

Вестник Бурятской государственной сельскохозяйственной академии имени В.Р. Филиппова. 2023. № 2(71). С. 157–169.

Vestnik of Buryat State Academy of Agriculture named after V. Philipov. 2023;2(71):157–169.

Научная статья

УДК 631.171

doi: 10.34655/bgsha.2023.71.2.020

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ БОРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ТЕХНИКИ

Светлана Раднаевна Самбуева

Бурятская государственная сельскохозяйственная академия имени В.Р. Филиппова,
Улан-Удэ, Россия
sambueva@mail.ru

Аннотация. Для повышения износостойкости, улучшения физико-химических характеристик и увеличения ресурса почвообрабатывающих органов сельскохозяйственной техники используют их упрочнение процессом борирования. Для совершенствования этого процесса необходимо исследование структуры и свойств износостойких покрытий на различных сталях. В связи с этим важны исследования физико-химических свойств материалов, определяемых их кристаллическим и электронным строением. На основе данных прецизионных рентгенодифракционных экспериментов для диборидов хрома и магния рассчитаны тепловые параметры и анизотропия тепловых колебаний атомов. Впервые получены экспериментальные карты распределения валентной и деформационной электронной плотности и рассчитаны количественные характеристики зарядового распределения в CrB_2 при комнатной и низких температурах. Выявлен квазидвумерный характер электронного распределения в материалах со структурным типом AlB_2 . Полученные результаты важны для выяснения основных нерешенных вопросов в теории электронного строения диборидов переходных металлов: направление и величина зарядового переноса между компонентами соединения, величины вкладов различных электронных состояний в межатомное взаимодействие. Высокая плотность электронов на внешней оболочке атомов металла препятствует сжиманию, электроны начинают отталкивать друг друга, а сильные ковалентные связи бор-бор и бор-металл обеспечивают прочность при упругой и пластической деформациях. Высокая степень локализации s-, p-состояний бора определяет решеточные свойства диборидов: высокую твердость, тугоплавкость и другие. Обнаруженные особенности электронного строения полезны для создания перспективных износостойких покрытий деталей почвообрабатывающей сельскохозяйственной техники, имеющих повышенную прочность и твердость, абразивную и коррозионную стойкость, высокое сопротивление к изнашиванию.

Ключевые слова: износостойкость сельскохозяйственной техники, боридные покрытия деталей почвообрабатывающих органов сельхозтехники.

Original article

ELECTRONIC STRUCTURE OF WEAR-RESISTANT BORIDE COATINGS STUDY FOR HARDENING PARTS OF AGRICULTURAL MACHINERY

Svetlana R. Sambueva

Buryat State Academy of Agriculture named after V. Philippov, Ulan-Ude, Russia

sambueva@mail.ru

Abstract. To increase the wear resistance, improve the physical and chemical characteristics and increase the service life of agricultural machinery tillage tools their hardening by boriding process is used. To better this process it is necessary to study the structure and properties of wear-resistant coatings on various types of steel. In this regard, it is important to study the physical and chemical properties of materials determined by their crystalline and electronic structure. Based on the data of precision X-ray diffraction experiments for chromium and magnesium diborides thermal parameters and anisotropy of thermal vibrations of atoms were calculated. Experimental maps of the valence and deformation electron density distribution were obtained for the first time, also, the quantitative characteristics of the charge distribution in CrB_2 at indoor and low temperatures were calculated. The quasi-two-dimensional nature of the electron distribution in materials with the AlB_2 structural type has been revealed. The obtained results are important for clarifying the basic unsolved questions in the theory of electronic structure of diborides of transition metals: the direction and value of the charge transfer between the compound components, the value of the different electronic states contributions in the interatomic interaction. The high density of electrons on the outer shell of atoms of a metal prevents compressing, the electrons begin to repel each other, and strong covalent bonds boron-boron and boron-metal provide strength under elastic and plastic deformation. The high degree of boron s, p-states localization determines the lattice properties of diborides: high hardness, refractoriness and others. The discovered peculiarities of the electronic structure are useful for the creation of promising wear-resistant coatings of soil-processing agricultural machinery tools with increased strength and hardness, abrasion and corrosion resistance, high resistance to wear.

Keywords: wear resistance of agricultural machinery, boride coatings of parts of tillage tools of agricultural machinery.

Введение. Современный этап развития сельскохозяйственной техники предъявляет высокие требования к надежности и долговечности конструкционных материалов, которые должны длительное время выдерживать большие механические и тепловые нагрузки. Особенно остро эта проблема стоит для деталей почвообрабатывающей сельскохозяйственной техники. Преждевременный износ этих деталей понижает ресурс сельскохозяйственного оборудования на 30-60 %.

Для повышения износостойкости, улучшения физико-химических характеристик и увеличения ресурса почвообрабатывающих органов используют их упрочнение различными способами. Особое место занимают технологии насыщения повер-

хностного слоя конструкционных и легированных сталей бором – борирование [1, 2]. При этом на поверхности деталей образуются слои бора толщиной 300-600 мкм, имеющие повышенную прочность и твердость, абразивную и коррозионную стойкость, высокое сопротивление к изнашиванию.

Для дальнейшего совершенствования процесса борирования требуется систематическое исследование структуры и свойств износостойких покрытий на различных сталях. В связи с этим важны исследования физико-химических свойств материалов, связанных с их электронным строением.

Среди твердых и сверхтвердых материалов, имеющих перспективное применение в технике, наибольший интерес

представляют соединения, у которых высокая твердость сочетается с высокой трещиностойкостью – способностью материала сопротивляться распространению трещин. Прежде всего, это бориды переходных металлов; их синтез, в отличие от широко используемого алмаза и кубического нитрида бора, не требует применения высокого давления, что удешевляет производство.

