

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СИЛИЦИДЕ ВАНАДИЯ
ПО ДАННЫМ ПРЕЦИЗИОННЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

© С. Р. Самбуева*

Бурятская государственная сельскохозяйственная академия имени В. Р. Филиппова,
Россия, Республика Бурятия, 670010 г. Улан-Удэ, ул. Пушкина, 8.

*Email: sambueva@mail.ru

Прецизионным рентгенодифракционным методом рассчитаны распределение электронной плотности и заселенности атомных орбиталей V_3Si при комнатной и низких температурах. Полученные данные указывают на отсутствие квазиодномерного характера электронного распределения, что противоречит моделям невзаимодействующих линейных цепочек атомов переходного металла, обуславливающих аномальные свойства фаз А-15. Результаты исследования особенностей теплового движения атомов, распределения электронной плотности и параметров электронной структуры свидетельствуют о ковалентном межцепочечном взаимодействии и о ковалентной составляющей связи между атомами переходного металла и непериодического компонента.

Ключевые слова: распределение электронной плотности, прецизионные рентгенодифракционные эксперименты, силицид ванадия.

Введение

Среди известных технических сверхпроводников особое место занимают соединения со структурой типа А-15. Наиболее востребованными из них являются Nb_3Sn материалы с высокими эксплуатационными свойствами, интерес к которым особенно возрос в связи с международным проектом создания интернационального термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР) [1–2].

В качестве альтернативы Nb_3Sn для создания сверхпроводящих магнитов может быть использован V_3Si , имеющий высокое верхнее критическое магнитное поле H_{c2} – более 20 Тл [3]. Сверхпроводящие провода из силицида ванадия отличаются стабильностью и долговечностью, что обуславливает их применение в кабельных линиях электропередачи [4], радиочастотных и микроволновых устройствах [5]. Этот материал является перспективным для сверхпроводящей квантовой электроники [6] и устройств спинтроники [7–10].

С момента открытия сверхпроводимости V_3Si большинство работ была посвящено изучению его сверхпроводящих свойств и имеется не так много публикаций по другим тематикам. Расчеты электронной структуры из первых принципов проводились методами линейных «маффин-тин» орбиталей [11], линейных комбинаций атомных орбиталей [12], линеаризованных присоединенных плоских волн [13]. Также опубликованы экспериментальные работы с применением рентгеновской спектроскопии [14], комптоновского рассеяния [15], рентгеновской дифракции [16]. Однако результаты теоретических и экспериментальных исследований природы химической связи сильно расходятся по основным вопросам: направлению и величине зарядового переноса при образовании кристалла, вкладу металлической и ковалентной составляющих в энергию химической связи (табл. 1) [17].

В ряде теоретических моделей [18–19] наличие одномерных цепочек из атомов переходного металла в структуре А-15 связывалось с появлением необычайно тонкой структуры плотности электронных состояний на уровне Ферми, обуславливающей аномальные физические свойства фаз. Однако в этих моделях априорно предполагался квазиодномерный характер электронной структуры, и они не объясняли некоторые экспериментальные наблюдения. Расчеты энергетического спектра методом присоединенных плоских волн [20] показали, что взаимодействия d -состояний для атомов ванадия в соседних цепочках имеют такой же порядок, что и взаимодействие ближайших атомов. Основные выводы этой работы противоречат моделям линейных цепочек.

В то же время рентгенодифракционное изучение зарядового распределения в V_3Si при комнатной температуре [16], при комнатной температуре и 13,5 К [21] показало, что основным взаимодействием является сильная ковалентная связь между ближайшими атомами ванадия. Эти результаты расходятся с данными, полученными при комнатной температуре в [22–23]. В связи с вышеизложенным нами проведены исследования для V_3Si при температуре 140 К, что позволяет, с одной стороны, повысить точность рентгенодифракционного метода, с другой – провести анализ особенностей распределения электронной плотности (РЭП) при температуре, до которой, как сообщалось в [21], происходит перераспределение электронной плотности (ЭП), свидетельствующее, по мнению автора, о подготовке решетки к структурному переходу. Как показали наши исследования, в температурном интервале 300–140 К не наблюдается перераспределения электронной плотности в V_3Si .

