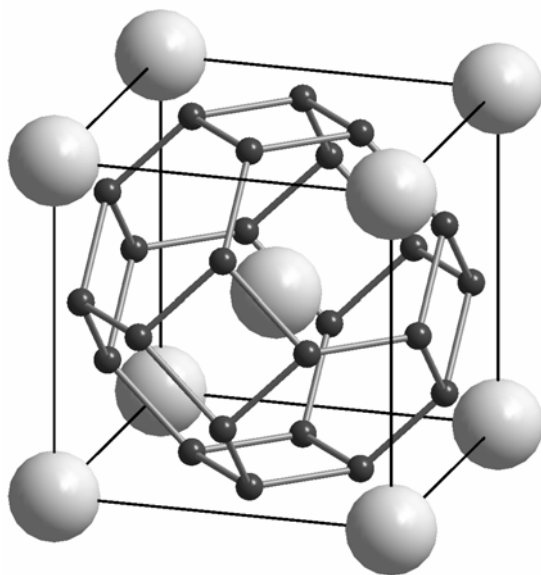


С. Ф. СОЛОДОВНИКОВ

**ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ
СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ**

Словарь-пособие



Новосибирск
2005

Российская академия наук
Сибирское отделение
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева

С. Ф. Солодовников

**ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ
СТРУКТУРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ**

Словарь-пособие

Новосибирск
2005

УДК 548.3
ББК

Солодовников С.Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие). Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2005. 113 с.

ISBN

Настоящий словарь предназначен студентам-химикам, изучающим основы структурной кристаллографии и кристаллохимии, и подготовлен на основе материала лекций «Основы кристаллохимии», читаемых автором на 4-ом курсе ФЕН НГУ. Словарь содержит определения и разъяснения около 400 наиболее употребительных терминов и понятий этих дисциплин, а также некоторые дополнительные термины из смежных с ними разделов математики, геометрической кристаллографии, стереохимии, кристаллофизики. Издание может также оказаться полезным студентам, аспирантам и научным сотрудникам, пользующимся результатами структурных исследований.

Словарь охватывает следующие основные темы: методы исследования и описания кристаллов и их строения; точечные и пространственные группы симметрии; симметрия и геометрические характеристики молекул и кристаллов; основные правила и законы структурной кристаллографии и кристаллохимии; связи симметрии и кристаллической структуры с составом и физическими свойствами кристаллов.

В ряде случаев после названия термина приведен его англоязычный эквивалент, принятый в научной литературе. Полуужирным шрифтом выделены наиболее важные понятия или формулировки законов и правил, курсивом – термины, отдельно разъясняющиеся в настоящем словаре.

Рецензент
д. х. н. Н. В. Подберезская

Рекомендовано к печати
ученым советом ИНХ СО РАН созыва 2000-2005 гг.
(протокол заседания № 55 от 14.06.2005)

ISBN

© Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН, 2005

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка
ГЦК – гранецентрированная кубическая
КП – координационный полиэдр
КПУ – кубическая плотнейшая упаковка
КЧ – координационное число
ОЦК – объемноцентрированная кубическая
Пр. гр. – пространственная группа симметрии
ПСТ – правильная система точек
ПШУ – плотнейшие шаровые упаковки
РФА – рентгенофазовый анализ
РСА – рентгеноструктурный анализ
СТ – структурный тип
ТГС – точечная группа симметрии
 a, b, c – длины осей координат или ребра (периоды) ячейки
 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – базисные векторы системы координат или решетки (ячейки)
 a^*, b^*, c^* – линейные параметры обратной решетки (ячейки)
 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ – базисные векторы обратной решетки (ячейки)
 $d(hkl)$ – межплоскостное расстояние в семействе узловых сеток (hkl)
 $f(\sin\theta/\lambda)$ – фактор атомного рассеяния (форм-фактор)
 $|F|$ или $|F(hkl)|$ – модуль структурного фактора (структурная амплитуда)
 h, k, l – индексы Миллера грани кристалла или узловой сетки
 m, n, p – индексы узла или узлового ряда решетки (индексы Вейсса)
 x, y, z – относительные координаты точки (атома) в структуре
 α, β, γ – углы между базисными векторами
 $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ – углы между базисными векторами обратной решетки
 λ – длина волны излучения
 $\rho(xyz)$ – электронная плотность кристалла
 θ – брэгговский угол рассеяния излучения (например, рентгеновского)

АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ (абсолютная структура). Пространственное расположение атомов в правой или левой форме *хиральной* молекулы (структуры). Абсолютная конфигурация любого *энантиомера* отличается от его зеркального изображения, т.е. не может быть совмещена с ним. В *рентгеноструктурном анализе* абсолютную конфигурацию определяют, пользуясь эффектом *аномального рассеяния*. Впервые этот способ использовали Бийвут, Пирдеман и Ван Боммель (J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. Van Bommel, 1951) для определения абсолютной конфигурации аниона *d*-винной кислоты в кристалле его натрий-рубидиевой соли.

АДДИТИВНОСТЬ (РАДИУСОВ). Свойство *кристаллохимических радиусов* атомов *A* и *B* воспроизводить при их суммировании длину химической связи *A-B*. Основано на приблизительном постоянстве длины связи *A-B* для данных КЧ и порядка связи независимо от ближайшего окружения и состава вещества, что позволяет представлять атомы в виде касающихся жестких «сфер действия» сил связи. Эмпирические системы радиусов обычно позволяют оценить реальные длины связей с точностью 0,05-0,1 Å.

АЛЛОТРОПИЯ. Существование простых веществ в разных формах, отличающихся составом и конфигурацией молекул или *кристаллической структурой*. В более узком смысле под аллотропией понимают *полиморфизм* простых веществ. Наиболее известные примеры аллотропии дают углерод (алмаз, графит, карбин, фуллерен и др.), серое и белое олово, кислород O_2 и озон O_3 . Термин предложен Й. Я. Берцелиусом в 1841 г.

АМОРФНОЕ ТЕЛО (*amorphous solid*). Однородное твердое тело, находящееся в метастабильном состоянии и характеризующееся наличием ближнего, но отсутствием дальнего порядка (см. *ближний и дальний порядок*). Ближний порядок в аморфных телах можно изучать спектроскопически или с помощью *дифракционных методов*, позволяющих построить *функцию радиального распределения атомов*, интервалы между максимумами которой отвечают межатомным расстояниям, а площадь пиков – среднему числу атомов на соответствующем расстоянии от данного атома. Для аморфных тел характерны *изотропия* свойств и отсутствие определенной точки плавления. Могут быть получены затвердеванием жидкостей или осаждением из газов и растворов в неравновесных условиях (быстрым охлаждением, закалкой, высушиванием гелей и др.), облучением и пластической деформацией кристаллических веществ и т. д. В аморфное состояние (в частности, стеклообразное) могут быть переведены многие вещества с выраженной ковалентностью связи (кремний, SiO_2 , As_2Se_3 и др.), некоторые полимеры и даже металлы. Понятие аморфного тела введено немецким ученым И. Н. Фуксом (J. N. Fuchs, 1833).

АНГСТРЕМ. Внесистемная единица измерения межатомных расстояний: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ нм}$. Названа в честь шведского физика-спектроскописта А. Й. Ангстрема (A. J. Ångström).

АНИЗОТРОПИЯ. Различие свойств объекта в разных направлениях. Естественная анизотропия – характерная особенность кристаллов и некоторых органических жидкостей (*жидких кристаллов*). Оптической анизотропией (см. *двулучепреломление*) обладают все кристаллы, кроме кубических. Независимость от направления и симметрии (*изотропию*) в кристалле проявляют только скалярные свойства, выражающиеся одним числом: например, температура, плотность (см. *анизотропные и скалярные свойства*).

АНИЗОТРОПНЫЕ И СКАЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА. Физические свойства, зависящие (анизотропные) и не зависящие (скалярные) от направления и симметрии кристалла. Скалярные свойства одинаковы в любом направлении кристалла (*изотропия* свойств), анизотропные – только в симметрически эквивалентных направлениях. Скалярные свойства (величины) сферически симметричны и описываются одним числом. Анизотропные свойства описывают тремя компонентами вектора (**векторные свойства**) или большим числом величин (**тензорные свойства**). Симметрия векторных (полярных) свойств совпадает с симметрией конуса, симметрия тензорных свойств описывается более сложными фигурами – эллипсоидами и др. К скалярным свойствам относятся, например, плотность и теплоемкость, к векторным – твердость и пирозэффект, к тензорным – электропроводность и пьезоэффект.

АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ (*anomalous scattering*). Эффект изменения *атомного фактора рассеяния* (сдвиг его амплитуды и фазы) при длинах волн, близких к краю поглощения атома. Более ярко выражен для тяжелых атомов. Используется для решения *фазовой проблемы* и определения *абсолютной конфигурации*.

АНОМАЛЬНЫЙ (БЛОЧНЫЙ) ИЗОМОРФИЗМ. Замещение *модулей* (блоков, цепей, слоев) *модулярной структуры* на другие аналогичные по форме и размерам модули. В отличие от обычного изоморфного замещения, где замещаемыми частицами являются атомы, ионы или небольшие конечные химически связанные атомные группы (сложные ионы, комплексы, молекулы), при аномальном изоморфизме замещаются более протяженные группировки. В зависимости от протяженности таких группировок и их взаимного расположения аномальное замещение может носить одномерный (**смешанноцепность**), двумерный (**смешанноблочность**) и трехмерный характер (**смешанноблочность**). Наиболее известным проявлением аномального изоморфизма являются смешаннослойные силикаты (прежде всего глинистые), образованные за счет взаимного переслаивания пакетов отдель-

ных минералов с различным содержанием и степенью их упорядочения, например, тальк-монтмориллонит, хлорит-вермикулит и др.

АНТИ- 1) Приставка, добавляемая к названию структурного типа для подчеркивания *антиизоструктурности*, например, антифлюорит, антиперовскит, анти- CdI_2 . 2) Приставка, подчеркивающая антипараллельность магнитных или электрических дипольных моментов в веществе, например, *антиферромагнетик*, *антисегнетоэлектрик*. 3) Приставка, показывающая «скрученное» или транс-положение параллельно расположенных одинаковых (обычно правильных) многоугольников в составленных из них фигурах, например, *антикуб*, *антипризмы*.

АНТИИЗОСТРУКТУРНОСТЬ (антиизоморфизм). Частный случай *изотипности*, при котором положения катионов в одной структуре отвечают положениям анионов в другой (и наоборот).

АНТИКУБ (куб Томсона, свернутый куб, Thomson cube, twisted cube). То же, что и тетрагональная антипризма (см. *антипризмы*) – многогранник из 2 квадратов и 8 равнобедренных треугольников, в котором параллельные квадратные грани повернуты на 45° относительно друг друга. Симметрия правильного антикуба D_{4d} . Свернутыми кубами называют также аналогичные полиэдры с отличными от 45° углами разворота оснований (их симметрия D_4 , они хиральны) или с гранями произвольной (неправильной) формы.

АНТИПРИЗМЫ. *Полуправильные многогранники*, у которых две параллельные правильные n -угольные грани расположены так, что вершины одной находятся против середин сторон другой (угол поворота такой грани относительно противоположной $360^\circ/2n$); остальные $2n$ граней – правильные треугольники (см. рис. 1). Симметрия правильной n -угольной антипризмы D_{nd} . Антипризмами называют также аналогичные полиэдры с отличными от $360^\circ/2n$ углами разворота оснований (их симметрия D_n , они хиральны) или с гранями произвольной (неправильной) формы.

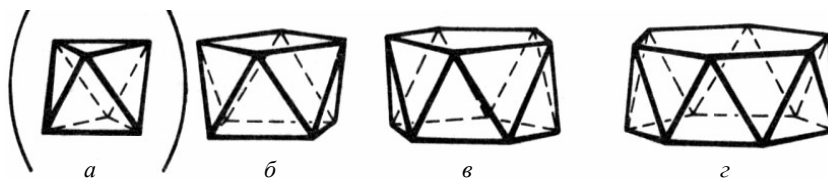


Рис. 1. Антипризмы: а – тригональная (октаэдр); б – тетрагональная (квадратная); в – пентагональная (пятиугольная); г – гексагональная (шестиугольная).

АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ (*antiferroelectrics*). Кристаллические диэлектрики, не являющиеся *сегнетоэлектриками*, но претерпевающие ниже температуры Кюри T_C дисторсионные *полиморфные превращения* типа

смещения или типа порядок-беспорядок с увеличением числа атомов в ячейке, причем дипольные моменты, возникающие при противоположных искажениях исходной ячейки, взаимно скомпенсированы в *сверхструктуре* новой фазы. Высокотемпературные неполярные формы антисегнетоэлектриков называют **параэлектриками**, антисегнетоэлектрические фазы также неполярны. Примеры антисегнетоэлектриков (в скобках – температуры Кюри, °C): PbZrO_3 (230), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (-125), NaNbO_3 (638).

АНТИСИММЕТРИЯ (черно-белая симметрия). Расширение понятия обычной *симметрии* путем добавления **операций антисимметрии**, сочетающих преобразование симметрии с изменением какого-либо свойства

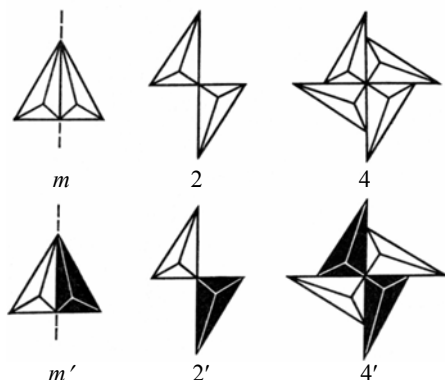


Рис. 2. Сравнение операций симметрии (верхняя строка) и антисимметрии (нижняя строка).

части симметричной фигуры на противоположное ему (плюса на минус, белого на черное и др.). В международных символах обозначения операций антисимметрии снабжают штрихами ($2'$, m' , $\bar{1}'$ и т. д.). Существует 90 точечных групп и 1421 пр. гр. антисимметрии (включают обычные 32 ТГС и 230 пр. гр.). Группы антисимметрии используют для описания *двойникования*, *магнитной симметрии* и *магнитной структуры*. Понятие антисимметрии впервые введено Г. Хеешем (H. Heesch, 1930) и далее развито А. В. Шубниковым (1951).

АНТИФЕРРОМАГНЕТИКИ. Кристаллы с *магнитным упорядочением*, в которых магнитные моменты атомов компенсируют друг друга (суммарный магнитный момент кристалла равен нулю). В простых **коллинеарных антиферромагнетиках** смежные магнитные моменты противоположны (антипараллельны), в более сложных случаях наблюдаются их неколлинеарное (многоугольное, спиральное) расположение. Выше **температуры Нееля** T_N антиферромагнетики переходят в парамагнитное (магнитно неупорядоченное) состояние. Примеры антиферромагнетиков (в скобках – температуры Нееля, °C): Pr (-248), CoO (17), гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (680).

АСИММОРФНАЯ ГРУППА (*asymorphic space group*). *Пространственная группа симметрии*, в которой не сохранен комплекс поворотных осей сходственной ТГС. В таких пр. гр. (их число равно 103) *симметрия положения* частных позиций всегда ниже симметрии сходственной ТГС, а в ряде

случаев (при наличии только *открытых элементов симметрии*) частные позиции могут вовсе отсутствовать. Примеры асимморфных групп: $P2_1/m$, $Pbcn$, $I4_132$. Термин введен Е. С. Федоровым (1890).

АТОМНАЯ ПОЗИЦИЯ. Положение совокупности симметрически эквивалентных атомов в молекуле или *ячейке Бравэ*, описываемое определенной *группой симметрии*, *правильной системой точек* и интервалом координат в рамках данной молекулярной конфигурации или конкретной кристаллической структуры (*структурного типа*).

АТОМНЫЕ ПАРАМЕТРЫ. Числа, описывающие положения *базисных атомов* в *ячейке Бравэ*, степени их заселенности и величины тепловых колебаний. Координаты атомов измеряются в системе координат, оси которой параллельны осям ячейки, а численные значения соответствуют долям линейных параметров ячейки. Степень заселенности позиции указывается долей заполнения данной ПСТ одним из сортов атомов, входящих в структуру. Изотропные тепловые колебания атомов определяются одним параметром, анизотропные в общем случае – шестью параметрами. В выражение для *структурного фактора* $F(hkl)$ атомные параметры входят в виде $f_j \cdot g_j \cdot \exp(-8\pi^2 \bar{u}_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2) \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$, где f_j и g_j – *атомный фактор рассеяния* и заселенность позиции j -го атома, \bar{u}_j^2 – среднеквадратичная амплитуда его колебаний.

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ. *Кристаллохимические радиусы* атомов, связанных *металлической связью* или *одинарной ковалентной связью*. Принимаются равными половине кратчайшего межатомного (межъядерного) расстояния в простом веществе. Атомные радиусы увеличиваются с ростом *координационного числа* атома и уменьшаются при возрастании кратности связи. В зависимости от типа химической связи атомные радиусы делятся на *металлические радиусы* и *ковалентные радиусы*.

АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЯНИЯ (фактор атомного рассеяния, форм-фактор). Величина, характеризующая способность отдельного атома или иона когерентно рассеивать рентгеновское излучение, электроны или нейтроны. Атомный фактор $f(\sin \theta / \lambda)$ представляет собой **интенсивность (амплитуду) излучения, рассеянного всеми точками атома в определенном направлении** (для рентгеновского излучения это отношение амплитуды рассеяния всех электронов атома к амплитуде рассеяния одного электрона). Он монотонно уменьшается с увеличением угла рассеяния 2θ , если длина волны излучения λ порядка размера атома или меньше. Абсолютная величина атомного фактора зависит от степени взаимодействия излучения с центрами рассеяния в веществе: для рентгеновского излучения (рассеивается электронами) $f_p \sim 10^{-3} \text{ \AA}$, для электронов (рассеиваются электростатическим потенциалом атома) $f_s \sim 1 \text{ \AA}$, для нейтронов (рассеиваются ядрами и

магнитными моментами атомов или ионов) $f_n \sim 10^{-4}$ Å. Таблицы атомных факторов используют в *рентгеноструктурном анализе, электронографии и нейтронографии*. Интенсивность атомного рассеяния рентгеновского излучения пропорциональна числу электронов в атоме, а для дифракции электронов и нейтронов такой зависимости нет, что используют для определения положений атомов с близкими атомными номерами и легких атомов в присутствии тяжелых.

БАЗИС. 1) Три некопланарных вектора, выбранных в качестве единичных (реперных) векторов координатной системы. 2) Три кратчайших некопланарных (реперных) вектора *кристаллической решетки*. 3) Грань *ячейки решетки*, перпендикулярная направлению с наивысшей симметрией (моноклинная и средние сингонии). 4) Горизонтальная грань ячейки (обычно грань *ab*). 5) Совокупность координат *базисных атомов*, полностью определяющих *кристаллическую структуру*.

БАЗИСНАЯ ГРАНЬ. 1) Грань *ячейки решетки*, перпендикулярная направлению с наивысшей симметрией (моноклинная и средние сингонии). 2) Любая из граней *bc*, *ac*, *ab* ячейки, описываемые символами (100), (010) и (001) соответственно; 3) Горизонтальная грань ячейки (обычно грань *ab*).

БАЗИСНАЯ ТОЧКА. Одна из точек *правильной системы точек*, выбранная за исходную для получения всех положений остальных точек путем размножения базисной всеми операциями *группы симметрии*. Координаты каждой точки правильной системы выводятся из координат базисной точки с помощью матриц *операций симметрии*.

БАЗИСНЫЙ АТОМ. Атом, положение которого выбрано в качестве *базисной точки* для получения всех положений (координат) остальных симметрически эквивалентных ему атомов (см. *атомная позиция*) посредством всех операций *группы симметрии* данной молекулы или кристаллической структуры. Координаты каждого атома выводятся из координат базисного атома с помощью матриц *операций симметрии* группы.

БАЗОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. *Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ* которой является *базоцентрированная ячейка*.

БАЗОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА (*one-face centred cell*). *Непримитивная ячейка* с двумя узлами *решетки*, в которой дополнительные узлы расположены в центрах базисных граней *ab*. *Базоцентрированная ячейка Бравэ* обозначается символом *C*.

БЕЛОЕ (ТОРМОЗНОЕ) ИЗЛУЧЕНИЕ. *Рентгеновское излучение* сплошного спектра длин волн (*полихроматическое излучение*), возникающее при торможении электронов на металлическом аноде рентгеновской трубки

или в синхротронах (синхротронное излучение). Белое рентгеновское излучение используют для съемки *лауэграмм*. Высокая интенсивность синхротронного излучения позволяет проводить исследования структуры порошков и монокристаллов как на белом, так и на монохроматическом излучении (выделяя с помощью кристалла-монокроматора узкий участок длин волн).

БЕРТОЛЛИДЫ (*berthollides*). Согласно Н. С. Курнакову (1912), один из двух типов *нестехиометрических фаз*, характеризуемый отсутствием экстремума на кривых состав–свойство, отвечающего точке рационального состава. По Г. Б. Бокию (1956), в бертоллидах во всем интервале составов имеются либо *дефектные позиции*, либо позиции, заполненные изоморфной смесью атомов-компонентов, тогда как в *дальтонидах* имеются точки рационального состава, где такие позиции полностью освобождаются или нацело заселяются одним сортом атомов с полным или частичным упорядочиванием структуры. Для бертоллида точки рационального состава с такой структурой лежат за пределами областей гомогенности (рис. 3), но их иногда рассматривают в качестве исходной основы структуры бертоллидов (так называемые **мнимые соединения**). Если исходить из структуры таких гипотетических соединений, то в области гомогенности бертоллида его строение и состав могут меняться по типу *твердых растворов* замещения, вычитания или внедрения. Примеры бертоллидов: β' -латунь (фаза типа замещения со СТ CsCl в системе Cu-Zn при 45-48 ат. % Cu ниже 450°C), вюстит $Fe_{1-x}O$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$) – фаза типа вычитания со СТ NaCl. Название «бертоллид» дано Н. С. Курнаковым в честь К. Л. Бертолле (C. L. Berthollet), возражавшего против закона постоянства состава.

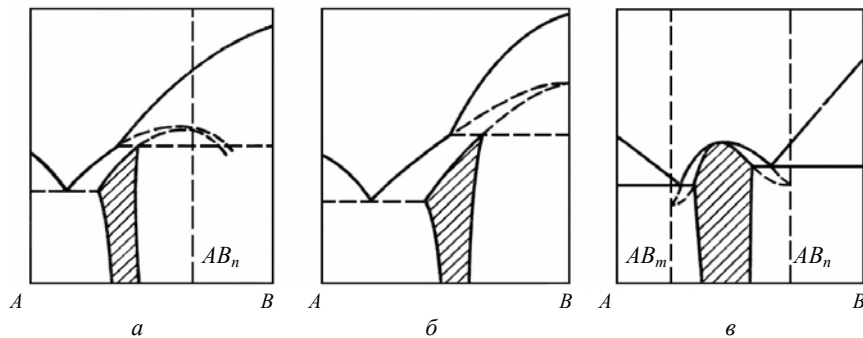


Рис. 3. Фазовые диаграммы с бертоллидными фазами (заштрихованы) в зависимости от положения точек рационального состава: а – бертоллид на основе «мнимого» соединения AB_n ; б – бертоллид на основе метастабильной модификации В; в - бертоллид на основе двух мнимых соединений AB_m и AB_n .

БЛИЖНИЙ И ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК (*short-range & long-range order*). Регулярное по расстояниям, ориентации и окружению расположение частиц вещества (атомов, ионов, молекул) в пространстве. Регулярность положения частиц в межатомных масштабах (1-10 Å) называют **ближним порядком**, а регулярность на неограниченно больших расстояниях – **дальним порядком**. Наличие ближнего и дальнего порядка обусловлено взаимодействием между частицами: чем оно сильнее, тем более выражен порядок. В газе ближний и дальний порядок отсутствуют, в жидкостях и аморфных телах есть только ближний порядок, в кристаллах присутствуют оба вида порядка. В последнем случае основными признаками дальнего порядка являются *кристаллическая решетка* и *кристаллографическая симметрия*. В *квазикристаллах* присутствует некристаллографический (нетрансляционный) дальний порядок. В *жидких кристаллах* дальний порядок наблюдается только во взаимном согласовании ориентации молекул. Дальний порядок может присутствовать и в ориентации электрических диполей (*сегнетоэлектрики* и *антисегнетоэлектрики*) и магнитных моментов (*магнитное упорядочение*).

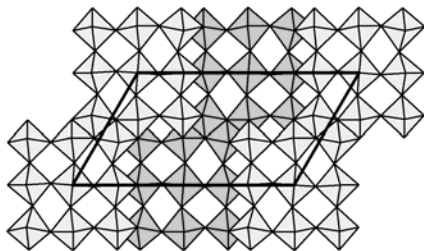


Рис. 4. Блоки $(3 \times 3)_\infty$ типа ReO_3 в структуре TiNb_2O_7 .

БЛОЧНАЯ СТРУКТУРА. 1) *Модулярная структура*, состоящая из конечных блоков (могут быть одного или разного строения и/или состава). 2) Структура, возникающая в результате двух разных (обычно приблизительно перпендикулярных) *кристаллографических сдвигов*, которую можно представить совокупностью параллельно расположенных одинаковых конечных блоков-

модулей (рис. 4). 3) *Синоним мозаичной структуры*.

БОКОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. *Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является бокоцентрированная ячейка.*

БОКОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА (*one-face centred cell*). *Непримитивная ячейка с двумя узлами решетки, в которой дополнительные узлы расположены в центрах граней bc или ac . Бокоцентрированная ячейка Бравэ обозначается символами A или B соответственно. Обе разновидности эквивалентны базоцентрированной ячейке, но отличаются «боковым» положением центрированных граней.*

ВАКАНСИЯ. 1) Отсутствие атомов или ионов в *атомной позиции* данного *структурного типа* или конкретной кристаллической структуры. В кристаллохимии принято обозначать вакансии символом \square . 2) *Точечный дефект* в кристалле, обусловленный отсутствием атома (иона).

ВАЛЕНТНОЕ УСИЛИЕ (*bond valence, bond strength*). Доля формальной валентности (заряда) атома или иона, приходящаяся на одну связь. Используется для приближенных расчетов **локальных балансов валентных усилий** вокруг каждого катиона или аниона в ионно-ковалентных неорганических структурах в рамках второго *правила Полинга*. Валентное усилие по **Полингу** (L. Pauling, 1929) определяется как $s = (\text{заряд катиона}) / (\text{КЧ катиона})$. Более современные формы учитывают зависимость порядка связи от ее длины, например: $s = (R_0/R)^N$ или $s = \exp[(R_0 - R)/B]$, где R – расстояние катион-анион, R_0 , N и B – эмпирически установленные константы, зависящие от природы катиона и аниона.

ВАЛЕНТНЫЙ УГОЛ. Угол между направлениями химических связей в молекулах и кристаллах. В последнем случае его можно определить из *межатомных расстояний* по теореме косинусов $\cos\varphi_{23} = (d_{12}^2 + d_{13}^2 - d_{23}^2)/(2d_{12}d_{13})$, где φ_{23} – угол между связями M_1M_2 и M_1M_3 длиной d_{12} и d_{13} в треугольнике $M_1M_2M_3$, образованном атомами M_1 , M_2 и M_3 .

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ. *Кристаллохимические радиусы*, используемые для вычисления кратчайших межмолекулярных расстояний. Принимаются равными половине межъядерного расстояния между ближайшими одинаковыми атомами соседних молекул, связанных *ван-дер-ваальсовыми силами*. В среднем ван-дер-ваальсовы радиусы примерно на 0,8 Å больше соответствующих *ковалентных радиусов* и дают оценки межмолекулярных контактов с ошибкой не более 5 %.

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ СИЛЫ (ван-дер-ваальсово взаимодействие, межмолекулярные силы, *van der Waals forces*). Тип *химической связи* между атомами (ионами) или молекулами, складывающийся из слабого электростатического притяжения постоянных диполей (**ориентационное взаимодействие**), диполей и наведенных диполей (**индукционное взаимодействие**) и наведенных диполей (**дисперсионное взаимодействие**). Энергия такого взаимодействия 0,04-0,4 кДж/моль, что на 3-4 порядка меньше энергии сильной *химической связи*. Длины ван-дер-ваальсовых связей составляют около 2,5-4 Å и обычно соответствуют сумме *ван-дер-ваальсовых радиусов* контактирующих атомов. Ван-дер-ваальсовы силы определяют энергию сцепления кристаллов инертных газов и многих молекулярных, цепочечных и слоистых кристаллов с ковалентными связями в *структурной единице* (Cl_2 , S_8 , графит, SiS_2 , CdCl_2 , органические и координационные соединения). Ван-дер-ваальсова связь пространственно не направлена (сферически симметрична) и ненасыщаема, что приводит к стремлению каждого атома в молекуле или другом ковалентно связанном структурном фрагменте (цепи, слое) взаимодействовать с максимальным числом атомов другого фрагмента.

ВЕКТОРЫ РЕШЕТКИ (ЯЧЕЙКИ). Три выбранных (базисных) некопланарных вектора решетки, определяющих *ячейку решетки*.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ (УМНОЖЕНИЕ) ОПЕРАЦИЙ СИММЕТРИИ.

Последовательное выполнение двух и более *операций симметрии*. Результатом такого взаимодействия является *равнодействующая операция симметрии*, вид которой зависит от вида и порядка последовательных симметрических преобразований (или от взаимного расположения и порядка действия *элементов симметрии*). Последовательное применение двух операций симметрии $U(\mathbf{r}') = \mathbf{r}_0 + (U)\mathbf{r}$ и $V(\mathbf{r}') = \mathbf{r}_0' + (V)\mathbf{r}$ дает симметрическое преобразование $W(\mathbf{r}') = \mathbf{r}_0' + (V)\mathbf{r}_0 + (V)(U)\mathbf{r}$, где \mathbf{r}_0 и \mathbf{r}_0' – постоянные для данных преобразований вектора, \mathbf{r} и \mathbf{r}' – исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно, (U) и (V) – фиксированные для данных операций симметрии *ортогональные матрицы*. Матрица равнодействующего симметрического преобразования равна произведению матриц всех преобразований, поставленных справа налево в порядке их выполнения. Геометрическая интерпретация последовательных *закрытых операций симметрии* дается «осевой» *теоремой Эйлера*.

ВИД СИММЕТРИИ. Совокупность *закрытых элементов симметрии*, отвечающих *точечной группе*. В кристаллографии вид симметрии – наиболее часто используемый синоним *кристаллографического класса*.

ВИНТОВАЯ ОСЬ (*screw axis*). Открытый *элемент симметрии*, обозначаемый международным символом n_p – прямая, вокруг которой осуществляется поворот на угол $360^\circ/n$ (n – **порядок винтовой оси**) и последующий сдвиг вдоль параллельной ей трансляции t на величину t/p ($1 \leq p \leq n-1$). Для кристаллов $n = 2, 3, 4, 6$, а t – трансляция *ячейки Бравэ*. Винтовые оси высших порядков могут быть *энантиоморфными* (правыми и левыми), для правой оси положительным направлением поворота принят поворот против часовой стрелки. Энантиоморфными являются оси 3_1 и 3_2 , 4_1 и 4_3 , 6_1 и 6_5 , 6_2 и 6_3 (правые оси указаны первыми), оси 4_2 и 6_3 нейтральные.

ВНЕДРЕНИЕ (*insertion*). Заполнение свободных пустот кристалла атомами, ионами или молекулами – процесс, обратный *вычитанию*. Может происходить с изменением валентного состояния атомов (твердый раствор водорода в палладии PdH_x), с *изоморфным замещением* части атомов структуры (твердый раствор $\text{MgCl}_2\text{-LiCl}$ с замещением $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ и одновременным внедрением равного количества Li^+ в октаэдрические пустоты КПУ из ионов Cl^-) или без таковых (гидратация цеолитов, глины). В более широком смысле внедрение – образование новой структуры, отличающейся от структуры-прототипа наличием дополнительных *атомных позиций* при сохранении исходного относительного расположения атомов.

ВНУТРЕННИЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР. Неупорядоченное расположение атомов (**автоизоморфизм**) и/или *вакансий* по некоторым кристаллографическим позициям структуры стехиометрического соединения. Примеры: кубическая модификация LiFeO_2 (неупорядоченное расположение катионов Li^+ и Fe^{3+} по позициям натрия в структуре типа NaCl), $\alpha\text{-AgI}$ (распределение двух ионов Ag^+ в ячейке по 12 положениям), кубическая форма Ag_2HgI_4 (неупорядоченное расположение катионов Ag^+ , Hg^{2+} и вакансий по позициям цинка в структуре типа сфалерита ZnS).

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ. Особый вид *химической связи* типа $X\text{-H}\dots Y$, промежуточный между *ковалентной связью* и *ионной связью*, в которой атом водорода, связанный с электроотрицательным атомом X ($X = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}$, галогены), притягивается к неподеленной электронной паре другого электроотрицательного атома Y ($Y = \text{N}, \text{O}, \text{S}$, галогены). Водородную связь можно рассматривать как частный случай трехцентровой координационной связи. Наиболее сильные водородные связи найдены в симметричном ионе $(\text{FHF})^-$ (расстояние F-H 1,13 Å, энергия связи 113 кДж/моль), в воде несимметричные водородные связи O-H...O имеют среднюю длину 2,76 Å при энергии связи 19 кДж/моль. Различают внутри- и межмолекулярные водородные связи, которые обычно линейны и характерны для гидратов, солей аммония, гидроксидов, неорганических и органических кислот, спиртов, аминов, белков, ДНК и других водородсодержащих соединений.

ВЫЧИТАНИЕ (*subtraction*). Образование *вакансий* в кристалле за счет удаления атомов, ионов или молекул – процесс, обратный *внедрению*. Может происходить с изменением валентного состояния атомов (пирротин Fe_{1-x}S с заменой $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \square$, где \square – катионная вакансия), с *изоморфным замещением* части атомов структуры (твердый раствор LiCl-MgCl_2 с замещением $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ и одновременным освобождением равного числа занятых литием октаэдрических пустот КПУ из ионов Cl^-) или без таковых (обезвоживание цеолитов, глины). В более широком смысле вычитание – образование дефектной структуры на основе структуры-прототипа с полностью заселенными *атомными позициями* при сохранении исходного относительного расположения атомов.

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ (гексагональная подсингония, **гексагональная система, *hexagonal system***). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием оси шестого порядка. Кристаллы, принадлежащие к гексагональной сингонии, имеют примитивную *ячейку Бравэ* с параметрами $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (ось 6-го порядка $\parallel c$) и относятся к 7 ТГС (6 , $\bar{6}$, $6/m$, 622 , $6mm$, $\bar{6}m2$, $6/mmm$) и 27 пр. гр. Ввиду такой же формы ячейки Бравэ у тригональных (ромбоэдрических)

кристаллов их иногда также относят к гексагональной сингонии, выделяя **тригональную и гексагональную подсингонии**.

ГЕМИСИММОРФНАЯ ГРУППА. (*hemisymorphic space group*). *Пространственная группа симметрии*, в которой сохранены поворотные оси сходственной ТГС (они пересекаются в одной точке). В таких пр. гр. (их число равно 54) *симметрия положения* частных позиций всегда ниже симметрии сходственной ТГС. Примеры гемисимморфных групп: *Cc, Ibat, I4c2*. Термин введен Е. С. Федоровым (1890).

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Раздел *кристаллографии*, занимающийся исследованием геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов. Являлся исторически первым (начиная с открытия в 1669 г. Н. Стеноном *закона постоянства двугранных углов*) и основным разделом кристаллографии вплоть до открытия дифракции рентгеновских лучей и *рентгеноструктурного анализа* в 1912 г.

ГЕТЕРОДЕСМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. *Кристаллическая структура*, в которой атомы связаны *химическими связями* различного типа и/или длины. Гетеродесмические структуры характерны для соединений сложного состава и структуры (три и более сортов атомов) с различными типами химических связей и в них можно выделить структурные фрагменты из наиболее прочно связанных атомов – *структурные единицы* кристалла, конфигурация и взаимное расположение которых определяет общую организацию структуры – *мотив структуры*.

ГЕТЕРОТИПИЯ (гетеротипность). Принадлежность сравниваемых *кристаллических структур* к существенно различным *структурным типам*.

ГОЛОЭДРИЯ (голоэдрическая группа, *holohedry*). Наивысшая возможная ТГС для данной *сингонии*, соответствующая ТГС ее *кристаллической решетки*.

ГОМЕОТИПИЯ (гомеотипность). Близкое сходство взаимного расположения атомов в сравниваемых *кристаллических структурах*, принадлежащих к разным *структурным типам*. Как правило, различия между гомеотипными структурами сводятся к небольшим нарушениям требований *изотипности*. Примеры гомеотипных структур: α -кварц и β -кварц, алмаз и сфалерит ZnS , $CaTiO_3$ и ReO_3 .

ГОМОДЕСМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. *Кристаллическая структура*, в которой все атомы связаны химическими связями одного типа (обычно близкой длины). Как правило, в таких кристаллах присутствуют симметрично эквивалентные атомы (одноатомные ионы) одного или двух сортов, составляющие *координационную структуру*. Примеры: алмаз, $NaCl$, SiO_2 .

