

УДК 538.913

А.Я. Штейфан, І.І. Небола, В.І. Сідей

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

КОЛИВНЕ ЗОБРАЖЕННЯ БОРНОГО АНГІДРИДА B_2O_3

Проведено опис фізико-хімічних характеристик кристалічних утворень B_2O_3 . Отримано розклад повного коливного зображення даного кристала як для тригональної, так і для орторомбічної фази B_2O_3 .

Ключові слова: борний ангідрид, кристалічна гратка, просторова група, коливне зображення, сингонія.

Вступ

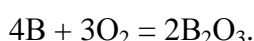
Щорічне світове добування сумішей бору складає сотні тисяч тон. Що говорить, про активні використання та потребу у народному господарстві, промисловому виробництві [1–3]. Бор відноситься до відносно поширених хімічних елементів: його вміст у земній корі складає близько $5 \times 10^{-4}\%$. Він зустрічається у вигляді кисневих сполук – борної кислоти (H_3BO_3), бури ($Na_2B_4O_4 \cdot 10H_2O$), ашарита ($MgHBO_3$) та ряду більш складних мінералів. У вільному стані бор може бути отриманим із борної кислоти. Нагріванням її переводять в борний ангідрид (B_2O_3), який потім прожарюють з металічним магнієм. Реакція відбувається за рівнянням:



Хімічна активність бора залежить від ступеня його подрібненості. В явно кристалічному стані він набагато більш інертний, ніж у звичайно отриманому тонко роздрібненому ("аморфному").

Властивості борного ангідриду B_2O_3

Найбільш характерними для бора є кисневі сполуки. При нагріванні на повітрі до $700^\circ C$ він згорає червонуватим полум'ям із утворенням борного ангідриду по схемі:



Але практично отримувати B_2O_3 зручніше прожарюванням H_3BO_3 . Борний ангідрид представляє собою безкольорову склоподібну масу. Теплота утворення кристалічної форми B_2O_3 із елементів

рівна 1275, а звичайної склоподібної – 1254 кДж/моль. Остання володіє високою твердістю, але починає розм'якшуватися вже вище $200^\circ C$ та не має чіткої температури плавлення.

Кристалічна форма B_2O_3 плавиться при $450^\circ C$ (теплота плавлення 25 кДж/моль) та кипить при $2200^\circ C$. Пара борного ангідрида складається із термічно стійких молекул B_2O_3 , будова яких виражається формулою $O=B-O-B=O$ з плоскою кутовою структурою.

Розплавлений B_2O_3 при високих температурах добре розчиняє оксиди багатьох елементів. При нагріванні суміші B_2O_3 із звичайним бором вище $1000^\circ C$ в парах переважають термічно стійкі лінійні молекули $O=B-B=O$. Але заморожуванням системи шляхом її швидкого охолодження нижче $300^\circ C$ може бути отриманий білий твердий полімер $(B_2O_3)_x$. Він не має чіткої точки плавлення, рентгеноаморфний та досить реакційно здатний, а при нагріванні вище $300^\circ C$ дисимілює. Під тиском біля 60 тис. атм. та при температурі порядку $1500^\circ C$ взаємодія B_2O_3 із звичайним бором відбувається по схемі:



Цей нижчий оксид бора має шарову структуру типу графіту. На повітрі B_2O_3 притягує вологу, а у воді розчинюється із утворенням борної кислоти по схемі:



Численні дослідження структури боратних стекел виділяють наступні типи базових структурних одиниць та надструктурних угруповань, що містяться у боратних системах (див. рис. 1).

