

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 541.65/.654+541.17

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$

© 2023 г. С. Д. Плехович^а, А. Д. Плехович^б, А. М. Кутыин^б, А. В. Будруев^а

^а ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Российская Федерация, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород 603950 Россия

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород 603950 Россия

*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Объект исследования — синтезированные по оригинальному варианту золь-гель метода ультрадисперсные висмут барий боратные стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}x\text{BaO}\text{--}(80-x)\text{V}_2\text{O}_5$, $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO, перспективные для получения функциональных стеклокристаллов, в частности, на основе алюмоиттриевого граната. ДСК анализ полученного шихтового материала с шаровыми частицами размером 0.5 мкм зафиксировал их стеклообразное состояние при температурах 450–475°C. Наличие стекла при столь малых размерах частиц позволило использовать т.н. кластерное приближение в квантово-химическом исследовании геометрической и электронной структуры стекол методом DFT/UB3LYP/LanL2DZ. Рассчитанные ИК спектры поглощения сопоставлены с экспериментальными спектрами полученных дисперсных образцов.

Ключевые слова: висмут барий боратное стекло, структурные фрагменты, ИК-спектр

DOI: 10.31857/S0023119323050108, **EDN:** MZDJPU

ВВЕДЕНИЕ

Оксид бора V_2O_5 — один из основных компонентов стеклообразующих смесей, при малых размерах катиона способен образовывать прочные связи с оксидами металлов в форме боратных солей [1]. В работах [2–5] показано, что боратные стекла прозрачны в значительной части видимого и ИК областях спектра, обладают большими значениями показателя преломления и оптической нелинейности третьего порядка $\chi^{(3)}$.

Исследования кристаллобратов Bi_2O_3 и BaV_2O_4 в работах [6–9] показали, что по своим оптическим и физико-химическим характеристикам они обладают уникальными возможностями для создания нелинейно-оптических материалов. В работе [10] установлено, что увеличением содержания висмута в стеклообразующей системе $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(95-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}5\text{BaO}$ ($x = 20, 35, 50, 70$ мол. %) можно в широких пределах регулировать плотность стекла, увеличивая ее от 4.438 до 8.005 г/см³, а также изменять температуру кристаллизации соответственно от 650 до 400°C. Возрастание плотности с увеличением содержания Bi_2O_3 отмечено и в работе [11] для стекла $40\text{GeO}_2\text{--}20\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}40\text{BaO} : x\text{Bi}_2\text{O}_3$, однако при этом темпе-

ратура стеклования (T_g), показатель преломления и ширина запрещенной зоны уменьшаются. В этой работе также найдена геометрия структурного элемента Bi_2O_3 и стекла $\text{BGG--Bi}_2\text{O}_3$.

Известно [12], что при волновых числах $\nu < 500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах соединений оксида висмута преобладают колебания, относящиеся к висмут-кислородным полиэдрам, в сравнении с колебаниями других структурных единиц. Частоты колебаний группы атомов $[\text{BO}_3]$ в боратах висмута лежат в пределах $\nu_s \sim 850\text{--}960 \text{ см}^{-1}$, $\nu_\gamma \sim 650\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1100\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$, $\delta \sim 500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$; а для тетраэдрической группы $[\text{BO}_4]$ характерны колебания при $\nu_s \sim 740\text{--}890 \text{ см}^{-1}$, $\nu_\gamma \sim 400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$, $\delta \sim 600 \text{ см}^{-1}$. Исследования структуры и геометрии кластеров $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ ($n = 1\text{--}6$) в работе [13] методом квантовой химии DFT в сочетании с функционалом TPSSh показало, что глобальный минимум до $n = 3$ достигается при плоском строении $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$, а для $n = 4\text{--}6$ дает каркасные структуры. Установлено, что устойчивость последних увеличивается с размером кластера.

