

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

2009-2010 учебный год,

Лектор:

Елена Владимировна Болдырева

(в.н.с. ИХТТМ СО РАН, д.х.н., профессор, зав. каф. ХТТ ФЕН НГУ,

eboldyreva@ngs.ru, 3634272, к.125 л.к. НГУ)

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Лекция 1. Часть 1: Введение. Предмет ХТТ. Построение курса ХТТ
Часть 2: Описание кристаллических структур (начало цикла)

2009-2010 учебный год,

Лектор:

Елена Владимировна Болдырева

(в.н.с. ИХТТМ СО РАН, д.х.н., профессор, зав. каф. ХТТ ФЕН НГУ,
eboldyreva@ngs.ru, 3634272, к.125 л.к. НГУ)

Предмет ХТТ

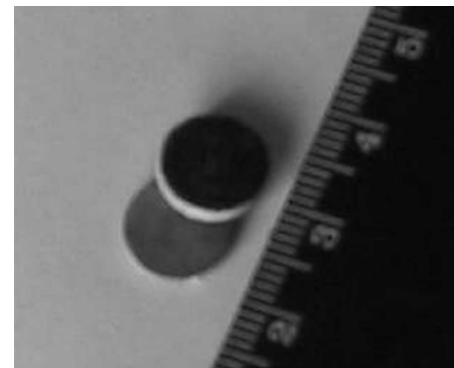
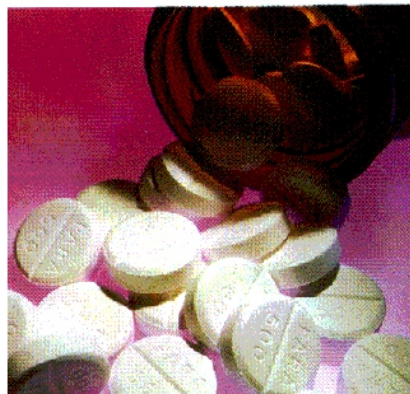
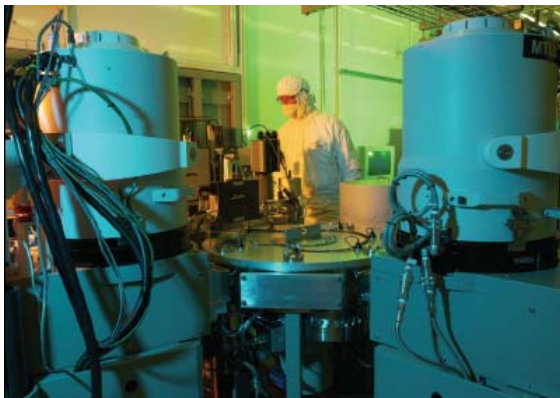
Химия твердого тела – наука о превращениях, в которых принимают участие (в качестве исходных реагентов или продуктов реакции) вещества, хотя бы одно из которых находится в твердом состоянии.

Неорганические, органические, координационные, биополимеры, гибридные

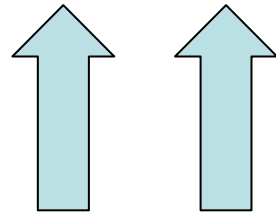
Получение (синтез, кристаллизация, извлечение из природного сырья), **анализ** (состав, структура в разных аспектах), **свойства** (физические, химические, биологическая активность), **превращения** (фазовые превращения, химические реакции), **практическое использование** (как материалов и в устройствах)

Почему выделяют в особый предмет изучение химии твердых веществ?

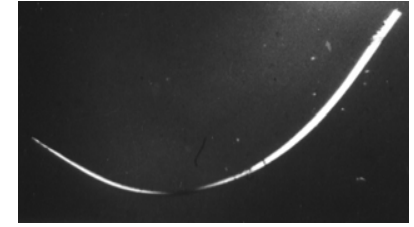
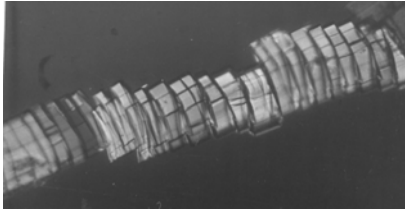
- Значение твердого состояния и его распространенность
- Особенности получения, анализа, описания и изучения свойств и превращений



Особенности получения, анализа, описания и изучения свойств и превращений с участием веществ в твердом состоянии



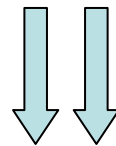
- Механические свойства
- Ограниченная подвижность частиц
- Предопределенное расположение частиц в пространстве
- Кооперативные эффекты (даже в молекулярных твердых телах)
- Многоуровневое описание любого твердого образца



Механические свойства

- Твердое тело – такое, которое сопротивляется изменению своей формы

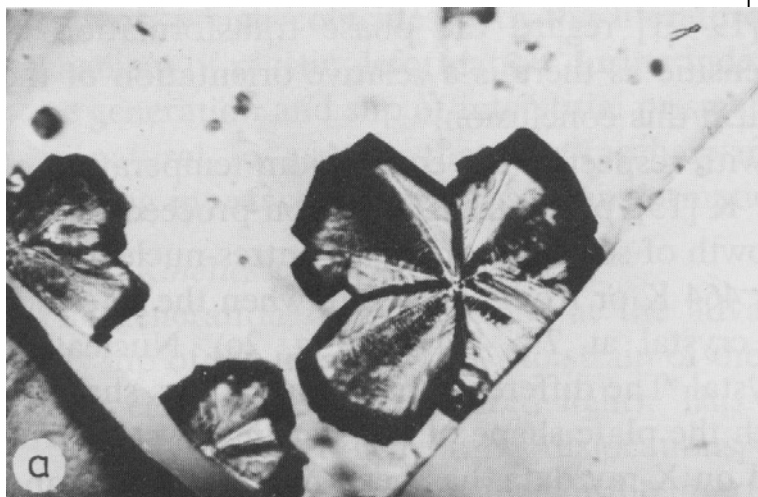
Любое химическое превращение или фазовый переход вызывают изменение объема и структуры (локальное или глобальное)



Возникают механические напряжения, в поле которых продолжается начавшееся превращение;

Напряжения могут релаксировать, создавая новые поверхности, дефекты, или вызывая пластическую деформацию структуры

Механические свойства твердых тел не менее важны для их превращений, чем химическая природа; на механические свойства влияют размер частиц, дефекты, T, P, среда



Каждый последующий зародыш новой фазы, образующийся в ходе полиморфного превращения в NH_4Cl (460 К, type CsCl \rightarrow type NaCl), растёт медленнее предыдущего