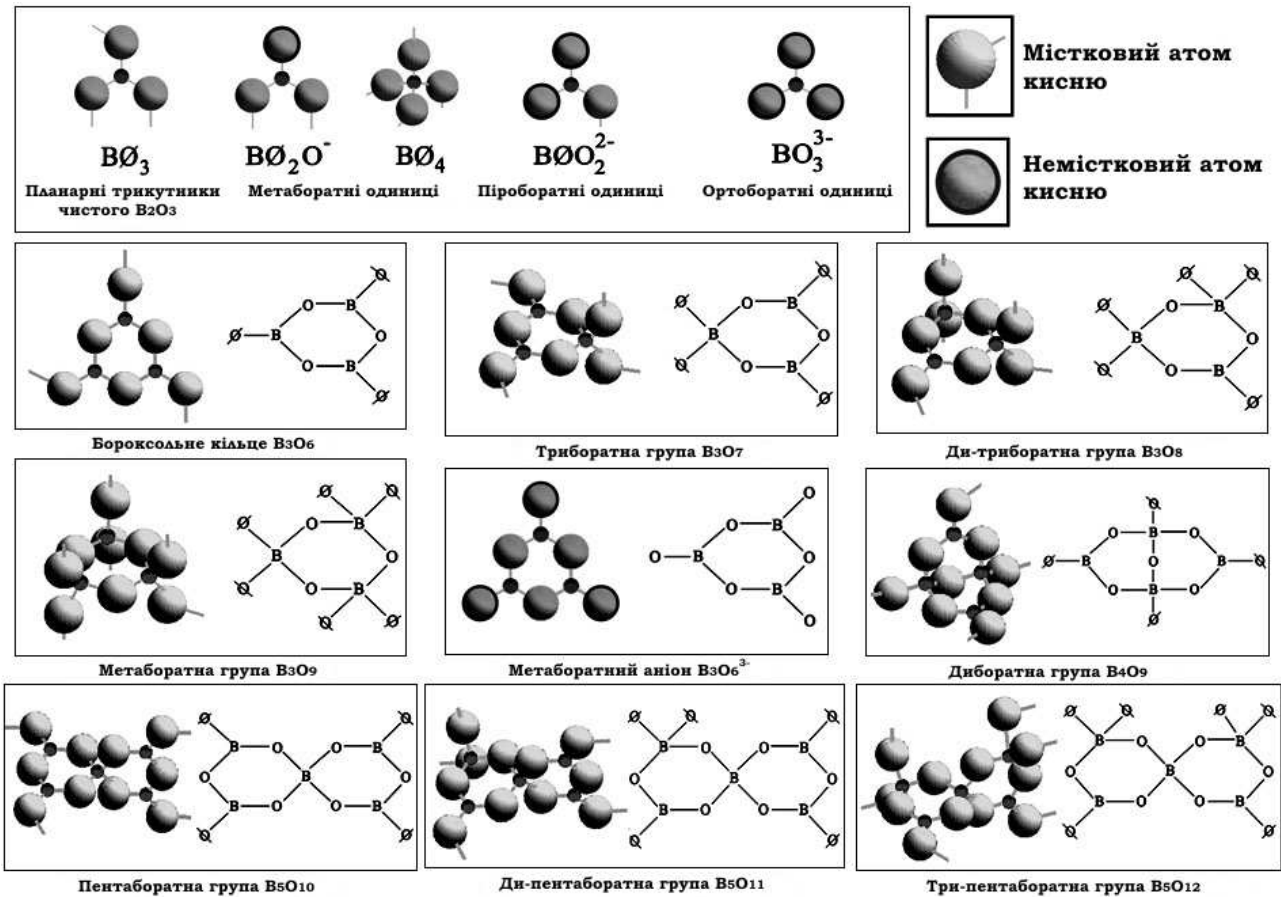


Рис. 1. Базові структурні одиниці та надструктурні угруповання боратів; позначення надструктурних груп відповідають класифікації Krogh-Moe.

Опис симетрії структури кристалів типу B_2O_3

Гратка кристалів типу B_2O_3 існує у вигляді двох стабільних кристалічних фаз – т.з. фаз I і II. При нормальному тиску сполука B_2O_3 характеризується просторовою симетрією $R\bar{3}m$ (152) та побудована зі стійких координаційних трикутників $[BO_3]$ (рис. 2) [4, 5], це т.з. фаза I. Кожен атом кисню одночасно належить двом різним координаційним трикутникам і утворює містковий зв'язок В–О–В. Всі довжини зв'язку В–О є рівними в межах експериментальної похибки і складають $\sim 1.37 \text{ \AA}$. При високому тиску сполука B_2O_3 характеризується просторовою симетрією C_{3v} (36) та побудована зі стійких координаційних тетраедрів $[BO_4]$ (рис. 3) [6]. Одна з вершин кожного тетраедра (тобто один атом кисню з чотирьох)

належить одночасно двом різним координаційним поліедрам $[BO_4]$, інші три вершини – трьом поліедрам $[BO_4]$. При цьому, довжина зв'язку В–О, що поєднує два тетраедри, складає $\sim 1.37 \text{ \AA}$, а довжина зв'язку В–О, що поєднує три тетраедри, складає $\sim 1.51 \text{ \AA}$. Отже дану сполуку можна описати як в тригональній, так і в орторомбічній установках.

