

УДК 548.737

С.Р. Самбуева¹, Б.Н. Кодесс²¹ ФГБОУ ВО «Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова», Улан-Удэ² ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы», Москва**СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ «Mo₂B₅»**

Ключевые слова: рентгеноструктурные эксперименты, монокристаллы, кристаллическая структура, бориды, структурные параметры.

Проведены прецизионные рентгеноструктурные эксперименты для монокристаллов предположительного состава Mo₂B₅ при комнатной температуре на 4-кружном автоматическом дифрактометре “Syntex-P2₁” с использованием MoK_α-излучения. Приводится сопоставление рассчитанных и литературных структурных параметров. Обнаружено существование в исследованном соединении дефектных слоев из атомов бора типа К. Предположено, что слои именно такого типа, а не полностью заполненные слои типа К, имеются во всех родственных структурных типах, что необходимо учитывать при уточнении соответствующих структур. По-видимому, такая закономерность в строении проявляется и для других представителей семейства AlB₂.

S. Sambueva¹, B. Kodess²¹ FSBEI HE «Buryat State Academy of Agriculture named after V. Philippov», Ulan-Ude² FSUE «Russian Research Institute of Metrological Service», Moscow**STRUCTURAL STUDIES OF “Mo₂B₅” SINGLE CRYSTALS**

Key words: X-ray diffraction experiments, single crystals, crystal structure, borides, structural parameters.

Precision X-ray diffraction experiments were carried out on single crystals of “Mo₂B₅” at room temperature (Syntex P21 diffractometer, MoK_α radiation). A comparison of the calculated and literature structural parameters is performed. It has been found out that the structure contains defect layers of boron atoms of type K. It is suggested that unoccupied K-type layers are available in all related structural types. This has to be considered in the refinement of the relevant structures. Apparently, such regularity in the structure is applicable for the other representatives of the AlB₂ family.

Введение. Современный этап развития сельскохозяйственной техники предъявляет высокие требования к надежности и долговечности конструкционных материалов. Выполнение этих требований возможно на основе исследований физико-химических свойств материалов, связанных с их строением. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых тонких физических методов исследования структуры. В настоящей работе прецизионным рентгенодифракционным методом исследованы особенности кристаллического

строения боридов переходных металлов, имеющих большое технологическое значение в связи с уникальным сочетанием свойств. Бориды обладают характеристиками, обуславливающими их применение в различных областях: тугоплавкие, химически инертные и очень твердые вещества с высокой тепло- и электропроводностью. Установлено, что по абразивным и прочностным свойствам монокристаллы этих соединений превосходят корундовые материалы. Особый интерес вызывают их сверхпроводящие свойства. Для представителя

структурного типа AB_2 , диборида Ti сообщалось о высоких критических температурах при больших давлениях [13]. Наличие ВТСП связывалось с экситонным механизмом, который мог быть обеспечен чередованием в структурном мотиве слоев переходного металла и изолирующих их слоев бора. Позднее ВТСП была обнаружена в дибориде Mg .

В то же время сведения о структуре боридов Mo и W противоречивы. Существование плотноупакованных слоев из атомов Me установлено на основе рентгеноструктурного анализа; для слоев из атомов B данные были недостаточно надежны. Пространственная группа кристаллов выбиралась исходя только из симметрии металлического окружения, и предполагалось, что атомы B занимают все возможные позиции, образуя слои типа H и K (рис. 1). Более поздние экспериментальные данные показали, что содержание бора в некоторых боридах ниже, чем ожидалось. Возникает вопрос: распределены ли атомы B статистически или упорядоченно по возможным позициям с сохранением той же симметрии, что и в предположении слоев H и K ? Структура Mo_2B_5 впервые исследована в [7] по предварительным рентгенодифракционным данным, где положения атомов B определены только из общих геометрических соображений. Затем практически одновременно с нами [1, 2] в работах [5, 11] опубликованы монокристаллические рентгенодифракционные данные, которые привели к существенному уточнению структурного типа. Теоретические расчеты [4] показали, что дефекты бора ответственны за различия в возможности синтеза диборидов Mo и W . Структурные параметры Mo_2B_5 также уточнялись в [9]. Образцы монокристаллов в [1, 2, 5, 9, 11] приготовлены по одной и той же технологии (из расплава алюминия). Позднее были изготовлены образцы по порошковой технологии, для которых измерения проведены с использованием синхротронного источника из-

лучения [6]. Недавно авторы [5, 11] провели измерения, в результате которых некоторые структурные параметры были изменены [12]. Нами проведены эксперименты для новых образцов Mo_2B_5 с увеличением объема дифрактометрических данных (полная сфера Эвальда).

