



HAL
open science

Некоторые аспекты кристаллохимии высших боридов

Roger Naslain, Alain Guette, S. J. Kasper

► **To cite this version:**

Roger Naslain, Alain Guette, S. J. Kasper. Некоторые аспекты кристаллохимии высших боридов. F. N. Tabadze. Bor : poluchenie, struktura i svoïstva : materialy IV Mezhdunarodnogo simpoziuma po boru = International Symposium on Boron (4th : 1972 : Tbilisi), "Nauka" - Institut Metallurgii Imeni 50-Letiia SSSR, pp.160-171, 1974. <hal-03474354>

HAL Id: hal-03474354

<https://hal.science/hal-03474354v1>

Submitted on 21 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

БОРИДЫ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ
ВЫСШИХ БОРИДОВ

Р. НАСЛЕН, А. ГЕТТЕ

*Отделение структурной химии минералов Университета г. Бордо,
объединенное с Национальным научно-исследовательским центром, Таланс, Франция*

Ж. КАСПЕР

Центр развития исследований, Дженерал электрик компани, Нью-Йорк, США

Высшие бориды ($B > 80$ ат. %) характеризуются существованием трехмерного каркаса из атомов бора, координационные числа которых обычно равны 5 или 6. Координационные числа 5, которые связаны с октаэдрическими B_6 или кубоктаэдрическими B_{12} группами бора, наблюдаются в трех важных группах боридов: тетраборидах типа ThB_4 , гексаборидах типа CaB_6 и

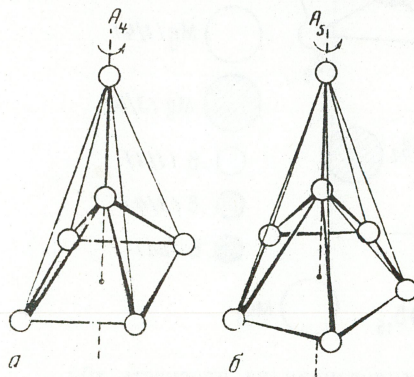


Рис. 1. Координационные полиэдры атомов бора в высших боридах

додекаборидах типа UB_{12} . Во всех этих соединениях координационным полиэдром бора является пирамида с квадратной основой, которая придает кристаллической решетке высокую симметрию (рис. 1, а). Координационное число 6 до сих пор наблюдалось только внутри решетки бора, основанной на икосаэдрических группировках B_{12} , которые встречаются в высших боридах, а также в аллотропических модификациях элементарного бора. Координационным полиэдром бора является пирамида с пентагональной основой (рис. 1, б). В этих полиэдрах имеется ось симметрии пятого порядка или, вернее, псевдоось симметрии, так как пирамида никогда не является правильной. Поэтому они не могут образовывать трехмерную решетку. Это обстоятельство является первичной сложностью кристаллической структуры высших боридов и элементарного бора.

Недавно авторы обнаружили при изучении кристаллической структуры тетраборида магния MgB_4 , что координационное число 6 встречается не только в икосаэдрах. Поэтому авторы считают полезным описать эту структуру,

указать ее место между ранее известными тетраборидами и показать, каким образом она представляет в кристаллохимическом аспекте важный переходный этап к сложным боридам с икосаэдрической решеткой [1, 2].

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА MgB_4

В 1953 г. В. Русселл с сотрудниками впервые обнаружили существование тетраборида магния MgB_4 , затем это оспаривалось Л. Я. Марковским и сотрудниками, пока окончательно не было установлено в 1962 г. П. Дюгарттом [3—5]. Перенос на систему бор — алюминий методов синтеза щелочных боридов позволил Р. Наслену и сотрудникам получить бориды с высокой степенью чистоты и в виде монокристаллов с размерами, достаточными для рентгенографических исследований [1, 6, 7].

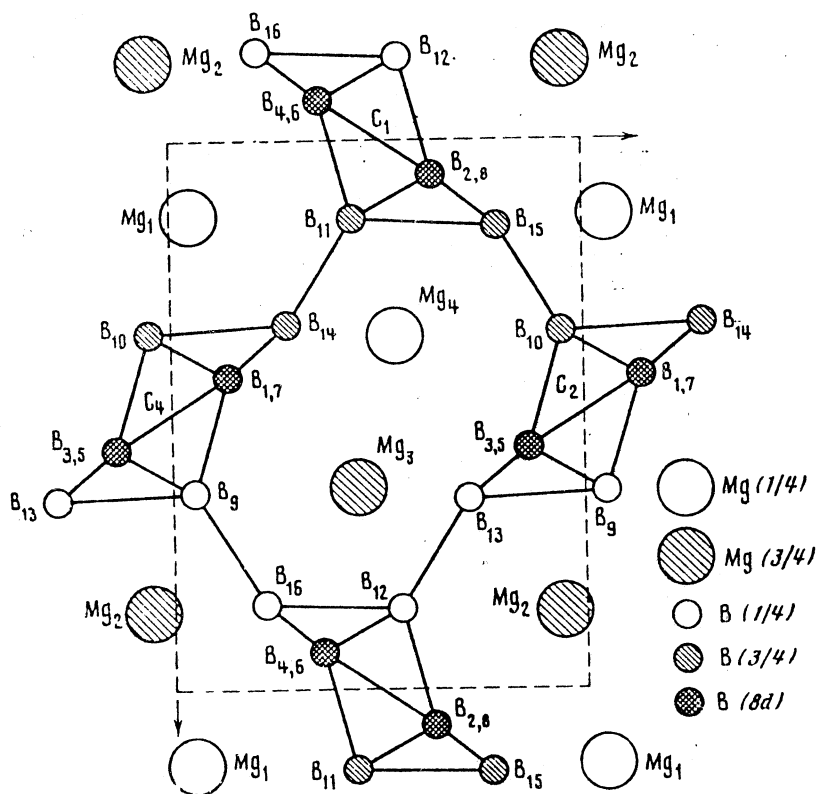


Рис. 2. Кристаллическая структура MgB_4 , спроектированная на плоскость xOy

Координаты атомов выведены путем применения следующих операций симметрии:

