

344510

离子晶体与 金属相的结构

H. B. 别洛夫 著

朱而勤等译

中国工业出版社

离子晶体与 金属相的结构

.....

.....



中国工业出版社

离子晶体与 金属相的结构

H. B. 别洛夫 著

朱而勤等译

中国工业出版社

本书系用最密累迭原理阐明了很多离子晶体与金属相的结构，且在这一基础上提出了解决新结构的方法。本书为晶体化学方面的重要参考书之一，可供从事结晶学、矿物学、伦琴结构学、金相学及金属物理学等方面的研究人员参考。

本书绪言、第二章、第三章、第五章、第六章为朱而勤译，第一章为汶博译，第四章为周鼎鄂、李鸿超、陈浩琰译，全书经尹积成校。

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Н. В. БЕЛОВ

СТРУКТУРА

ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

ИЗДАТЕЛЬСТВО

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1947

* * *

离子晶体与金属相的结构

朱而勤等译

*

地质部地质书刊编辑部编辑（北京西四羊市大街地质部院内）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092\frac{1}{16}$ ·印张 $9\frac{5}{8}$ ·插页1·字数219,000

1962年11月北京第一版·1963年8月北京第二次印刷

印数1,402—2,079·定价（10-6）1.31元

*

统一书号：15165·1817（地质-181）

目 录

緒 言	2
第一章 球体最密累迭的对称	5
最密累迭的数字符号	22
三层最密累迭... <i>KKK</i>	23
六方累迭与菱面体累迭之間的关系	26
第二章 最密累迭球体間的空隙。空隙的类型及数目	29
第三章 AX_1 , AX_2 , A_2X_3 等型的结构图案	37
AX 型图案	37
金刚石及冰的结构	46
AX_2 型图案	49
四面体組成的 AX_2 型图案	58
AX_3 及 A_2X_3 型图案	60
四面体組成的 A_2X_3 型图案	68
A_3X 型结构	72
AX_4 型图案	73
AX_5 型图案	76
AX_6 型图案	78
AX_7 型图案	78
A_2X_5 ($=AX_2\frac{1}{2}$) 型及 A_3X_5 ($=AX_1\frac{1}{3}$) 型图案	79
阳离子在三方柱中的结构	80
具 A_2X_7 型根的结构	87
第四章 配位数为8及12的结构	93
配位数为12的结构	94
A_3X_2 型图案	100
配位数为8的结构	102
黄铁矿及二氧化碳的结构	105
立方体組成的其它图案	109
具湯姆遜立方体形态的配位多面体的结构	110
拉維斯相	117
立方八面体組成的图案	125
配位数为12及8的标准多面体	131
体心型累迭	141
二十面体的累迭	144
关于配位数超过12的多面体	145
第五章 假对称及双晶化	147
第六章 根据所述最密累迭原則而解决的新结构	149
結束語	152

緒 言

在比較复杂的晶体結構分析中，迄今仍只有試驗性的与錯誤的方法。高度发展的伦琴測量技术和整个的第一个分析阶段，也只不过建树了某些应提供答案的严密輪廓，以及获得了为第三个（亦即最后）的解答阶段所需的实验資料；这本书要談的就是第三个阶段。

至于在已具輪廓的基础上来制作模型及結構图案——整个第二个分析阶段，是研究者必然的工作，此时的有利因素是：可凭借以前已确定的类似的結構，特别是某些在研究了大量結構后所得經驗的基础上推索出来的綜合規律（鮑林法則）以及化学和矿物学方面的重要見解。

在第三个分析阶段中，拟制出的結構还經受到研究者本人依靠計算强度（晶体上个别面网的反射）与实验資料相对照的方法所进行的严格評定。

帮助研究者間接归納出模型的那些綜合規律中，組份的最密累迭原理在最近时期中起着重要作用，而这一原理是作为常見矿物的构造的基础。

事实上，研究气体的物理学家能对气体施加几千个大气压，使其密度变化于 10^{-10} 克/厘米³ 与等于上述固体密度的范围内，而在相同条件下（布里支曼）固体密度能产生的最大变化仅为百分之几。固体已处于由（几乎）不可压缩质点組成的最紧密累迭之状态下。

正象以后所表明的，紧密累迭及最密累迭的規律是如此的千篇一律，以致我們把这些規律作为解释晶体結構的基础时，就似乎改变了形态及对称空間群的作用。假如形态及空間群直到現在还只能給出应该用适当物质去充填、且可用很多种方式（在对象足够复杂的情况下）去充填的构架，則在以适当方式选出之累迭規則作为答案基础时，我們也就把这些构架仅仅变成为十分严格的检查員，使可能的解答数目在新的构架——最密累迭法的基础上迅速减少。

对于矿物学家、物理学家及其他利用着晶体的专家來說，欲精通几何結晶学，不能依靠从数学上来研究32种晶类（宏观对称要素的32种可能組合），这仅仅是为将带有无数量聚形的47种单形灵活地（对于結晶学家）汇合在这32种結晶学骨架上的前提。与此完全相同，230种空間群（微观对称要素的230种組合），尤其是14种空間格子，也都不是探索結構的鑰匙，而仅是类似的（微观結晶学的）骨架。

以列宁格勒矿山学院及列宁格勒国立大学出版的教程为代表的那些把空間格子作为講述基础的結晶学著作中，主要缺点在于空間格子不是现实的、捉摸得到的对象，而仅是对称要素，借以把无限多个相同且定向一致的結構要素联系在一起，特别是用于来联系无限多个相似的点（如联系原子对的两条綫段的中点；或把这类綫段分割成任意比例 $m:n$ 的点等等），虽然这些点是沒有任何物质內容的。空間格子的基本功能是，闡明无限的对称图形的研究可以归结为对所包含的微小平行六面体——单位晶胞的研究，以及空間格子尚是最大单位，以指出分析时用最小的晶胞并不一定最合适，有时（由于增大該平行面体的对称）要用晶胞的2倍或4倍〔底心格子，側面心格子、（各方向）面心格子及体心格子〕。