Целью исследования является изучение физико-химических характеристик износостойких боридных покрытий, используемых для упрочнения поверхностей почвообрабатывающих органов сельскохозяйственной техники.

Условия и методы исследования. Бориды переходных металлов обладают уникальными характеристиками, обуславливающими их широкое применение в различных областях [3]. Это тугоплавкие, химически инертные и очень твердые вещества с высокой тепло- и электропроводностью. Особый интерес вызывают сверхпроводящие свойства этих материалов. Для диборида титана сообщалось о высоких температурах сверхпроводящего перехода при больших давлениях, позже высокотемпературная сверхпроводимость была обнаружена в дибориде магния [4]. Сочетание высоких прочностных и механических свойств, высоких температур плавления, хорошей тепло- и электропроводности, а также особенности кристаллической структуры [5–9] свидетельствуют о том, что дибориды переходных металлов характеризуются наложением нескольких типов химической связи. Однако, данные теоретических расчетов, так же как результаты экспериментальных исследований, сильно расходятся по основным вопросам: направлению зарядового переноса при образовании кристалла, участию электронов металла и бора в связи металл–бор. В связи с вышеизложенным изучение электронного строения этих материалов является актуальной задачей.

Достигнутая в современном рентгеноструктурном анализе точность измерения дифракционных данных и совершенство-

вание методик их обработки позволяют не только определять координаты атомов в элементарной ячейке кристалла, но и с высокой степенью достоверности изучать детали электронного распределения и теплового движения атомов. Применение этого метода актуально прежде всего для исследования кристаллов с особыми свойствами, так как позволяет уточнить представления о химической связи, установить соотношение строения и свойств, что важно для целенаправленного синтеза новых эффективных материалов.

Проведены прецизионные рентгенодифракционные эксперименты для монокристалла диборида хрома при температурах 293, 230 и 157 К на 4-кружном автоматическом дифрактометре “*Syntex-P2₁*” [10] и для монокристалла диборида магния при 293 К на дифрактометре *Xcalibur* (MoK_{α} -излучение). Массивы интегральных интенсивностей получены в полной сфере отражений до $\sin \theta / \lambda = 1,177 \text{ \AA}^{-1}$, снято порядка 1200-1400 отражений при каждой температуре. Соединения имеют структуру типа A/B_2 (C32), пространственная группа симметрии $R\bar{6}/mmm$, $z=1$, число эквивалентов 88-95. Для CrB_2 параметры решетки $a = 2,9725(3) \text{ \AA}$; $c = 3,0754(2) \text{ \AA}$; $c/a = 1,0346$; $V = 23,533(6) \text{ \AA}^3$; $r(Cr-B) = 2,3043(2) \text{ \AA}$; $r(B-B) = 1,7162(1) \text{ \AA}$. Для MgB_2 $a = 3,0834(1) \text{ \AA}$; $c = 3,5233(2) \text{ \AA}$; $c/a = 1,143$. Для диборида хрома во всех экспериментах использовался один и тот же сферический образец радиусом 0,121 мм. При проведении экспериментов при низких температурах стабильность поддержания температуры в устройстве LT-1 оценивалась по изменению контрольных отражений через каждые 30 мин, погрешность поддержания температуры не превышала 5 К.

Обработка данных проводилась с помощью программ комплекса XTL. При переходе от измеренных интегральных интенсивностей к структурным амплитудам вводились поправки на поглощение для сферы, множители поляризации и

Лоренца. В ходе уточнения структурных параметров учитывались поправки на аномальное рассеяние и вторичную экстинкцию по Захариасену. Функции атомного рассеяния взяты из таблиц Фукамачи [11–15].

Уточнение структурных параметров проводилось с учетом нахождения атомов в частных положениях, координаты

атомов Cr $(0, 0, 0)$ и $B\left(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{1}{2}\right)$;

$\left(\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; \frac{1}{2}\right)$ фиксированы. Учитывая сим-

метрию окружения атомов Cr и B , накладывались специальные условия на компоненты тензора тепловых колебаний

B_{ij} . Симметрия частного положения атома Cr $6/m\bar{2}$, поэтому тепловой множитель определялся как:

$$T_{Cr}(\vec{H}) = e^{-[B_{11}(h^2+k^2+hk)+B_{33}l^2]}. \quad (1)$$

Для атома B симметрия частного положения $\bar{6}m2$, поэтому выражение для теплового множителя такое же, как в (1). Таким образом, в процессе МНК уточнялись 6 параметров: коэффициент вторичной экстинкции E , масштабный множитель K , $B_{11}(Cr)$, $B_{33}(Cr)$, $B_{11}(B)$, $B_{33}(B)$. Остановимся подробнее на процессе уточнения структурных параметров. Уточнение структурных параметров желательно проводить совместно для ускорения сходимости. Но влияние уточняемых параметров на величину структурных амплитуд с разными значениями \vec{H} различно. Так, эффект экстинкции более значителен для “ближних” отражений с малыми значениями вектора рассеяния, а интенсивность “дальних” отражений $(\sin\theta/\lambda > 0,60 \div 0,75 \text{ \AA}^{-1})$ в большей степени зависит от амплитуды тепловых колебаний. Для более точного вычисления величин масштабного и тепловых множителей надо использовать дальнюю область $\sin\theta/\lambda$, где на величину атомной амплитуды рассеяния почти не влияет перераспределение валентных электронов в кри-