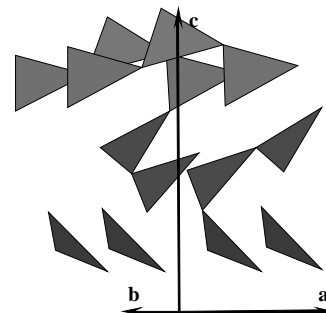


Рис. 2. Тригональна форма B_2O_3 – каркас із координаційних трикутників $[BO_3]$.

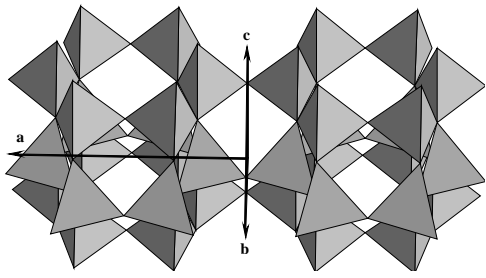


Рис. 3. Орторомбична форма V_2O_3 – каркас із координаційних тетраедрів $[VO_4]$.

Позиції атомів для обох установок наведені у табл. 1 та табл. 2, відповідно:

Таблиця 1

**Позиції атомів
у тригональній коміріці V_2O_3**

Атом	X	Y	Z
V(1)	0.3954	0.2299	0.2244
V(2)	0.7701	0.1655	0.5577
V(3)	0.8345	0.6046	0.8911
V(4)	0.2299	0.3954	0.7756
V(5)	0.1655	0.7701	0.4423
V(6)	0.6046	0.8345	0.1089
O1(1)	0.6009	0.1477	0.1282
O1(2)	0.8523	0.4532	0.4615
O1(3)	0.5468	0.3991	0.7948
O1(4)	0.1477	0.6009	0.8718
O1(5)	0.4532	0.8523	0.5385
O1(6)	0.3991	0.5468	0.2051
O2(1)	0.1607	0	0.3333
O2(2)	0	0.1607	0.6669
O2(3)	0.8393	0.8393	0

Таблиця 2

**Позиції атомів
у орторомбичній коміріці V_2O_3**

Атом	X	Y	Z
V(1)	0.1646	0.1606	0.0665
V(2)	0.8354	0.1606	0.0665
V(3)	0.6646	0.6606	0.0665
V(4)	0.3354	0.6606	0.0665
V(5)	0.1646	0.8394	0.5665
V(6)	0.8354	0.8394	0.5665
V(7)	0.6646	0.3394	0.5665
V(8)	0.3354	0.3394	0.5665
O1(1)	0.2089	0.1302	0.4198
O1(2)	0.7911	0.1302	0.4198
O1(3)	0.7089	0.6302	0.4198
O1(4)	0.2911	0.6302	0.4198
O1(5)	0.2089	0.8698	0.9198
O1(6)	0.7911	0.8698	0.9198
O1(7)	0.7089	0.3698	0.9198
O1(8)	0.2911	0.3698	0.9198
O2(1)	0	0.2475	0
O2(2)	0	0.7525	0.5
O2(3)	0.5	0.7475	0
O2(4)	0.5	0.2525	0.5

У даній роботі отримано повне коливне зображення борного ангідрида (B_2O_3) як у тригональній, так і у орторомбичній сингоніях.

Побудуємо повне коливне зображення для даного кристалу. Для цього використаємо просторову групу $R3_121$ (152) по Ковальову [7, 8]. Її дія на позиції атомів кристалу в тригональній фазі задає групу атомів, які не змінюють свого положення.