認為空間格子即是解释物质性质的鑰匙的那种概念，是与科学发展的时期紧密相关，

当时把分割到最后的具体分子看作是固态物质的基础，故而这些分子的中心应按空间格子的规律进行累迭（相互联系）。除结构（晶体化学的）尚不足够清楚的大量有机化合物外，上述情况我们还可于很多面心及体心格子的等轴型金属中见到，其中的一分子就等于一原子，且空间格子即为这些原子的组合。这等金属（单晶状态时）的极大部分机械性能，的确可以很自然地由相应格子的几何性质导出。但即使在六方系金属（鋅，鋁）中，一个空间格子就已不能包括全部原子的位置，因而该金属的性能也就不能归结为一个布拉维格子之几何性质。在矿物的情况下，“单纯的”布拉维空间格子在更大程度上不能确定其结构，因从结构分析结果中知道，矿物皆由离子组成，没有具体的分子，就不可能用即使是代表对应的理想分子中心的点来表示。

结晶学格子学说的信徒常向俄罗斯的（世界权威之一的）伟大结晶学家及几何学家 E.C. 費多洛夫^[1]的傑出著作之一——平行面体学说求助。不能不指出，这一著作是诞生在分子理论的全盛时期（1883—1887，斯万特-阿萊尼烏斯的有关液体溶液离子性质方面的初期著作发表的前夕），它似乎是给每一个分子披上相应的多面体外形，再使之“无间隙地”填满全部空间。E.C. 費多洛夫在晚年用“立体面体”大大地补充并改变了这一理论，使之已能很好地解释六方系金属的性质。我们更感兴趣的是他較早期的关于等隅（изогоны）的著作，其中谈到空间是由两种多面体填满，这一点我们在以后描述实际结构时将多次提及。

前已指出，不通过对47种单形及它们的无数聚形的组合，要掌握32种（宏观）对称晶类是不可能的。对于230种（微观）对称空间群亦相同。要具体掌握它们只有通过实习，把一定数量的多面体按照规律进行堆积。

可能会耽心，所需的各种多面体之数量会太多，其数量与47之比，最少恐怕也得相当于230比32。但本著作的主要部分中所叙述的经验表明，事实上并非如此；为对已清楚的结构的大部分以及由此可见之大多数未阐明之结构进行一般描述，所需数目不多，约15个基本多面体（有空的——“透明的”多面体与填满的多面体，彼此不同，后者涂有不同颜色，以示其内之离子类型不同）就足以“堆出”全部结构。

不必奇怪所需的“单位多面体”如此之少。理论（数学）结晶学——关于对称图形的学说——并不受32种对称型式的限制；与此相反，它们有无限多个。在我们普通的实用“物理”结晶学中，限制性表现于不能存在5次、7次以及更高次的对称轴；当我们试把结晶的宏观连续世界中的均一性概念扩展到微观不连续世界中时，那种限制性恰巧也在把宏观对称归结为质点组合的微观对称时产生。不可能有5次、7次及更高次对称轴乃是物质的原子性质的结晶学证明。

当然，这还不是过远的比拟。后面将指出，描述一切结构而所需多面体数量很少的基本原因是，作为基础的组份最密累迭原则对任意结构均有严格的要求。

从另一方面来看，虽然“堆出”晶体结构所需的典型多面体之种类并不多，但是每一类中的各种多面体之数量却很大，并且当有很多“空的”——透明的多面体存在时，还得涂上不同颜色。

考虑到在制造固定结构模型时，各多面体必须紧密相联；因此，欲用多面体组合出一整套几乎包括各种类型的结构，必须有二、三十个八面体与四面体（根据最密累迭原理，这是最常用的多面体）及二、三百个其它类型的多面体。

拥有大量用于堆迭新结构（亦供教学上之堆迭用）之现成多面体备品的两个“晶体化学博物馆”（附设于列宁格勒矿山博物馆及苏联科学院结晶学研究所中）建立起来了。这完全依靠了苏联的那个唯一的（文化世界内的二、三个中之一）结晶模型实验室，它附设于列宁格勒矿山学院内。实验室的优秀集体（А.Г.馬卡尔因，Е.М.密尔庫洛娃，Г.М.多里沃-道勃劳沃里斯卡娅，И.И.巴兰采夫及К.И.巴兰采娃），特别是实验室的创立者及领导人——瓦西里·彼得洛维奇·布达也夫，不论在建立两个晶体化学博物馆及编写本著作的全部工作中，都贡献了很大的力量。

作者在这一集体中渡过了很长岁月，共同制出了所必需的数千个多面体，并困难地把它们组合成一系列不同结构，收藏于上述博物馆内。

以后所讲到的全部内容，在颇大强度上是建造该两博物馆的许多年内（1935—1941）思想劳动的成果。许多插图（95%是独创的）中的大部分，系按照我们用木料及赛璐珞自作的模型绘出。

作者非常感謝А.Д.安瓦也尔，他出色地完成了全部制图工作，美化了本书〔某些插图，例如用鲍林多面体表示的輝石及閃石结构中那些具有彫刻风格的多面体本身（参閱图19, 20），作者認為是非常精美的〕。他的去世是这一著作不完善的原因之一。由于制作极其費事，很多结构，例如环状硅酸盐，未能列入，虽然经过彻底探討的环状硅酸盐结构恰巧是三个属于我們研究所的最重要解释对象——三元环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 的鈉鉛石及异性石，六元环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^*$ 的透視石。

А.Д.安瓦也尔在建造模型上，В.В.雷夕娜、М.А.切尔内晓娃在结构的制图上，都花了很多劳动。作者在此謹向他們表示深切的謝意。

本著作中很少文献索引。作者認為有了两本很好的结构通报（“Strukturbericht”）——德国的^[2]及美国的^[3]——，其余就不必要了。任何的有关结构的文献資料，只要花几分鐘就都可在这二种刊物內找到，并附有詳細說明。书中仅刊出一些最重要的著作，以丰富作者的講述。

此处所涉及的很多問題，均曾在我們研究所的科学研究會議上单独做过报告。作者非常感謝这些會議的积极参加者Г.Б.鮑基、Г.Г.列姆萊茵以及我們最敬愛的贊助者А.В.舒布尼可夫教授对这些报告所提出的尖銳意見。

参 考 文 献

1. Е. С. Федоров. Начала учения о фигурах. СПб., 1885.
2. Zeitschrift f. Kristallographie. Strukturbericht, Bd. I, 1913—1928; Bd. II, 1928—1932; Bd. III, 1933—1935; Bd. IV, 1936; Bd. V, 1937.
3. R. W. G. Wyckoff. The Structure of Crystals. 2-nd Edit., 1931; Supplement, 1935.