($8d$): $B_1(x, y, z)$; $B_2(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z)$; $B_3(x, y, 1/2 + z)$; $B_4(1/2 - x, 1/2 + y, z)$; $B_5(1/2 - x, 1/2 + y, 1/2 + z)$; $B_6(x, y, z)$; $B_7(x, y, 1/2 - z)$; $B_8(1/2 + x, 1/2 - y, z)$
 ($4c$): $B_9,13(x, y, 1/4)$; $B_{10,14}(x, y, 3/4)$; $B_{11,15}(1/2 - x, 1/2 + y, 3/4)$; $B_{12,16}(1/2 + x, 1/2 - y, 1/4)$
 ($4c$): $Mg_1(x, y, 1/4)$; $Mg_2(x, y, 3/4)$; $Mg_3(1/2 - x, 1/2 + y, 3/4)$; $Mg_4(1/2 + x, 1/2 - y, 1/4)$

Кристаллическая структура MgB_4 была установлена при изучении 324 независимых отражений, полученных с помощью излучения K_α молибдена на автоматическом дифрактометре. Тетраборид магния кристаллизуется в орторомбической системе с параметрами (в \AA): $a = 5,464 \pm 0,003$; $b = 7,472 \pm$

Таблица 1

Приведенные координаты и коэффициенты термических колебаний атомов в структуре MgB_4

Атом	Позиция	Приведенные координаты			Коэффициенты термических колебаний						
		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{21}	
Mg	4c	0,051(22)	0,136(41)	1/4	0,003(42)	0,003(19)	0,023(51)	0,000(43)	0	0	
B	4c	0,275(55)	0,343(92)	3/4	0,002(01)	0,001(19)	0,001(19)	0	0	0	
B	4c	0,441(54)	0,146(62)	3/4	0,002(23)	0,001(47)	0,005(24)	0,000(37)	0	0	
B	8d	0,130(54)	0,434(60)	0,442(00)	0,003(23)	0,001(50)	0,003(43)	0,000(98)	0,000(75)	0,000(24)	

Примечание. Стандартные отклонения равны последним цифрам, заключенным в скобки.

$\pm 0,003$, $c = 4,428 \pm 0,003$... Плотность $d_{\text{экср}} = 2,49 \pm 0,02$ указывает на существование 4 мотивов MgB_4 в элементарной ячейке. Структура принадлежит к пространственной группе $P_{\text{нат}}$.

С помощью уточнения атомных позиций с использованием сечения Паттерсона и Фурье и коэффициентов тепловых колебаний, методом наименьших квадратов значение коэффициента надежности $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ было доведено до 0,046. Координаты атомов и факторы тепловых колебаний приведены в табл. 1.

Проекция кристаллической структуры MgB_4 на плоскости xoy изображена на рис. 2. В элементарной ячейке этой структуры наблюдаются 4 цепочки атомов бора C_1, C_2, C_3 и C_4 , которые направлены по оси C и связаны между собой поперечной связью $B_{15} - B_{10}$. Цепочки бора образуются пирамидальными мотивами с пентагональной основой, связанными между собой общим ребром (рис. 3). В каждой цепочке, например, C_1 , основы пирамид находятся в одной и той же вертикальной плоскости, образуя угол $34^\circ 46'$ с осью a , который на плоскости xoy является $B_{15}B_{16}$; вершины, выступающие поочередно по обе стороны этой плоскости, проектируются на плоскости xoy в точках B_{11} и B_{12} (см. рис. 2).

Цепочки пирамидальных мотивов и соединяющие их поперечные связи образуют трехмерный каркас из атомов бора, внутри которых вдоль оси c имеются длинные поры (каналы), где помещаются атомы магния. Атомы магния, находящиеся внутри каналов, сами образуют зигзагообразные цепочки вдоль оси c , как это показано на рис. 2 и 3; расстояние между атомами магния равняется $3,075 \text{ \AA}$, а угол между дзума соседними звеньями $\sim 90^\circ$ ($92^\circ 06'$).

Межатомные расстояния, приведенные в табл. 2, позволяют уточнить природу ближайших соседей бора и выяснить роль атомов металлов в формировании структуры.