Таблица 1

Рассчитанный перенос заряда (в электронах на атом) в V_3Si

Метод	Направление зарядового переноса	Зарядовый перенос
LMTO [11]	от атома Si к V	0,50
LCAO [12]	от атома V к Si	0,073
LAPW [13]	от атома Si к V	1,10
рентгеновская спектроскопия [14]	от атома V к Si	0,54–0,25
комптоновское рассеяние [15]	от атома Si к V	0,40
рентгенодифракционный метод [16]	от атома Si to V	1,80

Материалы и методы

Проведены прецизионные рентгенодифракционные эксперименты (автоматический дифрактометр «Синтекс-Р 2₁», MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование) на монокристаллических сферических образцах V_3Si стехиометрического состава при температурах 293, 230 и 140 К. Массивы интегральных интенсивностей при всех температурах получены в полной сфере отражений до $\sin \theta / \lambda = 1,217 \text{ \AA}^{-1}$.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью модифицированного комплекса программ XTL. При переходе от интегральных интенсивностей к структурным амплитудам были учтены поправки на поглощение, тепловое диффузное рассеяние, множители поляризации и Лоренца, аномальную дисперсию. Поправка на поглощение вводилась для сферы с использованием соответствующих таблиц. Расчет теплового диффузного рассеяния проводился в однофононном приближении.

После введения указанных поправок вычислялись значения масштабного множителя k и изотропного теплового множителя B с помощью графика Вильсона, используемые далее в качестве исходных данных при уточнении структурных параметров методом наименьших квадратов (МНК). Также рассчитывалась средняя по элементарной ячейке ошибка в электронной плотности. Уточнение координатных и анизотропных тепловых параметров атомов, масштабного множителя и коэффициента вторичной экстинкции E проводилось МНК в пространстве векторов обратной решетки. Малые значения факторов расходимости позволяют считать, что структурные параметры определены с достаточной точностью (табл. 2).

Далее проводилось построение разностных рядов вида:

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

где $\rho_p(\vec{r})$ и $\rho_e(\vec{r})$ – экспериментальная и вычисленная электронная плотность, $F_p(\vec{g})$ и $F_e(\vec{g})$ – экспериментальные и вычисленные структурные амплитуды, $V_{\text{яч.}}$ – объем элементарной ячейки, $\vec{g}$ – вектор рассеяния.

Если в (1) в качестве вычисленной плотности взять суперпозицию распределений ЭП, соответствующих свободным атомам, центрированным как в реальной структуре, получим деформационную электронную плотность. Она показывает перераспределение электронов при образовании химических связей. Если в качестве $\rho_e(\vec{r})$ взять суперпозицию распределений, созданных электронами остова, имеем валентную электронную плотность, показывающую вклад только валентных электронов в общую плотность.

В описанной модели атомы в кристалле представляются нейтральными и сферически-симметричными с радиальной зависимостью для свободных атомов. Это приближение успешно используется для определения координатных и тепловых параметров атомов, так как эти параметры обычно уточняются по «дальней» области обратного пространства, где рассеивают электроны внутренних оболочек, инвариантные к химическому взаимодействию. В прецизионных исследованиях необходимо учитывать нарушение сферической симметрии электронов внешних оболочек в кристаллах [24–27].

Результаты и их обсуждение

С учетом анизотропии РЭП в кристаллах, электронная плотность j -го атома представляется выражением:

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_{\text{ост.}}(\vec{r}) + P_{\text{вал.}} \rho_{\text{вал.}}(k\vec{r}) + \sum_l P_{jl} \rho_{jl}(\vec{r}), \quad (2)$$

где l – орбитальное квантовое число. Первый член выражения (2) есть сферически-симметричная плотность электронов остова, второй – сферически-симметричная часть плотности валентных электронов (множитель k отражает сжатие или расширение валентной оболочки атома в кристалле по сравнению с нейтральным атомом). Третий член отражает анизотропную часть валентной плотности, представляемую линейной комбинацией деформационных базисных функций $\rho_{jl}(\vec{r})$. ЭП в элементарной ячейке выражается как суперпозиция плотностей (2) гармонических псевдоатомов, жестко связанных с ядрами.

Выражение (2) называют мультипольным разложением, т.к. коэффициенты P_{jl} определяют величину монопольного ($l = 0$), дипольного ($l = 1$), квадрупольного ($l = 2$) и т.д. моментов на атоме. Коэффициенты мультипольного разложения уточняются наряду с другими структурными параметрами методом наименьших квадратов. Конкретный вид базисных функций различен в разных подходах. В модели Хансена-Коппенса [28] разложение (2) имеет вид:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{ост.}}(\vec{r}) + P_{\text{вал.}} \rho_{\text{вал.}}(k\vec{r}) + \sum_{l=0}^L \left\{ R_l(k'r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} Y_{lm\pm}(\vec{r}/r) \right\}, \quad (3)$$

