结构单元,而团簇加连接原子模型恰恰可以解决这个难题.

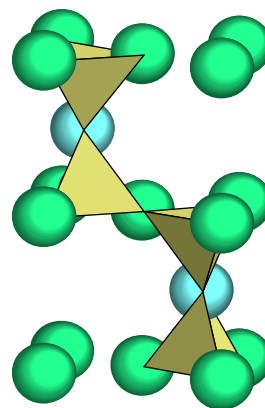


图 2 基于 $[\text{Si}-\text{O}_4]$ 四面体的鳞石英 $\beta\text{-SiO}_2$ 晶体结构^[3]
Fig. 2. Crystal structure of $\beta\text{-SiO}_2$ using tetrahedral cluster $[\text{Si}-\text{O}_4]$ ^[3].

基于氧化硅的玻璃,是一种非晶态的无序固体,其结构长程无序,但是呈现接近于稳定的晶态结构的近程序特征,氧化硅玻璃的近程序基本保持了 $[\text{Si}-\text{O}_4]$ 四面体的原子排列 (图 3)^[4-7]. 我们知道,无论是在晶态还是非晶态结构中,近邻原子间都存在强烈的交互作用,这种交互作用导致了近程序的产生,可以用第一近邻配位多面体 (本文简称为团簇) 来描述这种近程有序.课题组在第一近邻配位多面体团簇概念的基础上,提出了用于描述局域结构有序性的团簇加连接原子模型^[8-10],在该模型中,任何一个相结构都可看做由团簇 (即最近邻的配位多面体) 和团簇之外的少量连接原子构成,如图 4 所示^[11],可以用团簇式: $[\text{团簇}] (\text{连接原子})_x$ 表示,其中 x 表示连接原子个数.

团簇是反映相结构最近邻局域结构有序性的配位多面体,这里的最近邻有别于一般意义上的最近邻,一般意义上最近邻指的是离中心原子最近的壳层原子,而这里的最近邻可能包括多个子壳层.

团簇内部原子具有相对较强的原子键合作用,因此团簇结构比较稳定,而团簇之间的连接则相对较弱^[12].在一个给定的相结构中,往往存在多个局域团簇,一般只有一个(亦有例外)能进入到描述稳定非晶结构的成分式中,我们称之为“主团簇”^[13].主团簇被认为是键合最强的局域结构,由于其稳定性强,这部分通常在相变后会保留下来,即具有遗传性.从几何结构上看,主团簇的原子密堆度趋向于理想密堆,并具有高度的团簇分离度(由于晶体中的周期性约束,团簇之间往往相互重叠),这两个性质通常作为主团簇的判据^[13-15].而连接原子位于团簇之外次近邻的位置,因此,该模型实际上描述了最主要的化学局域结构和拓扑结构,这种团簇式提供了相结构的局部近程有序特征的平均图像.

团簇加连接原子模型反映着第一近邻和次近

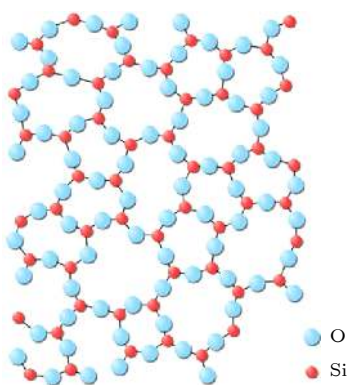


图3 氧化硅玻璃的结构示意图,显示了长程无序和近程有序(硅氧四面体)特征^[4]

Fig. 3. The amorphous structure of glassy silica (SiO_2) in two dimensions^[4].

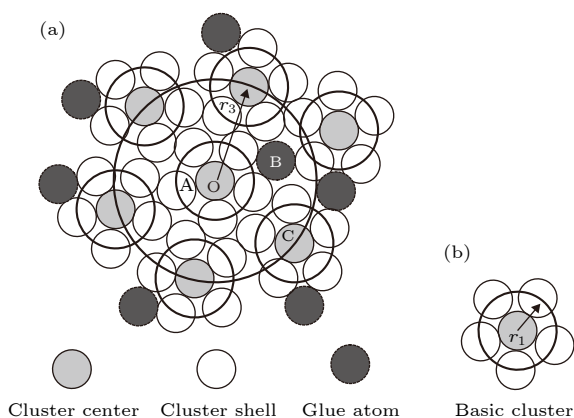


图4 (a) 团簇加连接原子模型^[11]; (b) 团簇的间距为 r_3
Fig. 4. (a) Cluster-plus-glue-atom model^[11]; (b) the inter-cluster distance is r_3 .

邻的化学近程序特征,能够像“分子”一样描述有序和无序的非分子型材料的结构特征,即第一近邻团簇加上若干位于次近邻的连接原子构成了“类分子”结构单元^[14,16],它是满足八电子规则^[17]的最小结构单元,类似于“分子”那样兼具成分、原子构型、电子平衡和密度等信息,只是不存在分子间的弱相互作用力.化合物的类分子结构单元统一表示式为: [主团簇](连接原子) x ,其中 $e/u = 8n$.

建立类分子结构单元的第一个要点是确定主团簇,前文指出筛选主团簇的两个规则——原子密堆度和团簇分离度.原子密堆意味着主团簇应是所有团簇中原子最密集的,由中心原子与第一近邻原子壳层原子的平均原子半径比值 R^* 来衡量^[18].团簇分离度实际上强调了团簇的连接性质在结构中的重要性,即一个优选出来的团簇不会与同类的相邻团簇共享很多原子,而是保持相对较高的孤立度.为了选择孤立度高的主团簇,通常根据最大的相成分式进行判断.

建立类分子结构单元的第二个要点是连接原子的种类与个数的选择.要考虑两方面:一是要保证类分子结构单元与分子一样,内部电子结构具有稳定性.参考分子中的八电子规则,本文要求主团簇加连接原子构成的类分子结构单元,价电子数为 $8n$ 个.另一方面,要实现 $8n$ 个电子,存在多种选取连接原子的方法,因此,要参考实际结构中次近邻位置出现的原子种类,同时要保证构建的结构单元最小.

下面以 $\beta\text{-SiO}_2$ 为例,叙述类分子结构单元的构建过程:

1) 分析化合物结构,获得所有第一近邻配位多面体团簇.通过皮尔森手册可知 $\beta\text{-SiO}_2$ (空间群 194, 表 1^[19])的数据信息.以 $\beta\text{-SiO}_2$ 相的 3 个非等效占位为中心可确立 3 个团簇,其中 O1, O2 为心的团簇均为 $[\text{O-Si}_2]$,配位数为 CN2;以 Si 为心的团簇是配位数为 CN4 的四面体 $[\text{Si-O}_4]$ (图 5(a)).