Как показано на рис. 3, в MgB_4 имеются три типа ближайшего окружения атомов бора, внутри цепочки с пирамидальным мотивом: 25% из них занимают вершины мотива и имеют 6 соседей из атомов бора (B_{11}), 50% расположены по общему ребру двух мотивов (B_2, B_4, B_6 и B_8) и имеют толь-

Таблица 2
Основные межатомные расстояния в соединении MgB_4
(среднее стандартное отклонение — 0,02 Å)

Тип связи	Длина, Å	Тип связи	Длина, Å
Mg_4-Mg_3	3,075	Mg_4-B_{15}	2,962
Mg_4-Mg_1	3,205	Mg_4-B_{10}	3,075
Mg_4-B_{13}	2,392	B_6-B_4	1,701
Mg_4-B_8	2,413	B_8-B_{15}	1,716
Mg_4-B_1	2,509	B_8-B_1	1,803
Mg_4-B_3	2,681	$B_{11}-B_3$	1,814
Mg_4-B_{14}	2,681	$B_{11}-B_{15}$	1,826
Mg_4-B_{11}	2,802	$B_{11}-B_6$	1,840
		$B_{11}-B_{14}$	1,730

ко 5 соседей из атомов бора, 25% образуют связи между цепочками и имеют только 4 соседа из атомов бора. Если принять атомный радиус бора равным 0,88 Å, а магния 1,60 Å, то длина связи бор — магний должна быть порядка 2,48 Å. В табл. 2 приведены три расстояния (2,392; 2,413 и 2,509 Å), которые

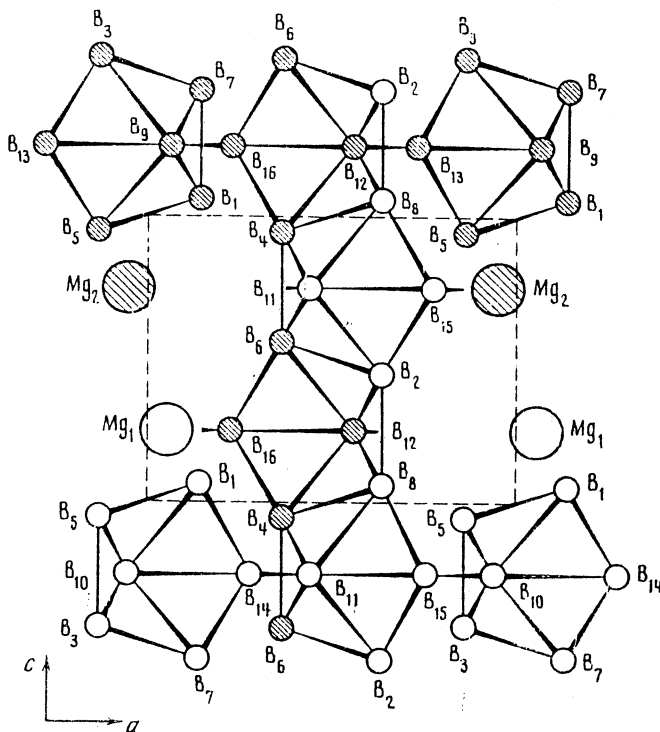


Рис. 3. Кристаллическая структура MgB_4

Проекция на плоскости $хоz$ цепочки C_1 из атомов бора. Четыре пирамиды расположены следующим образом: две в цепочке C_2 и C_4 при $y = 1/2$ и две в цепочке C_2 и C_4 с $y = -1/2$ представлены на рисунке, чтобы показать некоторые связи между цепочками ($B_9 - B_{14}$; $B_{12} - B_{13}$; $B_{11} - B_{14}$; $B_{15} - B_{10}$). Пунктиром обозначены атомы, расположенные под плоскостью $хоz$, а сплошные круги — атомы, расположенные над плоскостью $хоz$.

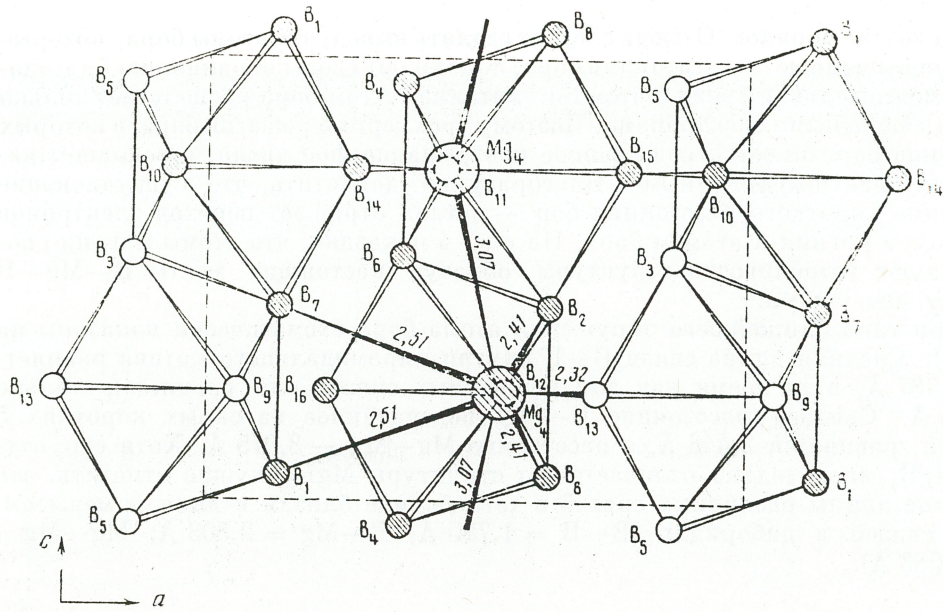


Рис. 4. Кристаллическая структура MgB_4

Проекция на плоскость (020) цепочек атомов бора S_1 , S_2 и S_4 , которая показывает расположение ближайших соседей атомов магния (MgB_4), а также поперечные связи между цепочками. Пунктиром представлены атомы, расположенные под плоскостью (020), а белые круги — атомы, расположенные над этой плоскостью