В работе [14] исследованы теплоемкость, T_g и волюметрические характеристики в интервале температур 300–1000 К для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}$

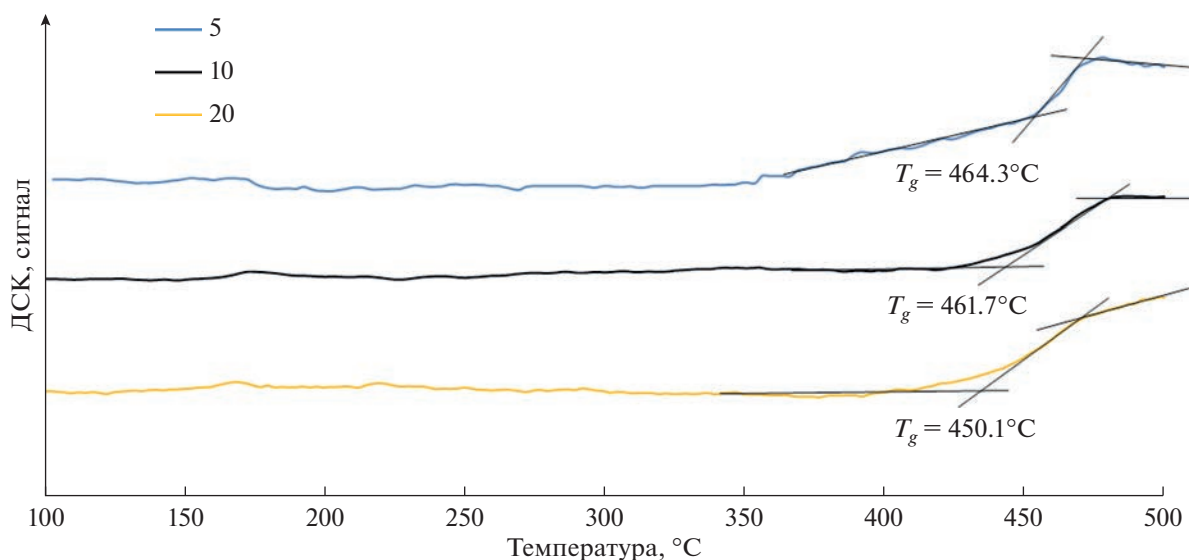


Рис. 1. Результат термического анализа дисперсных образцов $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при $x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx в атмосфере азота при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

$x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих $x = 5, 10, 15$ и 20 мол. % BaO. По полученным данным с учетом установленных характеристик стеклования рассчитаны стандартные термодинамические функции. В работе [15] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика кристаллизации в сочетании с последующим плавлением образовавшихся фаз с изменением состава стеклообразующей системы $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ для $x = 5, 10, 15, 20$ мол. %. Кристаллические фазы определялись методом РФА.

Таким образом, исследование строения, спектральных свойств стекла $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$, совместимого по оптическим, теплофизическим и физико-химическим свойствам с кристаллической фазой алюмоиттриевого граната является актуальной задачей для создания стеклокристаллов оптического назначения.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Порошки стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ получали растворением прекурсоров $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ОСЧ в бидистиллированной воде в заданном мольном соотношении, что обеспечивало гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне.

Подготовленную жидкую смесь компонентов после интенсивного перемешивания направляли в разработанную лабораторную установку, сочетающую последовательные зоны ультразвукового распыления, реакционно-термического превращения жидкофазной аэрозоли в ультрадисперс-

ную шихту и зону ее электростатического улавливания и компактирования в термостатированной коаксиально цилиндрической камере. Получаемая таким способом шихта требуемого состава из частиц шаровой формы позволяет избежать введения дополнительных поверхностных и примесных дефектов — потенциальных центров кристаллизации стекол на стадии размола, присущей традиционному золь-гель методу синтеза шихтового материала.