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД (*homologous series*). Дискретная последовательность родственных по строению молекул или кристаллов, каждая из которых отличается от предыдущей величиной однотипного структурного фрагмента (конечной или протяженной в одном или двух измерениях группы атомов). В неорганической (немолекулярной) кристаллохимии гомологическим обычно называют ряд структур, образованных из исходных структур-родоначальников за счет упорядочения дефектов, по типу *кристаллографического сдвига* или *структур (фаз) прорастания*. Примеры гомологических рядов: молекулы предельных углеводородов C_nH_{2n+2} , Pg_nO_{2n-2} (упорядочение кислородных дефектов в СТ флюорита CaF_2), Mo_nO_{3n-1} (фазы кристаллографического сдвига на основе СТ ReO_3), фазы Раддлсдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($A = Ba, Sr, Ca...$; $B = Ti, Zr, Hf...$) с прорастанием СТ $NaCl$ и перовскита $CaTiO_3$.

ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. *Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ* которой является *гранецентрированная ячейка*.

ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА (*all-face-centred cell, face-centred cell*). *Непримитивная ячейка* с четырьмя узлами решетки, в которой дополнительные узлы находятся в центрах всех граней (*ab, ac и bc*). Обозначается символом *F*.

ГРУППА СИММЕТРИИ. Полная совокупность *операций симметрии*, совмещающих данную симметричную фигуру с ней самой. В структурной химии, кристаллографии и кристаллохимии в основном пользуются *точечными группами симметрии* и *пространственными группами симметрии*; для симметрии кристаллов характерны *кристаллографические группы симметрии* (точечные и пространственные), совместимые с симметрией *кристаллической решетки*. Максимальное число точек, размноженных всеми операциями симметрии группы, называют **порядком группы симметрии** (для пр. гр. их относят к одной *ячейке Бравэ*). Подмножества операций симметрии данной группы, также образующие группы симметрии, называют **подгруппами**. Порядок подгруппы является делителем порядка группы (теорема Лагранжа). Группы симметрии делят на *категории*, а кристаллографические группы симметрии – на *сингонии*. Симметрию коллинеарных магнетиков и двойников описывают группами *антисимметрии*.

ДАЛЬТОНИДЫ (*daltonides*). Согласно Н. С. Курнакову (1908), один из двух типов *нестехиометрических фаз*, интервал гомогенности которых включает точку рационального состава. По Г. Б. Бокию (1956), в отличие от *бертоллидов*, где во всем интервале составов имеются либо *дефектные позиции*, либо *позиции*, заполненные изоморфной смесью атомов-компонентов, в дальтонидах при достижении точки рационального состава такие позиции полностью освобождаются или нацело заселяются одним

сортом атомов с полным или частичным упорядочиванием структуры. Если исходить из структуры дальтонида в точке рационального состава, то в остальных участках области гомогенности его строение и состав могут меняться по типу *твердых растворов* замещения, вычитания или внедрения. Примеры дальтонидов: оксид кобальта Co_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0,007$) со СТ NaCl (твердый раствор вычитания), фаза Ni_xSb ($0,75 \leq x \leq 1,13$) с двухсторонними *твердыми растворами* типа вычитания ($0,75 \leq x < 1$) или внедрения ($1 < x \leq 1,13$) на основе СТ NiAs (состав с $x = 1$). Название «дальтонид» дано Н. С. Курнаковым в честь Дж. Дальтона (J. Dalton), сформулировавшего закон постоянства состава.

ДВОЙНИКОВАНИЕ (*twinning*). Закономерное срастание в едином кристаллическом образовании (**двойнике**) макроскопических областей с различной ориентацией одной кристаллической структуры, которые связаны между собой операцией точечной симметрии (**операцией двойникования**). Двойникование может происходить при кристаллизации, механической деформации, фазовом переходе. В одном сдвойникованном кристалле могут присутствовать два и более монокристаллических компонентов (двойники,

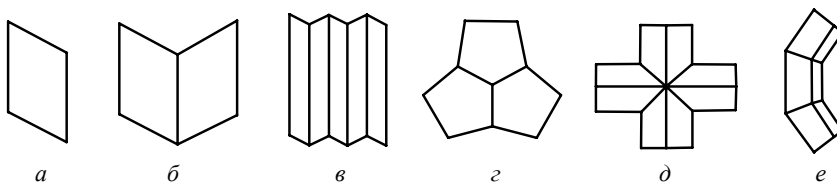


Рис. 5. Виды двойников: а – отдельный кристалл; б – двойник; в – полисинтетический двойник; г – тройник; д – двойник прорастания; е – коленчатый двойник..

тройники, четверники и пр.), сросшихся или проросших друг в друга (**двойники срастания** и **двойники прорастания** соответственно) по определенным кристаллографическим плоскостям или направлениям. Многократно сдвойникованный кристалл называют **полисинтетическим двойником**. Полисинтетическое двойникование характерно для *сегнетоэлектриков*, *ферромагнетиков* и подобных им фаз, где монокристаллические области одновременно являются *доменами* с различными взаимными ориентациями электрических и магнитных моментов и т. д.

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ (двойное лучепреломление, двупреломление). Разделение светового луча в кристалле на два плоскополяризованных луча с взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации. Впервые этот эффект наблюдал на кристаллах кальцита CaCO_3 датский ученый Э. Бартолин (E. Bartholin, 1669). Двухлучепреломления нет в кубических (**оптически изотропных**) кристаллах. В кристаллах других *сингоний* есть

одно или два направления (их называют **оптическими осями**), вдоль которых двулучепреломления нет. По числу оптических осей различают соответственно **одноосные** и **двуосные** кристаллы. Одноосные кристаллы принадлежат к средней *категории* (тетрагональная, тригональная и гексагональная сингонии); оптические оси таких кристаллов совпадают с осями высшего порядка. Двуосные кристаллы относятся к низшей категории (триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии) и их оптические оси обычно не совпадают с кристаллографическими осями.

ДЕФЕКТ. Любое отклонение от *идеальной структуры* как микро-, так и макроскопических масштабов. Могут быть присущи самой кристаллической структуре (см. *дефектная структура*) или образовываться в процессе кристаллизации, при введении примесей или под влиянием тепловых, механических, радиационных, электрических, магнитных и иных воздействий. Различают точечные, линейные, поверхностные (плоские) и объемные дефекты. Простейшие **точечные дефекты** – *вакансии*, примесные и межузельные атомы, наиболее известные **линейные дефекты** – дислокации и плоскости *кристаллографического сдвига*, к **поверхностным дефектам** относят дефекты упаковки, границы двойников, *доменов* и др., к **объемным дефектам** – скопления вакансий, поры, примесные включения и т. д.

ДЕФЕКТНАЯ ПОЗИЦИЯ. *Атомная позиция*, частично занятая атомами или ионами. Такие позиции характерны для *дефектных структур* и структур с ориентационной *разупорядоченностью*.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА. *Кристаллическая структура*, в которой имеются дефектные (содержащие *вакансии*) *атомные позиции*. Дефектные структуры характерны для *нестехиометрических фаз* и твердых растворов типа *внедрения* или *вычитания*, а также *твердых электролитов*. Термин «дефектная структура» предложен Л. В. Штроком (L. W. Strock, 1936).

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ. Разность между *электронной плотностью* кристалла и электронной плотностью составляющих его валентно несвязанных (сферически симметричных) атомов. Первую находят из данных рентгеноструктурного исследования, а последнюю наиболее точно рассчитывают по радиальному распределению электронной плотности в изолированных атомах структуры, а также координат и тепловых параметров их ядер, найденных в результате нейтронографического исследования того же кристалла. Деформационная электронная плотность дает информацию о перераспределении $\rho(xyz)$ по химическим связям и эффективным зарядах атомов в кристалле.

ДИАГОНАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ. Кристаллографические направления, проходящие вдоль диагоналей *базисных граней* (в кристаллах средних

и высшей сингоний). В тригональной и гексагональной сингониях диагональным (апофемальным) считается направление длинной диагонали ромба.

ДИССИММЕТРИЯ (*dissymmetry*). Более низкая симметрия объекта (фигуры), обусловленная отсутствием ряда элементов симметрии по сравнению с полносимметричными объектами, что характерно для подгруппы симметрии по отношению к исходной группе симметрии. Диссимметричными, например, являются все неполносимметричные ТГС кристаллов (*мероэдрии*) по отношению к *голоэдрии*. Наиболее часто понятие диссимметрии используют применительно к нецентросимметричным и *хиральным* фигурам по сравнению с центросимметричными.

ДИФРАКТОГРАММА (*diffraction pattern*). Картина рассеяния (дифракции) излучения от различных объектов, полученная фотографически (на пленке или фотопластинке) или с помощью счетчиков квантов или элементарных частиц. Обычно дифрактограмма является двумерной и выражает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния (см. *нейтронография*, *рентгенография*, *электронография*). Чаще всего термин «дифрактограмма» применяется к *рентгенограмме*, полученной на *дифрактометре* (обычно порошковом).

ДИФРАКТОМЕТР. Прибор для измерения интенсивности дифрагированного излучения в зависимости от направления (угла дифракции). Для целей *структурного анализа* обычно измеряют дифракционные отражения от кристаллов или порошков на монохроматическом излучении при различных взаимных положениях образца и детектора излучения (см. *нейтронография*, *рентгенография*, *электронография*). Первый дифрактометр (рентгеновский спектрометр) сконструирован У. Г. Брэггом и У. Л. Брэггом (W. H. Bragg, W. L. Bragg, 1912).

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ. Методы исследования *микроструктуры* вещества, основанные на изучении углового распределения интенсивности рассеянного (дифрагированного) им излучения. Условие дифракции – соизмеримость длины волны излучения λ с расстояниями между центрами рассеяния (атомами), т. е. она должна быть около 1 Å. Расположение дифракционных максимумов и их интенсивность однозначно связаны со структурой вещества и его химическим составом. Главным образом используют дифракцию рентгеновских лучей, ускоренных электронов или тепловых нейтронов, поэтому основными дифракционными методами являются *рентгенография*, *электронография* и *нейтронография*, которые одновременно играют главную роль в *структурном анализе* вещества. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами, нейтроны – ядрами и магнитными моментами атомов, электроны – электростатическим потенциалом кристалла. Интенсивность атомного рассеяния для рентгеновского излучения пропорцио-

нальна числу электронов в атоме, а для дифракции электронов и нейтронов такой зависимости нет, что используют для определения положений атомов с близкими атомными номерами и легких атомов в присутствии тяжелых. Электроны в 10^6 и 10^8 раз сильнее взаимодействуют с веществом по сравнению с рентгеновскими лучами и нейтронами соответственно, поэтому их в основном применяют для исследования газов, тонких пленок (толщина 10^{-5} - 10^{-4} мм) и поверхностей, а объемные моно- и поликристаллические образцы (размером 0,01-10 мм) изучают рентгено- и нейтронографически. Наличие у нейтрона магнитного момента позволяет исследовать *магнитную структуру* кристаллов.

ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ. Неупругое рассеяние (с изменением энергии и длины волны) излучения, обусловленное тепловыми колебаниями атомов, *дефектами* и другими структурными несовершенствами. На *рентгенограммах* диффузное рассеяние проявляется в виде диффузных гало или дополнительных размытых отражений вокруг брэгговских рефлексов; интенсивность такого рассеяния может достигать нескольких десятков процентов от *интегральной интенсивности* отражения. Анализ интенсивности диффузного рассеяния используют при исследовании структурной *разупорядоченности* в кристаллах, аморфных телах и *жидких кристаллах*.

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА. Взаимное расположение (ориентация) *доменов* в кристалле. Ее можно описывать распределением векторов *поляризации*, намагниченности или деформации (ориентации) структуры, характерных для каждого домена. Доменная структура присуща *сегнетоэлектрикам, антисегнетоэлектрикам, ферромагнетикам, антиферромагнетикам, сегнетоэластикам* и другим материалам. Она обычно исчезает при повышении температуры, когда кристалл испытывает фазовый переход в более симметричную форму (параэлектрическую, парамагнитную, параэластическую и др.), причем симметрия последней определенным образом связана с симметрией доменной структуры. Доменная структура может меняться под влиянием температуры, давления, электрического и магнитного полей, механического напряжения и других воздействий.

ДОМЕНЫ. Области кристалла, отличающиеся электрическими, магнитными или упругими свойствами, а также упорядоченностью, ориентацией или деформацией структуры. Каждый из доменов можно характеризовать направлением вектора *поляризации*, намагниченности или деформации (ориентации) структуры. Размеры доменов обычно 10^{-5} - 10^{-2} см. Домены характерны для *сегнетоэлектриков, антисегнетоэлектриков, ферромагнетиков, антиферромагнетиков, сегнетоэластиков* и других материалов. Домены могут исчезать при повышении температуры, когда кристалл испытывает фазовый переход в более симметричную форму (параэлектрическую, пара-

магнитную, параэластическую и др.). Домены, доменные границы и *доменную структуру* можно наблюдать непосредственно (под микроскопом в отраженном или поляризованном свете, в электронном микроскопе) или после их «проявления» с помощью различных методов (травление, напыление, специальные физические эффекты).

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ (анизотропные жидкости, мезофазы). Особое состояние некоторых органических веществ, сочетающее присущую жидкости текучесть с анизотропией ряда свойств, характерной для кристаллов. Жидкокристаллическое состояние – промежуточное между кристаллическим и обычным жидким и может существовать в разных формах, образующихся при изменении температуры (**термотропные** жидкие кристаллы) или в растворах (**лиоетропные** жидкие кристаллы). Причина образования жидких кристаллов – существенно анизотропная форма его молекул (цепочечная или плоская), что определяет приблизительную параллельность их укладки. Различают три основных типа жидких кристаллов: **смектические**, **нематические**, **холестерические** (см. рис. 6), в последнее время выделяют и **дискотические** фазы. Жидкокристаллическая упорядоченность наблюдается в *доменах* размером 10^{-2} - 10^{-1} мм, которые можно изменять воздействием электрического или магнитного полей. Жидкие кристаллы открыты австрийским ботаником Ф. Рейнитцером и немецким физиком О. Леманом (F. Reinitzer, O. Lehmann, 1888).

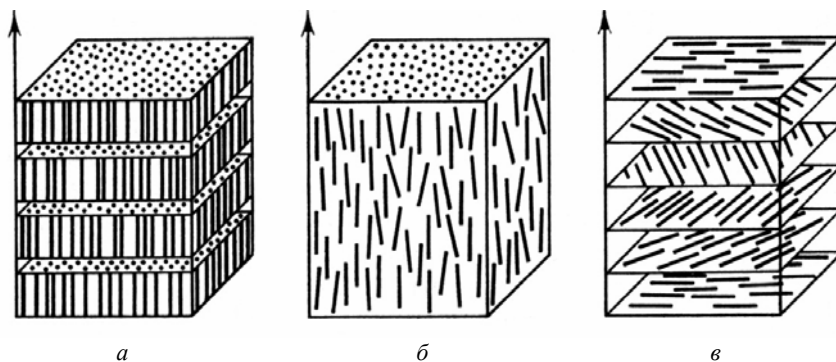


Рис. 6. Виды жидких кристаллов: а – смектические, б – нематические, в – холестерические.

ЗАКОН ГАЮИ. Один из важнейших законов *химической кристаллографии*, сформулированный французским ученым Р. Ж. Гаюи (R. J. Haüy, 1784) и легший в основу *кристаллохимии*: **каждому химическому соединению должна соответствовать своя кристаллическая форма.**

ЗАКОН ПОСТОЯНСТВА ДВУГРАННЫХ УГЛОВ. Первый основной эмпирический закон *геометрической кристаллографии*: углы между соответствующими гранями кристаллов одного и того же вещества постоянны при данных температуре и давлении. Этот закон является следствием решеточного строения кристаллов (см. *кристаллическая решетка*). Открыт на кристаллах кварца SiO_2 и гематита Fe_2O_3 датским ученым Н. Стеноном (N. Stenon, 1669) и окончательно утвержден на основе измерений большого количества кристаллов минералов французским кристаллографом Ж. Б. Ромэ Делилем (J. B. L. Romé de l'Isle, 1783).

ЗАКОН РАЦИОНАЛЬНЫХ ОТНОШЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ (закон рациональных индексов, закон целых чисел, закон Гаюи). Второй основной эмпирический закон *геометрической кристаллографии*: двойные отношения параметров (отрезков), отсекаемых двумя любыми гранями кристалла на трех пересекающихся его ребрах, равны отношениям некоторых больших целых чисел. В соответствии с этим $\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = m : n : p$

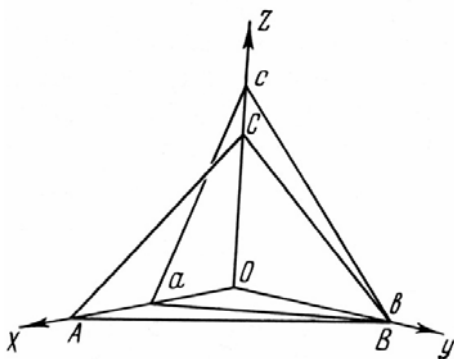


Рис. 7. К формулировке закона рациональных отношений параметров.

конфигурации. Закон эмпирически обоснован французским физиком Ж. Фриделем (G. Friedel, 1913).

ЗАКРЫТАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, оставляющая неподвижной хотя бы одну (особую или инвариантную) точку симметричной фигуры. Если выбрать начало координат в особой точке, то преобразование координат точки будет иметь вид $\mathbf{r}' = U\mathbf{r}$, где \mathbf{r} и \mathbf{r}' – исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно, U – фиксированная для данной закрытой операции симметрии *ортогональная матрица*. К закрытым операциям симметрии I рода относятся повороты вокруг простых осей

(рис. 7). Закон является следствием решеточного строения кристаллов (см. *кристаллическая решетка*). Открыт французским кристаллографом Р. Ж. Гаюи (R. J. Haüy, 1784).

ЗАКОН ФРИДЕЛЯ. Закон центросимметричности дифракционной картины, устанавливает равенство интенсивностей рефлексов с индексами hkl и \overline{hkl} . Может нарушаться вблизи края поглощения атомов структуры из-за *аномального рассеяния*, что используют для определения *абсолютной*

симметрии (*поворотных осей*), а закрытыми операциями симметрии II рода являются *инверсия*, зеркальное отражение и повороты вокруг сложных осей симметрии – *инверсионных осей* и *зеркально-поворотных осей*.

ЗАКРЫТЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. *Элемент симметрии*, отвечающий *закрытой операции симметрии*.

ЗЕРКАЛЬНО-ПОВОРОТНАЯ ОСЬ (*rotoreflection axis*). *Закрытый элемент симметрии*, обозначаемый по Шёнфлису S_n – прямая, вокруг которой осуществляется поворот против часовой стрелки на угол $\varphi = 360^\circ/n$ (n – **порядок зеркально-поворотной оси**) с последующим отражением в фиксированной зеркальной плоскости, перпендикулярной оси. Любой зеркально-поворотной оси с элементарным углом поворота φ эквивалентна соответствующая *инверсионная ось* с углом поворота $360^\circ - \varphi$, поэтому оба этих вида сложных осей симметрии взаимозаменяемы.

ЗОНТИЧНАЯ КООРДИНАЦИЯ (*пирамидальная координация*). Взаимное расположение центрального атома и первой *координационной сферы*, примерно соответствующее положению вершины и основания пирамиды (обычно треугольной или четырехугольной). Такая координация характерна для атомов p -элементов с неподеленными электронными парами: N(III), S(IV), Cl(V), As(III), Se(IV), Sb(III), Te(IV), I(V), Xe(VI), Tl(I), Pb(II), Bi(III) и др. Примеры молекул (ионов) с такой координацией центральных атомов: NH_3 , SO_3^{2-} , SF_4 , IO_2F_2^- .

ИДЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА. Математическое выражение усредненного по времени и пространству регулярного расположения атомов в кристалле, отвечающее среднестатистическим максимумам электронной или ядерной плотности кристалла и описанное набором *атомных позиций*, *кристаллической решеткой* и одной из 230 *пространственных групп симметрии*. Разные аспекты идеальной структуры рассматривают в рамках различных *моделей структуры*. Локальные (обычно макроскопические) отклонения от идеальной структуры отвечают *реальной структуре*. Экспериментально идеальную структуру определяют методами *структурного анализа*.

ИЗОДИМОРФИЗМ. Явление образования ограниченных *твердых растворов* между разными по структуре соединениями. Термин предложен голландским ученым И. В. Ретгерсом (J. W. Retgers, 1889).

ИЗОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ. Геометрическое преобразование пространства, сохраняющее неизменными расстояния между его точками. Изометрическое преобразование характеризуется *ортогональной матрицей*. Все обычные *операции симметрии* относятся к изометрическим преобразованиям.

ИЗОМОРФИЗМ. Открыт немецким химиком и кристаллографом Э. Митчерлихом (E. Mitscherlich, 1819) на примере кристаллов $\text{KН}_2\text{PО}_4$, $\text{KН}_2\text{AsO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PО}_4$ и первоначально относился к близости кристаллических форм и способности образования *твердых растворов*. В настоящее время под изоморфизмом понимают несколько явлений: 1) сходство кристаллических форм; 2) способность изоструктурных веществ образовывать неограниченные (**совершенный изоморфизм**) или ограниченные (**несовершенный изоморфизм**) *твердые растворы*; 3) способность материальных частиц (атомов, ионов, молекул) замещаться другими материальными частицами в *кристаллических структурах* (см. *изоморфное замещение*); 4) способность веществ образовывать *смешанные кристаллы* с той или иной степенью упорядочения компонентов (твердые растворы, *аномальный изоморфизм* и пр.). Явления изоморфизма обычно изучают с помощью методов физико-химического анализа, *рентгенографии* и *рентгеноструктурного анализа*.

ИЗОМОРФНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ (*isomorphous substitution*). Способность материальных частиц (атомов, ионов, молекул) замещаться другими материальными частицами в *кристаллических структурах* с образованием *твердых растворов*. Замещаемые и замещающие частицы всегда располагаются по одним и тем же ПСТ статистически со средней вероятностью (равной степени заполнения позиции), отвечающей составу кристалла. Обычно разница между радиусами замещающих друг друга атомов (ионов) не превышает 15 % от меньшей величины (*правило Гольдшмидта-Юм-Розери*). Если замещающие друг друга атомы (ионы) имеют одинаковую валентность (заряд), говорят об **изовалентном замещении (изовалентном изоморфизме)**, в противном случае – о **гетеровалентном замещении (гетеровалентном изоморфизме)**, происходящем при условии соблюдения электронейтральности, например, $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Bi}^{3+}$ при образовании твердого раствора $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Bi})\text{TiO}_3$. Оба этих случая относятся к **замещению с сохранением числа атомов в ячейке**, но возможны и более сложные варианты, когда число атомов в ячейке изменяется: 1) замещения с вычитанием (образованием *вакансий*); 2) замещения с внедрением (**изоморфизм с заполнением пространства**). Примером замещения первого вида является твердый раствор LiCl-MgCl_2 с заменой части Li^+ на Mg^{2+} и одновременным освобождением того же числа занятых литием октаэдрических пустот КПУ ионов Cl^- , а второго вида – твердые растворы $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ с замещением $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ и одновременным заполнением равного числа октаэдрических пустот КПУ атомов кальция ионами F^- . Оба вида замещения сочетаются в твердом растворе AgBr-CuBr , где при замене $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ происходит вычитание Ag^+ из октаэдрических пустот с параллельным внедрением Cu^+ в тетраэдрические пустоты КПУ ионов Br^- (**разделительное замещение**). Замещение в структуре крупных многоатомных фрагментов (блоков, цепей, сло-

ев) относят к *аномальному (блочному) изоморфизму*, встречающемуся, например, в силикатах.

ИЗОМОРФНЫЙ. 1) Относится к кристаллам, обладающим одинаковой гранкой (обычно изоструктурным друг другу); 2) относится к изоструктурным веществам, способным образовывать друг с другом непрерывные твердые растворы (устар.), см. *изоструктурность*; 3) относится к атомам или ионам, способным замещать друг друга в кристаллических структурах (см. *изоморфное замещение*).

ИЗОСТРУКТУРНОСТЬ. Принадлежность сравниваемых *кристаллических структур* к одному *структурному типу* при близости типа химической связи (как правило, с возможностью образования между ними *твердых растворов*). Изоструктурные простые вещества или химические соединения составляют **изоструктурный ряд** (обычно он выстраивается в порядке закономерного изменения состава). Примеры: твердые Ne, Ar, Kr, Xe образуют ряд изоструктурных простых веществ типа ГЦК; галогениды щелочных металлов (кроме CsCl, CsBr, CsI) образуют изоструктурный ряд соединений типа NaCl; карбонаты MSO_3 ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ca, Cd$) дают изоструктурный ряд соединений типа кальцита $CaCO_3$.

ИЗОТИПИЯ (изотипность, *isotypism*). Принадлежность сравниваемых *кристаллических структур* к одному *структурному типу* при существенном различии в них степеней окисления атомов или типа химической связи. С этой точки зрения изотипными (но не изоструктурными) будут, например, твердый Xe и Cu типа ГЦК, NaCl и TiC. Формально изотипными следует считать CaF_2 и Li_2O , сходные по структуре, но противоположные по положению катионов и анионов (см. *антиизоструктурность*).

ИЗОТРОПИЯ. Одинаковость свойств объекта в разных направлениях. Изотропия любых свойств характерна для газов, жидкостей, аморфных и поликристаллических тел, но не кристаллов, обычно отличающихся *анизотропией* свойств. Кристалл может проявлять изотропию или в отношении скалярных свойств (см. *анизотропные и скалярные свойства*) или в случае его особой симметрии: так, кубические кристаллы обладают изотропией электро- и теплопроводности, теплового расширения, оптической изотропией (см. *двулучепреломление*).

ИНВАРИАНТНАЯ ТОЧКА. См. *особая точка*.

ИНВЕРСИОННАЯ ОСЬ (инверсионно-поворотная ось, *rotoinversion axis*). Закрытый элемент симметрии, обозначаемый по Герману-Могену \bar{n} – прямая, вокруг которой осуществляется поворот на угол $\varphi = 360^\circ/n$ (n – порядок инверсионной оси) с последующей *инверсией* в фиксированной точке (*особой точке*) прямой. Положительным направлением поворота

принят поворот против часовой стрелки. Инверсионной оси с элементарным углом поворота φ эквивалентна *зеркально-поворотная ось* с углом поворота $360^\circ - \varphi$, поэтому оба этих вида сложных осей симметрии взаимозаменяемы.

ИНВЕРСИЯ. *Закрытая операция симметрии*, преобразующая точку пространства с координатами x, y, z в точку с координатами $-x, -y, -z$. Особая точка этого преобразования (начало координат) называется **центром инверсии** или **центром симметрии**.

ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА (*Miller indices*). Обозначение грани кристалла или *узловой сетки* (кристаллографической плоскости) тройкой целых чисел h, k, l , входящих в уравнение плоскости (или семейства плоскостей) в *кристаллографической системе координат*: $hx + ky + lz = N$. Символ грани или плоскости записывают как (hkl) , причем в случае отрицательного индекса минус ставят не перед его числовым значением, а над ним, например $(\bar{3} 01)$. Семейство параллельных плоскостей (hkl) делит ребра a, b, c ячейки соответственно на h, k и l частей. Нулевой индекс означает параллельность плоскости соответствующему ребру. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узловых сеток записывают четырьмя индексами $(hkil)$, причем $i = -h - k$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в базисной плоскости. Индексы предложены английским ученым У. Миллером (W. Miller, 1839).

ИНДИЦИРОВАНИЕ (*indexing*). Приписывание *кристаллографических индексов* (обычно *индексов Миллера*) дифракционным отражениям на *дифрактограмме*.

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ИНТЕНСИВНОСТЬ (излучения). Полный поток энергии (квантов) излучения, проходящий в единицу времени через сечение луча (например, рентгеновского). Интегральная интенсивность излучения, дифрагированного кристаллом, в общем случае зависит: 1) от интенсивности первичного пучка; 2) угла рассеяния и метода съемки (**геометрический фактор**); 3) числа симметрически эквивалентных отражений, дающих вклад в данный дифракционный луч (**фактор повторяемости**); 4) поглощения излучения (**фактор пропускания**); 5) степени совершенства кристалла (**фактор экстинкции**); 6) строения кристалла (математически выражается квадратом *структурной амплитуды*).

ИНТЕРНАЦИОНАЛЬНЫЕ ТАБЛИЦЫ ПО КРИСТАЛЛОГРАФИИ (“*International Tables for Crystallography*”). Справочное руководство по *кристаллографии* и *структурному анализу*, издаваемое Международным союзом кристаллографии (“International Union of Crystallography”, IUCr). Включает данные по решеточной кристаллографии (одно-, двух- и трехмер-

ные решетки, ячейки Бравэ, координатные системы, сингонии, преобразования систем координат), кристаллографическим группам симметрии (в том числе трехмерным ТГС и пр. гр.), рентгеновской кристаллографии (классы Лауэ, систематические погасания, таблицы структурных факторов и т. д.) и другие таблицы математических, физических и химических величин. «Таблицы...» впервые изданы в 1935 г., следующие издания вышли в 1952, 1959, 1962, 1974 гг. Последняя серия, издаваемая с 1983 г. в томах А, В и С (соответственно: пр. гр.; обратное пространство; математические и физические таблицы), отвечает современному состоянию кристаллографических знаний, аппаратуры, дифракционных и вычислительных методов и содержит необходимые теоретические разделы.

ИОННАЯ СВЯЗЬ (гетерополярная связь). Тип химической связи, обусловленной переносом валентных электронов с одного атома на другой с образованием положительных и отрицательных ионов и электростатическим (кулоновским) взаимодействием между ними. Ионную связь можно рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи между атомами с сильно различающимися электроотрицательностями. Ионная связь пространственно не направлена (сферически симметрична) и ненасытаема, что приводит к стремлению каждого иона окружить себя максимальным числом ионов противоположного знака. Ионная связь характерна для соединений типичных металлов (например, щелочных) и типичных неметаллов (например, галогенов), образующих ионные кристаллы, в которых ионы имеют относительно высокие КЧ = 6, 8 и выше. Длины ионных связей составляют около 1,5-3,5 Å и обычно соответствуют сумме ионных радиусов взаимодействующих ионов. Энергии ионных связей (кДж/моль): CsH (170), NaCl (410), LiF (570).

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ. Кристаллы, основной силой сцепления которых является ионная связь. Структурные единицы ионного кристалла – катионы и анионы, которые могут быть одноатомными (как в структуре NaCl) или многоатомными. В последнем случае допускается, что ионы, слагающие кристалл, могут быть как конечными (соли аммония, нитраты, сульфаты, карбонаты и др.), так и бесконечными: цепочечными, слоистыми и каркасными (например, бораты, силикаты).

ИОННЫЕ РАДИУСЫ. Кристаллохимические радиусы одноатомных и некоторых многоатомных (NH_4^+ , OH^- и др.) ионов, позволяющие приближенно оценивать межатомные (межъядерные) расстояния в ионных кристаллах и в ряде ковалентных структур. Ионные радиусы можно определить, исходя из некоторых независимо найденных опорных радиусов (например, кислорода, фтора) или по расстояниям от центров ионов до минимумов электронной плотности в кристалле. Ионные радиусы увеличиваются

с возрастанием КЧ и атомного номера иона внутри одной подгруппы Периодической системы, а также с уменьшением степени окисления атома. Для изозарядных катионов лантаноидов и актиноидов при увеличении атомного номера ионные радиусы уменьшаются (**лантаноидное и актиноидное сжатие**). Первая система ионных радиусов предложена У. Л. Брэггом в 1920 г., в настоящее время наиболее употребительными являются ионные радиусы по Р. Д. Шеннону (R. D. Shannon, 1969, 1976).

КАРКАСНАЯ СТРУКТУРА. *Гетеродесмическая структура*, в которой основной *структурной единицей* является бесконечная трехмерная сетка (каркас) наиболее прочно связанных атомов. Каркасные структуры обычно содержат внекаркасные атомы или атомные группы (перовскит CaTiO_3 , цеолиты), а при отсутствии таковых строятся из неравноценных химических связей (AlPO_4 , обычный лед). В редких случаях каркасные структуры состоят из двух и более взаимопроникающих каркасов (Cu_2O , лед-VI).

КАРТА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ. Графическое представление *электронной плотности* или ее производных (*синтезов Фурье*) в разных точках структуры. Обычно такие карты являются проекциями или двухмерными сечениями функций электронной плотности, параллельными одной из граней *ячейки Бравэ* и изображаются контурами – линиями одинаковых значений. Трехмерная карта электронной плотности представляет собой наложение параллельных и равноотстоящих двухмерных сечений.

КАТЕГОРИЯ. Наиболее крупное объединение *точечных групп* по *старшим элементам симметрии*. Различают высшую (несколько осей высших порядков), среднюю (одна ось высшего порядка) и низшую (элементы симметрии не выше второго порядка) категории. К высшей категории принадлежат группы 23 (T), 432 (O), 235 (I), $m\bar{3}$ (T_h), $\bar{4}3m$ (T_d), $m\bar{3}m$ (O_h), $m\bar{3}\bar{5}$ (I_h), к низшей – группы 1 (C_1), $\bar{1}$ (C_i), 2 (C_2), m (C_s), $2/m$ (C_{2h}), 222 (D_2), $mm2$ (C_{2v}), mmm (D_{2h}), остальные точечные группы относят к средней категории. Категории подразделяют на *семейства точечных групп*, которые называют по телам вращения с *предельными группами симметрии*.

КАТЕГОРИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ. Наиболее крупное объединение *кристаллографических классов* по *старшим элементам симметрии*. Различают высшую (четыре тройных оси), среднюю (одна ось высшего порядка) и низшую (элементы симметрии не выше второго порядка) категории. Кристаллографические категории подразделяются на *сингонии*: кубическую (высшая категория), гексагональную, тригональную, тетрагональную (средняя категория), ромбическую, моноклинную и триклинную (низшая категория).

КВАДРАТИЧНАЯ ФОРМА. Нелинейное (квадратичное) выражение, связывающее *индексы Миллера h, k, l кристаллографической плоскости*, соответствующее ей межплоскостное расстояние $d(hkl)$ и *параметры решетки $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$* (см. *межплоскостное расстояние*). Квадратичные формы используют для определения параметров решетки из углов дифракции θ , из которых по *формуле Брэгга-Вульфа* вычисляют $d(hkl)$.

КВАЗИКРИСТАЛЛЫ. Твердые тела (обычно сплавы) с высокой симметрией и дальним порядком, не обладающие *кристаллической решеткой*. Квазикристаллы имеют высокую степень упорядоченности с некристаллографическими осями симметрии 5-го, 8-го, 10-го, 12-го и других порядков, но не обладают трехмерной периодичностью. Двумерной геометрической моделью упорядочения атомов в квазикристаллах с осью 5-го порядка является **мозаика Пенроуза**

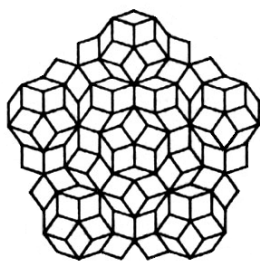


Рис. 8. Фрагмент бесконечной двумерной сетки Пенроуза.

(R. Penrose, 1979), составленная из двух видов ромбов с острыми углами в 36 и 72° (рис. 8). Квазикристаллы могут рассматриваться как высокосимметричные *несоизмеримые структуры*, описываемые трехмерными проекциями шестимерных решеток. Квазикристаллы впервые получены в системе Al-Mn Д. Шехтманом и др. (D. Shechtman et al., 1984) при сверхбыстром охлаждении расплавов.

КЛАСС СИММЕТРИИ. См. *точечная группа симметрии*.

КЛАСС СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ. См. *кристаллографический класс* (ТГС кристалла).

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУР. Подразделение структур (*структурных типов*) по сходству геометрических, химических, симметричных, термодинамических и других признаков. Наиболее общие и часто встречающиеся классификации: 1) по топологии *структурных единиц* кристалла и *мотивам структур*; 2) по типам *химической связи*; 3) по стехиометрии (см., например, *стехиометрическая классификация структур*); 4) по кристаллографическим характеристикам (симметрия, ПСТ и др.); 5) по КЧ и КП атомов; 6) структурно-генетические классификации, основанные обычно на типах *шаровых упаковок* и видах *родственности структур*; 7) на основе сетей полиморфных и морфотропных переходов; 8) по классам химических соединений.

КЛАССЫ ЛАУЭ. Классы симметрии (*точечные группы симметрии*) дифракционной картины, определяемые *кристаллографическим классом* (ТГС

кристалла) и законом Фриделя (законом centrosимметричности дифракционной картины). Существует 11 классов Лауэ, распределенных по *сингониям* следующим образом: $\bar{1}$ (триклинная), $2/m$ (моноклинная), $m\bar{3}m$ (ромбическая), $\bar{3}$, $\bar{3}m$ (тригональная), $4/m$, $4/m\bar{3}m$ (тетрагональная), $6/m$, $6/m\bar{3}m$ (гексагональная), $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$ (кубическая).

КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ (гомеополярная связь). Тип *химической связи* между двумя атомами, возникающей при обобществлении принадлежащих им валентных электронов. Число обобществленных электронных пар называют **кратностью** связи. При образовании ковалентной связи между одинаковыми атомами связывающие электроны в равной степени принадлежат обоим атомам (**неполярная** связь), если же атомы разные, то электроны связи смещены в сторону более электроотрицательного атома (**полярная** связь). Важнейшие свойства ковалентной связи – насыщаемость (существование предела числа связей) и пространственная направленность, определяющие низкие координационные числа (обычно КЧ = 1-6) в ковалентных соединениях. Ковалентная связь характерна для соединений неметаллов (Cl_2 , S_8 , BN , H_2O , SiS_2 , PCl_3 , HNO_3 , органические и другие молекулы), соединений неметаллов и металлов с низкой электроположительностью или с высокими степенями окисления (BeO , HgS , BiBr_3 , OsO_4 , VOCl_3), а также координационных соединений (близкую к ковалентной связь металл-лиганд называют **донорно-акцепторной**). В некоторых соединениях (бораны, π -комплексы, кластеры) ковалентная связь осуществляется более чем двумя атомами (**многоцентровая** связь). Длины ковалентных связей лежат в пределах 0,7-4,3 Å и обычно соответствуют сумме *ковалентных радиусов* связанных атомов. Энергии одинарных ковалентных связей (кДж/моль) в молекулах: Cs_2 (38), Cl_2 (240), H_2 (430).

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ. Кристаллы, все атомы которого соединены *ковалентными связями* или построены из ковалентно связанных *структурных единиц*, сцепленных *ван-дер-ваальсовыми силами*. Наиболее многочисленную группу ковалентных кристаллов составляют **молекулярные кристаллы**, характерные для большинства органических и координационных соединений. В неорганических ковалентных кристаллах чаще встречаются полимерные *мотивы структур*: координационные (вюрцит и сфалерит ZnS), каркасные (пирит FeS_2), слоистые (CdI_2), цепочечные (серый селен, HgO).

КОВАЛЕНТНЫЕ РАДИУСЫ. *Кристаллохимические радиусы* атомов в соединениях неметаллов (и некоторых металлов) с *ковалентной связью*. Определяются как половина длины одинарной химической связи $X-X$. Зависят от типа гибридизации, увеличиваются с ростом *координационного числа* атома и уменьшаются при возрастании кратности связи. Ковалентный ради-

ус для двойной связи сокращается по сравнению с одинарной связью на 12-14 %, для тройной – на 20-22 %.

КОВАРИАНТНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ. Линейное преобразование величин, связанное с *преобразованием координатных систем*, при котором матрица преобразования совпадает с матрицей перехода от старых координатных осей к новым. По ковариантному закону, кроме осей ячейки, преобразуются *индексы Миллера* кристаллографических плоскостей.

КОГЕРЕНТНОСТЬ (*coherency*). 1) Совпадение рассеянных (дифрагированных) волн по фазе или отличие их на целое число длин волн. При дифракции излучения (например, рентгеновского) на кристалле когерентность рассеяния наблюдается в пределах одного блока *мозаичной структуры* кристалла. 2) Структурное или кристаллографическое соответствие фрагментов (блоков, *модулей*) двух разных веществ, являющееся необходимым условием их срастания в едином твердом теле, что наблюдается при образовании *фрагментарных структур, аномальном изоморфизме, эпитаксии*, топотактических реакциях и т. д.

КОНГРУЭНТНЫЙ (*congruent*). Признак, относящийся к фигурам, которые можно совместить перемещением в пространстве (наложением).

КОНТРАВАРИАНТНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ. Линейное преобразование величин, связанное с *преобразованием координатных систем*, при котором матрица преобразования является транспонированной обратной матрицей перехода от старых координатных осей к новым. По контравариантному закону преобразуются *кристаллографические индексы узлов, узловых рядов и координаты точек*.

КООРДИНАТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ. Кристаллографические направления, параллельные осям *кристаллографической координатной системы*.

КООРДИНАТЫ АТОМА. Тройка чисел x, y, z , выраженных в долях ребер ячейки решетки a, b, c и определяющих положение радиус-вектора точки M – центра данного атома: $r_{OM} = xa + yb + zc$. Если $0 \leq x, y, z \leq 1$, то точка M находится в пределах ячейки. Фиксированные *закрытыми элементами симметрии* координаты точек частных ПСТ часто выражают рациональными дробями ($1/2, 1/3, 3/4, 5/8$ и др.).

КООРДИНАЦИОННАЯ СТРУКТУРА. *Кристаллическая структура*, в которой все атомы связаны непрерывной сеткой химических связей практически равной длины. Обычно *структурные единицы* таких кристаллов – симметрично эквивалентные атомы (одноатомные ионы) одного или двух сортов, составляющие *гомодесмическую структуру*. Примеры: алмаз, NaCl, SiO₂.

КООРДИНАЦИОННАЯ СФЕРА. Атомы, окружающие данный атом (обычно в молекуле или кристалле) в определенном интервале расстояний от него. Самые близкие соседи входят в **первую координационную сферу** (их число называется *координационным числом*, а их фигура – обычно *координационным полиэдром*), следующие по дальности – во **вторую координационную сферу** и т. д. В координационной химии принято непосредственно связанные с центральным атомом лиганды (не обязательно одноатомные) относить к **внутренней координационной сфере**, а более далекие лиганды, связанные уже с лигандами первой координационной сферы – к **внешней координационной сфере**. Различают два типа координационных сфер – **открытые** (при числе ближайших соседей не более трех, а также в случае их компланарного или одностороннего расположения относительно центрального атома) и **закрытые** (представляемые координационным полиэдром). Компланарную конфигурацию первой координационной сферы называют **плоской**, а одностороннюю – **зонтичной** или **пирамидальной**. Координационные сферы можно выделить и в структурах жидкостей и аморфных тел, где их радиусы совпадают с положениями пиков функции радиального распределения.

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО. Число ближайших к данному атому соседних атомов (лигандов) в кристаллической структуре или молекуле, обычно связанных с ним химическими связями. Совокупность таких соседей образует первую *координационную сферу*. Значение КЧ может колебаться в интервале от 1 до 18 (иногда и более). Низкие КЧ (обычно 1-6) характерны для молекул и ковалентных кристаллов, в *ионных кристаллах*, кристаллах инертных газов, металлах и интерметаллидах наиболее часто встречаются КЧ = 6, 8, 12 и 14. Понятие среднего координационного числа (оно может быть нецелочисленным) используется при описании структур жидкостей и аморфных тел. Понятие координационного числа ввел швейцарский химик А. Вернер (A. Werner, 1893).

КООРДИНАЦИОННЫЙ БАЛАНС. 1) Строго выполняющееся линейное соотношение между *координационными числами* и стехиометрическими коэффициентами в бинарных и более сложных соединениях. Например, для соединения состава $A_m B_n$ со связями $A-B$ справедливо соотношение $m \cdot \text{КЧ}(A) = n \cdot \text{КЧ}(B)$. В более общем случае ионно-ковалентного кристалла состава $A_a B_b \dots X_x Y_y \dots$ с катионами A, B, \dots и анионами X, Y, \dots имеем $a \cdot \text{КЧ}(A) + b \cdot \text{КЧ}(B) + \dots - 2N_{\text{кат}} = x \cdot \text{КЧ}(X) + y \cdot \text{КЧ}(Y) + \dots - 2N_{\text{ан}}$, где $N_{\text{кат}}$ – число связей катион-катион, $N_{\text{ан}}$ – число связей анион-анион в *формульной единице* соединения. 2) Аналогичное соотношение между соседними атомами A и B , принадлежащими к разным ПСТ (**локальный координационный баланс**): $a \cdot \text{КЧ}_B(A) = b \cdot \text{КЧ}_A(B)$, где a и b – кратность ПСТ атомов A и B соответствен-

но, $KЧ_B(A)$ и $KЧ_A(B)$ – соответственно число атомов B вокруг атома A и число атомов A вокруг атомов B .

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИЭДР. Замкнутый многогранник, вершинами которого являются ближайшие к данному атому соседние атомы (лиганды) в кристаллической структуре. Число вершин КП равно *координационному числу* центрального атома. Такой полиэдр может образоваться, если число ближайших соседей атома не менее четырех и они не расположены в одной плоскости с центральным атомом или по одну сторону от него (**замкнутая** форма *первой координационной сферы*). В противном случае атомы-лиганды образуют незамкнутую фигуру (**открытую координационную сферу**). Наиболее распространенные КП имеют треугольные или четырехугольные грани. Координационные полиэдры только с треугольными гранями иногда называют **нормальными** (термин Н. В. Белова, 1947), **триангулированными** КП или **дельтаэдрами**.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ (линейный коэффициент поглощения). Величина μ (обычно измеряемая в мм^{-1} или см^{-1}), обратная расстоянию, на котором монохроматическое излучение ослабляется в e раз. В соответствии с этим интенсивность излучения I , прошедшего слой вещества толщиной s , связана с интенсивностью падающего излучения I_0 законом Бугера $I = I_0 \exp(-\mu s)$. Коэффициент поглощения *рентгеновского излучения*, рассчитанный для данного кристаллического вещества, возрастает с увеличением длины волны λ , атомных номеров элементов, входящих в состав кристалла и его плотностью.

КОЭФФИЦИЕНТ ПРИВЕДЕНИЯ К АБСОЛЮТНОЙ ШКАЛЕ (фактор абсолютирования). Коэффициент пропорциональности между экспериментальными и вычисленными величинами *структурных амплитуд* или их квадратов. Обычно определяется в процессе *уточнения структуры*, играя роль одного из *структурных параметров*.

КОЭФФИЦИЕНТ УПАКОВКИ (коэффициент плотности упаковки). Доля пространства, занятая частицей (атомом, ионом, молекулой) в структуре: $k = Z \cdot V_{\text{част}} / V_{\text{яч}}$ (Z – число частиц в *ячейке решетки*, $V_{\text{част}}$ – объем частицы, $V_{\text{яч}}$ – объем ячейки). Объем частицы определяют, ограничивая их одним из видов *кристаллохимических радиусов* (чаще всего – ван-дер-ваальсовыми радиусами).

КРАТНОСТЬ ПОЗИЦИИ (*multiplicity*). Число точек, которые преобразуются друг в друга всеми *операциями симметрии* данной *группы симметрии*. Для *пространственных групп симметрии* кратность ПСТ и порядок группы симметрии относят к *ячейке Бравэ*.

КРИСТАЛЛ. Твердое тело, отличающееся присутствием как ближнего, так и дальнего порядка (см. *ближний и дальний порядок*). Кристаллы – равновесная форма твердого состояния вещества. Для кристаллов характерны *анизотропия* свойств и способность самоограняться при своем образовании, являющиеся выражением его регулярной *кристаллической структуры*, построенной на основе *кристаллической решетки* и *кристаллографической симметрии*.

КРИСТАЛЛИТЫ. Мелкие монокристаллические зерна (обычно размерами 10^{-6} - 10^{-2} мм), составляющие металлические слитки, горные породы, минералы, *поликристаллы* и другие кристаллические образования.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА (*crystal lattice*). Трехмерно-периодическое пространственное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул), слагающих кристалл. Ее формально-математическим выражением является *решетка* кристалла.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. Конкретное пространственное расположение атомов в кристалле. Как правило, это расположение усреднено по времени и пространству и отвечает среднестатистическим максимумам электронной или ядерной плотности кристалла. Идеализированная математическая форма расположения атомов в кристалле, описанная набором *атомных позиций* в рамках *кристаллической решетки* и одной из 230 *пространственных групп симметрии*, соответствует *идеальной структуре*. Различают полностью *упорядоченные структуры*, в которых каждая атомная позиция нацело заселена атомами одного сорта, и *разупорядоченные структуры*, где присутствуют атомные позиции, не полностью заселенные односортными атомами. Разные аспекты кристаллической структуры рассматривают в рамках различных *моделей структуры*. Локальные особенности *микроструктуры* кристалла отвечают *реальной структуре*. Экспериментально кристаллическую структуру определяют методами *структурного анализа*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. *Группа симметрии*, совместимая с симметрией *кристаллической решетки*. В соответствии с этим в кристаллографической группе могут присутствовать *оси симметрии* только 1-го, 2-го, 3-го, 4- и 6-го порядков. Кристаллографические группы делятся на *точечные* (группы симметрии внешней формы кристаллов, *кристаллографические классы*) и *пространственные группы симметрии*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ КООРДИНАТНАЯ СИСТЕМА.
1) Система координат, направления осей которой совпадают с особыми (максимально симметричными) направлениями кристалла, а длины осей

подчиняются симметрии кристалла или равны (пропорциональны) ребрам его *ячейки Бравэ*. Начало координат выбирается в центре инверсии или в наиболее симметричной точке (*особой точке*). Углы и длины осей таких координатных систем определяют *сингонию* кристалла. 2) Система координат, связанная с выбором данной *ячейки решетки* и ее *установки* (наиболее часто – ее ячейки Бравэ или *элементарной ячейки*).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, совместимая с симметрией *кристаллической решетки*. В соответствии с этим требованием кристаллографическими могут быть только операции симметрии, соответствующие *трансляциям, инверсии*, отражениям от *плоскостей симметрии* и поворотам вокруг простых, инверсионных и винтовых *осей симметрии* 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛОСКОСТЬ. Плоскость в кристалле, параллельная одной из *узловых сеток* и поэтому имеющая тождественные этой сетке (узловой плоскости) *индексы Миллера*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ. *Позиция* точки относительно элементов симметрии *кристаллографической группы симметрии*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ. Симметрия, характерная для кристаллов, то есть удовлетворяющая требованиям *кристаллической решетки*. В соответствии с этим к кристаллографическим *элементам симметрии* относятся *центр инверсии, оси симметрии* второго, третьего, четвертого и шестого порядков и *плоскости симметрии*. Кристаллографическими *группами симметрии* являются 32 *кристаллографических класса* и 230 *пространственных групп симметрии*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ (КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ) СИСТЕМА. Принятое в англоязычной литературе название *сингонии (crystal system)*.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ БАЗЫ ДАННЫХ. Компьютерные базы данных, содержащие кристаллографические, структурные и рентгенодифракционные характеристики простых и сложных веществ. Структурная информация распределена по международным базам данных **CRYSTMET** (металлы и сплавы, около 70 тыс. структур), **ICSD** (неорганические соединения и минералы, около 60 тыс. структур), **CSD** (органические и металлоорганические соединения, более 260 тыс. структур), **PDB** (белки, более 17 тыс. структур), **NDB** (нуклеиновые кислоты, около 1500 структур), **MINCRYST** (минералы, более 6 тыс. структур). Структурные типы неорганических соединений (более 40 тыс. СТ) представлены в базе **TYPIX**, а стандартные порошковые рентгенограммы кристаллических веществ (более 280 тыс. фаз) приведены в базах данных **ICDD**.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИНДЕКСЫ. Тройки целых чисел, определяющие положения *узлов, узловых рядов* (прямых, направлений) и *узловых сеток* (плоскостей) *кристаллической решетки* относительно осей *кристаллографической координатной системы*. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узлов, направлений и плоскостей записывают четырьмя индексами (сумма первых трех индексов при этом равна нулю), что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в базисной плоскости.

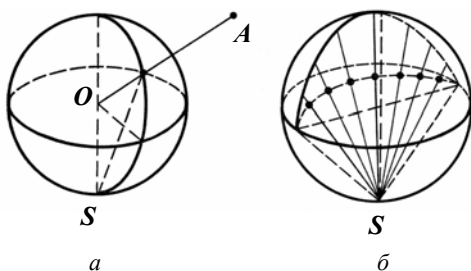


Рис. 9. Стереографическая проекция: а - изображение прямой; б - изображение плоскости.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЕКЦИИ. Проекция кристалла, *кристаллической структуры* и/или их элементов симметрии на сферу или плоскость. Кристаллическую структуру, условно представленную шаростержневой моделью, в КП, атомных сетках, *картами электронной плотности* и т. п., обычно проектируют на кристаллографическую плоскость или вдоль кристаллографическо-

го направления (чаще всего это грань *ячейки Бравэ* или ее ребро). В случае кристалла или *точечной группы симметрии* его центр или ее *особую точку* помещают в центр сферы, их элементы – направления и плоскости – переносят параллельно в центр, тогда пересечения направлений со сферой дадут точки, а плоскостей – окружности большого круга (**сферическая проекция**). Для получения плоской проекции один из полюсов *S* большого круга соединяют лучами со сферическими проекциями направлений или плоскостей, тогда точки пересечения лучей с экваториальной плоскостью дадут **стереографическую проекцию**, где направления выразятся точками, а плоскости – дугами (рис. 9). Стереографическую проекцию, где проектируемые грани кристалла заменены направлениями их нормалей, называют **гномостереографической проекцией**. *Пространственную группу симметрии* изображают в виде проекции вдоль оси *c* условной ячейки Бравэ вместе с нанесенными на ней символами элементов симметрии. Стандартные проекции ТГС и пр. гр. приведены в «*Интернациональных таблицах по кристаллографии*».

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ КЛАСС (*crystal class*). Кристаллографическая *точечная группа симметрии*, т. е. такая ТГС, которая совместима с *кристаллической решеткой* и, следовательно, отвечает ТГС кристалла. Известны 32 кристаллографических класса, распределенные по 7 *сингониям*

(см. табл.). Класс с наивысшей симметрией (симметрией решетки) в каждой сингонии называют **голоэдрическим**. Кристаллографические классы впервые выведены И. Ф. Х. Гесселем в 1830 г., классический вывод дал русский ученый А. В. Гадолин в 1867 г.

Сингония	Обозначение по Герману-Могену (Шенфлису)
Триклинная	1 (C_1), $\bar{1}$ (C_i)
Моноклиная	2 (C_2), m (C_s), $2/m$ (C_{2h})
Ромбическая	222 (D_2), $mm2$ (C_{2v}), mmm (D_{2h})
Тригональная	3 (C_3), $\bar{3}$ (S_6), 32 (D_3), $3m$ (C_{3v}), $\bar{3}m$ (D_{3d})
Тетрагональная	4 (C_4), $\bar{4}$ (S_4), $4/m$ (C_{4h}), 422 (D_4), $4mm$ (C_{4v}), $\bar{4}2m$ (D_{2d}), $4/mmm$ (D_{4h})
Гексагональная	6 (C_6), $\bar{6}$ (S_3), $6/m$ (C_{6h}), 622 (D_6), $6mm$ (C_{6v}), $\bar{6}m2$ (D_{3h}), $6/mmm$ (D_{6h})
Кубическая	23 (T), $m\bar{3}$ (T_h), 432 (O), $m\bar{3}m$ (O_h)

Примечание. Полуужирным шрифтом выделены голоэдрические классы.

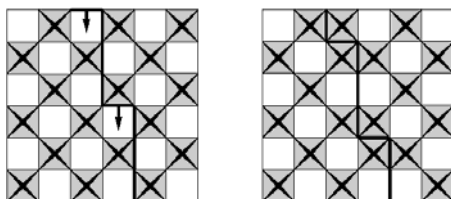


Рис. 10. Кристаллографический сдвиг (схема): а – исходный структурный тип ReO_3 ; б – структурный тип Mo_9O_{26} .

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ СДВИГ (*crystallographic shear*).

Разрыв и смещение двумерных блоков каркасной структуры параллельно некоторым кристаллографическим плоскостям (**плоскостям кристаллографического сдвига**) с образованием новой структуры. Такое преобразование может быть формальной *структурно-генетической операцией*

или может возникать реально из-за «скальвания» структуры по ее плоским дефектам – местам концентрации анионных вакансий (**дефектам Уодсли**), что превращает дефектную структуру в полностью упорядоченную **структуру кристаллографического сдвига**. В ряде случаев исходная структура претерпевает два разных (обычно приблизительно перпендикулярных) кристаллографических сдвига, что приводит к так называемым *блочным структурам*, характерным для Nb_2O_5 и смешанных оксидов ниобия. Общие формулы фаз кристаллографического сдвига зависят от состава и структуры исходной фазы, индексов плоскости и направления сдвига, а также величины блоков-модулей. При постоянстве плоскостей сдвига и изменении размеров сдвигаемых (скальваемых) блоков возникают *гомологические ряды* структур (фаз) кристаллографического сдвига. Такие фазы на основе СТ TiO_2 (рутил) и ReO_3 характерны для оксидов Ti, V, Mo, W с общими формулами M_nO_{2n-1} , M_nO_{3n-1} или M_nO_{3n-2} (см. рис. 10). Впервые фазы кристаллогра-

фического сдвига обнаружены среди таких оксидов шведским ученым А. Магнели и сотр. (A. Magneli et al., 1953), а представление о кристаллографическом сдвиге введено австралийским ученым А. Д. Уодсли (A. D. Wadsley, 1958).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. Направление в кристалле, параллельное одному из *узловых рядов* и поэтому имеющее тождественные этому ряду (узловой прямой) индексы.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Наука о кристаллах, их образовании, морфологии, строении, симметрии и физико-химических свойствах. Кристаллография, оформившаяся в самостоятельную дисциплину во второй половине XVIII в., решает следующие задачи: 1) исследование геометрии внешней формы и внутреннего строения кристаллов; 2) изучение процессов зарождения, роста, растворения и дефектообразования в кристаллах и их выращивание для практических целей; 3) экспериментальное определение внутреннего строения кристаллов; 4) изучение взаимосвязей между геометрией внешней формы кристаллов, их внутреннего строения и симметрии с физическими свойствами кристаллов. В соответствии с перечисленными задачами кристаллографию подразделяют на *геометрическую кристаллографию*, кристаллогенезис и прикладную кристаллографию, *структурную кристаллографию*, физическую кристаллографию (*кристаллофизику*). Математический аппарат кристаллографии – *кристаллическая решетка*, *кристаллографическая симметрия*, термодинамика, теория групп и матричное (тензорное) исчисление. Основные экспериментальные методы кристаллографии – *оптическая и электронная микроскопия*, *дифракционные методы*, спектроскопические методы, исследования дефектов роста, *полиморфных превращений*, механических, оптических (см. *кристаллооптика*), акустических и др. свойств. Для современной кристаллографии характерно комплексное изучение идеальной и *реальной структуры* кристаллов и пленок, процессов их роста и поиск новых свойств в целях практического применения. Кристаллографией исследуются также *поликристаллы*, керамики, некристаллические твердые тела (полимеры, *жидкие кристаллы*, *квазикристаллы*, стекла, жидкости и др.). Рождение кристаллографии датируется 1669 г., когда датский ученый Н. Стенон открыл *закон постоянства двугранных углов*; термин «кристаллография» впервые использовал швейцарский ученый М. А. Капеллер (M. A. Capeller, 1719) для описания кварца.

КРИСТАЛЛООПТИКА. Пограничная область оптики и *кристаллофизики*, изучающая законы распространения света в кристаллах. Характерными для кристаллов явлениями, изучаемыми кристаллооптикой и отражающими их *анизотропию*, являются поляризация и преломление света, вращение плоскости поляризации, *двулучепреломление* и др. Датой рождения кристаллооп-

тики считается 1669 г., когда датский ученый Э. Бартолин (E. Bartholin) открыл *двулучепреломление* в кальците CaCO_3 .

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ (В КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ). Второй этап анализа структуры, связанный с анализом взаимного расположения *структурных единиц* кристалла и их сопоставлением с другими структурами. Этот этап решает задачи: 1) определения типа укладки структурных единиц, характера связей между ними, структурных пустот; 2) изучения закономерностей в изменении *мотивов структур* в отдельных классах соединений в целях кристаллохимической систематики; 3) установления взаимосвязей между дальним порядком, типом укладки структурных единиц, пространственной симметрией и физико-химическими свойствами кристалла; 4) получения данных для квантово-химических и термодинамических расчетов твердого тела, а также для направленного синтеза новых веществ и материалов.

КРИСТАЛЛОФИЗИКА. Наука, являющаяся разделом *кристаллографии* и изучающая взаимосвязи геометрии внешней формы кристаллов, их внутреннего строения, *анизотропии* и *кристаллографической симметрии* с физическими свойствами кристаллов. Физические свойства могут зависеть (**анизотропные свойства**) и не зависеть (**скалярные свойства**) от направления и симметрии кристалла. В кристаллофизике кристалл рассматривается как однородная и анизотропная среда, свойства которой одинаковы в макроскопически различных точках и симметрически эквивалентных направлениях. Симметрия любого свойства кристалла не может быть ниже его ТГС (**принцип Неймана**). Для количественного описания физических свойств в кристаллофизике используется матричное (тензорное) исчисление и теория групп. Кристаллофизика изучает также изменения свойств кристаллов при изменении его симметрии, структуры и термодинамических условий (в том числе при фазовых переходах), исследует дефекты кристаллов и их влияние на свойства, участвует в поиске новых кристаллических материалов. По своим задачам кристаллофизика примыкает к физике твердого тела и *кристаллохимии*. Рождение кристаллофизики датируется 1669 г., когда датский ученый Э. Бартолин (E. Bartholin) открыл *двулучепреломление* в кальците CaCO_3 .

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ (СТРУКТУРНАЯ) ФОРМУЛА. Запись химической формулы кристаллического соединения, в которой отражены его структурные особенности. Единые формы записи еще не выработаны, но чаще всего указывают: 1) координацию или КЧ (в виде верхнего индекса в квадратных скобках или без них); 2) *структурные единицы* кристалла (обычно в квадратных скобках) и их размерность (нижними или верхними индексами 1∞ , 2∞ и 3∞ для цепочечных, слоистых и каркасных мотивов

соответственно); 3) содержание атомных позиций (отмечают виды и/или доли каждого сорта атомов в круглых скобках, вакансии обозначают символом □); 4) степень поделенности вершин *координационного полиэдра* с другими КП (обычно присутствует в стехиометрическом индексе, выраженном дробью КЧ / степень поделенности КП). Примеры: сульфат бария $\text{Ba}^{[12]}\text{S}^{[4]}\text{O}_4^{[S+2\text{Ba}]}$, перовскит $\text{Ca}^{\text{XII}}[\text{Ti}^{\text{VI}}\text{O}_3]_{3\infty}$, пирротин $(\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\square_x)\text{S}$, хлорид натрия $\text{Na}_{6/6}\text{Cl}_{6/6}$.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ. Размерные характеристики атомов (их величины порядка 1 Å), основанные на представлении об атомах как соприкасающихся шарах и позволяющие приближенно оценивать меж-атомные (межъядерные) расстояния в молекулах и кристаллах. Обычно принимается, что расстояние между связанными атомами *A* и *B* не зависит от ближайшего окружения и состава вещества и равно сумме кристаллохимических радиусов этих атомов (**аддитивность радиусов**), представляющих собой касающиеся жесткие «сферы действия» сил связи для данных КЧ и порядка связи. Кристаллохимические радиусы могут зависеть от *координационного числа*, валентного состояния атомов и порядка связи. В зависимости от того, какие силы действуют между атомами *A* и *B* (см. *химическая связь*) различают *атомные радиусы*, *металлические радиусы*, *ионные радиусы*, *ковалентные радиусы*, *ван-дер-ваальсовы радиусы*.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. Рассмотрение и сравнение (в основном геометрическое) *кристаллических структур* с целью выявления закономерностей в расположении атомов и *структурных единиц* и взаимосвязей строения кристалла с составом и свойствами. При анализе обычно выделяют два уровня: *стереохимический аспект* и *кристаллоструктурный аспект*.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ (*crystal chemistry*). Наука, выделившаяся из *кристаллографии* после открытия *рентгеноструктурного анализа* в 1912 г. и изучающая закономерности пространственного расположения и химического взаимодействия атомов в кристаллах, взаимосвязи их состава и свойств со строением. Кристаллохимия решает следующие задачи: 1) установление атомного строения кристаллов, описание типов химической связи в них, систематика структур; 2) выяснение причин устойчивости структур, законов и правил их образования в зависимости от природы составляющих кристалл частиц; 3) изучение закономерных связей между физико-химическими свойствами кристаллов, их строением и характером химической связи; 4) моделирование и прогнозирование структур, использование кристаллохимической информации для направленного синтеза новых веществ и материалов. Теоретическая база кристаллохимии – *кристаллическая решетка*, *пространственные группы симметрии*, термодинамика и теория химиче-

ской связи, экспериментальная – *дифракционные методы* (главным образом *рентгеноструктурный анализ*). В кристаллохимии наиболее широко используется геометрический подход (см., например, *кристаллохимические радиусы, принцип плотной упаковки* атомов и молекул), некоторые наиболее простые структуры удастся предсказывать путем минимизации потенциальной или свободной энергии решетки.

КРИТЕРИИ ПРАВИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ. Набор признаков, косвенно подтверждающих правдоподобность модели структуры: 1) согласие (в пределах экспериментальных ошибок) между наблюдаемыми и вычисленными по модели *структурными амплитудами*, обычно подтверждаемое низким *фактором недостоверности* ($R \leq 0,05$); 2) экстремумы заключительной разностной карты *электронной плотности* не должны превышать ожидаемых погрешностей определения *электронной плотности* (считается, что это не превышает половины максимума пика самого легкого атома структуры); 3) отсутствие аномалий в *атомных параметрах*, межатомной геометрии, найденном химическом составе, соответствие измеренной и вычисленной плотностей кристалла.

КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУРЫ. Полуэмпирические правила и ограничения, выведенные главным образом для неорганических *ионных кристаллов* и касающиеся допустимых вариантов взаимного расположения катионов и анионов. Большинство этих правил было сформулировано на ограниченном структурном материале в 1920-х гг. и не все из них прошли проверку временем (см., например, *правила Полинга*). Наиболее важные критерии устойчивости ионных кристаллов сводятся к следующим: 1) расстояние катион-анион в КП определяется суммой ионных радиусов, а КЧ – их отношением (**первое правило Полинга**); 2) сумма *валентных усилий* катионов, сходящихся на анионе, равна валентности аниона (**второе правило Полинга**); 3) распределение катионов и анионов в структуре максимально равномерно и характеризуется наибольшим возможным объемом (**правило О'Киффа**). Следует иметь в виду, что приведенные правила могут быть применимы лишь к ограниченному кругу относительно простых структур (в основном оксидов и фторидов).

КУБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ (*кубическая система, cubic system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием четырех осей симметрии третьего порядка. Кристаллы, принадлежащие к кубической сингонии, имеют примитивную, объемноцентрированную или гранецентрированную *ячейку Бравэ* с параметрами $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (оси 2-го или 4-го порядка направлены вдоль ребер куба) и относятся к 5 ТГС ($23, m \bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$, $m \bar{3} m$) и 36 пр. гр.

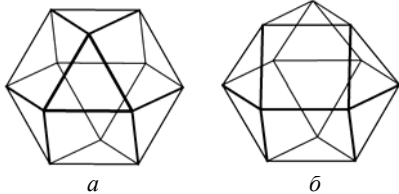


Рис. 11. Кубооктаэдры: а – архимедов кубооктаэдр; б – гексагональный кубооктаэдр.

КУБООКТАЭДР (*cuboctahedron*).

1) Один из *полуправильных многогранников* (**архимедов кубооктаэдр**), являющийся комбинацией куба и октаэдра и имеющий 8 правильных треугольных и 6 квадратных граней, 24 ребра и 12 вершин (рис. 11а). **Симметрия кубооктаэдра O_h** . (Кубооктаэдр – КП кубической *плотнейшей упаковки*. 2) Производный от предыдущего многогранника полиэдр с тем

же количеством граней, ребер и вершин – **гексагональный кубооктаэдр** (симметрия $D_{3h} = \bar{6}m2$), отличающийся от первого поворотом вокруг тройной оси на 60° верхней половины полиэдра относительно нижней (рис. 11б). Гексагональный кубооктаэдр (антикубооктаэдр) – КП гексагональной *плотнейшей упаковки*. 3) Иногда употребляемое название одного из *полуправильных многогранников* Архимеда – **усеченного октаэдра (кубооктаэдра Кельвина** или федоровского кубооктаэдра).

ЛАНТАНОИДНОЕ СЖАТИЕ (*lanthanide contraction*). Последовательное уменьшение ионных радиусов Ln^{3+} при возрастании атомного номера. Независимо открыто норвежским кристаллохимиком В. М. Гольдшмидтом и венгерским химиком Г. Хевеши (V. M. Goldschmidt, G. Hevesy, 1924). Аналогичный эффект наблюдается и у актиноидов.

ЛАУЭГРАММА. Рентгенограмма (обычно на фотопленке), полученная с неподвижного кристалла при прохождении через него полихроматического рентгеновского излучения. Название дано в честь М. фон Лауэ, который предложил такой способ регистрации рассеянного рентгеновского излучения от кристалла, что привело к открытию дифракции рентгеновских лучей кристаллами на примере $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M. von Laue, 1912).

ЛЕНТА. Бесконечная в одном измерении совокупность химически связанных атомов, состоящая из двух и более параллельных полимерных цепей, соединенных между собой поперечными мостиковыми связями.

ЛИБРАЦИЯ. Форма теплового движения большой амплитуды, соответствующая маятниковобразному колебанию молекулы или сложного иона. Характерна для слабо связанных в структуре небольших молекул и конечных ионов (HCl , CH_4 , H_2O , CN^- , NH_4^+ и др.) при повышенных температурах, когда размах таких колебаний может достигать $10\text{-}20^\circ$ и более.

МАГНИТНАЯ СИММЕТРИЯ. Точечная симметрия магнитно упорядоченного кристалла или симметрия пространственного расположения маг-

нитных моментов атомов (ионов) в таком кристалле. В простейших случаях *магнитного упорядочения* с **коллинеарным расположением** магнитных моментов соответствующая симметрия складывается из обычных *групп симметрии*, описывающих точечную симметрию кристалла или взаимное расположение атомов, дополненных операциями *антисимметрии* обращения магнитного момента. Существует 122 точечных группы и 1651 пр. гр. магнитной симметрии (включают обычные 32 ТГС и 230 пр. гр.). Для описания магнитной симметрии неколлинеарных магнетиков используется более сложный симметричный аппарат (цветная симметрия, многомерная симметрия и т. д.).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА. Пространственное расположение магнитных моментов атомов (ионов) в кристалле с *магнитным упорядочением*. Оно описывается *кристаллической структурой*, дополненной взаимным расположением магнитных моментов атомов (рис. 12). В целом магнитная структура описывается *магнитной ячейкой* и *магнитной симметрией*. Магнитную структуру обычно изучают с помощью магнитной *нейтрографии*. При различии периодов и симметрии кристаллической и магнитной структур последняя проявляется в виде дополнительных максимумов на нейтронограмме (**магнитных рефлексов**).

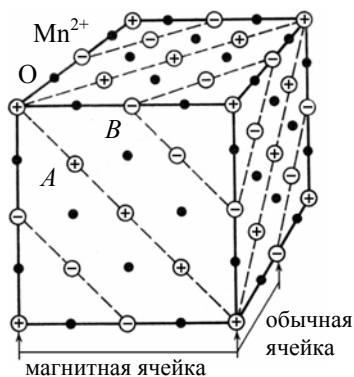


Рис. 12. Магнитная структура MnO . Магнитные моменты ионов Mn^{2+} в положениях A и B антипараллельны и лежат в плоскости (111).

МАГНИТНАЯ ЯЧЕЙКА. Ячейка решетки, описывающей трехмерное периодическое расположение магнитных моментов атомов в *магнитной структуре* кристалла. В простейших случаях обычная (кристаллографическая) и магнитная ячейки совпадают, однако при некоторых видах *магнитного упорядочения* кристаллографически трансляционно эквивалентные атомы становятся магнитно неэквивалентными и соответствующая магнитная ячейка будет кратно увеличенной (модулированной) по сравнению с кристаллографической (рис. 12). В наиболее сложных случаях периоды магнитной и кристаллической структур не кратны друг другу; и тогда говорят о магнитно *несоразмерных структурах*. Магнитную ячейку определяют с помощью *нейтрографии*. При различии периодов идентичности кристаллографической и магнитной ячеек последняя проявляет себя в виде дополнительных максимумов на нейтронограмме (**магнитных рефлексов**).

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ. Упорядочение магнитных моментов атомов (ионов) в структуре магнитного кристалла. Магнитно упорядоченные вещества отличаются как от диамагнетиков, у которых все атомы имеют скомпенсированные спины электронов, так и от парамагнетиков, у которых магнитные моменты атомов ориентированы беспорядочно. По типу упорядочения различают *антиферромагнетики*, *ферримагнетики*, *ферромагнетики* с **коллинеарным расположением** магнитных моментов, некол-

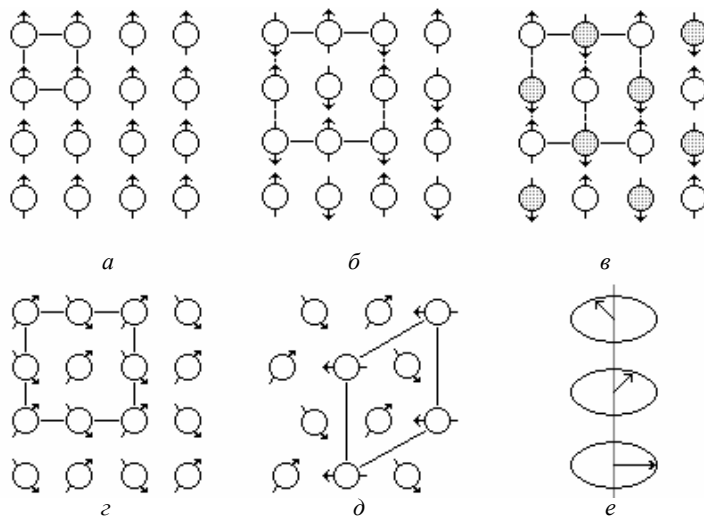


Рис. 13. Некоторые виды магнитного упорядочения: а – ферромагнитное; б – антиферромагнитное; в – ферримагнитное; г – неколлинеарное (слабоферромагнитное); д – неколлинеарное (многоугольное); е – спиральное.

линейные магнетики, спиральные магнетики и другие магнитно упорядоченные кристаллы. Некоторые типы магнитного упорядочения представлены на рис. 13. Пространственное расположение магнитных моментов атомов в магнитно упорядоченных кристаллах называют *магнитной структурой*.