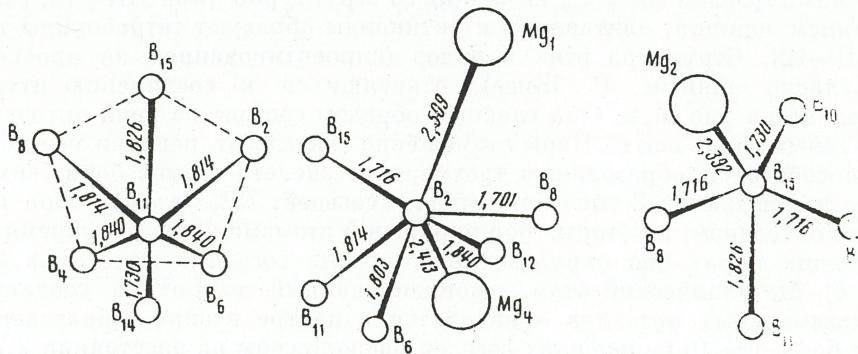


Рис. 5. Три типа расположения ближайших соседей из атомов бора в MgB_4 (длина связи — в Å)

имеют тот же порядок. Отсюда следует сделать вывод, что атомы бора, которые окружены меньше чем 6 атомами бора, пополняют свою координацию благодаря дополнительной связи с атомами металла. Атом бора располагает только тремя валентными электронами. Поэтому трехмерные решетки бора, в которых у атомов бора имеется повышенное координационное число, в основном являются электродефицитными. Благоразумно допустить, что существование особенно короткого расстояния бор — металл отражает переход электронов от атомов магния к атомам бора. На рис. 4 показано, что атомы магния способствуют устойчивости структуры, образуя настоящие мосты В—Mg—В между цепочками.

Три типа ближайшего окружения атома бора схематически показаны на рис. 5. Средняя длина связи В—В внутри пирамидального мотива равняется 1,787 Å, в то время как для межцепных связей она равняется только 1,730 Å. Среднее расстояние В—Mg, подсчитанное из самых коротких 5 связей, равняется 2,446 Å, а расстояние Mg—Mg — 3,075 Å. Хотя структура MgB_4 значительно отличается от структуры MgB_2 , нужно отметить, что средние длины различных связей в тетрабориде близки к длинам межатомных связей в диборидах (В—В = 1,780 Å; В—Mg = 2,503 Å; Mg—Mg = 3,083 Å).

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТЕТРАБОРИДОВ

Было известно очень ограниченное количество тетраборидов MB_4 типа ThB_4 ($M = Ln, Th, U, Pu$). Описаны соединения магния, хрома, марганца, молибдена и вольфрама. Следует отметить, что соединения молибдена и вольфрама вначале были определены как MB_4 А. Крепином и Ж. Элгорским. Однако, согласно Т. Лундстрему и У. Розенбергу, они являются нестехиометрическими фазами $M_{1-x}B_x$ ($x \approx 0,2$) со структурой типа AlB_2 [8, 9]. За исключением европия, лантаноиды и актиноиды образуют тетрабориды типа ThB_4 [10—12]. Структура этих боридов (спроектированная на плоскости $хоу$, согласно данным Р. Жизе), относящихся к соединению иттрия, представлена на рис. 6, а. Она главным образом состоит из цепи октаэдров, направленных вдоль оси C . Пары атомов бора связывают цепочки между собой и способствуют образованию трехмерного скелета атомов бора, внутри которого наблюдаются 2 типа ближайших соседей: 75% атомов бора принадлежит октаэдрам, в которых бор окружен 5 атомами бора, в то время как в связующих парах бор окружен только тремя соседями из атомов бора (рис. 6, б). Металлический атом — ионизированный до Ln^{3+} в соединениях редкоземельных металлов — находится в центре ячейки, образованной атомами бора, где 16 ближайших соседей расположены на расстоянии 2,73 Å, а 2 других, более удаленных атома бора — на расстоянии 2,85 и 3,08 Å в случае иттрия (рис. 6, в).

Кристаллические структуры CeB_4 и MnB_4 были определены недавно Т. Лундстремом и сотр. Кристаллическая структура MnB_4 соответствует моноклинному искажению ромбической структуры CeB_4 [13, 14]. Характерной чертой структуры CeB_4 является существование псевдоквадратного мотива атомов бора B_4 параллельно плоскости $хоу$, они чередуются по два в плоскостях 0 и $1/2$ (рис. 7, а). Мотивы B_4 связаны между собой связью В—В длиной 1,911 Å и образуют трехмерный скелет, в котором координационным полиэдром бора является искаженный тетраэдр (рис. 7, б). Структура содержит удлинённые вдоль оси C поры с восьмиугольным сечением, в которых распо-