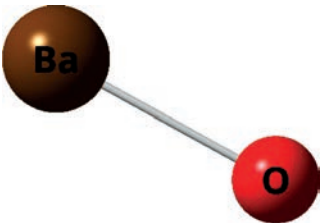
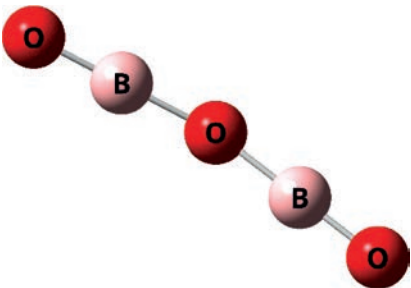
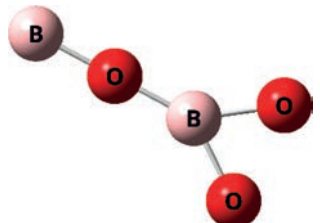
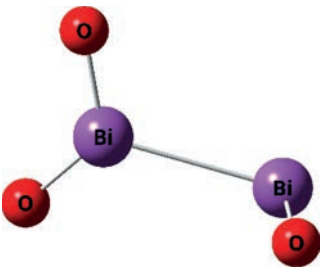
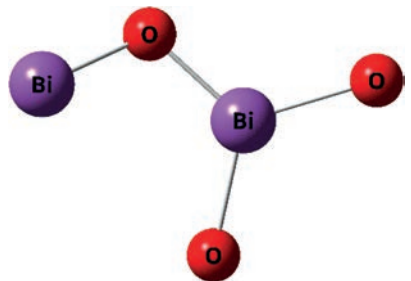
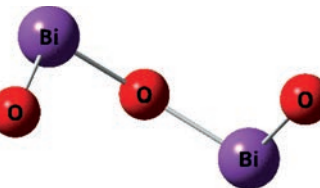
В реализованных условиях синтеза размер частиц не превышал 0.8 мкм с распределением по размеру ± 0.3 мкм. Отметим, что размер получаемых частиц, который контролировался методом DLS, может быть уменьшен разбавлением исходного жидкого раствора.

Представленные на рис. 1 результаты исследования полученной шихты боратов бария и висмута трех составов методом дифференциальной сканирующей калориметрии по наличию характерных для стекол переходов из стекла в переохлажденный расплав при температурах выше $450-470^\circ\text{C}$ для трех составов свидетельствуют о стеклообразном состоянии полученного шихтового материала даже при наноразмерных частицах.

ИК-спектры тонких слоев порошков стекол измерены на Фурье-спектрофотометре “Shimadzu IR Prestige-21” в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Заметим, что используемый в работе кластерный подход к теоретическому построению сетки стекла может отразить схожее влияние краевых эффектов на ИК-спектр при шаровой форме

Таблица 1. Геометрия структурных единиц оксидов в стеках состава $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO)

BaO	B_2O_3	B_2O_3
		
Bi_2O_3	Bi_2O_3	Bi_2O_3
		

стеклообразных микрочастиц, отличающийся от спектра массивных образцов [15].

Оптимальные структуры исследуемых стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих $x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO найдены при использовании квантовохимической программы Gaussian03 [16] по методу DFT с функционалом uB3LYP [17, 18] и базисным набором LanL2DZ, который наиболее подходит для расчетов с требуемой точностью соединений, содержащих в своем составе элементы Hf–Bi, H, Li–La.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стекло в сопоставлении с кристаллом обладает сходным ближним порядком и построено из структурных единиц с практически равными: координационными числами (КЧ) одинаковых атомов, длинами и прочностью однотипных связей, а также близкими валентными углами. Несмотря на сходство указанных характеристик, наблюдаемые явления размягчения стекол, их вязкое течение, происходящие при температурах ниже температуры плавления соответствующих кристаллов [19], определяются большим разнообразием строения структурных фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки (ННС) стекла и их взаимной трансформацией.

Геометрия простейших оксидных структур B, Ba, Bi представлена в табл. 1. Кроме одной очевидной конфигурации оксида бария, для B_2O_3 установлены две возможности в расположении атомов, а для Bi_2O_3 – три.

Г. Келлер [20] предположил, что структура боратного стекла состоит из одинаковых боросольных колец, образованных структурными единицами BO_3 . Развивая идею Г. Келлера, Я. Круг-Моэ предположил, что боратные стекла состоят