МАКРОМОЛЕКУЛА. Молекула с большим (10^3 - 10^6 и более) числом атомов. Такие молекулы характерны для полимеров, супрамолекулярных соединений и биологических веществ. Периоды кристаллических решеток таких соединений составляют 50-1000 Å и больше.

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ. Рассеяние *рентгеновского излучения*, нейтронов или электронов под малыми углами ($\theta < 1^\circ$), обусловленное микроненормодностями в твердом теле (обычно размером 50-2000 Å). Малоугловое рассеяние используют для определения размеров и формы макромо-

лекул и их агрегатов (полимеров, белков, вирусов), изучения субмикроростых и мелкодисперсных объектов, распада твердых растворов и др.

МЕЖАТОМНОЕ РАССТОЯНИЕ (В КРИСТАЛЛЕ). Расстояние между максимумами электронной или ядерной плотности кристалла, принимаемых за центры атомов. Квадрат расстояния между двумя такими точками $M_1(x_1y_1z_1)$ и $M_2(x_2y_2z_2)$ равен $d^2 = (M_1M_2)^2 = [(x_1-x_2)\mathbf{a} + (y_1-y_2)\mathbf{b} + (z_1-z_2)\mathbf{c}]^2 = (x_1-x_2)^2a^2 + (y_1-y_2)^2b^2 + (z_1-z_2)^2c^2 + 2(x_1-x_2)(y_1-y_2)abc\cos\gamma + 2(x_1-x_2)(z_1-z_2)acc\cos\beta + 2(y_1-y_2)(z_1-z_2)bcc\cos\alpha$.

МЕЖПЛОСКОСТНОЕ РАССТОЯНИЕ. Расстояние $d(hkl)$ между двумя соседними плоскостями семейства *узловых сеток* кристалла. Выражение для обратного квадрата этой величины равно квадрату вектора *обратной решетки*: $1/d(hkl)^2 = [\mathbf{H}(hkl)]^2 = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)^2 = h^2(a^*)^2 + k^2(b^*)^2 + l^2(c^*)^2 + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* = (a^2b^2c^2/V^2)[(h^2/a^2)\sin^2\alpha + (k^2/b^2)\sin^2\beta + (l^2/c^2)\sin^2\gamma + 2(hk/ab)(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2(hl/bc)(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) + 2(kl/bc)(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)]$, где $V^2 = a^2b^2c^2(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$.

МЕРОЭДРИЯ (*merohedry*). Противоположность *голоэдри* – более низкая по сравнению с ней симметрия, свойственная всем неголоэдрическим ТГС (*кристаллографическим классам*) данной *сингонии*. Каждая мероэдрическая ТГС является подгруппой голоэдрической ТГС.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. Тип *химической связи* в металлах, сплавах, интерметаллидах и родственных соединениях, обусловленный делокализацией части валентных электронов атомов металла (электронов проводимости) по всему объему кристалла. Металлическая связь имеет многоцентровой характер, пространственно не направлена (сферически симметрична) и ненасыщаема, что приводит к стремлению каждого атома металла окружить себя максимальным числом других атомов. Структуры веществ с металлической связью обычно построены по мотиву плотных *шаровых упаковок* атомов металла с высокими КЧ = 6-24. Длины связей в металлах лежат в пределах 2,3-5,4 Å и обычно соответствуют сумме *металлических радиусов* соседних атомов. *Энергия решетки* металлов – десятки килоджоулей на моль (для Cu, Mg и Li – 42, 84 и 160 кДж/моль соответственно).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РАДИУСЫ. *Кристаллохимические радиусы* атомов в металлах, сплавах и интерметаллидах. Считаются равными половине кратчайшего расстояния между атомами в соответствующем металле, зависят от *координационного числа* атома в структуре (стандартным считается КЧ = 12). Если принять металлический радиус для КЧ = 12 за единицу, то для КЧ = 8, 6 и 4 соответствующие радиусы составят 0,98, 0,96 и 0,88.

МЕТОД ДЕБАЯ-ШЕРРЕРА (метод порошка). Метод исследования *полукристаллов* (порошков) с помощью дифракции *рентгеновского излучения*.

Предложен голландским физиком П. Дебаем (P. Debye) и швейцарским физиком П. Шеррером (P. Scherrer) в 1916 г. Согласно методу тонкий пучок монохроматического излучения, дифрагируя на образце, рассеивается им по образующим соосных конусов с углом полураствора 2θ , удовлетворяющим формуле Брэгга-Вульфа, поскольку в отражающем положении одновременно находятся много кристаллитов, произвольно ориентированных вокруг первичного пучка. Для того, чтобы все кристаллиты попали в отражающее положение, образец равномерно вращают перпендикулярно первичному пучку. Рассеянное излучение регистрируют на фотопленке (**дебаеграмма**) или на рентгеновском дифрактометре в виде **дифрактограммы**. Метод Дебая-Шеррера используют для *рентгенофазового анализа*, определения параметров решетки, несовершенств и размеров кристаллитов, анализа *текстуры*, изучения фазовых диаграмм, *полиморфных превращений*, термического расширения, определения *кристаллической структуры* и других целей.

МЕТОД ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ. Метод приближенного определения фазовых углов *структурных факторов* в *рентгеноструктурном анализе*, основанный на сравнении интенсивностей рефлексов исходного кристалла и его изоструктурных или близких по строению производных, обычно содержащих тяжелые атомы. В модифицированном методе изоморфного замещения используют также эффект *аномального рассеяния*, что позволяет получить необходимые данные на одном кристалле, но на разных излучениях. Метод разработан в 1920-1930 гг., но наибольшее развитие и применение получил с 1950-х гг. для определения структур большой сложности, главным образом структур белков. Первые данные о строении молекулы белка – гемоглобина лошади – получены Грином, Ингрэмом и Перутцем (D. W. Green, V. M. Ingram, M. F. Perutz, 1954) с помощью этого метода.

МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ (МНК). Статистический метод подгонки теоретического уравнения к результатам наблюдений, заключающийся в минимизации суммы квадратов отклонений вычисленных величин от наблюдаемых. МНК используют для *уточнения структуры*, чтобы получить значения *структурных параметров*, дающие наилучшее согласие экспериментальных и вычисленных *структурных амплитуд*. В *рентгеноструктурном анализе* монокристаллов большинства соединений отношение числа наблюдаемых рефлексов к числу определяемых из МНК структурных параметров обычно составляет 5-10. При структурном анализе сложных соединений (белков и др.) и поликристаллов это отношение значительно меньше, что снижает точность определения структуры.

МЕТОД РИТВЕЛЬДА (полнопрофильный анализ). Метод *уточнения структуры* по нейтронографическим или рентгеновским дифракционным порошковым данным, основанный на подгонке расчетного профиля экспе-

риментальной порошковой дифрактограммы к экспериментальному. Вклад в вычисленную интенсивность в каждой точке дифрактограммы вносят: 1) *структурный фактор, коэффициент приведения к абсолютной шкале и параметры решетки*; 2) функция формы пика; 3) нуль счетчика и функция фона; 4) поправки на асимметрию пика, *текстуру* и др. Все уточняемые параметры делятся на **профильные** (влияющие на положение пиков и профиль дифрактограммы) и **структурные** (*атомные параметры*). Метод обычно использует готовые *структурные модели* и позволяет проводить уточнение структуры при наличии в образце нескольких фаз; наиболее эффективен для уточнения не очень сложных структур неорганических соединений (например, мелкодисперсных минералов). Метод предложен голландским ученым Х. М. Ритвельдом (H. M. Rietveld, 1967).

МЕТОД ТЯЖЕЛОГО АТОМА. Метод приближенного определения фазовых углов *структурных факторов* в *рентгеноструктурном анализе*, основанный на доминировании в рассеянии *рентгеновского излучения* атомов структуры с наиболее высокими атомными номерами (**тяжелые атомы**). Фазы, вычисленные по положению тяжелых атомов (обычно их определяют одним из методов *расшифровки структуры*), используют для расчета приближенной *карты электронной плотности*, на которой могут проявиться недостающие (обычно более легкие) атомы структуры. Метод наиболее эффективен для определения структур неорганических и координационных соединений.

МИКРОСТРУКТУРА. 1) Зернистое строение металла, сплава, минерала, крупного кристалла. Размеры зерен обычно 10^{-6} - 10^{-2} мм, углы их разориентации составляют несколько градусов. Микроструктура выявляется с помощью микроскопа (оптического или электронного), позволяющего определить форму, ориентировку, а иногда фазовый состав зерен (кристаллитов). 2) Субкристаллитное (масштаба 1-1000 Å) строение вещества, отражающее его *реальную структуру* или *идеальную структуру*. Изучается с помощью *электронной микроскопии* высокого разрешения или *дифракционными методами*.

МНОГОГРАННИК ДИРИХЛЕ-ВОРОНОГО (область Дирихле-Вороного, домен Дирихле-Вороного, *Dirichlet-Voronoi domain*). Выпуклая совокупность точек, каждая из которых ближе к данному атому, чем к другим. Грани такого полиэдра принадлежат плоскостям, перпендикулярным и делящим пополам отрезки, соединяющие данный атом с соседними атомами. Многогранники Дирихле-Вороного заполняют пространство структуры без пропусков. Каждой грани такого многогранника соответствует вершина *координационного полиэдра*, а вершине – структурная пустота. Многогранники Дирихле-Вороного названы в честь немецкого математика П. Дирихле,

который применял такие построения для двух- и трехмерного случаев (P. G. L. Dirichlet, 1850), а также русского математика Г. Ф. Вороного, рассмотревшего многомерный случай в связи с теорией *параллелоэдров* (1908).

МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ. 1) Математическая модель *идеальной структуры*, использующая *кристаллическую решетку, пространственные группы и атомные параметры*; обычно ее получают из данных дифракционного эксперимента и в результате *уточнения структуры*; 2) Масштабное условное представление расположения атомов в кристалле **статической моделью** в виде графов, шариков, стержней, сеток, *координационных полиэдров* и других *структурных единиц*, а также контурных карт *электронной плотности* и им подобным; 3) **Динамическая модель** структуры, дополняющая статическую модель учетом тепловых колебаний, повышенного молекулярного и ионного движения и других смещений атомов. 4) Часто употребляемый синоним *пробной структуры*.

МОДУЛИ. Наиболее крупные фрагменты (блоки) *модулярной структуры*, повторением которых можно воспроизвести *мотив структуры* или ее всю целиком. В структуре может присутствовать один или несколько модулей, стыкующихся друг с другом по определенным геометрическим и симметричным правилам.

МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ (*modulated structures*). *Сверхструктуры*, характеризующиеся увеличением одной, двух или трех трансляций исходной ячейки за счет возникновения волны сдвига или поворота атомных групп (**модуляции**), период которой отличен от периода ячейки. Модуляция сопровождается появлением слабых дополнительных (**спутных**) рефлексов на рентгенограммах и обычно возникает при *полиморфном превращении* типа смещения или порядок-беспорядок, а также при частичном упорядочении в *нестехиометрических соединениях*, интеркаливании или срастании фаз. Модуляция кристаллографической ячейки за счет *магнитного упорядочения* характерна для некоторых *магнитных структур*. Модулированные структуры разделяют на **соразмерные** (периоды ячейки возрастают в целое число раз), **несоразмерные** (периоды ячейки возрастают в иррациональное число раз) и **композитные**, характеризующиеся срастанием двух структур с несоизмерными периодами ячеек. Примеры модулированных структур: соразмерная $\text{RbNbOB}_2\text{O}_5$ (один из параметров структуры типа $\text{CsNbOB}_2\text{O}_5$ увеличен в пять раз), несоизмерная K_2SeO_4 (стабильна при 93-129,5 К), композитная $(\text{SnS})_{1,17}\text{NbS}_2$ (срастание слоев типа NaCl и MoS_2).

МОДУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ (*modular structures*). Сложные структуры, которые можно представить комбинацией отдельных крупных фрагментов или структурных блоков (*модулей*). Отдельными модулями могут быть ко-

нечные блоки, цепи (ленты, ряды) или слои. В случае, если модули представляют собой фрагменты более простых структур, составленную из них модулярную структуру относят к *фрагментарным структурам*. Если разные модулярные структуры отличаются только способами сочленения идентичных модулей, то такие структуры относят к **одномодульным** (в случае различного наложения слоев-модулей у структур одного химического состава говорят о проявлении *политипизма*), а если имеется несколько типов модулей, то их относят к **многомодульным** структурам (частный случай таких структур слоистого типа – *фазы прорастания* или *смешанно-слоистые структуры*). Для образования модулярных структур из достаточно протяженных модулей необходимо, как правило, хорошее геометрическое соответствие (**когерентность**) между поверхностями различных модулей. Для смешаннослойных и других структур со слабыми связями между модулями такое соответствие может быть необязательным. Примеры модулярных структур: вюрцит и сфалерит (гексагональный и кубический политипы ZnS); одномодулярная структура Mo_9O_{26} (рис. 14а); двухмодулярная структура талька $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (рис. 14б).

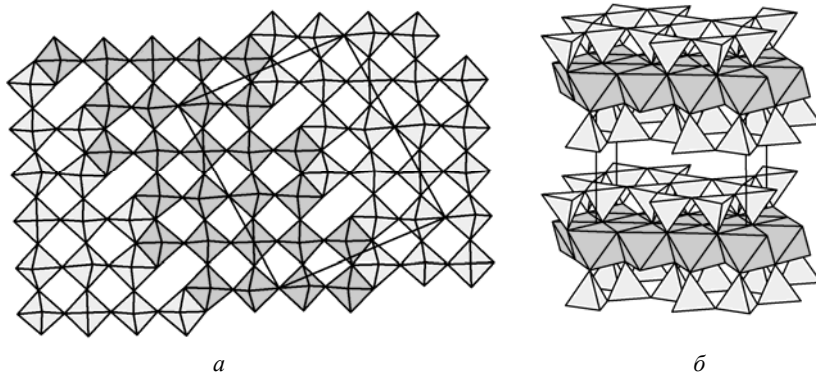


Рис. 14. Модулярные структуры: а – Mo_9O_{26} (фаза кристаллографического сдвига с модулями типа ReO_3); б – тальк $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (модули в виде слоев типа CdI_2 из MgO_6 -октаэдров и слоев связанных вершинами тетраэдров SiO_4).

МОЗАИЧНАЯ СТРУКТУРА (блочная структура). Разбиение кристалла на монокристаллические области (блоки), слабо разориентированные относительно друг друга. Обычно размеры блоков мозаики 10^{-6} - 10^{-2} мм, углы разориентации порядка $0,1^\circ$. При больших углах разориентации блоков (градусы и десятки градусов) их считают зёрнами или *кристаллитами*, определяющими *микроструктуру* вещества. Мозаичная структура ответственна за когерентность дифракционного рассеяния (в пределах одного блока мозаики) и эффекты *экстинкции*.

МОНОКЛИННАЯ СИНГОНИЯ (моноклинная система, *monoclinic system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием одного особого направления, вдоль которого проходит *ось симметрии* второго порядка и/или которому перпендикулярна *плоскость симметрии*. Двойную ось или нормаль к плоскости симметрии направляют либо вдоль оси *b* (**минералогическая установка**), либо вдоль оси *c* (**рациональная установка**). Кристаллы, принадлежащие к моноклинной сингонии, имеют примитивную или базоцентрированную (бокоцентрированную) *ячейку Бравэ* с параметрами в минералогической установке $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ (угол β называют **углом моноклинности**) и относятся к 3 ТГС (2, *m*, 2/*m*) и 13 пр. гр.

МОНОКРИСТАЛЛ (*single crystal*). Крупный (10^{-2} - 10^3 мм) и обычно достаточно хорошо огранный отдельный кристалл с однородной и регулярной внутренней структурой. По степени совершенства реальные монокристаллы подразделяют на немозаичные (обладающие практически *идеальной структурой*) и кристаллы с *мозаичной структурой*. Монокристаллы чаще всего получают рекристаллизацией *поликристаллов*, осаждением из газовой фазы, а также спонтанной (мелкие) или направленной (крупные) кристаллизацией растворов или расплавов.

МОРФОТРОПИЯ (*morphotropy*). Закономерно обусловленное резкое изменение *кристаллической структуры* при постепенном изменении состава. Обычно морфотропию связывают со структурными изменениями в ряду изоформульных соединений (**морфотропном ряду**) или твердых растворов. Например, в ряду хлоридов щелочных металлов MCl ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) переход от $RbCl$ к $CsCl$ сопровождается сменой СТ $NaCl$ (КЧ = 6) на $CsCl$ (КЧ = 8). **Морфотропный переход** может происходить и без изменения состава, у какого-то одного соединения, существующего в двух структурных формах (**автоморфотропия**). Так, в ряду карбонатов MCO_3 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) увеличение ионного радиуса M^{2+} приводит к смене СТ кальцита с $КЧ(M^{2+}) = 6$ на СТ арагонита с $КЧ(M^{2+}) = 9$, происходящем у $CaCO_3$, кристаллизующегося в обеих формах. Понятие морфотропии введено немецким ученым П. Гротом (P. Groth, 1870).

МОТИВ СТРУКТУРЫ (*structure motif*). Общая организация *кристаллической структуры*, определяемая конфигурацией *структурных единиц* кристалла и их взаимным расположением. Выделяют пять основных типов структурных мотивов: 1) с бесконечной сеткой практически одинаковых связей (*координационные структуры*); 2) с отдельными конечными группировками – молекулами, ионами, комплексами и пр. (*островные структуры*); 3) с полимерными цепями или *лентами* (*цепочечные структуры*); 4) с бесконечными слоями (*слоистые структуры*); 5) с бесконечной трех-

мерной сеткой связей части атомов структуры (*каркасные структуры*). Возможны также промежуточные и гибридные мотивы с нечетко выраженными или различными по составу, форме и протяженности структурными единицами (смешаннослойные, ленточно-цепочечные, цепочечно-островные и др.), наиболее известные среди силикатов.

НАПРАВЛЕНИЕ. Вектор, соединяющий две точки симметричной фигуры. Симметрически эквивалентные направления, как и *правильные системы точек*, могут быть общими и частными, их можно характеризовать **кратностью** и **симметрией положения**. Если кратность направления равна 1, его называют **единичным**, а направление, которое не преобразуется в противоположное при действии *операций симметрии* данной *группы симметрии*, является **полярным**. Направление в кристалле, параллельное *узловому ряду* решетки, будет **кристаллографическим**, а если последнее параллельно *оси симметрии* или нормали к *плоскости симметрии*, то оно будет **особым**.

НЕЗАВИСИМАЯ ЧАСТЬ ЯЧЕЙКИ (*асимметрическая единица, asymmetric unit*). Минимальная часть объема элементарной ячейки, размножением которой всеми элементами симметрии пространственной группы можно воссоздать все содержимое ячейки.

НЕЙТРОНОГРАФИЯ. Один из *дифракционных методов* исследования строения вещества, позволяющий получать сведения об атомной и *магнитной структуре* кристаллов с помощью рассеяния (дифракции) тепловых нейтронов на ядрах и магнитных моментах атомов. Нейтронография уступает *рентгеноструктурному анализу* по доступности, стоимости, разрешающей способности, требует больших размеров образца (более 1 мм) в силу меньшей интенсивности излучения. В то же время малое поглощение нейтронов, отсутствие систематической зависимости рассеяния от атомного номера дают возможность более надежного определения положений атомов с близкими атомными номерами и легких атомов в присутствии тяжелых. **Магнитная нейтронография** позволяет изучать расположение магнитных моментов атомов в кристаллической структуре (*магнитную структуру*), величины магнитных моментов, характер магнитных фазовых переходов, распределение спиновой плотности и т. д.

НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ. *Симметрия*, которой присущи *элементы симметрии* пятого, седьмого и более высоких порядков. Такая симметрия несовместима с *кристаллической решеткой* и отсутствует у кристаллов и *кристаллических структур*, для которых характерна *кристаллографическая симметрия*. Примеры некристаллографической симметрии дают ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, фуллерен C_{60} , *квазикристаллы*, некоторые *магнитные структуры* и др. Под некристаллографической симметрией иногда понимают более высокую топологическую или локальную симмет-

рию (*псевдосимметрию*), характерную для некоторых структур или молекул, состоящих из практически одинаковых фрагментов, например структуры семейства перовскита CaTiO_3 , гетерополианионы.

НЕНАБЛЮДАЕМЫЕ ОТРАЖЕНИЯ. Рефлексы, не относящиеся к *систематическим погасаниям*, измеренные интенсивности которых меньше стандартного отклонения для фона в 1-2 раза. Обычно такие отражения исключают из набора данных при решении и *уточнении структуры*.

НЕПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА (непримитивный или центрированный параллелепипед повторяемости, *centred cell*). Ячейка решетки, у которой кроме *узлов* решетки в вершинах присутствуют дополнительные узлы на ребрах, на гранях или в объеме ячейки. Объем непримитивной ячейки пропорционален числу содержащихся в ней узлов (объем, приходящийся на один узел, равен объему *элементарной ячейки*). При подсчете числа узлов в ячейке узлы, находящиеся в вершинах, на ребрах, на гранях и в объеме ячейки берутся с весом 1/8, 1/4, 1/2 и 1 соответственно. Непримитивными ячейками, удовлетворяющими условиям О. Бравэ (*ячейками Бравэ*), являются *базоцентрированная ячейка, боцоцентрированная ячейка, объемноцентрированная ячейка* (по 2 узла на ячейку), *ромбоэдрическая ячейка* (3 узла в ячейке), *гранецентрированная ячейка* (4 узла в ячейке).

НЕСИММОРФНАЯ ГРУППА (*non-symmorphic space group*). *Пространственная группа симметрии*, сходственная ТГС которой не является ее подгруппой. В таких пр. гр. (их число равно 157) *симметрия положения* частных позиций всегда ниже симметрии сходственной ТГС, а в ряде случаев (при наличии только *открытых элементов симметрии*) частные позиции могут вовсе отсутствовать. Несимморфные группы делятся на *гемисимморфные группы* (сохранены поворотные оси сходственной ТГС) и *асимморфные группы* (комплекс поворотных осей сходственной ТГС не сохранен). Примеры несимморфных групп: Pc , $Pna2$, $R\bar{3}$ (гемисимморфные группы), $P2_1$, $Pcca$, $F4_32$ (асимморфные группы).

НЕСОРАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ (*incommensurate structures*). *Модулированные структуры* с увеличенными в иррациональное число раз трансляциями исходной ячейки, что вызвано несоизмеримостью периодов ячейки и волны модуляции. Несоразмерная модуляция сопровождается появлением дополнительных слабых **сателлитных рефлексов** на рентгенограммах, не укладывающихся в кратно увеличенную ячейку, и обычно возникает при *полиморфном превращении* типа смещения или порядок-беспорядок, а также при частичном упорядочении в нестехиометрических соединениях, интеркалировании или срастании фаз. Несоразмерные *магнитные структуры* характерны для ряда упорядоченных магнетиков с неколлинеарным расположением магнитных моментов (например, спиральных магнетиков). Несоразмерные

размерные структуры описывают в рамках формализма $(3+d)$ -мерных сверхпространственных *групп симметрии*, где d – число несоразмерно модулированных периодов ячейки. Примеры несоразмерных фаз (приведены температурные границы существования): K_2SeO_4 (93-129,5 К), $Hg_{3-x}AsF_6$ (ниже 120 К), $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (273-281 К).

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. Твердые фазы переменного состава (*твердые растворы*), образующиеся в двух-, трех- и многокомпонентных системах, и отличающиеся от компонентов по составу (интервалу области гомогенности) и структуре. Такие фазы, по Н. С. Курнакову (1913), можно разделить на два типа: 1) *дальтони́ды*, характеризующиеся наличием максимума на диаграмме состав-свойство в точке рационального состава в пределах их интервала гомогенности; 2) *бертоллиды*, в интервале гомогенности которых рациональная точка максимума свойств отсутствует. По Г. Б. Бокию (1956), в бертоллиде во всем интервале составов имеются либо *дефектные позиции*, либо позиции, заполненные изоморфной смесью атомов-компонентов, в то время как в дальтониде при достижении точки рационального состава такие позиции полностью освобождаются или нацело заселяются одним сортом атомов (с полным или частичным упорядочиванием структуры). В некоторых случаях (например, при изменении состава, температуры или давления) можно наблюдать переход от бертоллидных к дальтонидным фазам. Фазы, в пределах области гомогенности которых такой переход происходит непрерывно, называют **фазами Курнакова**. Так, в системе Fe-Ni-Sb при 600°C у фазы со структурой NiAs наблюдается постепенный переход от дальтониды Ni_xSb_{1-x} (48-53 ат. % Sb) к бертоллиду типа внедрения Fe_xSb_{1-x} (43-46 ат. % Sb), β -латунь (фаза типа замещения со СТ α -Fe в системе Cu-Zn при 40-45 ат. % Cu) при повышении температуры расширяет свою область гомогенности до стехиометрии 1:1 (40-52 ат. % Cu при 1000°C), а вюстит $Fe_{1-x}O$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$) под давлением можно получить стехиометрическим.

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА (*reciprocal lattice*). Отвечающая *кристаллической решетке* точечная трехмерная решетка в абстрактном (обратном) пространстве, в котором расстояния имеют размерность обратной длины. Решетке с базисными векторами a, b, c (прямой решетке) соответствует обратная решетка с векторами $a^* = [bc]/V, b^* = [ca]/V, c^* = [ab]/V$, где в скобках указаны векторные произведения, а $V = (abc)$ – объем ячейки прямой решетки. Направления векторов a^*, b^*, c^* таковы, что a^* перпендикулярен b и c , b^* перпендикулярен a и c , c^* перпендикулярен a и b . *Узловые ряды* прямой решетки направлены по нормальям к *узловым сеткам* (плоскостям) обратной решетки, и наоборот. Каждому семейству плоскостей (hkl) прямой решетки соответствует перпендикулярный ему вектор обратной решетки $H = ha^* + kb^* + lc^*$, длина которого равна *межплоскостному расстоянию*. Для любого

кристалла прямая и обратная решетки имеют одинаковую ТГС. Обратная решетка соответствует геометрии дифракционной картины и используется для ее описания в *дифракционных методах* (см. *сфера отражения*).

ОБРЫВ РЯДА. Отбрасывание последних (малых) членов бесконечного сходящегося ряда при его суммировании. Ошибка обрыва ряда тем меньше, чем больше первых членов ряда в оставшейся сумме. В *рентгеноструктурном анализе* ограничение экспериментальных дифракционных данных по углу отражения θ приводит к потере информации о высокоугловых *структурных факторах* – коэффициентах трехмерного ряда Фурье распределения *электронной плотности* кристалла. Из-за обрыва ряда вблизи центров атомов $\rho(xyz)$ спадает не монотонно, а по закону затухающих колебаний, что приводит к сдвигу атомов из истинных положений и появлению ложных максимумов. Наиболее выражен эффект обрыва ряда $\rho(xyz)$ в структурах с тяжелыми атомами, для которых часто характерны ложные максимумы $\rho(xyz)$ на расстояниях менее 2 \AA от центров тяжелых атомов и затрудненность фиксации легких атомов (их сдвиги могут достигать $0,01-0,1 \text{ \AA}$). Уменьшить ошибки обрыва ряда можно, перейдя на более коротковолновое излучение или используя низкотемпературную съемку, что способствует увеличению объема дифракционных данных.

ОБЩАЯ ПОЗИЦИЯ (*general position*). Произвольное положение *базисной точки* ПСТ вне какого-либо *закрытого элемента симметрии*, когда ее координаты независимы друг от друга (имеют три *степени свободы*).

ОБЪЕМ ЯЧЕЙКИ. Объем *ячейки решетки*, равный смешанному (скалярно-векторному) произведению *векторов ячейки*: $V = (\mathbf{abc}) = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$.

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ РЕШЕТКА. *Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ* которой является *объемноцентрированная ячейка*.

ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА (*body-centred cell*). *Непримитивная ячейка* с двумя узлами решетки, в центре которой находится дополнительный узел решетки. Объемноцентрированная *ячейка Бравэ* обозначается символом I .

ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. Отображение геометрической фигуры самой в себя при некотором *изометрическом преобразовании* пространства. Любую операцию симметрии можно представить как линейное преобразование координат точки, перешедшей в новое, симметрически эквивалентное исходному положение: $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_0 + U\mathbf{r}$, где \mathbf{r}_0 – постоянный для данного преобразования вектор, \mathbf{r} и \mathbf{r}' – исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно, U – фиксированная для данной операции симметрии *ортого-*

нальная матрица, для которой $\det U = \pm 1$. В зависимости от знака этого детерминанта различают: 1) **операции симметрии I рода** ($\det U = 1$), которые связывают *конгруэнтные* фигуры, 2) **операции симметрии II рода** ($\det U = -1$), которые связывают *энантиоморфные* фигуры. Показатель степени n в уравнении $U^n = E$ (E – единичная матрица) называют **порядком операции симметрии**. Если операция симметрии оставляет неподвижной хотя бы одну точку симметричной фигуры, то ее называют *закрытой операцией симметрии*, в противном случае это *открытая операция симметрии*. Открытые операции симметрии характерны только для бесконечных фигур.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ. Способность вещества вращать плоскость поляризации света (**оптически активные** вещества). Естественной оптической активностью обладают *энантиомеры* молекул (в любом агрегатном состоянии или в растворе) или кристаллов, которые имеют *хиральную группу симметрии*.

ОПТИЧЕСКАЯ ОСЬ (КРИСТАЛЛА). Направление в кристалле, вдоль которого не происходит *двулучепреломления* света. Кристаллы могут быть не двупреломляющими (кубическая сингония) или иметь одну (тетрагональная, тригональная и гексагональная сингонии) или две (триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии) оптических оси.

ОРБИТА (*orbit*). Термин теории групп, в русской кристаллографической литературе соответствующий *правильной системе точек*.

ОРТОГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА (*orthohexagonal cell*). Ромбическая *базоцентрированная ячейка* (С-ячейка) минимального объема, которую можно выбрать в гексагональной решетке. Векторы a , b , c гексагональной ячейки и a' , b' , c' ортогексагональной ячейки связаны соотношением $a' = a$, $b' = a + 2b$, $c' = c$. Отсюда следует, что $b' = a\sqrt{3}$, а объем ортогексагональной ячейки вдвое больше, чем гексагональной.

ОРТОГОНАЛЬНАЯ МАТРИЦА. Квадратная матрица, обратная матрица которой совпадает с ее транспонированной матрицей: $A^{-1} = A^T$ или $A^T A = A A^T = E$, где E – единичная матрица.

ОРТОГОНАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ. Преобразование пространства, характеризующееся *ортогональной матрицей*; является *изометрическим преобразованием*. Все обычные операции симметрии относятся к ортогональным преобразованиям.

ОСНОВНОЙ ЗАКОН КРИСТАЛЛОХИМИИ. Обобщение результатов начального этапа развития кристаллохимии (в основном неорганической), сформулированное норвежским ученым В. М. Гольдшмидтом (V. M. Goldschmidt, 1926): **структура кристалла определяется числом его**

структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. В настоящее время в связи с дальнейшим развитием химии и кристаллохимии этот закон может быть сформулирован в следующем виде: структура и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов (их групп, молекул), зависящей от числа структурных единиц, их размеров и электронного строения их валентных оболочек (В. С. Урусов, 1987).

ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕМЫ РЕШЕТОЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ.

Две важнейших (по Н. В. Белову, 1951) теоремы о свойствах семейств узловых сеток кристалла: 1) последовательные узловы́е плоскости семейства (hkl) рассекают ребра a , b , c примитивной ячейки соответственно на h , k , l частей, телесную диагональ – на $h + k + l$ частей, диагонали граней – на $k + l$, $l + h$ и $h + l$ частей; 2) Вектор $H(hkl)$ обратной решетки перпендикулярен семейству плоскостей с индексами (hkl) и равен $H(hkl) = ha^* + kb^* + lc^*$, где a^* , b^* , c^* – вектора обратной решетки и $|H(hkl)| = 1/d(hkl)$, $|a^*| = 1/d(100)$, $|b^*| = 1/d(010)$, $|c^*| = 1/d(001)$.

ОСОБАЯ ТОЧКА (инвариантная точка, *fixed point*). 1) Точка фигуры, остающаяся неподвижной после выполнения всех операций данной *точечной группы симметрии*. 2) Точка фигуры, остающаяся неподвижной при выполнении данной *операции симметрии*. 3) Точка инверсионной оси, в которой происходит инверсия.

ОСОБОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. *Направление* в кристалле, параллельное *оси симметрии* второго или более высокого порядка или нормали к *плоскости симметрии*. Параллельно особым направлениям обычно располагают *оси кристаллографических координатных систем* и ребра *ячеек Бравэ*.

ОСТРОВНАЯ СТРУКТУРА. *Гетеродесмическая структура*, в которой *структурными единицами* являются отдельные атомы (ионы) и/или конечные группировки (молекулы, сложные ионы, комплексы) из наиболее прочно связанных атомов. Примеры: ромбическая сера (с молекулами S_8), нафталин $C_{10}H_8$, ангидрит $CaSO_4$, соль Магнуса $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

ОСЬ СИММЕТРИИ. *Элемент симметрии*, геометрическим образом которого является прямая, вокруг которой происходит поворот на угол $360^\circ/n$ (*простая ось симметрии* или *поворотная ось*), дополненный в случае *сложных осей симметрии инверсией* в одной из точек прямой (*инверсионно-поворотная ось*), отражением в перпендикулярной ей плоскости (*зеркально-поворотная ось*) или сдвигом вдоль прямой на дробную часть трансляции решетки (*винтовая ось*). Положительным направлением поворота принят поворот против часовой стрелки.

ОТКРЫТАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, не оставляющая неподвижной ни одной точки фигуры, что характерно только для бесконечных фигур. Преобразование координат точки имеет вид: $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_0 + U\mathbf{r}$, где \mathbf{r}_0 – постоянный для данного преобразования вектор, \mathbf{r} и \mathbf{r}' – исходный и преобразованный радиус-векторы соответственно, U – фиксированная для данной открытой операции симметрии *ортогональная матрица*. К открытым операциям симметрии I рода относятся повороты вокруг *винтовых осей*, а открытой операцией симметрии II рода является скользящее отражение (см. *плоскости скользящего отражения*).

ОТКРЫТЫЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. *Элемент симметрии*, отвечающий *открытой операции симметрии*.

ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕД ПОВТОРЯЕМОСТИ. См. *ячейка решетки*.

ПАРАЛЛЕЛОЭДР. Выпуклый многогранник, параллельным переносом которого можно без пропусков заполнить пространство. Параллелоэдры всегда имеют попарно равные и параллельные грани в виде centrosимметричных четырех- и шестиугольников. Существует пять топологически различных типов параллелоэдров (рис. 15). Параллелоэдр выражает собой форму и величину области пространства, ближайшей к данному узлу решетки. Теория параллелоэдров создана Е. С. Федоровым (1885). В его честь параллелоэдры иногда называют «телами Федорова».

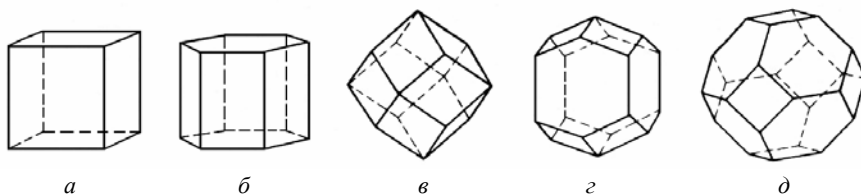


Рис. 15. Типы параллелоэдров (формы идеализированы): а – параллелепипед; б – гексагональная призма; в – параллелограмматический додекаэдр; з – удлиненный параллелограмматический додекаэдр; д – усеченный октаэдр.

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ. Скалярные величины, описывающие *элементарную ячейку* или *ячейку Бравэ* и определяющие тем самым *кристаллическую решетку*: величины (модули) некопланарных *трансляций* \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и углы между их направлениями $\alpha = \arccos(\mathbf{bc})$, $\beta = \arccos(\mathbf{ac})$, $\gamma = \arccos(\mathbf{ab})$.

ПАРАМЕТРЫ ЯЧЕЙКИ. Скалярные величины, определяющие вид *ячейки решетки*: величины (модули) некопланарных *векторов ячейки* \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и углы между их направлениями $\alpha = \arccos(\mathbf{bc})$, $\beta = \arccos(\mathbf{ac})$, $\gamma = \arccos(\mathbf{ab})$.

ПАРАЭЛАСТИК. Название высокотемпературной (недеформированной) фазы *сегнетоэластиков*.

ПАРАЭЛЕКТРИК. Название неполярной высокотемпературной фазы сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

ПЕРИОД ИДЕНТИЧНОСТИ (период повторяемости, период решетки). Величина (модуль) вектора трансляции решетки.

ПИРОЭЛЕКТРИКИ (*pyroelectrics*). Кристаллические диэлектрики, проявляющие спонтанную (самопроизвольную) электрическую поляризацию в отсутствие электрического поля и других внешних воздействий. Такая поляризация обычно компенсирована свободными электрическими зарядами на поверхности кристалла, однако она возникает при быстром изменении его температуры (**пироэлектрический эффект**) или наложении внешнего электрического поля. Пироэлектрический эффект может возникнуть лишь в кристаллах с единичными полярными направлениями (совпадающими с направлением вектора поляризации), которые относятся к одной из 10 кристаллографических точечных полярных групп симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Поскольку эти ТГС нецентросимметричны, все пироэлектрики одновременно являются пьезоэлектриками. Особая группа пироэлектриков, у которых поляризация нелинейно зависит от приложенного электрического поля, называется сегнетоэлектриками. Первым известным (видимо, еще с античных времен) пироэлектриком является турмалин $\text{NaMgAl}_3\text{B}_3\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{30}$, пироэлектрические свойства которого переоткрыты И. Г. Шмидтом (J. G. Schmidt, 1707). Примеры других пироэлектриков: LiNbO_3 , сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, BaTiO_3 (сегнетоэлектрик). Термин «пироэлектричество» ввел английский физик Д. Брюстер (D. Brewster, 1824).

