

электронную плотность кристаллической структуры.

$$\delta\rho_{\text{деф}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Дело в том, что выражение (2) является суммой свободных «проатомов» К. с., размазанных тепловым движением, электронная плотность к-рых не изменена вследствие образования хим. связи в К. с., а выражение (1) соответствует электронной плотности кристалла, в к-рой все эти связи образовались. Несмотря на то, что значения  $\delta\rho_{\text{деф}}$  невелики, они позволяют выявить ряд тонких деталей К. с. (рис. 3). Так, появление максимума  $\delta\rho_{\text{деф}}$  на месте «проатома» показывает на излишек

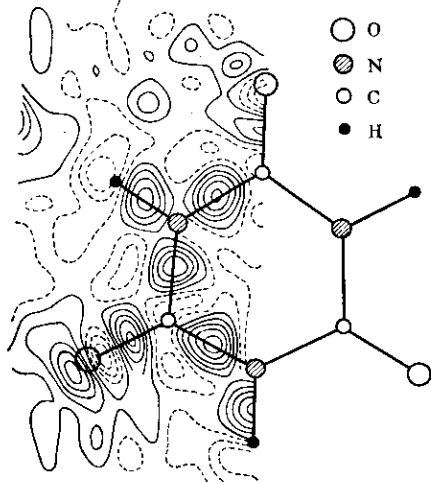


Рис. 3. Деформационная электронная плотность циануровой кислоты. Пики на связях  $\delta\rho_{\text{деф}}$  — валентные связывающие электроны, около атома О — неподделённая электронная пара.

электронов в нём, т. е. что этот атом заряжен отрицательно, т. к. является анионом, а появление минимума — что он является катионом; по величине  $\delta\rho_{\text{деф}}$  можно оценить степень ионизации. В ионных К. с. электроны перераспределяются между атомами, но в «межатомном пространстве» практически  $\rho=0$ . В металлич. К. с. часть электронов атомов обобществлена и образует равномерную электронную плотность межатомного пространства. В ковалентных кристаллах  $\delta\rho_{\text{деф}}$  отчётливо выявляет пики  $\delta\rho$  между атомами, соответствующие парам электронов, образующих ковалентную связь. В молекулярных кристаллах фиксируются пики  $\delta\rho_{\text{деф}}$ , соответствующие неподделённым электронным парам атомов (рис. 3). Математич. обработка  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\delta\rho_{\text{деф}}$  позволяет находить распределение электростатич. потенциала электронов, потенциальную энергию, градиент поля на атомах и т. п. С помощью электронографии деформаций суммарный (ядер и электронов) деформационный потенциал атомов  $\delta\rho$  и определять их заряд.

**Дефекты.** К. с., в к-рой все позиции заполнены атомами, наз. идеальной К. с. Однако в действительности К. с. имеет ряд дефектов — точечных (смещения атомов из идеальных позиций, замещение этих атомов атомами примеси, вакансии, атомы внедрения и т. п.), линейных и двумерных (дислокации, ошибки в наложении слоёв и т. п.) (см. *Дефекты в кристаллах*). Если количество точечных дефектов велико, можно фиксировать среднее по всем ячейкам изменение  $\delta\rho$  электронной плотности К. с., напр. в рубине  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{Cr}$ , где Cr замещает позиции Al. В структурах твёрдых растворов вычитания или внедрения анализ  $\delta\rho$  даёт сведения о заселённости атомами тех или иных позиций.

Наряду с кристаллич. веществами, в к-рых атомы колеблются около фиксиров. положений равновесия, существуют кристаллы, в к-рых отд. атомы, их группировки или целые молекулы статистически занимают

разл. положения (см. *Твёрдые растворы*). Тепловое движение молекул в нек-рых кристаллич. структурах таково, что при сохранении положения центра тяжести они могут быть в состоянии сферич. или цилиндрич. вращения. В нек-рых кристаллах при наличии жёсткого трёхмерно-периодич. каркаса структуры из одних атомов нек-рые ионы могут свободно мигрировать, перетекать по каналам каркаса (см. *Ионные сверхпроводники*). Пути миграции заряженных ионов фиксируются распределением  $\delta\rho_{\text{деф}}$ . Аналогично в каркасных К. с., напр. цеолитах, внутри пустот могут находиться молекулы органич. веществ, также фиксируемые по  $\delta\rho$ .

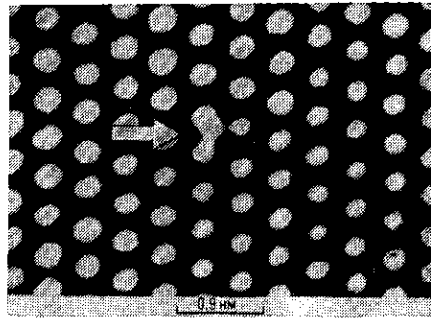


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение атомной структуры кластера фосфора в кремнии.

Конкретное расположение дефектов в реальной К. с. исследуется также методами рентгеновской и нейтронной топографии, электронной микроскопии (рис. 4) и др.

**Сложные К. с.** Наряду с идеальными трёхмерно-периодич. К. с. существуют др. типы кристаллич. упорядоченности атомов. Так, в сверхструктурах на «фоне» правильной трёхмерной решётки наблюдается дополнение упорядоченности с периодами, кратными одному или двум периодам идеальной К. с., обязанная, напр., распределению магн. моментов атомов, электрич. диполей и т. п. Иногда период такой сверхструктуры не кратен периоду основной решётки, и тогда К. с. наз. несоответственной. К. с. с периодическими в к-л. направлении включениями инородных атомов наз. модулированными. Искусственно приготовляемые в микроэлектронике гетероструктуры, напр.  $\text{AlAs}-\text{GaAs}$ , имеют общую, одну и ту же кристаллич. решётку (в смысле равенства периодов), но в них чередуются слои то одного, то другого состава (рис. 5). Существуют К. с. (напр., слоистые силикаты) с неупорядоченным наложением двух или более сортов слоёв фи-

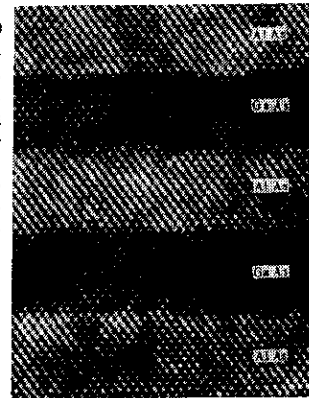


Рис. 5. Электронная микрофотография расположения атомов в гетероструктуре  $\text{AlAs}-\text{GaAs}$  (увеличение  $\sim 10^6$ ).

кисиров. строения, напр. структуры из сочленённых «лент» или «колонок» фиксиров. состава. Всё это — фактически когерентное сцепление в едином кристалле на атомном уровне микроучастков разл. К. с.

Более сложные нарушения упорядоченности, приводящие к частичной или полной потере оси. признака К. с. — дальнего порядка (см. *Дальний и ближний порядок*), наблюдаются в структуре полимеров, жидких кристаллов, квазикристаллов.

К. с. конкретных веществ классифицируются по симметрии и типу хим. связей. Многие вещества разного