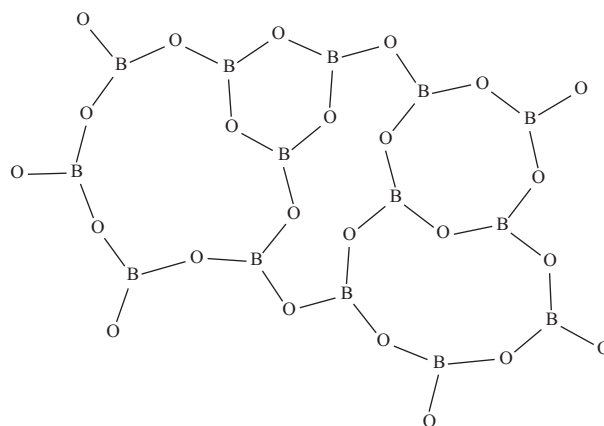
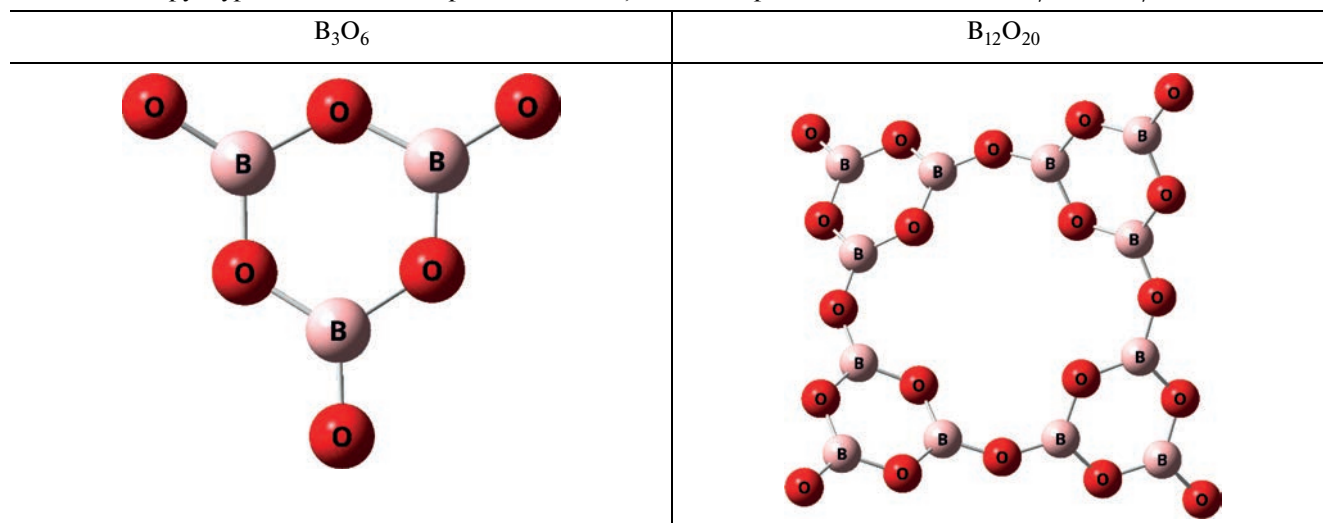
**Рис. 2.** Сетка боратного стекла согласно предположению Г. Келлера и Я. Круг-Моэ.

Таблица 2. Структурные элементы боратного стекла, оптимизированные методом DFT/uB3LYP/LanL2DZ

из неупорядочно соединенных бороксольных колец, геометрия которых схематично показана на рис. 2.

Похожие элементы структуры боратного стекла с квантово-химической оптимизацией геометрии представленные в табл. 2.

Расчет пространственных структур стекол исследуемых составов проводили, используя гео-

метрию структурных элементов согласно табл. 1, 3. Координируя эти элементы между собой, получили геометрические структуры соответствующие исследуемому составу, затем производили расчет ИК-спектра методом DFT\uB3LYP\LanL2DZ и сопоставляли его с ИК-спектром, полученным экспериментальным методом рис. 3. Таким образом рассчитаны геометрии кластеров (табл. 3) для со-

