

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Н. В. БЕЛОВ

СИСТЕМАТИКА ПЛОТНЕЙШИХ И ПЛОТНЫХ УПАКОВОК

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 26 II 1939)

Паулинг⁽¹⁾ первый показал, что число различных плотнейших шаровых упаковок не ограничивается двумя общеизвестными случаями—плотнейшей кубической и плотнейшей гексагональной упаковок, но что число это бесконечно велико. Если составлять плотнейшие упаковки из плоских плотно упакованных слоев, вертикально наслаивая последние таким образом, чтобы шары каждого нового слоя ложились во впадины нижележащего, то возникающая при нагрузке третьего слоя альтернатива, приводящая либо в кубическому случаю $|ABC|A\dots$, либо к гексагональному $|AB|A\dots$, сохраняется и при нагрузке каждого последующего слоя, что и обуславливает бесконечность числа плотнейших упаковок. Третий простейший случай, впервые указанный Паулингом, определяется формулой $|ABAC|ABAC|\dots$. Здесь—период четыре слоя в отличие от двух и трех, составляющих периоды в гексагональной и кубической упаковках. Этот новый случай плотнейшей упаковки, как показано Паулингом же, осуществлен в структурах топаза и брукита. В дальнейшем топазовая плотнейшая упаковка была обнаружена в сведенборгите, карборунде III, в фазе $MgZn_2$.

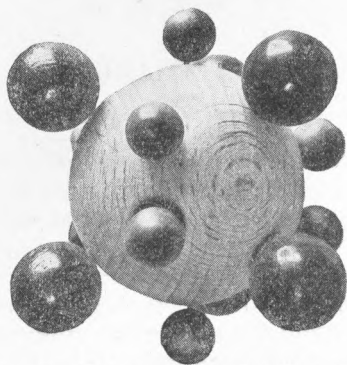
Другие встретившиеся в природных и синтетических соединениях случаи плотнейших упаковок: $|ABCACB|ABCACB|\dots$ (период из 6 слоев)—карборунд II, $K_3W_2Cl_9$, LaF_3 (природный тисонит, по имени которого эту упаковку можно называть тисонитовой); $|ABACACB|A\dots$ (9 слоев)—карбид алюминия Al_4C_3 . Еще более сложны упаковки карборунда I (15 слоев) и $CaSi_2$ (18 слоев).

Любая бесконечная последовательность (необязательно периодическая) из трех букв A, B, C , в которой нигде не будут стоять рядом две одинаковые буквы, определяет плотнейшую шаровую упаковку с той же степенью использования пространства (74.05%), что и в двух основных случаях. Все такие упаковки характеризуются системой тройных осей, проходящих через каждое из положений A, B, C , т. е. принципиально каждая плотнейшая упаковка является тригональной с возрастанием симметрий в частных случаях до шестерной (за счет винтовых осей—гексагональная, топазовая, тисонитовая) и до кубической (за счет возникновения добавочных, не вертикальных тройных осей).

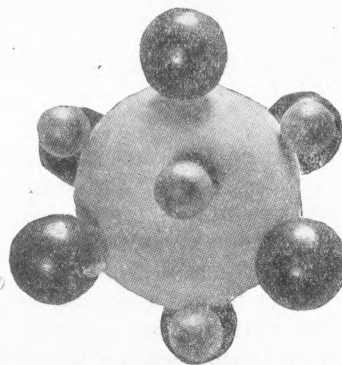
Кроме формул из трех букв A, B, C для обозначения плотнейших упаковок существует еще один способ, использующий только две буквы [Эвальд и Герман⁽²⁾]. Каждая из букв A, B, C заменяется одной из двух:

p или a в зависимости от того, лежит ли в исходной формуле заменяемая буква между двумя различными (и тогда мы пишем p) или же между двумя одинаковыми (и тогда заменяем ее на a). Таким образом кубическая упаковка изображается формулой $ppp\dots$, гексагональная— $aaa\dots$. Автор предпочитает поэтому пользоваться буквами k и g , и тогда кубическая упаковка выразится $kkk\dots$, гексагональная— $ggg\dots$, топазовая— $gkkgk\dots$, тисонитовая— $gkkkgkkk\dots$, $MgNi_2$ — $gkkkgkkkkgkkk\dots$, Al_4C_3 — $gkkgkkgk\dots$ и т. д. Этот вид формул исключительно удобен при построении моделей решеток например по методу полиэдров Паулинга, поскольку, как то будет показано ниже, он отражает характерные признаки каждой упаковки.

Более глубокий смысл второго способа обозначения в том, что во всем множестве плотнейших упаковок шары, составляющие их, по характеру своего ближайшего окружения (например по характеру расположения



Фиг. 1.—Шары плотнейшей гексагональной упаковки.



Фиг. 2.—Шары плотнейшей кубической упаковки.