* ДАН, XXXV11, № 4 (1942), 156.

第一章 球体最密累迭的对称

以最密方式堆成的球体平面层的对称，表现为在每一个球体的中心上（图1内之A）有一组合 $C_{6v} = 6mm(L_6 + 6P)$ ，而在球体间每一个三角形空隙的中心上（B和C）有一组合 $C_{3v} = 3m(L_3 + 3P)$ （不考虑位于平面层中的水平对称要素）。

空间的最密累迭可产生自相似的平面层，只要把平面层一层接一层地堆迭起来，并使上层球体嵌入下层球体间之空隙（三角形孔穴）内，反之亦然。这一相当明显的原理需要证明，但没有证明（此处引用了权威B.H.傑隆的话，作者本人亦未在其他文献中见到过）。在证明所得的确是最密的累迭中（费多洛夫和其他学者），要求球体中心均位于一个布拉维格子上，而这仅适宜于三层（等轴）最密累迭。但下面将指出，立方最密累迭恰巧又可以借平面的非最密累迭层迭置出。

在最密的平面层中，球体间三角形空隙的数目为球体数目的两倍*，因而后置的上面一层球体与先置的下面一层球体的迭接可以有两种方式。如果以A表示（图1）下面一层球体的中心，B与C表示球体间两种类型的空隙，那么上面一层的球体（它们的中心）既可嵌在B上，也可嵌在C上（图2）。在每迭置一层时都能选择这两种方式之一，因而各不相同的最密累迭的数目是无限之多，这正如L.鲍林⁽¹⁾所首先指出。字母A、B、C的任意不断依次排列，只要其中两个相同字母不并列一起，即表示为最密累迭，球体以同等的充填程度（74.05%）布满空间。

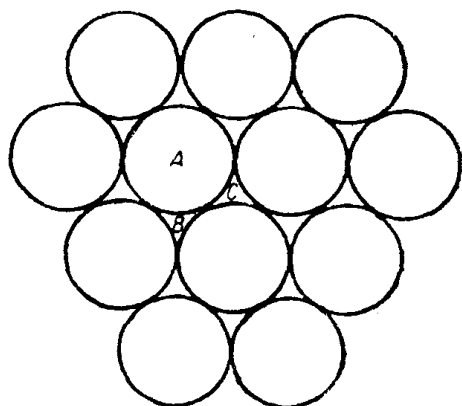


图1 平面层中的球体最密累迭

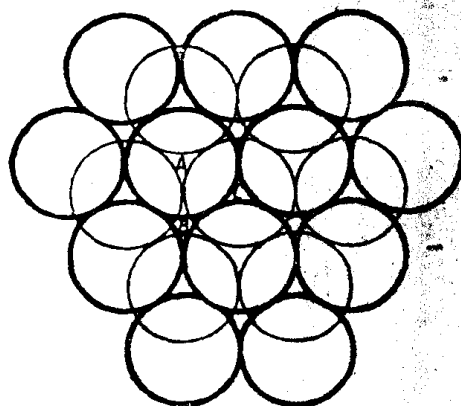


图2 空间的球体最密累迭中两个毗连的紧密累迭平面层

最初一层中位置B、C的对称类 $C_{3v} = 3m$ 是位置A的对称型 $C_{6v} = 6mm$ 的子类，因而任何最密累迭的最低对称决定于组合 $C_{6v} = C_{3v}$ 。这样的对称，在特殊情况下，是以极任意而混乱的顺序进行堆积而得之累迭物的特征。

如果把层的堆迭的自由性首先用诸层A、B、C的重复周期来限制，则就形成周期性

* 下面的证明在一切累迭法的计算中最常用。每一个球体被六个“孔穴”所围绕。每一个“孔穴”被三个球体包围。这样一来，每个球体分到 $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 个“孔穴”。

的(n 层)累迭,其对称性可能比较高。然而在所有情况下,这种对称应该是 $C_{3v}^1 = C_{3m}$ 的倍数,并有一附加条件,即在垂直的反映对称面的情况下,对高的对称型来说, C_{3v}^1 空间群是最大约数。与此相同,约数 $C_{3m} = C_{3v}^1$ 不能用 $H_{3m} = C_{3v}^2$ 代替。据此,从可能存在的空间群数目中取消了 D_{3h}^1 、 C_{6v}^1 及其他等。研究了空间群表⁽²⁾之后,发现对最密累迭来说总共只可能有下列八种空间群:

- (1) $C_{3v}^1 = C_{3m}$; (2) $C_{3v}^5 = R_{3m}$;
 (3) $D_{3d}^3 = \overline{C}_{3m}$; (4) $D_{3d}^5 = R_{\overline{3}m}$; (5) $D_{3h}^1 = \overline{C}_{6m2}$;
 (6) $C_{6v}^4 = C_{6mc}$; (7) $D_{6h}^4 = C_{\frac{6}{m}}mc$; (8) $O_h^5 = Fm\overline{3}m$ 。

也被直接称为等轴最密累迭的那种唯一的三层最密累迭,具有 O_h^5 对称(等轴全面象)。刚才列举的其余七个空间对称群,在不同周期的累迭中均各有无限多个代表。

在解释各种累迭(表现为字母A、B、C的不同顺序排列)的对称以及对在高度上具有某一等同重复周期 n (=层数)的所有可能累迭种数进行统计时,以记录最密累迭的第二种方法(P. P. 艾瓦利德与C. 盖尔曼⁽³⁾)最为便利;此法在于把含有字母A、B、C之通式中的每一个字母用两个字母 κ 或 ν 中之一来代替: κ 代替位于两个不同字母之间的一个字母(A、B、C), ν ——代替位于两个相同字母之间的一个字母*。

这样一来,两层的(“普通六方的”)最密累迭...AB|AB...就表示为... $\nu\nu$ | $\nu\nu$...,三层的(“等轴的”)...|ABC|ABC|...=... $\kappa\kappa\kappa$ | $\kappa\kappa\kappa$ |...,四层的(“黄玉式”)...ABAC|ABAC|...=... $\kappa\nu\kappa\nu$ | $\kappa\nu\kappa\nu$ |...,六层的(“褐硅钠钛矿式”)...|ABCACB|...=... $\nu\kappa\kappa\nu\kappa\kappa$ |...