Условия и методы исследования. Прецизионный рентгеноструктурный эксперимент проведен при комнатной температуре на 4-кружном автоматическом дифрактометре "Syntex-P2₁" (MoK_α - излучение, графитовый монохроматор) [1, 2]. Монокристаллы обкатывались в воздушном потоке до сферической формы в цилиндрических камерах, внутренние стенки которых покрыты абразивным материалом. Качество образцов проверялось по лауэграммам, а затем по виду профилей береговых отражений, снятых при малых углах отражения. Для учета анизотропии поглощения из-за возможных отклонений от правильной формы кристалла по модифицированному методу Норта-Филлипса-Метьюса использовались 4 кривые азимутального сканирования. Интегральные интенсивности отражений измерялись методом $\theta/2\theta$ -сканирования. Общий фактор расходимости по всему массиву отражений составлял 2,8 %. Массив интегральных интенсивностей из 2264 отражений получен до $(\sin \theta / \lambda)_{max} = 1,181 \text{ \AA}^{-1}$ в 1/2 сферы ограничений. Кристалл имеет ромбоэдрическую ячейку, пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$, $z=3$. Параметры решетки монокристаллов, приготовленных по одной и той же технологии, хорошо согласуются вдоль оси a и немного отличаются вдоль оси c (таблица 1).

Результаты исследований и их обсуждение. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ комплекса XTL.

Таблица 1 – Параметры решетки « Mo_2B_5 »

a (Å)	c (Å)	c/a	Объем V (Å ³)	Ссылка
3.0138(1)	20.941(2)	6.948	164.73(1)	Настоящая работа
3.0136(3)	20.939(1)	6.948	164.70(2)	[1, 2]
3.011(6)	20.93(4)	6.951	164.60(1)	[5]
3.0136(6)	20.961(4)	6.955	164.60(1)	[11]
3.0099	20.927	6.953		[9]
3.01375(2)	20.9541(3)	6.953		[6]
3.015(1)	20.971(7)	6.956		[12]

Перед усреднением симметрично-эквивалентных отражений проводился предварительный анализ экспериментального массива. На основе анализа отбраковывались отражения, интенсивность которых отклонялась от среднего значения из-за влияния многократного рассеяния и частичного затенения дифрагированного или первичного пучка деталями прибора. После усреднения симметрично-эквивалентных отражений получено 328 независимых ненулевых отражений. При переходе от интегральных интенсивностей к структурным амплитудам учитывались факторы Лоренца – поляризационный и абсорбционный. В ходе уточнения структуры МНК вводились поправки на вторичную экстинкцию, аномальную дисперсию и поглощение. Дисперсионные поправки для факторов атомного рассеяния бора не вводились ввиду их малых значений. При расчете структурных амплитуд для атома B использовались f -кривые из таблиц Фукамачи, вычисленные с помощью аналитических волновых функций Рутана-Хартри-Фока, а для атомов Mo f -кривые из Интернациональных таблиц, где для соответствующих расчетов использовались релятивистские волновые функции Хартри-Фока. Структурные параметры уточнялись с учетом нахождения атомов Mo и B в частных положениях с варьируемой координатой z . Коэффициент вторичной экстинкции уточнялся в изотропном приближении, что является достаточно хорошим приближением, учитывая, что массив интегральных интенсивностей получен в $1/2$ сферы ограниче-