ПЛОСКОСТЬ ЗЕРКАЛЬНОГО ОТРАЖЕНИЯ (зеркальная плоскость, *mirror plane*). Закрытый элемент симметрии – плоскость, относительно которой происходит отражение точки. Обозначается по Герману-Могену m и по Шенфлису σ . Эквивалентна перпендикулярным к ней зеркально-поворотной оси первого порядка S_1 и инверсионно-поворотной оси второго порядка 2.

ПЛОСКОСТЬ СИММЕТРИИ (плоскость симметричности). Элемент симметрии, для которого операцией симметрии является отражение точки относительно некоторой плоскости (плоскость зеркального отражения) или такое же отражение, дополненное переносом отраженной точки на величину, равную половине одной из трансляций, параллельных отражающей плоскости (плоскость скользящего отражения).

ПЛОСКОСТЬ СКОЛЬЗЯЩЕГО ОТРАЖЕНИЯ (скользящая плоскость, *glide plane*). Открытый элемент симметрии – плоскость, относительно которой происходит отражение точки с дальнейшим ее переносом на величину, равную половине одной из параллельных плоскости трансляций

(**трансляционная компонента скольжения**). В кристалле скольжение может быть параллельно одному из ребер *ячейки Бравэ* (в соответствии с этим такие плоскости обозначаются a, b, c) или направлено по диагонали ее грани (**клиноплоскости**). Если грань не центрирована, трансляция скольжения равна половине диагонали (плоскость n), если грань центрирована – четверти диагонали (плоскость d , «**алмазная**» плоскость).

ПЛОТНЕЙШИЕ УПАКОВКИ (closest packings). 1) Неуплотняемые (с максимальной плотностью) расположения тел в пространстве, при которых каждое тело касается ближайших соседей. 2) Расположения равновеликих шаров в пространстве (*шаровые упаковки*), при которых каждый шар касается 12 соседних шаров. По типу координационных полиэдров каждого шара различают **икосаэдрические** (все они некристаллографические) и **кубооктаэдрические** шаровые упаковки. 3) Наиболее часто под плотнейшей упаковкой понимается одна из кубооктаэдрических шаровых упаковок (ПШУ). Все они построены из гексагональных плотноупакованных слоев, которые накладываются друг на друга так, что каждый шар

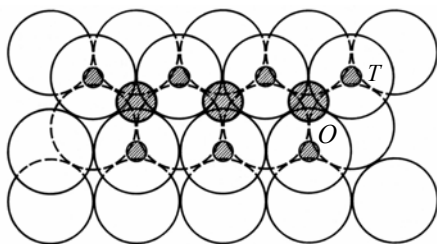


Рис. 16. Наложение двух слоев плотнейшей упаковки с возникновением тетраэдрических (Т) и октаэдрических (О) пустот.

касается трех шаров соседнего слоя (рис. 16). Число слоев, приходящихся на период ПШУ, перпендикулярный слою, называют **слоистостью** упаковки. Наиболее простые и важные кубооктаэдрические упаковки – двухслойная

двухслойная

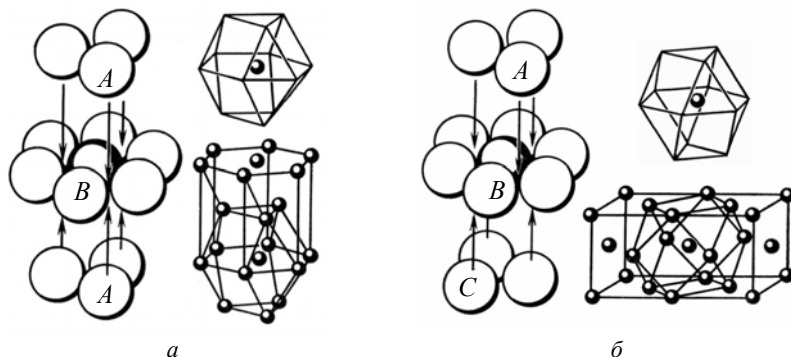


Рис. 17. Плотнейшие упаковки шаров: а – гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ) АВ... и ее КП – гексагональный кубооктаэдр; б – кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) АВС... и ее КП – архимедов кубооктаэдр.

гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ, рис. 17а), впервые описанная английским ученым У. Барлоу (W. Barlow, 1883) и трехслойная **кубическая плотнейшая упаковка** (КПУ, рис. 17б). *Коэффициент упаковки* любой из ПШУ составляет $\pi/3\sqrt{2} \approx 0,7405$. Во всех ПШУ присутствуют пустоты двух типов (рис. 16): окруженные 4 шарами (**тетраэдрические**) и 6 шарами (**октаэдрические**). На один шар ПШУ приходится две тетраэдрические пустоты и одна октаэдрическая. Плотнейшие кубооктаэдрические упаковки – часто используемый способ наглядного описания простейших структур инертных газов, металлов и неорганических соединений. Например, в структуре Mg реализуется ГПУ, а в структуре NaCl – КПУ атомов Cl, где атомы Na занимают все октаэдрические пустоты.

ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ. См. *коэффициент упаковки*.

ПЛОТНОУПАКОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ. Структуры, в которых часть атомов (или все атомы) расположены по закону одной из ПШУ, а остальные атомы – в ее тетраэдрических и/или октаэдрических пустотах. Наиболее часто встречаются среди простейших структур инертных газов (He, Xe), металлов (Mg, Cu, α -Nd, α -Sm) и неорганических соединений (NaCl, ZnS, NiAs, CaF₂).

ПЛОТНЫЕ УПАКОВКИ (плотные кладки, *close packings*). Расположения равновеликих шаров в пространстве (*шаровые упаковки*), при котором каждый шар касается от 6 до 11 соседних шаров. Из бесконечного множества таких упаковок наиболее простыми и важными являются: 1) **простая кубическая упаковка** (центры шаров в вершинах кубической ячейки) с КЧ = 6, кубическими пустотами и *коэффициентом упаковки* $\pi/6 \approx 0,5236$; 2) **простая гексагональная упаковка** (центры шаров в вершинах гексагональной ячейки с $a/c = 1$) с КЧ = 8, тригонально-призматическими пустотами и коэффициентом упаковки $\pi/3\sqrt{3} \approx 0,6046$; 3) **объемноцентрированная кубическая упаковка** (ОЦК) с КЧ = 8 + 6, неправильными тетраэдрическими пустотами и коэффициентом упаковки $\pi\sqrt{3}/8 \approx 0,6802$. Плотные упаковки – часто используемый модельный способ наглядного описания простейших структур металлов и неорганических соединений. Например, в структуре α -Po и в расположении атомов Cs или Cl в структуре CsCl реализуется примитивная кубическая упаковка, в структуре NiAs атомы никеля образуют примитивную гексагональную упаковку, а в структуре α -Fe атомы железа расположены по мотиву ОЦК.

ПОВОРОТНАЯ ОСЬ (простая ось симметрии, *rotation axis*). Закрытый элемент симметрии, обозначаемый по Герману-Могену n и по Шенфлису C_n – прямая, вокруг которой осуществляется поворот точки на угол

$\varphi = 360^\circ/n$, где n – **порядок поворотной оси**. Положительным направлением поворота принят поворот против часовой стрелки.

ПОГЛОЩЕНИЕ (ИЗЛУЧЕНИЯ). Уменьшение интенсивности излучения, проходящего через вещество, за счет рассеяния и передачи части энергии атомам. Интенсивность излучения I , прошедшего слой вещества толщиной s , связана с интенсивностью падающего излучения I_0 законом Бугера $I = I_0 \exp(-\mu s)$, где μ – *коэффициент поглощения*. Степень ослабления *рентгеновского излучения* A из-за его поглощения в кристалле зависит от μ и пути каждого рентгеновского луча в объеме кристалла: $A = (1/V) \int \exp[-\mu(s_1 + s_2)] dV$, где V – облучаемый объем кристалла, s_1 и s_2 – пути первичного и дифрагированного лучей. В целом поглощение рентгеновского излучения в кристалле зависит от длины волны λ , атомных номеров элементов в составе кристалла, его плотности, размеров и формы. Слабо поглощающими (малые μ) являются вещества с атомами первых трех периодов (например, органические соединения), сильно поглощающими – неорганические соединения с атомами последних трех периодов. Поправку на поглощение обычно вводят путем: 1) вычисления ослабления интенсивности каждого рефлекса hkl по точным измерениям формы кристалла и направлений падающего и отраженного лучей; 2) сравнения интенсивностей эквивалентных по симметрии отражений; 3) экспериментального определения поглощения по изменению интенсивностей нескольких отражений hkl при вращении кристалла вокруг нормалей к отражающим плоскостям.

ПОДРЕШЕТКА (sublattice). 1) Подмножество узлов *решетки*, также образующее решетку; 2) Условное название части *атомных позиций* кристаллической структуры (часто безотносительно к тому, образуют они решетку или нет), обычно занятых одним сортом атомов. Кристаллическую структуру иногда представляют суперпозицией таких «подрешеток».

ПОЗИЦИЯ (позиция Уайкова, position, Wyckoff position). Положение, которая одна из точек *правильной системы точек* может занимать относительно элементов симметрии *группы симметрии*. Различают позиции, расположенные на закрытых элементах симметрии (**частные позиции**) и вне таковых (**общие позиции**). Общие и частные позиции характеризуют двумя основными параметрами: **кратностью** (числом точек ПСТ) и **симметрией положения**. Последнюю можно выразить определенной *точечной группой симметрии*, являющейся подгруппой данной группы симметрии, а также числом точек, на которые разделится базисная точка при выводе ее из частного положения в общее (**величина симметрии**). Для точечных групп симметрии справедливо соотношение **кратность ПСТ × величина симметрии = порядок ТГС**. Для *особых точек* ТГС кратность равна 1, а их величина симметрии и симметрия положения максимальны и совпадают с кратностью

общего положения (или порядком группы) и символом ТГС. Для *пространственных групп симметрии* кратность ПСТ и порядок группы симметрии относят к *ячейке Бравэ*. Связь между пр. гр. и сходственной ей ТГС дается соотношением: **кратность общей позиции пр. гр. = порядок сходственной ТГС × число узлов ячейки Бравэ**. Виды и коды позиций для различных пр. гр. (**позиций Уайкова**), их симметрия положения и координаты в ячейке Бравэ табулированы в *«Интернациональных таблицах по кристаллографии»*.

ПОЛИКРИСТАЛЛ. Компактный агрегат из множества мелких монокристаллических зерен (кристаллитов) размерами 10^{-6} - 10^{-2} мм, сцепленных межатомными или межмолекулярными силами и обычно произвольно ориентированных друг к другу. В ряде случаев может возникать преобладающая взаимная ориентация кристаллитов (*текстура*), чаще всего связанная с их резко анизотропной формой. Для поликристаллов (но не текстур) обычно характерна *изотропия* их свойств. Поликристаллы (порошки) – обычный продукт химического синтеза (спонтанной кристаллизации), фазовых превращений, рекристаллизации, а также механических, термических и иных превращений крупных кристаллов.

ПОЛИМОРФИЗМ. Способность твердых веществ и *жидких кристаллов* существовать в нескольких формах (**полиморфных модификациях**), различающихся своим строением (*структурным типом*) при постоянстве химического состава. Полиморфизм простых веществ называют также *аллотропией*. Обычно разные полиморфные модификации стабильны в определенных интервалах температур и давлений и связаны между собой *полиморфными превращениями*, однако некоторые из них можно перевести в метастабильное состояние, например, резким снижением температуры (закалка). Некоторые метастабильные модификации (алмаз, арагонит CaCO_3) могут существовать при обычных условиях неограниченно долго. Различия между структурами разных полиморфных форм колеблются от незначительных (небольшие сдвиги атомов или повороты ионов или молекул) до существенных (изменение *координационного числа* и *мотива структуры*), см. *полиморфные превращения*. Разновидностью полиморфизма, связанного с образованием семейств близко родственных структур, отличающихся укладкой плоских слоев, является *политипия*. Примеры полиморфизма: углерод (алмаз, графит, карбин, фуллерит и др. формы), SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит, стишовит и др.), политипные модификации карборунда SiC . Полиморфизм открыт на примерах Na_3PO_4 , серы и других веществ немецким химиком и кристаллографом Э. Митчерлихом (E. Mitscherlich, 1821).

ПОЛИМОРФНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ (полиморфный переход). Изменение строения (*структурного типа*) и физико-химических свойств твердого вещества или *жидкого кристалла* под влиянием изменения внешних усло-

вий (главным образом температуры и давления). С термодинамической точки зрения различают обратимые полиморфные превращения между равновесными фазами (**энантиотропные превращения**) и необратимые превращения метастабильной фазы в равновесную (**монотропные превращения**). Например, переход α -кварц \leftrightarrow β -кварц при 573°C является энантиотропным, переход алмаза в графит (800°C , 1 атм, вакуум) – монотропным. Энантиотропные **переходы I рода** происходят с поглощением или выделением тепла и сопровождаются скачком первых производных свободной энергии G (энтропия S , объем V), а **переходы II рода** происходят без теплового эффекта и характеризуются скачком вторых производных G (теплоемкость C_p , коэффициенты термического расширения α и сжимаемости β). Полиморфные превращения обычно сопровождаются сменой *структурного типа* и могут происходить с разрывом химических связей и существенной перестройкой структуры (**реконструктивные переходы**) или практически без разрыва химических связей, с относительно небольшой деформацией структуры (**дисторсионные переходы**). Переходы II рода относятся к дисторсионным превращениям. Полиморфные превращения могут сопровождаться: 1) изменением КЧ (графит \rightarrow алмаз, СТ NaCl \rightarrow СТ CsCl в RbCl); 2) изменениями второй координационной сферы (сфалерит \rightarrow вюрцит в ZnS, α -кварц \rightarrow β -кварц); 3) нарушением упорядоченности по типу замещения (колумбит $\text{FeNb}_2\text{O}_6 \rightarrow$ иксиолит $3(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_2$) или вращения (ромбический NaCN \rightarrow кубический NaCN со СТ NaCl); 4) магнитными или электронными переходами с изменением или без изменения структуры (превращение при 250°C антиферромагнитного ромбоэдрического NiO в кубическую парамагнитную фазу типа NaCl, переход $4f \rightarrow 5d$ в Ce при 7 кбар со сжатием ГЦК структуры). Дисторсионные полиморфные превращения делятся на переходы типа **смещения** (β -кварц \rightarrow α -кварц) или **порядок-беспорядок** (фазовый переход в NaCN) и могут происходить без изменения числа атомов в ячейке (кубический BaTiO_3 типа перовскита \rightarrow тетрагональный BaTiO_3) или с изменением их числа (кубический PbZrO_3 типа перовскита \rightarrow ромбический PbZrO_3), при этом симметрия одной из фаз (обычно низкотемпературной) является подгруппой другой. Высокотемпературные фазы обычно имеют более симметричные, рыхлые, равномерные и разупорядоченные структуры по сравнению с низкотемпературными формами. Фазы высокого давления более плотны и часто обладают более высокими КЧ и упорядоченностью по отношению к фазам обычного давления.

ПОЛИТИПИЗМ (политипия). Разновидность *полиморфизма*, связанная со способностью вещества кристаллизоваться в нескольких слоистых модификациях, отличающихся порядком чередования или поворотом одинаковых слоев (*модулей*). Политипные формы имеют равные параметры решеток в пределах слоя и разные – перпендикулярно слою, которые пропорциональ-

ны числу слоев в периоде. Характерен для слоистых веществ (графит, MoS_2 , глины и др.) и *плотноупакованных структур* (SiC , ZnS , CdI_2 и др.). Большое структурное сходство с политипами показывают *смешаннослойные соединения* и *структуры прорастания*, состоящие из двух и более типов модулей и иногда называемые поэтому **гетерополитипами**. В современном обобщенном понимании **политипизм возникает из-за различных способов наложения одного или более структурно совместимых модулей**. Явление политипизма открыто Г. Баумгауэром (H. Baumhauer, 1912) при изучении SiC .

ПОЛУПРАВИЛЬНЫЕ МНОГОГРАННИКИ (тела Архимеда, *semi-regular polyhedra, Archimedean solids*). Выпуклые многогранники, все грани которого являются правильными (но не одинаковыми) многоугольниками и все многогранные углы равны между собой. Всего известно 16 типов полуправильных многогранников: два бесконечных ряда (призмы и *антипризмы*) и 14 отдельных полиэдров. Наибольший стереохимический и кристаллохимический интерес представляют призмы, *антипризмы*, *кубооктаэдр* и *усеченный октаэдр*.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ АТОМА (ИОНА). Деформация электронной оболочки атома или иона во внешнем электрическом (в том числе кристаллическом) поле, приводящая к несовпадению центров тяжести положительного и отрицательного зарядов. Под действием поля электронное облако смещается относительно ядра атома, который приобретает индуцированный дипольный момент $\mu = \alpha \cdot E = Z \cdot e \cdot l$, где E – напряженность электрического поля, α – *поляризуемость* атома (иона), являющаяся мерой деформируемости его электронных оболочек, $Z \cdot e$ – заряд диполя, l – длина диполя. Коэффициент α имеет размерность куба длины и по порядку величины равен r^3 , где r – радиус атома. Для поляризации ионов в кристалле установлены следующие закономерности (**правила Фаянса**): 1) *поляризуемость* аниона возрастает с его радиусом; 2) поляризующее действие катиона тем больше, а его поляризуемость тем меньше, чем больше его заряд и меньше радиус; 3) чем ближе электронная оболочка атома к оболочке инертного газа, тем меньше поляризационные эффекты. Под влиянием поляризации внешние электронные оболочки атомов деформируются, что приводит к увеличению ковалентности связи, уменьшению межатомных расстояний и даже падению КЧ. Например, при близком к Na^+ ионном радиусе катион Ag^+ имеет гораздо большую поляризующую способность, что с ростом размера галогенид-иона вызывает переход от ионного СТ NaCl (AgF , AgCl , AgBr) к типично ковалентному СТ ZnS для AgI , тогда как в галогенидах натрия СТ не меняется.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ. Состояние диэлектрика, характеризующееся наличием дипольного момента у любого элемента его объема. В *ионных кристаллах* механизмы поляризации могут быть результатом

сдвига ионов или деформации их электронных оболочек, в ковалентных – смещением электронов связи, переориентированием дипольных молекул или «перескоком» отдельных атомов (характерен для атомов водорода в веществах с водородной связью). Различают поляризацию под действием внешнего электрического поля, исчезающую после его удаления, и самопроизвольную (**спонтанную**) поляризацию, которая обычно скомпенсирована свободными электрическими зарядами на поверхности кристалла. Нарушение компенсации может происходить при изменении температуры (*пирозлектрики*) или при одноосной механической деформации (*пьезоэлектрики*). Особой группой пирозлектриков являются *сегнетоэлектрики*, изменяющие свою поляризацию под действием электрического поля и других внешних воздействий. Направление вектора поляризации в диэлектриках определяется не только направлением приложенного поля, но и направлением осей симметрии кристалла.

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ. Способность электронных оболочек атомов, ионов, молекул деформироваться под действием электрического поля с напряженностью E , в результате чего электронная система приобретает индуцируемый дипольный момент $\mu = \alpha \cdot E = Z \cdot e \cdot l$, где α – **поляризуемость**, $Z \cdot e$ – заряд, l – длина диполя. В общем случае связанной системы атомов ее поляризуемость в различных направлениях может быть существенно анизотропной. Поляризуемость атомов ответственна за индукционную и дисперсионную составляющие *ван-дер-ваальсова взаимодействия*.

ПОЛЯРНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. *Группа симметрии* симметричной фигуры, имеющей полярное единичное *направление*, совпадающее с направлением единственной поворотной или винтовой оси (в группе с единственной *плоскостью симметрии* это любое направление, лежащее в ней). Такие группы (точечные или пространственные) относятся к *семействам точечных групп* вращающегося или неподвижного конуса. Наличие полярной группы симметрии – необходимое условие существования дипольного момента у молекулы или пирозлектрических свойств в кристалле.

ПОЛЯРНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ. *Направление*, которое не преобразуется в противоположное при действии *операций симметрии* данной *группы симметрии* фигуры. Полярные направления возможны только у фигур, не обладающих центром симметрии.

ПОЛЯРНЫЙ. Признак, относящийся к объекту (фигуре, молекуле, кристаллу) с *полярной группой симметрии*.

ПОРЯДОК (ОПЕРАЦИИ, ЭЛЕМЕНТА ИЛИ ГРУППЫ СИММЕТРИИ). Максимальное число эквивалентных точек, размножаемых симметрически-

ми преобразованиями. Различают операции и элементы симметрии **низшего порядка** (не более второго) и **высшего порядка** (третьего и более).

ПОСТОЯННАЯ МАДЕЛУНГА (константа Маделунга). Безразмерная постоянная, равная сумме бесконечного знакопеременного ряда, возникающего при подсчете вклада в *энергию ионной решетки* кулоновского взаимодействия данного иона со всеми ионами кристалла. В простейшем случае кристалла, состоящего из катионов с зарядом z^+ и анионов с зарядом z^- , равномерно окружающих друг друга, выражение для электростатической энергии в первой координационной сфере иона имеет вид $\varphi_1 = -a_1 z^+ z^- e^2 / R$, во второй $\varphi_2 = R a_2 z^+ z^- e^2 / b_2 R$ и т. д., где a_1, a_2, \dots, a_i и $R, b_2 R, \dots, b_i R$ – координационные числа и расстояния в первой, второй, ... i -ой координационных сферах соответственно. Суммируя члены φ_i и умножая на число ионов N (число Авогадро) одного знака в моле соединения, получим: $U(\text{кул}) = -z^+ z^- e^2 N / R (a_1 - a_2 / b_2 + \dots + a_i / b_i \dots) = -Az^+ z^- e^2 N / R$, где A – **постоянная Маделунга**, e – заряд электрона. Для приведенного случая постоянная Маделунга зависит только от *структурного типа*, но не зависит от масштаба структуры. Для более сложных случаев эта постоянная будет зависеть как от параметров решетки, так и от координат ионов. Примеры некоторых постоянных Маделунга: СТ NaCl – 1,74756, СТ CsCl – 1,76267, СТ ZnS (сфалерит) – 1,63806, СТ CaF₂ – 2,51939. Постоянная Маделунга названа в честь ученого, впервые рассчитавшего подобные суммы (E. Madelung, 1918).

ПРАВИЛА КИТАЙГОРОДСКОГО. Эмпирические закономерности, сформулированные А. И. Китайгородским в 1946-1955 гг. на основе обобщения данных по структурам органических соединений, молекулы которых связаны ван-дер-ваальсовыми силами: 1) структуру органического кристалла возможно представить плотной упаковкой («**выступ к впадине**») молекул, окаймленных *ван-дер-ваальсовыми радиусами*; 2) органические структуры обычно характеризуются большим числом соприкасающихся соседей, чаще всего 12 (встречается от 10 до 16); 3) *коэффициент упаковки* для органических кристаллов изменяется в пределах $k = 0,6-0,8$ (если $k < 0,6$, вещество не кристаллизуется); 4) для плотной упаковки молекул наиболее предпочтительны пр. гр. с винтовыми осями и скользящими плоскостями симметрии. Правила Китайгородского нарушаются при связывании молекул более сильными связями, чем ван-дер-ваальсовы (например, водородными связями).

ПРАВИЛА ПОЛИНГА. Полуэмпирические закономерности (принципы), сформулированные американским ученым Л. Полингом (L. Pauling, 1929) на основе обобщения данных по структурам неорганических *ионных кристаллов*: 1) вокруг каждого катиона образуется КП из анионов, причем расстояние катион-анион определяется суммой ионных радиусов, а КЧ – их отно-

шением (обобщение *правила Магнуса-Гольдшмидта*); 2) сумма валентных *усилий* катионов, сходящихся на анионе, равна заряду аниона (**правило электростатической валентности**); 3) устойчивость структуры снижается при соединении КП гранями или ребрами, особенно в случае высокочарядных катионов с малыми КЧ; 4) в структуре с катионами нескольких сортов катионы с наибольшим зарядом и малым КЧ стремятся не иметь общих анионов; 5) число существенно различных структурных единиц кристалла стремится быть малым (**правило экономичности**). Правила Полинга сыграли важную роль на начальном этапе развития кристаллохимии силикатов и других минералов, но к настоящему времени в основном утратили свое значение, за исключением второго правила, которое является следствием *координационного баланса* и баланса зарядов в структуре.

ПРАВИЛО ВЕГАРДА. Линейная зависимость *параметров решетки нестехиометрического соединения* или *твердого раствора* двух веществ от состава (обычно выраженная мольной долей одного из компонентов). Правило установлено шведским ученым Л. Вегардом (L. Vegard, 1921).

ПРАВИЛО ГОЛЬДШМИДТА–ЮМ-РОЗЕРИ. Эмпирическое правило, применяемое для оценки возможности образования *твердых растворов* замещения: **разница между радиусами замещающих друг друга атомов (ионов) не должна превышать 15 % от меньшей величины.** Правило хорошо выполняется для простых структур при обычных температурах. Установлено норвежцем В. М. Гольдшмидтом (V. M. Goldschmidt, 1926) для ионных кристаллов и подтверждено англичанином У. Дж. Юм-Розери (W. J. Hume-Rothery, 1934) для металлических и ковалентных кристаллов.

ПРАВИЛО ГРИММА-ЗОММЕРФЕЛЬДА. Правило, установленное Г. Г. Гриммом и А. Зоммерфельдом (H. G. Grimm, A. Sommerfeld, 1926) для соединений непереходных металлов типа A_X , изоструктурных ZnS (СТ сфалерита и вюрцита): $N_A + N_X = 8$, где N – номер группы **Периодической системы (в коротком варианте)**. Является следствием правила **электронного октета** (сумма чисел валентных электронов атомов, участвующих в ковалентной связи, равна восьми). Правило можно обобщить на случай более сложных соединений в виде: $n_e/m = 4$, где n_e – общее число валентных электронов в формуле соединения, m – число атомов в формуле.

ПРАВИЛО ДИАГОНАЛЬНЫХ РЯДОВ. Закономерность, установленная Гольдшмидтом и Ферсманом (V. M. Goldschmidt, 1925, А. Е. Ферсман, 1933) для гетеровалентных *изоморфных замещений*: **катионы, способные замещать друг друга в кристаллических структурах, располагаются на диагоналях Периодической системы** (от легких катионов малого заряда к тяжелым высокочарядным катионам). Примеры диагональных рядов: $Li^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$, $Na^+ \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Ln^{3+}$.

ПРАВИЛО МАГНУСА-ГОЛЬДШМИДТА. Полуэмпирическое правило для геометрических границ устойчивости СТ *ионных кристаллов*: **структура кристалла и КЧ катиона определяется соотношением ионных радиусов катиона и аниона.** Граничные соотношения определяют из условия взаимного касания катиона и анионов, образующих *координационный полиэдр*. Такие расчеты были впервые выполнены А. Магнусом (A. Magnus, 1922) и использованы В. М. Гольдшмидтом (V. M. Goldschmidt, 1926) для обоснования пределов устойчивости ионных структур. Правило Магнуса-Гольдшмидта входит в качестве составляющей в «*основной закон кристаллохимии*» и *правила Полинга* (первое правило Полинга).

ПРАВИЛО О'КИФФА. Полуэмпирическое правило, установленное для *ионных кристаллов* американским ученым М. О'Киффом (M. O'Keeffe, 1977): **распределение катионов и анионов в структуре максимально равномерно и характеризуется наибольшим возможным объемом.** Обосновывается минимизацией сил отталкивания, стремящихся развести одноименно заряженные ионы на максимально возможные расстояния. Правило О'Киффа получило свое обобщение в *принципе максимальной равномерности*, противоположном по сути *принципу плотной упаковки*.

ПРАВИЛО ПИРСОНА. Правило, установленное канадским ученым У. Б. Пирсоном (W. B. Pearson, 1960) для валентных соединений катионов с анионами, имеющими электронный октет: $(n_e + n_{XX} - n_{AA})/N_X = 8$, где n_e – общее число валентных электронов анионов и катионов в формуле соединения; n_{XX} – число электронов, участвующих в связях анион-анион; n_{AA} – число электронов, участвующих в связях катион-катион или остающихся в неподеленных парах; N_a – число анионов в формуле.

ПРАВИЛО РЕТГЕРСА. Линейная зависимость *объема ячейки* или мольного объема *твердого раствора* двух веществ от состава (обычно выраженная мольной долей одного из компонентов). Правило установлено голландским ученым И. В. Ретгерсом (J. W. Retgers, 1889-1890).

ПРАВИЛО ЮМ-РОЗЕРИ. Правило, установленное У. Дж. Юм-Розери (W. J. Hume-Rothery, 1928) для структур неметаллов с одинарными ковалентными связями X-X: **число ближайших соседей КЧ = 8 – N**, где **N – номер группы Периодической системы (в коротком варианте).** Является следствием правила *электронного октета* (сумма чисел валентных электронов атомов, участвующих в ковалентной связи, равна восьми).

ПРАВИЛЬНАЯ СИСТЕМА ТОЧЕК (orbit). Совокупность точек, которые преобразуются друг в друга всеми *операциями симметрии* данной *группы симметрии*. ПСТ можно получить из одной исходной точки, называемой *базисной*, размножая ее всеми операциями симметрии группы. Координаты

каждой точки правильной системы выводятся из координат базисной точки с помощью матриц операций симметрии. В зависимости от положения (*позиции*) базисной точки различают ПСТ, расположенные на закрытых элементах симметрии (**частные ПСТ**) и вне таковых (**общие ПСТ**). Общие и частные ПСТ характеризуют двумя основными параметрами: числом точек ПСТ (**кратность ПСТ**) и **симметрией положения**. Последнюю можно выразить определенной *точечной группой симметрии*, являющейся подгруппой данной группы симметрии, а также числом точек, на которые разделится базисная точка при ее смещении из частного положения в общее (**величина симметрии**). Для ТГС справедливо соотношение **кратность ПСТ × величина симметрии = порядок ТГС**. Для *особых точек* ТГС кратность равна 1, а их величина симметрии и симметрия положения максимальны и совпадают с кратностью общего положения (или порядком группы) и символом ТГС. Для *пространственных групп симметрии* кратность ПСТ и порядок группы симметрии относят к *ячейке Бравэ*. Связь между пр. гр. и сходственной ей ТГС дается соотношением: **кратность общей позиции пр. гр. = порядок сходственной ТГС × число узлов ячейки Бравэ**.

ПРАВИЛЬНЫЕ МНОГОГРАННИКИ (тела Платона, *regular polyhedra, Platonic solids*). Выпуклые многогранники, все грани которых являются равными правильными многоугольниками и все многогранные углы равны между собой. Всего известно 5 типов правильных многогранников: **тетраэдр, куб, октаэдр, додекаэдр, икосаэдр** (см. табл. и рис. 18).

Полиэдр	Граней	Ребер	Вершин	Симметрия
Тetraэдр	4 треугольных	6	4 трехгранных	$\bar{4}3m (T_d)$
Куб	6 квадратных	12	8 трехгранных	$m \bar{3} m (O_h)$
Октаэдр	8 треугольных	12	6 четырехгранных	$m \bar{3} m (O_h)$
Додекаэдр	12 пятиугольных	30	20 трехгранных	$m \bar{5} m (I_h)$
Икосаэдр	20 треугольных	30	12 пятигранных	$m \bar{5} m (I_h)$

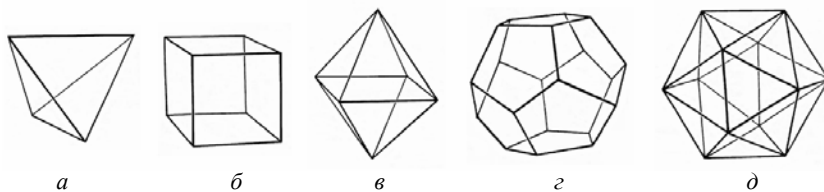


Рис. 18. Правильные многогранники: а – тетраэдр; б – куб (гексаэдр); в – октаэдр; г – додекаэдр; д – икосаэдр.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ (группы Кюри). *Точечные группы симметрии* с поворотными осями бесконечного порядка. Группы Кюри являются предельными обобщениями конечных ТГС при неограниченном возрастании порядка их осей симметрии, т. е. каждая предельная

группа является надгруппой бесконечного множества ТГС. В трехмерном пространстве существуют семь групп Кюри (три из них являются *хиральными*), симметрия которых наглядно изображается семью телами вращения (см. рис. 19). Им соответствуют (даны обозначения групп по Шенфлису, в скобках – международные): 1) хиральная группа вращающегося конуса C_∞ (∞); 2) группа неподвижного конуса $C_{\infty v}$ (∞m); 3) группа вращающегося цилиндра $C_{\infty h} = S_\infty$ ($\infty/m = \overline{\infty}$); 4) хиральная группа скрученного цилиндра D_∞ ($\infty 2$); 5) группа неподвижного цилиндра $D_{\infty h}$ ($\infty/m\overline{m} = \overline{\infty} m$); 6) хиральная группа шара с вращающимися точками поверхности K (2∞); 7) группа неподвижного шара K_h ($m\overline{\infty}$). В соответствии с группами Кюри проводят классификацию ТГС, выделяя семь *семейств точечных групп*. Группы Кюри названы в честь нашедшего их П. Кюри (P. Curie, 1884).

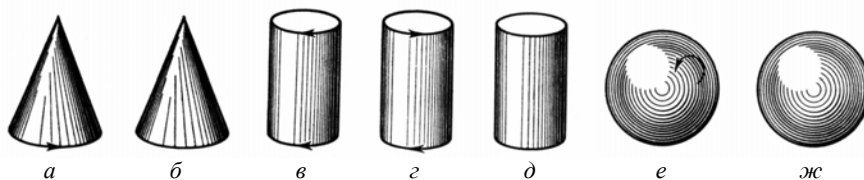


Рис. 19. Тела вращения, символизирующие группы симметрии П. Кюри: а – вращающийся конус; б – неподвижный конус; в – вращающийся цилиндр; г – скрученный цилиндр; д – неподвижный цилиндр; е – шар с вращающимися точками поверхности; ж – неподвижный шар.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАТНЫХ СИСТЕМ. Переход от одной кристаллографической координатной системы (или ячейки решетки) к другой в целях более удобного описания, сравнения структур и т. д. Такой переход можно представить как линейное преобразование (без сдвига начала) старого репера $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ к новому реперу $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$ и наоборот:

$$\begin{cases} \mathbf{a}' = \alpha_{11}\mathbf{a} + \alpha_{12}\mathbf{b} + \alpha_{13}\mathbf{c} \\ \mathbf{b}' = \alpha_{21}\mathbf{a} + \alpha_{22}\mathbf{b} + \alpha_{23}\mathbf{c} \\ \mathbf{c}' = \alpha_{31}\mathbf{a} + \alpha_{32}\mathbf{b} + \alpha_{33}\mathbf{c} \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} \mathbf{a} = \beta_{11}\mathbf{a}' + \beta_{12}\mathbf{b}' + \beta_{13}\mathbf{c}' \\ \mathbf{b} = \beta_{21}\mathbf{a}' + \beta_{22}\mathbf{b}' + \beta_{23}\mathbf{c}' \\ \mathbf{c} = \beta_{31}\mathbf{a}' + \beta_{32}\mathbf{b}' + \beta_{33}\mathbf{c}' \end{cases},$$

где α_{ij} – матрица прямого преобразования, $\beta_{ij} = \alpha_{ij}^{-1}$ – матрица обратного преобразования. Величина детерминанта $\det(\alpha_{ij}) = 1 / \det(\beta_{ij}) = \pm V'/V$, где V' и V – объемы новой и старой ячеек соответственно, а знак зависит от того, меняется (минус) или нет (плюс) ориентация тройки векторов при преобразовании. Радиус-вектор точки можно выразить в старых и новых осях: $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} = \mathbf{r}' = x'\mathbf{a}' + y'\mathbf{b}' + z'\mathbf{c}'$, откуда, подставляя выражения для $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и $\mathbf{a}', \mathbf{b}', \mathbf{c}'$, получим:

$$\begin{cases} x' = \beta_{11}x + \beta_{21}y + \beta_{31}z \\ y' = \beta_{12}x + \beta_{22}y + \beta_{32}z \\ z' = \beta_{13}x + \beta_{23}y + \beta_{33}z \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} x = \alpha_{11}x' + \alpha_{21}y' + \alpha_{31}z' \\ y = \alpha_{12}x' + \alpha_{22}y' + \alpha_{32}z' \\ z = \alpha_{13}x' + \alpha_{23}y' + \alpha_{33}z' \end{cases},$$

т. е. координаты точек x, y, z преобразуются по **транспонированной обратной матрице** $\beta_{ji} = \beta_{ij}^T$ (**контравариантное преобразование**). Индексы *узлов* решетки и ее *узловых рядов* также преобразуются по контравариантному закону. Подставляя выражения для координат точки в старых и новых осях в уравнения кристаллографической плоскости (*узловой сетки*) $hx + ky + lz = N$ или $h'x' + k'y' + l'z' = N$ и сравнивая их, получаем:

$$\begin{cases} h' = \alpha_{11}h + \alpha_{12}k + \alpha_{13}l \\ k' = \alpha_{21}h + \alpha_{22}k + \alpha_{23}l \\ l' = \alpha_{31}h + \alpha_{32}k + \alpha_{33}l \end{cases} \quad \text{и} \quad \begin{cases} h = \beta_{11}h' + \beta_{12}k' + \beta_{13}l' \\ k = \beta_{21}h' + \beta_{22}k' + \beta_{23}l' \\ l = \beta_{31}h' + \beta_{32}k' + \beta_{33}l' \end{cases}$$

т. е. индексы плоскостей преобразуются по той же **матрице прямого преобразования** α_{ij} , что и оси ячейки (**ковариантное преобразование**).