第二种表示方法的主要优点在于,它可以立刻(不用图案和模型)指出每一新的累迭类型所固有的对称要素,并在使之与最低的组合 $C_{3v}^1 = C_{3m}$ 相结合时,即可自行确定该种累迭的较高对称(相应的空间群)。

确定这些附加的典型对称要素的简单规则如下:通过把所有无数的(ν 、 κ)——累迭表达式分为两个对称部分的每一层(对应层的球体中心用字母 ν 表示)作一水平对称面。对称中心或位于用字母 κ 表示的、将表达式分为两个对称——反映——部分的层(对应的球体中心)中,或位于两毗连层 $\kappa\kappa$ 或 $\nu\nu$ 之间,此时对应的一对相同字母将表达式分割成两个镜面对称部分。

如以十二层累迭之一为例,我们得到:

$$\begin{array}{ccccccc} & | & & & & & | \\ \dots & ABC & ABC & ACB & ACB & A & \dots \\ & | & & & & & | \\ \dots & \nu & \kappa\kappa\kappa\kappa & \nu & \kappa\kappa\kappa\kappa & \nu & \dots \\ & || & \times & || & \times & || \end{array}$$

(|...——周期界限; ||——反映对称面; $\times$ ——对称中心)。

同样可对十层累迭之一得:

* 艾瓦利德和盖尔曼用了字母 a 和 p (斜交性和平行性)。字母 ν 和 κ 首先被我们用于“最密和紧密累迭的分类”的标记中⁽⁴⁾,之后被鲍林用在他的“化学键的性质”中⁽⁵⁾。

$$\begin{array}{c}
 \dots | A B C A B C B A C B A | \dots \\
 \dots | \begin{array}{c} \text{?} \quad \kappa \kappa \kappa \kappa \text{?} \quad \kappa \kappa \kappa \kappa \end{array} | \dots \\
 \parallel \quad \times \quad \parallel \quad \times \quad \parallel
 \end{array}$$

对于九层之一:

$$\begin{array}{c}
 \dots B | A B A B C A B A B | A \dots \\
 \text{?} | \text{?} \text{?} \text{?} \kappa \kappa \kappa \text{?} \text{?} \text{?} | \text{?} \\
 \times \quad \times \quad \times
 \end{array}$$

显而易见（以几何结晶学基本原理为基础），假如在基本的组合 $C_{3v}^1 = C_{3m}$ 上另加水平反映面及不与之重合的对称中心，则我们将得到六方全面象 $D_{3h}^1 = C_{\frac{6}{m}}^{12} mc$ 。

有附加的对称中心（和这些对称中心同时自动出现水平二次轴）而没有水平对称面，则为 $D_{3d}^1 = C_{3m}$ 群。附加了对称面（但无中心），可得 $D_{3h}^1 = C_{6m}^{12}$ 群。

三个字母 A、B、C 中的任何一个，均可用来表示任何的最密累迭中原始的任意一个球体层。与此相反，用 κ 标记的层不能用 ? 表示，反之亦然。球体 κ 和 ? 在某种程度上相互有着物理上的区别。假如把围绕它们的空隙以适当直径的球体来代替，则对球体 ? 和 κ 来说将可得到这样的环绕图形（图 3 和 4）。

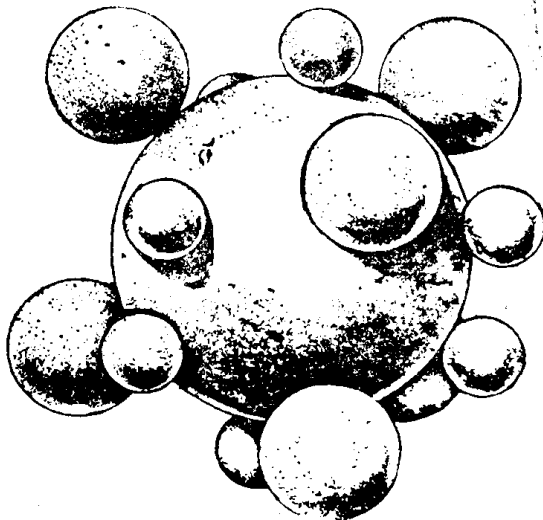


图 3 ? 型球体

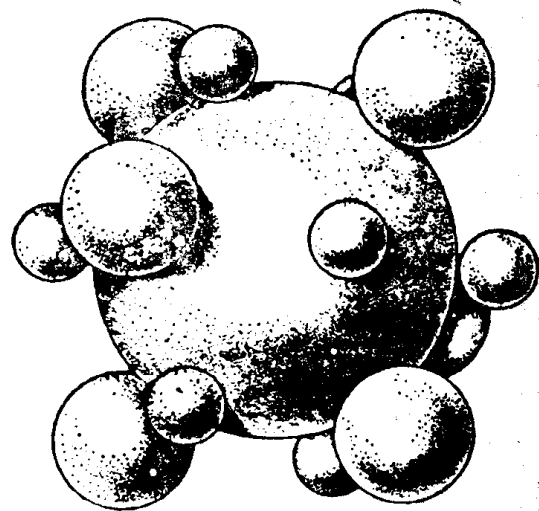


图 4 κ 型球体

在上述的“最密和紧密累迭的分类”著作中，还指出了球体 κ 和 ? 之间有着“几何”上的不同。从任一累迭中分出的一定的“之字链”中，球体 ? 仅可在之字链的角上——顶点上，而球体 κ 是不可能在这些顶点上的（图 5）。

可是从字母 ? 和 κ 的表达式中不能一眼看出相应累迭的等同周期。总之在上述的例子中：简单六方的 $\dots | \text{?} \text{?} \dots$ ，等轴的 $\dots | \kappa \kappa \kappa \dots$ ，黄玉式的 $\dots | \kappa \text{?} \kappa \text{?} \dots$ 和褐硅钠钛矿式的 $\dots | \text{?} \kappa \text{?} \kappa \text{?} \dots$ 累迭，等同周期不同于字母 κ 和 ? 的最小周期。

由 A、B、C 组成的表达式永远可用，并能从该式数出周期次数；但为表明累迭之对称特征及导出具有该周期的一切可能的累迭，更适当地还是利用含有字母 ? 和 κ 之表达式的下列特性。

