

**ДОКЛАДЫ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

**1987**

**ТОМ 293 № 6**

М.М. ПРОТОДЬЯКОНОВ, Е.С. МАКАРОВ, В.И. ИВАНОВ

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ

*(Представлено академиком И.В. Тананаевым 10 II 1986)*

Знание величины угла конуса анизотропии электрона  $\gamma_e = 22,00^\circ$ , даваемое теорией фундаментального поля [1], позволяет найти координаты электронов проводимости в атомной структуре кристалла металлического бериллия. Электроны рассматриваются как дискретные частицы, являющиеся главными агентами химического взаимодействия вещества и при образовании межатомных связей в молекулах и кристаллах. Дискретная природа электрона не вызывает сейчас сомнений [2]. Природа предусмотрела нахождение отдельных электронов в электростатических ловушках — в пустотах упаковок положительно заряженных атомных остовов кристаллической структуры металлов. Такая картина, как это показано в [1], отвечает более убедительной интерпретации свойств металлов: электропроводности и теплопроводности, пластичности и других свойств.

Атомная структура бериллия по данным [3, 4] относится к тригональной симметрии и пространственной группе  $D_{3d}^3 - \bar{P}3m1$ , поскольку на рентгенограммах выявлены рефлексы (0001), (0003) и  $(11\bar{2}1)$ , запрещенные для принятой ранее группы  $D_{6h}^4 - P6_3/mmc$ . В элементарной ячейке содержатся два атома:  $2\text{Be}$  в  $2(d)$ :  $1/3, 2/3, z$ ;  $2/3, 1/3, \bar{z}$ , где  $z = 0,25$ . Размеры ячейки по данным справочника [3]:  $a = 2,2857 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,5842 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,5680$ . Это отношение осей существенно меньше 1,633 для гексагональной плотнейшей упаковки сферических атомов и указывает на сжатие элементарной ячейки бериллия по вертикали — факт, не получивший до настоящего времени объяснения.

На рис. 1 дан вертикальный разрез через три соприкасающихся основаниями элементарной ячейки  ${}^2\text{Be}_3$  по кристаллографической плоскости  $(11\bar{2}0)$ . В этой плоскости расположены все атомы структуры бериллия на тройных осях через точки  $xu = 1/3, 2/3$  и  $2/3, 1/3$  на длинной диагонали ромба в основании (0001) элементарной ячейки.

Электронная оболочка  $1s^2$  представляет собой сферу вокруг ядра бериллия и изображена на рис. 1 в виде больших окружностей соприкасающихся между собой атомных остовов  $\text{Be}^{2+}$  (ядра отмечены штриховкой в клетку).

Каждый атом бериллия в структуре металлического кристалла отдает два своих валентных электрона  $2s^2$  в зону проводимости. Следовательно, в элементарной ячейке находятся четыре валентных электрона проводимости, и их координаты в ячейке требуется определить. Среди возможных правильных систем точек пространственной группы  $D_{3d}^3 - \bar{P}3m1$  четырехкратные эквивалентные позиции отсутствуют. Поэтому имеется лишь одна кристаллографическая возможность: разместить четыре электрона проводимости в двух двухкратных позициях  $2(d)$ , а именно в координатах

$$2e_1 \text{ в } 2(d_1): 1/3, 2/3, z_1; 2/3, 1/3, \bar{z}_1,$$

$$2e_2 \text{ в } 2(d_2): 1/3, 2/3, z_2; 2/3, 1/3, \bar{z}_2,$$

т.е. на тех же тройных осях симметрии, на которых находятся атомные остовы бериллия. Это обстоятельство значительно облегчает нахождение расчетным путем электронных координат  $z_1$  и  $z_2$  в элементарной ячейке, исходя из указанного выше значения угла  $\gamma_e$  электронного конуса анизотропии, тангенс которого равен 0,404061 [1].

На рис. 1 валентные электроны изображены в виде кружков с горизонтальной штриховкой.

Рассмотрим нахождение координаты  $z_e$  для одного из электронов средней по вертикали элементарной ячейки на рис. 1. Для всех других электронов оно аналогично.

Возьмем электрон в точке  $A$ . Расстояние по наклонной линии между точкой  $A$ , где должен находиться электрон, и центром ядра бериллия в точке  $B$  на соседней тройной оси есть образующая электронного конуса анизотропии, вдоль которой направлена сила связи между электроном и ядром. Угол между линией  $AB$  и тройной осью, на которой лежит  $A$ , есть угол  $\gamma_e$  электронного конуса анизотропии. Из треугольника  $ABC$  следует:

$$\operatorname{tg} \gamma_e = \operatorname{tg} BAC = \frac{BC}{AC}, \quad \text{откуда } AC = \frac{BC}{\operatorname{tg} \gamma_e} = \frac{BC}{0,404061}.$$

Катет  $BC$  равен  $1/3$  длины диагонали основания, которая равна  $\sqrt{3}a$ , т.е.  $BC = 1/3\sqrt{3}a = a/\sqrt{3} = 2,286/1,732 = 1,3196 \text{ \AA}$ .