где m – магнитное квантовое число, $R_l(k'r)$ – радиальные функции. $Y_{lm\pm}(\vec{r}/r)$ – действительные (т.к. $\rho(\vec{r})$ – действительна) комбинации сферических гармоник (знак $\pm$ указывает сумму или разность). Базис сферических гармоник определяется точечной группой симметрии позиции атома. Курки-Суонио [29] получены симметризованные базисы гармоник для любой кристаллографической точечной симметрии. Число валентных электронов атома определяется суммой $(P_{\text{вал.}} + P_{00})$. В выражении (3) 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 имеем:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{ik} P_{ik} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_k(\vec{r}), \quad (4)$$

где $\psi_i^*(\vec{r})$, $\psi_k(\vec{r})$ – атомная орбиталь или их линейная комбинация, P_{ik} – заселенность соответствующей орбитали. В (4) предполагается, что изменение электронной плотности при образовании кристалла из свободных атомов описывается набором коэффициентов P_{ik} .

В (4) будем удерживать только одноцентровые члены. Далее используем теорему сложения сферических гармоник [30] и удерживаем только члены, произведение угловых частей которых представляет собой гармоники, соответствующие точечной симметрии узла, на котором производится разложение в (3). Сравнивая соответствующие члены в рядах (3) и (4), находим соотношения между коэффициентами мультипольного разложения и заселенностями орбиталей. Используя в качестве $\rho(\vec{r})$ экспериментальное распределение валентной электронной плотности, можно рассчитать методом наименьших квадратов коэффициенты $P_{lm\pm}$ в (3), а из них определить заселенности орбиталей P_{ik} .

Для расчета количественных характеристик зарядового распределения в формализме мультипольного разложения псевдоатомов нами разработаны вычислительные программы. Комплекс программ использует набор измеренных в рентгеновском эксперименте структурных амплитуд, а также вычисленные структурные (координатные и тепловые) параметры. Расчеты мультипольных моментов на атомах производятся методом наименьших квадратов, используются разности между экспериментальными и вычисленными в определенной модели значениями структурных амплитуд:

$$F_o(\vec{g}) - F_e(\vec{g}) = \left[\sum_{j=1}^N \sum_{nlm} P_{nlm}^j Y_{lm}^j(\theta_g, \varphi_g) f_{nl}^j(g) \right] T_j(\vec{g}) G_j(\vec{g}). \quad (5)$$

Если использовать функции атомного рассеяния нейтральных атомов, то левая часть (5) соответствует разложению деформационной плотности. Если же для расчета $F_e(\vec{g})$ использовать функции рассеяния остовов, то уравнение (5) соответствует разложению валентной плотности. N – число атомов в элементарной ячейке, n – главное квантовое число, коэффициенты P_{nlm}^j с $l \geq 1$ отражают асферичность РЭП на атоме, $f_{nl}^j(g)$ – преобразование Фурье-Бесселя радиальных частей мультиполей, $G_j(\vec{g})$ – геометрический фактор. В качестве радиальных частей в работе использовались зарядовые распределения, создаваемые оболочками в свободном атоме. В (5) учитывались члены разложения по орбитальному моменту до $l = 4$, кроме того, использовался симметризованный базис сферических гармоник. Искомые являются коэффициенты мультипольного разложения P_{nlm}^j (табл. 3).

В матричном виде уравнение (5) можно записать:

$$\Delta F_k = A_{ki} * P_i, \quad (6)$$

где $\Delta F_k = F_o - F_e$; $k = 1, N$. N – число отражений и представляет собой число строк матрицы A_{ki} или число независимых уравнений. Матрица A_{ki} – так называемая конструкционная матрица

$$A_{ki} = \sum_{l=1}^M Y_{lm} f_{nl} T_l G_l. \quad (7)$$

Здесь суммирование ведется как по атомам в элементарной ячейке, так и по мультипольным моментам на каждом атоме. Величина M представляет собой общее число уточняемых параметров. Описанным выше способом выводились соотношения между мультипольными моментами и заселенностями орбиталей, используемые для расчета последних.

Таким образом, прецизионный рентгенодифракционный метод позволяет не только определять кристаллическую структуру, но и получать качественные и количественные характеристики зарядового распределения. Выявление тонких деталей строения вещества может быть использовано для проверки и усовершенствования теоретических моделей электронного строения и динамики решетки.