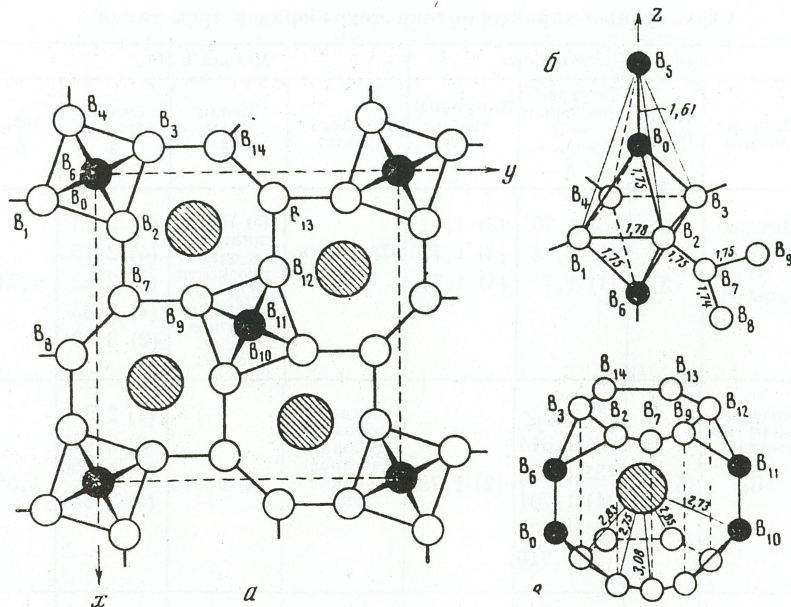


Рис. 6. Кристаллическая структура боридов типа ThB_4

a — проекция на плоскости xy структуры YB_4 ($a = 7,11 \text{ \AA}$, $c = 4,02 \text{ \AA}$, $P4_{mbm}$; $Z = 4$) на $(4g)$ с $u = 0,318$, В на $(4e)$ с $w = 0,200$, В на $(4h)$ с $u = 0,086$, В на $(8j)$, с $u = 0,173$ и $v = 0,083$; σ и ϵ — ближайшие соседи соответственно бора и металла в YB_4 .

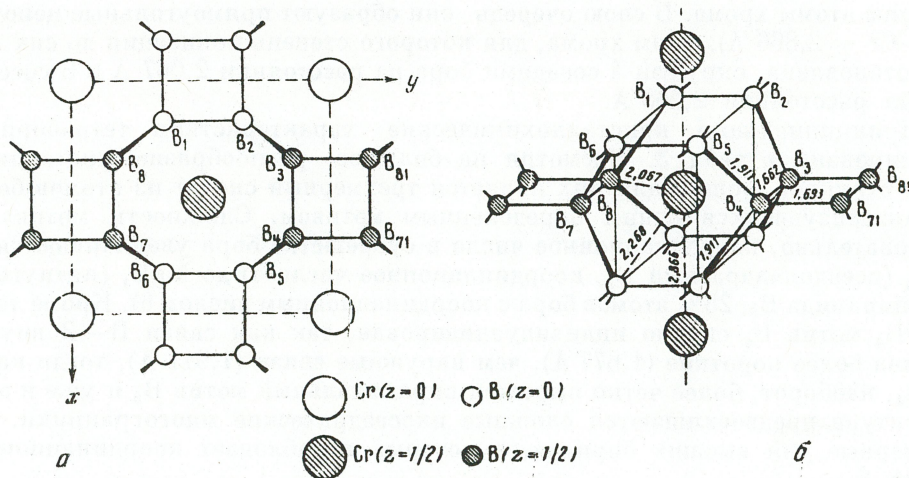


Рис. 7. Кристаллическая структура CrB_4

a — проекция на плоскости xy ($a = 4,744 \text{ \AA}$; $b = 5,477 \text{ \AA}$, $c = 2,866 \text{ \AA}$, I_{mmm} , $Z = 2$) Cr на $(2a)$ и В на $(8n)$ с $u = 0,175$ и $v = 0,345$; b — ближайшие соседи атомов бора и атомов хрома

Таблица 3

Структурные характеристики тетраборидов трех типов

Структурный тип	Каркас из атомов бора				Металл в МВ ₄				r _M [12] металла Å
	Природа мотива	Координация	Внутренние связи В—В в мотиве, Å	Наружные связи В—В, Å	Конфигурация	Связи М—М, Å	Связи В—М, Å	МВ ₄ , Å	
ThB ₄ *	Октаэдр V ₆ и пары V ₂	5 3	(8) 1,75 (4) 1,78 (1) 1,74	(2) 1,61 (4) 1,75 (4) 1,75	Плоскость 1c	(5) Находящиеся в одной плоскости 3,69 (2), направленные вдоль с 4,02	(4) 2,73 (4) 2,75 (4) 2,83 (4) 2,85 (2) 3,08	1,91	1,80
MgB ₄	Пентагональная пирамида V ₆	4—6	(1) 1,826 (2) 1,814 (2) 1,840 (1) 1,701 (2) 1,809 (2) 1,716	(2) 1,730	Зигзагообразные цепочки, направленные вдоль с	(2) 3,075	(1) 2,392 (2) 2,413 (2) 2,509 (4) 2,681	1,58	1,60
CrB ₄	V ₄	4	(2) 1,662 (2) 1,693	(8) 1,911	Прямоугольные цепочки, направленные вдоль с	(2) 2,866	(4) 2,067 (2) 2,268	1 32	1,27

* Относительные данные,

ложены атомы хрома. В свою очередь они образуют прямоугольные цепочки (Cr—Cr = 2,866 Å). Атом хрома, для которого степень ионизации до сих пор не установлена, окружен 4 соседями бора на расстоянии 2,067 Å и 8 соседями на расстоянии 2,268 Å.

Принципиальные кристаллохимические характеристики тетраборидов суммированы в табл. 3. Несмотря на большое разнообразие кристаллических структур, общим для них является трехмерный скелет из атомов бора, характеризующихся одним определенным мотивом. Сложность мотива и, следовательно, координационное число в субрешетке бора увеличиваются от CrB₄ (псевдоквадратный V₄, координационное число 4) до MgB₄ (пятиугольная пирамида V₆, 25% атомов бора с координационным числом 6). Кроме того, в CrB₄ мотив V₄ сильно индивидуализирован, так как связи В—В внутри мотива более короткие (1,677 Å), чем наружные связи (1,911 Å), тогда как в MgB₄, наоборот, более четко выражен пирамидальный мотив V₆ и уже в этой структуре предвосхищаются сложные икосаэдрические многогранники, характерные для высших боридов, в которых преобладает координационное число 6.

