

УДК 666.1:681.3.06

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА ЛАНТАНА La_2O_3 НА СТРОЕНИЕ НАДСТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ В ЩЕЛОЧНЫХ БОРАТАХ

© 2023 г. Б. С. Воронцов^а, В. В. Москвин^а, И. А. Бабина^{б, *}^аКурганский госуниверситет, Курган, Россия^бГОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: babina_inga@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Показано существенное изменение структурно-чувствительных свойств в эксперименте модифицирования расплава (или стекла) системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ оксидом лантана La_2O_3 с разрушением надструктурных единиц при попадании атомов лантана, так как небольшие добавки оксидов редкоземельных металлов приводят к существенному изменению свойств расплавов щелочных боратов. Молекулярные модели некоторых из надструктурных единиц, строение и свойства которых рассчитывались полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7: в результате процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям, и практически одинаковое значение теплоты образования. Надструктурная единица рассмотренного типа сохраняется, при этом ее характеристики изменяются: возрастает занимаемый объем, вновь образованная связь становится менее прочной и увеличивается степень ее ионности.

Ключевые слова: структурные фрагменты, атом лантана, молекулярные модели, модифицирование, надструктурные единицы, модельный эксперимент

DOI: 10.31857/S0235010623030118, **EDN:** PRFFNS

ВВЕДЕНИЕ

Аномалию некоторых структурно-чувствительных свойств щелочных боратов закономерно объясняют наличием в них, так называемых надструктурных единиц [1–3]. Общеизвестно, что небольшие добавки оксидов редкоземельных металлов приводят к существенному изменению свойств расплавов щелочных боратов [4, 5]. В этой статье мы предположили, что такое модифицирование влияет на количество, состав и строение надструктурных единиц и, таким образом, приводит к изменению свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данное предположение проверялось на молекулярных моделях структурных фрагментов оксидов системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ с модификатором La_2O_3 . Были построены молекулярные модели некоторых из надструктурных единиц, строение и свойства которых рассчитывались полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7 [6].

Далее проведен эксперимент, поставленный с целью ответа на следующие вопросы:

1. Способствует ли замена атомов бора в тройной координации на трехкоординированный лантан формированию надструктурных единиц или наоборот их разрушению?

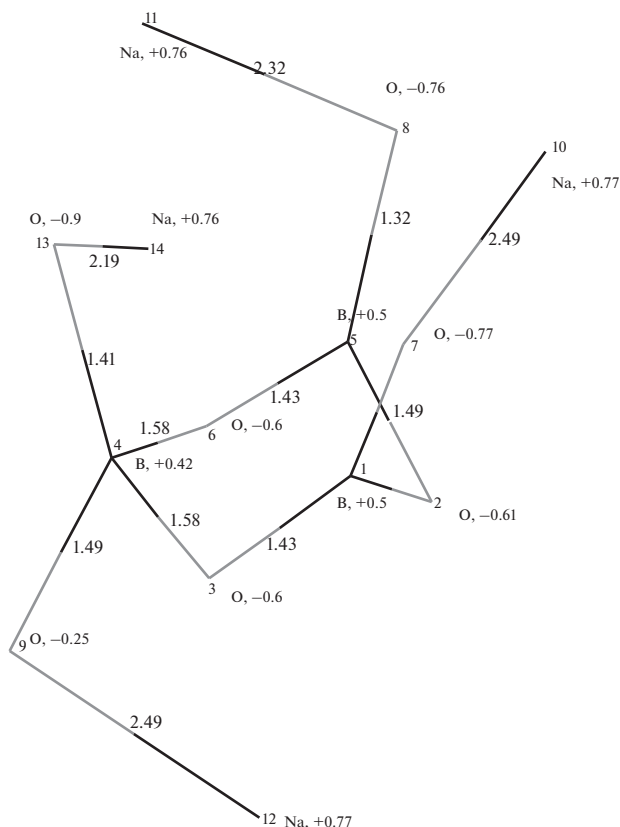


Рис. 1. Распределение заряда и длины связей в модели $B_3Na_4O_7$.

2. Способствует ли замена атомов бора в положениях с четверной координацией на атомы лантана стабилизации надструктурных единиц?