2) 按照原子个数的比例,构建反映团簇共享关系的有效团簇.在周期结构中,团簇之间往往有重叠,为了获得有效团簇,需要分析团簇之间的搭接方式,这个过程比较复杂.实际上,无论团簇之间满足何种共享关系,最后的有效团簇均满足晶体结构给出的原子个数比例.根据表 1,在 1 个 $\beta\text{-SiO}_2$ 晶胞内的 3 个非等效占位上,原子个数分别为 2(O1), 4(Si), 6(O2),即 3 种位置的原子个数比

表 1 磷石英 (Tridymite) β -SiO₂ 的晶体结构数据表^[19]
 Table 1. Crystal structure data of Tridymite β -SiO₂^[19].

O ₂ Si	Structure type O ₂ Si		Pearson symbol <i>hP</i> 12		Space group <i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i>	No.194
$a = 0.5052(9)$ nm			$c = 0.827(2)$ nm			$\gamma = 120^\circ$
O1	$2c$	$\bar{6}m2$	$x = 1/3$	$y = 2/3$	$z = 1/4$	$occ. = 1$
Si	$4f$	$3m.$	$x = 1/3$	$y = 2/3$	$z = 0.0620$	$occ. = 1$
O2	$6g$	$.2/m$	$x = 1/2$	$y = 0$	$z = 0$	$occ. = 1$

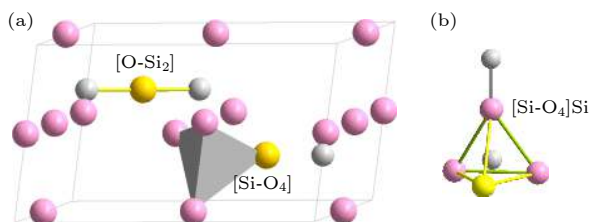

 图 5 (a) β -SiO₂(SiO₂ 结构, 空间群 194) 的主团簇 [Si-O₄] 和 [O-Si₂], 大原子为 O, 小原子为 Si; (b) 类分子结构单元 [Si-O₄]Si

Fig. 5. (a) Principal cluster [Si-O₄] and [O-Si₂] in β -SiO₂ structure (space group 194). Large and small spheres are O and Si atoms, respectively; (b) molecule-like structural unit [Si-O₄]Si.

为 O1:Si:O2 = 2:4:6 = 1:2:3. 由于有效团簇满足晶体结构给出的原子个数比, 因此, 以 O1 为心的有效团簇保持不变, 仍为 [O-Si₂] (两种原子个数比为 O1:Si = 1:2); 而以 Si 为心的团簇 [Si-O₄] 则变成 [Si-O_{1/2}O_{3/2}], 其中壳层上有 O1 和 O2 两种 O 原子, Si 与其个数比分别为 1:1/2 和 1:3/2; 以 O2 为心的团簇 [O-Si₂] 则变成 [O-Si_{2/3}], 此时两种原子个数比为 O2:Si = 3:2.

3) 将有效团簇匹配以合适的连接原子, 使其满足相成分比例. 根据最大相成分式对应的团簇即为主团簇, 我们按照表 1 所给的相成分比例 O1:Si:O2 = 2:4:6 = 1:2:3, 将前面获得的 3 种有效团簇 [O-Si₂] (O1 为心), [Si-O_{1/2}O_{3/2}] (Si 为心), [O-Si_{2/3}] (O2 为心), 匹配以连接原子, 得到对应的相成分式 [O-Si₂]O₃, [Si-O_{1/2}O_{3/2}], [O-Si_{2/3}]O_{1/3}. 可以看到, 以 O1 为心构建的相成分式 [O-Si₂]O₃ 最大, 故 [O-Si₂] 应为主团簇. 但根据密堆性判据 R^* 推断, 团簇中心应为小原子. 由于 Si-O 键具有双重的共价和离子键属性, 大约各占一半, 如果取共价半径 (O 为 0.068 nm, Si 为 0.117 nm), 则 [O-Si₂] 仍为主团簇; 如果取离子半径 (O 为 0.14 nm, Si 为 0.041 nm), 则 [O-Si₂] 不满密堆要求, 而是以小离子 Si 为心的团簇 [Si-O₄] 为密堆团簇, 因此本文将两个团簇均处理为主团簇.

根据建立类分子结构单元的第二个要点, 将主团簇 [O-Si₂] 和 [Si-O₄] 匹配以合适的连接原子, 得到类分子结构单元 [O-Si₂]O₃, [Si-O₄]Si (图 5(b)), 可见 [O-Si₂]O₃ = [Si-O₄]Si = Si₂O₄, 即主团簇可以不唯一, 但最终构建的类分子结构单元必唯一.

[O-Si₂]O₃ 和 [Si-O₄]Si 的类分子特征总结如下:

- 1) 具有相的化学成分比例 Si:O = 1:2;
- 2) 内部电荷平衡 (2 个 Si⁴⁺ 与 4 个 O²⁻), 外层电子总数为 $e/u = 32$ 个 (e/u 指 1 个结构单元所具有的价电子个数), 满足八电子规则;
- 3) 结构单元和相的原子密度相等;
- 4) 特定的局域构型, 覆盖第一近邻及次近邻连接原子;
- 5) 原子间化学键在空间连续分布, 而无弱的分子键的间隔.

可见, 除了最后一点外, 本文利用团簇加连接原子模型定义的结构单元均满足分子的特征, 故称之为“类分子结构单元”, 表示为类分子式: [主团簇](连接原子)_x, 它是满足八电子规则的最小结构单元. 虽然实际中类分子结构单元之间并无弱分子键间隔, 但整个二氧化硅物质可以等效于最小结构单元 Si₂O₄ 的堆垛.

3 氧化物玻璃的类分子式

玻璃中的氧化物按照参与无序网络形成的作用分为 3 类: 玻璃网络生成体、网络外体、中间体. 下面本文利用团簇加连接原子模型, 给出玻璃中这 3 类氧化物相关的类分子结构分析, 总结在表 2 中, 为透彻理解氧化物玻璃的成分规律和探究玻璃的本质打下基础.

3.1 网络形成体

在玻璃体系中, 能够单独形成玻璃网络体结构的氧化物有 SiO₂, B₂O₃, GeO₂, P₂O₅^[20,21]. 它们的配位数一般为 3 或 4, 所形成的配位多面体为三角

表 2 硅酸盐玻璃相关氧化物的类分子结构单元, 分为中心为阳离子和阴离子 O 两种; 依托于主团簇的类分子结构单元用黑体标出

Table 2. Molecule-like structural units of glass-relevant oxides. Molecule-like structural unit, based on principal clusters, are bolded.

