

УДК 666.11

*В.І. Голєус, О.В. Харченко, Ю.В. Голєус***КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ СКЛОВИДНИХ БОРАТІВ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

За допомогою методів квантової хімії виявлено основні характеристики хімічного зв'язку в аніонній сітці скловидних боратів літію та закономірності утворення їх оптимальної просторової структури. Встановлено, що найбільша стійкість і відповідно найбільша міцність хімічного зв'язку притаманні бор-кисневим комплексним аніонам, які утворені не менше ніж з трьох трикутників $[\text{BO}_3]$, та які в порядку зростання значень вказаних показників розташовуються в наступний ряд: $[\text{BO}_4]^{-5} < [\text{BO}_3]^{-3} < [\text{B}_2\text{O}_3]^{-4} < [\text{B}_4\text{O}_8]^{-4} < [\text{B}_3\text{O}_6]^{-3} < [\text{B}_4\text{O}_7]^{-2}$. У вказаному порядку збільшується і електрон-акцепторна здатність комплексних аніонів. Для утворення тетраедрів $[\text{BO}_4]$ в аніонній сітці скловидних боратів необхідно мати в їх складі не тільки оксиди лужних металів, але також і достатню кількість бор-кисневих угруповань, які утворені за участю тригонального бору, та які по відношенню до угруповання $[\text{BO}_4]$ є акцепторами електронів. Порівнянням оптимальної структури модельних хімічних сполук $\text{Li}_z[\text{B}_x\text{O}_y]$ і комплексних аніонів $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ встановлено, що всі найпростіші складові $[\text{BO}_3]$ і $[\text{BO}_4]$ аніонної сітки скловидних боратів не мають геометричних сталих характеристик, тобто валентних кутів та довжин хімічного зв'язку. Зазначене узгоджується з ідеєю про відсутність в хімічній будові скловидних боратів періодичних структурних угруповань, які є характерними для кристалічних речовин. На розрахункових ІЧ-спектрах модельної сполуки $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ виявлено характерні смуги поглинання, що обумовлені утворенням в аніонній сітці скловидних боратів тригональних $[\text{BO}_3]$ та тетраедричних $[\text{BO}_4]$ угруповань. Розрахункові значення вказаних смуг поглинання корелюють з літературними даними, що свідчить про достовірність результатів комп'ютерного моделювання структурних елементів аніонної сітки скловидних боратів літію.

Ключові слова: скловидні борати, хімічна будова, просторова структура, бор-кисневі угруповання, комплексні аніони, ступінь зв'язаності, тригональний бор, тетраедричний бор.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-166-3-119-131**Вступ**

Скловидні борати з підвищеним вмістом Li_2O є перспективними матеріалами для використання їх в різних галузях науки і техніки [1,2].

Як відомо [3,4], оксидні скловидні речовини різного хімічного складу, в тому числі і на основі

оксиду бору, одержують переохолодженням їх розплавів. У зв'язку з цим їх хімічна будова відповідає структурі рідини в температурному інтервалі склування.

Властивості скловидних речовин суттєво залежать як від їх хімічного складу, так і від їх

© Голєус В.І., Харченко О.В., Голєус Ю.В., 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Computer modeling of the chemical structure of glassy borates

хімічної будови. Узагальнені закономірності зміни властивостей скловидних речовин в залежності від їх хімічного складу та структури достатньо повно висвітлені у багатьох літературних джерелах [4–12].

Загально визнаним вважається, що у структурі скловидних речовин в порівнянні з кристалічними речовинами зберігається ближній порядок у розташуванні атомів. Найближче кисневе оточення атомів бору у скловидному B_2O_3 є таким, як і в кристалічному B_2O_3 . Тобто, координаційне число для атомів бору дорівнює ~ 3 , а для атомів кисню – 2. В основі такого просторового розташування атомів є правильний трикутник, в центрі якого знаходиться атом тригонального бору, а в вершинах – атоми кисню [3,7].

Відомо також, що в багатокомпонентних скловидних боратах до найближчого координаційного оточення атомів бору можуть входити також і чотири атоми кисню. В цьому випадку атом бору розташовується в центрі тетраедра, а атоми кисню – в його вершинах [6–9,11,12].

Характерною ознакою хімічної будови скловидного оксиду бору є наявність в його структурі атомних угруповань у вигляді так званих бороксолових кілець $[B_3O_6]$, які утворені трикутниками $[BO_3]$ та поєднані між собою містковим хімічним зв'язком $=B-O-B=$. Частка атомів тригонального бору, які беруть участь в утворенні вказаних кілець, складає $\sim 75\%$, інші атоми бору поєднують між собою бороксолові кільця [7].

Відповідно до класичної теорії утворення іонного хімічного зв'язку формальний заряд на борно-кисневих угрупованнях $[BO_3]$ і $[B_3O_6]$ до-

рівнює -3 . Однак, враховуючи те, що хімічний зв'язок $B-O$ значною мірою є іонно-ковалентним і має певну направленість, цей заряд фактично може бути значно меншим від вказаної величини. У зв'язку з цим значення зарядів на атомах в комплексних бор-кисневих аніонах $[B_xO_y]^{-z}$ можуть змінюватися в залежності від кількості атомів бору (x), що входять до їх складу.

Введення до складу скловидного B_2O_3 оксидів лужних металів сприяє розриву місткового хімічного зв'язку та утворенню немісткового атому кисню $=B-O\cdots Li^+$, який має один іонно-ковалентний хімічний зв'язок з атомом бору, а другий – переважно іонний з катіоном лужного металу. Окрім зазначеного, оксиди лужних металів сприяють також утворенню в структурі скла аніонних тетраедричних угруповань $[BO_4]^{-5}$, кількість яких залежить від вмісту Me_2O у склі (рис. 1) [3,5–11].

Кількість тетраедричного бору в розплавах лужно-боратів залежить також від температури [6,7]. Частка тетраедричного бору (N_4) в структурі склотвірного розплаву збільшується зі зниженням його температури і досягає максимального значення при температурі склування.

Загалом можна зазначити, що основними і найпростішими структурними елементами у лужно-борному склі є трикутники $[BO_3]$ та тетраедри $[BO_4]$, які поєднуються один з одним через вершини і утворюють таким чином безперервну в одному, двох або трьох вимірах просторову аніонну структурну сітку $[B_xO_y]^{-z}$. Оксиди

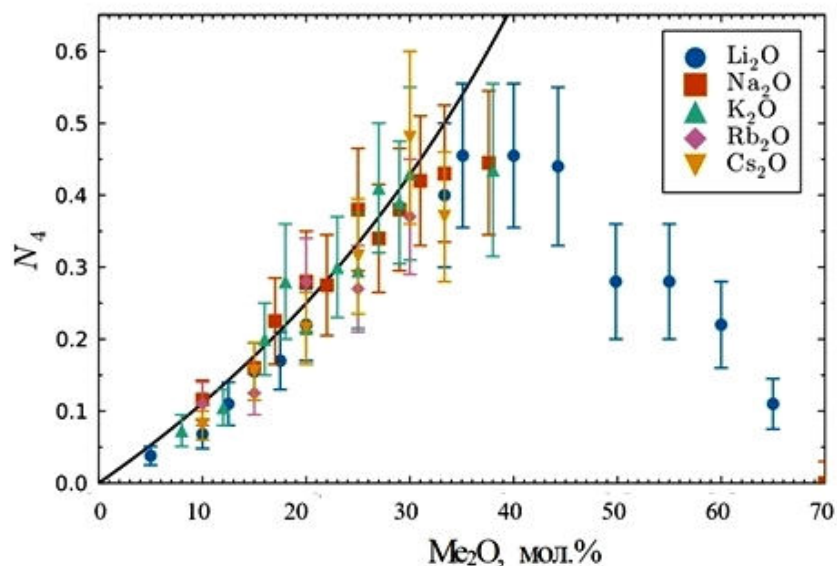


Рис. 1. Частка тетраедричного бору (N_4) в структурі скловидних боратів $xMe_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ в залежності від вмісту в їх складі Me_2O [6,11,12]

лужних металів є модифікаторами цієї структурної сітки і розташовуються в її пустотах [3,6–10].