Восстановление разностной электронной плотности в силициде ванадия выполнялось по (1) с использованием в вычисленных структурных амплитудах функций атомного рассеяния, рассчитанных с помощью релятивистских волновых функций Хартри-Фока. Проведен анализ карт РЭП, построенных с различным числом членов ряда Фурье. Он показал, что оптимальным максимальным значением $\sin \theta / \lambda$ при обрыве ряда является величина $0,65 \text{ \AA}^{-1}$; более высокое значение ведет к возрастанию ошибок в электронной плотности.

Таблица 2

Структурные параметры V_3Si , полученные уточнением МНК, при комнатной и низких температурах

Параметры	$T=293 \text{ К}$	$T=230 \text{ К}$	$T=140 \text{ К}$
Период решетки $a, \text{ \AA}$	4,7244(5)	4,7222(5)	4,7193(5)
Число использованных отражений	143	108	107
Масштабный множитель k	0,06574(11)	0,06562(14)	0,06457(14)
Коэффициент вторичной экстинкции E	1375(28)	1298(38)	1380(33)
Тепловые параметры атомов $B_{11} \text{ (V), \AA}^2$	0,339(2)	0,294(3)	0,215(3)
$B_{22} \text{ (V), \AA}^2$	0,413(2)	0,351(2)	0,249(2)
$B \text{ (Si), \AA}^2$	0,421(2)	0,368(3)	0,273(3)
Анизотропия тепловых колебаний атомов V	1,22	1,19	1,16
Фактор расходимости после уточнения $R, \%$	0,6	0,5	0,6

Соединения со структурой типа A-15 имеют химическую формулу A_3B , где A – атом переходного металла IV–VI групп Периодической таблицы, B – элементы, располагающиеся правее VI группы (чаще всего непереходные элементы). Элементарная ячейка содержит две молекулы, пр.гр. $Rm\bar{3}n$. Атомы непереходного компонента находятся в узлах ОЦК решетки, а атомы переходного металла располагаются попарно на гранях куба и отстоят друг от друга на половину периода решетки, образуя три ортогональные линейные цепочки вдоль координатных осей. На рис. 1 показана половина элементарной ячейки; масштаб по оси Z увеличен вдвое для разнесения выбранных сечений, в которых построены карты распределения электронной плотности.

Карты РЭП представлены в сечениях типа 1 и 2 (рис. 1), выбранных с учетом обнаруженных особенностей зарядового распределения. Сечение плоскостью $z = 0$ позволяет рассматривать взаимодействие атомов ванадия и кремния, а также атомов ванадия в одной цепочке. Сечение плоскостью $z = 0,125$ характеризует межцепочечное взаимодействие.

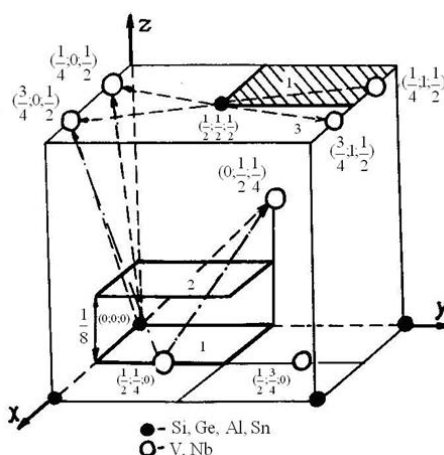


Рис. 1. Структура типа A-15. Указаны сечения типа 1 и 2, в которых построены карты РЭП.

Перед анализом полученных результатов кратко рассмотрим данные, приведенные в более ранних работах, посвященных исследованию силицида ванадия. В [21] рентгенодифракционным методом получены распределения валентной ЭП при комнатной температуре и при 13,5 К ниже сверхпроводящего перехода. Согласно этой работе важнейшие особенности зарядового распределения заключаются в следующем:

1. Исчезновение связи между атомом Si и связью $V - V$ при температуре 13,5 К.
2. Выше и ниже мартенситного перехода межцепочечное $d - d$ взаимодействие пренебрежимо мало.
3. При всех температурах наиболее сильное взаимодействие имеется внутри цепочки из атомов ванадия.
4. При 13,5 К на карте валентной плотности вокруг связи $V - V$ появляются два анизотропных кольца.

По мнению автора, их проявление может быть обусловлено исчезновением связи между атомом Si и связью $V - V$ и, вероятно, демонстрирует присутствие сверхпроводящих электронов.

Автор заключает, что при понижении температуры ослабляется связь между атомами кремния и ванадиевыми цепочками, которая, предположительно, полностью исчезает при наступлении структурного перехода. Ниже перехода цепочки имеют независимый линейный характер; этот результат обсуждается в рамках модели Глогстона-Жаккарини [18]. Сопоставляя полученные данные с результатами измерений проводимости при различных температурах, автор делает вывод, что V_3Si начинает «предчувствовать» мартенситный переход при температуре ~ 130 К, выше которой атомы ванадия из одной цепочки связаны с ОЦК решеткой кремния, а ниже – образуют почти независимые линейные цепочки.