A. Sidel'nikov, A. Chupakhin, V. Boldyrev, 1984

Ограниченная подвижность частиц, предопределенное положение частиц

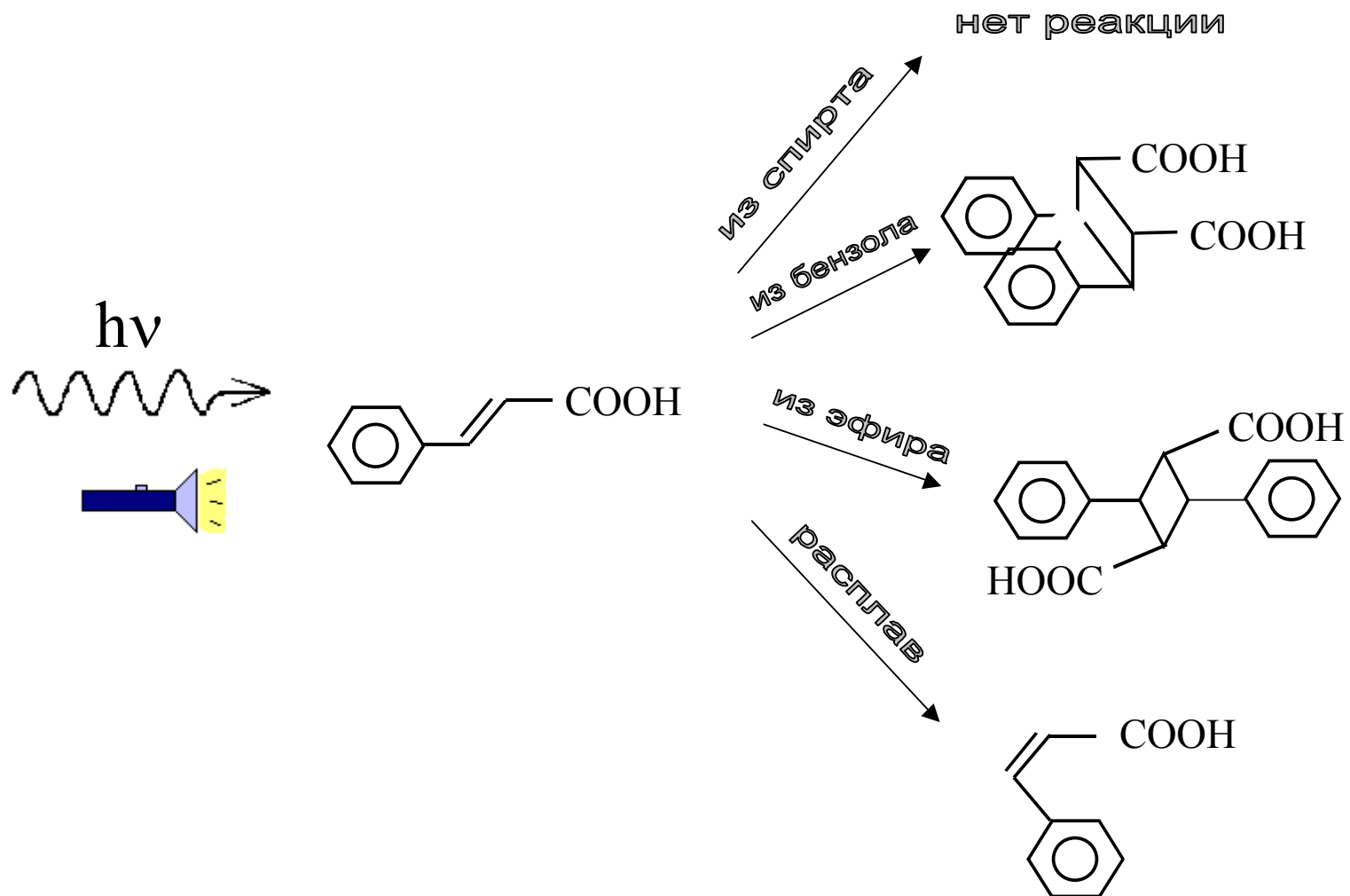
- Реакции внутри одного кристаллика

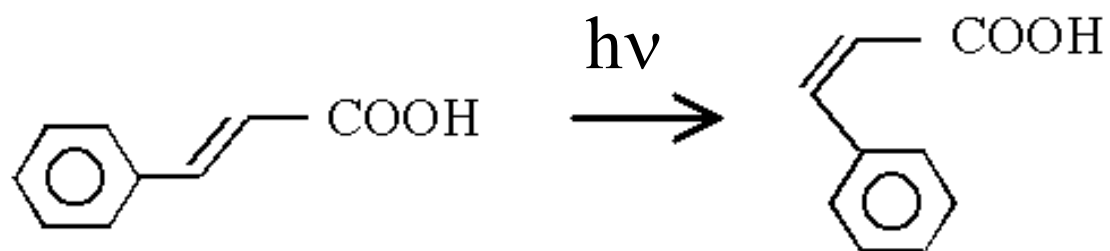
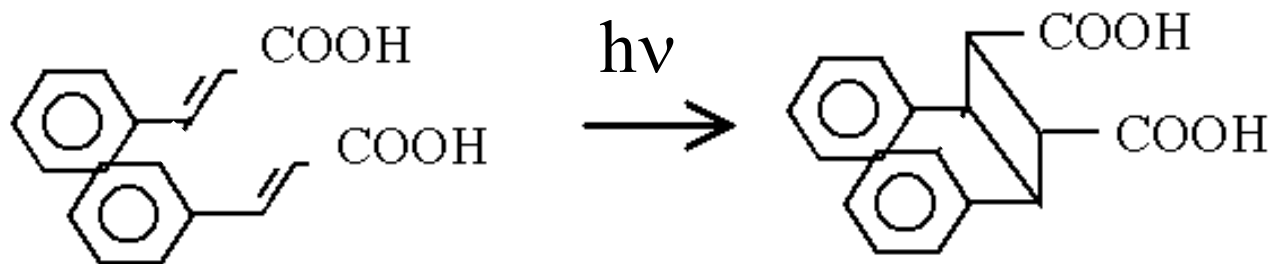
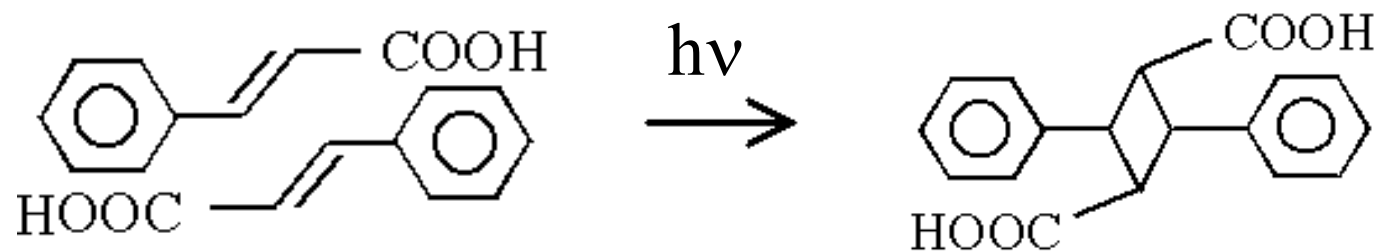
Расположение частиц в структуре ПРЕДОПРЕДЕЛЕНО, и, в силу их низкой подвижности, задает возможность или невозможность вступления в реакцию, а также состав и структуру продуктов

«Топохимический принцип», «метод предшественника», «топотаксиальные реакции», «понятие реакционной полости», «реакции в микрореакторах», возможность управлять химическими и физическими свойствами через структуру