Classification	Oxide (space group)	Cationic structural unit (e/u)	Anion structural unit (e/u)
Network formation	β -SiO ₂ ($P6_3/mmc$)	[Si-O₄]Si = 2{SiO ₂ } (32)	[O-Si₂]O₃ = 2{SiO ₂ } (32)
	B ₂ O ₃ ($P3_1$)	[B-O₃]B = {B ₂ O ₃ } (24)	[O-B ₂]O ₂ = {B ₂ O ₃ } (24)
	B ₂ O ₃ ($Cmc2_1$)	[B-O ₄]B ₃ O ₂ = 2{B ₂ O ₃ } (48)	[O-B₂]O₂ = {B ₂ O ₃ } (24)
			[O-B ₃]O ₅ B ₁ = 2{B ₂ O ₃ } (48)
	GeO ₂ ($P4_12_12$)	[Ge-O₄]Ge = 2{GeO ₂ } (32)	[O-Ge ₂]O ₃ = 2{GeO ₂ } (32)
	P ₂ O ₅ ($Pnma$)	[P-O₄]P₁O₁ = {P ₂ O ₅ } (40)	[O-P ₂]O ₄ = {P ₂ O ₅ } (40)
		[O-P ₁]P ₁ O ₄ = {P ₂ O ₅ } (40)	
Network outside body	(Li, Na, K) ₂ O (anti-fluorite $Fm\bar{3}m$)	[(Li, Na, K)-O ₄](Li, Na, K) ₇ = 4{(Li, Na, K)O ₂ } (32)	[O-(Li, Na, K)₈]O₃ = 4{(Li, Na, K)O ₂ } (32)
	(Mg, Ca, Ba)O (Halite, $Fm\bar{3}m$)	[(Mg, Ca, Ba)-O₆](Mg, Ca, Ba)₅ = 6{(Mg, Ca, Ba)O} (48)	[O-(Mg, Ca, Ba) ₆]O ₅ = 4{(Mg, Ca, Ba)O} (48)
	ZrO ₂ (rutile, $P4_2/mmm$)	[Zr-O₆]Zr₂ = 3{ZrO ₂ } (48)	[O-Zr ₃]O ₅ = 3{ZrO ₂ } (48)
Network intermediate	(Be, Zn)O (sphalerite, $P43m$)	[(Be, Zn)-O₄](Be, Zn)₃ = 4{(Be, Zn)O} (32)	[O-(Be, Zn) ₄]O ₃ = 4{(Be, Zn)O} (32)
	(Be, Zn)O (Wurtzite, $P6_3mc$)	[Zn-O₄]Zn₃ = 4{ZnO} (32)	[O-Zn ₄]O ₃ = 4{ZnO} (32)
	(Be, Zn)O (Halite, $Fm\bar{3}m$)	[Zn-O₆]Zn₅ = 6{ZnO} (48)	[O-Zn ₆]O ₅ = 6{ZnO} (48)
	α -Al ₂ O ₃ ($R\bar{3}c$)	[Al-O₆]Al₃ = 2{Al ₂ O ₃ } (48)	[O-Al ₄]O ₅ = 2{Al ₂ O ₃ } (48)
	γ -Al ₂ O ₃ (Spinel, $Fd\bar{3}m$)	[Al-O₄]O₂Al₃ = 2{Al ₂ O ₃ } (48)	[O-Al ₄]O ₅ = 2{Al ₂ O ₃ } (48)
		[Al-O ₆]Al ₃ = 2{Al ₂ O ₃ } (48)	
	Ga ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ , $R\bar{3}c$)	[Ga-O₆]Ga₃ = 2{Ga ₂ O ₃ } (48)	[O-Ga ₄]O ₅ = 2{Ga ₂ O ₃ } (48)
	Ga ₂ O ₃ (Spinel, $Fd\bar{3}m$)	[Ga-O₄]O₂Ga₃ = 2{Ga ₂ O ₃ } (48)	[O-Ga ₄]O ₅ = 2{Ga ₂ O ₃ } (48)
		[Ga-O ₆]Ga ₃ = 2{Ga ₂ O ₃ } (48)	
	Fe ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ , $R\bar{3}c$)	[Fe-O₆]Fe₃ = 2{Fe ₂ O ₃ } (48)	[O-Fe ₄]O ₅ = 2{Fe ₂ O ₃ } (48)
	Fe ₃ O ₄ (Spinel, $Fd\bar{3}m$)	[Fe-O₄]Fe₂ = {Fe ₃ O ₄ } (32)	[O-Fe ₄]O ₇ Fe ₂ = 2{Fe ₃ O ₄ } (64)
		[Fe-O ₆]Fe ₅ O ₂ = 2{Fe ₃ O ₄ } (64)	
	TiO ₂ (Rutile, $P4_2/mmm$)	[Ti-O₆]Ti₂ = 3{TiO ₂ } (48)	[O-Ti ₃]O ₅ = 3{TiO ₂ } (48)
	TiO ₂ (Anatase, $I4_1/amd$)	[Ti-O₆]Ti₂ = 3{TiO ₂ } (48)	[O-Ti ₃]O ₅ = 3{TiO ₂ } (48)
	TiO ₂ (Brookite, $Pbca$)	[Ti-O₆]Ti₂ = 3{TiO ₂ } (48)	[O-Ti ₃]O ₅ = 3{TiO ₂ } (48)
		[Ti-O₄]Ti = 2{TiO ₂ } (32)	[O-Ti ₂]O ₃ = 2{TiO ₂ } (32)
	[Ti-O₃]TiO = 2{TiO ₂ } (32)	[O-Ti]O ₃ Ti = 2{TiO ₂ } (32)	

形或四面体. 在玻璃的网络形成体的结构单元中, 彼此之间以顶角相连, 是极性共价键, 具有离子和共价键特性, 共价键占大多数, 键能一般为 338.6—497.4 kJ/mol. 前文已描述 β -SiO₂(图 5(a)) 的类分子结构单元, 现讨论另一种网络形成体中常见的氧化物 B₂O₃(如图 6(a) 和图 6(b)), 此外还给出其他氧化物 GeO₂(如图 6(c)), P₂O₅(如图 6(d)) 的团簇结构.

B₂O₃ 中 B³⁺有夺取游离氧形成硼氧四面体的趋势, 使结构趋向紧密, 故硼又能提高玻璃的低温黏度. 下面所讨论的是常温常压下的 B₂O₃ 晶体结

构^[20,21].

