

Г. С. ЖДАНОВ

**ЧИСЛОВОЙ СИМВОЛ ПЛОТНОЙ ШАРОВОЙ УПАКОВКИ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕОРИИ ПЛОТНЫХ ШАРОВЫХ УПАКОВОК**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 18 VIII 1944)

I. Определение числового символа плотной упаковки. Н. В. Белов⁽¹⁾ разработал систематическую теорию плотных шаровых упаковок и дал вывод 8 возможных для них пространственных групп. Описание плотных упаковок и их теория основывались на различных буквенных символах. Символ, составленный из набора букв *A, B, C*, указывает последовательность размещения шаров на 3 различных семействах осей симметрии, параллельных главной оси упаковки. Важную особенность упаковки — двойное возможное расположение соседних шаровых слоев — можно выразить символом, составленным из набора 2 различных букв⁽²⁾ *k* и *g*, подчеркивающих двойную симметрию шаров упаковки.

Плотная шаровая упаковка может быть однозначно определена значениями толщин последовательных слоев с параллельной и антипараллельной укладкой

$$\dots p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots p_j \dots p_n \dots,$$

где p_j равно числу элементарных шаровых слоев в слое номера j с одинаковым типом укладки. Числа p_j — целые и положительные ($p_j \neq 0$). В дальнейшем рассматриваем упаковки с конечным периодом. Упаковки с периодически повторяющейся последовательностью толщин слоев и повторяющейся ориентацией слоев характеризуются минимальным набором чисел, бесконечно повторяющимся в структуре

$$\dots p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots p_m \cdot p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots p_m \dots$$

Минимальная периодическая совокупность чисел с четным числом членов в периоде

$$p_1 \cdot p_2 \dots p_m \quad (p_j = 1, 2, 3, \dots; m = 2, 4, 6, \dots)$$

образует числовой символ плотной шаровой упаковки.

Тождество и различие числовых символов определяется правилами:

1. Круговая перестановка цифр символов или написание символа в обратном порядке не изменяют типа упаковки.
2. Числовые символы, различающиеся набором или чередованием чисел, изображают различные упаковки.

II. Описание плотной шаровой упаковки по числовому символу. 1. Число шаров в примитивной ячейке и слойность упаковки по кратчайшей трансляции $n = \sum_{j=1}^m p_j$. Слойность по

нормам к плоскости базиса $n_c = n$ для гексагональных упаковок и $n_c = 3n$ для ромбоэдрических упаковок.

2. Отношение числа «гексагональных шаров» к числу «кубических шаров» в упаковке

$$\frac{N_r}{N_k} = \frac{m}{n-m} = \frac{m}{\sum p_j - m}.$$

3. Решетка Бравэ упаковки определяется разностью толщин слоев различной ориентации

$$\Delta = \sum p_{2k+1} - \sum p_{2k} = n - 2 \sum p_{2k}.$$

Если $\Delta = 3k$, то решетка примитивная гексагональная.

Если $\Delta = 3k \pm 1$, то решетка примитивная ромбоэдрическая.

4. Размеры элементарной ячейки упаковки в гексагональных осях:

$$c = n_c h, \quad a = \sqrt{\frac{3}{2}} h, \quad c/a = n_c \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,817 n_c$$

(h — высота тетраэдра, образованного плотно уложенными шарами).

5. Координаты центров шаров для гексагональных упаковок выражаются так:

$$00 \frac{p}{n_c}; \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{q}{n_c}; \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{r}{n_c},$$

а для ромбоэдрических упаковок

$$\left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\right) + 00 \frac{p}{n_c}; \quad 00 \frac{2}{3} + \frac{q}{n_c}; \quad 00 \frac{1}{3} + \frac{r}{n_c}.$$

В обоих случаях p, q, r образуют последовательный ряд целых чисел $1, 2, \dots, n$. Распределение этих чисел на группы определяется следующим правилом. При переходе от одного элементарного шарового слоя к другому в слое одной ориентации p, q, r циклически сменяют друг друга. При переходе в соответствии с формулой упаковки в слой другой ориентации направление циклической перестановки изменяется на противоположное.

6. Элементы симметрии упаковки определяются симметрией числового символа.

а) Если символ упаковки разбивается на 2 одинаковых полупериода (с нечетным числом членов в каждом), то упаковка имеет двухгодовую винтовую ось симметрии шестого порядка 6_3 (пространственные группы D_{6h}^4 и C_{6v}^4). В остальных случаях имеются только оси симметрии третьего порядка.

б) Если символ упаковки разбивается на 2 зеркально-симметричные части относительно границы между слоями, то между этими слоями, перпендикулярно главной оси, проходит плоскость симметрии (пространственные группы D_{6h}^4, F_{3h}^I).

в) Если символ упаковки разбивается на 2 зеркально-симметричные части относительно какого-либо слоя (цифры), то в середине слоя лежат центры симметрии (пространственные группы $D_{6h}^4, D_{3d}^3, D_{3d}^5$).