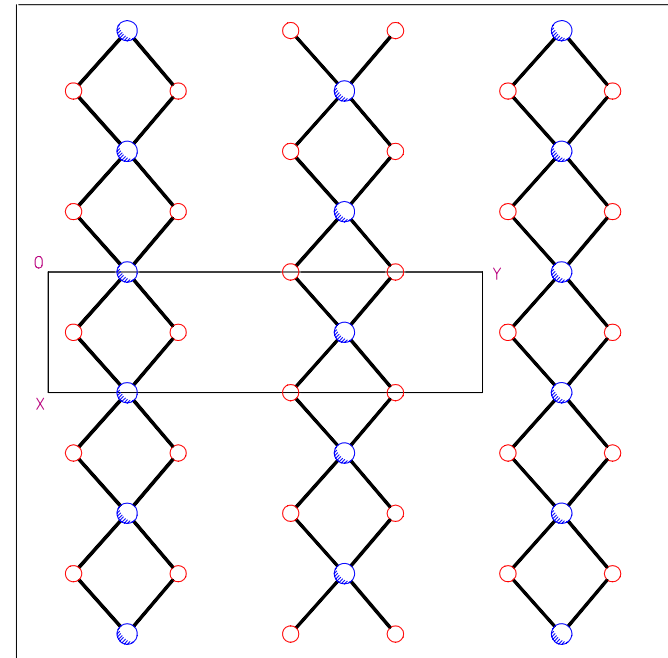
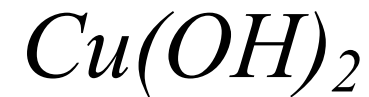
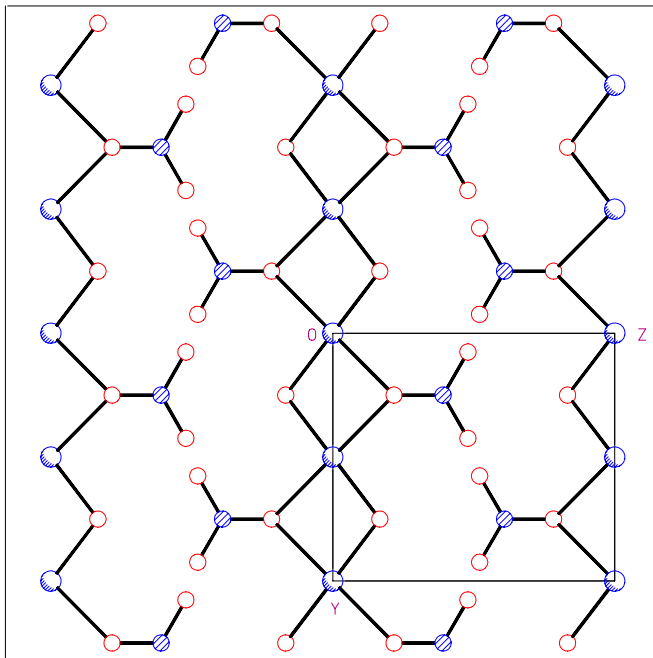
Начальное состояние образца играет решающую роль в его поведении;
Возможно получение веществ в метастабильных состояниях;
Метастабильные состояния, будучи получены, могут долго сохраняться.

Действие света на коричную кислоту





Получение кристаллических фаз, в т.ч. - с заданной структурой



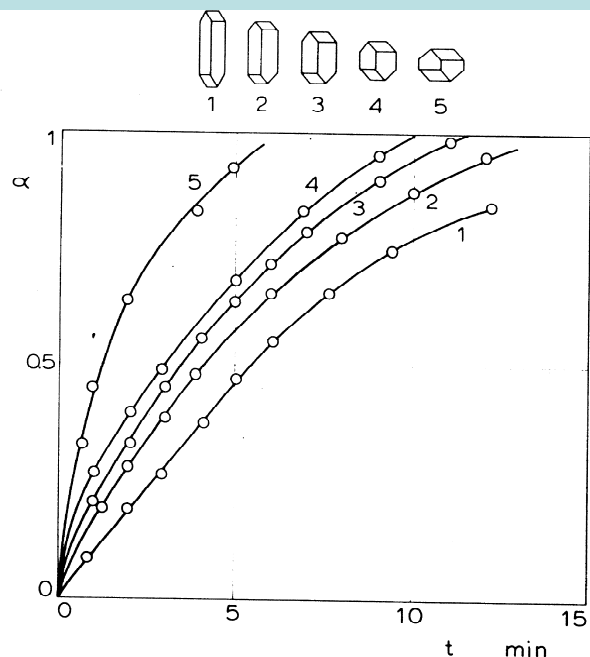
W. Feitknecht, 1934

H. R. Oswald, A. Reller, H. Schmalle, E. Dubler, 1990

Ограниченная подвижность частиц

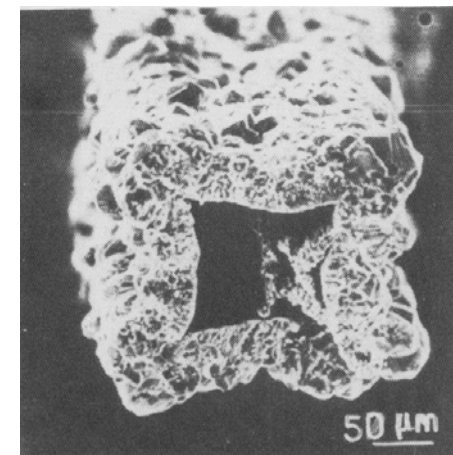
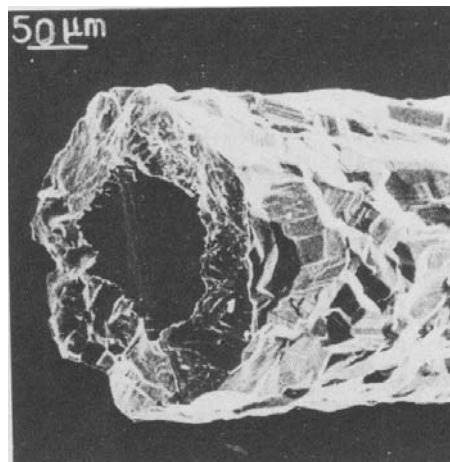
- Реакции «твердое + газ» и «твердое + жидкость»,
 - Реакции с выделением жидкости или газа
- Расположение частиц на разных гранях РАЗЛИЧНО и предопределяет различия в удельной поверхностной энергии граней, их физических и химических свойствах;
 - Выделение продукта из объема затруднено («эффект клетки»);
 - Реакция начинается на поверхности твердого образца (не обязательно равномерно по всей поверхности), но, как только сформируется слой твердого продукта, прежняя поверхность оказывается закрытой и дальнейшее превращение:
 - а) требует диффузии через слой продукта,
 - б) требует обновления поверхности (за счет вмешательства извне или через релаксацию напряжений через разрушение)

Дегидратация $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$



A. Boldyreva & V. Boldyrev, 1960

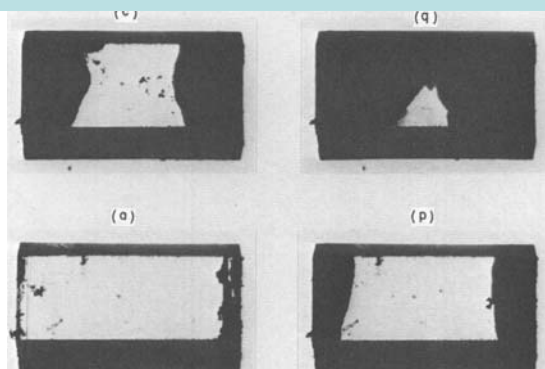
Сульфидирование Cu



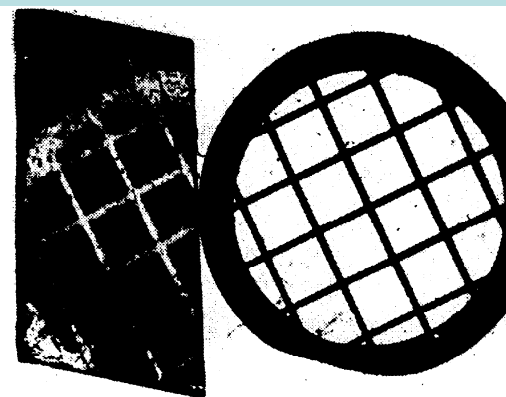
P. Barret, 1975

Получение фотоизображения на NH_4ClO_4

Дегидратация гидрата тимина



S. Byrn, 1982



E. Ivanov & V. Boldyrev, 1982

Ограниченная подвижность частиц

- Реакции «твердое + твердое»