Необхідно також відмітити, що існуючі на теперішній час наукові уявлення про структуру скловидних боратів поки ще не є достатньо повними і бездоганними. Вони містять низку гіпотетичних і доволі суперечливих припущень, які потребують додаткового обґрунтування. Вказане спонукає до подальшого поглибленого дослідження властивостей скловидних боратів літію, характеру хімічного зв'язку та геометрії взаємного розташування між складовими атомами в їх структурі.

Мета даної роботи: комп'ютерним моделюванням методами квантової хімії структурних елементів аніонної сітки скловидних боратів літію встановити оптимальну їх просторову структуру, основні характеристики хімічного зв'язку в структурній сітці та залежність значень цих характеристик від ступеню зв'язаності комплексних аніонів.

Методика проведення досліджень

Квантово-хімічне моделювання основних елементів аніонної сітки скловидних лужних боратів виконано з використанням напівемпіричного метода AM1 (модель Остіна, модифікована з урахуванням диференційного перекриття), який входить до ознайомлювальної копії програми HyperChem Professional 8.0¹.

Об'єктами розрахункових досліджень хімічної будови скловидних боратів обрано дві групи хімічних сполук.

Першу групу модельних сполук складають бор-кисневі аніони $[B_xO_y]^{-z}$ (рис. 2), які утворені поєднанням через місткові атоми кисню (O_m) двох, трьох або чотирьох трикутників $[BO_3]$. Кількість місткових атомів кисню в утворених таким чином аніонах зростає від нуля до п'яти у наступній послідовності: $O_m=0, 1, 3, 4, 5$. При цьому формальний заряд (Z) на структурному елементі $[BO_3]$, значення якого розраховували за відношенням $Z=-z/x$, змінювався в наступному порядку: $Z=-3, -2, -1, -1, -0,5$. Окрім вказаних аніонів були виконані також розрахункові дослідження для тетраедричного аніона $[BO_4]^{-5}$.

Другу групу дослідних моделей (рис. 3) складають літій-бор-кисневі сполуки з загальною формулою $Li_z[B_xO_y]$, в яких від'ємний заряд на комплексних аніонах компенсується катіонами літію, кількість яких дорівнює кількості немісткових (O_n) атомів кисню.

Для дослідних об'єктів були розраховані оп-

тимальне просторове розташування атомів (міжатомні відстані, валентні кути), розподіл зарядів на атомах, порядок хімічного зв'язку, теплоти утворення хімічних сполук, найбільш інтенсивні смуги поглинання ІЧ-променів, граничні енергії молекулярних орбіталей: вищої занятої (ВЗМО, потенціал іонізації) та нижчої вакантної (НВМО, енергія спорідненості до електрону) [13].

Результати та їх обговорення

Розрахункові характеристики оптимальної просторової структури та хімічного зв'язку в бор-кисневих комплексних аніонах і літій-бор-кисневих сполуках подано в табл. 1 і 2.

Результати розрахунків для ізольованих аніонів $[BO_3]^{-3}$ і $[BO_4]^{-5}$ (табл. 1) підтверджують літературні дані [3,6,7] про те, що в основі їх оптимальної просторової структури є, відповідно, правильний трикутник і тетраедр. Атоми бору мають позитивний заряд і знаходяться в центрі вказаних геометричних фігур, на їх вершинах розташовуються атоми кисню, на яких рівномірно розподіляється від'ємний заряд комплексного аніона. Валентні кути $O-B-O$ мають значення, відповідно, 120 та 109,5 градусів.

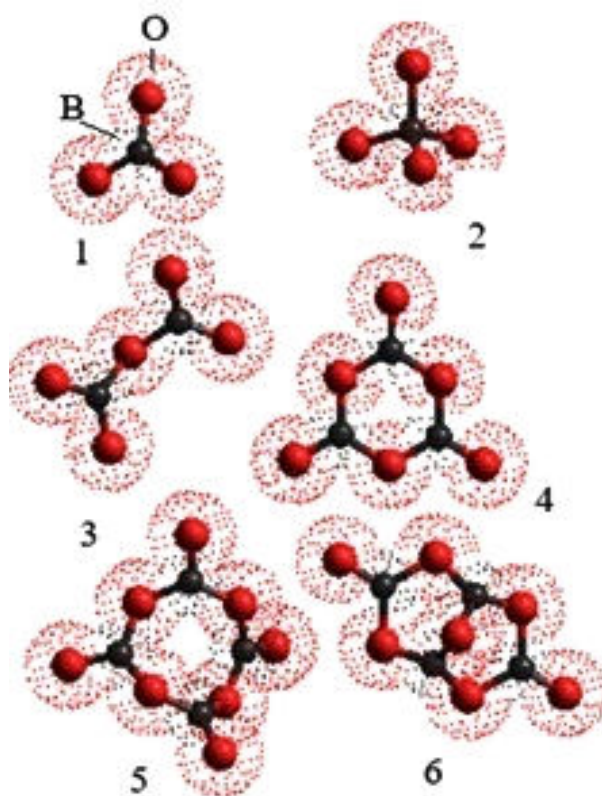


Рис. 2. Моделі бор-кисневих аніонів: $[BO_3]^{-3}$ (1); $[BO_4]^{-5}$ (2); $[B_2O_5]^{-4}$ (3); $[B_3O_6]^{-3}$ (4); $[B_4O_8]^{-4}$ (5); $[B_4O_7]^{-2}$ (6)

¹ <http://www.hypercubeusa.com/?tabid=360>.

Збільшення координаційного числа атому бору сприяє збільшенню заряду як на центральному атомі ($-0,027 \rightarrow 0,193$), так і на атомах кисню ($-0,991 \rightarrow -1,298$). Вказане відповідно обумовлює значне електростатичне відштовхування між атомами кисню і, як наслідок, утворенню в аніоні $[\text{BO}_4]^{-5}$ хімічного зв'язку В–О відповідно більшої довжини, ніж в аніоні $[\text{BO}_3]^{-3}$.

Результати розрахунку зарядів на атомах вказаних аніонів дають підставу вважати, що хімічний зв'язок В–О є іонно-ковалентним. Відносну частку ковалентної складової в цьому зв'язку можна оцінити за значеннями його порядку, величина якого пропорційна величині електронної щільності в міжатомному просторі. Встановлено, що збільшення координаційного числа атомів бору з трьох до чотирьох сприяє зменшенню порядку зв'язку В–О ($1,19 \rightarrow 0,85$) і, відповідно, величини електронної щільності в міжатомному просторі. Тобто більша довжина хімічного зв'язку В–О в аніоні $[\text{BO}_4]^{-5}$ обумовлює відповідно і менший порядок вказаного зв'язку в порівнянні з хімічним зв'язком В–О в аніоні $[\text{BO}_3]^{-3}$.