При эксперименте был использован квантовохимический полуэмпирический метод PM7 для расчета геометрии элементарной ячейки, так как данный подход более адаптирован к моделированию кристаллических структур, и только в нем имеются параметры для атомов лантана. Неэмпирические методы также не могут быть применены в виду отсутствия для них базисных функций атомов редкоземельных элементов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первая из моделей соответствует надструктурной единице с формулой $B_3Na_4O_7$ – триборатная единица. Названия и формулы атомарного строения надструктурных единиц соответствуют работам [1–3].

Структура построена присоединением к борксольному кольцу дополнительного фрагмента $-O-Na$, так что в модели появляется один четырехкоординированный атом бора. Модель после оптимизации со значениями длин связей и зарядами на атомах показана на рис. 1.

Полученные в расчете данные свидетельствуют о том, что присоединение дополнительного фрагмента $-O-Na$ (иначе увеличение координации бора от трех до четырех) возмущает только часть модели, непосредственно связанную с атомом $B(IV)$. Увели-

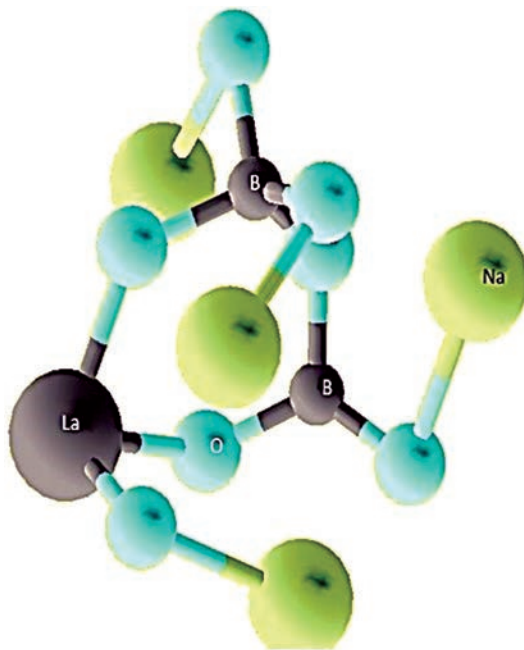


Рис. 2. Надструктурная единица, полученная после замены B-La в $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_4$.

чиваются длины мостиковых связей $\text{B(IV)}-\text{O}-(\text{B(III)})$ до $1.58 \text{ \AA}$ и часть электронной плотности (-0.4 заряда электрона) перетекает от BO_4 на мостиковые связи в кольце.

В результате замены трехкоординированного атома бора на атом лантана во фрагменте структуры $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_4$ и последующей оптимизации получена модель, показанная на рис. 2.

В результате этой замены изменяется только окружение того “узла”, в котором произведена замена. Окружающие его атомы кислорода стягивают с атома лантана заряд 1.65 (вместо 0.5 в случае бора). Теплота образования в результате замены уменьшается на 123 кДж/моль .

Таким образом, в данном примере надструктурная единица рассмотренного типа сохраняется, при этом ее характеристики изменяются. Возрастает, занимаемый ей объем, а вновь образованная связь менее прочна и больше степень ее ионности.

Замена в данной модели четырехкоординированного бора на атом лантана приводит к разрушению кольца. Длина одной из связей $\text{B(IV)}-\text{O}-(\text{B(III)})$ — возрастает до $5.34 \text{ \AA}$, при том же объеме, что и в модели на рис. 2.

Пентаборатная группировка, как видно из рис. 3 достаточно симметрична. В ней длины однотипных связей примерно одинаковы и равны в среднем: $\text{B(IV)}-\text{O}-(\text{B(III)})$ — 1.47 ; $\text{B(III)}-\text{O}-(\text{B(III)})$ — 1.40 ; $\text{B}-\text{O}-(\text{Na})$ — $1.32 \text{ \AA}$. Исключение составляют связи $\text{O}-\text{Na}$. Три из них примерно одинаковы и равны в среднем $2.46 \text{ \AA}$, четвертая же (на рис. 3 вверху, справа) равна $4.25 \text{ \AA}$. По существу, четвертый атом натрия удален от основной группировки и не связан с ней химически. Действительно, заряды всех атомов натрия примерно одинаковы и равны $+0.81$; заряды атомов кислорода в коротких связях $\text{O}-\text{Na}$ равны в среднем -0.81 , а в длинной связи — -0.18 .