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СИММЕТРИИ. См. *операция симметрии*.

ПРИВЕДЕННАЯ ЯЧЕЙКА. *Ячейка решетки* данной структуры, выбранная для удобства сопоставления с ячейкой другой структуры или переведенная в стандартную *установку*.

ПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА (**примитивный параллелепипед повторяемости, primitive cell**). *Ячейка решетки*, у которой *узлы* решетки находятся только в вершинах. Примитивная *ячейка Бравэ* обозначается символом *P*. Объем примитивной ячейки не зависит от ее формы и равен объему *элементарной ячейки*.

ПРИНЦИП КЮРИ. Сформулированные французским физиком П. Кюри (P. Curie, 1894) общие положения, связанные со симметрическими взаимоотношениями причин и следствий (воздействий и явлений): **элементы симметрии причин проявляются в элементах симметрии следствий; при наложении нескольких явлений сохраняются лишь общие для них элементы симметрии**. Первая часть принципа Кюри есть симметрическое выражение принципа причинности, а вторую часть называют **принципом суперпозиции Кюри**, который является обобщением *принципа Неймана*.

ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОЙ РАВНОМЕРНОСТИ. 1) Один из *структурообразующих факторов*, связанный со взаимным расположением катионов и анионов в *ионных кристаллах*: **распределение катионов и анионов в ионных структурах максимально равномерно и характеризуется наибольшим возможным объемом (правило О'Киффа)**. Обосновывается с точки зрения минимизации сил отталкивания одноименно заряженных ионов. Предложен американским ученым М. О'Киффом (M. O'Keefe, 1977). 2) Обобщение вышеприведенного принципа на кристаллы с ненаправленными силами сцепления (ионными, металлическими и ван-дер-ваальсовыми): **атомы и атомные группировки, между которыми действуют силы ненаправленного характера, стремятся к максимально рав-**

номерному расположению их центров тяжести в пространстве (В. А. Блатов, 1998). Принцип максимальной равномерности – современное понимание *принципа плотной упаковки*.

ПРИНЦИП НЕЙМАНА. Основной постулат *кристаллофизики*, устанавливающий связь симметрии кристалла и его физических свойств: **группа симметрии физического свойства кристалла включает в себя точечную группу симметрии кристалла**. Иными словами, ТГС кристалла является подгруппой ТГС физического свойства кристалла. Принцип сформулирован немецким физиком Ф. Э. Нейманом (F. E. Neumann, 1833).

ПРИНЦИП ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ. Один из главных *структурообразующих факторов* по представлениям классической кристаллохимии, когда структура представляется совокупностью касающихся шаров-атомов с различными *кристаллохимическими радиусами*: **материальные частицы кристалла (атомы, ионы, молекулы) стремятся к максимально плотному расположению в пространстве**. Обосновывается с точки зрения минимума потенциальной энергии системы жестких шаров. Использование этого принципа обусловлено также наглядным описанием ряда простейших структур на основе ПШУ (см. *плотнейшая упаковка*) и его плодотворностью в органической кристаллохимии (см. *правила Китайгородского*). Альтернативный принципу плотной упаковки кристаллохимический подход (но приводящий к практически одинаковым геометрическим последствиям) – *принцип максимальной равномерности*.

ПРОБНАЯ СТРУКТУРА. Совокупность атомов и соответствующих *структурных параметров* (обычно частичная), полученная в результате *расшифровки структуры* или на основании косвенных соображений и используемая на промежуточном этапе *уточнения структуры*. В процессе последнего пробная структура становится более полной и точной, приобретая на заключительном этапе вид одной из *моделей структуры*.

ПРОСТАЯ ФОРМА. Совокупность симметрично эквивалентных граней кристалла. Различают закрытые (образующие замкнутый многогранник) и открытые простые формы, а также общие (не лежащие на каком-либо элементе симметрии) и частные формы. Всего насчитывается 47 геометрически различных простых форм, из них 25 – в кубической сингонии. Все грани простой формы объединяются символом $\{hkl\}$.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ (федоровская группа, *space group*). Полный набор *операций симметрии* бесконечной трехмерно-периодической фигуры, например, *кристаллической структуры*. Пр. гр. всегда содержат *трансляции* и допускают только *кристаллографические операции симметрии*. Всего имеется 230 пр. гр., которые делят по 32 кри-

сталлографическим классам, 7 сингониям (системам) и 3 категориям. Из них абстрактно различными являются 219 групп, поскольку есть 11 пар *энантиоморфных групп симметрии*. Пр. гр. подразделяют также на *симморфные группы* (включают в качестве подгруппы сходственную ТГС), и остальные – *несимморфные группы*, в которых часть (или все) закрытых элементов симметрии сходственной ТГС заменены на открытые. Пр. гр. обычно обозначают символами Германа-Могена (см. *символы элементов (групп) симметрии*), состоящими в общем случае из 4 позиций: в первой указывают символ ячейки Бравэ, а в остальных – в порядке *координатных и диагональных направлений – оси симметрии* и перпендикулярные им *плоскости симметрии*. Стандартные символы пр. гр., виды и коды позиций для различных ПСТ (*позиций Уайкова*), их симметрия положения и координаты в ячейке Бравэ, а также другие сведения табулированы в «*Интернациональных таблицах по кристаллографии*». Все пр. гр. выведены русским кристаллографом Е. С. Федоровым (1890) и немецким математиком А. Шёнфлисом (A. Schoenflies, 1891).

ПРЯМЫЕ МЕТОДЫ. Методы *расшифровки структуры*, основанные на статистических, тригонометрических или иных математических соотношениях между фазами *структурных факторов*, вытекающих из постулатов неотрицательности *электронной плотности*, наличия дискретных атомов и т. д. В настоящее время прямые методы – наиболее часто используемый способ автоматической (с помощью компьютерных программ) расшифровки структур средней сложности, содержащих сотни и тысячи атомов в ячейке.

ПСЕВДОСИММЕТРИЯ (псевдосимметричность). Взаимное расположение точек (фигур), близкое к более высокосимметричному. Обычно группа симметрии такой системы точек (фигур) является подгруппой по отношению к группе симметрии идеализированного расположения. Псевдосимметрия характерна для *кристаллических структур*, производных от высокосимметричных *структурных типов* (например, NaCl, TiO₂, CaTiO₃) или относящихся к *плотноупакованным структурам*, а также присуща *двойникам, сверхструктурам* и фазам, возникающим при *полиморфных превращениях* дисторсионного типа. Локальной псевдосимметрией (*некристаллографической симметрией*) обладают некоторые макромолекулы или макроанионы, составленные из идентичных субъединиц (глобулярные белки, гетерополианионы, фуллерены и др.).

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ (piezoelectrics). Кристаллические диэлектрики или полупроводники, в которых при сжатии или растяжении в определенных направлениях возникает электрическая *поляризация (пьезоэффект)*. Пьезоэффект может возникнуть лишь в нецентросимметричных кристаллах, которые обладают полярными *направлениями* и относятся к одному из 20 кри-

сталлографических классов: 1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, $\bar{4}2m$, $\bar{6}m2$, 23, $\bar{4}3m$. Пьезоэлектрические свойства проявляют также некоторые керамики, полимеры, биологические вещества. Примеры пьезоэлектриков: кварц SiO_2 , парателлурит $\alpha\text{-TeO}_2$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, BaTiO_3 (*сегнетоэлектрик*). Пьезоэффект был впервые обнаружен на кристаллах кварца братьями Ж. и П. Кюри (G. Curie, P. Curie, 1880).

РАВНОДЕЙСТВУЮЩАЯ ОПЕРАЦИЯ СИММЕТРИИ. *Операция симметрии*, эквивалентная по действию нескольким последовательно выполненным операциям симметрии. Матрица равнодействующего симметрического преобразования равна произведению матриц всех преобразований, поставленных справа налево в порядке их выполнения. Геометрическая интерпретация последовательных *закрытых операций симметрии* дается *теоремой Эйлера*.

РАЗНОСТНЫЙ СИНТЕЗ. Разность между экспериментальной и вычисленной по *модели структуры* электронной плотностью, вычисляемая в виде *синтеза Фурье*, коэффициентами которого являются разности между измеренными и вычисленными *структурными факторами*. Обычно измеренным $F(hkl)$ приписывают фазы, вычисленные по *пробной структуре*. На картах разностных синтезов, построенных в ходе *уточнения структуры*, недостающие в пробной структуре атомы проявляются в виде максимумов, а ложные «атомы» – в виде минимумов.

РАЗУПОРЯДОЧЕННАЯ СТРУКТУРА (неупорядоченная структура, *disordered structure*). Кристаллическая структура, не являющаяся *упорядоченной структурой* и отличающаяся одним или несколькими видами *разупорядоченности*. Для такой структуры имеет место *статистическое распределение* всех или части атомов по кристаллографическим позициям: наблюдаемые значения заселенности разупорядоченных позиций связаны с вероятностью того или иного положения соответствующих им атомов (ионов, молекул) в данной ячейке решетки кристалла. Разупорядоченные структуры характерны для *нестехиометрических фаз, твердых растворов, твердых электролитов* (позиционный беспорядок), высокотемпературных модификаций веществ с симметричным расположением молекул или конечных сложных ионов (ориентационный беспорядок), парамагнетиков (магнитная неупорядоченность), а также *жидких кристаллов*.

РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ (разупорядочение, неупорядоченность, беспорядок). В широком смысле – нарушение ближнего или дальнего порядка в твердом теле (см. *ближний и дальний порядок*). В более узком смысле разупорядоченность – любое отклонение от *упорядоченной структуры* кристалла, в которой каждая *атомная позиция* нацело заселена атомами одного сорта. В последнем случае различают два основных вида беспорядка (разу-

порядоченности): 1) **позиционный беспорядок**, когда *атомная позиция* заселена не полностью (такая структура относится к *дефектным структурам*) или в ней присутствуют атомы нескольких сортов; 2) **ориентационный беспорядок**, когда многоатомные молекулы или ионы имеют несколько различных ориентаций (в предельном случае наблюдается вращение) относительно положения их центра тяжести в кристалле. В случае *магнитной структуры* говорят о **магнитной неупорядоченности** – неупорядоченности направлений спинов неспаренных электронов в парамагнетиках. Иногда говорят о **динамическом** или **статическом беспорядке** в зависимости от того, происходят ли реальные переходы атомов, ионов или молекул из одного положения в другое или таких переходов нет. В любом случае атомной неупорядоченности структура имеет статистический характер: наблюдаемые значения заселенности разупорядоченных кристаллографических позиций связаны с вероятностью того или иного положения соответствующих им атомов (ионов, молекул) в данной ячейке решетки кристалла. **Степень разупорядоченности** структуры можно характеризовать числом разупорядоченных позиций или количеством различных ориентаций молекулы (сложного иона).

РАСШИФРОВКА СТРУКТУРЫ (*structure solution*). Экспериментальное определение (обычно по данным *дифракционных методов*) *модели структуры*. Как правило, расшифровка связана с решением или обходом *фазовой проблемы* в целях нахождения первоначальной приближенной *пробной структуры*, являющейся исходной для *уточнения структуры*. Исторически первым способом расшифровки был **метод проб и ошибок**, в рамках которого для подбора модели структуры использовали различные косвенные соображения и ограничения, связанные с симметрией кристалла, координацией атомов, их плотной упаковкой, различными свойствами и др. Впоследствии наибольшее развитие получили такие методы расшифровки как метод *функции Паттерсона*, *метод изоморфного замещения*, *прямые методы* (последние в настоящее время наиболее часто используются).

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА. Конкретное расположение атомов в данной области кристалла. Чаще всего под реальной структурой понимают локальные или глобальные нарушения *идеальной структуры* (дальнего порядка) кристалла, среднестатистически идеализированной в масштабах всего кристалла: внедрение примесных атомов или фрагментов других фаз, *дефекты*, дислокации, неравномерность распределения атомов, неупорядоченность и т. д. Экспериментально реальную структуру обычно изучают с помощью рентгенографии, электронной дифракции, *электронной микроскопии* высокого разрешения и других методов.

РЕНТГЕНОАМОΡΦНЬИ. Признак твердого тела, не дающего отдельных рентгеновских отражений. Так проявляют себя *аморфное тело* или *поликристалл* с размером кристаллитов менее 10^{-6} мм.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ПЛОТНОСТЬ. Плотность, вычисленная из рентгенографических (структурных) данных по *объему ячейки* (V), *формульной массе* (M) и числу *формульных единиц* (Z) в ячейке: $\rho(\text{выч}) = M \cdot Z / (N \cdot V)$, где N – число Авогадро. Подставляя значение последнего в формулу и выражая объем ячейки в Å^3 , получим: $\rho(\text{выч}) = 1,6606 \cdot Z / V$. Рентгеновская плотность обычно немного больше измеренной из-за несовершенства кристаллов.

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. Электромагнитное ионизирующее излучение, занимающее спектральную область между УФ и γ -излучением в пределах длин волн от 10^{-4} до 10^2 Å . Различают рентгеновское излучение с непрерывным спектром длин волн (**полихроматическое** или *белое излучение*) и рентгеновские лучи одной длины волны (**монохроматическое излучение**). Основные лабораторные источники рентгеновского излучения: **рентгеновская трубка** с интенсивностью потока 10^7 - 10^{10} квантов/(мм²·с), в которой ускоренные электрическим полем электроны бомбардируют металлический анод (Cu, Mo, Ag и др.), и на 3-6 порядков более интенсивное **синхротронное излучение** – тормозное излучение электронов в синхротронах. Для исследования структуры кристаллов обычно используют монохроматическое рентгеновское излучение с длинами волн порядка 0,5-1,5 Å . Рентгеновские лучи (X-лучи) открыты в 1895 г. немецким физиком В. К. Рентгеном (W. K. Röntgen).

РЕНТГЕНОГРАММА (*X-ray pattern*). Картина рассеяния (дифракции) рентгеновского излучения от различных объектов, полученная фотографически (на пленке или фотопластинке) или с помощью счетчиков рентгеновских квантов (*дифрактограмма*). Обычно рентгенограмма является двумерной и выражает зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния (см. *рентгенография*).

РЕНТГЕНОГРАФИЯ (*X-ray diffraction study*). Совокупность методов исследования фазового состава и строения вещества с помощью рассеяния (дифракции) *рентгеновского излучения*. В рентгенографии используют как моно-, так и полихроматическое излучение, картины рассеяния от различных объектов (**рентгенограммы**) регистрируют фотографически (**фотометод**) или счетчиками рентгеновских квантов (**дифрактометрический метод**). Объектами исследования являются *монокристаллы*, *поликристаллы*, пленки, полимеры, *аморфные тела*, *жидкие кристаллы*, жидкости, газы. Анализ картины рассеяния позволяет получить сведения о симметрии, параметрах решетки, строении, несовершенствах и дефектах кристаллов и

пленок, фазовом составе, размерах и ориентации частиц вещества, процессах упорядочения, фазовых переходах, ближнем порядке в разупорядоченных кристаллах, аморфных телах и жидкостях и т. д. Основные рентгенографические методы: 1) рентгенодифракционные методы изучения симметрии и строения кристаллов (*рентгеноструктурный анализ*); 2) рентгенодифракционные методы исследования поликристаллов (*метод Дебая-Шеррера*); 3) методы изучения *реальной структуры* кристаллов и пленок (исследование *текстуры*, рентгеновская топография, малоугловое рассеяние и т. д.); 4) специальные методы (прецизионное измерение параметров решетки, исследование радиального распределения в аморфных и жидких веществах, диффузное рассеяние и др.).

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (*X-ray structure analysis*). Наиболее распространенный *дифракционный метод* изучения симметрии и строения вещества (главным образом кристаллов) с помощью дифракции рентгеновского излучения электронами атомов. РСА – наиболее удобный, доступный и универсальный метод *структурного анализа*, с помощью которого определяют более 99 % кристаллических структур. Основные практические особенности РСА – небольшие размеры образца (0,01-0,5 мм), пропорциональность *атомного фактора* атомному номеру Z . Последнее обуславливает главные недостатки РСА – фактическую неразличимость атомов с близкими Z и трудность фиксации легких атомов на фоне тяжелых, чего в основном лишены *нейтронография* и *электронография*. Основные экспериментальные методы РСА: 1) регистрация дифракционной картины с неподвижного монокристалла на полихроматическом излучении (**метод Лауэ**, используется для ориентировки, выявления симметрии и качества кристалла); 2) регистрация дифракционных отражений на монокристалле, вращающегося или качающегося вокруг кристаллографической оси (**метод вращения-качания**, используется для предварительного определения периодов решетки и симметрии кристалла); 3) регистрация *интегральных интенсивностей* и углов дифракции монокристаллического излучения, измеренных с различных положений монокристалла (обычно используется на **монокристалльных дифрактометрах** для точного определения параметров решетки и сбора данных для определения структуры). Полученные в последнем случае рентгенодифракционные данные используют для *расшифровки структуры*, *уточнения структуры* и расчетов распределения *электронной плотности* в кристалле. Некоторые задачи определения симметрии и строения кристаллов для относительно простых случаев можно решать по данным, полученным с помощью *метода Дебая-Шеррера*. Специальные методы РСА применяют для установления строения *жидких кристаллов*, полимеров, аморфных тел, жидкостей и газов.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (*X-ray phase analysis*). Метод качественного и количественного определения фазового состава поликристаллических образцов, использующий данные, полученные по *методу Дебая-Шеррера*. Метод основан на различии интенсивностей и углов дифракционных отражений, полученных от разных фаз. Дифракционная картина многофазного образца является суперпозицией дифракционных картин отдельных фаз, что позволяет их идентифицировать (**качественный РФА**) и находить количественное содержание каждой из них (**количественный РФА**). Минимальный предел обнаружения фазы составляет 1-5 % и зависит от условий съемки, состава смеси, симметрии фаз, коэффициентов их поглощения и других факторов. По соотношению интенсивностей фаз в анализируемом образце можно определить их концентрацию с погрешностью 1-3 %. Стандартные рентгенограммы известных фаз собраны в базе данных Международного центра дифракционных данных (ICDD, США).

РЕТИКУЛЯРНАЯ ПЛОТНОСТЬ (*reticular density*). Число узлов *узловой сетки*, приходящееся на единицу площади. Ретикулярная плотность – величина, обратная $S = a \sin \gamma$, где a и b – ребра элементарной ячейки (параллелограмма) сетки, γ – угол между ребрами.

РЕШЕТКА (*lattice*). Бесконечное множество математических точек (*узлов решетки*) в трехмерном пространстве, отвечающее векторному уравнению $R = ma + nb + pc$, где m, n, p – целые числа, a, b, c – три некопланарных вектора, выходящих из начала координат. Векторы a, b, c называют **векторами переноса** или *трансляциями*, а их модули – **периодами идентичности** решетки. Решетку также можно задать шестью скалярными *параметрами решетки*. Параллелепипед, построенный на векторах a, b, c , называют *параллелепипедом повторяемости* решетки. Составляющими элементами решетки являются ее узлы, *узловые ряды* и *узловые сетки*. Идея решетки кристалла была впервые введена в кристаллографию английским ученым У. Х. Волластоном (W. H. Wollaston, 1813) и окончательно утвердилась после работ французского математика О. Бравэ (A. Bravais, 1848).

РЕШЕТКИ БРАВЭ (*Bravais lattices*). Типы *кристаллических решеток*, классифицированные по симметрии. Каждая из них характеризуется *параллелепипедом повторяемости* наивысшей симметрии и наименьшего объема (*ячейкой Бравэ*), в соответствии с видом которого все 14 решеток Бравэ делят на 7 **примитивных** (узлы решетки только в вершинах ячейки) и 7 **непримитивных**. Непримитивными или центрированными решетками Бравэ являются **базоцентрированная** (дополнительные узлы в центрах двух противоположащих граней), **объемноцентрированная** (дополнительный узел в центре ячейки), **ромбоэдрическая** (два дополнительных узла, делящих длинную объемную диагональ *гексагональной ячейки* на три равные части)

и **гранецентрированная** (дополнительные узлы в центрах всех граней) решетки. Прimitивные решетки Бравэ могут встречаться в кристаллах любой симметрии (*сингонии*), а центрированные решетки характерны для кристаллов моноклинной, ромбической, тригональной и кубической сингоний. Решетки Бравэ являются стандартными при описании структуры кристаллов. Впервые установлены французским математиком О. Бравэ (A. Bravais, 1848).

РОДСТВЕННОСТЬ СТРУКТУР. Сходство расположения атомов или структурных фрагментов в сравниваемых *кристаллических структурах*, принадлежащих к разным *структурным типам*. Родство структур чаще всего связано с одним или несколькими видами *структурно-генетических операций*. Одним из простейших видов родственности структур является *гомеотипия*. Родственные структуры могут образовывать *структурные семейства, сверхструктуры и гомологические ряды* структур.

РОМБИЧЕСКАЯ СИНГОНИЯ (ромбическая система, orthorhombic system). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием трех взаимно перпендикулярных *особых направлений*, вдоль которых проходят оси второго порядка и/или которым перпендикулярны *плоскости симметрии*. Кристаллы, принадлежащие к ромбической сингонии, имеют примитивную, базо(боко)центрированную, объемноцентрированную или гранецентрированную *ячейку Бравэ* с параметрами $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (оси 2-го порядка направлены вдоль ребер ячейки) и относятся к 3 ТГС (222, $mm2$, mmm) и 59 пр. гр.



Рис. 20. Ромбододекаэдр.

Ромбододекаэдр (ромбический додекаэдр, гранатоэдр, *rhombic dodecahedron*). Двенадцатигранник с 24 ребрами и 14 вершинами, все грани которого – равные ромбы с углом, равным тетраэдрическому $109,47^\circ$ (см. рис. 20). Имеет 6 вершин, в которых сходятся острые углы 4 граней и 8 вершин, в которых сходятся тупые углы 3 граней. Может быть получен из куба присоединением к нему центров 8 прилегающих к нему кубов. Симметрия ромбододекаэдра $m \bar{3} m (O_h)$.

РОМБОЭДР (rhombohedron). Параллелепипед, все грани которого – равные ромбы. Ромбоэдр можно получить сжатием (тупой ромбоэдр) или растяжением (острый ромбоэдр) куба вдоль его телесной диагонали (рис. 21). Симметрия ромбоэдра $\bar{3}m (D_{3d})$.

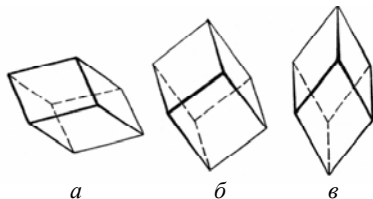


Рис. 21. Ромбоэдры: а – тупой; б – прямой (куб); в – острый.

РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА. Решетка Бравэ, ячейкой Бравэ которой является ромбоэдрическая ячейка.

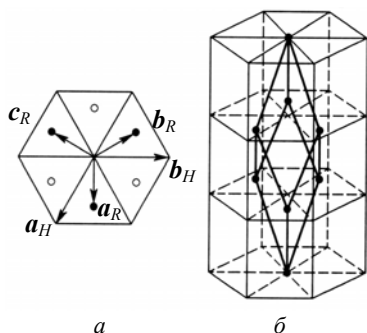


Рис. 22. Связь между примитивной ромбоэдрической и дважды центрированной гексагональной ячейками: а – план; б – аксонометрия.

$= 90^\circ$, $\gamma_H = 120^\circ$. Связь между векторами обеих ячеек (рис. 22) дается соотношениями: $a_H = a_R - b_R$, $b_H = b_R - c_R$, $c_H = a_R + b_R + c_R$.

РЯД ФУРЬЕ (Fourier series). Тригонометрический (гармонический) ряд, которым можно представить любую периодическую функцию. Например, функцию $f(t)$ с периодом T можно представить конечным или бесконечным рядом $f(t) = f(t + T) = a_0 + \Sigma[a_n \cos(2\pi nt/T) + b_n \sin(2\pi nt/T)] = \Sigma c_n \exp[2\pi i(nt/T)]$. Коэффициенты a_n , b_n и c_n называются **коэффициентами Фурье** функции $f(t)$. Поскольку кристалл имеет трехмерно-периодическую структуру, его *электронную плотность* можно представить в виде трехмерного (тройного) ряда Фурье: $\rho(xyz) = (1/V)\Sigma\Sigma\Sigma F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$, где V – объем ячейки. Таким образом, коэффициентами Фурье функции электронной плотности являются *структурные факторы*. Представление структур кристаллов рядами Фурье впервые предложил использовать английский физик У. Г. Брэгг (W. H. Bragg, 1915). Ряды Фурье введены французским математиком Ж. Б. Фурье (J. B. J. Fourier, 1807).

СВЕРНУТЫЙ КУБ (тетрагональная антипризма). См. *антикуб*.

СВЕРХСТРУКТУРА (superstructure). 1) Структура новой фазы, образовавшейся в результате фазового превращения и аналогичная исходной фазе по расположению атомов, но отличающаяся более низкой симметрией и обычно (кратно) увеличенным объемом ячейки. Сопровождается появлением слабых дополнительных **сверхструктурных рефлексов** на рентгено-

РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА (rhombohedral cell). Элементарная ячейка кристалла, относящегося к тригональной сингонии, и имеющая вид ромбоэдра (**примитивная ромбоэдрическая ячейка**, обозначается символом P) с параметрами $a_R = b_R = c_R$, $\alpha_R = \beta_R = \gamma_R \neq 90^\circ$. Ячейка Бравэ этого кристалла в гексагональной установке, которая содержит два дополнительных узла решетки, делящих длинную объемную диагональ ячейки на три равные части (**дважды центрированная гексагональная ячейка**, обозначается символом R), имеет параметры $a_H = b_H \neq c_H$, $\alpha_H = \beta_H$

граммах и возникает в процессе низкотемпературного упорядочения твердого раствора (твердый раствор (Cu, Au) типа ГЦК \rightarrow соединение Cu_3Au с аналогичной кубической ячейкой) либо *полиморфного превращения* типа смещения (кубический PbZrO_3 типа перовскита \rightarrow ромбический PbZrO_3 с восьмикратно увеличенной ячейкой) или порядок-беспорядок (твердый раствор $(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}$ типа NaCl \rightarrow LiFeO_2 с удвоенной тетрагональной ячейкой). Сверхструктуры с увеличением одного, двух или трех периодов исходной ячейки, образующиеся при полиморфных превращениях типа смещения, обычно относят к *модулированным структурам*. В случае, если исходная ячейка Бравэ центрирована, объем ячейки сверхструктуры может уменьшиться, как это имеет место у кристобалита SiO_2 при переходе от его высокотемпературной β -формы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$) к низкотемпературной α -модификации (пр. гр. $P4_122$, $Z = 4$). 2) Структура, отличающаяся от структуры-прототипа упорядоченным размещением двух и более сортов атомов (или *вакансий*) в разных ПСТ, ранее составлявшим одну ПСТ исходной структуры. Такие сверхструктуры – одно из наиболее часто встречающихся проявлений *родственности структур*, обычно сопровождающееся понижением симметрии, изменением формы или кратным увеличением объема ячейки по отношению к структуре-прототипу (алмаз \rightarrow сфалерит ZnS \rightarrow халькопирит CuFeS_2 \rightarrow станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ \rightarrow CdAl_2S_4). Эти характеристики могут не меняться, если в исходной структуре есть две или более занятых одинаковыми атомами ПСТ, которые заполняются разными сортами атомов в сверхструктуре (графит \rightarrow гексагональный BN).

СВЕРХЪЯЧЕЙКА (*supercell*). Ячейка Бравэ *сверхструктуры* по отношению к ячейке исходной структуры-родоначальника в случае, если первая имеет больший (обычно кратно увеличенный) объем.

СЕГНЕТОЭЛАСТИКИ (*ferroelastics*). Кристаллы, претерпевающие ниже температуры Кюри T_C дисторсионные *полиморфные превращения* в фазы со спонтанной деформацией исходной структуры. Высокотемпературные формы сегнетоэластиков называют **параэластиками**. По сравнению с последними сегнетоэластики имеют более низкую *сингонию* и обладают *доменной структурой* с различно направленными векторами деформации в разных доменах, которые могут «переключаться» под влиянием механического напряжения и исчезают выше T_C . Примеры сегнетоэластиков (в скобках – температуры Кюри, $^{\circ}\text{C}$): $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (180), $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (-61,6), BiVO_4 (255). Некоторые сегнетоэластики, например BaTiO_3 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, могут одновременно являться и *сегнетоэлектриками*. В западной литературе используется термин «ферроэластики», введенный К. Айззу (K. Aizu, 1969) по аналогии с *ферромагнетиками*.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ (*ferroelectrics*). Кристаллические диэлектрики, претерпевающие ниже **температуры Кюри T_C** дисторсионные *полиморфные превращения* из неполярных в *полярные* фазы, которые являются *пироэлектриками*. Высокотемпературные неполярные формы сегнетоэлектриков называют **параэлектриками**. Сегнетоэлектрики обладают *доменной структурой* с различно направленными векторами *поляризации* в разных *доменах*, которые переполяризуются под влиянием электрического поля и исчезают выше температуры Кюри. Примеры сегнетоэлектриков (в скобках – температуры Кюри, °C): BaTiO_3 (120), KH_2PO_4 (-151), LiNbO_3 (1210). Некоторые сегнетоэлектрики, например BaTiO_3 и $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, могут одновременно являться и *сегнетоэластиками*. Впервые сегнетоэлектрические свойства открыты у сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1920). Название «сегнетоэлектрики» как вещества, сходные по свойствам с сегнетовой солью, предложил И. В. Курчатов (1930). В западной литературе используется термин «ферроэлектрики» по аналогии с *ферромагнетиками*.

СЕМЕЙСТВА ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП. Объединения *точечных групп* по сочетаниям *элементов симметрии* (см. табл.). Семейства ТГС называют по телам вращения (см. рис. 19), симметрия которых отвечает одной из *пределаельных групп симметрии* П. Кюри.

Семейство ТГС	Элементы симметрии	Обозначения по Шенфлису (Герману-Могену)
Вращающегося конуса $C_\infty(\infty)$	Поворотная ось C_n	$C_n(n)$
Неподвижного конуса $C_{\infty v}(\infty m)$	$n \sigma_v \parallel C_n$	$C_s = C_{1v}$, $C_{nv}(nm$ или nmt для нечетных и четных n соотв.)
Вращающегося цилиндра $C_{\infty h} = S_\infty$ ($\infty/m = \infty$)	1) ось S_{2n} ; 2) $\sigma_h \perp C_n$	1) $C_i = S_2$, $S_{2n}(\bar{n}$ или $\bar{2n}$ для нечетных и четных n соотв.); 2) $C_{nh}(\bar{2n}$ или n/m для нечетных и четных n соотв.)
Скрученного цилиндра $D_\infty(\infty 2)$	n осей $C_2 \perp C_n$	$D_n(n2$ или $n22$ для нечетных и четных n соотв.)
Неподвижного цилиндра $D_{\infty h}$ ($\infty/m\bar{m} = \infty m$)	1) $n \sigma_v \parallel S_{2n}(\perp n C_2)$, C_2 и σ_v не совпадают; 2) $n \sigma_v \parallel C_n \perp \sigma_h(C_n \perp n C_2)$, C_2 и σ_v совпадают	1) $D_{nd}(\bar{n} m$ или $\bar{2n} 2m$ для нечетных и четных n соотв.); 2) $D_{nh}(\bar{2n} m2$ или $n/m\bar{m}t$ для нечетных и четных n соотв.)
Шара с вращающимися точками поверхности $K(2\infty)$	1) $4C_3+3C_2$; 2) $3C_4+4C_3+6C_2$; 3) $6C_5+10C_3+15C_2$	1) $T(23)$; 2) $O(432)$; 3) $I(235)$
Неподвижного шара $K_h(m\infty)$	1) $4C_3+3C_2+3\sigma_2+i$; 2) $3S_4+4C_3+6\sigma_3$; 3) $3C_4+4C_3+6C_2+9\sigma_4+i$; 4) $6C_5+10C_3+15C_2+15\sigma_5+i$	1) $T_h(m\bar{3})$; 2) $T_d(\bar{4} 3m)$; 3) $O_h(m\bar{3} m)$; 4) $I_h(m\bar{3} \bar{5})$

СИМВОЛ (КОД) ПИРСОНА. Краткая символьная характеристика структуры, состоящая из трех позиций: 1) символа сингонии (*a* – триклинная, *m* – моноклинная, *o* – ромбическая, *t* – тетрагональная, *h* – гексагональная, *c* – кубическая); 2) типа ячейки Бравэ; 3) числа атомов в такой ячейке. Примеры символов Пирсона: графит (*hP4*), NaCl (*cF8*), рутил TiO₂ (*tP6*). Некоторые структуры имеют одинаковый символ Пирсона, например, алмаз, NaCl, ZnS (сфалерит). Символ предложен канадским ученым У. Б. Пирсоном (W. B. Pearson, 1967).

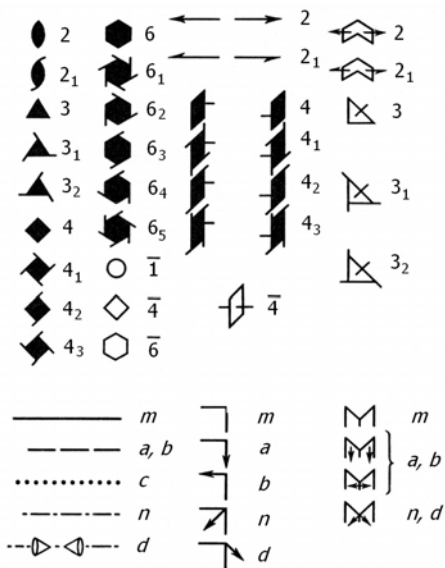


Рис. 23. Международные обозначения кристаллографических элементов симметрии.

Открытые элементы симметрии, ячейки Бравэ и пространственные группы симметрии обозначают международными символами: 2₁, 3₁, 3₂, 4₁, 4₂, 4₃, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅ – винтовые оси; *P* – примитивная ячейка, *A*, *B*, *C* – бокоцентрированная ячейка, *I* – объемноцентрированная ячейка, *R* – ромбоэдрическая ячейка, *F* – границированная ячейка; *a*, *b*, *c*, *n*, *d* – плоскости скользящего отражения. При обозначении групп симметрии символика Шёнфлиса акцентирует внимание на осях высшего порядка, а международная символика – на расположении элементов симметрии относительно осей координат. Графические обозначения кристаллографических элементов симметрии даны на рис. 23.

Элемент симметрии	Поворотная ось	Инверсионная ось	Зеркальная ось	Центр инверсии	Зеркальная плоскость
Шёнфлис	C_n	\bar{n}	S_n	i	σ
Междунар.	n	\bar{n}	—	$\bar{1}$	m

СИМВОЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ (ГРУПП) СИММЕТРИИ.

Буквенные, цифровые и/или графические обозначения элементов симметрии и групп симметрии, принятые в естественных науках. Наиболее распространены две системы обозначений: 1) Шёнфлиса (в физике и химии); 2) Германа-Могена или международная (в кристаллографии и кристаллохимии). Символика закрытых элементов симметрии по этим системам дана в табл. Открытые элементы симметрии, ячейки Бравэ и пространственные группы симметрии обозначают международными символами: 2₁, 3₁, 3₂, 4₁, 4₂, 4₃, 6₁, 6₂, 6₃, 6₄, 6₅ – винтовые оси; *P* – примитивная ячейка, *A*, *B*, *C* – бокоцентрированная ячейка, *I* – объемноцентрированная ячейка, *R* – ромбоэдрическая ячейка, *F* – границированная ячейка; *a*, *b*, *c*, *n*, *d* – плоскости скользящего отражения.

СИММЕТРИЯ (ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ). Свойство геометрической фигуры при некотором *изометрическом преобразовании* пространства приобретать новое положение, неотличимое от исходного (самосовмещаться). Такое преобразование отвечает *операции симметрии (элементу симметрии)*, а их совокупность – *группе симметрии*. В зависимости от вида элемента симметрии различают **центральную симметрию (центр инверсии)**, **осевую симметрию (ось симметрии)**, **центрально-осевую симметрию (инверсионная ось)**, **зеркальную симметрию (плоскость зеркального отражения)**, **зеркально-осевую симметрию (зеркально-поворотная ось)** и **трансляционную симметрию (трансляция)**. В кристаллографии различают также *кристаллографическую симметрию* (характерную для кристаллов и кристаллических структур) и *некристаллографическую симметрию*, включающую элементы симметрии пятого, седьмого и более высоких порядков.