Розраховані значення теплоти утворення, ВЗМО та НВМО показують, що структурні угруповання $[\text{BO}_3]^{-3}$ та $[\text{BO}_4]^{-5}$ є нестійкими сполуками, міцність хімічного зв'язку в яких суттєво змен-

шується зі збільшенням координаційного числа атомів бору. Структурне угруповання $[\text{BO}_4]^{-5}$ у порівнянні з $[\text{BO}_3]^{-3}$ характеризується більшою електронодонорною здатністю і, відповідно, меншою стійкістю.

Позитивна енергія НВМО вказує на значні нуклеофільні властивості структурних угруповань $[\text{BO}_3]^{-3}$ та $[\text{BO}_4]^{-5}$ і, відповідно, на схильність їх до першочергової взаємодії з активними акцепторами електронів. Вказана взаємодія сприяє зменшенню заряду на найпростіших бор-кисневих структурних угрупованнях і, відповідно, підвищенню їх стійкості. Зменшенню заряду на іонах $[\text{BO}_3]^{-3}$ та $[\text{BO}_4]^{-5}$ сприяє також поєднання їх один з одним через місткові атоми кисню (O_m) з утворенням складних комплексних аніонів.

Враховуючи це, можна передбачити, що в скловидних лужних боратах для підвищення стійкості тетраедричних угруповань $[\text{BO}_4]^{-5}$ необхідна взаємодія їх з трикутниками $[\text{BO}_3]^{-3}$ з утворенням мостиків $\equiv \text{B}-\text{O}-\text{B} \equiv$. Тобто, для утворення в аніонній сітці скловидних боратів тетраедрів $[\text{BO}_4]$ необхідні не тільки оксиди лужних металів, але також і достатня кількість бор-кисневих угруповань $[\text{BO}_3]$, які по відношенню до $[\text{BO}_4]$ є акцепторами електронів і, таким чином, сприяють їх стійкості. Вказаний висновок погоджуєть-

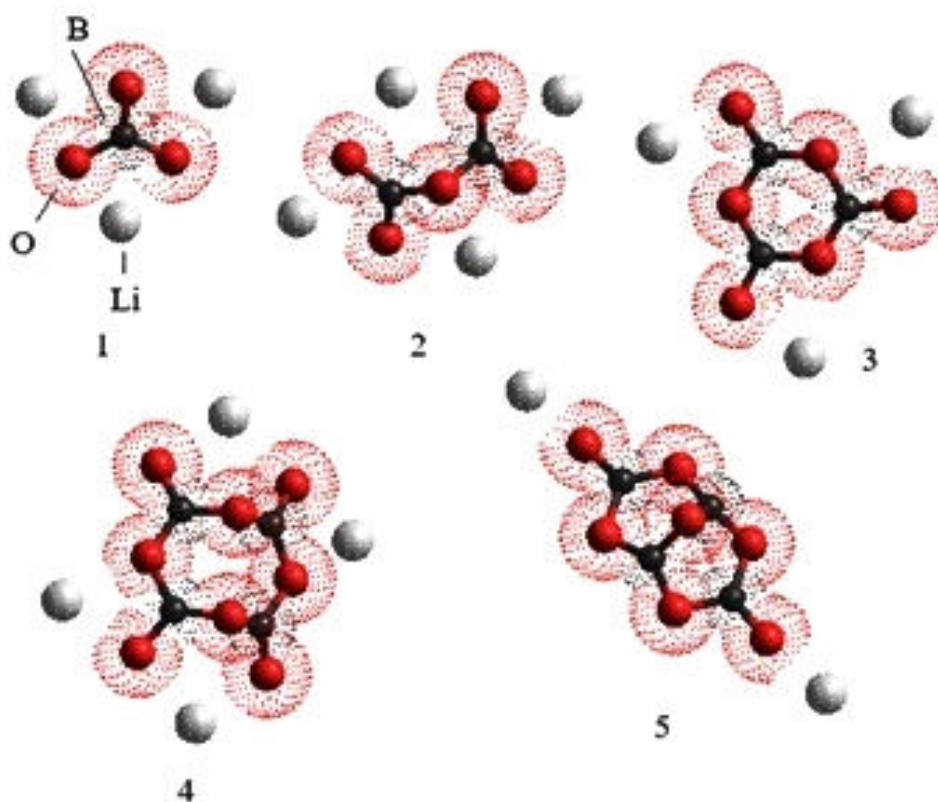


Рис. 3. Моделі літій-бор-кисневих сполук: $\text{Li}_3[\text{BO}_3]$ (1); $\text{Li}_4[\text{B}_2\text{O}_5]$ (2); $\text{Li}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ (3); $\text{Li}_4[\text{B}_4\text{O}_8]$ (4); $\text{Li}_2[\text{B}_4\text{O}_7]$ (5)

ся з експериментальними даними авторів робіт [6,11,12] (рис. 1), які свідчать про те, що для утворення в аніонній сітці скловидних боратів максимальної кількості тетраєдрів $[\text{BO}_4]$ необхідно не менше ніж 55–60% трикутників $[\text{BO}_3]$.

Результати розрахунків структури складних аніонних комплексів (табл. 1) показують, що оптимальна просторова структура найпростіших елементів $[\text{BO}_3]$, з яких складаються ці комплекси, суттєво відрізняється від правильних трикутників. Ці відмінності є найбільш суттєвими для аніонних комплексів, які мають найбільшу кількість з'єднаних трикутників $[\text{BO}_3]$.

Так, сполучення трикутників $[\text{BO}_3]$ та утво-

рення з них більш складних аніонних комплексів сприяє скороченню довжини бор-кисневого хімічного зв'язку. Це спостерігається для хімічного зв'язку атомів бору як з немістковими (1,36→1,24 Å), так і містковими (1,47→1,34 Å) атомами кисню (рис. 4). Оптимальні значення валентних кутів при цьому змінюються в доволі широких межах: від 86 до 130°.

Встановлено, що збільшення ступеня зв'язності (x) бор-кисневих аніонів суттєво впливає також і на інші характеристики хімічного зв'язку B–O. Збільшується заряд на атомах бору (–0,027→0,178–0,238), а також зменшується заряд як на містковому (–0,541→–0,326), так і не-

Таблиця 1

Характеристики оптимальної просторової структури та хімічного зв'язку в бор-кисневих комплексних аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$