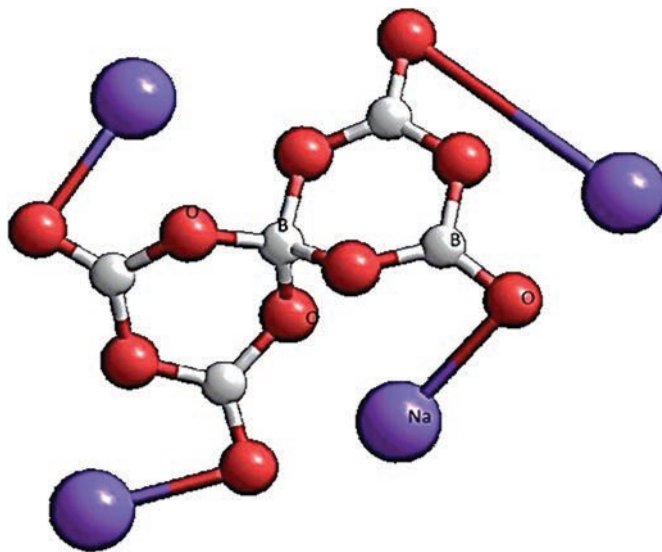


Рис. 3. Пентаборатная надструктурная единица $B_5O_{10}Na_4$.

Замена в пентаборатной группировке четырех-координированного атома бора на атом лантана фактически приводит к разрушению четверной координации с сохранением только одного трехчленного кольца (рис. 4).

Различные ракурсы шаровой модели этой группировки (рис. 5), построенной с учетом атомных радиусов, однозначно свидетельствуют о тройной координации по кислороду, как атома лантана, так и всех атомов бора.

Для сохранения симметрии в модели, приведенной на рис. 3, на лантан были заменены два атома бора с тройной координацией (№ 1 и № 14 на рис. 4).

В результате модель качественно сохранилась, но произошла ее трансформация. Объем модели увеличился на 25%, теплота образования снизилась на 270 кДж/моль; существенно увеличилась степень ионности связей, потенциал ионизации при этом остался практически неизменным.

Возможность образования дипентаборатной надструктурной единицы проверялась двумя полуэмпирическими методами: MNDO и PM7. После процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям. Оба метода дают практически одинаковое значение теплоты образования 4100 кДж/моль. На рис. 6 показана модель с нумерацией атомов, полученная методом PM7.

После замены в модели на рис. 6 атома B4 на атом лантана La и последующей оптимизации получена модель, показанная в двух ракурсах на рис. 7.

Если в исходной модели имелась выделенная плоскость борокислых колец, то после замены модель становится практически сферической. Эта сферическая область ограничена пятью положительно заряженными атомами натрия и также положительно заряженным атомом лантана.

Внутри этой области все атомы бора четко трех-координированы по кислороду. До замены атом бора № 4 (рис. 6) имел заряд +0.5, у находящихся вблизи него на расстояниях примерно 1.5 Å атомов кислорода заряд был равен -0.6.

В этом же узле заряд атома лантана +1.9. Координируемые им 4 атома кислорода удаляются на расстояние 2.2 Å, и их заряд увеличивается до -0.94. Заряды атомов бо-