字母 ? 和 κ 不论按任何顺序排列，最小的重复周期必定或为相应的最密累迭的等同整周期，或是半周期，或为三分之一周期。

假如在含有字母 κ 和 ι 的最小周期中字母 ι 的数目是奇数，則該最小周期是相应之累迭的半周期。假如在含有字母 κ 和 ι 的最小周期中字母 ι 的数目是偶数，則为区别两种可能情况，須要进一步研究表达式。

我們把含有字母 κ 和 ι 的全部最小周期認為被字母 ι 分割成段。每一段內或連一个字母 κ 都沒有，或有几个（ a 个）。假如数出每一段內字母 κ 的数目，再写出这些数目的代数和（包括零在內）并給各加数依次添上符号 $+$ 和 $-$ （不除去零）則当总和为三的倍数（或等于 0）时，累迭的周期等于含有 ι 和 κ 的最小周期，而当总和不为三的倍数时，最小周期为相应的最密累迭的周期的三分之一。

第一种情形（最小周期中 ι 为奇数）确定了累迭之对称空間群为 $C_{3v}^1 = C6mc$ （无附加的对称要素时）或者是它的倍数 $D_{6h}^1 = C_{6/m}^{6/m} mc$ 。

在第二种情形中我們或者得 $C_{3v}^1 = C3m$ ，或者得 $D_{3d}^2 = C3m$ ，或者得 $D_{3h}^1 = C6/m2$ 。

在第三种情形中我們有两个菱面体空間群之一 $C_{3v}^2 = R3m$ 或 $D_{3d}^3 = R3m$ 。

从式子上来看，具有对称 $O_h^5 = Fm3m$ 之唯一的等軸最密累迭也属于最后一种情形（由于沿每一个三次軸观察，它的对称为 D_{3d}^5 ）。

这些简单的規則能很快地研究具有 n 层周期的最密累迭的一切可能情况。这样研究步骤为：

1. 写出 ι 为偶数而 $\sum \kappa$ （按刚才所述之法算出）不能被 3 除尽时含有 $\frac{n}{3}$ 个字母 κ 和 ι 的全部組合。所得（經過最終的三倍之后）即为周期 n 和具有对称 $C_{3v}^1 = R3m$ 、 $D_{3d}^2 = R3m$ （ $O_h^1 = Fm3m$ ）的一切菱面体的累迭。

2. 列出 ι 为奇数时含有 $n/2$ 个字母 κ 和 ι 的全部組合。結果将得具有六次軸（三程螺旋軸 6_3 ）的一切累迭，即具有对称 $C_{6v}^1 = C6mc$ 和 $D_{6h}^1 = C_{6/m}^{6/m} mc$ 的累迭。

3. 列出 ι 为偶数而 $\sum \kappa$ 为三的倍数时含有 n 个字母 κ 与 ι 的所有組合。結果将得具有对称 $C_{3v}^1 = C3m$ 、 $D_{3d}^2 = C3m$ 和 $D_{3h}^1 = C6/m2$ 的三方累迭。

以后还将全面地列举全部 n 层的最密累迭一直到 $n = 12$ ，以及具有更大周期的某些重要的最密累迭。

所推荐的規則揭开了事实的本质，即如果我們第一次遇到 C_{3v}^1 （最低的对称）是在九层累迭中，而遇到空間群 C_{6v}^1 是在十二层中，則只能在二十一层累迭中首次遇到空間群 C_{6v}^1 。然而这些較晚出現的空間群 C_{3v}^1 、 C_{6v}^1 、 C_{3v}^2 等，由于是比較低的对称，故在其累迭（适应于三种主要情况）等級中会迅速地占据优胜地位。

上面已指出，每一种可能的对称空間群（除 O_h^5 之外）中都能进入具有各种等同周期的无限个最密累迭。这特别是从下一情况中可以看出。自周期为 n 层的任何累迭（最密的）可获得具有同一对称、但周期为 $2n$ 的累迭（同一空間群），只要在原始累迭的表达式中每二个字母之間插一个字母 κ 。事实上，假如我們在原始的表达式中有对应于某些字母 ι 的对称面，則很明显，对称地插入的字母 κ 不会改变这些字母 ι 的对称位子。对与字母 κ 相关联的对称中心來說也是一样。但若对称中心相当于一对 κ 或一对 ι 之間的空隙，則現在