сталле. Все это указывает на необходимость применения следующей методики: уточнение по всей области всех структурных параметров, а затем при найденном фиксированном значении коэффициента вторичной экстинкции E уточнение остальных параметров по “дальней” области $\sin\theta/\lambda$. Кроме того, при таком подходе разделяется взаимное влияние E и тепловых множителей с одной стороны и E и K , с другой. В качестве оптимального значения $(\sin\theta/\lambda)_{\min}$ выбрано $0,75 \text{ \AA}^{-1}$, так как при этом вклад в амплитуду рассеяния фактически определяется основными электронами, а в уточнение входит достаточно большое число отражений.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты окончательного уточнения по оптимальной области $0,75 < \sin\theta/\lambda < 1,02 \text{ \AA}^{-1}$ приведены в таблице 1, из которой видно, что анизотропия тепловых колебаний $A = \langle u^2 \rangle_{33} / \langle u^2 \rangle_{11}$ атома Cr близка к единице и остается практически постоянной при понижении температуры до 157 К. Такая небольшая величина A (Cr) отражает высокую симметрию его координационной сферы. Для атома B обнаружена высокая степень анизотропии колебаний ($A(B) = 1,50; 1,49$ и $1,36$ при 293, 230 и 157 К соответственно), что отражает наличие направленной химической связи ковалентного типа между ближайшими атомами бора (это выявляется при анализе карт РЭП, см. ниже). При понижении температуры до 157 К величина A (B) уменьшается. Интересно, что подобная температурная зависимость анизотропии колебаний атомов переходного металла установлена для некоторых высокотемпературных сверхпроводников со структурой типа $A15$. Для них такая зависимость связывается со смягчением сил связи решетки и уменьшением вклада оптических фононов в амплитуду тепловых колебаний при приближении к фазовым переходам кооперативного типа. Для CrB_2 установлено, что при 85 К наблюдается антиферромагнитное упорядочение.

Таблица 1 – Структурные параметры CrB_2 при различных температурах

| Параметры / температура | T=293 К | T=230 К | T=157 К |
|--|------------|------------|------------|
| Число отражений | 49 | 49 | 46 |
| $\langle u_{11}^2 \rangle \cdot 10^5, A^2 (Cr)$ | 455(5) | 379(8) | 301(5) |
| $\langle u_{33}^2 \rangle \cdot 10^5, A^2 (Cr)$ | 475(6) | 395(5) | 313(5) |
| $\langle u_{33}^2 \rangle / \langle u_{11}^2 \rangle (Cr)$ | 1,04(2) | 1,04(4) | 1,04(3) |
| $\langle u_{11}^2 \rangle \cdot 10^5, A^2 (B)$ | 404(10) | 370(13) | 353(10) |
| $\langle u_{33}^2 \rangle \cdot 10^5, A^2 (B)$ | 604(14) | 550(13) | 481(13) |
| $\langle u_{33}^2 \rangle / \langle u_{11}^2 \rangle (B)$ | 1,50(7) | 1,49(9) | 1,36(8) |
| K | 0,01241(5) | 0,01247(4) | 0,01259(4) |
| E | 1006(38) | 1008(36) | 984(40) |
| $R, \%$ | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| $R_w, \%$ | 0,7 | 0,6 | 0,6 |
| S | 1,004 | 0,996 | 1,003 |

Для построения деформационной и валентной плотности с учетом уточненных масштабного и тепловых множителей, коэффициента вторичной экстинкции строились разностные ряды вида

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) - \rho_e(\vec{r}) = \frac{1}{V_{\text{яч.}} \sum_{\vec{g}}} (k F_s(\vec{g}) - F_e(\vec{g})) e^{-2\pi i \vec{g} \vec{r}}, \quad (2)$$

где $\rho_s(\vec{r})$ – экспериментальная плотность; $F_s(\vec{g})$, $F_e(\vec{g})$ – экспериментальные и вычисленные структурные амплитуды. Если в (2) в качестве вычисленной плотности $\rho_e(\vec{r})$ взять суперпозицию распределений электронной плотности, соответствующих свободным атомам, центрированным как в реальной структуре, получим деформационную плотность. Если в качестве $\rho_e(\vec{r})$ взять суперпозицию распределений, созданных электронами остова, имеем валентную плотность.

Получены распределения валентной и деформационной электронной плотности в CrB_2 при температурах 293, 230 и 157 К. Построение карт РЭП проводилось с шагом по осям X, Y, Z, равным $1/24$ периодов решетки. На рисунке 1 показана кристаллическая структура типа AB_2 и элементарная ячейка CrB_2 с указанием сечений типа 1, 2, 3, в кото-

рых построены карты РЭП; на рисунке выделены неприводимые части сечений. Рельеф электронной плотности (ЭП) в полных сечениях можно получить преобразованиями пространственной группы симметрии $R6/mmm$. Выбор сечений определялся обнаруженными особенностями РЭП.

На рисунке 2 приведена карта распределения деформационной электронной плотности при температуре 157 К в плоскости (110) (сечение типа 1 на рис. 1 б). Изолинии проведены через $0,1 eA^{-3}$ в области значений ЭП, больших $0,20 (0,30) eA^{-3}$, и через $0,05 eA^{-3}$ при значениях, меньших $0,20 (0,30) eA^{-3}$. На картах деформационной электронной плотности при различных температурах наблюдаются одинаковые особенности зарядового распределения, а именно (значения ЭП указаны для температур 293, 230 и 157 К соответственно):

1. Для атомов B на расстоянии около $0,5 A$ от центра атома имеется максимум, значения ЭП равны $0,04; 0,09; 0,09 eA^{-3}$
2. На середине связи $B-B$ имеется максимум ЭП величиной $0,09; 0,10; 0,12 eA^{-3}$.

3. Вокруг атома *Cr* наблюдается асферическое зарядовое распределение. Область положительных значений ЭП вытянута по оси *Z* со значением на середине линии *Cr–Cr* 0,22; 0,35; 0,25 eA^{-3} . На расстоянии $\sim 0,6$ А от центра атома *Cr* имеются области отрицательной разностной ЭП с минимальными значениями $-0,13$; $-0,13$; $-0,29 eA^{-3}$.