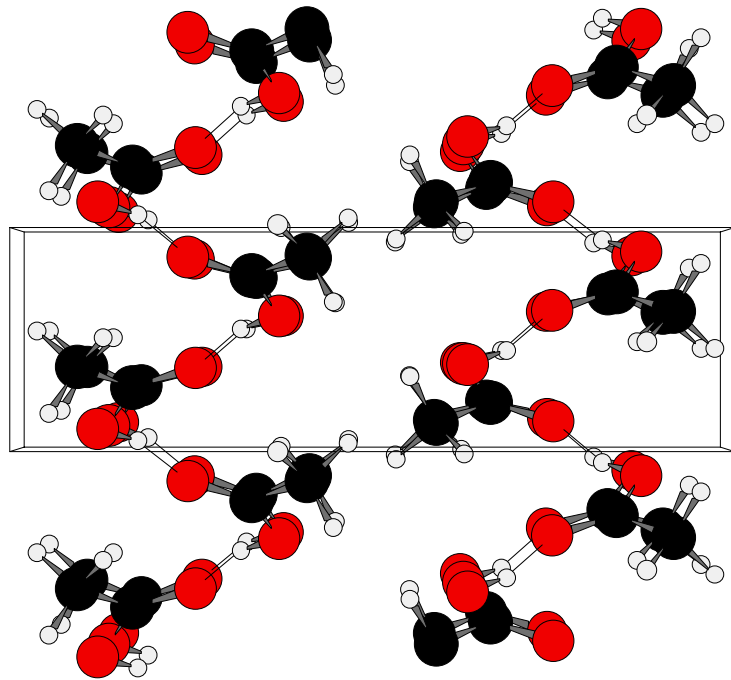
- Проблема начального контакта реагентов (площадь контакта, какими гранями);
- Реакция начинается на контакте твердых тел, но, как только сформируется слой твердого продукта, прежняя поверхность оказывается закрытой и дальнейшее превращение:
 - а) требует диффузии через слой продукта,
 - б) требует обновления поверхности (за счет вмешательства извне или через релаксацию напряжений через разрушение);
- Нередко реакции на самом деле идут с участием жидкой или газовой фазы



Кооперативные эффекты

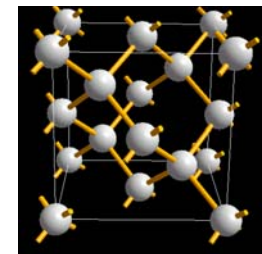
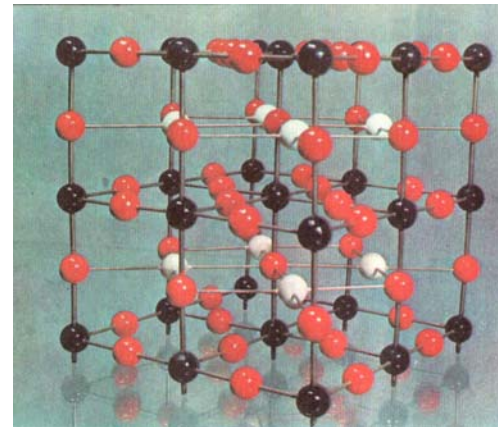
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА:

- Молекулярные



Супрамолекулярный ансамбль

- Прочие (ковалентные, ионные, металлические)



Одна большая молекула?

Характерный размер “больших молекул”

Мышечный белок титин:

26 926 аминокислот

Мол. Масса 2 993 000

Длина > 1 мкм (10^{-3} мм)

Молекула имеет конечный, строго определенный размер, сколь бы большой она ни была

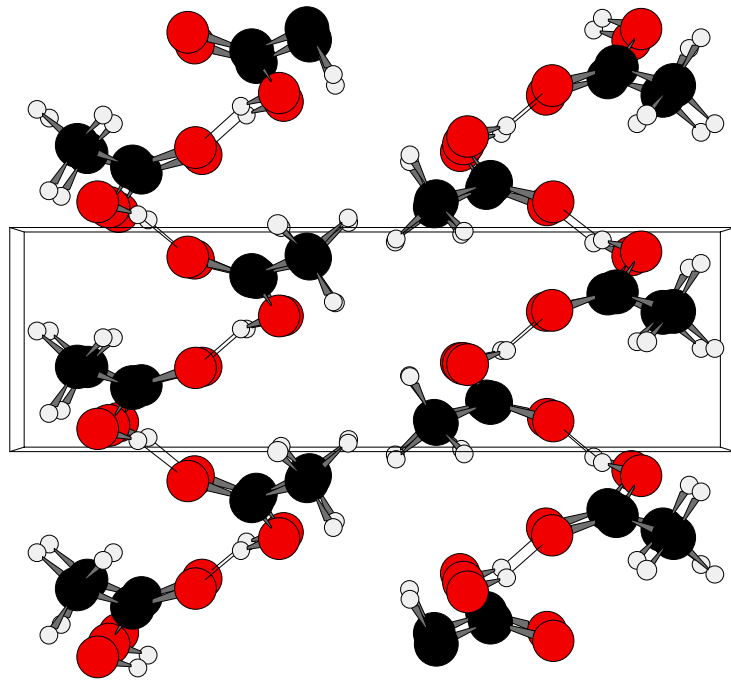
Супрамолекулярные ансамбли:

полимолекулярные образования, возникающие при ассоциации неопределенно большого числа компонентов в специфическую фазу, которая может быть охарактеризована определенной микроскопической организацией и макроскопическими свойствами

Кооперативные эффекты

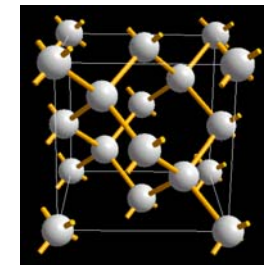
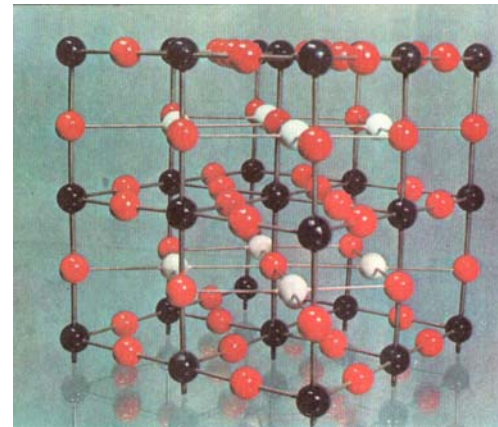
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА:

- Молекулярные



Супрамолекулярный ансамбль

- Прочие (ковалентные, ионные, металлические)

