

УДК 538.736

ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ

Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С.

Изложены прецизионные дифракционные методы исследования электронной плотности, электростатического потенциала и динамики решетки кристаллов. Обсуждены получаемые с их помощью данные о тонких деталях химической связи в различных классах соединений. Рассмотрены формы представления и интерпретация данных по распределению электронной плотности и электростатического потенциала в кристаллах.

Библиография — 96 ссылок.

Оглавление

I. Введение	608
II. Экспериментальное изучение распределения электронной плотности	609
III. Формы представления электронной плотности	616
IV. Исследование электростатического поля в кристалле	624
V. Исследование атомных (одночастичных) потенциалов	625
VI. Особенности электронного строения кристаллов разных типов	626

I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени сложились два подхода к описанию структуры молекул и кристаллов. Первый из них — квантовохимический — сводится к отысканию (в том или ином приближении) решений уравнения Шредингера, и их химическая интерпретация является исключительно трудной задачей. Другой — кристаллохимический подход — описывает строение вещества, исходя из простой геометрической модели и понятий об эффективных зарядах и радиусах атомов.

Сейчас наметилось сближение обоих подходов, диктуемое практическими задачами химии. Качественно новый уровень этих задач потребовал достаточно строгого описания строения и тонких свойств кристаллов со сложной структурой химических связей. Такое описание было достигнуто путем введения функции $\rho(r)$, характеризующей полную плотность электронов в молекуле или кристалле. Эта функция содержит значительную часть химической информации о системе, ее можно связать с химическими концепциями и визуализировать путем графического изображения и, наконец, ее значения могут быть непосредственно измерены методом дифракции рентгеновских лучей. Последнее обстоятельство носит принципиальный характер, поскольку позволяет вместо абстрактных параметров, определяемых волновыми функциями, описать электронное строение вещества с помощью экспериментально наблюдаемой функции $\rho(r)$.

Цель данного обзора — наряду с кратким описанием современных методов обработки дифракционных данных и оценкой их точности, показать на ряде примеров, каким образом результаты, полученные с помощью прецизионных рентгеновских измерений, могут быть интерпретированы на языке квантовой химии и кристаллохимии. Особенно важно, что полученные этим методом данные касаются сложных химических соединений, недоступных современным квантовохимическим методам расчета.

Использование дифракционных методов обычно сводится к определению координат и параметров тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке. Однако в последние годы, благодаря существенному повышению точности структурного анализа в результате широкого внедрения автоматических дифрактометров и развития методов преци-

зационной обработки экспериментальных данных, стало возможным детальное изучение распределения заряда и потенциала вблизи положений равновесия атомов в кристалле. Применение метода дифракции нейтронов в дополнение к рентгеновским данным существенно расширяет диапазон получаемой информации.

Качественное повышение аппаратурного уровня дифракционных методов повлекло за собой изменение всех стадий проведения эксперимента и обработки результатов измерений. Поэтому нам представляется целесообразным дать сжатое описание всех стадий прецизионного измерения и обработки дифракционных данных. Расширение экспериментальных возможностей резко увеличило число исследований, базирующихся на дифракционных методах. Они посвящены экспериментальному уточнению традиционных представлений структурной химии и теоретической интерпретации получаемых данных. Эти вопросы, наряду с описанием принципов прецизионного рентгеновского и нейтронного дифракционных методов, а также с анализом точности результатов, способов их представления и сравнения с данными квантовохимических расчетов, рассмотрены в данном обзоре. В обзор не включены вопросы дифракционного определения спиновой и импульсной плотности в молекулах и кристаллах, подробно рассмотренные в сборнике [1].

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Следуя адиабатическому приближению [2], можно с достаточной точностью разделить движения электронов и ядер и рассматривать электронную подсистему при ядерной конфигурации, фиксированной на положениях теплового равновесия. Тогда строение и свойства N -электронной подсистемы в основном состоянии описываются многоэлектронной волновой функцией $\Psi(x_1, \dots, x_N)$, зависящей от пространственных координат и спинов всех электронов. Эта функция может быть найдена как решение уравнения Шредингера на основе вариационного принципа. Такая громоздкая в математическом отношении процедура дает результаты, зависящие от уровня принятых приближений и от качества используемых базисных функций. По этой причине исключительно трудно получить волновую функцию Ψ , правильно воспроизводящую все свойства многоэлектронной системы [3]; к тому же практическое определение таких характеристик из Ψ достаточно сложно. Однако для описания большинства физико-химических свойств молекул и кристаллов можно использовать более простую по своей структуре функцию распределения одноэлектронной плотности $\rho(r)$, зависящую лишь от пространственных координат точки, в которой определяется плотность заряда. Эта функция связана с Ψ соотношением [2]

$$\rho(r) = N \int \dots \int \Psi(x_1, \dots, x_N) \cdot \Psi^*(x_1, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N ds_1 \quad (1)$$

Здесь $x_i = r_i s_i$, где r_i — пространственные координаты; s_i — спиновые координаты i -го электрона; N — число электронов в системе.