Для анализа РЭП вокруг атомов *B* в плоскости слоев из атомов *B* построены карты распределения деформационной электронной плотности при трех температурах в сечении типа 2 (рис. 3), на которых наблюдается асферическое распределение электронной плотности вокруг атомов *B*. Максимум на середине связи *B–B* вытянут в направлении, перпендикулярном направлению связи. Для анализа РЭП вокруг атомов *Cr* построены карты распределения деформационной электронной плотности при трех температурах в сечении типа 3, на которых имеется круговое распределение ЭП вокруг атома *Cr*.

Поскольку для дальнейших расчетов распределения электронов по орбиталям и исследования физических свойств необходимо знать распределение валентных электронов, были построены также карты распределения валентной электронной плотности. На картах распределения валентной электронной плотности в сечении типа 1 можно отметить следующие особенности (значения ЭП приведены для $T=293, 230, 157$ К соответственно):

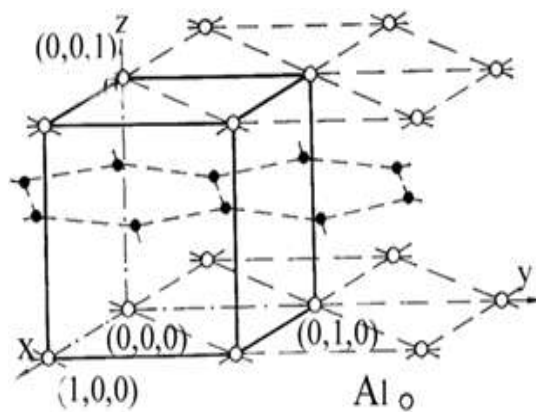
1. Над атомом *B* на расстоянии около 0,5 А от центра атома находится максимум ЭП высотой 0,63; 0,65; 0,67 eA^{-3} .

2. На середине связи *B–B* имеется максимум ЭП высотой 0,76; 0,76; 0,78 eA^{-3} .

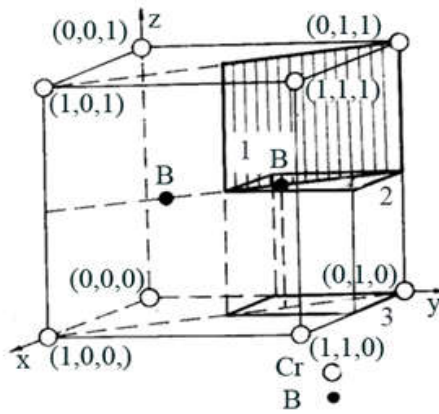
3. Вокруг атома *Cr* наблюдается асферическое РЭП. Между соседними атомами *Cr* по оси *Z* имеется мостик ЭП со значением 0,57; 0,66; 0,57 eA^{-3} на середине расстояния между центрами атомов. Вокруг атома *Cr* на расстоянии $\sim 0,85$ А находятся области пониженной ЭП с максимумами в 0,27; 0,27; 0,25 eA^{-3} .

Карты валентной электронной плотности при трех температурах в сечении типа 2 демонстрируют окружение атомов *B* в плоскости $z=0,5$. Вокруг атома *B* наблюдается асферичность в РЭП. Максимум на середине связи *B–B* вытянут в направлении, перпендикулярном направлению связи. На картах распределения валентной электронной плотности при всех температурах в сечении типа 3 вокруг атома *Cr* в этой плоскости наблюдается круговое распределение ЭП. На середине линии *Cr–Cr* значение ЭП равно 0,30 eA^{-3} при 157 К.

Для анализа достоверности полученных особенностей зарядового распределения в *CrB₂* были рассчитаны ошибки в значениях экспериментальной электронной плотности $\delta(\Delta\rho)$ [16]. В областях междоузлия на расстояниях от центра атомов, больших 0,4–0,5 А, значения $\delta(\Delta\rho)$ практически постоянны ($0,05 eA^{-3}$) и определяются статистическими ошибками измерения интегральных интенсивностей. Сравнение значений электронной плотности в областях химической связи на экспериментальных картах РЭП и значений $\delta(\Delta\rho)$ в тех же точках показывает, что обнаруженные особенности химической связи в *CrB₂* не обусловлены ошибками в экспериментальной зарядовой плотности.



а



б

Рисунок 1. Кристаллическая структура типа AB_2 (а); элементарная ячейка CrB_2 (б)

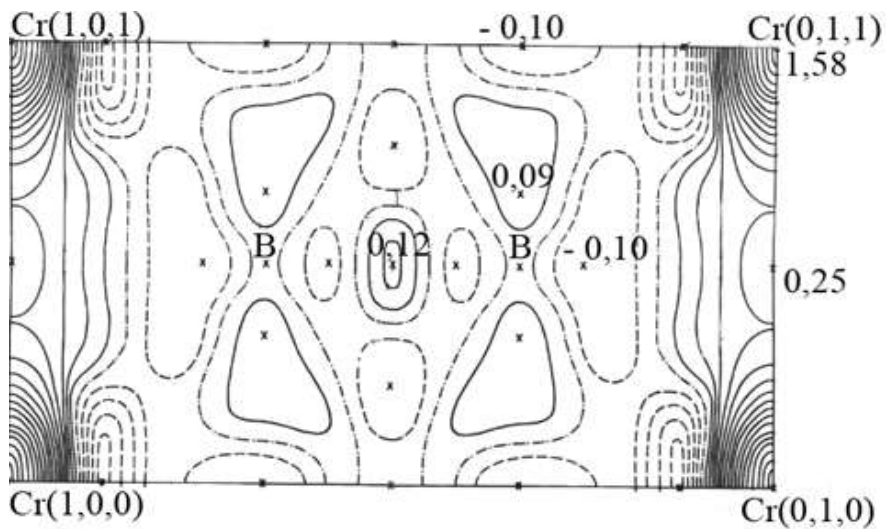


Рисунок 2. Распределение деформационной плотности в CrB_2 при 157 К в плоскости (110)