Результаты настоящей работы не согласуются с данными [21]. Как отмечается в [23], искажения карт РЭП, полученных в [21], могут быть обусловлены ошибками, возникающими при проведении недостаточно полного рентгеновского эксперимента. Рассчитанные нами карты валентной плотности (рис. 2) показывают, что вокруг атома кремния по координатным осям располагаются минимумы глубиной $0,14 \text{ eA}^{-3}$, между которыми имеются пики высотой $0,41 \text{ eA}^{-3}$, соответствующие ковалентной связи между атомами кремния и ванадия. Подобная картина в районе этого атома наблюдалась и при температурах 13,5 и 293 К в [21], что может свидетельствовать о заселении d -уровней атома кремния.

На картах деформационной плотности (рис. 3) области избыточной ЭП с максимальным значением $0,06 \text{ eA}^{-3}$ наблюдаются в направлениях, соединяющих атомы ванадия из разных цепочек, а на середине линии $V - V$ в одной цепочке имеются отрицательные значения $-0,04 \text{ eA}^{-3}$. Соответственно этому рассчитанные заселенности группы орбиталей ванадия, направленных перпендикулярно цепочке ($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$), несколько выше, чем заселенности орбиталей, направленных вдоль цепочки (d_z, d_{xz}, d_{yz}) (табл. 4). Из полученных данных видно, что зарядовый перенос происходит от атомов кремния на атомы ванадия (табл. 3–4). Заселенности атомных орбиталей по экспериментальным данным согласуются с результатами расчетов зонной структуры, проведенных в том же базисе орбиталей [31] (табл. 4).

Детали зарядового распределения в силициде ванадия соответствуют рассчитанным параметрам теплового движения атомов. При понижении температуры наблюдается уменьшение анизотропии колебаний $A = B_{22}/B_{11}$, где B_{11} и B_{22} – тепловые параметры в направлениях вдоль цепочек из атомов V и перпендикулярно цепочкам соответственно (табл. 2). Изотропизация тепловых параметров и распределение электронной плотности скорее подчеркивают существенную роль при низких температурах связи между атомами переходного металла и переходного компонента в формировании сверхпроводящих и других физических свойств соединений A-15.

Таким образом, полученные особенности зарядового распределения и теплового движения атомов противоречат моделям невзаимодействующих цепочек и не соответствуют заключению о том, что V_3Si при температуре ~ 130 К начинает «предчувствовать» структурный переход, когда ослабляются связи атомов ванадия с ОЦК решеткой кремния.

Таблица 3

Коэффициенты мультипольного разложения для V_3Si

Индекс оболочки		Свободный атом	Соединение
Атом V	P_{00}	5	5,37
	P_{00}^{S+P}	2	1,75
	P_{00}^d	3	3,62
	P_{20}^d	0	-0,29
Атом Si	P_{00}	4	2,90