вокруг каждого шара 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических «дырок») могут быть двух и только двух сортов: либо типа g (с гексагональным характером окружения—фиг. 1), либо типа k (с кубическим характером окружения—фиг. 2). В гексагональной упаковке все шары типа g , в кубической все типа k , в прочих упаковках слои шаров одного сорта чередуются со слоями шаров другого сорта согласно формуле из букв g и k .

Небольшое неудобство обычного вывода плотнейших упаковок путем наслаивания плоских плотнейших слоев—в том, что этот прием не дает возможности изображения упаковок плоским чертежом, но требует перспективного изображения.

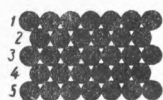
Как известно однако, кубическая плотнейшая упаковка может быть выведена и иным способом. Исходим из неплотнейшей плоской, а именно из квадратной, и нагружаем слои таким образом, чтобы шары каждого нового слоя ложились во впадины нижнего. Легко показать, что действительно и в этом случае за счет более глубокого опускания шаров одного слоя в другой мы также приходим к плотнейшему случаю, хотя исходим из плоского неплотнейшего.

Цель настоящей заметки показать, что этот способ вывода, до сих пор применявшийся исключительно для кубической упаковки, может быть распространен и на все случаи плотнейших упаковок.

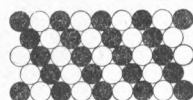
Если кубическую упаковку, выведенную только что приведенным методом, расположить так, чтобы квадратные слои были вертикальны, то вывод может быть истолкован следующим образом. Исходим из плотноупакованных слоев, нагруженных (в направлении, перпендикулярном к плоскости чертежа) торчком [шар на шар предыдущего слоя—так называемая про-

стая тригональная упаковка (фиг. 3)], разбиваем эту упаковку на вертикальные слои толщиной каждый в один шар, далее эти слои смещаем один в отношении другого на $\frac{1}{2}$ трансляции = $\frac{1}{2}$ диаметра шара (фиг. 4—сплошь зачерненные шары на высоте 0, светлые на высоте $\frac{1}{2}$) и наконец сжимаем упаковку для того, чтобы сместившиеся по высоте слои могли сесть своими шарами во впадины соседних слоев.

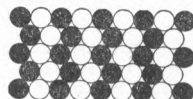
Нетрудно показать, что конечным результатом будет плотнейшая упаковка (с заполнением 74.05% пространства шарами) и в том случае, если исходную простую тригональную упаковку разбить на вертикальные слои толщиной в 1 шар не по прямым линиям, но по волнистым, зубчатым.



Фиг. 3.—Простая тригональная упаковка.



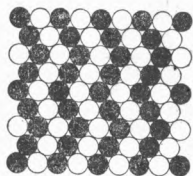
Фиг. 4.—Кубическая плотнейшая упаковка (kkk...).



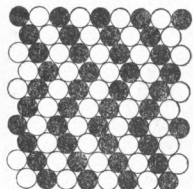
Фиг. 5.—Гексагональная плотнейшая упаковка (gg...).

На фиг. 5 дана схема образования плотнейшей гексагональной упаковки. Во взаимно смещающихся слоях число зигзагов максимальное. Каждый шар является вершиной зигзага. Длина зигзага—2 шара (точнее 1 шаровой диаметр). Формула—gg...

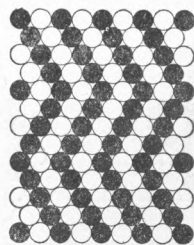
В случае топазовой упаковки (фиг. 6) зигзаги попережнему симметричны, длина зигзага 3 шара (2 диаметра). Шары, являющиеся вершинами зигзагов, чередуются с шарами, расположенными посреди линии зигзага. Число шаров обоих сортов одинаково. Формула—гкгкгкгк...



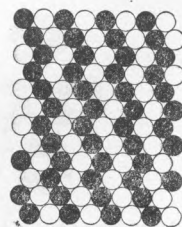
Фиг. 6.—Топазовая упаковка (гкгкгкгк...)



Фиг. 7.—Тисонитовая упаковка (гкккгккк...).



Фиг. 8.—Упаковка MgNi₂ (гкккгккк...).



Фиг. 9.—Упаковка Al₄C₃.

В тисонитовой упаковке (фиг. 7) длина зигзага 4 шара (3 диаметра). Зигзаги симметричны, но число шаров в вершинах зигзагов в 2 раза меньше числа шаров в средних частях линии зигзага соответственно формуле гкккгккг...

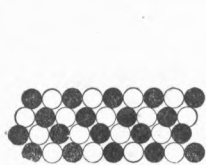
В упаковке MgNi₂ (фиг. 8) длина зигзага 5 шаров (4 диаметра). Число шаров в вершинах в 3 раза меньше числа шаров в средних частях линий согласно формуле гкккгкккгккг...

Таким образом мы приходим еще к одному способу расшифровки букв г и к в формулах: шар г определяет наличие зигзага в данном месте и располагается в вершине зигзага; шар к указывает на отсутствие излома в данном месте линии.