Подставляя это значение, имеем:  $AC = 1,3196/0,404061 = 3,266 \text{ \AA}$ .

Отсюда смещение электрона  $A$  по тройной оси от уровня  $z = 0,25$  равно  $AD = CD - AC = c - AC = 3,584 - 3,266 = 0,318 \text{ \AA}$ . В долях периода  $c$  смещение равно  $0,318 \text{ \AA}/3,584 \text{ \AA} = 0,089$ . Отсюда координата  $z_e$  для электрона в точке  $A$  равна

$$z_e = 0,250 + 0,089 = 0,339.$$

Координаты всех четырех электронов в ячейке таковы:

$$2e_1 \text{ в } 2(d_1): 1/3, 2/3, 0,161; 2/3, 1/3, 0,839,$$

$$2e_2 \text{ в } 2(d_1): 1/3, 2/3, 0,339; 2/3, 1/3, 0,661.$$

Все четыре электрона структурно одинаковы по координации и связевым расстояниям.

В опубликованном в 1984 г. экспериментальном прецизионном исследовании электронной плотности бериллия рентгеноструктурными методами Ф.К. Ларсен и Н.К. Хансен [5] нашли острые максимумы на карте разностной электронной деформационной плотности, лежащие на тройных осях симметрии в окрестностях тетраэдрических пустот структуры бериллия. Эти максимумы можно интерпретировать как относящиеся к валентным электронам проводимости бериллия. На рис. 2 воспроизведена фигура 4 из работы [5] с целью сравнения найденных нами координат электронов  $z_e$  проводимости с данными Ларсена и Хансена. Карта деформационной электронной плотности на рис. 2 представляет собой сечение по плоскости  $(11\bar{2}0)$  элементарной ячейки: 1 — центры тетраэдрических пустот; 2 — координаты  $z_e$  электронов проводимости, найденные нами в этой статье; 3 — максимумы деформационной электронной плотности по Ларсену и Хансену [5]. Видно очень хорошее приближение их экспериментальных данных к нашим теоретически рассчитанным координатам  $z_e$  валентных электронов в структуре бериллия. Точки  $O$  отвечают центрам октаэдрических пустот, электронная плотность в которых практически равна нулю. Пунктирные контуры на рис. 2 отвечают отрицательным величинам деформационной электронной плотности, а сплошные линии (изогипсы) — положительным значениям; они нанесены через интервалы в  $0,015 \text{ \AA}^{-3}$ , при этом первая сплошная изогипса отвечает нулевому уровню. Как отмечают авторы [5] и как это видно на рис. 2, на прямой между атомными остовами бериллия электронная плотность близка к нулю, что указывает на отсутствие связи между ними. Следовательно, причина сжатия ячейки в направлении оси  $c$  и уменьшения отношения  $c/a$  у бериллия лежит не в ковалентной связи.