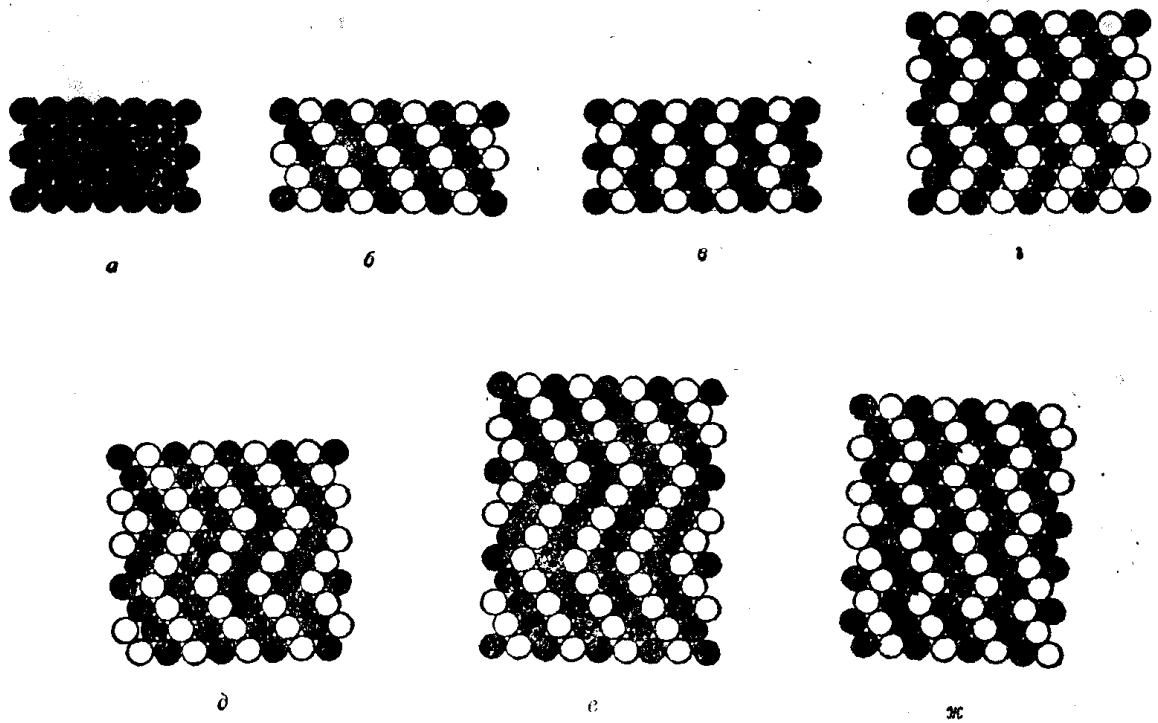


图 5 球体 ι 和 κ 在不同的最密累迭中分布的几何特性

a —简单的三方(柱型)累迭; b —最密的等轴累迭;
 c —六方-双层累迭; d —黄玉式累迭; e —褐硅钠钛矿式累迭; f — $MgNi_2$ 型的八层累迭;
 g —九层的-辉锑铋矿式累迭

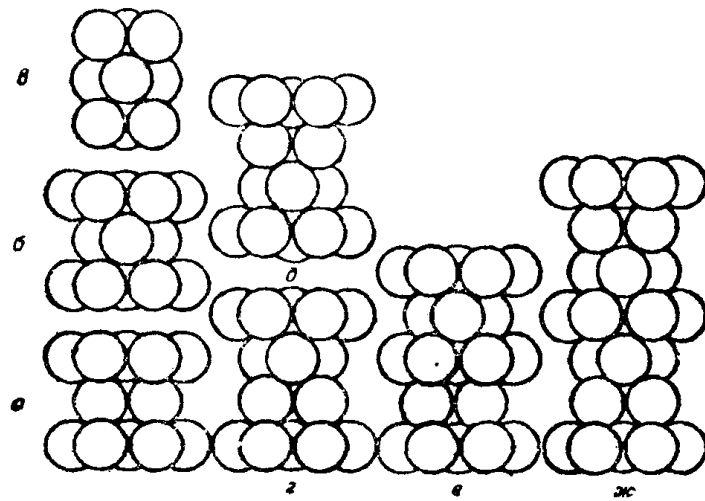


图 6 最简单的最密累迭

a, b, c —三种形式的六方累迭 —— $\dots ABAB\dots, \dots ACAC\dots, \dots BCBC\dots$; d, e —两种形式的等轴累迭
 —— $\dots ABCABC\dots, \dots ACBACB\dots$; f —黄玉式累迭 $\dots ABAC\dots$; g —褐硅钠钛矿式累迭 $\dots ABCACB\dots$

该中心将仅与挤入该空隙中的字母 κ 相关联。至于与上面所研究的总和 $\sum \kappa$ 有何关系, 则很易看出, 由于插入的结果我们从每一被加数 a 获得 $2a+1$ 。正负号轮流改变的数字1彼此抵消(当数字1的个数为偶数时), 而 $\sum 2a = 2\sum a$, 很明显, 在用3去除的可除性这方面也与 $\sum a$ 相同。

所探讨的原理不难归纳如下: 从任何累迭均可获得具有等同的对称累迭, 但其周期为 $3n, 4n \dots$ 等等, 只要在每二个字母之间插入两个字母 $\kappa\kappa$, 或三个 $\kappa\kappa\kappa$ 等等。

其次，除不論多少的字母 κ 之外，还可插入任何偶数数目的字母 ι ，只要被插入的一串字母对称于中心的所插字母。

所以，若原为简单的六方累迭... $\iota\iota$...，则加入 κ 后即得黄玉式累迭... $\iota\kappa\iota\kappa$...；加入 $\kappa\kappa$ ——褐硅鈉鈦矿式累迭... $\iota\kappa\kappa\iota\kappa\kappa$...；加入 $\kappa\kappa\kappa\kappa$ ，我们就得到前面曾提到的十二层的累迭，依此类推。但所有这些累迭显然都保持着同一的对称 D_{3d}^5 。

自然应该想到，如果自等轴累迭出发，则其对称仅可看作菱面体的 D_{3d}^5 。据此，从... $\kappa\kappa\kappa\kappa$... 应得“輝碲鉍矿式”（九层菱面体的）累迭... $\kappa\iota\iota\kappa\iota\iota\kappa\iota\iota$... 等等。

根据馬格努斯-戈尔德施密特原理，阳离子进入由阴离子组成的最密迭累的空隙的同时，即不能在其内“游荡”，并反而排斥球体。这种排斥有某一几何界限，但在阳离子的配位数为6时很少观察到。那么要问，有时当我们的阳离子大到能把累迭中的巨大空隙全部填满的时候将产生什么结果？这样就会产生一个问题，是否可看成由阴离子组成的、八面体空隙被填满的最密累迭，还是当作由同样大小但两种类型之球体构成的最密累迭。显然，研究的方式不会反映在结构的对称上，但在第二种情形中累迭的表达式比第一种增了一倍；这就是说，我们对刚提出的关于累迭增倍等等的原理将得到解释。例如， $\text{NiAs}(\text{FeS})$ 结构被看成是巨大的阳离子 Ni 位于阴离子 As 之间的累迭时，就可确定为一由阴离子 As 组成的六方两层最密累迭... $\iota\iota$...。但若把它看作是由原子 Ni 和原子 As 形成的最密累迭，则这将是四层的黄玉式累迭... $\iota\kappa\iota\kappa$...。由六个球体组成的八面体内的小球本身，显然恒属于 κ 型。

分析新的结构时，前述原理之一的逆定理有很重要的意义。仅当表现为由字母 ι 和 κ 组成的表达式的累迭周期能分为三个相同的最小周期时，累迭才是菱面体的 (C_{3v}^5 , D_{3d}^5)。

最密累迭的图示可用球体层的形式来实现（图6），某些累迭的相应图形可在援引的鲍林的书中找到。

在最密累迭的示意图中，可以用球中心来代替整个的球体，如此则带有第七个中心球体的六連球体可表示为相应的有中心的六边形，而三連球体可表示为两种定向的三角形。值得注意的是，当六边形与三角形的直綫綫段重合在一起时，这个方法也可应用在直角投影中。对应于七連球体的綫段的长度，两倍于表示三角形的綫段。如果把后者的每一个点与上下层的諸点相連，则其方法即显出。这时可发现表示七連球体的綫段竟是立方八面体之直径，而三角形——既是这种立方八面体的頂边与底边，也是八面体的頂边和底边。后者在这种情况下有二种方位（图7a和b）。至于立方八面体，则可有二种：真正的阿基米德立方八面体和由第一种将上面的一半对下面一半旋轉 60° 而获得的六方的“立方八面体”（在矿物学中我们在閃鋅矿的双晶中见到这种立方八面体）。在图7, c、d、e 示出每一个这类立方八面体的两个方位。