首先讨论空间群为 P₃₁ 的 B₂O₃ 结构, B₂O₃ 单胞中有 5 个非等效占位为 B1, B2, O1, O2, O3, 以 B 为心的团簇为 [B-O₃], 以 O 为心的团簇为 [O-B₂]. B 和 O 的离子半径分别是 0.023 nm 和 0.14 nm, 因此 [B-O₃] 比 [O-B₂] 密堆, 为主团簇 (图 6(a)). 由于 [B-O₃] 的 e/u 为 $3 + 3 \times 6 = 21$, 不满足八电子规则, 需要 1 个 B 作为连接原子, 即类分子式是以阳离子为心的 [B-O₃]B, $e/u = 24$, 该式与常用的化学式 B₂O₃ 恰好相同. 而以阴离子 O 为心的团簇 [O-B₂], 其构建的结构单元为 [O-B₂]O₂, 形式

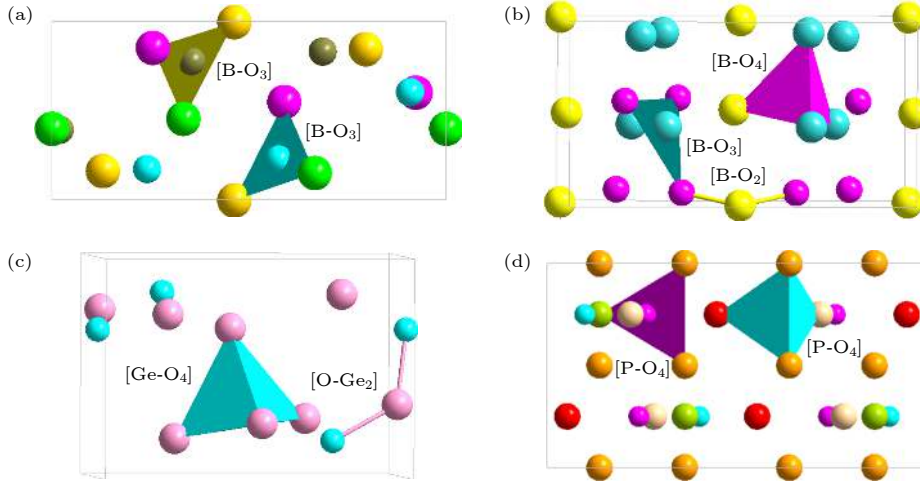


图 6 氧化物的单胞结构, 大原子为 O: (a) $B_2O_3(P3_1)$; (b) $B_2O_3(Cmc2_1)$; (c) $GeO_2(P4_12_12)$; (d) $P_2O_5(Pnma)$

Fig. 6. The cell structure of oxides, and large atoms are O: (a) $B_2O_3(P3_1)$; (b) $B_2O_3(Cmc2_1)$; (c) $GeO_2(P4_12_12)$; (d) $P_2O_5(Pnma)$.

上与前者相同.

另一个 $B_2O_3(B_2O_3$ 结构), 空间群 $Cmc2_1$ 以单胞中有 3 个非等效占位 O1, B, O2 为心确定的团簇分别为: $[O-B_2]$, $[B-O_4]$, $[O-B_3]$ (图 6(b)). 依据 3 种团簇构建的相成分式 (按照原子个数比 $O1:B:O2 = 4:8:8 = 1:2:2$) 分别为 $[O-B_2]O_2$, $[B-O_{4/8}]O$, $[O-B_{3/3}]O_{1/2}$. 由此可见前者为主团簇, 构建的类分子结构单元为 $[O-B_2]O_2(e/u = 24)$, 恰巧与相成分式相同, 也与通常使用的化学式相同. 另外两个结构单元 $[B-O_4]B_3O_2$ 和 $[O-B_3]O_5B_1$ 均为类分子结构单元的两倍.

3.2 网络外体

此类氧化物处于网络之外, 不能形成玻璃, 但能改变玻璃的性质. Li_2O , Na_2O , K_2O 为玻璃中常用的碱金属氧化物, 玻璃结构中 K^+ 和 Na^+ 主要起断网的作用, Li^+ 主要起“积聚”作用, 即能使硅氧四面体 $[Si-O_4]$ 聚集, 使玻璃结构趋于紧密^[20,21].

Li_2O , Na_2O , K_2O 都为反萤石结构, 以 Li_2O 为代表, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, No.225, 点阵常数 $a = 0.4623$ nm 的单胞有两个非等效占位: O(0, 0, 0) 和 L(0.25, 0.25, 0.25). 以它们为心的团簇分别为 $[Li-O_4]$ 四面体和 $[O-Li_8]$ 立方体 (图 7), 对应的相成分式为 $[Li-O_{4/8}]$ 和 $[O-Li_{8/4}]$. 后者为主团簇, 相应的类分子结构单元为 $[O-Li_8]O_3$, $e/u = 32$. 阳离子为心的结构单元为 $[Li-O_4]Li_7$, 形式与类分子结构单元相同, 但是连接原子比较多. 该式是常规化学式的 4 倍.

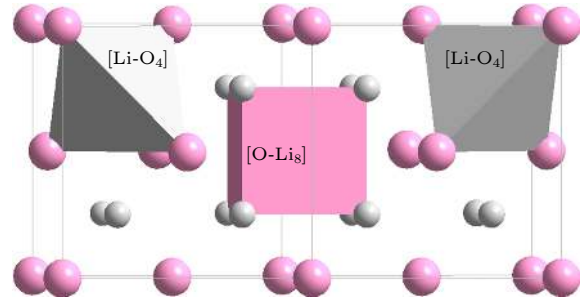


图 7 反萤石结构 Li_2O 的团簇 $[Li-O_4]$ 与 $[O-Li_8]$, 后者为主团簇. 大原子为 O, 小原子为 Li

Fig. 7. Clusters in anti-fluorite Li_2O , $[Li-O_4]$ and $[O-Li_8]$ (principal cluster). Large spheres represent O and small spheres represent Li.

类似于碱金属, 碱土金属 CaO , MgO , BaO 也不能形成玻璃, 而是充当网络外体的角色, 只能以八面体填充基础四面体网络的间隙. 这几种碱土金属均为 $NaCl$ 结构, 以 CaO 为代表 (图 8).