Якщо N_R – число рівноважних точок, що не змінюють свого положення при дії елемента симетрії R , тоді

$$X(R) = \sum_R \sum_{\alpha} \Delta^{\alpha}(R)_{k\alpha, k\alpha} = n_R \text{Sp}R = N_R(1+2\cos\varphi_R) = X_{\text{кол}}, \quad (1)$$

де φ_R – кут оберту. Нехай величина $X(R)$ записана у вигляді лінійної комбінації характерів $X^{(1)}(R), X^{(2)}(R) \dots$ – різних незвідних зображень групи G :

$$X(R) = a_1' X^{(1)}(R) + a_2' X^{(2)}(R) + \dots \quad (2)$$

Тоді коефіцієнти розкладу будуть числом власних частот, що належать представленням $D^{(1)}(R), D^{(2)}(R) \dots$

Коефіцієнти a_p' знаходяться із співвідношення

$$a_p' = 1/h \sum_R X(R) X^p(R), \quad (3)$$

де сумування проводиться по h елементам групи G . $N_i = X_{\text{кол}} X_i$, де X_i – характер малого представлення за Ковальовим [7,8].

Тоді згідно формули (2) для тригональної сингонії матимемо:

$$X(R) = 16\tau_1 + 14\tau_2 + 16\tau_3 + 14\tau_4, \quad (4)$$

де $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ – однократно вироджені незвідні зображення. τ_2, τ_3, τ_4 є активними в інфрачервоному поглинанні, а τ_1 – в комбінаційному розсіянні.

Аналогічним чином отримаємо розклад для орторомбичної сингонії:

$$X(R) = 7\tau_1 + 8\tau_2 + 15\tau_3, \quad (5)$$

де τ_1, τ_2 – однократно вироджені незвідні зображення, τ_3 – двократно вироджені незвідні зображення. τ_2, τ_3 є активними в інфрачервоному поглинанні, а τ_1 – в комбінаційному розсіянні.

Висновок

Одержані нами результати дають можливість проводити подальші розрахунки в концепції надпросторової симетрії, що дозволить досліджувати зміну симетрії кристалів при різного роду фазових переходах, побудувати масові модуляційні функції, які визначатимуть структуру узагальненої динамічної матриці складного кристала, що у свою чергу

дозволить досліджувати специфіку фононних спектрів речовин типу B_2O_3 .

Розрахунки в надпросторовому підході для дослідження динамічних властивостей ґраток кристалів і можливість подальшого проведення розщеплень узагальнених динамічних матриць роблять даний підхід більш перспективним для дослідження кристалів з великою кількістю атомів в елементарній комірці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Indris S., Heitjans P., Roman H., Bunde A., *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2889.
2. Heitjans P, Indris S, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 1257.
3. Chawla N., Kerr M., Chawla K.K., *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 101.
4. Islam M.M., Bredow T., Minot C. *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 565.
5. Gurr G.E., Montgomery P.W., Knutson C.D., Gorres V.T. *Acta Cryst.* B26 (1970) 906.
6. Prewitt C.T., Shannon R.D. *Acta Cryst* B24 (1968) 869.
7. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, т.1, – Киев: изд-во АНУССР, 1961, - 256 с.
8. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп, т.2. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

Стаття надійшла до редакції 6.04.2011

A.Ya. Shteyfan, I.I. Nebola, V.I. Sidey

Uzhhorod National University, 54 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

VIBRATIONAL REPRESENTATION OF DIBORON TRIOXIDE B_2O_3

Description of the physico-chemical properties have been done for two known phases of diboron trioxide B_2O_3 . Decomposition of the full vibrational representation of a crystal have been obtained for trigonal and orthorhombic forms of B_2O_3 .

Key words: diboron trioxide, crystal lattice, space group, oscillatory representation, syngony.

А.Я. Штейфан, И.И. Небола, В.И. Сидей

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. А. Волошина, 54

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ БОРНОГО АНГИДРИДА B_2O_3

Проведено описание физико-химических характеристик двух известных кристаллических фаз соединения B_2O_3 . Получено разложение полного колебательного представления кристалла для тригональной и орторомбической структур B_2O_3 .

Ключевые слова: борный ангидрид, кристаллическая решетка, пространственная группа, колебательное представление, сингония.