第一类型的立方八面体（它们的中心）符合于对称于 κ 的球体，六方的立方八面体——对称于 ι 的。在八面体的情形下，则多面体的組合方式与字母 ι 和 κ 相适应。相当于字母 ι 的三連球体必定或将八面体和八面体連在一起，或将立方八面体和立方八面体連在一起。相当于字母 κ 的三連球体恒連接着八面体和立方八面体。

这种方法对我们来说特别重要，因为关系到后面在表示结构时要用的鲍林多面体法。

从球体的累迭轉变为多面体的累迭时，我们不得不使累迭的单位菱面体边长增加一倍，现在它等于两个直径，以代替球体的双倍半径。对应于每一种累迭者，是由立方八面

体和八面体组成的三个柱体；一个柱体沿着单位菱面体的三次轴方向延长（图8—13），它通过菱面体的顶点〔在 C_{3v}^1 和 D_{3h}^1 的情形中，我们将在这些顶点上安放六次（ 6_3 ）轴之出露点，在 D_{3d}^1 的情形中——六次迴轉反映轴的出露点（ $\bar{3}$ ）〕。其余两个柱体通过三次轴，其出露点为两个三角形的中心，而三角形系由单位菱面体分割得出。这三种柱体在彼此紧贴时能无间隙地布满空间。

在任一累迭中立方八面体（两种）的数目等于八面体的数目。每一种立方八面体的数目（单位晶胞中）必和累迭的表达式中字母 κ 及相应之字母 ν 的数目相等。适合于累迭的三种基本类型（表达式中的最小周期等于累迭本身的 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{1}$ 周期）的是：（1）全部三个柱体相同，但位于三个不同水平上；（2）水平位置不同的两个三角形，其中心上的柱体彼此相等；（3）所有三个柱体各个不同。

对称于 D_{3d}^1 的累迭中，每一个这种柱体具有无限个两种对称中心，每一种对称中心均顺着铅垂的等同周期。在单位晶胞的其余两种柱体中，相应的一对对称中心位于不同水平上，因而在这些全面象的菱面体结构中沿单位晶胞的高度上各有六个对称中心（见以后所有的“累迭表达式”）。

在对称于 C_{3v}^1 的累迭中柱体相同，但具有位于三个不同水平上的相似对称要素，且除推移轴外，没有其它的对称要素（超出所属之组合 C_{3v}^1 ）。

在六方累迭（ C_{3v}^1 和 D_{3h}^1 ）中，由单位菱面体顶点组成的柱体，其特点是有六次螺旋轴 6_3 （三程六次螺旋轴），而位于三角形中心上、彼此相同的柱体却仅有一简单的三次轴。在（全面象）对称于 D_{3h}^1 的累迭中，全部柱体均受到水平反映对称面沿着每一个等同周期的两次截割。此外，在每一对对称面的中间各有一个沿着柱体上 6_3 分布的对称中心。在 C_{3v}^1 的异极象累迭中没有任何附加的对称要素：全部三个柱体均是极性的，与水平 z 上的每一多面体相应的，却仍是这种多面体，只是位于水平 $z + \frac{c}{2}$ 上（ c ——累迭的垂直周期），它相当于对前者转动了 180° （ 6_3 轴）。假如后一个柱体相当于 6_3 轴，则这一对多面体属于同一个柱体。

在三方累迭 D_{3d}^1 中，单位晶胞的所有三个柱体各个不同，每一个都有三次轴，且在整個鉛垂周期上两次被对称面截割。

在三方累迭 D_{3d}^1 中，在相当于单位菱面体的顶点的柱体内，有（在每一个等同周期上）两个对称中心；其它两个柱体是一样的，但在鉛垂方向上彼此相反。把它们联系在一起的是刚才所述的对称中心，后者位于按菱面体顶点分布的柱体中。至于这些附加的柱体本身上，却没有对称中心。

对称于 C_{3v}^1 的累迭中，所有三个柱体均无（超出组合 C_{3v}^1 ）附加的对称要素，且在某种意义上是相等的，即其中任何一个都可以当作菱面体顶点（但一般说来这是属于累迭 D_{3h}^1 的柱体），或者作为三角形的中心。

下面在列举各种不同累迭的同时，将对其中大多数引用相应的示意图。这里我们先提出六方累迭（图8），它的三个柱体是这样构成的：一个（轴 6_3 ）是由一些八面体构成，其他两个是由一些六方的立方八面体（在两个水平上）构成。根据表达式... [22] ...，在单位晶胞中有两个立方八面体（六方的）和两个八面体。在黄玉式累迭的三个柱体中，根据

表达式... $[2\bar{2}2\bar{2}]$..., 应有两个等轴立方八面体, 两个六方的立方八面体和四个八面体, 而且一个柱体(6_s轴)完全是由(等轴)立方八面体(试以六方累迭与之相比)组成; 在其它的两个柱体中, 六方的立方八面体和成对的八面体相互更替(图10)。

菱面体累迭中, 分布在三个不同水平上的三个柱体是全同的; 因而很明显, 除了六方晶胞之外, 在这种晶胞中恒能分出仅有一个柱体的菱面体晶胞(图9)。

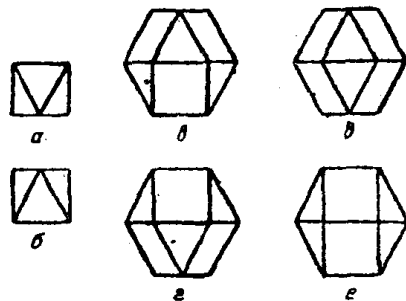


图 7

a, b—两种方位的八面体; c, d—两种方位的等轴立方八面体; e, f—两种方位的六方“立方八面体”