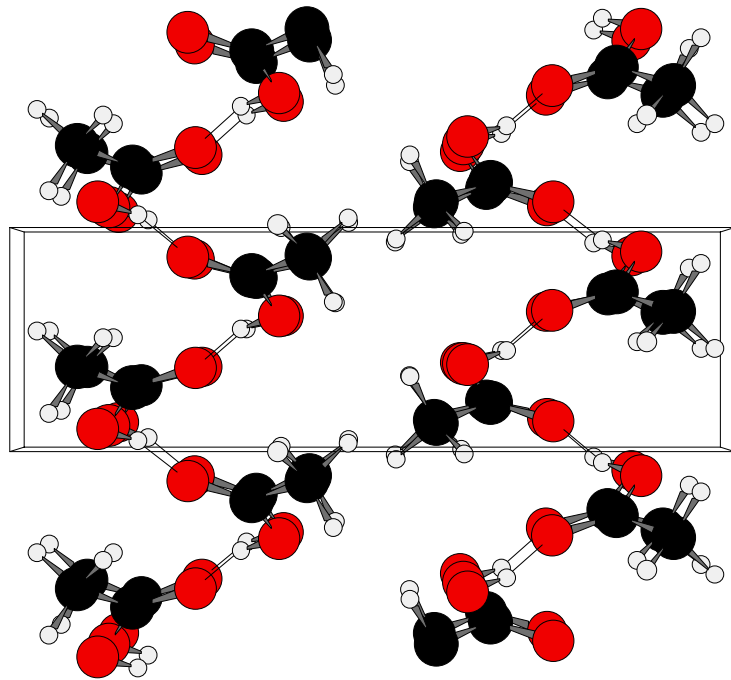


Полиатомный ансамбль?

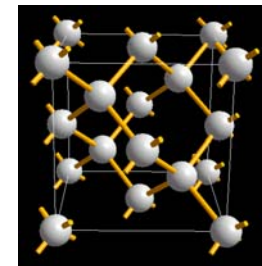
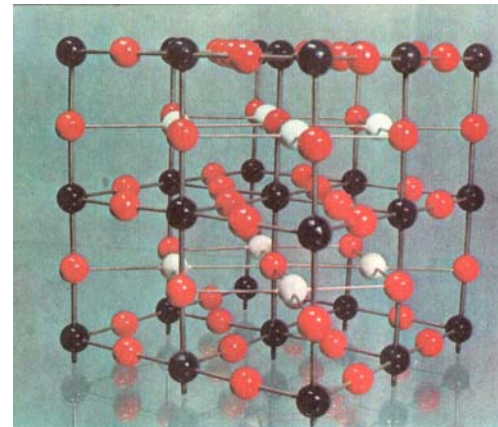
Кооперативные эффекты

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА:

- Молекулярные

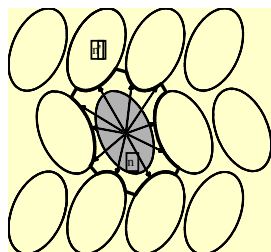


- Прочие (ковалентные, ионные, металлические)

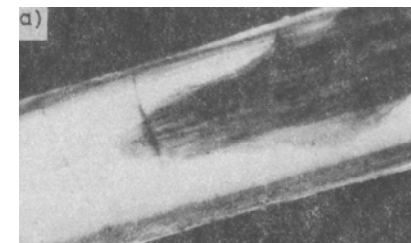


КРИСТАЛЛ

Кооперативные эффекты



ТВЕРДЫЕ ТЕЛА:



Молекулярные

- Искажения молекулярной геометрии, перераспределение электронной плотности в молекуле;
- Изменение молекулярной подвижности, влияние на колебания;
- Существование обратной связи при реакциях; распространение фронта превращения

Прочие

Радикальное изменение всех свойств:

- Изменение электронного строения (энергетические зоны), возможность нестехиометрии;
- Изменение колебательного спектра (фононы);
- Появление физических свойств, которых в принципе не может быть у отдельных молекул;
- Существование обратной связи при реакциях; распространение фронта превращения

Примеры брутто-формул,
характеризующих твердые соединения:

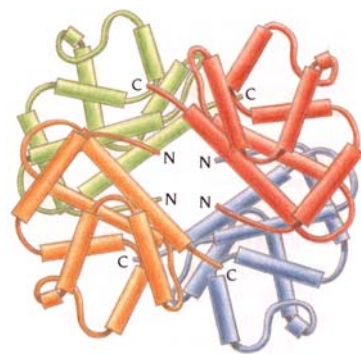
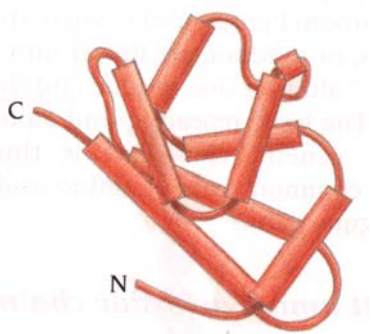
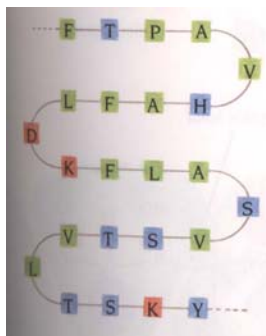
- $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$, $\text{CuY}_2\text{O}_{2.98}$, $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{CrO}_{27}$,
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaFeO}_{2.67}$, $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$,
 V_6O_{11} , V_7O_{13} , $\text{Bi}_9\text{Ti}_6\text{CrO}_{27}$, KC_8 ,
 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{CrO}_{15}$, $\text{KH}_{0.67}\text{C}_8$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Pr_7O_{12} ,
 U_4O_9 , $\text{Ti}_{36}\text{O}_{71}$

Многоуровневое описание твердого образца (молекулярные твердые тела)

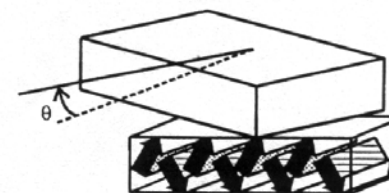
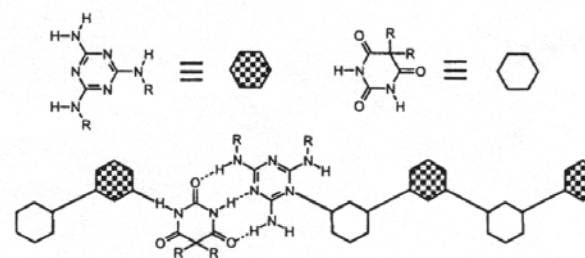
- Составляющие частицы (молекулярная структура)
- Кристаллическая структура (идеальная, усредненная, объемная)
- Локальные отклонения от идеальной усредненной объемной структуры (динамический и статический беспорядок, дефекты)
- Размер и форма кристалла
- В поликристаллическом / полидоменном образце: распределение частиц / доменов по размерам, форме; ориентация друг относительно друга; контакт частиц друг с другом
- «Макро-» и «Мета-» структура образца (пленка, нить, объемный кристалл, пористая структура, поверхность типа «лист лотоса», для гетерогенных композитов – распределение фаз в композите)

Четыре уровня рассмотрения структуры биополимеров (а) и кристаллических материалов (б)

а)

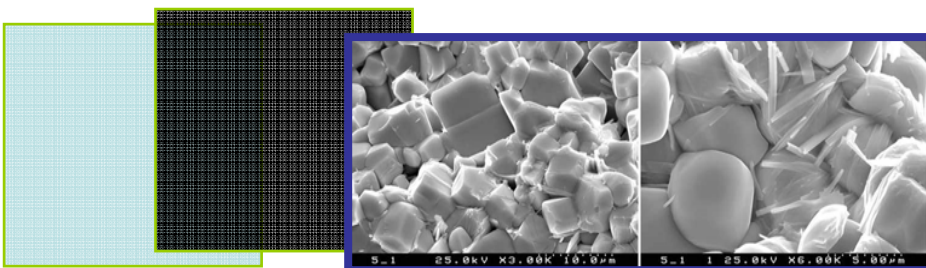


б)