ний, а затем проводилось усреднение интенсивностей симметрично-эквивалентных отражений. Учитывая симметрию положений атомов Mo и B , накладывались специальные условия на компоненты тензора тепловых колебаний B_{ij} . Симметрия частного положения атомов Mo , $B1$ и $B2$ $3m$, а атома $B3$ $\bar{3}m$, поэтому тепловые множители для всех атомов определялись как

$$T = \exp[-B_{11}(h^2 + k^2 + hk/2) - B_{33}l^2].$$

Вначале уточнение проводилось полноматричным МНК всех структурных параметров с использованием отражений, расположенных во всей области $\sin \theta / \lambda$, затем на втором этапе при фиксированном значении коэффициента вторичной экстинкции E уточнение остальных параметров по "дальней" области $\sin \theta / \lambda$. При уточнении полноматричным МНК по всей области $\sin \theta / \lambda$ всех структурных параметров, то есть E , масштабного множителя K , координат $z(Mo)$, $z(B1)$, $z(B2)$, $z(B3)$ и тепловых параметров атомов Mo , $B1$, $B2$, $B3$ в изотропном приближении, не наблюдалось сходимости указанных величин. В связи с этим для устранения влияния коэффициента вторичной экстинкции на структурные параметры уточнение проводилось в изотропном приближении по области $\sin \theta / \lambda > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ при фиксированном нулевом значении E . При этом оказалось, что значение теплового параметра атома $B3$ непрерывно возрастало. В то же время при уточнении заселенностей позиций атомов было обнаружено,

что значение заселенности атома $B3$ стремится к нулю, а значения заселенностей позиций атомов Mo , $B1$ и $B2$ остаются соответствующими кратности позиций 6(с). Кроме того, на картах электронной плотности на месте атома $B3$ не наблюдалось какого-либо максимума электронной плотности, соответствующего наличию этого атома (рис. 2). Все это определенно указывало на то, что позиция 3(в), где, как считалось раньше, находится атом $B3$, пустая. Сравнение рассчитанных и ли-

тературных структурных параметров приведено в таблице 2. Координаты атомов, полученные в настоящей работе и в [11], совпадают в пределах погрешностей. В значениях тепловых параметров атомов наблюдаются различия: параметры атомов Mo меньше, а атомов $B1$ и $B2$ больше, чем в работе [11]. Следует отметить, что в [11] тепловые параметры атомов $B1$ и $B2$ уточнены в изотропном приближении, а также факторы расходимости R, R_w больше, чем в настоящей работе.

Таблица 1 – Значения структурных параметров « Mo_2B_5 »

Параметры	Настоящая работа	[11]
Число отражений в МНК	328	371
$R/R_w, \%$	1,2/1,5	2,8/3,7
z_{Mo}	0,07569(1)	0,07571(1)
z_{B1}	0,33230(9)	0,3323(1)
z_{B2}	0,18184(9)	0,1819(1)
B11 (Mo), Å^2	0,168(2)	0,39(1)
B33 (Mo), Å^2	0,117(2)	
B11 (B1), Å^2	0,300(21)	0,23(1)
B33 (B1), Å^2	0,366(34)	
B11 (B2), Å^2	0,389(22)	0,24(1)
B33 (B2), Å^2	0,244(32)	

Кристаллическую структуру « Mo_2B_5 », как и других представителей семейства AlB_2 , удобно описывать через совокупность чередующихся слоев из атомов Mo и B . Проекция этих слоев на плоскость XY показаны на рисунке 1 (выделена элементарная ячейка). Имеются слои трех типов: 1) плоские гексагональные сетки типа A , образованные атомами Mo ; расстояния $Mo-Mo$ равны 3,014 Å; 2) почти плоские гексагональные сетки типа H из атомов $B1$, расстояния $B1-B1$ 1,740 Å, степень гофрированности сеток по оси $z \approx 0,04$ Å (на рис. 1 а сетки типа A показаны пунктирной линией, типа H – сплошной линией); 3) гофрированные гексагональные сетки типа K' из атомов $B2$, расстояния между атомами $B2$ равны 1,852 Å, $\Delta z \approx 0,64$ Å. Представленные выше экспериментальные данные показали, что позиция 3(в) пустая,