Найменування характеристик хімічного зв'язку	Комплексні аніони					
	$[\text{BO}_3]^{-3}$	$[\text{BO}_4]^{-5}$	$[\text{B}_2\text{O}_5]^{-4}$	$[\text{B}_3\text{O}_6]^{-3}$	$[\text{B}_4\text{O}_8]^{-4}$	$[\text{B}_4\text{O}_7]^{-2}$
Відстань між атомами, Å:						
B–O _н	1,36	1,60	1,32	1,28	1,28	1,24
B–O _м	–	–	1,47	1,39	1,38–1,41	1,34 (1,42–1,46)
Кут зв'язку, град:						
O _н –B–O _н	120	109,5	–	–	–	–
O _м –B–O _н	–	–	121,9	119,2	117–119	121,2
B–O _м –B	–	–	118,5	118,4	123,3	106 (86)
O _м –B–O _м	–	–	130,6	121,6	122,6	115–128
Заряд (од. ел.) на атомах:						
бору (B)	–0,027	0,193	0,077	0,087	0,150	0,178 (0,238)
немісткового кисню (O _н)	–0,991	–1,298	–0,903	–0,723	–0,760 (0,761)	–0,548
місткового кисню (O _м)	–	–	–0,541	–0,365	–0,390	–0,326
Порядок хімічного зв'язку:						
B–O _н	1,19	0,85	1,03	1,5	1,47	1,73
B–O _м	–	–	0,85	0,97	0,92–0,99	0,82–1,14
ВЗМО, еВ	9,949	21,372	11,101	4,139	7,149	–1,837
НВМО, еВ	24,724	35,649	24,778	17,618	20,289	8,956
Геплота утворення, ккал/моль:						
H	207,57	1144,2	233,04	–295,86	–238,99	–561,13
H/x	–	–	116,52	–98,62	–59,7475	–140,2825
Найбільш інтенсивні смуги поглинання ІЧ-променів, см ^{–1}						
	771,5	785,8	560,2 831,8 858,1 1210,9 1351,0	659,1 1386,6	697,9 942,7 1106,3 1328,6 1336,3	753,9 991,6 1244,9 1497,2 1614,7
	1443,7		1630,9	1716,8	1662,9 1683,8	1903,9

містковому ($-0,991 \rightarrow -0,548$) атомах кисню (рис. 5, 6). Відмічається при цьому значно менший від'ємний заряд на містковому атомі кисню в порівнянні з немістковим.

Зазначені зміни просторової структури складних аніонних комплексів та зарядів на атомах сприяють зменшенню електростатичного відштовхуванню між атомами кисню і, відповідно, підвищенню міцності хімічного зв'язку В–О за рахунок іонної складової. Підвищенню

міцності хімічного зв'язку В–О сприяє також і збільшення частки ковалентної складової у цей хімічний зв'язок, на що вказує збільшення його порядку (рис. 7).

Встановлені зміни значень порядку зв'язку В–О_н ($1,19 \rightarrow 1,73$) і В–О_м ($0,85 \rightarrow 1,14$) також показують, що ковалентна складова хімічного зв'язку атому бору з немістковим киснем є значно більшою, ніж з містковим.

Про підвищення міцності борно-кисневого

Таблиця 2

Характеристики оптимальної просторової структури та хімічного зв'язку в літій-бор-кисневих сполуках Li_z[B_xO_y]

Найменування характеристик хімічного зв'язку	Хімічні сполуки				
	Li ₃ [BO ₃]	Li ₄ [B ₂ O ₅]	Li ₃ [B ₃ O ₆]	Li ₄ [B ₄ O ₈]	Li ₂ [B ₄ O ₇]
Відстань між атомами, Å:					
В–О _н	1,36	1,335	1,28	1,273–1,317	1,264
В–О _м	–	1,426	1,36–1,41	1,377–1,413	1,35–1,43
Li–О _н	2,13	2,16–2,18	2,1	2,17–2,24	1,91
Кут хімічного зв'язку, град:					
О _н –В–О _н	120	122	–	–	–
О _м –В–О _н	–	118,8	115–123	113–124	118,5
В–О _м –В	–	110,9	118	109–119	104,5 (87)
В–О [–] ...Li ⁺	86	86–99	100	96–104	173–178
Заряд (од. ел.) на атомах:					
бору (В)	0,195	0,240	0,219	0,248–0,283	0,308
немісткового кисню (О _н)	–0,574	–0,560	–0,528	–(0,528–0,543)	–0,545
місткового кисню (О _м)	–	–0,342	–0,323	–(0,313–0,331)	–0,29 (–0,4)
літію (Li)	0,509	0,50–0,55	0,632	0,555–0,628	0,703
Порядок хімічного зв'язку:					
В–О _н	1,09	1,18	1,43	1,19–1,27	1,44
В–О _м	–	0,87	0,89–1,00	0,87–0,98	0,90–1,10
ВЗМО, еВ	–8,149	–8,36	–8,83	–8,80	–9,76
НВМО, еВ	1,428	1,20	0,87	0,79	0,16
Теплота утворення, ккал/моль:					
Н	–171,10	–331,67	–454,48	–600,26	–540,59
Н/х	–	–165,835	–151,493	–150,065	–135,147
				453,6	509,9
		463,9		490,2	
	468,7	544,1	577,2	540,6	576,3
		667,9	620,7	582,3	699,3
Найбільш інтенсивні смуги поглинання ІЧ-променів, см ^{–1}	664,0			1274,7	1287,0
	686,8	1285,2		1371,6	1499,7
	687,6	1418,1	1386,4	1575,9	1558,6
	1439,6	1570,8		1735,7	
			1704,5	1774,2	1806,5

хімічного зв'язку зі збільшенням ступеню зв'язаності комплексних аніонів (x) свідчать також значення їх теплоти утворення, ВЗМО та НВМО. Найбільшою стійкістю і, відповідно, найбільшою міцністю хімічного зв'язку характеризуються комплексні аніони, які утворені не менше ніж з трьох трикутників $[\text{BO}_3]$, та які в порядку зростання значень вказаних показників розташовуються в наступний ряд:



У вказаному порядку збільшується і електрон-акцепторна здатність комплексних аніонів. У зв'язку з тим, що у складних лужних боратах просторова структурна сітка складається з комплексних аніонів різного ступеню зв'язаності, для підвищення стійкості тетраедричних $[\text{BO}_4]^{-5}$ та тригональних $[\text{BO}_3]^{-3}$ угруповань необхідне поєднання їх з аніонами $[\text{B}_3\text{O}_6]^{-3}$ та $[\text{B}_4\text{O}_7]^{-2}$, які характеризуються відносно більшою акцепторною здатністю електронів.

Вище описані зміни просторової структури та характеристик хімічного зв'язку В–О в склад-

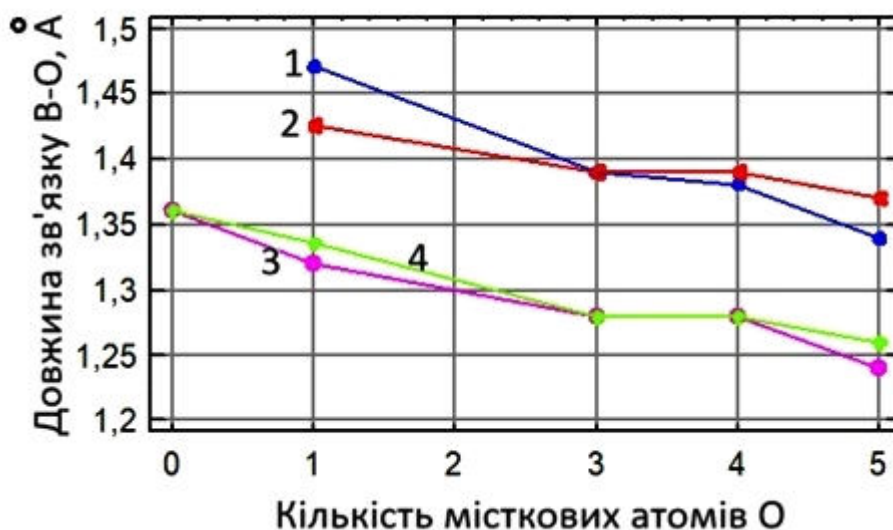


Рис. 4. Довжина хімічного зв'язку в аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ ($\text{B}-\text{O}_m$ (1), $\text{B}-\text{O}_n$ (3)) та в сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ ($\text{B}-\text{O}_m$ (2), $\text{B}-\text{O}_n$ (4)) в залежності від ступеню зв'язаності комплексних аніонів