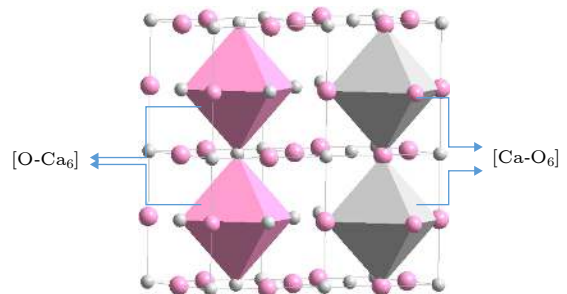


图 8 $NaCl$ 结构 CaO 的团簇 $[Ca-O_6]$ 与 $[O-Ca_6]$, 前者为主团簇. 大原子为 O, 小原子为 Ca

Fig. 8. Clusters in $NaCl$ structure of CaO , $[Ca-O_6]$ (principal cluster) and $[O-Ca_6]$. Large spheres represent O and small spheres represent Li.

3.3 网络中间体

不能单独形成玻璃, 其作用介于网络形成体和网络外体之间. 在阳离子配位数为 3 和 4 时, 起网络形成体 (补网) 作用. 常见的氧化物有 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , BeO , ZnO 等^[20,21].

3.3.1 Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3

Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 这 3 种氧化物具有相同的结构, 以 Al_2O_3 为例说明. 在 Al_2O_3 中, Al^{3+} 有较高的配位数 6, 使氧倾向于紧密排列, 故有利于调整成为有规则排列的晶体, Al_2O_3 有十几种晶型, 常见的有 α 和 γ .

α - Al_2O_3 空间群为 $R\bar{3}c$, No.167, 点阵常数 $a = 0.47541 \text{ nm}$, $c = 1.2992 \text{ nm}$. 其单胞中有 2 个非等效占位 Al 和 O, 相应的团簇为 $[\text{Al-O}_6]$ 和 $[\text{O-Al}_4]$ (图 9). 阳离子为心的团簇 $[\text{Al-O}_6]$ 是主团簇, 其构建的类分子结构单元为 $[\text{Al-O}_6]\text{Al}_3$, $e/u = 48$. 该式是通用化学式的两倍. 而以阴离子 O 为心的团簇, 相应的结构单元表述为 $[\text{O-Al}_4]\text{O}_5$, 与前者相比, 形式相同, 但连接原子个数较多.

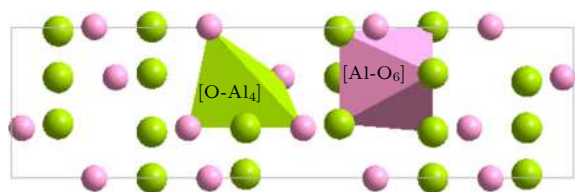


图 9 α - Al_2O_3 中的团簇: 四面体 $[\text{O-Al}_4]$ 与八面体 $[\text{Al-O}_6]$ (主团簇), 小原子为 Al
Fig. 9. Clusters in α - Al_2O_3 unit cell, including $[\text{O-Al}_4]$ and $[\text{Al-O}_6]$ (principal cluster). Small spheres represent Al.

γ - Al_2O_3 为 Al_2MgO_4 (尖晶石结构), 空间群为 $Fd\bar{3}m$, No.227, 点阵常数 $a = 0.79471 \text{ nm}$. 对于尖晶石 Al_2MgO_4 , 单胞中有 3 个非等效占位: Mg, Al, O, 以它们为心的团簇有 $[\text{O-MgAl}_3]$, $[\text{Mg-O}_4]$, $[\text{Al-O}_6]$, 其中 $[\text{Mg-O}_4]$ 是主团簇, 类分子结构单元是阳离子 Mg 为心的 $[\text{Mg-O}_4]\text{Al}_2$, 其中 $e/u = 32$, 这恰巧与通常使用的化学式 Al_2MgO_4 相同. 类似地, 可以构建以 Al 和 O 为心的结构单元, 分别为 $[\text{Al-O}_6]\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{O}_2$ 和 $[\text{O-MgAl}_3]\text{O}_7\text{AlMg}$. 对于氧化铝, Al 占据 Mg 位置, 因此同时形成四面体和八面体团簇, 主团簇因此为 $[\text{Al-O}_4]$ (图 10), 此时相的成分式为 Al_3O_4 . 由于 Al_2MgO_4 的类分子结构单元是 $[\text{Mg-O}_4]\text{Al}_2$, 满足八电子规则 ($e/u = 32$). 据

此, γ - Al_3O_4 的类分子结构单元应该为 $[\text{Al-O}_4]\text{Al}_2$, 注意到, 这个成分式 Al_3O_4 与名义成分 Al_2O_3 不一致, 而且 $e/u = 33$, 非 8 的整数倍, 因此必须调整化学成分到名义相成分 (是 Al_2O_3 的整数倍), 故类分子结构单元只能是 $[\text{Al-O}_4]\text{O}_2\text{Al}_3$, $e/u = 48$, 这与 α 型的 $[\text{Al-O}_6]\text{Al}_3$ 在形式上一致. 再次说明, 同素异构体的类分子结构单元一般是一致的, 这里两个结构的变化只涉及到 6 配位的 O (α 型) 转变为 4 配位 (γ 型), 而多余的两个 O 移到连接位置.

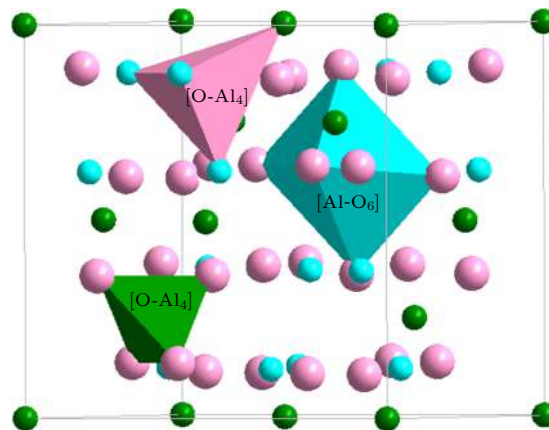


图 10 γ - Al_2O_3 (Al_2MgO_4 尖晶石结构) 中的团簇, 含有两种四面体 $[\text{O-Al}_4]$ 和 $[\text{Al-O}_4]$ (主团簇) 与一种八面体 $[\text{Al-O}_6]$, 小原子为 Al
Fig. 10. Clusters in γ - Al_2O_3 (Al_2MgO_4 structure), including $[\text{O-Al}_4]$, $[\text{Al-O}_4]$ (principal cluster), and $[\text{Al-O}_6]$. Small spheres represent Al.