Рис. 1. Электронное строение кристалла Be

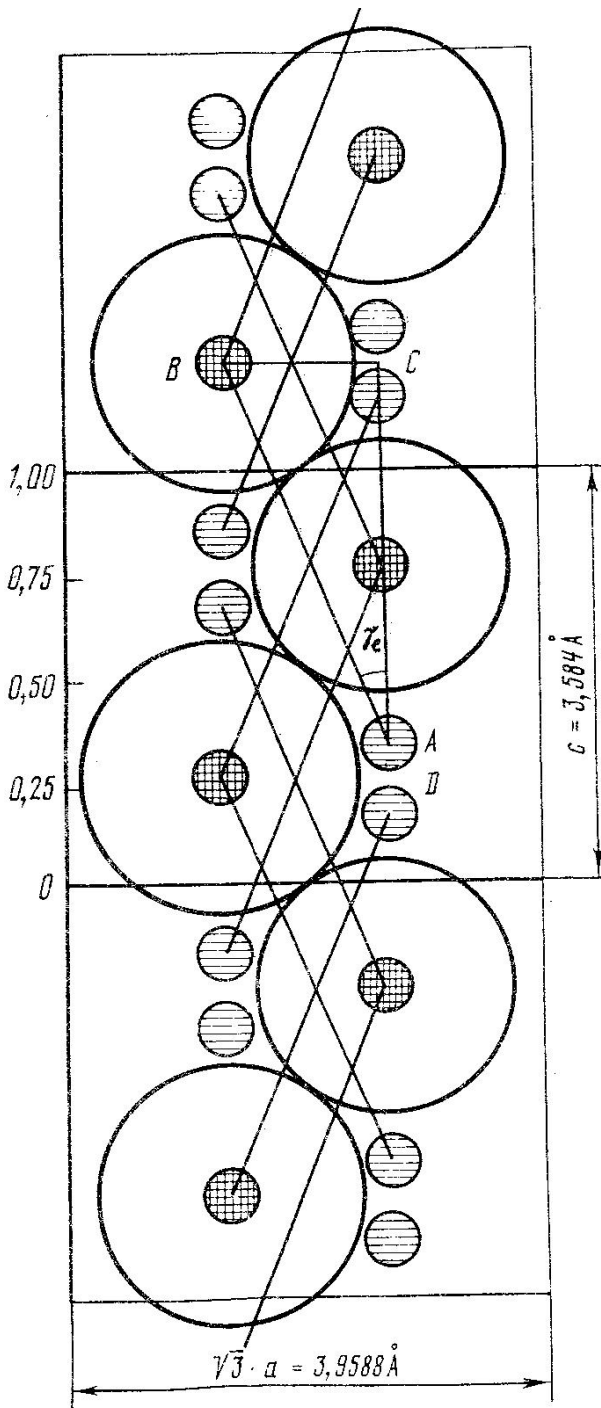
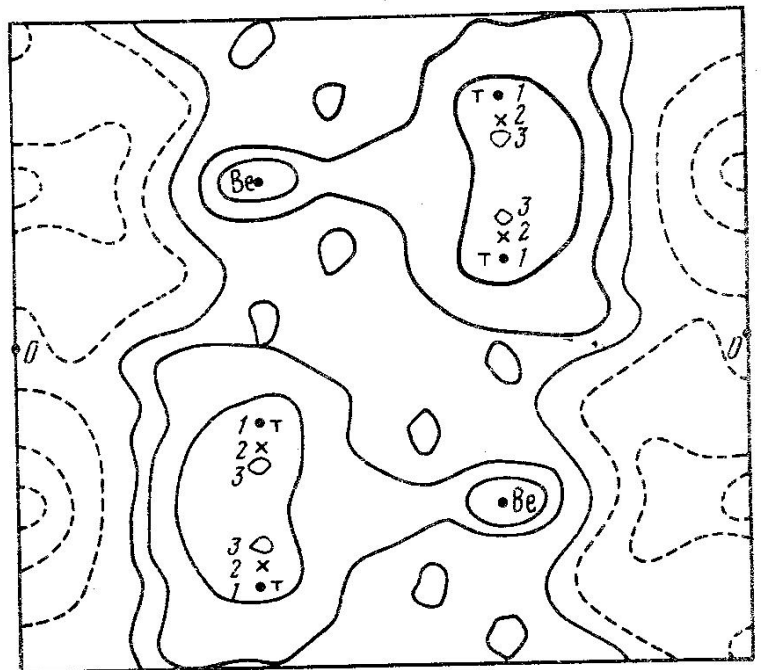


Рис. 2. Сравнение результатов Ларсена, Хансена [5] и данной работы



Кристалл бериллия пронизан сетью связывающих атомы электронных и протонных конусов анизотропии, оси которых идут как в вертикальном, так и в горизонтальном кристаллографических направлениях структуры. Образующие вертикальные конусов анизотропии, лежащие в плоскости чертежа, показаны на рис. 1: одна из них обозначена  $AB$ , другие — в виде пересекающихся в проекции параллельных линий, соединяющих ядра с электронами. Кроме указанных на чертеже, подобные связи идут от атомов и электронов данной плоскости к атомам и электронам соседних элементарных ячеек — по три вверх и вниз от каждой частицы. Таким образом, каждая частица связана по углам тригональной призмы с шестью частицами противоположного заряда. Из рис. 1 видно, что вертикальные конусы анизотропии связывают не ближайшие ядра и электроны в данной ячейке, а находящиеся в соседних по вертикали ячейках. Кроме того, между ядрами имеются горизонтальные связи от метонных конусов анизотропии, идущих под углом  $120^\circ$  один к другому, но они намного порядков слабее вертикальных конусов [1], и мы в данной статье их не рассматриваем.

Доминирующую роль в межатомных связях играют вертикальные конусы анизотропии, которые ответственны за сильное сжатие структуры вдоль тройной оси, приводящее к уменьшению периода  $c$  элементарной ячейки и обуславливающее аномально малое отношение осей  $c/a = 1,568$  у бериллия по сравнению с нормальным значением 1,633 для гексагональной плотнейшей упаковки сферических атомов.

Общеизвестна тенденция атомов и ионов химических элементов и соединений к построению восьмиэлектронных внешних оболочек — электронных октетов, обладающих особой устойчивостью. Эта тенденция нашла подтверждение и для кристалла металлического бериллия: каждый атомный остов бериллия имеет восемь ближайших соседних электронов, располагающихся по углам тригональной призмодипирамиды.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт судебных экспертиз, Москва

Поступило  
17 II 1986

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Протодьяконов М.М., Герловин И.Л. Электронное строение и физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1975.
2. Экстрем Ф., Вайнлэнд Д. — УФН, 1981, т. 134, вып. 4, с. 711–730.
3. Donohue J. Structure of the elements. L., 1974.
4. Макаров Е.С., Тобелко К.Н. — ДАН, 1984, т. 275, № 1, с. 91–93.
5. Larsen F.K., Hansen N.K. — Acta cryst., 1984, vol. B40, p. 169–179.