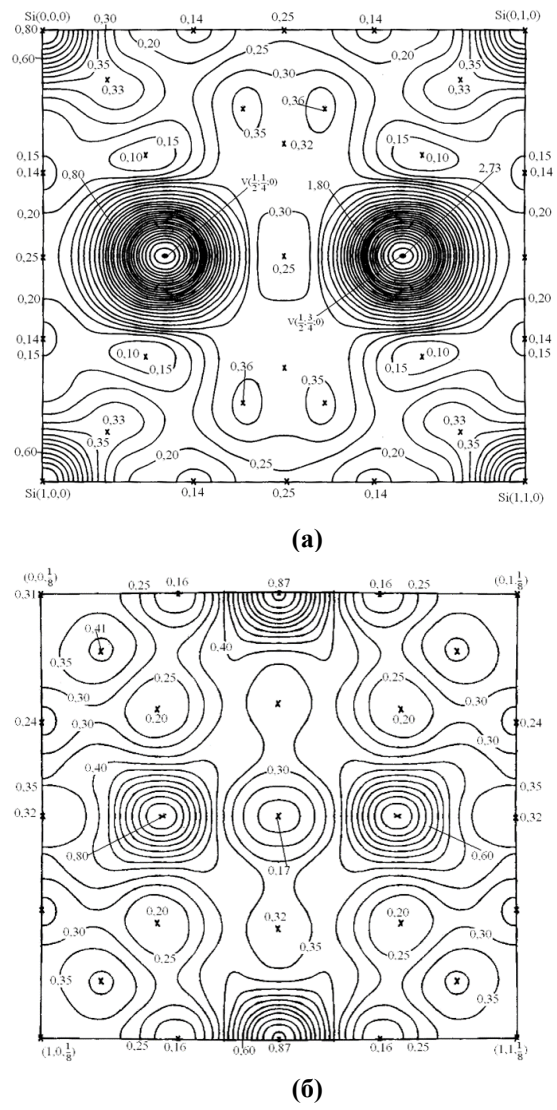


Рис. 2. Распределение валентной электронной плотности в V_3Si при температуре $T = 140\text{ K}$: (а) в плоскости (001); (б) в плоскости $z = 0,125$.

Таблица 4

Заселенности атомных орбиталей для V_3Si по экспериментальным данным и по данным расчетов зонной структуры

Индекс оболочки		Свободный атом	Экспериментальные данные	Теоретический расчет [31]
Атом V	$3d+4s+4p$	5	5,37	5,37
	$4s+4p$	2	1,75	1,55
	$3d$	3	3,62	3,82
	d_{z^2}	0,60	0,59	0,74
	$d_{x^2-y^2}$	0,60	0,85	0,79
	d_{xy}	0,60	0,85	0,89
	d_{xz}, d_{yz}	1,20	1,32	1,40
Атом Si		4	2,90	2,90

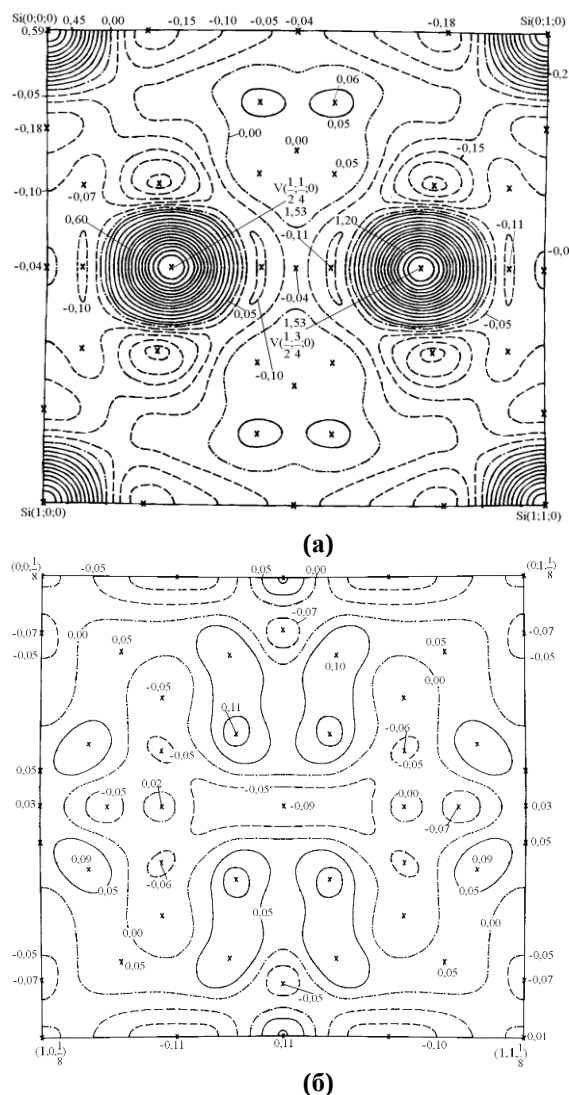


Рис. 3. Распределение деформационной электронной плотности в V_3Si при температуре $T = 140$ К: (а) в плоскости (001); (б) в плоскости $z = 0,125$.