Может возникнуть вопрос, почему тетрабориды не кристаллизуются с одним и тем же мотивом или в крайнем случае в однотипных структурах, как это происходит в случае диборидов. Чтобы попытаться ответить на этот вопрос, был подсчитан объем пор, занятых металлом, исходя из расстояния М—В при допущении, что радиус бора остается одним и тем же (в среднем 0,88 Å) при переходе из одной структуры в другую. Из табл. 3 видно, что

объем, занятый металлом в структуре типа ThB_4 , слишком велик (1,91 Å для YB_4 , который является средним членом структурной группы), что дает возможность предсказать ее повышенное координационное число 16. В таких порах будут преимущественно располагаться большие атомы, как это и происходит в случае редкоземельных металлов и актиноидов с геометрическим пределом при атмосферном давлении для атомов европия. Разумно допустить, что магний и хром неспособны обеспечить стабильность решетки бора с октаэдрическим мотивом. Поэтому SrB_4 и MgB_4 кристаллизуются в структурах, в которых поры хорошо приспособлены к размерам внедряющихся металлов. Не желая оставить без внимания важность других параметров, таких, как, например, электронная структура металлического атома, тем не менее следует отметить, что геометрический фактор играет, по-видимому, важную роль для объяснения многообразия структур тетраборидов.

MgB_4 И ВЫСШИЕ БОРИДЫ

Наиболее своеобразной чертой кристаллической структуры MgB_4 является наличие пирамидального мотива B_6 с пятиугольной основой, в которой 25% атомов бора имеет координационное число 6. Такое координационное число характерно для боридов, слишком богатых бором, и различных аллотропических модификаций бора; однако эта координация до сих пор встречалась только внутри икосаэдрического мотива B_{12} (икосаэдр возникает в результате объединения двух пентагональных пирамид). MgB_4 , в котором

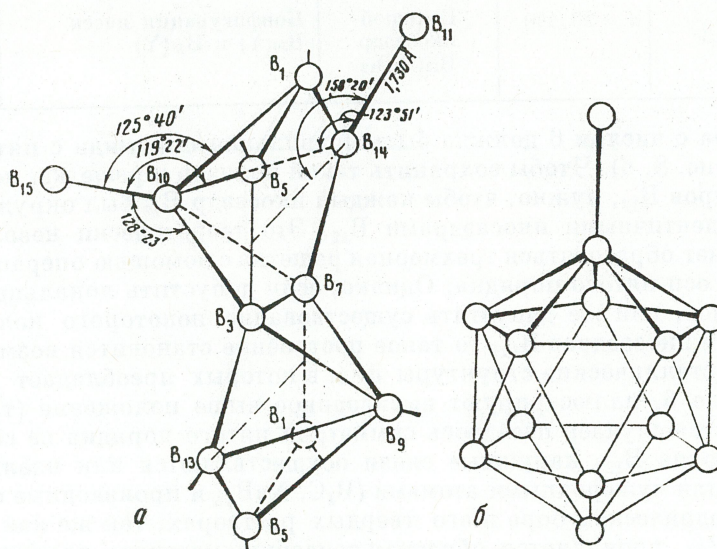


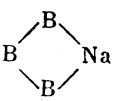
Рис. 8. Координация в боре
 а — внутри цепочки бора в MgB_4 ; б — внутри икосаэдра B_{12}

пентагональные пирамиды имеют между собой только одно общее ребро, — первый борид, где индивидуальность мотива B_6 ярко выражена (рис. 8).

Многokратно было подчеркнуто, особенно Ж. Л. Хоардом и Р. Е. Хьюзом [15], что жесткая связь, направленная в наружную сторону от икосаэдра B_{12} , имеет тенденцию ориентироваться преимущественно по псевдооси симметрии пятого порядка. Отсюда следует, что идеальным координационным

Таблица 4

Структурные типы некоторых фаз, богатых бором, основанные на мотиве с псевдоосью симметрии пятого порядка

Структурный тип	Пространственная группа	Параметр кристаллической решетки, Å	Мотив решетки бора	Характер заполнения пустот между мотивами	Литература
MgB ₄	<i>R3m</i>	$a = 5,464$ $b = 7,472$ $c = 4,428$	Пентагональная пирамида B ₅	Атомы магния	[1, 2]
B _{куб} ^α	<i>P4₂/nnm</i>	$a = 8,75$ $c = 5,06$	Икосаэдр B ₁₂	Изолированные атомы	[16]
B ₄ C	<i>R3m</i>	$a = 5,167$ $\alpha = 65^{\circ}36'$	Икосаэдр B ₁₂	Цепочки C—B—C	[17, 18]
Na _{1-x} B ₁₅	<i>I3m</i>	$a = 5,847$ $b = 8,415$ $c = 10,298$	Икосаэдр B ₁₂	Цепочки B  Na	[19, 20]
B _{ромб} ^β	<i>R3m</i>	$a = 10,145$ $\alpha = 58^{\circ}4'$	Усеченный икосаэдр B ₁₂ (B ₆) ₁₂	Конфигурация B ₁₀ —B—B ₁₀	[21]
YB ₆₆	<i>Fm3c</i>	$a = 23,440$	Большой икосаэдр B ₁₂ (B ₁₂) ₁₂	Конфигурация ячеек B ₃₆ (Y) и B ₄₈ (Y)	[22]