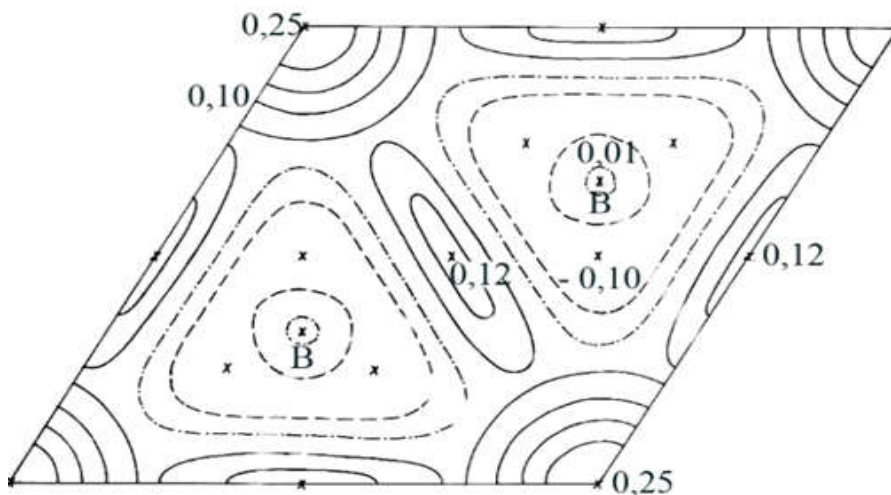


Рисунок 3. Распределение деформационной плотности в CrB_2 при 157 К в плоскости (002)

Вначале проведем сравнение карт распределения деформационной электронной плотности, так как на них легче наблюдать тонкие детали зарядового распределения. Рельеф на картах РЭП

при температурах 293, 230 и 157 К один и тот же. Максимальные расхождения в значениях $\rho_{\text{деф.}}$ в области химических связей составляют (кроме области

остова атома хрома) $0,10 \div 0,13 eA^{-3}$, что не превышает 2–3 \bar{b} , где $\bar{b} = 0,05 eA^{-3}$ – средняя по объему элементарной ячейки ошибка в определении электронной плотности. При температуре 157 К максимумы и минимумы ЭП проявляются более выпукло.

Различия на картах распределения валентной плотности при трех температурах еще меньше. Все особенности распределения валентной плотности согласуются с особенностями распределения деформационной плотности. Сопоставление карт, полученных по данным экспериментов при различных температурах, и расчет ошибок $\bar{b}(\Delta\rho)$ указывают на достоверность и надежность определения особенностей зарядового распределения в областях химических связей и позволяют сделать следующие заключения.

1. Большие максимумы электронной плотности на середине связей $B-B$, образующие при их соединении прямыми линиями в плоскости сетки треугольник, отражают наличие сильной ковалентной связи sp^2 -типа. Электронная конфигурация атома B в основном состоянии $2s^2 2p^1$. Для него возможно возбужденное состояние, когда вследствие $s^2 p \rightarrow sp^2$ перехода образуются три гибридные sp^2 -орбитали и одна незаполненная p_z -орбиталь, обуславливающая акцепторную способность бора. Максимумы электронной плотности над и под центрами атома B на расстоянии $\sim 0,5 A$ указывают, что заполняется p_z -орбиталь за счет электронов хрома; электронная конфигурация атома ($sp^2 + p_z$). Это приводит к образованию характерных структурных образований из атомов B . Высокая степень локализации s -, p -состояний бора определяет решеточные свойства диборидов: тугоплавкость, высокую твердость и другие.

2. Мостик электронной плотности вдоль оси Z с небольшим повышением в центре шестиугольника из атомов B указывает на наличие многоцентровой связи между атомами Cr и B . Таким образом, полученные карты РЭП демонстрируют квазислоистый характер структуры: в слое из атомов B связи существенно ковалентные; связи между слоями имеют многоцентровый характер; в слое из атомов Cr связи $Cr-Cr$ вероятно имеют определенную долю металлического типа.

Для определения вклада различных электронных состояний в межатомное взаимодействие и перераспределения заряда при образовании химической связи в CrB_2 рассчитаны мультипольные моменты и заселенности атомных орбиталей. Рассмотрим разложение электронной плотности на атоме Cr , находящемся в узле с точечной симметрии $6/m\bar{m}m$. При такой локальной симметрии разрешены сферические гармоники Y_{00} , Y_{20} , Y_{40} . Электронную плотность вокруг атома будем описывать суммой плотностей электронов остова, $3d$ - и $4s$ -оболочки:

$$\rho_{cr}(\vec{r}) = \rho_{ост.}(\vec{r}) + \rho_{3d}(\vec{r}) + \rho_{4s}(\vec{r}). \quad (3)$$

В модели Хансена-Коппенса разложение ЭП имеет вид:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{ост.}(\vec{r}) + P_{вал.} \rho_{вал.}(k\vec{r}) + \sum_{l=0}^l \left\{ R_l(k'r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\vec{r}/r) \right\} \quad (4)$$

где m – магнитное квантовое число, $R_l(k'r)$ – радиальные функции. $Y_{lm\pm}(\vec{r}/r)$ – действительные (так как $\rho(\vec{r})$ – действительна) комбинации сферических гармоник (знак \pm указывает сумму или разность). Базис сферических гармоник определяется точечной группой симметрии позиции атома. Курки-Суонио получены симметризованные базисы гармоник для любой кристаллографической точечной симметрии. Число валентных электронов атома определяется суммой ($P_{вал.} + P_{00}$). В выражении (4) в качестве радиальных частей можно выбрать аналитические функции слэтеровского или гауссова типа или использовать зарядовое распределение, создаваемое соответствующими оболочками в свободном атоме.