Знания этих элементов симметрии достаточно для определения принадлежности упаковки к одной из 8 возможных пространственных групп ($D_{6h}^4, D_{3d}^3, D_{3d}^5, C_{6v}^4, D_{3h}^4, C_{3v}^5, C_{3v}^5$), выведенных Беловым (1). Каждая из этих пространственных групп содержит бесчисленное множество плотных шаровых упаковок. Восьмая возможная пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ содержит только одну плотную кубическую упаковку, являющуюся особым предельным случаем. Формулу этой упаковки можно записать так: $(\infty \cdot 0)$.

Таблица 1

Классификация сингулярных плотных шаровых упаковок

А	3k						3k-1		S _n	Σ _{n=2} ⁿ S _n	N _r :N _k
	Гексагональная			Тригональная			Ромбоэдрическая				
	D ⁴ _{6h} — C 6/mmc	C ⁴ _{6v} — C 6/mc	D ⁴ _{3d} — C 3m	D ¹ _{3h} — C 6m	C ¹ _{3v} — C 3m	D ⁵ _{3d} — R 3m	C ⁵ _{3v} — R 3m				
2	× × × ×		× × × ×			× × × ×		1	1	1 0	
3								1	2	1 0,5	
4	2					3 · 1		2	4	1 1,0	
5			1 · 4			2 · 3		3	7	1 1,5 1 0,25	
6	3	3				1 · 5 4 · 2	1 · 2 · 1 · 1	5	12	1 2 1 0,5	
7			2 · 5	1 · 2 · 2 · 1		6 · 1 3 · 4		8	20	1 2,5 1 0,75 1 0,17	
8	4	4	4 · 1 · 1 · 1 3 · 1 · 2 · 1			1 · 2 · 2 · 2 1 · 1 · 1 · 1 · 2	1 · 2 · 1 · 3	14	34	1 3 1 1	
	1 · 2 · 1 · 1 · 2 · 1		1 · 2 · 3 · 2	1 · 3 · 3 · 1		5 · 3 2 · 6					
						1 · 1 · 1 · 1 · 5 1 · 2 · 1 · 4	1 · 1 · 4 · 2 1 · 2 · 2 · 3				
				1 · 1 · 2 · 2 · 1 · 1		2 · 1 · 1 · 2 · 1 3 · 1 · 1 · 1 · 1 · 1				1 0,33	

III. Классификация плотных шаровых упаковок. В табл. 1. приведена классификация сингулярных шаровых упаковок, построенных из равновеликих шаров, до 8-слойных включительно. В классификацию не включена единственная кубическая упаковка. В основу классификации положена характеристика структуры по слойности n в кратчайшем периоде. Следовательно, слойность ромбоэдрической упаковки подсчитываем по направлению ребра ромбоэдра, а не телесной диагонали ромбоэдра.

В табл. 1 упаковки с одинаковой слойностью разбиты на подгруппы в соответствии с увеличением числа членов m в символе.

S_n обозначает число упаковок со слойностью n . $\sum_{n=2}^n S_n$ дает число

всех упаковок до заданной слойности включительно. $N_r : N_k$ — отношение числа «гексагональных шаров» к числу «кубических шаров» в упаковке. Элементы симметрии обозначены условными знаками: \times , \times — центры инверсии, \parallel , \parallel — плоскости симметрии.

Упаковки с симметрией C_{3v}^1 впервые встречаются среди 9-слойных и имеют символы 1·1·2·5; 1·2·2·4; 1·1·1·2·1·3. Упаковки с симметрией C_{6v}^1 появляются, начиная с $n=12$, а именно 1·2·3·1·2·3.

Большинство типов упаковок до 7-слойных осуществляется в кристаллических структурах некоторых соединений. Типы упаковок, установленные для бинарных соединений, показаны в табл. 2. Наиболее сложный тип упаковки с многочисленным символом и высокой слойностью ($n=17$) установлен, по видимому, в SiCV⁽³⁾.

Таблица 2
Типы плотных шаровых упаковок некоторых бинарных соединений

n	1	2	3	4	4	5	6	17
Символ упаковки	$\infty \cdot 0$	1·1	1·2	1·3	2·2	2·3	3·3	2·3·3·3·3·3
Представитель . .	сфалерит	бюрцит	Al ₄ C	CaSi ₂	SiCIII	SiCl	SiCH	SiCV

Элементы, если они выбирают плотные упаковки (металлы, благородные газы), кристаллизуются в простейших типах плотных упаковок: кубическом ($\infty \cdot 0$) и гексагональном (1·1).

Резюме. Для характеристики плотной шаровой упаковки предложен числовой символ, дающий полное описание геометрических свойств упаковки (слойность, решетка Бравэ, размеры ячейки, координаты атомов, пространственная группа). Числовой символ упрощает классификацию плотных упаковок и облегчает расшифровку сложных структур, построенных по типу плотных упаковок.

В заключение пользуюсь случаем выразить благодарность д-ру хим. наук Н. В. Белову за просмотр рукописи статьи и обсуждение ее.

Рентгеновская лаборатория
Физико-химического института им. Карпова

Поступило
18 VIII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Белов, Диссертация, ИОНХ АН СССР (1943). ² Н. В. Белов, ДАН, XXIII, 170 (1939). ³ Г. С. Жданов и З. В. Минервина, ДАН, XLVIII, № 2 (1945).