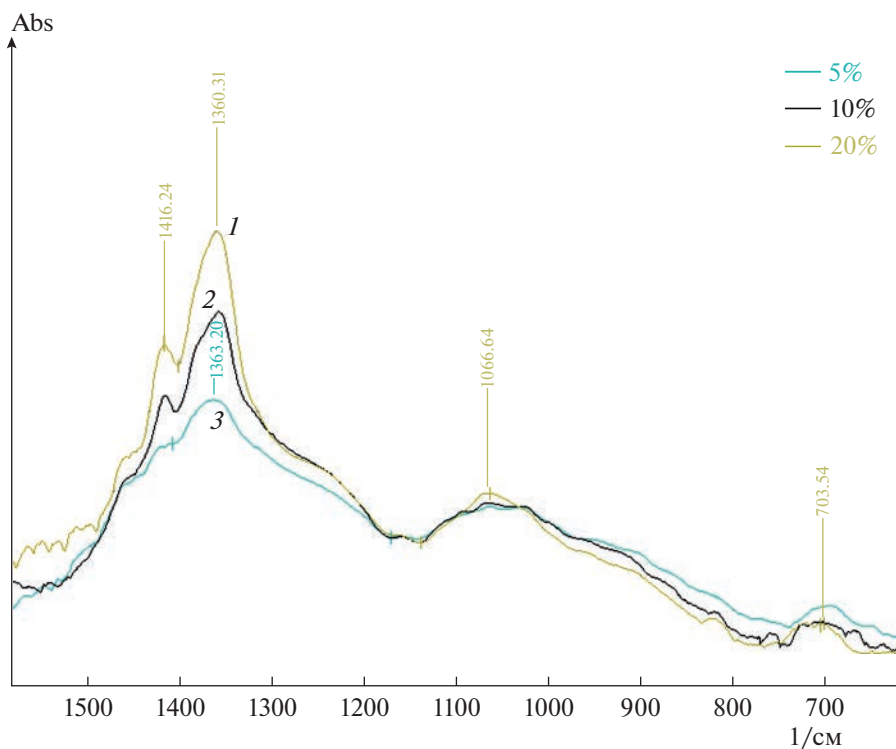
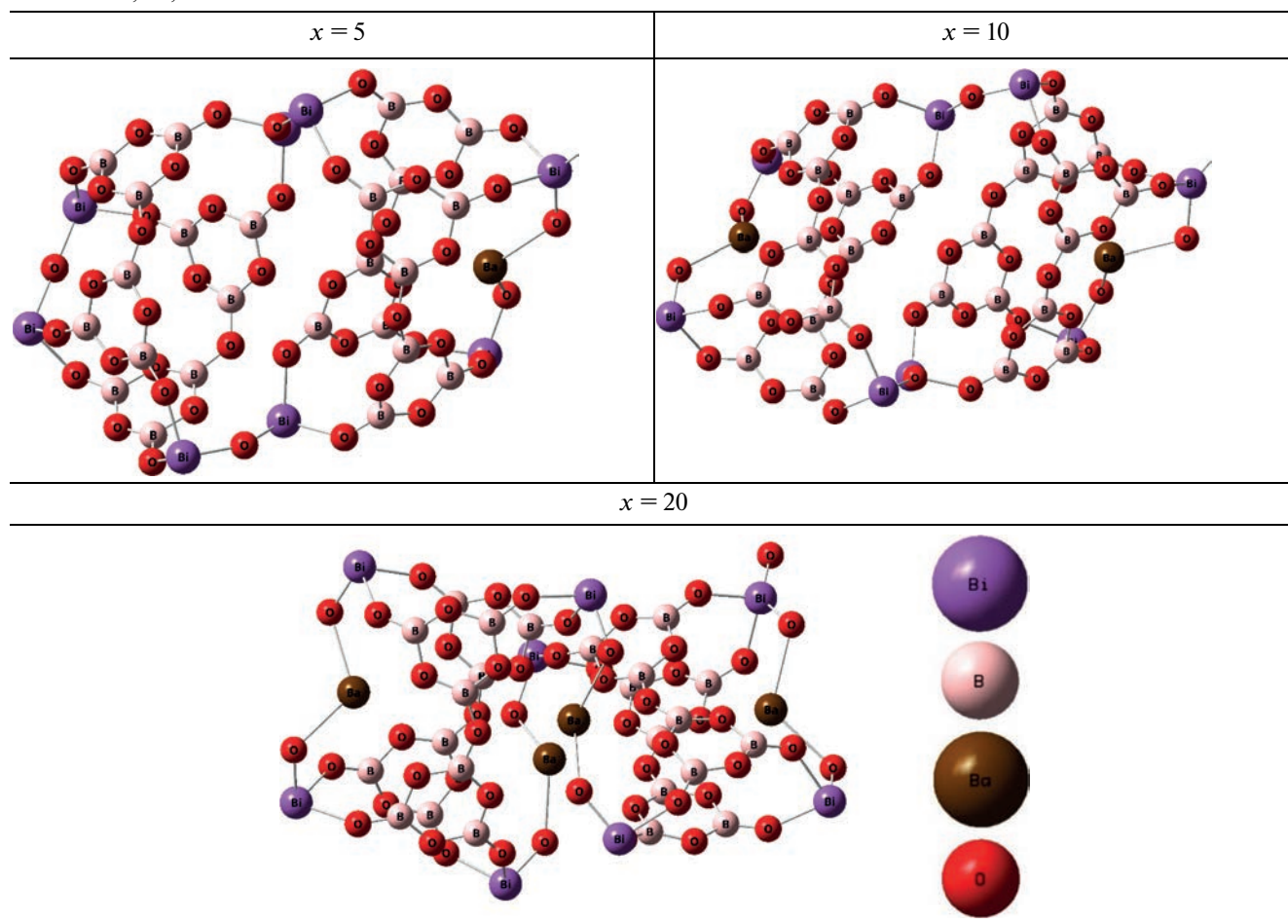


Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры поглощения стекол $20Bi_2O_3-(80-x)B_2O_3-xBaO$, $x = 20$ (кривая 1), $x = 10$ (2), $x = 5$ (3) мол. % BaO.

Таблица 3. Рассчитанные пространственные структуры стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ в зависимости от состава $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO**Таблица 4.** Рассчитанные и экспериментальные значения волновых чисел в спектре исследуемых стекол

Волновое число, см^{-1}			Описание колебательных полос
расчет	измеренные	измеренные в работе [21]	
650–750	700	720–750	Симметричные валентные колебания Bi–O в пирамидальных структурных единицах
1000–1060	1060	990–1080	Валентные колебания в боратных группах
1100–1200	—	1200	Валентные колебания по связям B–O в группах, содержащих BO_3
1300–1400	1300–1500	1300–1500	Асимметричные валентные колебания по связям B–O в группах BO_3

ставов: $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ при $x = 5, 10, 20$ мол. %.

Для всех квантовохимически исследованных составов стекол прослеживается наличие групп, геометрически сходных с группами из табл. 2. Для

подтверждения геометрической структуры стекол найденной методом DFT/uB3LYP/LanL2DZ в рамках того же метода рассчитаны их ИК-спектры. Приемлемое соответствие рассчитанных характерных значений волновых чисел, экспери-