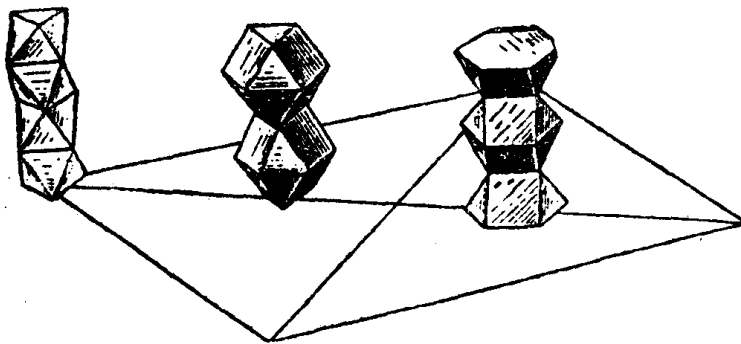


图 8 六方(两层)最密累迭

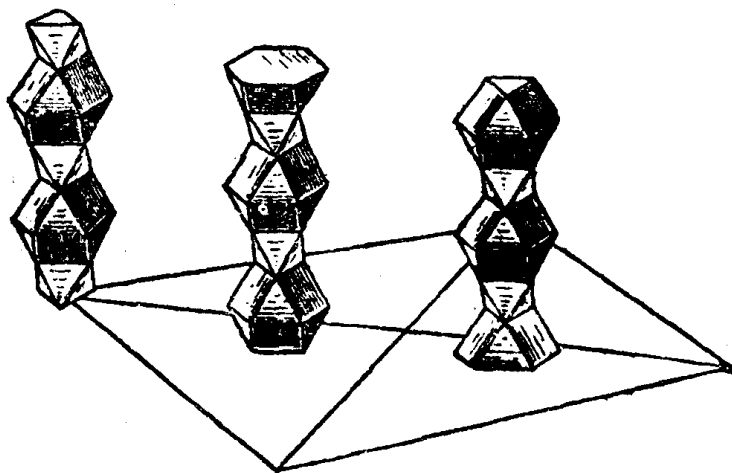


图 9 等轴(三层)最密累迭

2、3、4和5层的累迭各有一个代表:

$$n=2\ldots |AB|AB|\ldots = \ldots |22|22|\ldots = \ldots \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ \parallel & \times & \parallel & \times & \parallel \end{matrix}$$

普通的六方最密累迭；对称为 D_{6h}^4 （图8）。

$$n=3 \dots |ABC|ABC| \dots = \dots |KKK|KKK| \dots = \dots \begin{array}{c} K \ K \ K \\ \times \times \times \times \times \end{array} \dots$$

等轴最密累迭；对称为 $O_h^5(D_{3d}^5)$ （图9）。

$$n=4 \dots |ABAC|ABAC| \dots = \dots |K\bar{K}K\bar{K}|K\bar{K}K\bar{K}| \dots = \dots \begin{array}{c} \bar{K} \ K \ \bar{K} \ K \ \bar{K} \\ \parallel \times \parallel \times \parallel \end{array} \dots$$

黄玉式累迭（根据布拉格*的双重六方累迭）；对称为 D_{6h}^4 （图10）。

$$n=5 \dots |ABCAB| \dots = \dots |K\bar{K}K\bar{K}K| \dots, \text{ 对称为 } D_{3d}^3 \text{ (图11)**}.$$

$\times \times \times$

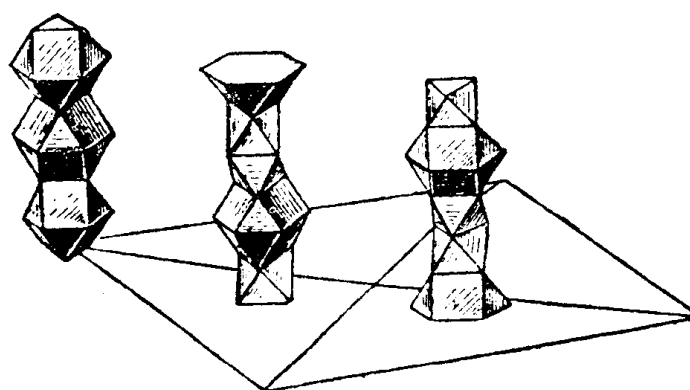


图 10 黄玉式的最密累迭

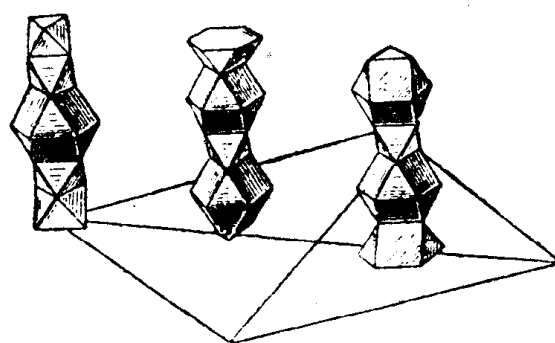


图 11 五层的最密累迭

6层最密累迭有两个：

$$n=6. (1) \dots |ABCACB| \dots = \dots |K\bar{K}K\bar{K}K\bar{K}| \dots = \dots \begin{array}{c} \bar{K} \ K \ \bar{K} \ K \ \bar{K} \ K \\ \parallel \times \parallel \times \parallel \end{array} \dots \text{ 褐硅钠钛矿式 (氟钬钨矿式***)} \text{ 累迭 (三重六方****或双重等轴累迭*****) ; 对称为 } D_{6h}^4 \text{ (图12,a)}.$$

* 很明显，六方累迭可以或用 $\dots |AB|AB| \dots$ 表示（图6,a），或用 $\dots |AC|AC| \dots$ 表示（图6,b）；而在黄玉式累迭中，我们好象是结合了这两种情形。

** 这种累迭是结构 La_2O_3 的特征，若把其内的巨大阳离子 La^{3+} （ $R=1.15\text{\AA}$ ）当作与O一起共同组成五层的最密累迭。阴离子 O^{2-} 单独组成等轴最密累迭。

*** 在我们和Л.М. 别辽也夫共同解决褐硅钠钛矿结构之前，这个名称曾被应用在“最密和紧密累迭的分类”中。

**** 三重之意如前面10页所述。

***** 与布拉格之确定黄玉式累迭为双重六方累迭相似。等轴累迭也可能看成 $\dots |ABC| \dots$ （图6,i）和 $\dots |ACB| \dots$ （图6,j）。