同时存在四面体和八面体的事实说明, Al 在硅酸盐玻璃中, 虽然易于形成八面体而作为网络外体存在, 但是在一定情况下 (类似于 B, 在存在碱或者碱土元素时), 亦能生成四面体而直接参与网络构建.

3.3.2 BeO, ZnO

ZnO 的结晶态有 3 种晶体结构^[22]: 闪锌矿相 (立方 ZnS 结构)、岩盐相 (NaCl 结构)、纤锌矿相 (六方 ZnS 结构). ZnO 在玻璃中一般以 $[\text{Zn-O}_6]$ 作为网络外体氧化物存在, 但在某些情况下也可以形成 $[\text{Zn-O}_4]$ 进入玻璃网络结构, 比如作为晶核剂时^[23,24]. BeO 与 ZnO 一样有闪锌矿相、岩盐相、纤锌矿相这 3 种相结构^[25,26], 其稳定结构、在玻璃中的存在情况均与 ZnO 一致.

闪锌矿相 ZnO 空间群为 $F\bar{4}3m$, 点阵常数 $a = 0.4629 \text{ nm}$, 只能在立方衬底上外延生长, 是高温时的一个亚稳态相. 其结构含有两个四面体,

$[\text{Zn-O}_4]$ 和 $[\text{O-Zn}_4]$ (图 11(a)). 前者更加密堆而成为主团簇. 相应的结构单元为 $[\text{Zn-O}_4]\text{Zn}_3$ 和 $[\text{O-Zn}_4]\text{O}_3$, $e/u = 32$.

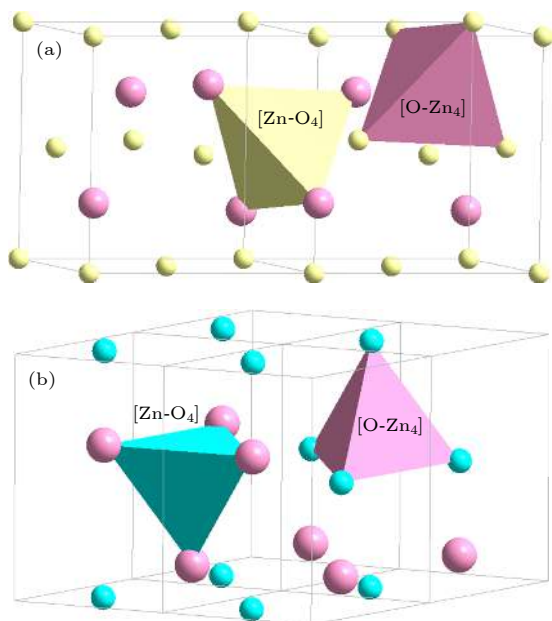


图 11 ZnO 的单元结构, 小原子为 Zn (a) ZnO ($F43m$); (b) ZnO ($P6_3mc$)
Fig. 11. The cell structure of ZnO, and small spheres represent Ti: (a) ZnO ($F43m$); (b) ZnO ($P6_3mc$).

常温常压下, ZnO 最稳定的构型是六方纤锌矿结构^[21], 即六方 ZnS 结构, 空间群 $P6_3mc$, 点阵常数 $a = 0.32494 \text{ nm}$, $c = 0.5203814 \text{ nm}$. ZnO (ZnS 相) 晶胞中有两个非等效占位 Zn 和 O, 以它们为心的团簇是四面体的 $[\text{Zn-O}_4]$ 和 $[\text{O-Zn}_4]$ (图 11(b)), 其中 $[\text{Zn-O}_4]$ 为主团簇, 构建的类分子式为 $[\text{Zn-O}_4]\text{Zn}_3$, $e/u = 32$, 该式是通用化学式的 4 倍. 以阴离子 O 为心得到的结构单元形式及连接原子个数均与其完全相同, 为 $[\text{O-Zn}_4]\text{O}_3$.

ZnO(NaCl 结构, 空间群 $Fm\bar{3}m$, No.225) 点阵常数 $a = 0.42709 \text{ nm}$, 单胞中两个非等效占位是 Zn 和 O, 以它们为心的团簇是 $[\text{Zn-O}_6]$, $[\text{O-Zn}_6]$ (图 12), 均为八面体结构. Zn 的离子半径为 0.074 nm , 从原子密堆看, $[\text{Zn-O}_6]$ 的密堆性比 $[\text{O-Zn}_6]$ 好, 为主团簇, 其相应的类分子结构单元是阳离子为心的 $[\text{Zn-O}_6]\text{Zn}_5$, $e/u = 48$, 该式是通用化学式的 6 倍. 以阴离子 O 为心得到的结构单元形式与前者完全相同.

可见, 化合物 BeO 和 ZnO 同时能形成四面体和八面体, 因此能够同时进入四面体网络和以八面体填充间隙, 属于中间体.

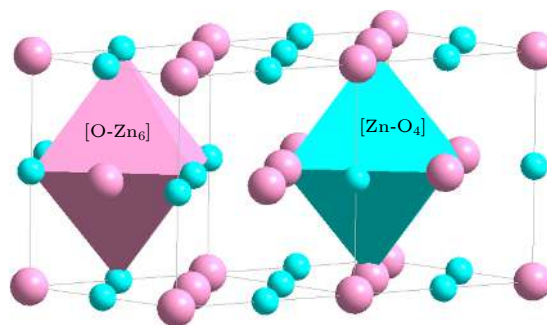


图 12 ZnO(NaCl 结构) 中的八面体团簇 $[\text{Zn-O}_6]$ 与 $[\text{O-Zn}_6]$, 前者为主团簇. 小原子为 Zn

Fig. 12. Octahedral clusters $[\text{Zn-O}_6]$ (principal cluster) and $[\text{O-Zn}_6]$ in ZnO (NaCl structure). Small spheres represent Zn.

3.3.3 TiO_2

TiO_2 晶体主要以 3 种形式存在自然界中, 分别是金红石、锐钛矿及板钛矿, 其中金红石型相结构是 TiO_2 中最常见的晶体形式, 也是热力学最稳定的晶体形式. 金红石相结构的 $\text{TiO}_2(P4_2/mnm$, No.136, 图 13(a)), 八面体 $[\text{Ti-O}_6]$ 为主团簇, 相应的类分子式为 $[\text{Ti-O}_6]\text{Ti}_2$, $e/u = 48$, 该式是通用化学式的 3 倍. 而以 O 为心的结构单元表述为 $[\text{O-Ti}_3]\text{O}_5$, $e/u = 48$, 形式和连接原子个数与前者均相同.