Заключение

По данным прецизионных рентгенодифракционных экспериментов при комнатной и низких температурах рассчитаны распределение электронной плотности и параметры электронной структуры силицида ванадия, согласующиеся с теоретическим расчетом зонной структуры. Полученные результаты указывают на отсутствие квазиодномерного характера зарядового распределения, что противоречит моделям невзаимодействующих линейных цепочек атомов переходного металла, обуславливающих аномальные свойства фаз А-15. Особенности теплового движения атомов, распределения электронной плотности и параметров электронной структуры указывают на неприменимость модели линейных цепочек и свидетельствуют о ковалентном межцепочечном взаимодействии и о ковалентной составляющей связи между атомами переходного металла и непереходного компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdyukhanov I. M., Shikov A. K., Vorobyeva A. E., et al. Results of investigations of 500 kg Nb_3Sn bronze strand produced in Russian Federation for ITER project // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2011. Vol. 21. No. 3. P. 2567–2570. URL: <https://doi.org/10.1109/TASC.2010.2103547>
2. Krasilnikov A. V., Aleksandrov E. V., Amosov V. N., et al. Progress with the ITER project activity in Russia // Nuclear Fusion. 2015. Vol. 55. No. 10. P. 104007. URL: <https://doi.org/10.1088/0029-5515/55/10/104007>
3. Takeuchi T., Inoue K., Kosuge M., et al. V_3Si multifilamentary superconductor with high overall J_c // Advances in Cryogenic Engineering Materials. 1994. Vol. 40. P. 891–898. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9053-5_114
4. Deambrosis S. M., Keppel G., Ramazzo V., et al. A15 superconductors: An alternative to niobium for RF cavities // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2006. Vol. 441. No. 1–2. P. 108–113. URL: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.03.047>
5. Howard K., Liepe M. U., Sun Z. Thermal annealing of DC sputtered Nb_3Sn and V_3Si thin films for superconducting radio-frequency cavities // Journal of Applied Physics. 2023. Vol. 134. No. 22. P. 225301. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0185404>

6. Vethaak T. D., Gustavo F., Farjot T., et al. Superconducting V_3Si for quantum circuit applications // *Microelectronic Engineering*. 2021. Vol. 244–246. Art. 111570. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2021.111570>
7. Derunova E., Sun Y., Felsner C., et al. Giant intrinsic spin Hall effect in W_3Ta and other A15 superconductors // *Science Advances*. 2019. Vol. 5. No. 4. Art. eaav8575. URL: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav8575>
8. He B., Bao Z., Zui K., et al. Itinerant semiconducting antiferromagnetism in metastable V_3Ga // *Physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2019. Vol. 13. No. 12. Art. 1900483. URL: <https://doi.org/10.1002/pssr.201900483>
9. Jamer M. E., Assaf B. A., Sterbinsky G. E., et al. Antiferromagnetic phase of the gapless semiconductor V_3Al // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2015. Vol. 91. No. 9. Art. 094409. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094409>
10. Jamer M. E., Wilfong B., Buchelnikov V. D., et al. Superconducting and antiferromagnetic properties of dual-phase V_3Ga // *Applied Physics Letters*. 2020. Vol. 117. No. 6. Art. 62401. URL: <https://doi.org/10.1063/5.0015535>
11. Arbmán G., Jarlborg T. Trend studies of A15 compounds by self-consistent band calculations // *Solid State Communications*. 1978. Vol. 26. No. 11. P. 857–861. URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)90759-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)90759-7)
12. Bisi O., Chiao L. W. Electronic structure of vanadium silicides // *Physical Review B*. 1982. Vol. 25. No. 8. P. 4943–4948. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.25.4943>
13. Mattheiss L. F., Hamann D. R. Electronic charge density of V_3Si // *Solid State Communications*. 1981. Vol. 38. No. 8. P. 689–694. URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90398-7](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90398-7)
14. Raj S., Padhi H. C., Polasik M., Basa D. Charge transfer studies in V_3Si , Cr_3Si and $FeSi$ // *Solid State Communications*. 1999. Vol. 110. No. 5. P. 275–279. URL: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00070-8)
15. Sharma B. K., Manninen S., Paakkari T., et al. Electron-momentum distribution and charge-transfer study of vanadium silicides // *Philosophical Magazine B*. 1984. Vol. 49. No. 4. P. 363–370. URL: <https://doi.org/10.1080/13642818408246524>
16. Staudenmann J.-L., Coppens P., Muller J. The electron distribution of superconducting alloys: I Analysis of V_3Si at room temperature // *Solid State Communications*. 1976. Vol. 19. No. 1. P. 29–33. URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(76\)91722-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)91722-1)
17. Sharma S., Joshi N., Maurya V., Joshi K. B. Ab initio study of the electronic states of V_3Si in momentum space // *RSC Advances*. 2023. Vol. 13. No. 37. P. 25836–25845. URL: <https://doi.org/10.1039/d3ra04535h>
18. Clogston A. M., Jaccarino V. Susceptibilities and negative Knight shifts in intermetallic compounds // *Physical Review*. 1961. Vol. 121. No. 5. P. 1357–1362. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.1357>
19. Weger M. The electronic band structure of V_3Si and Nb_3Sn // *Reviews of Modern Physics*. 1964. Vol. 36. № 1. P. 175–177. URL: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.36.175>
20. Mattheiss L. F. APW-LCAO band model for A 15 compounds // *Physical Review B*. 1975. Vol. B12. No. 6. P. 2161–2180. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.2161>
21. Staudenmann J.-L. The electron charge distribution in V_3Si // *Solid State Communications*. 1978. Vol. 26. No. 8. P. 461–468. URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(78\)91290-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(78)91290-5)
22. Kodess B. N., Sambueva S. R., Massalimov I. A. Population of atomic orbitals in silicide vanadium // *Acta Crystallographica*. 2008. Vol. A64. P. 569. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767308081713>
23. Кодесс Б. Н., Бутман Л. А., Порай-Кошиц М. А. Распределение электронной плотности в стехиометрическом V_3Si // *Кристаллография*. 1982. Т. 27. Вып. 3. С. 606–607. [Kodess B. N., Butman L. A., Porai-Koshits M. A. Distribution of electron density in stoichiometric V_3Si // *Kristallografiya*. 1982. Vol. 27. No. 3. P. 606–607.]
24. Илюшин А. С., Орешко А. П. Дифракционный структурный анализ в 2-х ч. Ч. 1. М.: Юрайт, 2026. 327 с. [Iljushin A. S., Oreshko A. P. Diffraction structural analysis in 2 parts. Pt. 1. Moscow: Yurait, 2026. 327 p.]
25. Илюшин А. С., Орешко А. П. Дифракционный структурный анализ в 2-х ч. Ч. 2. М.: Юрайт, 2026. 299 с. [Iljushin A. S., Oreshko A. P. Diffraction structural analysis in 2 parts. Pt. 2. Moscow: Yurait, 2026. 299 s.]
26. Цирельсон В. Г. Прецизионный рентгеноструктурный анализ кристаллов // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6, №6(55). С. 98–104. [Tsirel'son V. G. Precision X-ray structural analysis of crystals // *Sorosovskii Obrazovatel'nyi Zhurnal*. 2000. Vol. 6. No 6(55). P. 98–104.]
27. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ. М.: Книга по Требованию, 2012. 652 с. [Kitajgorodskij A. I. X-ray structural analysis. Moscow: Kniga po Trebovaniyu, 2012. 652 p.]
28. Holladay A., Leung P., Coppens P. Generalized relations between d-orbital occupancies of transition-metal atoms and electron-density multipole population parameters from X-ray diffraction data // *Acta Crystallographica*. 1983. Vol. A39. P. 377–387. URL: <https://doi.org/10.1107/S0108767383000823>
29. Kurki-Suonio K. On the information about deformation of the atoms in X-ray diffraction data // *Acta Crystallographica*. 1968. Vol. A24. No 3. P. 379–390. URL: <https://doi.org/10.1107/s0567739468000744>
30. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Т. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с. [McWeeny R., Sutcliffe B. T. Molecular quantum mechanics. Moscow: Mir, 1972. 380 p.]
31. Mattheiss L. E., Weber W. Electronic structure of cubic V_3Si and Nb_3Sn // *Physical Review B*. 1982. Vol. 25. No. 4. P. 2248–2269. URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.2248>