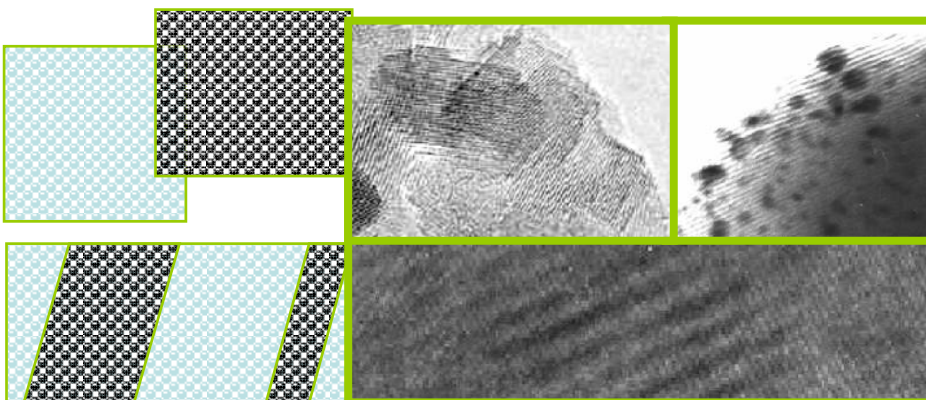


L, нм

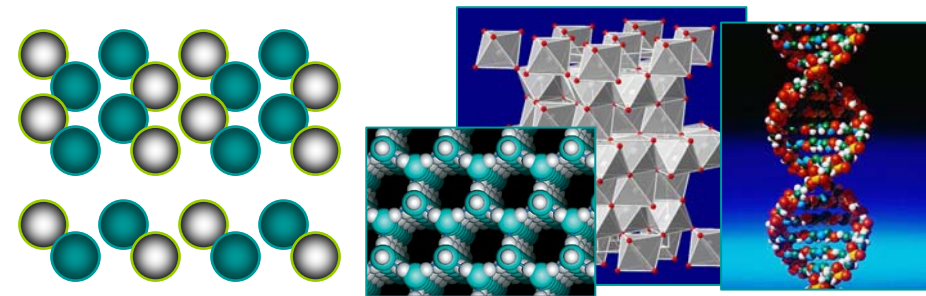
Смеси и (микро)композиты



Наногетерогенные системы



Гомогенные системы



Наногетерогенные материалы:

системы с
характерным
размером
компонентов ~10 нм:

- нанокompозиты

- наногетерогенные
твердые растворы

свойства не являются
суммой свойств
индивидуальных
компонентов и
определяются
межфазным
взаимодействием

Структура курса ХТТ

- Идеализированная объемная структура
- Дефекты
- Свойства твердых тел
- Превращения твердых тел

Описание

Методы исследования

Структура курса ХТТ

- Идеализированная объемная структура
- Дефекты
- Свойства твердых тел
- Превращения твердых тел

Описание

Методы исследования

Описание структуры

- Молекула

состав (атомы),
длины связей,
углы между связями,
торсионные углы

- Твердое тело

строение фрагмента
+
закон размножения
фрагмента

Наиболее легко описываются структуры твердых тел, обладающих трансляционной симметрией (кристаллов):

Координаты атомов + операции симметрии

Описание симметрии кристаллических структур

Часть 1

Кристалл – субстанция, которую можно построить регулярным повторением в трех измерениях одинаковых пространственных элементов, каждый из которых , в свою очередь, содержит один или более атомов.

(Ф. Блатт)

Под идеальным кристаллом мы будем понимать однородную анизотропную симметричную конденсированную среду, обладающую трансляционно упорядоченным атомным строением и способную самоограняться в процессе роста

(Е.В. Чупрунов)

Главный признак кристалла – наличие трансляционной симметрии

Симметрия тела или любого другого объекта определяется совокупностью тех преобразований, которые совмещают тело с самим собой (самосовмещение).

Операция симметрии – преобразование, при котором объект совмещается сам с собой.

Основные типы симметрических преобразований

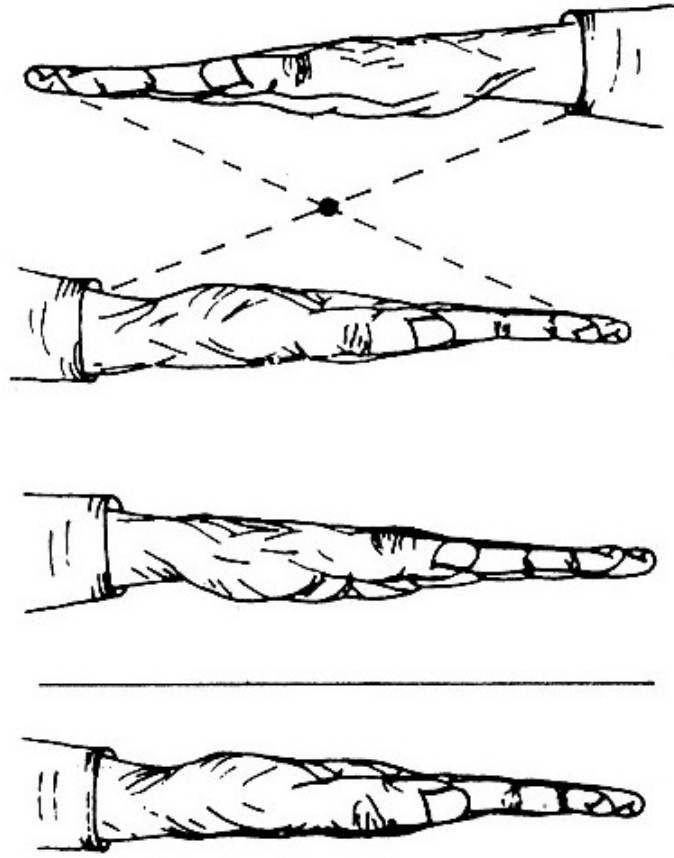
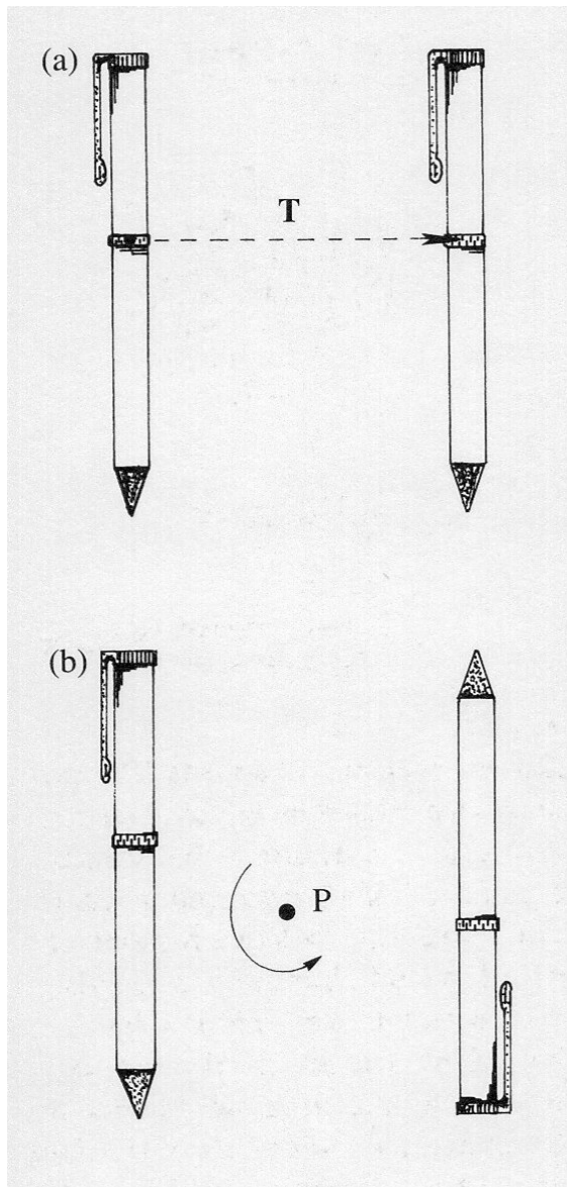
Поворот $\alpha = \frac{2\pi}{n}$
(прямая или ось)