锐钛矿相的空间群为 $I4_1/amd$, No.141, 点阵常数 $a = 0.37851 \text{ nm}$, $c = 0.95146 \text{ nm}$. 有两个非等效位点: Ti, O 为心的团簇分别为 $[\text{Ti-O}_6]$, $[\text{O-Ti}_3]$ (图 13(b)). 与金红石相的一样, 八面体 $[\text{Ti-O}_6]$ 为此相的主团簇, 类分子结构单元为 $[\text{Ti-O}_6]\text{Ti}_2$, $e/u = 48$, 该式是通用化学式的 3 倍.

板钛矿相空间群为 $Pbca$, No.61, 点阵常数 $a = 0.9166 \text{ nm}$, $b = 0.5436 \text{ nm}$, $c = 0.5135 \text{ nm}$. 有 3 个非等效位点: O1, O2, Ti. 以 Ti 为心的团簇为 $[\text{Ti-O}_6]$, 以 O1 和 O2 为心的团簇均为 $[\text{O-Ti}_3]$ (图 13(c)). 和前面两种结构一样, $[\text{Ti-O}_6]$ 为此相的主团簇, 类分子结构单元为 $[\text{Ti-O}_6]\text{Ti}_2$, $e/u = 48$, 该式是通用化学式的 3 倍. 以 O1 和 O2 为心的相团簇式为 $[\text{O-Ti}_3]\text{O}_5$, $e/u = 48$.

TiO_2 还有一种异构体 (表 2), 空间群为 $P2_1/m$, No.11, 点阵常数 $a = 1.2178710 \text{ nm}$, $b = 0.374122 \text{ nm}$, $c = 0.652495 \text{ nm}$. 有 6 个非等效位点: O1, O2, O3, O4, Ti1, Ti2. 以 Ti1 和 Ti2 为心的团簇分别为四边形 $[\text{Ti-O}_4]$ 和三角形 $[\text{Ti-O}_3]$ (图 13(d)), 完全独立, 但由密堆性可知应选 $[\text{Ti-O}_4]$

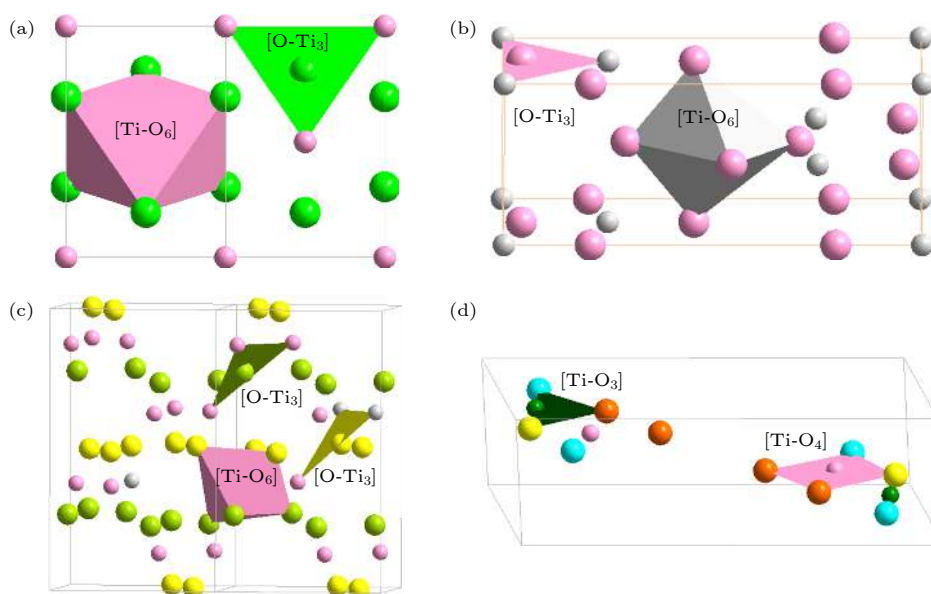


图 13 TiO_2 的单体结构, 小原子为 Ti (a) $\text{TiO}_2(P4_2/mnm)$; (b) $\text{TiO}_2(I4_1/amd)$; (c) $\text{TiO}_2(Pbca)$; (d) $\text{TiO}_2(P2_1/m)$

Fig. 13. The cell structure of TiO_2 , and small spheres represent are Ti: (a) $\text{TiO}_2(P4_2/mnm)$; (b) $\text{TiO}_2(I4_1/amd)$; (c) $\text{TiO}_2(Pbca)$; (d) $\text{TiO}_2(P2_1/m)$.

为主团簇. 其相应的相成分式 $[\text{Ti-O}_4]\text{Ti}$ 和 $[\text{Ti-O}_3]\text{TiO}$, 即所构建的类分子结构单元为 $[\text{Ti-O}_4]\text{Ti}$ 和 $[\text{Ti-O}_3]\text{TiO}$, $e/u = 32$, 该式是通用化学式的 2 倍. 以 O1, O2, O3 为心的团簇均为 $[\text{O-Ti}_2]$, 构建的结构单元为 $[\text{O-Ti}_2]\text{O}_3$, 以 O4 为心的团簇为 $[\text{O-Ti}_1]\text{O}_3\text{Ti}$.

TiO_2 结构以 $[\text{Ti-O}_6]$ 八面体团簇为主要特征, 因此一般置于网络之外, 填充四面体网络的间隙; 但是, 正如空间群 $P2_1/m$, No.11 的结构所示, 该结构也能呈现 $[\text{Ti-O}_4]$ 四边形和类似于 B_2O_3 的三角形网络, 从而参与硅酸盐的基础四面体网络的构建, 因此属于中间体.

4 结论与展望

本文利用团簇加连接原子模型解析了硅酸盐玻璃中氧化物结构, 给出了这些氧化物的类分子结构单元. 发现玻璃体系中的氧化物主要以三角形、四面体、立方体、八面体团簇结构存在, 网络形成体的氧化物主要以三角形或者四面体团簇存在, 如常见的网络形成体 SiO_2 , 其类分子式为 $[\text{Si-O}_4]\text{Si}$, $e/u = 32$, 形成四面体网络. 网络中间体氧化物既可以形成八面体又可以形成四面体团簇, 当中间体进入网络形成体里时以四面体存在, 例如 Al_2O_3 主要形成八面体团簇, 但是在碱和碱土金属存在时可形成四面体而参与网络构建. 网络外体氧化物以

立方体和八面体团簇为主, 例如碱金属化合物 Li_2O 的类分子结构单元为 $[\text{O-Li}_8]\text{O}_3$, 碱土氧化物 MgO 的类分子结构单元为 $[\text{Mg-O}_6]\text{Mg}_5$. 这些类分子结构单元无一例外, 均满足八电子规则, 具有分子属性.