полиэдром бора с числом 6 должна быть правильная пирамида с пятиугольной основой (рис. 8, б). Чтобы сохранить такой полиэдр в решетке, построенной из икосаэдров B₁₂, нужно, чтобы каждый икосаэдр B₁₂ был окружен икосаэдрически идентичными икосаэдрами B₁₂. Это теоретически невозможно, так как не может образоваться трехмерная решетка с помощью операции симметрии вокруг оси пятого порядка. Однако, если допустить локальные искажения полиэдров, или же допустить существование некоторого количества атомов бора вне икосаэдров B₁₂, то такое построение становится возможным. Различные кристаллические структуры фаз, в которых преобладает координационное число 6, иллюстрируют выказанное выше положение (табл. 4).

В большинстве случаев псевдоось симметрии пятого порядка не сохраняется вне икосаэдра B₁₂, наружные связи осуществляются или изолированными атомами или чужеродными атомами (B₄C, NaB₁₅ и производные продукты). В β-ромбоэдрическом боре и его твердых растворах, так же как и в боридах типа YB₆₆, проявляется обратная тенденция местного расположения псевдооси симметрии пятого порядка вне икосаэдра (рис. 9, в и г). Так, например, в β-ромбоэдрическом боре мотивом B₁₂(B₆)₁₂ субрешетки бора является икосаэдр B₁₂, икосаэдрически окруженный 12 пятиугольными пирамидами B₆; в YB₆₆ мотивом B₁₂(B₁₂)₁₂ является икосаэдр B₁₂, окруженный икосаэдрически 12 икосаэдрами B₁₂ с немного большим объемом, чем центральный икосаэдр. Нагромождения в виде таких гигантских мотивов, очевидно, содержат пустоты, которые для обеспечения стабильности структуры должны быть заполнены добавочными атомами, которые образуют тем более сложные конфигурации, чем больший объем занимает мотив основы (B₁₀—B—B₁₀ в β-B; YB₃₆ или YB₄₈ в YB₆₆).

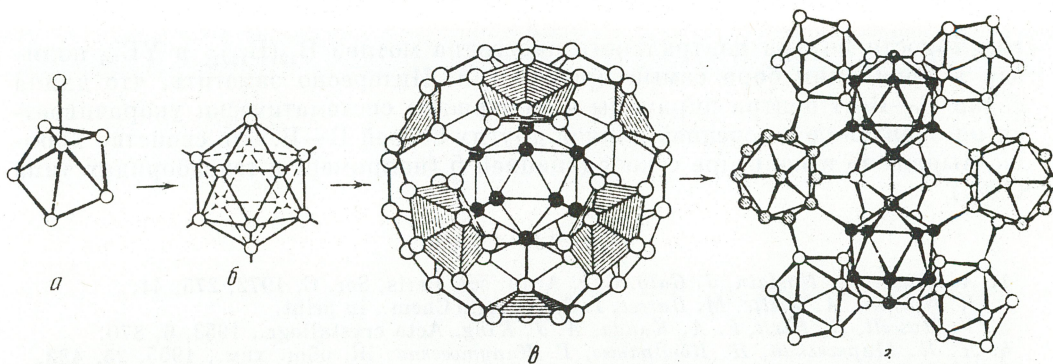


Рис. 9. Развитие основного мотива субрешетки бора с координацией 6 в фазах, обогащенных бором

a — пентагональная пирамида в MgB_4 ; *b* — изолированный икосаэдр B_{12} ; *c* — усеченный икосаэдр $B_{12}(B_{12})_{12}$ в β -ромбоэдрических модификациях; *d* — большой икосаэдр $B_{12}(B_{12})_{12}$ в боридах типа UB_{66}

Наши исследования показывают, что существует интересное структурное развитие мотива пентагональной пирамиды субрешетки бора в высших боридах, где преобладает координационное число 6. Пентагональная пирамида B_5 , сильно индивидуализированная в MgB_4 , конденсируется вначале для образования икосаэдров B_{12} , которые встречаются уже в NaB_{15} (рис. 9, *a* и *b*). Икосаэдры B_{12} объединяются с помощью сильной наружной связи B—B для образования большого икосаэдрического мотива, крайним пределом которого является мотив $B_{12}(B_{12})_{12}$ боридов типа UB_{66} (рис. 9, *c* и *d*).

Нужно ожидать, что деформация полиэдра координации бора выражена тем меньше, чем ближе полиэдр находится к центру области, где псевдоэлементы симметрии пятого порядка сохраняются. На рис. 10 показано, что в действ-