Из коэффициентов мультипольного разложения можно определить заселенности атомных орбиталей, используя эквивалентность двух различных описаний атомной электронной плотности. Если взять волновую функцию системы в виде линейной комбинации атомных орбиталей, центрированных на узлах решетки, то для $\rho(\vec{r})$ имеем:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{ik} P_{ik} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}), \quad (5)$$

где $\psi_i^*(\vec{r})$, $\psi_k(\vec{r})$ – атомная орбиталь или их линейная комбинация, P_{ik} – заселенность соответствующей орбитали. В (5) предполагается, что изменение электронной плотности при образовании кристалла из свободных атомов описывается набором коэффициентов P_{ik} .

Учитывая (4) и симметризацию гармоник, для парциальных плотностей имеем:

$$\rho_{3d}(\vec{r}) = P_{00}^{3d} Y_{00} R_0^{3d}(r) + P_{20}^{3d} Y_{20} R_2^{3d}(r) + P_{40}^{3d} Y_{40} R_4^{3d}(r), \quad (6)$$

$$\rho_{4s}(r) = P_{00}^{4s} R_0^{4s}(r),$$

где P_{lm} – мультипольные моменты оболочек с радиальными частями R_l^{3d} , R_l^{4s} . Используя альтернативное описание атомной электронной плотности по (5), выведены соотношения между коэффициентами P_{lm} и заселенностями d -орбиталей:

$$d_{z^2} = 0,20P_{00}^{3d} + 1,04P_{20}^{3d} + 1,40P_{40}^{3d},$$

$$d_{xz} = d_{yz} = 0,20P_{00}^{3d} + 0,52P_{20}^{3d} - 0,931P_{40}^{3d}, \quad (7)$$

$$d_{x^2-y^2} = d_{xy} = 0,20P_{00}^{3d} - 1,04P_{20}^{3d} + 0,233P_{40}^{3d}.$$

Теоретические расчеты в работе [17] показали, что заселенность $4s$ -орбитали хрома пренебрежимо мала, поэтому она не учитывалась в вычислениях. Согласно литературным данным, переходные металлы в соединениях почти всегда отдают электроны внешней s -орбитали.

Атом B занимает позицию с точечной симметрией $\bar{b}m2$, для которой разрешены гармоники Y_{00} , Y_{20} , Y_{40} , Y_{33+} , Y_{33-} . Электронная плотность на боре разлагалась следующим образом:

$$\rho_B(\vec{r}) = \rho_{\text{ост.}}(r) + \rho_{2S}(r) + \rho_{2P}(\vec{r}), \quad (8)$$

где

$$\rho_{2S}(r) = P_{00}^{2S} R_0^{2S}(r), \quad \rho_{2P}(\vec{r}) = P_{00}^{2P} Y_{00} R_0^{2P}(r) + P_{20}^{2P} Y_{20} R_2^{2P}(r).$$

В качестве радиальных множителей использовались теоретические распределения электронной плотности соответствующих оболочек свободных атомов.

Параметры мультипольного разложения ЭП, полученные уточнением МНК, приведены в таблице 2. Заселенности орбиталей представлены в таблице 3, где они сравниваются с данными теоретических расчетов, проведенных в том же базисе атомных орбиталей. Относительные величины в этих расчетах согласуются, лучшее соответствие в абсолютных значениях вероятно можно достичь варьированием радиальных множителей. Полное число электронов на атомах бора возрастает, а на атоме хрома уменьшается в обоих случаях по сравнению с общей заселенностью валентных оболочек в свободных атомах, то есть происходит перенос заряда от атома Cr к атому B при образовании кристалла.

Величины электронных заселенностей согласуются с особенностями на картах деформационной плотности: d_{z^2} -орбиталь атома Cr заселена электронами в большей степени, чем орбитали d_{xz} и d_{yz} , а заселенности $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} -орбиталей изменяются при образовании кристалла очень незначительно.

Направление переноса заряда, участие электронов B в организации электронного коллектива и в образовании связи $M-B$ являются основными нерешенными вопросами в теории электронной структуры диборидов. В данной работе прямым экспериментальным методом получена достоверная информация об особенностях электронного строения этих соединений. Возможно, что квазидвумерный характер электронного распределения благоприятен для высоких температур сверхпроводящего перехода, которые для TiB_2 связываются с проявлением экситонного механизма сверхпроводимости на двумерных поверхностях раздела слоев.

Анализ карт электронной плотности в дибориде хрома показывает практически двумерное сотовое распределение плоскостей из атомов *B*. Атомы *B* локализованы в центре тригональных призм из атомов металла, которые расположены по граням трехмерной структуры. Атомы металла и бора упакованы вдоль оси с последовательно.

В отличие от сверхпроводящего диборида *MgB₂* распределение электронной плотности около атома *Cr* в *CrB₂* имеет сферический характер; не наблюдалось ковалентных связей между атомами металла и *B*. Величина анизотропии тепловых колебаний для атома *Cr* близка к единице. Для

атома *B* обнаружена высокая степень анизотропии колебаний 1.50, что отражает наличие химической связи ковалентного типа. Высокая анизотропия наблюдалась нами ранее для соединений *A15*, в которых ее степень коррелировала с величиной температуры сверхпроводящего и структурного переходов. В дибориде магния при понижении температуры происходит сверхпроводящий переход при 39 К. В дибориде хрома при понижении температуры обнаружен антиферромагнитный фазовый переход, для которого предполагается механизм магнетизма на свободных электронах.