СИММЕТРИЯ АТОМНОЙ ГРУППИРОВКИ (В КРИСТАЛЛЕ). Обычно относится к кристаллографической *точечной группе симметрии* конечной *структурной единицы* кристалла – молекулы, комплекса или сложного иона. Определяется по *симметрии положения* центра тяжести данной атомной группировки, которая является подгруппой максимальной ТГС этой группировки (например, в газе) и пр. гр. кристалла.

СИММЕТРИЯ ПОЛОЖЕНИЯ (позиционная симметрия, *site symmetry*). Совокупность *закрытых элементов симметрии*, проходящих через данную точку и описываемых определенной *точечной группой симметрии*, *особой точкой* которой является данная точка (*позиция*).

СИММОРФНАЯ ГРУППА (*symmorphic space group*). *Пространственная группа симметрии*, включающая в качестве подгруппы сходственную ТГС. Такие пр. гр. (их число равно 73) всегда содержат частные позиции с *симметрией положения*, равной сходственной ТГС, а также другие частные позиции, соответствующие по симметрии всем ее подгруппам. Примеры симморфных групп: *P2, Im2, P 42m*.

СИНГОНИЯ (кристаллографическая система, *crystal system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризуемый определенным набором *старших элементов симметрии* его ТГС (поворотных или инверсионных осей) и формой *ячейки Бравэ*. В соответствии с этим различают следующие сингонии (см. табл.): **триклинную, моноклинную, ромбическую** (низшие сингонии), **тригональную, тетрагональную, гексагональную** (средние сингонии) и **кубическую** (высшая сингония). Ввиду совпадения формы ячейки Бравэ для тригональных (ромбоэдрических) и гексагональных кристаллов их иногда относят к одной сингонии – гексагональной, выделяя **тригональную и гексагональную подсингонии**. Каждая из сингоний подразделяется на *кристаллографические классы*. Разделение кри-

сталлов на сингонии предложено немецким кристаллографом Х. С. Вейссом (C. S. Weiss, 1815).

Сингония	Оси симметрии ТГС	Параметры ячейки
Триклинная	Ось 1-го порядка	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Моноклинная	Ось 2 и/или $\bar{2} \perp b$	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	Три \perp оси 2 и/или $\bar{2} \parallel a, b, c$	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (Ромбоэдрическая)	Ось 3 и/или $\bar{3} \parallel c$ (ось 3 и/или $\bar{3}$ по объемной диагонали ромбоэдра)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ (a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$
Тетрагональная	Ось 4 и/или $\bar{4} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	Ось 6 и/или $\bar{6} \parallel c$	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$
Кубическая	4 оси 3 или $\bar{3}$ вдоль объем- ных диагоналей куба, оси 2, 4 или $\bar{4} \parallel a, b, c$	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

СИНТЕЗ ФУРЬЕ (*Fourier synthesis*). Суммирование ряда Фурье, соответствующее функции распределения *электронной плотности* кристалла или ее производных. Обычно коэффициенты такого ряда определенным образом связаны с измеренными и/или вычисленными *структурными факторами*. На практике обычно используют 1) синтез **экспериментальной электронной плотности** $\rho(xyz)$, построенный по измеренным *структурным амплитудам* и фазам, вычисленным из *модели структуры*; 2) синтез **вычисленной электронной плотности**, построенный по модели структуры (чаще всего по *пробной структуре*); 3) синтез **разностной электронной плотности** (*разностный синтез*), являющийся разностью первых двух; 4) синтез *деформационной электронной плотности*, в котором из экспериментальной $\rho(xyz)$ вычитают электронную плотность валентно несвязанных атомов. Использовать синтезы Фурье для определения структур кристаллов впервые предложил У. Л. Брэгг (W. L. Bragg, 1929).

СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГАСАНИЯ (*systematic extinctions, systematic absences*). Закономерные пропуски в дифракционных отражениях, обусловленные присутствием в структуре центрирующих трансляций в *ячейке Бравэ* (**интегральные погасания**) и *открытых элементов симметрии* (**зональные погасания**). Из 230 *пространственных групп симметрии* по симметрии рентгенограмм и правилам погасаний только 59 групп можно определить однозначно.

СЛОИСТАЯ СТРУКТУРА. *Гетеродесмическая структура*, в которой основными *структурными единицами* являются бесконечные слои из наиболее прочно связанных атомов. Примеры: графит, CdI_2 , слюда.

СМЕШАННОСЛОЙНЫЕ СТРУКТУРЫ. Слоистые структуры, состоящие из двух или более структурно или химически различных слоев (*модулей*), относительно слабо связанных друг с другом. Наиболее часто смешаннослойные структуры встречаются среди глинистых минералов и других слоистых силикатов.

СМЕШАННЫЕ АНИОННЫЕ РАДИКАЛЫ. Конечные или бесконечные постройки из наиболее прочных (ковалентно связанных) координационных полиэдров катионов, определяющие *мотив структуры* сложного соединения. Наиболее часто в состав таких построек входят тетраэдры или октаэдры вокруг высокозарядных катионов (например, анионы неорганических оксокислот), связанные между собой вершинами или ребрами. Понятие смешанного анионного радикала широко используется в кристаллохимии сложных оксидов металлов, для которых характерны каркасные и слоистые структуры из тетраэдров или октаэдров, в пустотах которых располагаются ионы щелочных или щелочноземельных металлов. Примерами смешанных анионных радикалов служат гетерополианион $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ типа Кеггина и каркасы из SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров в цеолитах.

СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ. Макроскопически однородные многокомпонентные кристаллические образования с той или иной степенью упорядочения компонентов. Смешанные кристаллы могут обладать единой однородной кристаллической структурой (*твердые растворы, нестехиометрические соединения*) или состоять из когерентно сросшихся чередующихся участков разных структур (*фрагментарные структуры, аномальный изоморфизм*).

СПАЙНОСТЬ. Свойство кристалла раскалываться по определенным кристаллографическим плоскостям (**плоскостям спайности**), поперечно которым обычно находятся относительно слабые химические связи. Явление спайности впервые наблюдал на кристаллах кальцита $CaCO_3$ датский ученый Э. Бартолин (E. Bartholin, 1669).

СТАРШИЙ ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. *Элемент симметрии* высшего порядка, входящий в данную *группу симметрии*.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ (АТОМОВ). Статистически усредненное заполнение ряда кристаллографических позиций, характерное для *неупорядоченных структур*: наблюдаемая доля заселенности каждой такой позиции связана с вероятностью ее заполнения соответствующим атомом (ионом, молекулой) в данной ячейке решетки кристалла. Разупорядоченные позиции могут быть заселены изоморфной смесью атомов (см. *изоморфное замещение*) или быть не полностью занятыми (см. *дефектные структуры, твердые электролиты*).

СТЕПЕНИ СВОБОДЫ (*degrees of freedom*). Число независимо варьируемых (без изменения симметрии) координат точки, принадлежащей *правильной системе точек*. Если точка в общей позиции ТГС или пр. гр. всегда имеет три степени свободы (или три **координатных параметра**), то в частных положениях число степеней свободы меньше: на зеркальной плоскости их две (фиксирована одна координата), на поворотной оси – одна (фиксированы две координаты), а в центре инверсии, в особой точке *инверсионной оси* или на пересечении закрытых элементов симметрии точка не будет иметь степеней свободы (параметров).

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ (В КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ). Первый этап анализа структуры, связанный с рассмотрением длин и углов химических связей, взаимного расположения ближайших атомов, формы молекул и ионов. Этот этап решает задачи: 1) идентификации, анализа и установления состава продуктов протекания химических реакций; 2) определения стереохимических характеристик вещества, *структурных единиц* кристалла, характера тепловых колебаний, *абсолютной конфигурации*, структурной разупорядоченности и распределения *электронной плотности*; 3) установления корреляций между стереохимическими характеристиками вещества и его физико-химическими свойствами; 4) получения опорных структурных данных для интерпретации спектров и квантово-химических расчетов молекул и комплексов.

СТЕРЕОХИМИЯ. Наука, изучающая пространственное строение молекул и его влияние на химические и физические свойства веществ. Начала развиваться после открытия Ж. Б. Био (J. V. Biot, 1815) оптической активности органических соединений в растворах. Стереохимия включает три основных раздела: 1) **статическую** (конфигурационную) **стереохимию**, которая изучает пространственное строение молекул, их изомерию и влияние молекулярной структуры на физические свойства; 2) **конформационный анализ**, изучающий зависимость физических и химических свойств от конформаций молекул; 3) **динамическую стереохимию**, которая изучает стереохимически нежесткие молекулы и стерический ход химических реакций. Базовыми понятиями стереохимии являются *хиральность*, конфигурация, конформация. Теоретический аппарат стереохимии – теория групп, топология, теория графов, квантовая химия, молекулярная механика, термодинамика. Основные экспериментальные методы – спектрополяриметрия, колебательная и ЯМР-спектроскопия, *дифракционные методы*. Последние позволяют получить наиболее надежные данные о молекулярной структуре и определить *абсолютную конфигурацию* хиральных молекул. Для современной стереохимии характерно комплексное изучение оптически активных соединений, развитие методов асимметрического и стереонаправленного синтеза и катализа.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУР. Классификация *структурных типов*, принятая в международном структурном справочнике “*Strukturbericht*” (выходил с 1931 по 1943 гг.) и иногда используемая для обозначения простейших структурных типов. Согласно этой классификации, каждому СТ присвоен символ, состоящий из буквы и цифрового кода СТ: структуры простых веществ обозначаются буквой *A*, бинарных соединений типа *AB* – буквой *B*, соединений типа *AB₂* – буквой *C*, соединений типа *A_mB_n* – буквой *D*, соединений типа *A_mB_nC_p* – буквой *E* и т. д. Примеры: *A1* – СТ Cu (ГЦК), *A2* – СТ α-Fe (ОЦК), *A3* – СТ Mg (ГПУ), *A4* – СТ алмаза, *A9* – СТ графита, *B1* – СТ NaCl, *B2* – СТ CsCl, *B3* – СТ сфалерита (ZnS), *B4* – СТ вюрцита (ZnS), *C1* – СТ флюорита (CaF₂), *D5₁* – СТ корунда (α-Al₂O₃), *E2₁* – СТ перовскита (CaTiO₃).

СТРУКТУРНАЯ АМПЛИТУДА (РЕНТГЕНОВСКАЯ). Амплитуда рентгеновского дифракционного отражения от плоскости (*hkl*), выраженная отношением амплитуды рассеяния всеми электронами *ячейки решетки* к амплитуде рассеяния одним электроном. Структурная амплитуда $|F(hkl)| = (A^2 + B^2)^{1/2}$ – модуль *структурного фактора* $F(hkl) = A + Bi = |F(hkl)| \cdot e^{i\varphi}$, где $A = \sum f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, $B = \sum f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, f_i – *атомный фактор* *i*-го атома в ячейке, x_i, y_i, z_i – его координаты, $B/A = \operatorname{tg} \varphi$, φ – начальная фаза структурного фактора. *Интегральная интенсивность* дифракционного отражения пропорциональна квадрату структурной амплитуды.

СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА (*structure unit*). Стабильный обособленный фрагмент структуры (обычно связанный наиболее прочными связями): атом, ион, молекула, полимерная цепь, слой, каркас и т. д.

СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Раздел кристаллографии, изучающий внутреннее строение и пространственную симметрию кристаллов. Наиболее сильное развитие получила после открытия в 1912 г. *рентгеноструктурного анализа*. Основная теоретическая база структурной кристаллографии – *кристаллическая решетка* и *пространственные группы симметрии*, основные экспериментальные методы – *дифракционные методы* и *структурный анализ*.

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ. Раздел химии, изучающий структурные аспекты физико-химических превращений веществ в различных агрегатных состояниях.

СТРУКТУРНО-ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ОПЕРАЦИЯ. Преобразование одного или нескольких *структурных типов* в новый тип структуры. Основными структурно-генетическими операциями являются: 1) деформация исходной структуры (β-кварц → α-кварц); 2) упорядоченное кратное замещение (алмаз → сфалерит ZnS → халькопирит CuFeS₂ → станнин Cu₂FeSnS₄), 3) вне-

дрение или вычитание (СТ $\text{Cd}(\square)\text{I}_2 \rightarrow \text{СТ NiAs}$, СТ $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{СТ}(\square)\text{ReO}_3$); 4) замена простых структурных единиц на более сложные ($\text{NaCl} \rightarrow \text{NaCN} \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$), 5) варьирование способов наложения одинаковых или разных по структуре слоев (*политипия, фазы прорастания*); 6) *кристаллографический сдвиг* (СТ рутила $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{СТ Ti}_4\text{O}_7$). Структурные типы, связанные одной или несколькими видами структурно-генетических операций, могут образовывать *структурные семейства, сверхструктуры и гомологические ряды* структур.

СТРУКТУРНОЕ СЕМЕЙСТВО. Совокупность гомеотипных структур (см. *гомеотипия*), связанных видами *родственности структур* с одной или несколькими наиболее простыми структурами-родоначальниками. Чаще всего семейство именуют по структуре-родоначальнику, например: семейство NaCl , семейство перовскита и т. д. Семейство структур, состоящих из переменного числа фрагментов двух и более исходных структур-родоначальников, обычно называют *гомологическим рядом* структур.

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА (КРИСТАЛЛОВ). Физико-химические свойства, зависящие главным образом от кристаллической структуры вещества. К ним относятся морфология кристаллов, *двойникование, спайность, двулучепреломление, оптическая активность*, люминесценция, пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства, ионная проводимость и др. Такие свойства как плотность, электропроводность, растворимость, реакционная способность, термическая стабильность – в основном зависят от электронного строения атомов и типа химической связи. Промежуточное положение занимают магнитные свойства, окраска кристаллов, твердость, прочность, сжимаемость, термическое расширение, теплопроводность.

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ. Величины, являющиеся математическими параметрами *модели структуры* и большую часть которых обычно определяют в ходе *уточнения структуры* с помощью *метода наименьших квадратов*. Основные структурные параметры в *рентгеноструктурном анализе*: 1) параметры *ячейки Бравэ* и *пространственная группа симметрии*; 2) *фактор приведения к абсолютной шкале*; 3) *атомные параметры*; 3) поправки на *поглощение, экстинкцию, двойникование* и др.

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ. 1) В широком смысле – совокупность методов исследования пространственного строения вещества, как правило, связанных с изучением строения молекул, а также *микроструктуры, идеальной структуры* или *реальной структуры* кристаллов. Наиболее мощными используемыми методами прямого структурного анализа являются *дифракционные методы* и *электронная микроскопия*. К косвенным методам относятся оптическая микроскопия, спектроскопические и резонансные методы,

а также квантово-химические и термодинамические расчеты. 2) В узком смысле – процесс идентификации *структурного типа* или определения атомного строения (*расшифровки структуры* и *уточнения структуры*) какого-либо вещества, кристалла или молекулы дифракционными методами. Предполагает последовательное решение следующих задач: а) получение дифракционных данных; б) определение формы, размеров и типа *ячейки Бравэ*; в) определение симметрии кристалла; г) определение расположения атомов.

СТРУКТУРНЫЙ ТИП (*structure type*). Вид относительного взаимного расположения атомов в кристалле, который характеризуется: 1) определенной *пространственной группой симметрии* и формой *ячейки Бравэ*; 2) определенным набором *правильных систем точек*; 3) определенными КЧ, формой и взаимным расположением *координационных полиэдров*. Структурный тип обычно называют по первому структурно изученному представителю или известному минералу такого строения, например: структурный тип NaCl, структурный тип перовскита. Для обозначения простейших структурных типов иногда используют *стехиометрическую классификацию структур*. В качестве дополнительной характеристики структурного типа применяют *символ (код) Пирсона*.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР (РЕНТГЕНОВСКИЙ). Комплексная величина $F(hkl)$, модуль которой представляет собой амплитуду рентгеновского дифракционного отражения от плоскости (hkl) , выраженной отношением амплитуды рассеяния всеми электронами *ячейки решетки* к амплитуде рассеяния одним электроном, а ее аргумент – начальную фазу этого дифракционного луча. *Интегральная интенсивность* дифракционного отражения пропорциональна квадрату модуля структурного фактора. Структурный фактор можно представить в форме $F(hkl) = A + Bi = |F(hkl)| \cdot e^{i\varphi}$, где $A = \sum f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, $B = \sum f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$, f_i – *атомный фактор* i -го атома в ячейке, x_i, y_i, z_i – его координаты, $|F(hkl)| = (A^2 + B^2)^{1/2}$ – модуль структурного фактора (*структурная амплитуда*), $B/A = \operatorname{tg} \varphi$, φ – начальная фаза. Структурный фактор связан с *электронной плотностью* $\rho(xyz)$ кристалла выражением $F(hkl) = \int \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] dV$, где интегрирование ведется по всему объему V ячейки. Если модуль структурного фактора можно непосредственно определить по интенсивности отражения, то фазовый угол – нельзя, что составляет суть *фазовой проблемы*, решаемой в рамках *методов расшифровки структуры*.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ФАКТОРЫ. Основные причины, определяющие геометрию взаимного расположения частиц, образующих кристалл, т. е. его *кристаллическую структуру*. Наиболее общими структурообразующими факторами являются: 1) стехиометрия (валентности атомов);

2) природа связей между атомами; 3) относительные размеры и форма *структурных единиц* кристалла.

СТРУКТУРЫ (ФАЗЫ) ВНЕДРЕНИЯ (*interstitial structures*). Структуры или фазы, которые образованы за счет реального или формального *внедрения* в свободные пустоты кристалла атомов, ионов или молекул. Термин чаще всего употребляется в отношении ряда структур соединений металлов с H, B, C и N, в которых последние занимают пустоты в одной из *плотных упаковок* атомов металлов (CrH_2 , CaC_2 , ScN с КПУ атомов металла), а также *твердых растворов* внедрения и соединений включения (цеолиты, интеркалаты). Структуры внедрения впервые изучены Г. Хэггом (G. Hägg, 1929).

СТРУКТУРЫ (ФАЗЫ) ПРОРАСТАНИЯ (*intergrowth structures*). *Фрагментарные структуры* или фазы, которые состоят из двух или более структурно или химически различных двухмерных *модулей* (строительных слоев-блоков) более простых структур. Обычно в фазах с такой структурой химические связи внутри модулей и между ними сравнимы по прочности. Структуры с относительно слабо связанными друг с другом слоями-модулями чаще относят к *смешаннослойным структурам*. Для образования фаз прорастания необходимо, как правило, хорошее геометрическое соответствие

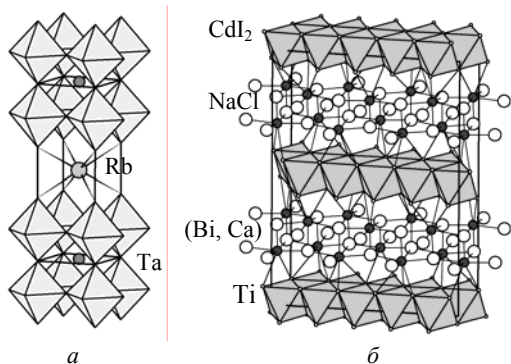


Рис. 24. Структуры прорастания: а – $\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$ (модули типа перовскита CaTiO_3 и CsCl); б – $\text{Bi}_{x-1}\text{Ca}_x\text{Ti}_5\text{S}_{16}$ (модули типа CdI_2 и NaCl).

ответствие необязательно. При изменении соотношения разных модулей или их толщины возникают *гомологические ряды* структур (фаз) прорастания. Примеры структур прорастания даны на рис. 24.

СУБЪЯЧЕЙКА (*subcell*). Ячейка решетки структуры-родоначальника по отношению к ячейке *сверхструктуры* в случае, если последняя имеет больший (обычно кратно увеличенный) объем.

СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ. Наиболее высокопроводящие *твердые электролиты* (удельная проводимость $\sigma = 10^{-3}-10^1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, энергия активации $E_a = 0,1-0,3 \text{ эВ}$). Характеризуются наличием *плотноупакованных структур*, жестких ковалентных каркасов или слоев, в которых имеются бесконечные цепочки близко расположенных *дефектных позиций*, по кото-

рым и осуществляется транспорт ионов (обычно одно- и двухзарядных). Для большинства суперионных проводников характерна трехмерная, реже двухмерная ионная проводимость. Формально суперионную проводимость можно представить как «плавление» подрешетки мобильных ионов в кристалле. Наиболее известными суперионными проводниками являются натрийпроводящие $\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (« β -глинозем») и $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ («NASICON»), серебропроводящие RbAg_4I_5 и $\alpha\text{-AgI}$ (рис. 25), стабильный при 147-555°C, а также стабилизированная добавками CaO , Y_2O_3 и др. кубическая форма ZrO_2 (кислородный проводник).

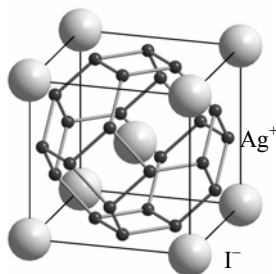


Рис. 25. Структура $\alpha\text{-AgI}$. Отрезки, связывающие позиции разупорядоченных ионов Ag^+ , показывают пути их транспорта в кристалле.

Рис. 25. Структура $\alpha\text{-AgI}$. Отрезки, связывающие позиции разупорядоченных ионов Ag^+ , показывают пути их транспорта в кристалле.

СФЕРА ОТРАЖЕНИЯ (сфера Эвальда). Геометрическое построение, предназначенное для наглядной интерпретации условий возникновения дифракции в терминах *обратной решетки* (см. рис. 26). Каждому семейству плоскостей (hkl) прямой решетки соответствует перпендикулярный ему вектор обратной решетки $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, длина которого равна обратному межплоскостному расстоянию: $|\mathbf{H}| = OD = 1/d(hkl) = 2\sin\theta/\lambda$, что совпадает с формулой Брэгга-Вульфа. В сфере радиуса $1/\lambda$ с центром в точке C первичный пучок MM' располагается по ее диаметру, а начало обратной решетки помещается в точку O , где первичный пучок выходит из сферы. Как только какая-либо точка D обратной решетки попадает на поверхность сферы,

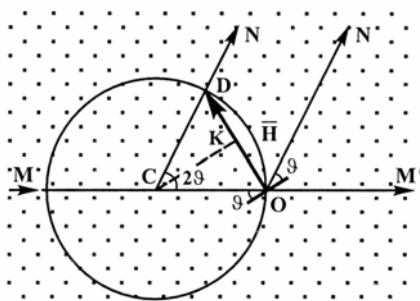


Рис. 26. Сфера отражения.

возникает дифракционное отражение в направлении CN (ON). Использование сферы отражения позволяет предсказывать, какие узлы обратной решетки и, следовательно, плоскости (hkl) кристалла будут находиться в отражающем положении для данной ориентации кристалла относительно первичного пучка. Интерпретация дифракции с помощью сферы отражения предложена немецким ученым П. Эвальдом (Р. Р. Ewald, 1921).

СХОДСТВЕННЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ. Совокупность пр. гр. одного кристаллографического класса (ТГС) или пр. гр. и ТГС одного класса. Для перехода от пр. гр. к сходственной ТГС нужно, отвлекаясь от типа цен-

трировки ячейки Бравэ, заменить все *открытые элементы симметрии* на сходственные закрытые и параллельно перенести их до пересечения в одной точке (при наличии параллельных осей разных порядков в ТГС остается ось высшего порядка). Такая процедура полезна для решения вопроса о том, является ли пр. гр. нецентросимметричной, *полярной* или *хиральной*: ее сходственная ТГС будет такой же.

СХОДСТВЕННЫЕ ОПЕРАЦИИ (ЭЛЕМЕНТЫ) СИММЕТРИИ. *Операции симметрии* (или *элементы симметрии*), матрицы симметрического преобразования у которых одинаковы. Сходственными будут параллельные поворотные и *винтовые оси* одного порядка и параллельные *плоскости симметрии*.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ. Твердые (обычно кристаллические) фазы переменного состава, наиболее распространенная разновидность *смешанных кристаллов*. Считается, что образование твердых растворов впервые наблюдал Ф. С. Бедан (F. S. Beudant, 1818) при кристаллизации водных растворов сульфатов Fe и Zn. В *кристаллических структурах* твердых растворов может происходить: 1) *изоморфное замещение* материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в одной или нескольких ПСТ на равное количество других частиц (**твердые растворы замещения** или **твердые растворы первого рода**); 2) замещение материальных частиц в одной или нескольких ПСТ на меньшее количество других частиц с образованием вакансий хотя бы в одной из ПСТ (**твердые растворы вычитания**); 3) замещение материальных частиц в одной или нескольких ПСТ на большее количество других частиц или *внедрение* дополнительных атомов, ионов или молекул в структуру с размещением избыточных частиц в новых ПСТ (**твердые растворы внедрения** или **твердые растворы второго рода**). Твердый раствор между двумя веществами может быть **непрерывным (неограниченным)** по составу или же **ограниченным**, в последнем случае область твердого раствора называют **областью гомогенности**. Непрерывные твердые растворы могут быть только между изоструктурными соединениями. Примеры твердых растворов: $Ag_{1-x}Cu_x$ типа ГЦК (неограниченные твердые растворы замещения), $(Mg_{1-x}Li_x)Cl_2$ с КПУ атомов хлора (ограниченные твердые растворы вычитания), аустенит $\gamma\text{-FeC}_x$ (твердый раствор внедрения углерода в $\gamma\text{-Fe}$ типа ГЦК). Термин «твердые растворы» ввел Я. Х. Вант-Гофф (J. H. Vant Hoff, 1890).

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ (ионные проводники). Твердые тела, обладающие значительной ионной проводимостью при комнатной и повышенных температурах (удельная проводимость $\sigma = 10^{-5}\text{-}10^1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), существенно превышающей электронную. Твердые электролиты характеризуются наличием *плотноупакованных структур*, жестких ковалентных каркасов

или слоев, в которых имеются бесконечные цепочки близко расположенных *дефектных позиций*, по которым и осуществляется транспорт ионов (обычно одно- и двухзарядных) в одном, двух или трех измерениях. Поскольку в твердых электролитах мобилен, как правило, один тип ионов, они делятся на катионные (α -AgI, Cu_2S , $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$) или анионные (PbF_2 , кубический ZrO_2) проводники. Известны также протонные проводники (CsHSO_4), твердые электролиты с двумя проводящими ионами (высокотемпературный Ag_2HgI_4) и ионопроводящие стекла ($\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ и др.) Наиболее высокопроводящие твердые электролиты ($\sigma = 10^{-3}-10^1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, энергия активации $E_a = 0,1-0,3 \text{ эВ}$) называют *суперионными проводниками*.

ТЕКСТУРА. Преимущественная ориентация *кристаллитов* или молекул в порошковом, полимерном, жидкокристаллическом или керамическом образце (*поликристалле*) в некотором направлении. Чаще всего характерна для кристаллитов и молекул анизотропной формы (вытянутых или уплощенных). Для текстурированных материалов обычно присуща резкая *анизотропия* свойств.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ФАКТОР. Поправка (в виде множителя) к *атомному фактору*, связанная с уменьшением рассеяния излучения атомом вследствие его тепловых колебаний и зависящая от их размаха. Температурный фактор в случае изотропных (сферически-симметричных) тепловых колебаний имеет вид $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$, где θ - брэгговский угол, λ - длина волны излучения, $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$ (\bar{u}^2 - среднеквадратичное отклонение атома от равновесного положения) – **изотропный тепловой параметр**. В случае анизотропных (приблизительно эллипсоидальных) тепловых колебаний температурный фактор определяется выражением $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$, зависящим от шести **анизотропных тепловых параметров** U_{ij} . Выражение для температурного фактора впервые получено голландским физиком П. Дебаем (P. Debye, 1913).

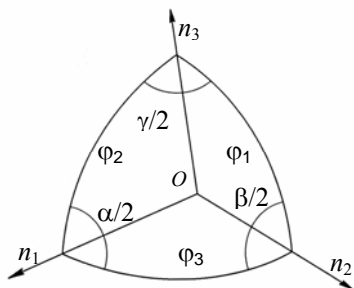


Рис. 27. К «осевой» теореме Эйлера.

ТЕОРЕМА ЭЙЛЕРА («осевая теорема»). Теорема механики, принадлежащая швейцарскому математику Л. Эйлеру (L. Euler, 1765): **твердое тело, закрепленное в одной точке, может быть переведено из одного положения в любое другое одним поворотом на некоторый угол вокруг оси, проходящей через неподвижную точку.** В теории симметрии эту теорему интерпретируют следующим образом: **поворот вокруг двух пересекающихся**

осей симметрии (простых или инверсионных) эквивалентен повороту вокруг проходящей через точку их пересечения третьей оси с элементарным углом поворота, вдвое превышающим угол между исходными осями. Если исходные оси одноименные (обе простые или инверсионные), то равнодействующей будет простая ось, если разноименные – результатом будет инверсионная ось. Исходные оси n_1 , n_2 и результирующая ось n_3 с элементарными углами поворота $\alpha = 2\pi/n_1$, $\beta = 2\pi/n_2$ и $\gamma = 2\pi/n_3$ соответственно «высекают» на сфере с центром в точке их пересечения сферический треугольник (см. рис. 27) со сторонами φ_1 , φ_2 , φ_3 , элементы которого связаны по теореме синусов сферической тригонометрии соотношением $\sin(\alpha/2) / \sin\varphi_1 = \sin(\beta/2) / \sin\varphi_2 = \sin(\gamma/2) / \sin\varphi_3$. Кроме того, по свойству сферического треугольника $\alpha/2 + \beta/2 + \gamma/2 > \pi$ или $1/n_1 + 1/n_2 + 1/n_3 > 1$.

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ (тетрагональная система, *tetragonal system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием одной оси симметрии четвертого порядка. Кристаллы, принадлежащие к тетрагональной сингонии, имеют примитивную или объемноцентрированную ячейку Бравэ с параметрами $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ось 4-го порядка $\parallel c$) и относятся к 7 ТГС (4, $\bar{4}$, $4/m$, 422, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$) и 68 пр. гр.

ТОПОТАКСИЯ. Явление кристаллографически согласованного твердофазного превращения одного кристаллического вещества в другое. Имеет место при полиморфном превращении, дегидратации и т. д., если сохраняется кристаллографическое (структурное) соответствие между плоскостями сростания двух фаз. Примеры: полиморфное превращение кубической аустенит (твердый раствор углерода в γ -Fe типа ГЦК) \rightarrow тетрагональный мартенсит; дегидратация диаспор $AlO(OH) \rightarrow$ корунд $\alpha-Al_2O_3$.

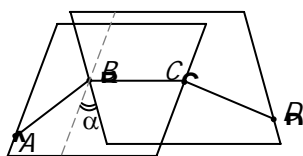


Рис. 28. Торсионный угол.

ТОРСИОННЫЙ УГОЛ. Наименьший угол между проекциями связей $A-B$ и $C-D$ на плоскость, перпендикулярную связи $B-C$ в цепочке из четырех связанных атомов $A-B-C-D$. По-иному определяется как двугранный угол между плоскостями треугольников ABC и BCD , имеющих общую сторону $B-C$ (рис. 28).

ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ (*point group*). Группа симметрии, составленные только из закрытых операций симметрии, оставляющих неподвижной хотя бы одну особую (инвариантную) точку симметричной фигуры. Если особая точка – единственная, в ней пересекаются все элементы симметрии ТГС. В зависимости от сочетаний элементов симметрии выделяют семь семейств точечных групп, объединяемых в три категории.

ТГС обычно обозначают символами Шенфлиса или Германа-Могена (см. *символы элементов (групп) симметрии*). Первые акцентируют внимание на главной оси симметрии и перпендикулярных ей элементах симметрии, а вторые состоят, как правило, из 3 позиций, в которых в порядке *координатных и диагональных направлений* указывают *оси симметрии* и перпендикулярные им *плоскости симметрии*. Все конечные точечные группы впервые выведены немецким ученым И. Ф. Х. Гесселем (I. F. C. Hessel, 1830).

ТРАНСЛЯЦИЯ (параллельный перенос). 1) *Операция симметрии*, заключающаяся в сдвиге точки на вектор определенной длины. 2) Вектор, соединяющий любые два узла *кристаллической решетки (трансляция решетки)*. 3) Часть *открытой операции симметрии*, заключающаяся в переносе точки параллельно *открытому элементу симметрии* (винтовой оси или плоскости скользящего отражения) на величину, равную дробной доле трансляции решетки.

ТРИГОНАЛЬНАЯ СИНГОНИЯ (тригональная подсингония, тригональная система, *trigonal system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием одной оси симметрии третьего порядка. Кристаллы, принадлежащие к тригональной сингонии, имеют примитивную или ромбоэдрическую *ячейку Бравэ* с параметрами $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (ось 3-го порядка $\parallel c$) и относятся к 5 ТГС (3, $\bar{3}$, 32, 3m, $\bar{3}m$) и 25 пр. гр. Ввиду такой же формы ячейки Бравэ у гексагональных кристаллов их вместе с тригональными кристаллами иногда объединяют в одну гексагональную сингонию, выделяя **тригональную и гексагональную подсингонии**.

ТРИКЛИННАЯ СИНГОНИЯ (триклинная система, *triclinic system*). Кристаллографический тип кристалла (структуры), характеризующийся наличием только оси первого порядка. Кристаллы, принадлежащие к триклинной сингонии, имеют примитивную *ячейку Бравэ* с параметрами $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ и относятся к 2 ТГС (1, $\bar{1}$) и 2 пр. гр. ($P1$, $P\bar{1}$).

УЗЕЛ РЕШЕТКИ (*lattice point*). Одна из точек кристаллического пространства, геометрически и физически эквивалентных (гомологических) произвольно выбранной точке кристалла. Взаимное расположение таких точек отвечает *кристаллической решетке*, определяемой радиус-вектором $R = ma + nb + pc$, где a, b, c – *векторы решетки*, а m, n, p – целые числа, называемые индексами узла решетки. Эти числа, записанные в форме $[[mnp]]$ или просто mnp , называют символом узла. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узлов записывают четырьмя индексами $[mnpq]$, где $q = -m - n$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в базисной плоскости. Положение узла решетки отвечает возможной вершине кристалла.

УЗЛОВАЯ СЕТКА (узловая плоскость, *lattice plane*). Совокупность узлов решетки, расположенных в одной плоскости. Положение узловой сетки можно определить тремя узлами решетки или уравнением $hx + ky + lz = N$, где h, k, l – взаимно простые целые числа, называемые *индексами Миллера* сетки (плоскости), x, y, z – координаты точки плоскости, выраженные в долях ребер *ячейки решетки* a, b, c . Индексы сетки, заключенные в круглые скобки, называют **символом узловой сетки** (hkl), который отвечает семейству параллельных узловых сеток, проведенных через разные узлы решетки и отличающихся целочисленной постоянной N . Каждое семейство (hkl) характеризуется своим расстоянием между соседними плоскостями – *межплоскостным расстоянием* $d(hkl)$. Семейству узловых сеток (hkl) соответствует перпендикулярный ему вектор *обратной решетки* $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, длина которого равна межплоскостному расстоянию. Форма узловой сетки полностью задается двумя лежащими в ней и пересекающимися *узловыми рядами* с кратчайшими трансляциями \mathbf{a} и \mathbf{b} . Последние определяют примитивный параллелограмм из узлов сетки (*элементарную ячейку сетки*), площадь которого равна $S = ab\sin\gamma$, где γ – угол между узловыми рядами. Число узлов сетки на единицу ее площади (величина, обратная S) называют **ретикулярной плотностью** сетки. Совокупность симметрически эквивалентных узловых сеток (кристаллографических плоскостей, граней кристалла) обозначают символом $\{hkl\}$. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узловых сеток записывают четырьмя индексами ($hkil$), причем $i = -h - k$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в базисной плоскости. Узловая сетка параллельна возможной грани кристалла.

УЗЛОВОЙ РЯД (узловая прямая). Совокупность узлов решетки, расположенных на одной прямой. Характеризуется вектором (трансляцией ряда), соединяющим два соседних узла ряда и сдвинутым в начало координат: $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – *векторы решетки*, а m, n, p – целые числа, называемые **индексами ряда**. Индексы ряда, заключенные в квадратные скобки, называют **символом узлового ряда** $[mnp]$ отвечает семейству параллельных узловых рядов, проведенных из разных узлов решетки. Для упрощения записи символа ряда принято выбирать ближайший к началу координат узел $[[mnp]]$, поэтому индексы ряда – взаимно простые числа. Совокупность симметрически эквивалентных узловых рядов (кристаллографических *направлений*, граней кристалла) обозначают символом $\langle mnp \rangle$. Для гексагональной и тригональной сингоний иногда символы узловых рядов записывают четырьмя индексами $[mnpq]$, причем $q = -m - n$, что отвечает четырехосной системе координат с 3 эквивалентными и расположенными под углом 120° друг к другу осями в базисной плоскости. Узловой ряд параллелен возможному ребру кристалла.

УПАКОВКА. Расположение тел в пространстве, при котором каждое тело касается ближайших соседей. В кристаллохимии понятие упаковки применяют к структурам, образованным за счет ненаправленных типов химической связи: ионной, металлической или ван-дер-ваальсовой.

УПОРЯДОЧЕНИЕ. Уменьшение степени *разупорядоченности* структуры вещества при *полиморфном превращении* типа порядок-беспорядок. Обычно происходит при понижении температуры или повышении давления за счет снижения числа разупорядоченных позиций или количества различных ориентаций молекулы (сложного иона), что может сопровождаться снижением симметрии структуры и/или образованием *сверхструктуры*. Упорядочение может быть полным (переход к полностью *упорядоченной структуре*) или неполным. Процессы низкотемпературного упорядочения характерны для структур *нестехиометрических фаз, твердых растворов, твердых электролитов, сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков* и других веществ.