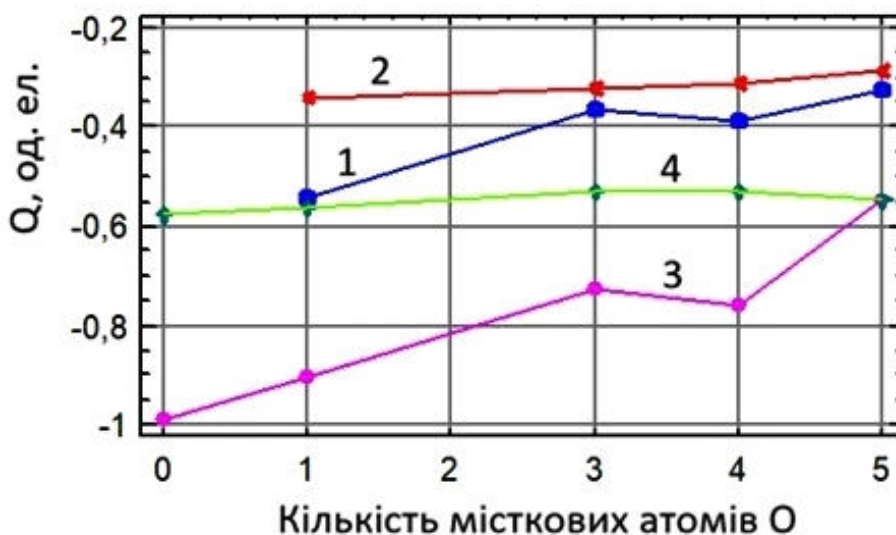


Рис. 5. Заряд на атомах кисню відповідно в аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ (O_m (1), O_n (3)) та в сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ (O_m (2), O_n (4)) в залежності від ступеню зв'язаності комплексних аніонів

них аніонних комплексах впливає також і на поглинання ними ІЧ-променів. Встановлено, що зі збільшенням ступеню зв'язаності (x) бор-кисневих аніонів відбувається значне зростання кількості характерних смуг поглинання ІЧ-променів в середній ділянці ІЧ-спектру $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. При цьому відмічається, що вказане сприяє як збільшенню кількості смуг поглинання ІЧ-променів, так і зміщенню їх з ділянки хвильових чисел $775\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ до ділянки значень $1270\text{--}1700\text{ см}^{-1}$.

Результати розрахунків оптимальної просторової структури та характеристик хімічного зв'язку в літєво-борно-кисневих сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$

(табл. 2) є підставою до наступних узагальнень.

Порівняльний аналіз розрахункових даних (рис. 4–8, табл. 1, 2) показує, що закономірності зміни просторової структури і характеристик хімічного зв'язку В–О, які спостерігаються в літєво-борно-кисневих сполуках в залежності від ступеню зв'язаності трикутників $[\text{BO}_3]$, є подібними до тих закономірностей, які встановлені для ізольованих комплексних аніонів. Останнє підтверджується графіками (рис. 4–8), які стосуються зміни довжини і порядку хімічного зв'язку В–О, а також зарядів як на окремих атомах, так і на основних структурних елементах аніонної сітки скла $[\text{BO}_3]$.

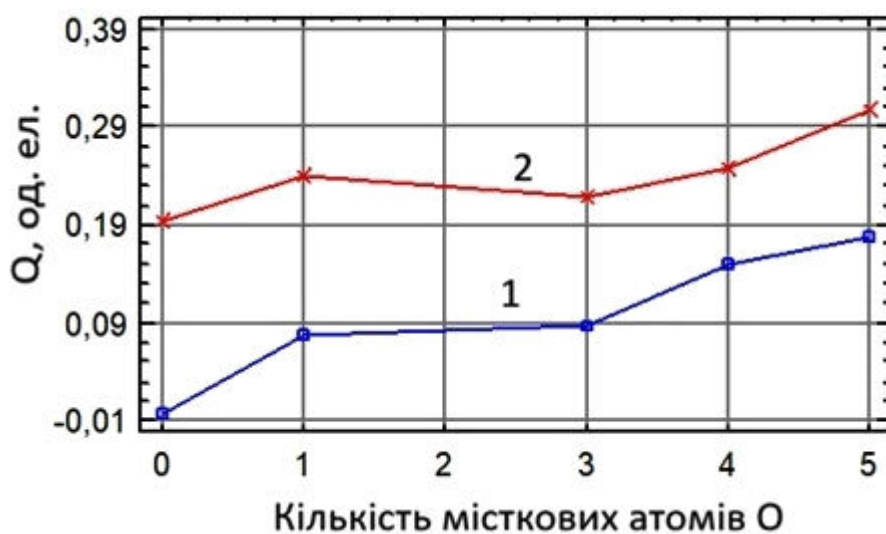


Рис. 6. Заряд на атомах бору в аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ (1) та в сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ (2) в залежності від ступеню зв'язаності комплексних аніонів

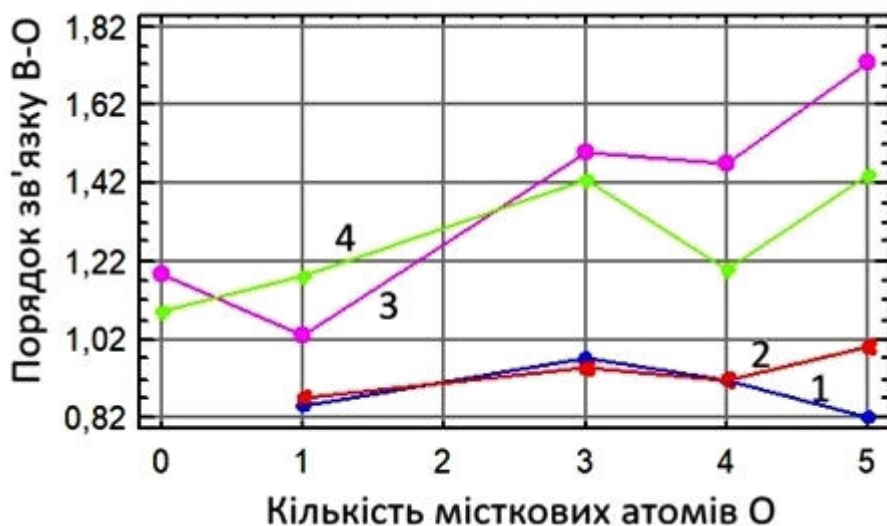


Рис. 7. Порядок хімічного зв'язку в аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ (B-O_m (1), B-O_n (3)) та в сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ (B-O_m (2), B-O_n (4)) в залежності від ступеню зв'язаності комплексних аніонів

Встановлено, що в оптимальній просторовій структурі сполуки $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ атом літію взаємодіє, як правило, з двома немістковими атомами кисню і розташовується від них приблизно на однакових відстанях (2,1–2,24 Å). При цьому значення валентного кута в хімічному зв'язку $\text{B}-\text{O}\dots\text{Li}^+$ коливаються в межах від 86 до 117° та зростають зі збільшенням ступеню зв'язаності (x) трикутників $[\text{BO}_3]$.

Розрахункові значення зарядів на атомах літію знаходяться в межах 0,509→0,703 і зростають при збільшенні кількості місткових атомів кисню в комплексному аніоні. Вказані значення суттєво менші від формального заряду на атомі літію (+1), який передбачається при утворенні чистого іонного зв'язку $\text{Li}^+\dots\text{O}^-$. Таким чином, хімічний зв'язок $\text{Li}-\text{O}$ можна вважати іонно-ковалентним, але з ковалентним внеском значно меншим, ніж у зв'язок $\text{B}-\text{O}$.