Теоретическая интерпретация функции ρ существенно проще, чем волновой функции Ψ , а соотношение (1) дает возможность ее определить.

Рассчитать волновую функцию Ψ (или ее численные характеристики) можно при помощи одного из приближенных вариантов решения уравнения Шредингера, например, методом самосогласованного поля в приближении Хартри — Фока или методом конфигурационного взаимодействия, а также методами зонной теории твердого тела. Однако задача правильного описания распределения электронной плотности во всех точках исследуемой системы очень сложна, и такое описание получено (с погрешностью $\sim 0,1$ е/Å³) лишь для простых двух — шестиатомных молекул [4, 5]. Для более сложных многоэлектронных систем, а тем более для кристаллов реально достижимая точность теоре-

тических расчетов электронной плотности составляет $\sim 0,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$, что явно недостаточно для решения многих химических задач.

С другой стороны, функция ρ является экспериментально измеримой, поскольку при упругом (брэгговском) рассеянии рентгеновских лучей кристаллом происходит взаимодействие излучения с электронами и сигнал содержит информацию об их распределении. Измерив интенсивности рентгеновских отражений от различных атомных плоскостей с индексами hkl , можно получить усредненное по времени значение функции электронной плотности¹ в любой точке с координатами xyz в элементарной ячейке объема V [6]:

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2)$$

где $F(hkl)$ — структурная амплитуда, связанная с измеряемой в рентгеновском дифракционном эксперименте интенсивностью отражения. Таким образом, соотношение (2) позволяет непосредственно определять распределение электронной плотности в кристалле (рис. 1). Точность определения величины ρ зависит от ряда факторов и подробно рассмотрена далее. Отметим пока лишь то, что в ряде случаев величина погрешности может составлять всего $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

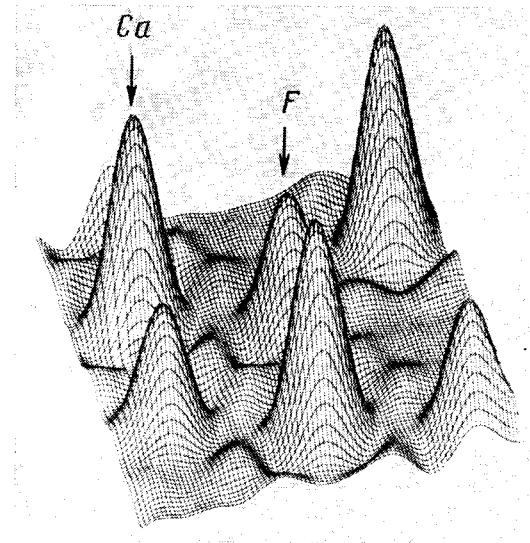


Рис. 1. Карта полной электронной плотности в кристалле CaF_2 ; максимумы функции ρ отвечают положениям атомов

В основе классического рентгеноструктурного анализа лежит положение о том, что максимумы функции ρ соответствуют центрам тяжести электронных плотностей атомов; приближенные значения этих максимумов находят специальными методами [6]. Затем методом наименьших квадратов проводится уточнение координат атомов и параметров их анизотропных колебаний, построенное на минимизации функционала:

$$\Phi = \sum_{hkl} [F(hkl) - F_{\text{выч}}(hkl)]^2 \quad (3)$$

Модель уточняемой структуры задается выражением для структурной амплитуды:

$$F_{\text{выч}}(hkl) = \sum_{n=1}^m f_n W_n(hkl) \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (4)$$

¹ Усреднение является следствием временной протяженности процесса измерения.

Здесь атомная амплитуда f_n описывает рассеивающую способность n -го атома с координатами x_n , y_n , z_n , а температурный множитель W_n учитывает тепловые параметры.