Таблица 2 – Параметры мультипольного разложения, уточненные МНК для *CrB₂*

| Параметры | T=293 К | T=230 К | T=157 К |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Атом <i>Cr</i> | | | |
| P_{00}^{3d} | 5,05(1) | 5,03(2) | 5,00(2) |
| P_{20}^{3d} | 0,0484(1) | 0,0443(1) | 0,0569(1) |
| P_{40}^{3d} | 0,377(3) | 0,359(7) | 0,377(8) |
| Атом <i>B</i> | | | |
| P_{00}^{2S+2P} | 3,47(2) | 3,49(3) | 3,50(3) |
| P_{20}^{2P} | 0,0014(1) | 0,0088(1) | 0,0097(1) |

Таблица 3 – Заселенности орбиталей для *CrB₂* по экспериментальным данным и по данным теоретических расчетов

| Индекс оболочки | Свободный атом | | T=293 К | | T=230 К | | T=157 К | | Расчет МО ЛКАО [17] |
|-----------------------|----------------|-----|---------|------|---------|------|---------|------|---------------------|
| Атом <i>Cr 4s</i> | 1,0 | | — | | — | | — | | очень мала |
| <i>4p</i> | — | | — | | — | | — | | очень мала |
| <i>3d</i> | 5,00 | | 5,05 | | 5,03 | | 5,00 | | 4,52 |
| d_{z^2} | 1,0 | | 1,59 | | 1,55 | | 1,59 | | 1,37 |
| d_{xz}, d_{yz} | 1,0 | 4,0 | 0,68 | 3,46 | 0,69 | 3,46 | 0,68 | 3,42 | 3,15 |
| $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ | 1,0 | | 1,05 | | 1,04 | | 1,03 | | |
| Атом <i>B 2s+2p</i> | 3,0 | | 3,47 | | 3,49 | | 3,50 | | 3,79 |
| <i>2p_z</i> | — | | 0,87 | | 0,89 | | 0,89 | | 0,87 |

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Впервые получены экспериментальные карты распределения электронной плотности в CrB_2 , проведено сопоставление с теоретическими картами и рассчитаны количественные характеристики зарядового распределения по дифракционным данным при трех температурах. Выявлен квазидвумерный характер электронного распределения в перспективных ВТСП материалах со структурным типом A/B_2 . В дибориде хрома в слое бора связи существенно ковалентные sp^2 -типа с выраженной p -компонентой; межслоевое взаимодействие носит многоцентровый характер; в слое хрома связи имеют определенную долю металлического типа. Зарядовый перенос происходит от атомов хрома к атомам бора.

Полученные данные о параметрах заселенностей атомных орбиталей согласуются с результатами расчетов зонной структуры. Эта информация важна для выяснения основных нерешенных вопросов в теории электронного строения диборидов переходных металлов, таких как направление и величина зарядового переноса между компонентами соединения, величины вкладов различных электронных состояний в межатомное взаимодействие.

Заключение. Высокая плотность электронов на внешней оболочке атомов металла препятствует сжиманию, электроны начинают отталкивать друг друга, а сильные ковалентные связи бор-бор и бор-металл обеспечивают прочность при упругой и пластической деформациях. Высокая степень локализации s -, p -состояний бора определяет решеточные свойства диборидов: высокую твердость, тугоплавкость и другие.

Обнаруженные особенности электронного строения полезны для создания перспективных износостойких покрытий деталей почвообрабатывающей сельскохозяйственной техники, имеющих повышенную прочность и твердость, абразивную и коррозионную стойкость, высокое сопротивление к изнашиванию. Получен-

ные результаты могут быть также использованы для поиска новых сверхтвердых веществ, имеющих широкий спектр применения во многих областях техники – машиностроении, приборостроении, электронике, энергетике и в других областях.

Список источников

1. Ишков А.В., Кривочуров Н.Т., Мишустин Н.М. и др. Износостойкие боридные покрытия для почвообрабатывающих органов сельхозтехники // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2010. № 9 (71). С. 71-75. EDN: MTGPDТ
2. Скороходов Д.М., Басов С.С., Денисов В.А. и др. Исследование микротвердости боридных покрытий, полученных на стали 65Г из различных составов боридующих смесей // Технический сервис машин. 2021. № 2 (143). С. 144-150. EDN: DEJMUФ
3. Крутский Ю.Л., Гудыма Т.С., Дюкова К.Д. и др. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Дибориды хрома и циркония (обзор) // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. № 64(6). С. 395-412. EDN: URFKMX
4. Langmann J., Kepenci H., Eickerling G. et al. Experimental X-ray Charge-Density Studies – A Suitable Probe for Superconductivity? A Case Study on MgB_2 // The Journal of Physical Chemistry A. 2022. N 126. Pp. 8494-8507.
5. Самбуева С.Р., Кодеес Б.Н. Рентгенодифракционное исследование боридов переходных металлов // Вестник Бурятского государственного университета. 2015. Вып. 3. С. 12-17. EDN: TOKZKL
6. Самбуева С. Р., Кодеес Б. Н. Структурные исследования монокристаллов « Mo_2B_5 » // Вестник Бурятской государственной сельскохозяйственной академии имени В.Р. Филиппова. 2015. № 2 (39). С. 154-160. EDN: TVQDOB
7. Frotscher M., Klein W., Bauer J. et al. M_2B_5 or M_2B_4 ? A reinvestigation of the Mo/B and W/B System // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2007. Vol. 633. N 15. Pp. 2626-2630. EDN: XTKJUG
8. Hayami W., Momozawa A., Otani S. Effect of defects in the formation of AlB_2 -type WB_2 and MoB_2 // Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 52. N 13. Pp. 7573-7577.