Зеркальное отражение
(плоскость)

Инверсия
(точка или центр симметрии)

Трансляция
(только для бесконечных сред)

Элемент симметрии – это геометрическое место точек, которые остаются неподвижными при выполнении операции симметрии.



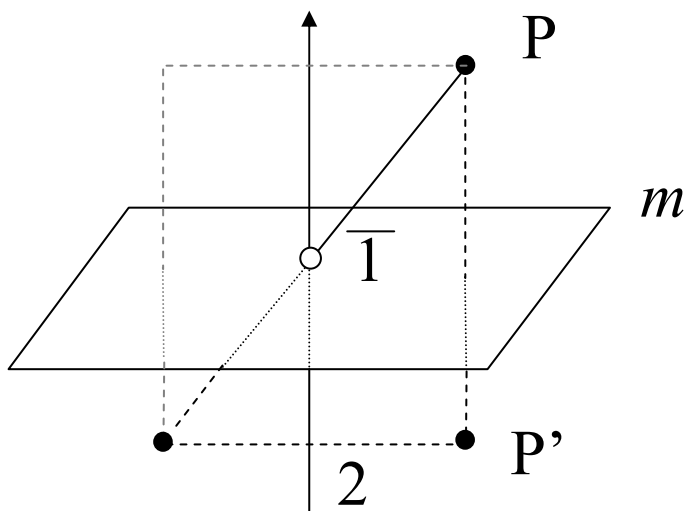
Одновременное применение поворота и инверсии



Инверсионная ось симметрии

Важный частный случай:

$$\overline{2} \equiv m$$



Ось второго порядка, перпендикулярная к ней плоскость и центр инверсии на их пересечении – взаимно зависимы. Наличие двух элементов автоматически приводит к наличию третьего.

Последовательное применение двух операций симметрии будем называть произведением операций.

Геометрические свойства:

Произведение двух поворотов вокруг осей, пересекающихся в некоторой точке, есть поворот вокруг третьей оси, проходящей через ту же точку.

Произведение двух зеркальных отражений в пересекающихся друг с другом плоскостях эквивалентно повороту, ось которого совпадает с линией пересечения плоскостей, а угол поворота равен удвоенному углу между плоскостями.

Ось второго порядка и две проходящие через нее взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения взаимно зависимы: наличие двух элементов требует наличия третьего.

Матричное представление

$$x, y, z, \rightarrow x', y', z'$$

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z + t_1;$$

$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z + t_2;$$

$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z + t_3$$

$$\vec{r}' = R\vec{r} + \vec{t}$$

$$\det R = \pm 1$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix}$$

Для ТГС:

$$\vec{r}' = R\vec{r}$$

Операции симметрии 1-го рода: $\det R = 1$

Операции симметрии 2-го рода: $\det R = -1$

Геометрическое построение \leftrightarrow матричный вид операций
изоморфны

Матричное представление

$$x, y, z, \rightarrow x', y', z'$$

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z;$$

$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z;$$

$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z$$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Для ТГС:

$$\boxed{\vec{r}' = R \vec{r}}$$

Операции симметрии 1-го рода: $\det R = 1$

Операции симметрии 2-го рода: $\det R = -1$

Геометрическое построение \leftrightarrow матричный вид операций
изоморфны

Матрицы преобразования при зеркальном отражении в плоскости:

$$\perp \mathbf{x} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\perp \mathbf{y} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\perp \mathbf{z} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Матрица инверсии: $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

Матрицы преобразования при повороте на угол π в декартовой системе координат вокруг оси:

$$\parallel \mathbf{x} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\parallel \mathbf{y} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\parallel \mathbf{z} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Последовательное выполнение
операций - умножение матриц
преобразования координат

$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{m}_{\perp} \mathbf{z} & \times & \mathbf{i} & = & \mathbf{2} \parallel \mathbf{z} \\
 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & \times & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{2} \parallel \mathbf{z} & \times & \mathbf{i} & = & \mathbf{m}_{\perp} \mathbf{z} \\
 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \times & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

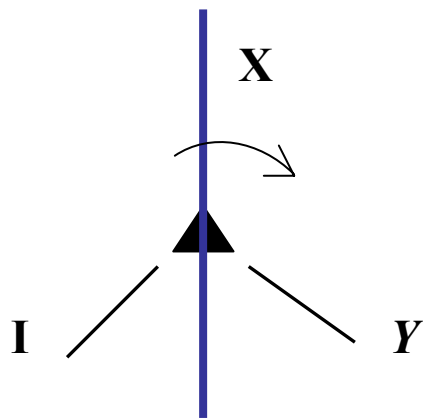
$$\begin{array}{ccc}
 \mathbf{2} \parallel \mathbf{z} & \times & \mathbf{m}_{\perp} \mathbf{z} & = & \mathbf{i} \\
 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \times & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} & = & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}
 \end{array}$$

Выбор системы координат

Матрицы преобразования при повороте на угол α в декартовой системе координат вокруг оси:

$$\begin{array}{ccc} \parallel \mathbf{x} & \parallel \mathbf{y} & \parallel \mathbf{z} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

Пример: поворот 3



$$\begin{array}{c} \mathbf{3} \parallel \mathbf{z} \\ \begin{array}{cccc} & \mathbf{X} & \mathbf{Y} & \mathbf{I} & \mathbf{Z} \\ \mathbf{X} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{Y} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{Z} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \mathbf{m} \parallel \mathbf{z}, \mathbf{m} \parallel \mathbf{x} \\ \begin{array}{cccc} & \mathbf{X} & \mathbf{Y} & \mathbf{I} & \mathbf{Z} \\ \mathbf{X} & \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{Y} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{I} & \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{Z} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array} \end{array}$$

Совокупность всех преобразований симметрии данного тела образует группу симметрии

Группа – это совокупность неких операций g_k , удовлетворяющих четырем условиям:

1. Замкнутость (результат произведения любых двух операций совокупности также принадлежит данной совокупности).

$$g_i \in G, g_j \in G, g_i \times g_j \in G$$

2. Ассоциативность.

$$(g_i \times g_j) \times g_k = g_i \times (g_j \times g_k)$$

3. Существование единичного элемента (тождественное преобразование).