и слои из атомов бора типа K , необходимые для получения идеального состава Mo_2B_5 , заменяются на дефектные слои типа K' (рис. 1 б). Последовательность слоев в структуре $AHAK'BHVK'CHCK'...$ Слои $BHVK'$ повторяют слои $AHAK'$, но сдвинуты по направлению телесной диагонали на $1/3$ ее величины, а слои $CHCK'$ таким же образом сдвигаются относительно $BHVK'$. С учетом данных о дефектности позиции атома $B3$ исследованный образец содержит 66,7 % (ат.) B , что описывается формулой MoB_2 . Эти результаты уточняют данные, полученные ранее о структурном типе Mo_2B_5 , для которого положения атомов бора были определены только из общих геометрических соображений, и состав реально существующей фазы оценивался как $MoB_{2,3}$ [7].

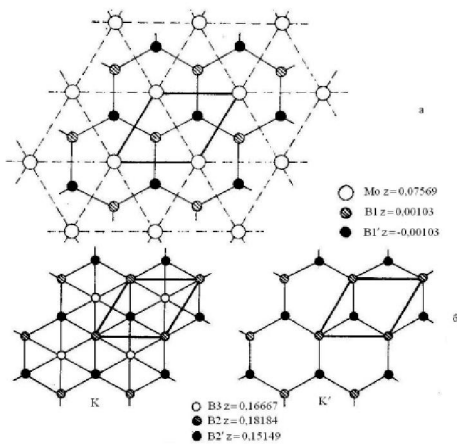


Рисунок 1 – Проекция структуры "Mo₂B₅" на плоскость (001): а – слои типа А и Н; б – слои типа К и К'

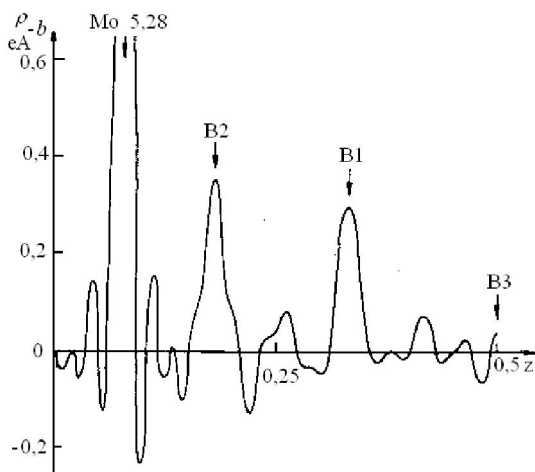


Рисунок 2 – Линейное сечение электронной плотности вдоль оси Z решетки

Межатомные расстояния в структуре представлены в таблице 3, из которой видно, что расстояния, рассчитанные в настоящей работе и в [11], совпадают в пределах погрешностей. Расстояние *Mo-Mo* в пределах плотноупакованного слоя превышает сумму радиусов на 0,2 А, а расстояние между двумя слоями типа А на 0,4 А. Расстояние *Mo-Mo* между слоями А и В превышает сумму радиусов на 1,4 А, в то время как расстояния *Mo-B* не очень сильно отличаются от суммы радиусов (разница в пределах 0,06 ÷ 0,09 А). Таким образом, анализ межатомных расстояний указывает на решающую роль взаимодействия *Mo-B* в связывании слоев. При этом слои типа А и В связываются слоями типа К'. Слои связаны между собой таким образом, что с

одной стороны атом *Mo* из слоя типа А взаимодействует с атомом *B2* из слоя типа К', лежащим напротив него вдоль оси Z на расстоянии 2,223 А, и с тремя его ближайшими соседями – атомами *B2'*, находящимися на расстояниях 2,355 А от атома *Mo*. С другой стороны, атом *Mo* связан с тремя атомами *B1* из слоя типа Н на расстояниях 2,339 А и с тремя атомами *B1'* из того же слоя на расстояниях 2,368 А. Этот атом *Mo* также связан с атомом *Mo* из соседнего слоя типа А на расстоянии 3,170 А и шестью атомами *Mo* из своего слоя на расстояниях 3,014 А. Наиболее сильными являются взаимодействия между атомами бора внутри сетки типа Н и между атомами бора внутри сетки типа К'. Следующими по величине являются связи атома *Mo* с атомом *B2* по оси Z и атома *Mo* с тремя атомами *B1* из сетки типа Н.