玻璃中氧化物类分子结构单元概念的提出, 将为后续玻璃成分设计的研究工作打下基础. 实际的玻璃中包含多种氧化物组元, 研究其结构模型不仅涉及氧化物本身, 更需要建立各种结构单元的连接方式, 我们将在下一步的工作中逐步确定.

参考文献

- [1] Wang J C 2015 *China Industry Review* 0 4 (in Chinese) [王建成 2015 中国工业评论 0 4]
- [2] Ma Y P 2019 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [马艳平 2019 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [3] Ma Y P, Dong D D, Wu A M, Dong C 2018 *Inorg. Chem.* 57 710
- [4] Nuernberg F, Kuehn B, Rollmann K *Metrology of Fused Silica Laser-Induced Damage in Optical Materials* Boulder, Colorado, United States, September 25 2016, p10014
- [5] Salmon P S 2002 *Nat. Mater.* 1 7
- [6] Elliot S R 1984 *Physics of Amorphous Materials* (London: Longman) pp20-27
- [7] Scholze H 1992 *Appl. Opt.* 31 31
- [8] Dong C, Wang Z J, Zhang S, Wang Y M 2020 *Int. Mater. Rev.* 65 286
- [9] Dong C, Dong D D, Wang Q 2018 *Acta Mater* 54 293 (in Chinese) [董闯, 董丹丹, 王清 2018 金属学报 54 293]
- [10] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G,

- Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [11] Han G, Qian J, Li F, Yuan L, Quan S G, Wang Q, Wang Y M, Dong C, Peter Häusslerl 2011 *Acta. Mater.* **59** 5917
- [12] Du J, We B, Melnik R, Yoshiyuki K 2014 *Acta. Mater.* **75** 113
- [13] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2010 *Phil. Mag. Lett.* **90** 683
- [14] Dong D D, Zhang S, Wang Z J, Dong C, Häusslerl P 2016 *Mater. Des.* **96** 115
- [15] Dong D D 2017 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [董丹丹 2017 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [16] Zhang S 2019 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of technology) (in Chinese) [张爽 2019 博士学位论文 (大连: 大连理工大学)]
- [17] Lewis G N 1916 *J. Am. Chem. Soc.* **38** 762
- [18] Miracle D, Sanders W, Senkov O N 2003 *Philos. Mag.* **83** 2409
- [19] Villars P, Calvert L D 1985 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data For Intermetallic Phases* (Ohio, USA: American Society for Metals) pp2579–2580
- [20] Zhou Y Y, Zhang X Y 2014 *Glass Chemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) pp220–225 (in Chinese) [周艳艳, 张希艳 2014 玻璃化学 (北京: 化学工业出版社) 第220—225页]
- [21] Tian Y L, Sun S B 2009 *New Glass Technology* (Version 1) (Beijing: China Light Industry Press) pp25–30 (in Chinese) [田英良, 孙诗兵 2009 新编玻璃工艺学 (北京: 中国轻工业出版社) 第25—30页]
- [22] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Chong S J, Morkoç H 2005 *Appl. Phys.* **98** 041301
- [23] Yu X H 2015 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: China University of Geosciences) (in Chinese) [余小红 2015 博士学位论文 (武汉: 中国地质大学)]
- [24] Dai P Z, Qi P, Jiang F C, Lu M M 2006 *Journal of Qingdao University* **19** 22 (in Chinese) [戴培赞, 戚凭, 姜富城, 鲁萌萌 2006 青岛大学学报 **19** 22]
- [25] Hazen R M, Finger L W 1986 *J. Appl. Phys.* **59** 372 8
- [26] Boettger J C, Wills J M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8965

Molecule-like structural units in silicate-glass-forming oxides*

Wan Fa-Qi¹⁾ Ma Yan-Ping^{1)†} Dong Dan-Dan²⁾ Ding Wan-Yu³⁾
Jiang Hong^{1)5)‡} Dong Chuang³⁾⁴⁾ He Jian-Xiong⁵⁾

1) (*Key Laboratory of Special Glass of Hainan Province and State Key Laboratory of South China Sea Resources Utilization, Hainan University, Haikou 570228, China*)

2) (*College of Physical Science and Technology, Dalian University, Dalian 116622, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*)

4) (*Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

5) (*Hainan Zhonghang Special Glass Technology Co., Ltd. & State Key Laboratory of Special Glass, Haikou 579124, China*)
(Received 15 December 2019; revised manuscript received 13 May 2020)

Abstract

Silica glasses are composed of multi-oxides, apart from the major component silica. Though it is a general practice in the industries to prepare glasses at specific oxide ratios, the composition rule is largely missing, complicated by the implication of multi-oxides. Necessarily, their interpretation is rooted in chemical units, on which the specific compositions depend. However, in silica glasses the inter-atomic bonding network is continuous and there is no weak bonds, like the inter-molecular ones in molecular compounds, to define molecular entities that carry the chemical information of the materials. As the first stage towards understanding the composition rule, the present paper introduces a new method, so-called the cluster-plus-glue-atom model, to unveil the molecule-like structural units of the glass-relevant oxides. It is pointed out that their respective contributions to the construction of glass networks originate from their characteristic cluster structures, and from which molecule-like structural units are proposed that represent the smallest structural units of these oxides. Oxides participating in the glass network formation mainly present triangular or tetrahedral clusters which are required for a three-dimensional glassy network. For example, the basic network former SiO_2 is formulated as $[\text{Si-O}_4]\text{Si}$ and contains 32 valence electrons. The intermediate oxides are characterized by the simultaneous formation of both octahedra and tetrahedra. The network modifiers present mainly cubes and octahedra. It is confirmed that the molecule-like structural units of the glass-formation oxides all meet octet rule (that is, the total number of valence electrons contained in each structural unit is an integer multiple of 8), just like common molecules. The proposed concept of molecular structural units sheds a new light on understanding the composition rule of silicate glasses and can eventually solve the long-standing problem of composition design of silica glasses.

Keywords: silicate glasse, oxide, cluster plus glue atom model, molecule-like structural unit

PACS: 61.66.Fn, 66.70.Hk, 81.05.Pj, 81.05.Je

DOI: 10.7498/aps.69.20191892

* Project supported by the Key Scientific & Technological Project of Hainan Province, China (Grant No. ZDKJ2017011), the Natural Science Foundation of China (Grant No. 51761010), and the Research Lab Construction of Hainan University, China (Grant No. ZY2019 HN09).

† Corresponding author. E-mail: myp@hainanu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: jhong63908889@sina.com