Вказане обумовлює значну різницю між формальними значеннями (Z) зарядів на комплексних аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{z-}$ і розрахунковими значеннями ($Q=z\cdot q$), які визначались з урахуванням встановлених зарядів на атомах літію (q) в дослідних сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$. Графіки, наведені на рис. 8, показують, що збільшення ступеню зв'язаності комплексних аніонів (x) сприяє зменшенню на трикутнику $[\text{BO}_3]$ заряду, який розраховувався за відповідним відношенням $-Z/x$ або $-Q/x$.

Встановлені від'ємні значення потенціалу іонізації (ВЗМО) та теплоти утворення хімічних сполук $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ в порівнянні з бор-кисневими комплексними аніонами $[\text{B}_x\text{O}_y]^{z-}$ вказують на

значно вищу їх стійкість та більшу міцність хімічного зв'язку в них.

Спільною характеристикою оптимальної структури як для хімічних сполук $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$, так і для комплексних аніонів $[\text{B}_x\text{O}_y]^{z-}$ є те, що геометрія просторового розташування атомів в найпростіших елементах $[\text{BO}_3]$ суттєво відрізняється від правильних трикутників. Це є підставою вважати, що всі найпростіші складові $[\text{BO}_3]$ аніонної сітки скловидних боратів не мають геометричних сталих характеристик, тобто валентних кутів і довжин хімічного зв'язку, і відрізняються один від одного значеннями цих характеристик.

Вказане, як зазначалось вище, сприяє як збільшенню кількості смуг поглинання ІЧ-променів, так і зміщенню їх з ділянки хвильових чисел 775–1450 cm^{-1} до ділянки значень 1270–1800 cm^{-1} .

В даній роботі в основу моделювання хімічної будови скловидних боратів покладено відомі уявлення про складну просторову аніонну сітку, яка утворюється поєднанням певної кількості простих бор-кисневих угруповань (рис. 2, 3). Передбачається, що чим більша кількість таких угруповань входить до складу дослідної моделі, тим точніше вона описує властивості об'єкта моделювання.

У зв'язку з цим для подальших досліджень як модель хімічної будови скловидного літієвого борату було обрано хімічну сполуку $\text{Li}_{12}[\text{B}_{10}\text{O}_{21}]$, в якій комплексний аніон відрізняється значно більшим ступенем зв'язаності. Скловидний борат з такою формулою вміщує 55,5 мол.% Li_2O , а частка тетрадричного бору в структурі його ані-

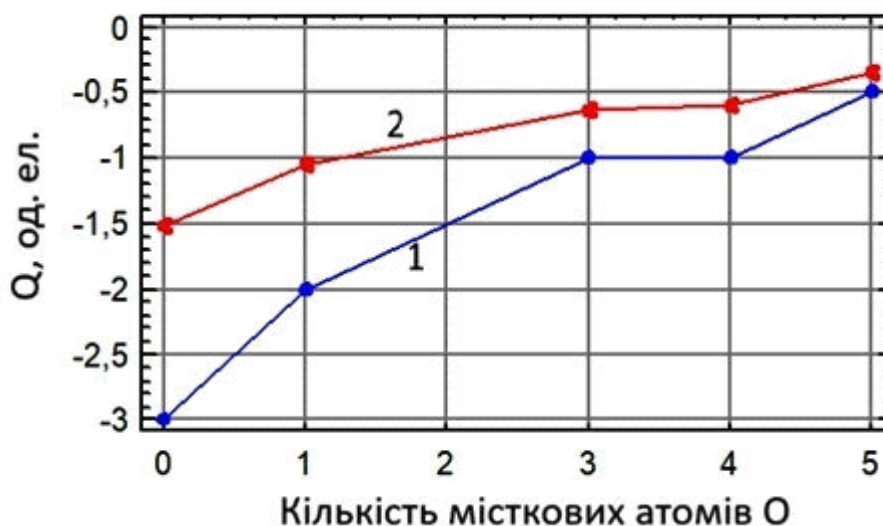


Рис. 8. Заряд на основних структурних елементах аніонної сітки скла $[\text{BO}_3]$ в аніонах $[\text{B}_x\text{O}_y]^{z-}$ (1) та в сполуках $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ (2) в залежності від ступеню зв'язаності комплексних аніонів

онного каркасу складає $\sim 0,3$ (рис. 1).

Вказані співвідношення були враховані у початковій структурі дослідної сполуки. Тобто просторова модель комплексного аніона була побудована з трьох кілець $[B_3O_7]$, які утворені двома тригональними та одним тетраедричним атомами бору. Вказані кільця поєднані між собою одним трикутником $[BO_3]$, а атоми літію розташовані навколо комплексного аніона $[B_{10}O_{21}]^{-12}$. Кінцеву оптимізовану модель хімічної будови сполуки $Li_{12}[B_{10}O_{21}]$ подано на рис. 9.

Усереднені значення характеристик хімічного зв'язку в структурі модельної сполуки $Li_{12}[B_{10}O_{21}]$ (табл. 3) підтвердили висновок про те, що всі найпростіші складові $[BO_3]$ і $[BO_4]$, з яких складається аніонна сітка скловидних боратів, не мають геометричних сталих характеристик, тобто валентних кутів та довжин хімічного зв'язку, і суттєво відрізняються один від одного значеннями цих характеристик. Це узгоджується з думкою про відсутність в хімічній будові скловидних боратів періодичних структурних угруповань, які є характерними для кристалічних речовин. Відмічається при цьому, що розрахункові характеристики хімічного зв'язку в дослідній моделі узгоджуються з даними таблиць 1 і 2, а їх значення залежать від співвідношення між кількістю місткових і немісткових атомів кисню в комплексному аніоні і, відповідно, від ступеню його зв'язаності.

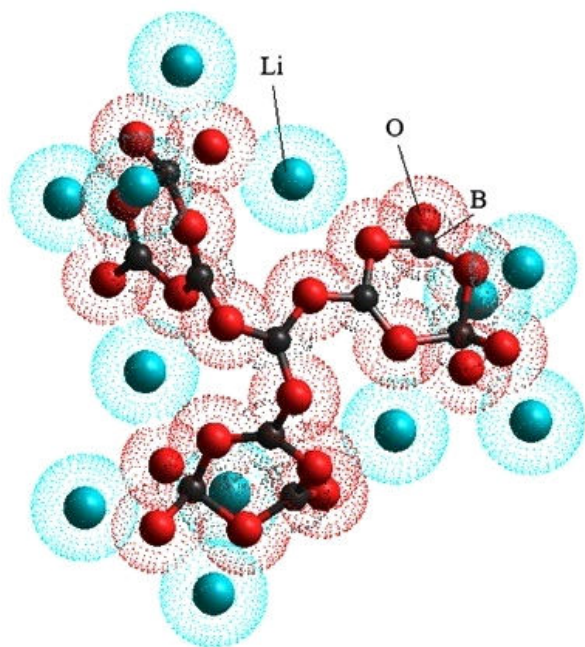


Рис. 9. Оптиміальна просторова модель хімічної будови скловидного літійового борату $6Li_2O \cdot 5B_2O_3$

Значне підвищення ступеню зв'язаності комплексних аніонів в модельній сполуці $Li_{12}[B_{10}O_{21}]$ за рахунок збільшення в її структурі кількості найпростіших бор-кисневих угруповань, в яких геометрія просторового розташування атомів суттєво відрізняється від правильних трикутників та тетраедрів, обумовлює збільшення кількості смуг поглинання ІЧ-променів та формування типового для скловидних речовин розрахункового ІЧ-спектру (рис. 10). Вказаний спектр має три ділянки значень хвильових чисел, в яких спостерігається найбільш інтенсивне поглинання: $1100-1700$, $900-1100$ і $400-900$ cm^{-1} .