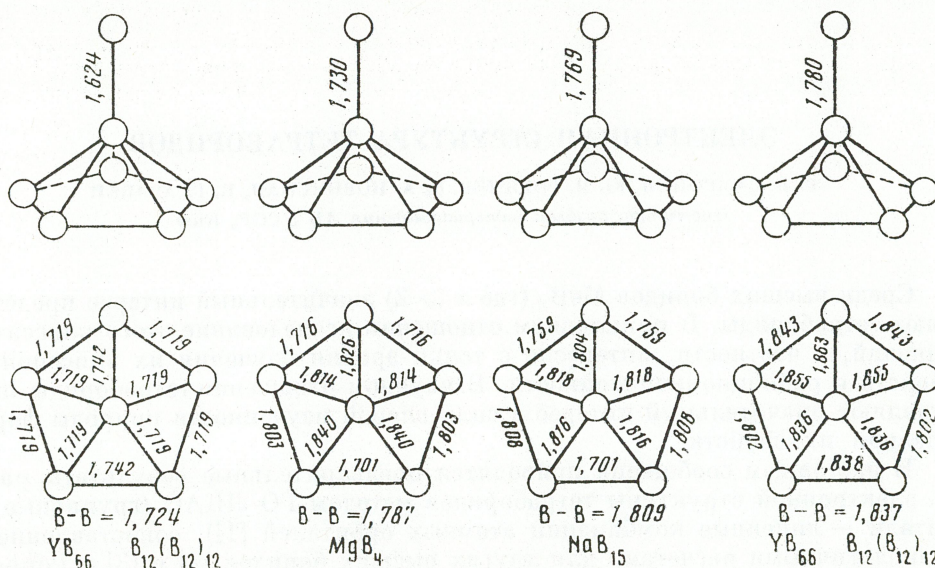


Рис. 10. Сравнение полиэдров бора с координацией 6

B_5 в центральном икосаэдре структурного мотива $B_{12}(B_{12})_{12}$ соединения YB_{66} , в пентагональной пирамиде B_5 соединения MgB_4 , в икосаэдре B_{12} соединения NaB_{15} и в периферическом икосаэдре структурного мотива $B_{12}(B_{12})_{12}$ в YB_{66}

вительности внутри центрального икосаэдра мотива $B_{12}(B_{12})_{12}$ в YB_{66} полиэдр координации бора самый правильный. Интересно заметить, что длина связи В—В от центра пирамиды к ее вершине систематически укорачивается по сравнению со средней длиной других связей В—В. Это свойство хорошо выражено в полиэдре с координацией 5 (например, в гексаборидах типа CaB_6).

Л и т е р а т у р а

1. A. Guette, R. Naslain, J. Galy. C. r. Acad. sci. Paris, Ser. C, 1972, 275, 41.
2. R. Naslain, A. Guette, M. Barret. J. Solid State Chem., in print.
3. V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda, A. J. King. Acta crystallogr., 1953, 6, 870.
4. Л. Я. Марковский, Я. Рондрашев, Г. Канутовская. Ж. общ. хим., 1955, 25, 433.
5. P. Duhart. Ann. chim., 1962, 13, 7.
6. R. Naslain. These Bordeaux, 1967, 188, CNRS, 1967, 1332.
7. P. Hagenmuller, R. Naslain, M. Pouchard, C. Cros. Internat. Sympos. Nottingham, 1966, London, Chem. Soc., S. P., 1967, N 22, 207.
8. A. Chertien, J. Helgorsky. C. r. Acad. Sci. Paris, 1961, 252, 742.
9. T. Lundström, I. Rosenberg. J. Solid State Chem., 1973, 6, 2.
10. F. Bertaut, P. Blum. C. r. Acad. Sci. Paris, 1949, 229, 666; Acta crystallogr., 1954, 7, 81.
11. A. Zalkin, D. H. Templeton. Acta crystallogr., 1953, 6, 209.
12. R. F. Giese, V. I. Matkovich, J. Economy. Z. Kristallogr., 1965, 122, 423.
13. S. Andresson, T. Lundström. Acta chem. scand., 1968, 22, 3103.
14. S. Andresson, J. O. Carlsson. Acta chem. scand., 1970, 24, 1791.
15. J. L. Hoard, R. E. Hughes. The Chem. of Boron and its Comp. E. L. Muetterties, J. Willey and sons (Ed). N. Y., 1967.
16. J. L. Hoard, R. E. Hughes, D. E. Sands. J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 4507.
17. D. S. Zhdanov, N. G. Sevastyanov. Dokl. Akad. Nauk, USSR, 1941, 32, 432.
18. H. K. Clark, J. L. Hoard. J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2115.
19. R. Naslain, J. S. Kasper. J. Solid. State Chem., 1970, 1, 150.
20. R. Naslain, A. Guette, J. S. Kasper. Acta crystallogr., in print.
21. J. L. Hoard, D. B. Sullenfer, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes. J. Solid State Chem. 1970, 1, 268.
22. S. M. Richards, J. S. Kasper. Acta crystallogr., 1969, 25, 237.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАБОРИДОВ

Г. В. САМСОНОВ, Ю. М. ГОРЯЧЕВ, Б. А. КОВЕНСКАЯ, Б. Г. АРАБЕИ

Институт проблем материаловедения АН УССР, Киев

Среди высших боридов MeB_x (где $x \geq 2$) значительный интерес представляют тетрабориды. В прикладном отношении исследование этого класса соединений, в частности, интересно с точки зрения изучения их эмиссионных свойств и радиационной стойкости. В научном отношении тетрабориды представляют значительный интерес в силу слабой изученности природы формирования их свойств.

В настоящей сообщении приводятся предварительные результаты расчета электронной структуры тетраборидов методом ГО ЛКАО (групповые орбитали — линейные комбинации атомных орбиталей [1]), сопоставление их с аналогичными расчетами для других высших боридов [2] и [3] и корреляция расчетных данных с экспериментально наблюдаемыми свойствами высших боридов металлов [4, 5].

Для сопоставления групповых орбиталей был выбран кластер кристаллической решетки тетраборидов. В качестве исходного набора атомных орби-