В таблице 3 приводится окружение вакансии, не заполненной атомом *B3*. Вакансия имеет искаженное октаэдрическое окружение из атомов *B2* и *B2'*, находящихся на расстоянии 1,769 А от нее, близком к удвоенному радиусу бора, и искаженное октаэдрическое окружение из атомов *Mo* с расстоянием вакансии–*Mo*, равном 2,580 А. Таким образом, если вакансия заселена атомом *B3*, последний имел бы октаэдрическое окружение из атомов *Me*, что, как отмечается в [10], наблюдается в боридах крайне редко. Кроме того, атом *B3* имел бы шесть соседних атомов *B* на расстоянии связи. Но в [10] на основе анализа экспериментальных данных об уточненных ранее структурах отмечается, что бор никогда не имеет более пяти соседних атома *B* на расстояниях, меньших 1,8 А, в боридах состава до *MeB₁₂*. Такое эмпирическое правило также подтверждается в [3]. В [10] предполагается, что существование вакансий обусловлено электронными конфигурациями боровских сеток и взаимодействиями *Me-B*. О существовании дефектных слоев в структурах боридов сообщалось в [10, 3]. Таким образом, литературные данные и экс-

периментальные результаты данной работы позволяют считать, что вакансии в структурах боридов встречаются достаточно часто, а существование

полностью заполненных слоев из атомов *B* по типу *K* вообще представляется спорным.

Таблица 3 – Сравнение межатомных расстояний (в А)

Атомы		Настоящая работа	Данные [8]	Данные [11]	Конфигурация окружающих атомов
<i>Mo</i>	– <i>3B1</i>	2,339	2,3	2,340(1)	
	– <i>3B1'</i>	2,368		2,370(1)	
	– <i>1B2</i>	2,223	2,3	2,226(2)	
	– <i>3B2'</i>	2,355	2,3	2,355(1)	
	– <i>6Mo</i>	3,014	3,01	3,0136(4)	
	– <i>1Mo</i>	3,170	3,14	3,1739(7)	
	– <i>3Mo</i>	4,189	4,21		
<i>B1</i>	– <i>3B1'</i>	1,740	1,74	1,7404(4)	
	– <i>6B1</i>	3,014	3,01		
	– <i>3Mo</i>	2,339	2,3		тригональная призма
	– <i>3Mo</i>	2,368			
<i>B2</i>	– <i>3B2'</i>	1,852	1,92	1,853(1)	
	– <i>6B2</i>	3,014	3,01		
	– <i>1Mo</i>	2,223	2,3		искаженный тетраэдр
	– <i>3Mo</i>	2,355			
Вакансия в позиции 3(в)	– <i>3B2</i>	1,769			искаженный октаэдр
	– <i>3B2'</i>				
	– <i>3Mo</i>	Из слоя А 2,580			искаженный октаэдр
	– <i>3Mo</i>	Из слоя В 2,580			

Заключение. Проведено уточнение структурных параметров для " Mo_2B_5 ". Как и в работе [5], опубликованной одновременно с нашей работой [1], обнаружено существование в этом соединении дефектных слоев из атомов *B* типа *K'*. Предположено, что слои именно такого типа, а не полностью заполненные слои типа *K*, имеются во всех родственных структурных типах, что необходимо учитывать при уточнении соответствующих структур. Повидимому, такая закономерность в строении проявляется и для других представителей семейства AlB_2 .

Библиографический список

1. Кодесс Б. Н. Анизотропные тепловые параметры и особенности химической связи в « Mo_2B_5 » / Б. Н. Кодесс, С.П. Самбуева,

Л.А. Бутман // МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 1986. – Деп. в ВИНТИ 24.03.86. – № 1935. – В86. – С. 1-44.