Поглинання ІЧ-променів в межах $1100-1700$ cm^{-1} характеризується двома максимумами поглинання при 1628 cm^{-1} і $1263-1199$ cm^{-1} . Ці максимуми збігаються зі смугами поглинання, які були визначені для найпростіших бор-кисневих угруповань (табл. 1, 2), і пов'язані з наявністю в структурі модельної сполуки тригональних угруповань $[BO_3]$.

Поглинання ІЧ-променів на ділянці хвильових чисел $900-1100$ cm^{-1} з урахуванням даних табл. 1 обумовлене наявністю в структурі модельної сполуки тетраедричних угруповань $[BO_4]$. Загалом необхідно зазначити, що вказані ділянки поглинання, які пов'язані з структурними угрупованнями $[BO_3]$ і $[BO_4]$, корелюють з даними авторів робіт [5-7].

Третя ділянка найбільш інтенсивного поглинання ІЧ-променів ($400-900$ cm^{-1}) пов'язана з коливаннями ланцюжків $Li...O-B$, утворених з атомів літію та немісткових атомів кисню.

Висновки

Комп'ютерним моделюванням методами квантової хімії літій-бор-кисневих угруповань встановлено основні характеристики хімічного зв'язку в аніонній сітці скловидних боратів літію та закономірності утворення їх оптимальної просторової структури.

Встановлено, що найбільшою стійкістю і, відповідно, найбільшою міцністю хімічного зв'язку характеризуються бор-кисневі комплексні аніони, що утворені не менше ніж з трьох трикутників $[BO_3]$, та які в порядку зростання значень вказаних показників розташовуються в наступний ряд:



У вказаній послідовності збільшується також і електрон-акцепторна здатність комплексних аніонів. Враховуючи це, а також те, що у скловидних лужних боратах аніонна структурна

сітка складається з комплексних аніонів різного ступеню зв'язності, для підвищення стійкості тетраедричних $[\text{BO}_4]^{-5}$ та тригональних $[\text{BO}_3]^{-3}$ угруповань необхідне поєднання їх з аніонами $[\text{B}_3\text{O}_6]^{-3}$ і $[\text{B}_4\text{O}_7]^{-2}$, які характеризуються найбільшою акцепторною здатністю електронів. Тобто, для утворення тетраедрів $[\text{BO}_4]$ в аніонній сітці скловидних боратів необхідно мати в їх складі не тільки оксиди лужних металів, але також і достатню кількість бор-кисневих угруповань, які утворені за участю тригонального бору та які по відношенню до $[\text{BO}_4]$ є акцепторами електронів.

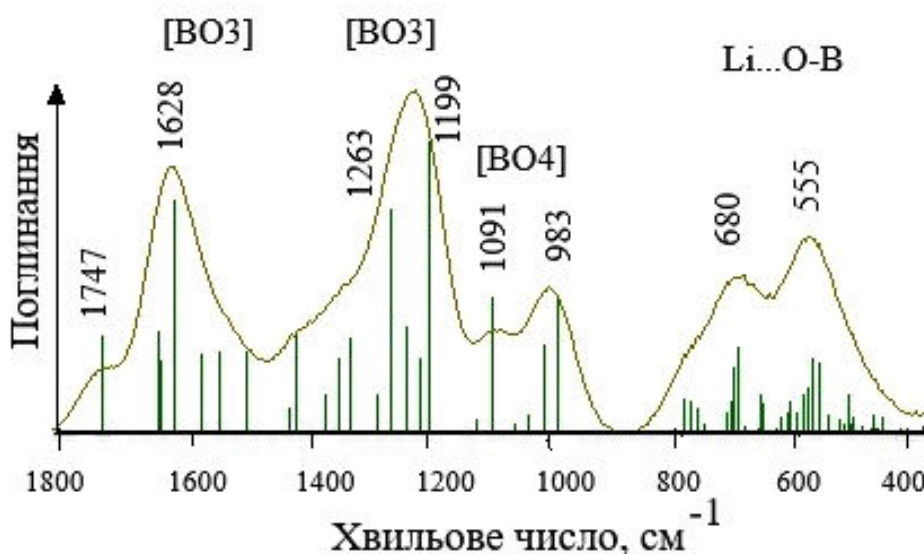
Аналіз оптимальної структури комплексних аніонів $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$ та хімічних сполук $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ дав підставу вважати, що всі найпростіші структурні

угруповання $[\text{BO}_3]$ і $[\text{BO}_4]$ аніонної сітки скловидних боратів не мають геометричних сталих характеристик, тобто валентних кутів і довжин хімічного зв'язку, та відрізняються один від одного значеннями цих характеристик.

Для дослідних модельних сполук встановлені ділянки значень хвильових чисел з найбільш інтенсивним поглинанням ІЧ-променів, які обумовлені наявністю в їх структурі тетраедричних $[\text{BO}_4]$ та тригональних $[\text{BO}_3]$ угруповань. Розрахункові значення вказаних полос поглинання корелюють з літературними даними, що свідчить про високу достовірність результатів комп'ютерного моделювання структурних елементів аніонної сітки скловидних боратів літію.

Таблиця 3

Найменування характеристик хімічного зв'язку	Структурне угруповання	
	$[\text{BO}_3]$	$[\text{BO}_4]$
Відстань між атомами, Å:		
В–O _н	1,27–1,32	1,37–1,42
В–O _м	1,37–1,41	1,5–1,66
Кут хімічного зв'язку, град:		
O _н –В–O _н	115–125	113–116
O _м –В–O _н	115–122	108–111
O _м –В–O _м	114–128	104–110
Заряд (од. ел.) на атомах:		
бору (В)	0,22–0,38	0,29–0,32
немісткового кисню (O _н)	–(0,53–0,55)	–(0,57–0,59)
місткового кисню (O _м)	–(0,28–0,32)	–(0,3–0,4)
Заряд на структурному угрупованні (од. ел.)	–(0,52–1,0)	–1,6