УПОРЯДОЧЕННАЯ СТРУКТУРА (*ordered structure*). Кристаллическая структура, в которой каждая атомная позиция нацело заселена атомами одного сорта. В случае *магнитной структуры* говорят о **магнитной упорядоченности** – упорядоченности направлений спинов неспаренных электронов в структурах *ферримагнетиков, ферромагнетиков, антиферромагнетиков* и других веществ с упорядоченной ориентацией магнитных моментов атомов.

УСЕЧЕННЫЙ ОКТАЭДР (*truncated octahedron*). Полуправильный многогранник с 14 гранями, 36 ребрами и 24 вершинами, который можно получить усечением вершин правильного октаэдра (см. рис. 29). Имеет 6 квадратных и 8 правильных шестиугольных граней, причем в каждой вершине сходятся один квадрат и два шестиугольника. Симметрия усеченного октаэдра $m\bar{3}t (O_h)$.

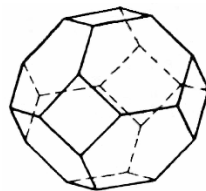


Рис. 29. Усеченный октаэдр.

УСТАНОВКА (*setting*). Одна из *кристаллографических координатных систем*, принятая для описания данного кристалла (*кристаллической структуры*). Различают **стандартные установки**, табулированные для каждой сингонии и пр. гр. в «*Международных таблицах по кристаллографии*», и остальные – **нестандартные установки**, которые могут использоваться в целях сравнения кристаллов (структур), их более удобного описания и т. д. В моноклинной сингонии применяют две стандартные установки: классическую **минералогическую** (*особое направление* параллельно оси ***b***) и **рациональную** (*особое направление* вдоль оси ***c***).

УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ (*structure refinement*). Процедура получения наилучшего согласия между вычисленными и экспериментальными *структурными амплитудами* путем последовательного добавления и улучшения *атомных параметров* приближенной (пробной) модели структуры, получаемой обычно с помощью *методов расшифровки структуры*. Процедура уточнения многоэтапна и использует, как правило, сочетание *метода наименьших квадратов* и *разностных карт электронной плотности*.

ФАЗОВАЯ ПРОБЛЕМА. Проблема определения фазового угла *структурного фактора*, не измеряемого непосредственно из *интегральной интенсивности* дифракционного отражения (можно измерить только квадраты *структурных амплитуд*). Способы решения (обхода) этой проблемы составляют суть методов *расшифровки структуры*.

ФАКТОР АТОМНОГО РАССЕЯНИЯ. См. *атомный фактор рассеяния*.

ФАКТОР НЕДОСТОВЕРНОСТИ (фактор расходимости, R-фактор, *reliability factor, discrepancy factor*). Величина, определяемая как $R = \frac{\sum |F(\text{изм}) - F(\text{выч})|}{\sum |F(\text{изм})|}$ и являющаяся интегральной мерой несогласия измеренных и вычисленных *структурных амплитуд*. Часто используется в процессе *уточнения структуры* и как один из *критериев правильности структуры* (если $R < 0,05$). Нужно иметь в виду, что высокие значения R-фактора могут свидетельствовать о несовершенстве кристалла или неточности (не обязательно ложности) его *модели структуры*, а низкие значения могут вводить в заблуждение относительно правильности структуры без учета других критериев.

ФАКТОР ПОВТОРЯЕМОСТИ. Число симметрически эквивалентных (и равных по интенсивности) отражений, дающих вклад в данное дифракционное пятно или линию на *рентгенограмме*. Фактор повторяемости зависит от метода съемки и симметрии кристалла и особенно важен в *методе Дебая-Шеррера*, где он равен порядку ТГС – *класса Лауэ*.

ФЕРРИМАГНЕТИКИ. Кристаллы с *магнитным упорядочением*, в которой магнитные моменты атомов не полностью скомпенсированы (суммарный магнитный момент отличен от нуля). В ферримагнетиках присутствуют несколько магнитных подрешеток (в каждой магнитные моменты атомов одинаково ориентированы) с различными направлениями и/или величинами векторов магнитных моментов. В простых ферримагнетиках смежные магнитные моменты ориентированы противоположно (антипараллельно), в более сложных случаях наблюдаются их неколлинеарное расположение. Ферримагнетики обладают *доменной структурой* с различно направленными векторами намагниченности в разных доменах, которые могут перемагничиваться под влиянием магнитного поля и исчезают выше **температуры**

Кюри T_C , когда ферромагнетики переходят в парамагнитное (магнитно неупорядоченное) состояние. Примеры ферромагнетиков (в скобках – температуры Кюри, °C): магнетит Fe_3O_4 (585), $SmCo_5$ (747), $CsNiF_3$ (-123).

ФЕРРОМАГНЕТИКИ. Кристаллы с упорядоченной *магнитной структурой*, в которой магнитные моменты соседних атомов ориентированы параллельно. Ферромагнетики обладают *доменной структурой* с различными направленными векторами намагниченности в разных доменах, которые могут перемагничиваться под влиянием магнитного поля и исчезают выше **температуры Кюри T_C** , когда ферромагнетики переходят в парамагнитное (магнитно неупорядоченное) состояние. Примеры ферромагнетиков (в скобках – температуры Кюри, °C): Fe (770), Gd (16), EuO (-196).

ФИЗИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. См. *кристаллофизика*.

ФОРМУЛА (УСЛОВИЕ) БРЭГГА-ВУЛЬФА. Определяет направления дифракционных лучей в кристалле, «отраженных» от серии *узловых сеток* (hkl): $2d(hkl) \cdot \sin \theta = n\lambda$, где $d(hkl)$ – межплоскостное расстояние, θ – угол падающего и отраженного лучей с плоскостью hkl (**угол Брэгга**), n – порядок отражения, λ – длина волны излучения (см. рис. 30). Независимо выведено английским физиком У. Л. Брэггом (W. L. Bragg) в 1912 г. и русским кристаллографом Г. В. Вульфом в 1913 г., справедливо для дифракции рентгеновского и γ -излучения, электронов и нейтронов.

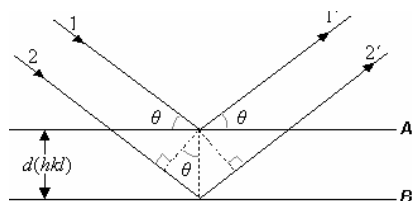


Рис. 30. К выводу формулы Брэгга-Вульфа.

разных элементов, входящих в состав стабильного структурного фрагмента (например, молекулы) или принятой химической формулы вещества.

ФОРМУЛЬНАЯ МАССА (*formula weight*). Масса *формульной единицы* вещества, выраженная в абсолютных или относительных (углеродных) единицах – обобщение понятия молекулярной массы.

ФРАГМЕНТАРНЫЕ СТРУКТУРЫ. Сложные структуры, полностью разбивающиеся на отдельные крупные фрагменты или структурные блоки (*модули*) более простых структур. Являются важным частным случаем *модулярных структур*. Отдельными модулями могут быть конечные блоки, цепи

ФОРМУЛА ЭЙЛЕРА. Основная формула теории многогранников, принадлежащая швейцарскому математику Л. Эйлеру (L. Euler, 1758): **В выпуклом полиэдре сумма числа вершин и числа граней на два больше числа ребер: $V + G = P + 2$.**

ФОРМУЛЬНАЯ ЕДИНИЦА (*formula unit*). Совокупность атомов

(ленты, ряды) или слои. Если разные фрагментарные структуры отличаются только способами наложения идентичных слоев-модулей, то говорят о проявлении *политипизма*, а если имеется несколько типов слоев, то их относят к *фазам прорастания* или *смешаннослойным структурам*. Для образования фрагментарных структур из достаточно протяженных модулей необходимо, как правило, хорошее геометрическое соответствие (*когерентность*) между поверхностями различных модулей. Для смешаннослойных и других структур со слабыми связями между модулями такое соответствие может быть необязательным. Явление замещения во фрагментарных структурах одних структурных модулей на другие относят к *аномальному (блочному) изоморфизму*. Примеры фрагментарных структур приведены на рис. 31.

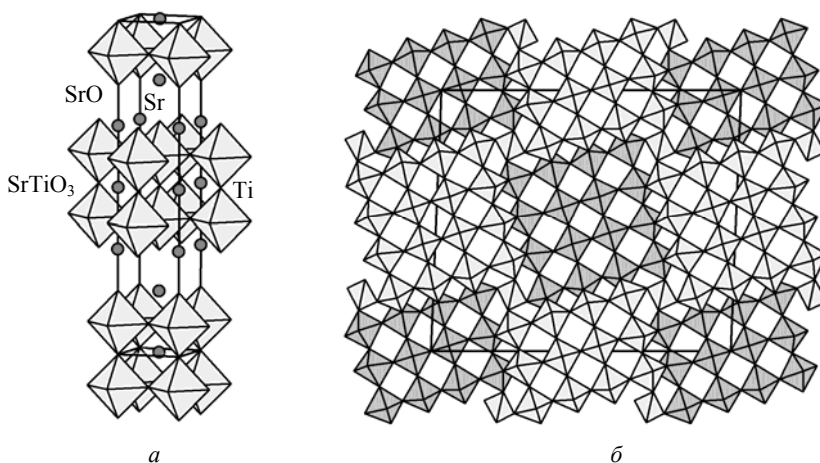


Рис. 31. Фрагментарные структуры: а – структура $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ (прорастание структур SrO типа NaCl и SrTiO_3 типа перовскита CaTiO_3); б – структура $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$, являющаяся блочным гибридом структур $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ (блоки 3×4) и $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ (блоки 4×4).

ФУНКЦИЯ ПАТТЕРСОНА (межатомная функция, функция межатомных векторов). Трехмерный ряд Фурье, коэффициентами которого являются квадраты структурных амплитуд $|F(hkl)|^2$ и представляющий собой самосвертку функции электронной плотности: $P(uvw) = (1/V_0) \sum \sum \sum |F(hkl)|^2 \times \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] = \iiint \rho(xyz) \rho(x + u, y + v, z + w) dV$. Поскольку значения $|F(hkl)|^2$ можно определить непосредственно из интенсивностей дифракционных отражений, вычисление функции Паттерсона в отличие от распределения $\rho(xyz)$ не требует решения *фазовой проблемы*. Положения пиков функции Паттерсона соответствуют концам межатомных векторов структуры, сведенных к общему началу, а величины максимумов примерно

пропорциональны произведениям соответствующих атомных номеров. Эти свойства позволяют использовать функцию Паттерсона для *расшифровки структуры*, в первую очередь – для определения положений тяжелых атомов. Функция Паттерсона названа в честь предложившего ее американского ученого А. Паттерсона (A. L. Patterson, 1934).

ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМОВ. Функция $W(r)$, равная вероятности наличия данного межатомного расстояния r в веществе. Максимумы $W(r)$ отвечают наиболее часто встречающимся межатомным расстояниям, а площадь пиков пропорциональна числу атомов на таких расстояниях от данного атома. Функцию $W(r)$ можно определить из радиальной зависимости интенсивности рассеяния *рентгеновского излучения*, электронов или нейтронов. Особенности $W(r)$ используют для определения межатомные расстояния и КЧ в жидкостях, аморфных телах и газах. Использовать рентгеновскую дифракцию для определения $W(r)$ в жидкости впервые предложили Цернике и Принс (F. Zernicke, J. A. Prince, 1927).

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. Монохроматическое *рентгеновское излучение*, обусловленное электронными переходами с внешних энергетических уровней атома на внутренние (K -, L -, M - ...оболочки, соответствующие значениям главного квантового числа $n = 1, 2, 3...$). Соответствующие эмиссионные линии, возникающие при таких переходах, носят название K -, L -, M - и т. д. серий; внутри серии линии обозначаются α , β , γ и т. д. Например, линия перехода $L \rightarrow K$ обозначается $K\alpha$. Длины волн характеристического излучения лежат в интервале 0,05-100 Å.

ХИМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. Раздел *кристаллографии* конца XVIII в. – начала XX в., изучавший взаимосвязи внешней формы кристаллов с их составом, условиями роста и химическими свойствами. С открытием *рентгеноструктурного анализа* и развитием методов определения внутреннего строения кристаллов из химической кристаллографии выросла *кристаллохимия*, а функции химической кристаллографии во многом перешли к кристаллогенезису и прикладной кристаллографии, занимающимися изучением процессов зарождения, роста, растворения и дефектообразования в кристаллах и их выращиванием для практических целей.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. Общее название различных межатомных взаимодействий, обуславливающих существование молекул, ионов и конденсированных фаз. Образование химической связи сопровождается перераспределением электронной плотности между взаимодействующими атомами и их фиксированным взаимным расположением. В зависимости от вида такого перераспределения различают следующие основные типы химической связи: 1) *ионную связь*, возникающую в результате переноса валентных электронов с одного атома на другой с образованием противоположно заряжен-

ных ионов и электростатического взаимодействия между ними; 2) *ковалентную связь*, возникающую между двумя атомами при обобществлении принадлежащих им пар валентных электронов; 3) *металлическую связь*, обусловленную делокализацией части внешних электронов атомов металла по кристаллу; 4) *ван-дер-ваальсово взаимодействие* (межмолекулярные силы), вызванное слабым диполь-дипольным притяжением заполненных электронных оболочек атомов; 5) *водородную связь*, осуществляемую за счет притяжения атома водорода, связанного с электроотрицательным атомом, к неподеленной электронной паре другого электроотрицательного атома. Основные характеристики химической связи – прочность (энергия связи), длина и направленность. Первые три типа химических связей относят к сильным связям (средние энергии диссоциации около 100-400 кДж/моль), а водородную связь (обычные энергии связи 10-50 кДж/моль) и ван-дер-ваальсово взаимодействие (около 0,1-1 кДж/моль) считают слабыми связями. Сильные химические связи относят к **валентным взаимодействиям**, ван-дер-ваальсовы – к **невалентным взаимодействиям**. Промежуточное положение занимают водородные связи и некоторые другие связи (например, обуславливающие π - π -взаимодействие в ароматических системах), которые называют **специфическими**. Длины сильных химических связей составляют около 1-3,0 Å, слабых химических связей – около 2,5-4 Å и отвечают суммам *кристаллохимических радиусов* (кроме водородных связей), соответствующих каждому типу связей. Ионные, металлические и ван-дер-ваальсовы связи являются ненаправленными (сферически симметричными) и отличаются высокими КЧ ≥ 6 , а ковалентные и водородные связи характеризуются направленностью и низкими КЧ ≤ 6 (для водородной связи обычно КЧ = 2). Основные типы химических связей следует считать предельными (идеальными), во многих случаях химическая связь имеет промежуточный характер. Преимущественно ионными являются связи в щелочных галогенидах, ковалентными – связи в гомоатомных молекулах неметаллов (H_2 , S_8 , C_{60} и др.), металлическими – связи в обычных металлах, ван-дер-ваальсовыми – силы сцепления кристаллов инертных газов. Ионно-ковалентный характер связей имеют большинство простых и сложных оксидов переходных металлов; связи, промежуточные между ковалентными и металлическими, реализуются во многих полупроводниках.

ХИРАЛЬНАЯ ГРУППА СИММЕТРИИ. *Группа симметрии* симметричной фигуры, проявляющей *хиральность*. Такие группы (точечные или пространственные) не содержат *элементов симметрии* II рода (*центра инверсии, плоскостей симметрии* или *инверсионных осей*) и относятся к *семействам точечных групп* вращающегося конуса, скрученного цилиндра или шара с вращающимися точками поверхности. Наличие хиральной группы сим-

метрии – необходимое условие существования *оптической активности* у молекулы и нелинейно-оптических свойств у кристалла.

ХИРАЛЬНЫЙ (*chiral*). Признак, относящийся к объекту (фигуре, молекуле, кристаллу), проявляющему *хиральность* и обладающему *хиральной группой симметрии*.

ХИРАЛЬНОСТЬ (киральность, *chirality*). Свойство фигуры существовать в двух зеркально равных и не совмещающихся между собой (правой и левой) формах; то же, что и *энантиоморфизм*. Термин впервые использован лордом Кельвином (В. Томсоном) в 1884 г.

ЦЕНТР ИНВЕРСИИ (центр симметрии, *inversion centre*). Точка, в которой происходит *инверсия* пространства.

ЦЕНТРИРОВАННАЯ ЯЧЕЙКА (*centred cell*). См. *непримитивная ячейка*.

ЦЕПОЧЕЧНАЯ СТРУКТУРА. *Гетеродесмическая структура*, в которой основными *структурными единицами* являются полимерные цепи (*ленты*, волокна) из наиболее прочно связанных атомов. Примеры: серый селен (винтовые цепи Se-Se), полиэтилен, пироксен $MgSiO_3$ (цепи из соединенных вершинами SiO_4 -тетраэдров), $PdCl_2$ ($PdCl_4$ -квадраты, связанные в ленты по противоположным сторонам).

ЧАСТНАЯ ПОЗИЦИЯ (*special position*). Положение *базисной точки* ПСТ на каком-либо *закрытом элементе симметрии*. В таком случае координаты базисной точки связаны между собой или фиксированы.

ШАРОВЫЕ УПАКОВКИ (шаровые кладки, *sphere packings*). Расположения шаров в пространстве, при которых каждый шар касается по крайней мере четырех других шаров. Наиболее важными являются упаковки равновеликих шаров. Среди них различают неплотные (число соседей менее 6), *плотные упаковки* (число соседей 6-11) и *плотнейшие упаковки* (число соседей равно 12). Наибольшее значение в кристаллохимии имеют **объемно-центрированная кубическая упаковка** (ОЦК) с $KЧ = 8 + 6$ и плотностью упаковки $\pi\sqrt{3}/8 \approx 0,6802$ и **плотнейшие шаровые упаковки** (ПШУ) с максимально возможной плотностью $\pi/3\sqrt{2} \approx 0,7405$. Плотные упаковки равных и неравновеликих шаров наиболее часто встречаются в структурах металлов и интерметаллидов. Многие другие структуры, состоящие из приблизительно сферических *структурных единиц* (атомов, ионов, молекул, комплексов) могут быть описаны в терминах шаровых упаковок (см., например, *плотнейшие упаковки*).

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ПОЗИЦИИ. Положения, которые заняты *правильной системой точек*. Различают позиции ПСТ на закрытых элементах симметрии (**частные позиции**) и вне таковых (**общие позиции**).

ЭКСТИНКЦИЯ (*extinction*). Ослабление интенсивности дифрагированного излучения в кристалле с *мозаичной структурой* из-за эффекта повторной внутренней дифракции. Последняя может происходить в пределах одного блока с идеальной структурой (**первичная экстинкция**) или между разными блоками (**вторичная экстинкция**).

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. Метод получения изображений микрообъектов (*микроструктуры*) с помощью пучка ускоренных электронов, сфокусированных электромагнитными линзами в вакууме. Наиболее распространены просвечивающие и сканирующие электронные микроскопы. В **просвечивающем микроскопе** изучают образцы толщиной 100-500 Å с разрешающей способностью до 2-10 Å, что позволяет непосредственно наблюдать положения атомов в твердых телах. **Сканирующие микроскопы** позволяют напрямую изучать микроморфологию поверхности и наблюдать дефекты и включения в непрозрачных и массивных образцах, порошках, пленках с разрешением до 100 Å. Электронная микроскопия обычно используется для изучения микроструктуры неорганических соединений и *реальной структуры* в сочетании с *рентгеноструктурным анализом* и *электроннографией*, существенно дополняя их локальной структурной информацией (дефекты упаковки, дислокации, включения, *сверхструктуры*, сростания, полиморфы, микронеоднородности и др.).

ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ (КРИСТАЛЛА). Плотность вероятности наличия электрона в данной единице объема $dV = dx dy dz$ ячейки решетки (обычно считается на Å³). Так как $\rho(xyz)$ – периодическая функция в трех измерениях, она разлагается в трехмерный гармонический ряд Фурье, коэффициентами которого являются *структурные факторы*: $\rho(xyz) = (1/V) \sum \sum \sum F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] = (1/V) \sum \sum \sum |F(hkl)| \cdot \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\varphi(hkl)]$, где V – объем ячейки кристалла, $F(hkl)$, $|F(hkl)|$ и $\varphi(hkl)$ – соответственно *структурный фактор*, *структурная амплитуда* и фазовый угол дифракционного отражения от плоскости (hkl) , а суммирование ведется в пределах $-\infty < h, k, l < +\infty$. Из экспериментальных данных *дифракционных методов* (чаще всего *рентгеноструктурного анализа*) по *интегральным интенсивностям* отражений можно непосредственно определить только модули структурных факторов (структурные амплитуды), а фазовые углы – нельзя. Это составляет суть *фазовой проблемы*, решаемой в рамках *методов расшифровки структуры*, за которыми следует *уточнение структуры*. Только полученная после уточнения *модель структуры* дает правильные фазовые углы, по которым вычисляется распределение $\rho(xyz)$ в *кристалли-*

ческой структуре. Наряду с $\rho(xyz)$ рассматривают ее различные производные (разностная электронная плотность, *деформационная электронная плотность* и др.), вычисляемые с помощью *синтезов Фурье*.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ. Один из *дифракционных методов* исследования строения вещества, основанный на изучении рассеяния (дифракции) веществом монокроматического пучка электронов электростатическим потенциалом кристалла. Сильное взаимодействие электронов с веществом, малая длина волны электронов (до десятых и сотых долей Å), слабая зависимость рассеяния от атомного номера дают возможность электронографического исследования малых кристаллов, мелкодисперсных образцов, тонких пленок (толщина 10^{-6} - 10^{-4} мм) и поверхностей, более надежного определения положения легких атомов в присутствии тяжелых. Электронографию используют также для исследования строения газов, жидкостей и аморфных тел.

ЭЛЕМЕНТ СИММЕТРИИ. Геометрический образ *операции симметрии*, самосовмещающийся при ее выполнении. В трехмерном пространстве элементы симметрии представляют собой точки (*центр инверсии*, особые точки *инверсионных осей*), прямые (*оси симметрии*) или плоскости (*плоскости симметрии*). Аналогично соответствующим операциям симметрии различают: 1) **элементы симметрии I рода**, которые связывают *конгруэнтные* фигуры, 2) **элементы симметрии II рода**, которые связывают *энантиоморфные* (зеркально-равные) фигуры. **Порядок элемента симметрии** равен порядку соответствующей операции симметрии. Если элемент симметрии оставляет неподвижной хотя бы одну точку симметричной фигуры, то его называют **закрытым элементом симметрии**, в противном случае это **открытый элемент симметрии**. Открытые элементы симметрии характерны только для бесконечных фигур.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА (элементарный параллелепипед, *unit cell*).

1) Одна из ячеек решетки (обычно *примитивная ячейка* или *ячейка Бравэ*), выбранная в качестве базисной. 2) *Ячейка решетки*, построенная на трех кратчайших (базисных) некопланарных векторах *кристаллической решетки*. Такая ячейка всегда является **примитивной** (не содержит других узлов решетки помимо находящихся в вершинах).

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ТРАНСЛЯЦИИ. Кратчайшие (основные) некопланарные трансляции *решетки*.

ЭНАНТИОМЕР (энантиоморф). Правая или левая форма *хиральной* фигуры, например, молекулы или кристалла (см. также *энантиоморфизм*, *хиральность*).

ЭНАНТИОМОРФИЗМ. Свойство фигуры существовать в двух зеркально равных, но не совместимых наложением (правой и левой) формах, то же,

что и *хиральность*. Необходимое условие энантиоморфизма – отсутствие у фигуры *элементов симметрии* II рода. Энантиоморфизм химических веществ открыт Л. Пастером на примере кристаллов винной кислоты (L. Pasteur, 1848).

ЭНАНТИОМОРФНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ. *Пространственные группы симметрии*, отличающиеся набором *энантиоморфных* (правых и левых) *винтовых осей* и отвечающие симметрии *хиральных* (энантиоморфных) кристаллических структур. Известно 11 пар энантиоморфных пр. гр.: $P3_1$ и $P3_2$, $P3_112$ и $P3_212$, $P3_121$ и $P3_221$, $P4_1$ и $P4_3$, $P4_122$ и $P4_322$, $P4_12_12$ и $P4_32_12$, $P6_1$ и $P6_5$, $P6_2$ и $P6_4$, $P6_22$ и $P6_522$, $P6_222$ и $P6_422$, $P4_132$ и $P4_332$.

ЭНАНТИОМОРФНЫЙ (*enantiomorphous*). Признак, относящийся к зеркально равным и не совмещающимся между собой (левым или правым) фигурам, например, молекулам или кристаллическим структурам, а также к их группам симметрии.

ЭНЕРГИЯ ИОННОЙ РЕШЕТКИ. Энергия образования *ионного кристалла* из бесконечно разреженного газа ионов. В потенциальную энергию ионного кристалла основной вклад вносят электростатическое взаимодействие и силы отталкивания. В этом приближении, согласно **уравнению Борна-Майера**, энергия решетки равна $U = -a/R + b \exp(-R/\rho)$, где R – кратчайшее расстояние катион-анион, первый член выражает энергии электростатического притяжения, а второй – сил отталкивания. Первый член вычисляю по закону Кулона, учитывая как притяжение катион-анион, так и отталкивание катион-катион (или анион-анион) на различных расстояниях от центрального иона. В простейшем случае кристалла, состоящего из катионов с зарядом z^+ и анионов с зарядом z^- , окончательное выражение для кулоновского члена имеет вид $-Az^+z^-e^2N/R$, где A – *постоянная Маделунга*, e – заряд электрона, N – число Авогадро. Параметр ρ определяют из данных по сжимаемости кристалла, b – из условия минимума энергии кристалла $(\partial U/\partial R) = 0$ при равновесном расстоянии R_0 : $Az^+z^-e^2N/R_0^2 - (b/\rho)\exp(-R_0/\rho) = 0$, откуда $b = (Az^+z^-e^2N\rho/R_0^2)\exp(R_0/\rho)$. Окончательное выражение для энергии ионной решетки принимает вид: $U = -Az^+z^-e^2N/R_0 (1 - \rho/R_0)$. Наибольший вклад в потенциальную энергию дает кулоновский член, энергия отталкивания составляет 10-15 % общей энергии. В более точных выражениях для энергии решетки учитывают *ван-дер-ваальсово взаимодействие* (менее 10 % общей энергии) и энергию нулевых колебаний (не более 1 % общей энергии), вклады которых противоположны по знаку. Экспериментально энергии ионных решеток определяют по **циклу Борна-Габера**. Расчеты хорошо согласуются с экспериментом только для наиболее ионных кристаллов (например, для щелочных галогенидов), согласие значительно ухудшается с ростом ковалентности связи. Экспериментальные и теоретические (в скобках) энергии решеток

некоторых соединений (кДж/моль): NaCl – 765 (775), CsCl – 651 (652), AgI – 896 (795), CaF₂ – 2613 (2604), CdI₂ – 2412 (1997).

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ (энергия сцепления кристалла). Энергия образования кристалла из бесконечно разреженного газа атомов, ионов или молекул. В потенциальную энергию *ионного кристалла* (см. *энергия ионной решетки*) основной вклад вносят электростатическое взаимодействие и силы отталкивания, в энергию обычного молекулярного кристалла (без водородных и иных сильных межмолекулярных связей) – *ван-дер-ваальсово взаимодействие* и отталкивание. Энергии образования ковалентных кристаллов из атомов можно вычислить с помощью метода молекулярных орбиталей или других приближенных квантово-химических методов. Аналогичные методы используют для расчета энергий сцепления металлов с учетом делокализации электронов в периодическом поле ионов металла (зонные расчеты). Экспериментально энергии решеток кристаллов можно определить непосредственным измерением (например, теплоты сублимации молекулярного кристалла) или из различных термодинамических циклов. Энергии сцепления некоторых кристаллов (кДж/моль): NaCl – 765, ZnS – 3570, Cl₂ – 25, CH₄ – 10, Ne – 2, Na – 110, C (графит) – 710.

ЭПИТАКСИЯ (*epitaxy*). Ориентированное нарастание слоя одной кристаллической фазы на граничной поверхности другой, обусловленное геометрическим соответствием элементарных ячеек сопрягающихся *узловых сеток* слоя и подложки (обычно разница не более 15 % по линейным размерам и 10° по углам). Примеры эпитаксии: нарастание галенита PbS на сфалерит ZnS, диаспора AlO(OH) на корунд α-Al₂O₃, гексагонального льда на β-AgI (тип вюрцита). Термин «эпитаксия» предложен Л. Руайе (L. Royer, 1928).

ЭТАЛОН (стандарт, *standard*). Кристаллическое вещество с точно известными *параметрами решетки*, положения линий которого используют для устранения систематических ошибок в измеренных углах отражения 2θ на порошковой рентгенограмме. Стандартное вещество либо снимают отдельно до или после экспозиции исследуемого образца (**внешний эталон**), либо добавляют в сам образец (**внутренний эталон**). Для эталонов обычно используют химически стойкие вещества с высокой температурой плавления, высокой рассеивающей способностью и высокосимметричной структурой с небольшой ячейкой (для съемки в малых углах 2θ необходимы эталоны с большими периодами ячейки). Наиболее часто в качестве эталонов используют высокочистые Si, Ge, α-Al₂O₃ (корунд), α-SiO₂ (кварц), а также некоторые металлы.

ЯЧЕЙКА БРАВЭ. *Ячейка решетки* (параллелепипед повторяемости), выбранный согласно принципу, предложенному французским математиком О. Бравэ (A. Bravais) в 1848 г.: ячейка должна отвечать симметрии решетки,

иметь максимальное число прямых углов и минимальный объем. Всего выделяют 14 ячеек Бравэ, из которых 6 являются примитивными, а 8 – непримитивными (центрированными). Ребра ячейки Бравэ обычно параллельны особым направлениям кристалла; таким образом, форма такой ячейки отвечает *сингонии* кристалла (табл. 1, 2).

Таблица 1. Типы центрировок ячеек Бравэ

Тип ячейки	Число узлов в ячейке	Координаты узлов	Обозначение
Примитивная	1	0 0 0	<i>P</i>
Базоцентрированная (бокоцентрированная)	2	0 0 0; 1/2 1/2 0 (0 1/2 1/2, 1/2 0 1/2)	<i>C</i> (<i>A</i> , <i>B</i>)
Объемноцентрированная	2	0 0 0; 1/2 1/2 1/2	<i>I</i>
Ромбоэдрическая	3	0 0 0; 1/3 2/3 2/3; 2/3 1/3 1/3	<i>R</i>
Гранецентрированная	4	0 0 0; 0 1/2 1/2; 1/2 0 1/2; 1/2 1/2 0	<i>F</i>

Таблица 2. Распределение ячеек Бравэ по сингониям

Сингония	Оси симметрии	Ячейки Бравэ	Параметры ячейки
Триклинная (<i>a</i>)	Ось 1-го порядка	<i>P</i>	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинные (<i>m</i>)	Двойная ось $\perp b$	<i>P</i> , <i>C</i>	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая (<i>o</i>)	Три \perp двойных оси $\parallel a, b, c$	<i>P</i> , <i>I</i> , <i>C</i> (<i>A</i>), <i>F</i>	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная (<i>t</i>)	Четверная ось $\parallel c$	<i>P</i> , <i>I</i>	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная (<i>h</i>) Тригональная (Ромбоэдрическая)	Шестерная ось $\parallel c$ Тройная ось $\parallel c$	<i>P</i> <i>P</i> , <i>R</i> (<i>R</i>)	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$)
Кубическая (<i>c</i>)	4 тройных оси вдоль объемных диагоналей куба	<i>P</i> , <i>I</i> , <i>F</i>	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

ЯЧЕЙКА РЕШЕТКИ (*lattice cell*). Параллелепипед (**параллелепипед повторяемости**), построенный на трех выбранных некопланарных векторах решетки (**векторы ячейки**). Для любой решетки существует бесконечное число способов выбора таких параллелепипедов, которые делятся на два типа: *примитивные ячейки* (узлы решетки находятся только в его вершинах) и *непримитивные ячейки* (центрированные, с дополнительными узлами). Наиболее часто в качестве базисных ячеек решетки выбирают примитивные ячейки, построенные на трех кратчайших некопланарных векторах (*элементарная ячейка*) или ячейки наименьшего объема, соответствующие симметрии решетки (*ячейки Бравэ*).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. International Tables for Crystallography. Vol. A: Space-group Symmetry / Ed. Th. Hahn. Dordrecht (Holland): D. Reidel Publishing Company, 1983.
2. Белов Н. В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986.
3. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
4. Бландел Т., Джонсон Л. Кристаллография белка. М.: Мир, 1979.
5. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
6. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. Т. I (2-е изд.). М.: Изд-во МГУ, 1964.
7. Бондарев В. П. Основы минералогии и кристаллографии. М.: Высшая школа, 1978.
8. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961.
9. Вернадский В. И. Избранные труды. Кристаллография. М.: Наука, 1988.
10. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х т. М.: Мир, 1988.
11. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984.
12. Гассель О. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1936.
13. Гласкер Дж., Трублад К. Анализ кристаллической структуры. М.: Мир, 1974.
14. Головкин М. П. Словарь кристаллографических терминов и таблицы простых форм кристаллов: Л.: Изд-во ЛГУ, 1939.
15. Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ-Химтеорет, 1937.
16. Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П., Загальская Ю. Г. Кристаллография. М.: Изд-во МГУ, 1992.
17. Егоров-Тисменко Ю. К., Литвинская Г. П. Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС, 2000.
18. Жидков Н. П., Щедрин Б. М. Геометрия кристаллического пространства. М.: Изд-во МГУ, 1988.
19. Земан И. Кристаллохимия. М.: Мир, 1969.
20. Зоркий П. М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М.: Изд-во МГУ, 1986.
21. Каазик Ю. Я. Математический словарь. Таллин: Валгус, 1985.
22. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
23. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974.
24. Крипьякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соедине-

- ний. М.: Наука, 1977.
25. *Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш.* Кристаллография. М.: Высш. шк., 1968.
26. *Липсон Г., Кокрен В.* Определение структуры кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956.
27. Математический энциклопедический словарь / Гл. ред. *Ю. В. Прохоров*. М.: Советская энциклопедия, 1988.
28. *Мильбурн Г.* Рентгеновская кристаллография. М.: Мир, 1975.
29. Минералогическая энциклопедия / Под ред. *К. Фрея*. Л.: Недра, 1985.
30. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
31. Нестехиометрические соединения / Под ред. *Л. Манделькорна*. М.: Химия, 1971.
32. *Органова Н. И.* Кристаллохимия несоизмеримых и модулированных смешаннослойных минералов. М.: Наука, 1989.
33. *Ормонт Б. Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / 2-е изд. М.: Высшая школа, 1973.
34. *Парсонидж Н., Стейвли Л.* Беспорядок в кристаллах: В 2-х т. М.: Мир, 1982.
35. *Партэ Э.* Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир, 1993.
36. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974.
37. *Пинес Б. Я.* Лекции по структурному анализу. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1967.
38. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966.
39. *Порай-Кошиц М. А.* Основы структурного анализа химических соединений. М.: Высш. шк., 1982.
40. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 1960.
41. *Пуцаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000.
42. *Пуцаровский Д. Ю.* Структура и свойства кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1982.
43. *Рао Ч. Н. Р., Гопалакришнан Дж.* Новые направления в химии твердого тела. Новосибирск: Наука, 1990.
44. *Розин К. М., Гусев Э. Б.* Практическое руководство по кристаллографии и кристаллохимии. Методы описания кристаллических структур. М.: Металлургия, 1985.
45. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. *В. А. Франк-Каменецкого*. Л.: Недра, 1975.

46. *Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П.* Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975.
47. Современная кристаллография: В 4-х т. / Под ред. *Б. К. Вайнштейна*. М.: Наука, 1979.
48. *Соколов В. И.* Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1979.
49. *Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Metallurgia, 1982.
50. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987.
51. *Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
52. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т. М.: Мир, 1987.
53. *Федоров Е. С.* Начала учения о фигурах. Л.: Изд-во АН СССР, 1953.
54. Физика твердого тела (энциклопедический словарь): В 2-х т. / Под ред. *В. Г. Барьяхтара*. Киев: Наукова думка, 1996.
55. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. *Б. А. Введенский*. М.: Советская энциклопедия, 1965. Т. 4.
56. Физический энциклопедический словарь / Под. ред. *А. М. Прохорова*. М.: Советская энциклопедия, 1983.
57. Химический энциклопедический словарь / Под. ред. *И. Л. Кнунянца*. М.: Советская энциклопедия, 1983.
58. *Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фаддеев М. А.* Кристаллография. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2000.
59. *Шаскольская М. П.* Кристаллография / 2-е изд. М.: Высш. шк., 1984.
60. Энциклопедия неорганических материалов: В 2-х т. / Отв. ред. *И. М. Федорченко*. Киев: Гл. ред. укр. сов. энциклопедии, 1977.

Научно-методическое издание

Солодовников Сергей Федорович

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ СТРУКТУРНОЙ
КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
Словарь-пособие

Рекомендовано к печати ученым советом ИНХ СО РАН
(протокол заседания № 55 от 14.06.2005)

Техническое редактирование и верстка
XXXXX
Обложка XXXXXX

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.
Полиграф. лиц. № 12-0156 от 17.12.2001.

Подписано к печати XXXXX
Формат 60 × 90/16. Гарнитура “Times New Roman”. Бумага офсетная № 1.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. XX. Печ. л. XX. Заказ № XX. Тираж 50.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.