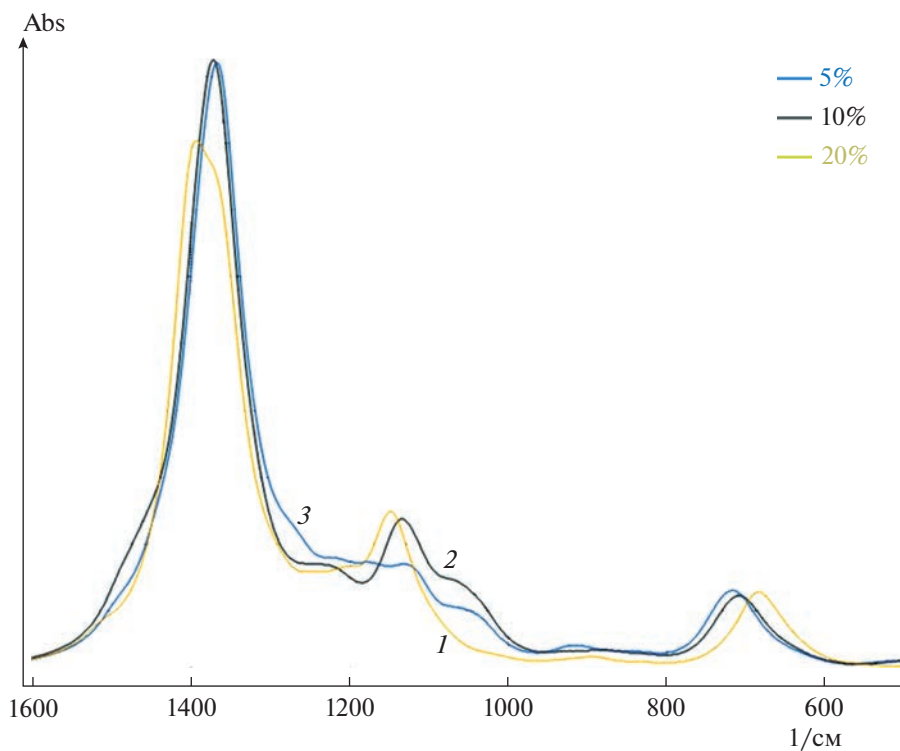


Рис. 4. ИК-спектры стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$, вычисленные по структурам, приведенным в табл. 3, при $x = 20$ (кривая 1), $x = 10$ (2), $x = 5$ (3) мол. % BaO.

Таблица 5. Энергия переходов и длина волны поглощения

Энергетический переход	Энергия перехода, эВ	Длина волны поглощения, нм
$x = 5: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Ba}$		
S_1-S_3	3.09	401
S_1-S_4	3.23	384
S_1-S_5	3.27	379
S_1-S_6	3.32	374
$x = 10: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Ba}$		
S_1-S_3	3.13	396
S_1-S_4	3.26	380
S_1-S_5	3.30	376
S_1-S_6	3.35	371
$x = 20: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Ba}$		
S_1-S_6	3.05	406
S_1-S_{12}	3.22	385

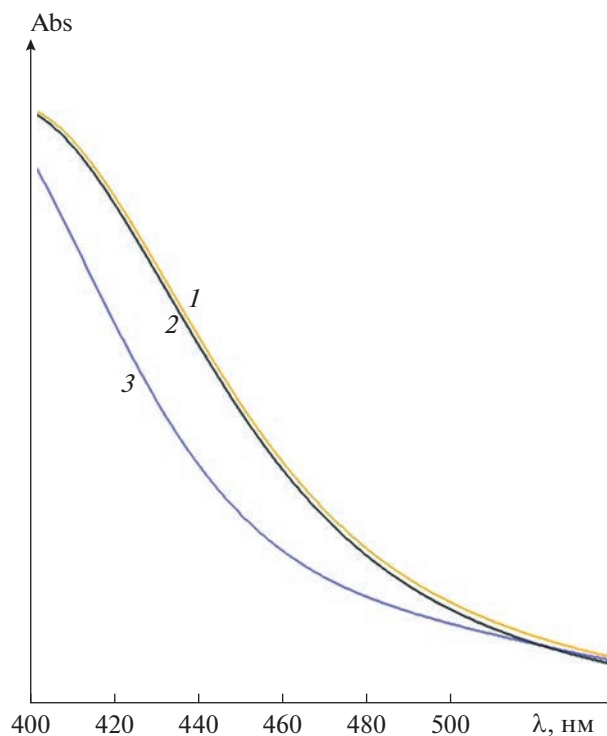


Рис. 5. Теоретически рассчитанный UV-Vis спектр для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$, $x = 20$ (кривая 1), $x = 10$ (2), $x = 5$ (3) мол. % BaO.

ментально полученных и литературных данных из работы [21] для аналогичной стеклообразующей системы, которые представлены в табл. 4, показывают, что кластерное приближение учитывает структурные особенности исследуемых стекол, в свою очередь, отражаемые их колебательным спектром.

Для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ на рис. 4 приведены теоретически рассчитанные ИК-спектры с характерными полосами поглощения при значениях волновых чисел: 1418, 1363, 1063, 1030, 701 см^{-1} при $x = 5$; 1416, 1357, 1068, 702 см^{-1} при $x = 10$; 1416, 1360, 1067, 725 см^{-1} при $x = 20$.

В рассчитанном ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в интервалах волновых чисел 1300–1400, 1100–1200, 1000–1060, 650–750 см^{-1} . Вид колебаний соответствует данным табл. 4.

При оптимальной геометрии кластеров тем же методом TD-SCF/DFT/B3Lyp/LanL2DZ вычислены энергии их электронных уровней в синглетном состоянии. Наиболее интенсивные по величине энергетические переходы между уровнями представлены в табл. 5.