Поступила в редакцию 25.02.2026 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.3.5

**ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION IN VANADIUM SILICIDE
ACCORDING TO PRECISION X-RAY DIFFRACTION EXPERIMENTS**

© S. R. Sambueva*

*Buryat State Academy of Agriculture n.a. V. R. Philippov
8 Pushkin st., 670010 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russia.***Email: sambueva@mail.ru*

By a precision X-ray diffraction method, the electron density distribution and atomic orbitals populations of V_3Si were calculated at room and low temperatures. The obtained data indicate the absence of a quasi-one-dimensional electron distribution, which contradicts models of non-interacting linear transition metal atoms chains, which are responsible for the anomalous properties of the A-15 phases. The results of studying the atoms thermal motion peculiarities, the electron density distribution and the electronic structure parameters indicate covalent inter-chain interaction and a covalent element of the bond between atoms of the transition metal and the non-transition component.

Keywords: electron density distribution, precision X-ray diffraction experiments, vanadium silicide.

*Received 25.02.2026.***Об авторе / About the author****САМБУЕВА Светлана Раднаевна**

ФГБОУ ВО «Бурятская государственная
сельскохозяйственная академия им. В. Р. Филиппова»,
канд. хим. наук, доцент,
доцент кафедры «Естественно-научные дисциплины».
Email: sambueva@mail.ru

Sambueva Svetlana Radnaevna

Buryat State Academy of Agriculture n.a. V.R. Philippov,
Cand. Chem. Sci., Docent, Associate Professor
of the Department of Natural Sciences.
Email: sambueva@mail.ru