9. Okada S., Kudou K., Shishido T. Synthesis and some properties of molybdenum diboride MoB₂ // *Pacific Science Review*. 2011. Vol. 12. Pp. 231-235.

10. Самбуева С.Р., Кодесс Б.Н. Распределение электронной плотности в дибориде хрома // *Материалы Первого Российского кристаллографического конгресса «От конвергенции наук к природоподобным технологиям»*. Москва, СПб: НП-Принт, 2016. С. 335.

11. Илюшин А.С., Орешко А.П. Дифракционный структурный анализ. В 2 ч. Часть 1. Москва : Юрайт, 2020. 327 с. EDN: DJNRMK

12. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. Москва : Книга по Требованию, 2012. 652 с.

13. Анисович А.Г. Рентгеноструктурный анализ в практических вопросах материаловедения. Минск: Белорусская наука, 2017. 207 с.

14. Носик В.Л. Теоретические аспекты взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллами с искаженной решеткой: автореф. дис...докт. физ.-мат. наук. Москва, 2015. 22 с. EDN: ZPYWVH

15. Винтайкин Б.Е. Физика твердого тела. Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. 360 с. EDN: QJSYLV

16. Упхоева С.Р., Петина Н.Р. Расчет ошибок экспериментальной электронной плотности в кристаллах // *Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса Забайкалья: мат-лы конф. Улан-Удэ: Бурятская ГСХА им. В.Р. Филиппова*, 2003. С. 211-215.

17. Armstrong D.R. The electronic structure of the first-row transition metal diborides // *Theoretica Chimica Acta* (Berlin). 1983. Vol. 64. N 2. Pp. 137-152.

References

1. Ishkov A.V., Krivochurov N.T., Mishustin N.M. et al. Wear-resistant boride coatings for tillage organs of agricultural machinery. *Bulletin of the Altai State Agrarian University*. 2010;9(71):71-75 (In Russ.)

2. Skorokhodov D.M., Basov S.S., Denisov V.A. et al. Microhardness of boride coatings obtained on 65G steel from different compositions of borating mixtures. *Technical service of machines*. 2021;2(143):144-150 (In Russ.)

3. Krutsky Yu.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D. et al. Diborides of some transition

metals: properties, applications and methods of preparation. Part 2. Diborides of chromium and zirconium (review). *News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy*. 2021;64(6):395-412 (In Russ.)

4. Langmann J., Kepenci H., Eickerling G. et al. Experimental X-ray Charge-Density Studies – A Suitable Probe for Superconductivity? A Case Study on MgB₂. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022;126:8494-8507.

5. Sambueva S.R., Kodess B.N. X-ray diffraction study of transition metal borides. *Bulletin of the Buryat State University*. 2015;3:12-17 (In Russ.)

6. Sambueva S.R., Kodess B.N. Structural studies of single crystals “Mo₂B₅”. *Vestnik of Buryat State Academy of Agriculture, named after V. Philippov*. 2015;2(39):154-160 (In Russ.)

7. Frotscher M., Klein W., Bauer J. et al. M₂B₅ or M₂B₄? A reinvestigation of the Mo/B and W/B System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2007;633(15):2626-2630.

8. Hayami W., Momozawa A., Otani S. Effect of defects in the formation of AlB₂-type WB₂ and MoB₂. *Inorganic Chemistry*. 2013;52(13):7573-7577.

9. Okada S., Kudou K., Shishido T. Synthesis and some properties of molybdenum diboride MoB₂. *Pacific Science Review*. 2011;12:231-235.

10. Sambueva S.R., Kodess B.N. Electron density distribution in chromium diboride. Proc. of First Russian Crystallographic Congress “From convergence of sciences to nature-like technologies”. Moscow, St. Petersburg: NP-Print, 2016. Pp. 335 (In Russ.)

11. Ilyushin A.S., Oreshko A.P. Diffraction structural analysis in 2 parts. Part 1. M.: Yurayt, 2020. 327 p. (In Russ.)

12. Kitaygorodsky A. I. X-ray structure analysis. Moscow. Book of Requirement, 2012. 652 p. (In Russ.)

13. Anisovich A.G. X-ray structure analysis in practical issues of materials science. Minsk: Beloruskaya nauka, 2017. 207 p. (In Russ.)

14. Nosik V.L. Theoretical aspects of the interaction of X-ray radiation with crystals with distorted lattice. Doctoral dissertation abstract. Moscow, 2015. 22 p.

15. Vintaykin B.E. Solid state physics. Moscow : Bauman Moscow State Technical University, 2008. 360 p. (In Russ.)

16. Upkhoeva S.R., Petinova N.R. Calculation of errors in the experimental electron density in crystals. *State and prospects for the development of the agro-industrial complex of Transbaikalia*: proceedings of the conference. Ulan-Ude, 2003. Pp. 211-215 (In Russ.)
17. Armstrong D.R. The electronic structure of the first-row transitions metal diborides. *Theoretica Chimica Acta (Berlin)*. 1983;64(2):137–152.

Информация об авторах

Светлана Раднаевна Самбуева – кандидат химических наук, доцент кафедры «Естественнонаучные дисциплины», sambueva@mail.ru.

Information about the authors

Svetlana R. Sambueva – Candidate of Science (Chemistry), Associate professor, Chair of Natural Sciences, sambueva@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 09.03.2023; одобрена после рецензирования 14.04.2023; принята к публикации 25.04. 2023.

The article was submitted 09.03.2023; approved after reviewing 14.04.2023; accepted for publication 25.04.2023.