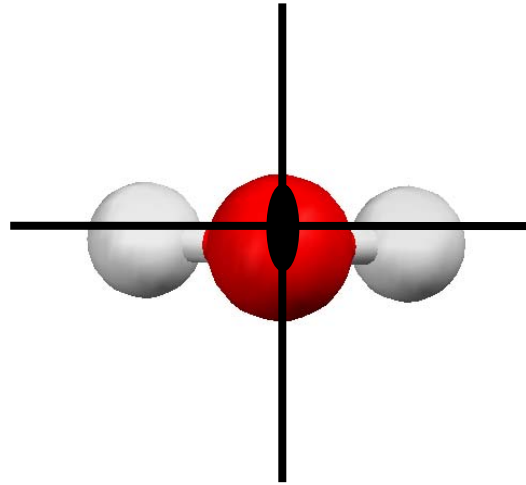
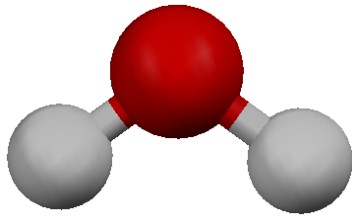
$$e \times g_k = g_k \times e = g_k$$

4. Существование обратного элемента. $g_i \times g_i^{-1} = e$

Пусть G есть некоторая группа. Если из нее можно выделить некоторую совокупность элементов H такую, что она сама тоже составляет группу, то H называют подгруппой группы G .

Группа, для которой G является подгруппой, называется надгруппой группы G .

Пример: молекула воды



$mm2$

$$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$$

$$(1) x, y, z \quad (2) -x, y, z \quad (3) x, -y, z \quad (4) -x, -y, z$$

$$x, 0, z \quad -x, 0, z$$

$$0, y, z \quad 0, -y, z$$

$$0, 0, z$$

Те элементы группы, которые являются достаточными для определения группы, называются генераторами группы.

подгруппы: $\{E\}$, $\{E, m_{\perp x}\}$, $\{E, m_{\perp y}\}$, $\{E, 2_z\}$

генераторы: $m_{\perp x}$ и 2_z , $m_{\perp x}$ и $m_{\perp y}$, $m_{\perp y}$ и 2_z

Точка общего положения – не лежит ни на каком элементе симметрии.

Точка частного положения – лежит на каком-либо элементе симметрии. Симметрия точки частного положения определяется теми элементами симметрии, которые проходят через эту точку.

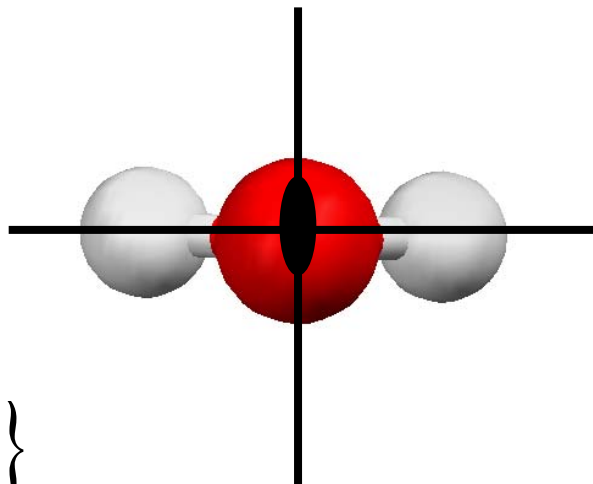
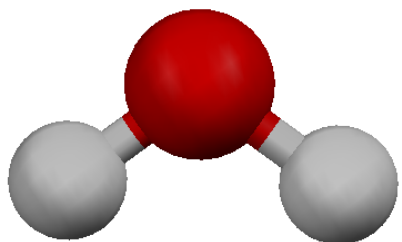
Если мы действуем всеми операциями симметрии на какую-либо произвольную точку, то мы получаем правильную систему точек (ПСТ) выбранной позиции.

Количество полученных таким образом точек называется кратностью выбранной позиции

Кратность позиции Симметрия позиции

4	<i>d</i>	1	(1) x, y, z	(2) $-x, y, z$	(3) $x, -y, z$	(4) $-x, -y, z$	
2	<i>c</i>	<i>m</i>	$x, 0, z$	$-x, 0, z$			Точки частного положения
2	<i>b</i>	<i>m</i>	$0, y, z$	$0, -y, z$			
1	<i>a</i>	<i>mm2</i>	$0, 0, z$				

Пример: молекула воды



$mm2$

$$\{E, m_{\perp x}, m_{\perp y}, 2_z\}$$

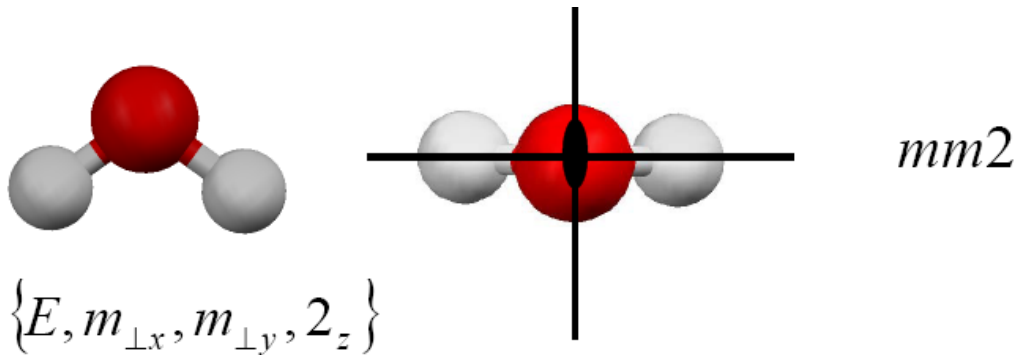
Кратность:

(1) x, y, z	(2) $-x, y, z$	(3) $x, -y, z$	(4) $-x, -y, z$	4
$x, 0, z$	$-x, 0, z$			2
$0, y, z$	$0, -y, z$			2
$0, 0, z$				1

Описание структуры:

- Группа симметрии
- Заселенность позиций правильной системы точек (координаты точек симметрически независимой части структуры, asymmetric unit)
- Мера масштаба (для получения расстояний между точками)

Пример: Структура молекулы воды



Кратность:

(1) x, y, z	(2) $-x, y, z$	(3) $x, -y, z$	(4) $-x, -y, z$	4
$x, 0, z$	$-x, 0, z$			2
$0, y, z$	$0, -y, z$			2
$0, 0, z$				1

O: $0, 0, z$

H: $0, y, z$

Брутто-формула: $2\text{H} : 1\text{O}$

Если при симметрическом преобразовании хотя бы одна точка тела остается на месте, такая операция симметрии называется закрытой.

Преобразования, входящие в состав группы симметрии тела конечных размеров, должны быть такими, чтобы по крайней мере одна точка тела оставалась неподвижной при применении любого из этих преобразований

или

все элементы симметрии должны иметь по крайней мере одну общую точку пересечения.

Если все операции симметрии группы являются закрытыми, то такая группа называется точечной (ТГС).

Точечные группы симметрии

Молекулы

- Для описания симметрии достаточно ТГС;
- Нет ограничений на порядок поворотных осей и, следовательно, на число возможных ТГС

Кристаллы

- Для описания симметрии **недостаточно** ТГС;
- **Ограничения** на порядок поворотных осей, совместимых с **трансляционной симметрией** (2, 3, 4, 6) и, следовательно, на число возможных ТГС (32 для трехмерных структур)