2. Кодесс Б. Н. Уточнение структурного типа « Mo_2B_5 » / Б. Н. Кодесс, Л. А. Бутман, С. Р. Самбуева // Кристаллография. – 1992. – Т. 37. – Вып. 1. – С. 63-69.

3. Aronsson B. The crystal structure of RuB_2 , OsB_2 , and $IrB_{1,35}$ and some general comments on the crystal chemistry of borides in the composition range $MeB-MeB_3$ / B. Aronsson // Acta Chem. Scand. – 1963. – V. 17. – N 7. – P. 2036–2050.

4. Hayami W. Effect of defects in the formation of AlB_2 -type WB_2 and MoB_2 / W. Hayami, A. Momozawa, S. Otani // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N. 13. – P. 7573-7577.

5. Higashi I. Crystal structure of MoB_2 / I. Higashi, Y. Takahashi, S. Okada // J. Less-Common Metals. – 1986. – V. 123. – P. 277-283.

6. Frotscher M. M₂B₅ or M₂B₄? A Reinvestigation of the Mo/B and W/B System / M. Frotscher, W. Klein, J. Bauer et al. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2007. – V. 633. – N 15. – P. 2626-2630.
7. Kiessling R. The crystal structure of Molybdenum and Tungsten borides / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. – 1947. – V. 1. – N. 10. – P. 893–916.
8. Kiessling R. The borides of some transition elements / R. Kiessling // Acta Chem. Scand. – 1950. – V. 4. – N 2. – P. 209–227.
9. Klesnar H. The diboride compounds of molybdenum: MoB₂x and Mo₂B₅y / H. Klesnar, T.L. Aselage., B. Morosin et al. // J. Alloys and Compounds. 1996. V. 241. P. 180-186.
10. Lundstrom T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides / T. Lundstrom // Arkiv Kemi. – 1969. – V. 31. – N 19. – P. 227–266.
11. Okada S. Preparation of single crystals of MoB₂ by the aluminium-flux technique and some of their properties / S. Okada, T. Atoda, I. Higashi et al. // J. Materials Science. – 1987. – V. 22. – P. 2993-2999.
12. Okada S. Synthesis and some properties of molybdenum diboride MoB₂ / S. Okada, K. Kudou, T. Shishido // Pac. Sci. Rev. – 2011. – V. 12. – P. 231-235.
13. Wilson J.A. What chemistry is there in high-temperature superconductivity? / J.A. Wilson // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – V. 21. – P. 2067–2102.

УДК 619:636.1.316

А.С. Тарнуев², И.А. Калашников¹, М.Д. Дамбаев¹

¹ ФГБОУ ВО «Бурятская государственная сельскохозяйственная академия им. В.Р. Филиппова», Улан-Удэ

² БУ ветеринарии «БРСББЖ»

ЛЕЧЕНИЕ СПАСТИЧЕСКИХ КОЛИК У ЛОШАДЕЙ

Ключевые слова: колики, зондирование, желудок, массаж, болезнь.

В условиях Сибири в табунном коневодстве наблюдаются различные формы колик. Наиболее часто отмечаются спастические колики. В данной статье приведен пример комплексного лечения колик в условиях хозяйства Республики Бурятия и описана схема разработанная коллективом авторов.

A. Tarnuev², I. Kalashnikov¹, M. Dambayev¹

¹FSBEI HE “Buryat State Academy of Agriculture named after V. Philippov”, Ulan-Ude

²RBI of veterinary service “Buryat Republican Station Animal Disease Control”, Ulan-Ude

TREATMENT OF SPASMODIC COLIC IN HORSES

Key words: colic, intubation, stomach, massage, illness.

Various forms of equine colic can be observed in herd horses in Siberia. Spasmodic colic is most often noted. In this article the example of combination therapy of colic in the conditions of the Republic of Buryatia is given and a treatment scheme developed by the authors is described.

Введение. Одно из первых мест среди незаразных заболеваний в коневодстве занимают болезни пищеварительной системы, в частности болезни желудка и кишечника с явлениями «колики».

Среди них наиболее часто встречаются острое расширение желудка, химостазы и копростазы, причиной которых являются обычно различные погрешности в кормлении, содержании и эксплуатации ло-