В качестве сопоставления с известными данными [23] отметим, что для висмутосиликатных стекол с добавками оксидов тяжелых металлов SrO, BaO или PbO характерно наличие четырех

полос поглощения: 235, 320, 494, 541 нм, а по данным работы [24] в стеклах, содержащих Bi_2O_3 обнаружены УФ полосы поглощения с наибольшими значениями вблизи 300, 400, 450, 700 нм. Для исследуемых в нашей работе стекол (рис. 5) обнаружено смещение края полосы поглощения в длинноволновую область с увеличением содержания BaO, что соответствует данным работы [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установленное наличие стеклофазы в ультрадисперсных образцах висмут барий боратных стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO с частицами шаровой формы обуславливает возможность использования т.н. кластерного подхода, способного отразить влияние краевых эффектов на ИК-спектр при квантовохимическом моделировании наноразмерных частиц. Построены ИК и электронные (UV-Vis) спектры. Установлены значения энергии переходов между основным S_0 уровнем и возбужденными синглетными уровнями ($S_1, S_3, S_4, S_5, S_{12}$). Для характерных полос поглощения в ИК-области проведено сравнение полученных волновых чисел с экспериментально определенными значениями. Полученные результаты подтверждают возможность построения теоретических моделей на основе квантовой химии для описания геометрической структуры, а также колебательной и электронной характеристики наноразмерных стеклообразующих систем.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 20-73-10110.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.I., Lee J.H., Hong S.H., Park Y. // Solid State Ionics, 204. V. 175(1–4) P. 687–690.
2. Hasu H., Ito T., Hase H., Matsuoka J., Kamiya K. // J. Non-Cryst. Solids, 1996. V. 204. № 1. P. 78–82.
3. Becker P. // Cryst. Res. Technol., 2003. V. 38. № 1. P. 74–82.
4. Ehrt D. // Phys. Chem. Glasses, 2006. V. 47. № 6. P. 669–674.
5. Motke S.G., Yawale S.P. // Bull. Mater. Sci., 2002. № 25. P. 75–78.
6. Hellwig H., Liberty J., Bohaty L. // Solid State Commun., 1999. 109. P. 249.
7. Chen C., Wu B., Jiang A., You G. // Scientia B. 1985. 26. P. 235.
8. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 13. P. 1461.
9. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 714. P. 651.
10. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 11. P. 1261–1265.

11. Dubuis S., Messaddeq S.H., Ledemi Y., Côté A., Messaddeq Y. // Optical Materials Express, 2021. V. 11. № 8. P. 2560–2575.
12. Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. // Kristallografiya, 2005. V. 50. № 1. P. 165–174.
13. Li L., Cheng L. // J. Chem. Phys., 2013. V. 138. 094312.
14. Плехович А.Д., Ростоккина Е.Е., Кошкина М.Е., Балужева К.В., Игнатова К.Ф., Кутыин А.М. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 763–770.
15. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E., Komshina M.E., Balueva K.V., Ignatova K.F., Shiryayev V.S. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 588. P. 121629.
16. Gaussian R.A., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al. // Gaussian. Inc., Wallingford CT. 2003.
17. Becke A.D. // The Journal of Chemical Physics, 1993. V. 98. P. 5648–5652.
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Physical Review B, 1988. № 37. P. 785–789.
19. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // Chemical Physics Letters. 1989. V. 157. P. 200–206.
20. Srinivasaraghavan R., Chandiramouli R., Jeyaparakash B.G., Seshadri S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 102. P. 242–249.
21. Egorysheva A.V., Skorikov V.M., Volodin V.D., Myslitskii O.E., Kargin Yu.F. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. V. 51. № 12. P. 1956–1960.
22. Krogh-Moe J. // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. P. 269–284.
23. Feng He, Zijun He, Junlin Xie, Yuhui Li // Am. J. Anal. Chem. 2014. V. 5. P. 1142–1150.
24. Marzouk M.A., ElBatal H.A., Ezz ElDin F.M. // Silicon, V. 5. № 4. P. 283–295.
25. Marzouk M.A., ElBatal F.H. // Appl. Phys. A. 2014. V. 115. P. 903–912.
26. Chen F. // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. 2009. V. 24. P. 716–720.