Рис. 10. Розрахунковий ІЧ-спектр модельної сполуки $6\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *A lithium oxythioborosilicate solid electrolyte glass with superionic conductivity* / Kaup K., Bazak J.D., Vajargah S.H., Wu X., Kulisch J., Goward G.R., Nazar L.F. // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – Vol.10. – Art. No. 1902783.
2. *Lee S., Kim J., Shin D.* Modification of network structure induced by glass former composition and its correlation to the conductivity in lithium borophosphate glass for solid state electrolyte // *Solid State Ionics.* – 2007. – Vol.178. – P.375-379.
3. *Голєус В.І.* Основи хімічних технологій скла, скло-виробів та склопокриттів. – Дніпропетровськ: Літограф, 2016. – 192 с.
4. *Голєус В.І., Салей Ан.А.* Властивості борно-силікатного скла та покриттів на його основі: монографія. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 139 с.
5. *Structural elucidation of lithium borate glasses using XRD, FTIR, and EPR spectroscopy* / Morsi M.A., Garrison T.F., Kessler M.R., Mhare M.H.A., El-Din H.Z. // *ACS Phys. Chem. Au.* – 2025. – Vol.5. – No. 2. – P.227-238.
6. *A review of the fraction of four-coordinated boron in binary borate glasses and melts* / Alderman O.L.G., Tagiara N.S., Slagle I., Gabrielson R.M., Boggs P., Wagner M., et al. // *Rep. Prog. Phys.* – 2025. – Vol.88. – Art. No. 076501.
7. *Kerner R., dos Santos-Loff D.M., Rosa A.C.* Evolution of local structures in alkali-borate glass // *Phys. Chem. Glasses Eur. J. Glass Sci. Technol. B.* – 2024. – Vol.65. – No. 2. – P.33-44.
8. *Lithium borates from the glass to the melt: a temperature-induced structural transformation viewed from the boron and oxygen atoms* / Lelong G., Cormier L., Hennem L., Michel F., Rueff J.P., Ablett J.M., Monaco G. // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol.60. – No. 2. – P.798-806.
9. *Lithium borate crystals and glasses: how similar are they? A non-resonant inelastic X-ray scattering study around the B and O K-edges* / Lelong G., Cormier L., Hennem L., Michel F., Rueff J.P., Ablett J.M., et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2017. – Vol.472. – P.1-8.
10. *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988. – 198 с.
11. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. – М.: Мир, 1970. – 312 с.
12. *Bray P.J.* NMR studies of borates // *Borate glasses: structure, properties, applications.* – New York: Springer, 1978. – P.321-351.
13. *Чекман І.С., Сирова Г.О., Казакова О.О.* Квантова хімія: медико-фармацевтичний аспект (монографія). «Харків: ТОВ «Планета-принт», 2017. – 139 с.

Надійшла до редакції 27.01.2026

Надійшла після виправлення 27.03.2026

Прийнята до публікації 27.05.2026

Опублікована 26.06.2026

COMPUTER MODELING OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF GLASSY BORATES

V.I. Goleus, O.V. Kharchenko, Y.V. Goleus *

Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

* e-mail: urijgoleus@gmail.com

Using quantum chemical methods, the main characteristics of the chemical bond in the anionic network of glassy lithium borates and the patterns of the formation of their optimal spatial structure were investigated. It was established that the greatest stability and, accordingly, the greatest chemical bond strength are characteristic of boron-oxygen complex anions, which are formed from no less than three $[\text{BO}_3]$ triangles and which, in order of increasing values of the indicated indicators, are located in the following series: $[\text{BO}_4]^{-5} \rightarrow [\text{BO}_3]^{-3} \rightarrow [\text{B}_2\text{O}_5]^{-4} \rightarrow [\text{B}_4\text{O}_8]^{-4} \rightarrow [\text{B}_3\text{O}_6]^{-3} \rightarrow [\text{B}_2\text{O}_7]^{-2}$. The electron-acceptor ability of the complex anions also increases in the indicated order. For the formation of $[\text{BO}_4]$ tetrahedra in the anionic network of glassy borates, it is necessary to have in their composition not only alkali metal oxides but also a sufficient number of boron-oxygen groups, which are formed with the participation of trigonal boron and which are electron acceptors relative to the $[\text{BO}_4]$ group. By comparing the optimal structure of model chemical compounds $\text{Li}_2[\text{B}_x\text{O}_y]$ and complex anions $[\text{B}_x\text{O}_y]^{-z}$, it was established that all the simplest components $[\text{BO}_3]$ and $[\text{BO}_4]$ of the anionic network of glassy borates do not have constant geometric characteristics, i.e., valence angles and chemical bond lengths. This is consistent with the idea that the chemical structure of glassy borates does not contain periodic structural groups that are characteristic of crystalline substances. The calculated IR spectra of the model compound $6\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ show characteristic absorption bands, which are due to the formation of trigonal $[\text{BO}_3]$ and tetrahedral $[\text{BO}_4]$ groups in the anionic network of glassy borates. The calculated values of these absorption bands correlate with literature data and indicate the reliability of the results of computer modeling of the structural elements of the anionic network of glassy lithium borates.

Keywords: glassy borates; chemical structure; spatial structure; boron-oxygen groups; complex anions; degree of bonding; trigonal boron; tetrahedral boron.

REFERENCES

1. Kaup K, Bazak JD, Vajargah SH, Wu X, Kulisch J, Goward GR, et al. A lithium oxythioborosilicate solid electrolyte glass with superionic conductivity. *Adv Energy Mater.* 2020; 10: 1902783. doi: 10.1002/aenm.201902783.
2. Lee S, Kim J, Shin D. Modification of network structure induced by glass former composition and its correlation to the conductivity in lithium borophosphate glass for solid state electrolyte. *Solid State Ionics.* 2007; 178: 375-379. doi: 10.1016/j.ssi.2007.01.011.
3. Goleus VI. *Fundamentals of chemical technologies of glass, glass products and glass coatings.* Dnipropetrovsk: Litograf; 2016. 192 p. (in Ukrainian).
4. Goleus VI, Salei AA. *Properties of borosilicate glass and coatings based on it.* Dnipro: UDKhTU; 2023. 139 p. (in Ukrainian).

-
5. Morsi MA, Garrison TF, Kessler MR, Mhare MHA, El-Din HZ. Structural elucidation of lithium borate glasses using XRD, FTIR, and EPR spectroscopy. *ACS Phys Chem Au*. 2025; 5(2): 227-238. doi: 10.1021/acspchemau.4c00106.
 6. Alderman OLG, Tagiara NS, Slagle I, Gabrielsson RM, Boggs P, Wagner M, et al. A review of the fraction of four-coordinated boron in binary borate glasses and melts. *Rep Prog Phys*. 2025; 88: 076501. doi: 10.1088/1361-6633/adc69c.
 7. Kerner R, dos Santos-Loff DM, Rosa AC. Evolution of local structures in alkali-borate glass. *Phys Chem Glasses Eur J Glass Sci Technol B*. 2024; 65(2): 33-44. doi: 10.13036/17533562.65.2.16.
 8. Lelong G, Cormier L, Hennet L, Michel F, Rueff JP, Ablett JM, Monaco G. Lithium borates from the glass to the melt: a temperature-induced structural transformation viewed from the boron and oxygen atoms. *Inorg Chem*. 2021; 60(2): 798-806. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c02844.
 9. Lelong G, Cormier L, Hennet L, Michel F, Rueff JP, Ablett JM, et al. Lithium borate crystals and glasses: how similar are they? A non-resonant inelastic X-ray scattering study around the B and O K-edges. *J Non-Cryst Solids*. 2017; 472: 1-8. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2017.06.012.
 10. Schultz MM. *Modern ideas about the structure of glasses and their properties*. Leningrad: Nauka; 1988. 198 p. (in Russian).
 11. Rawson G. *Inorganic glass-forming systems*. Moscow: Mir; 1970. 312 p. (in Russian).
 12. Bray PJ. NMR studies of borates. In: Pye LD, Frechette VD, Kreidl NJ, editors. *Borate glasses: structure, properties, applications*. New York: Springer; 1978. p. 321-351. doi: 10.1007/978-1-4684-3357-9_15.
 13. Chekman IS, Syrova GO, Kazakova OO. *Quantum chemistry: medical and pharmaceutical aspect*. Kharkiv: Planeta-print; 2017. 139 p. (in Ukrainian).