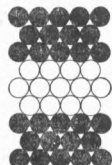
В структуре Al₄C₃ (фиг. 9) согласно формуле гкккгкк... зигзаги перестают быть симметричными: одна сторона зигзага составлена 2 шарами, другая 3 шарами. В карборунде I (кккккккккк...) звенья зигзагов состояются поочередно 3 и 4 шарами.

Легко видеть, что действительно для всех случаев плотнейших упаковок этот метод вывода приводит к четкой плоской картине упаковки, соответствующей формуле из букв *g* и *k*. Для вывода характерно, что мы исходим из плоских слоев (тригональной упаковки) с тройной осью, перпендикулярной плоскости чертежа, и приходим к упаковке с тройной осью в плоскости чертежа (параллельной направлению осей цепочек).

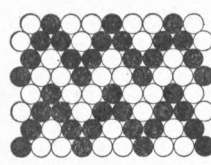
Некоторое усложнение этой простой схемы всех плотнейших упаковок создается следующим обстоятельством. Все только что разобранные схемы



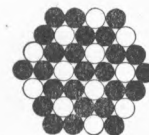
Фиг. 10.—Плотнейшая кубическая упаковка (окончательная схема).



Фиг. 11.—Анионная упаковка валентинита.

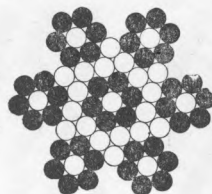


Фиг. 12.—Анионная упаковка антимонита.

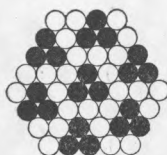


Фиг. 13.—Анионная упаковка андалузита.

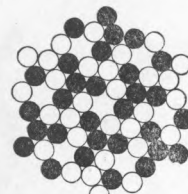
дают только и с х о д н у ю разбивку на вертикальные слои простой тригональной упаковки. Но после того, как разбивка сделана и слои сдвинуты на $\frac{1}{2}$ трансляции, они еще вдвигаются один в другой, в результате чего должна нарушиться симметрия проекции перпендикулярно прежней 3-ней оси. Равносторонние треугольники, в вершинах которых лежат шары, перестают быть таковыми. Если в исходной системе шар слоя 2 (фиг. 3) смещен вправо (или влево) от шаров слоя 1 на $\frac{1}{2}$ диаметра, то, как это нетрудно подсчитать, в результате сжатия смещение возрастет (в сторо-



Фиг. 14.—Анионная упаковка апатита.



Фиг. 15.—Анионная упаковка бенитоита.



Фиг. 16.—Анионная упаковка фенакита.

ну, куда направлен зигзаг) до $\frac{2}{3}$ диаметра, т. е. углы сторон зигзагов с плоскостями плотнейшей упаковки будут не $\arccos \frac{1}{2} = 60^\circ$, но $\arccos \frac{2}{3} = \sim 49^\circ$.

В тех случаях, когда, как в большинстве разобранных схем, зигзаги симметричны (одиночные буквы *g* разделяют равные числа букв *k*), добавочное смещение в одну сторону тотчас будет скомпенсировано добавочным смещением в обратную, и таким образом в этих случаях исходные схемы сохраняют значение и в качестве окончательных.

Если однако зигзаги неравномерны, то это обстоятельство, не изменяя качественной картины, изменит ее в отношении периода повторяемости. Так, в случае кубической упаковки (*kkk...*) за счет добавочного смещения, вызываемого каждой буквой, период повторяемости будет не $(2 : \frac{1}{2}) = 4$ слоя, как то следует из исходной схемы (фиг. 4), но $(2 : \frac{2}{3}) = 3$ слоя, как то дается окончательной схемой (фиг. 10). В случае Al_4C_3 буквы *gg* взаимно уничтожают свои эффекты, и весь сдвиг происходит за счет односторонне направленного эффекта букв *k*. Легко

видеть, что в результате для Al_4C_3 мы приходим вместо повторения через 12 слоев к повторению через 9 слоев.

Сведение всех плотнейших упаковок к простой тригональной за счет расположения шаров последней на двух уровнях имеет принципиальное значение еще и потому, что тем же приемом из тригональной упаковки получается большинство других важных случаев упаковки, которые не могут быть сведенными к плотнейшим. Фиг. 11—16 дают схемы анионных упаковок валентинита (Sb_2O_3), антимонита (Sb_2S_3), андалузита (Al_2SiO_5), апатита ($Ca_5P_3O_{12}F$), бенитоита ($BaTiSi_3O_9$) и фенакита (Be_2SiO_4).

Легко видеть, что при сохранении основного принципа расположения шаров на двух уровнях ни одна из этих упаковок не может быть плотнейшей, поскольку в узоре каждой существует замкнутая фигура из шаров на одной и той же высоте (треугольники в Sb_2S_3 , шестиугольники в андалузите, то и другое в апатите).

Кристаллографическая лаборатория.
Рентгеновский сектор.
Академия Наук СССР.

Поступило
5 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **14**, 603—606 (1928).
² P. P. Ewald, C. Hermann, Strukturbericht (1913—1928), 84.