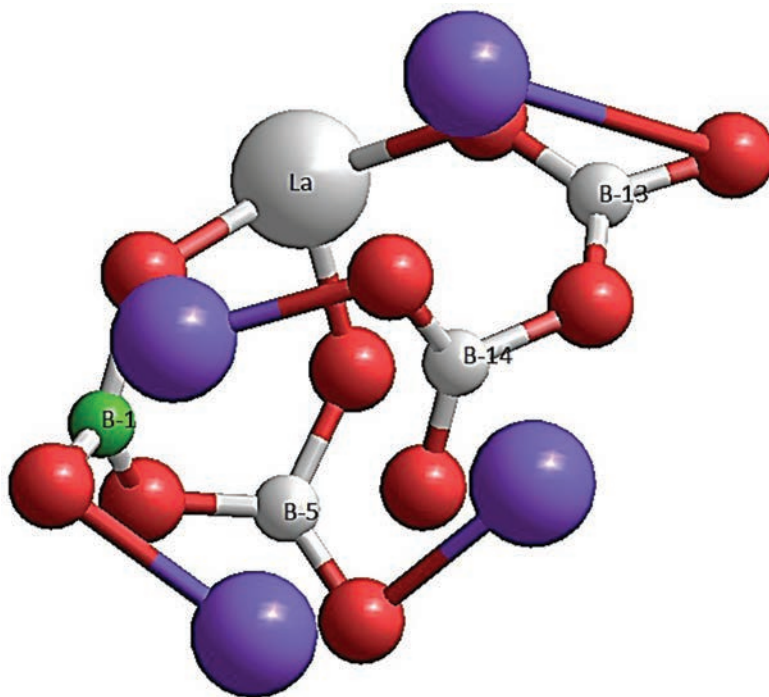


Рис. 4. Оптимизированная геометрия пентаборатной группировки после замены четырех-координированного бора на лантан (шаро-стержневая модель с нумерацией атомов бора).

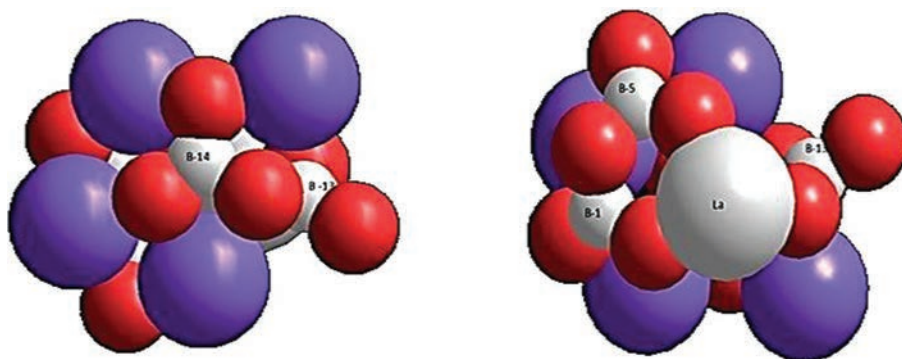


Рис. 5. Шаровая модель пентаборатной группировки после замены четырех-координированного атома бора на атом лантана.

ра, находящихся в следующей координационной сфере, при этом практически не изменяются в результате замены. Эти данные свидетельствуют об увеличении степени ионности вновь образованных связей. Теплота образования данной надструктурной единицы при этом уменьшается на 140 кДж/моль (3.5%). Замена второго четырех-ко-

ординированного атома бора (атом № 1 на рис. 2) на атом лантана приводит к дальнейшему снижению теплоты образования (на 1.8%). При этом модель становится при этом более “рыхлой” – ее размер увеличивается и утрачивается сферическая симметрия.

При замене трех-координированного атома бора, который расположен напротив четырех-координированного атома бора, дипентаборатная надструктурная единица сохраняется, Теплота ее образования уменьшается на 58 кДж/моль, объем возрастает на 4%, потенциал ионизации не изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный эксперимент показывает, что при модифицировании расплава (или стекла) системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ оксидом лантана La_2O_3 привело к существенному изменению структурно-чувствительных свойств разрушение надструктурных единиц при попадании атомов лантана в позиции четырех-координированных атомов бора. Расчет полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7 показал, что в результате процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям, и практически одинаковое значение теплоты образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 45–54.
2. Wright A.C., Sinclair R.N., Crimley D.I., Hulme R.A., Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A.C., Feller S.A., Meyer B.M., Royle M.L., Wilkerson D.L. Borate glasses, superstructural units and the random network theory 1 // *Glass Physics and Chemistry*. 1996. **22**. № 4. P. 268–278.
3. Осипова Л.М., Осипов А.А., Быков В.Н. Структура высоко-щелочных расплавов литиево-боратной системы по данным колебательной спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2007. **33**. № 5. С. 669–677.
4. Истомин С.А., Хохряков А.А., Иванов А.В., Ченцов В.П., Рябов В.В., Корчемкина Н.В. Плотность натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) // *Тр. XII Российского семинара “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”*, Курган. 2014. С. 84–85.
5. Рябов В.В., Истомин С.А., Иванов А.В., Пайвин А.С. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho) // *Тр. XII Российского семинара “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”*. Курган. 2014. С. 87–88.
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
7. Большая энциклопедия нефти и газа. <http://ngpedia.ru>.
8. Справочник химика. <http://chem21.info/info/1003278>.
9. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
10. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.
11. Vorontsov B.S., Solodovnikov V.M., Usanin Y.M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // *Summaries of X National scientific and technical conference “Glass and fine ceramics”*. Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
12. De war M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. of Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.

14. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computation Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://Open MOPAC.net>.

MODIFICATION OF LANTHANUM OXIDE La_2O_3 ON THE STRUCTURE OF SUPRASTRUCTURAL UNITS IN ALKALI BORATS

B. S. Vorontsov¹, V. V. Moskvina¹, I. A. Babina²

¹Kurgan State University, Kurgan, Russia

²South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

It shows a significant change in structurally sensitive properties in the experiment of modifying a melt (or glass) of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ system with lanthanum oxide La_2O_3 with the destruction of superstructural units when lanthanum atoms hit, since small additions of rare earth metal oxides lead to a significant change in the properties of alkali borate melts. Molecular models of some of the superstructural units, the structure and properties of which were calculated by semi-empirical quantum chemical methods with MNDO and PM7 parameters: as a result of the optimization procedure, both methods lead to models that are qualitatively close, but differ in bond lengths, and practically the same value of heat of formation. The superstructural unit of the considered type is preserved, while its characteristics change: the volume occupied by it increases, the newly formed bond is less strong and its ionic degree is greater.

Keywords: structural fragments, lanthanum atom, molecular models, modification, superstructural units, model experiment

REFERENCES

1. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 45–54.
2. Wright A.C., Sinclair R.N., Crimley D.I., Hulme R.A., Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A.C., Feller S.A., Meyer B.M., Royle M.L., Wilkerson D.L. Borate glasses, superstructural units and the random network theory 1 // *Glass Physics and Chemistry*. 1996. **22**. № 4. P. 268–278.
3. Osipova L.M., Osipov A.A., Bykov V.N. Struktura vysoko-shchelochnykh rasplavov litiyevoboratnoy sistemy po dannym kolebatel'noy spektroskopii [The structure of high-alkaline melts of the lithium-borate system according to vibrational spectroscopy data] // *Fizika i khimiya stekla*. 2007. **33**. № 5. P. 669–677. [In Russian].
4. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ivanov A.V., Chentsov V.P., Ryabov V.V., Korchemkina N.V. Plotnost' natriyevoboratnykh rasplavov, soderzhashchikh mekhanoaktivirovannyye dobavki oksidov RZE (La, Ce, Pr, Nd) [Density of sodium borate melts containing mechanically activated additives of REE oxides (La, Ce, Pr, Nd)] // *Tr. XII Rossiyskogo seminar "Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov"*, Kurgan. 2014. P. 84–85. [In Russian].
5. Ryabov V.V., Istomin S.A., Ivanov A.V., Payvin A.S. Vyazkost' natriyevoboratnykh rasplavov, soderzhashchikh mekhanoaktivirovannyye dobavki oksidov RZE (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho) [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated additives of REE oxides (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho)] // *Tr. XII Rossiyskogo seminar "Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov"*, Kurgan. 2014. P. 87–88. [In Russian].
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
7. Bol'shaya entsiklopediya nef'ti i gaza [Big encyclopedia of oil and gas]. <http://ngpedia.ru> [In Russian].
8. Spravochnik khimika [Handbook of a chemist] <http://ngpedia.ru> [In Russian].
9. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
10. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.

11. Vorontsov B.S., Solodovnikov V.M., Usanin Y.M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // Summaries of X National scientific and technical conference "Glass and fine ceramics". Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
12. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
14. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computation Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.