Атомная амплитуда f_n связана фурье-преобразованием с функцией статической электронной плотности атома. Для атома в кристалле эта функция точно никогда не известна; в первом приближении считают, что удовлетворительной априорной моделью является кристалл из сферически симметричных атомов. Это позволило вычислить и табулировать значения f для всех атомов на основании расчета их сферически симметричных электронных плотностей методами квантовой химии; эти f -кривые и используются обычно на практике [7]. Погрешности их вычисления составляют менее 0,5% (для тяжелых атомов несколько выше). Следует, однако, заметить, что указанная погрешность не является критерием пригодности модели сферических атомов для уточнения методом наименьших квадратов. В действительности модификация атомной электронной плотности вследствие химического взаимодействия нарушает сферическую симметрию атома и приводит к зависимости атомной амплитуды от направления рассеяния рентгеновских лучей. Поэтому структурные параметры, найденные в рамках традиционного подхода, могут содержать связанные с этим погрешности.

Для учета теплового движения в кристалле используется приближение, согласно которому электронная плотность ρ , «размытая» колебаниями атомов, есть свертка теоретической статической плотности и функции распределения $t(\mathbf{R})$ для положений центров тяжести колеблющихся атомов \mathbf{R} [8]. В случае отдельного атома это можно записать следующим образом:

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \int \rho_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) t_n(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (5)$$

Конкретный вид функции t_n зависит от особенностей потенциала кристаллического поля близ точки теплового равновесия атома. В ранних работах этот потенциал полагали гармоническим, и функцию представляли трехмерной функцией распределения Гаусса. В реальном случае, однако, колебания атомов носят ангармонический характер, и параметры ангармоничности могут быть определены экспериментально, что достигается введением в t_n уточняемых методом наименьших квадратов дополнительных членов [8]. Примером такого описания является кумулятивное разложение этой функции, когда температурный множитель имеет вид [6]:

$$W_n = \overline{\exp} \left[- \sum_{ij} \beta^{ij} h_i h_k - \sum_{ijkl} \gamma^{ijkl} h_i h_j h_k + \sum_{ijkl} \delta^{ijkl} h_i h_j h_k h_l + \dots \right] \quad (6)$$

Здесь β^{ij} , γ^{ijkl} и δ^{ijkl} — элементы тензоров, описывающих гармонические и ангармонические (3-го и 4-го порядков) тепловые колебания атомов, h — индексы Миллера. Встречаются и другие разложения функции t_n [8].

Соотношение типа (2) может быть получено и для распределения ядерной плотности; в этом случае структурные амплитуды $F(hkl)$ измеряются в нейтронном дифракционном эксперименте, а максимумы функции плотности отвечают центрам тяжести эллипсоидов тепловых колебаний ядер. Из-за малых размеров ядер рассеяние нейтронов атомом сферически симметрично. Амплитуда когерентного рассеяния нейтронов b_n определяется свойствами данного ядра и в отличие от атомной амплитуды f_n не зависит ни от величины, ни от направления вектора рассеяния, т. е. $b_n = \text{const}$ [9].

В адиабатическом приближении параметры тепловых колебаний атомных ядер и их электронных оболочек одинаковы. В этом приближении можно считать информацию, получаемую рентгеновским и нейтронографическим дифракционными методами (с учетом их специфики — см. ниже), тождественной. Однако следует отметить, что в настоящее время данные точных дифракционных экспериментов указывают,

что в некоторых случаях использование адиабатического приближения недопустимо; например, сильно делокализованные валентные электроны и электроны проводимости этому приближению не подчиняются. Если же принять это приближение, то некоторые отмечавшиеся выше неточности определения структурных параметров по рентгеновским данным из-за несферичности электронной плотности атомов могут быть устранены при дальнейшем анализе электронного распределения. Вместо рентгеновских можно использовать аналогичные параметры, полученные из нейтронографических измерений.

Совместное применение различных дифракционных методов, вообще говоря, может быть чрезвычайно полезным. Так, например, рассеяние электронов определяется электростатическим потенциалом атома, который зависит от распределения заряда в кристалле. Между амплитудами рассеяния электронов и рентгеновских лучей имеется связь [6], устанавливаемая соотношением:

$$f_{\text{эл}}[(\sin \theta)/\lambda] = \frac{8\pi^2 me^2}{h^2} \cdot \frac{Z - f_p[(\sin \theta)/\lambda]}{[(\sin \theta)/\lambda]^2} \quad (7)$$

Здесь h — постоянная Планка, e и m — заряд и масса электрона, Z — заряд атома. Используя уточненные по экспериментальным данным значения рентгеновских f -кривых (см. ниже), можно с помощью выражения (7) более корректно рассчитать $f_{\text{эл}}$, что позволит повысить точность структурной информации.

Чтобы использовать получаемую из дифракционного эксперимента информацию для изучения электронной плотности, необходимо непосредственно связать ρ с измеряемой интенсивностью излучения. Это можно сделать в рамках кинематической теории дифракции с учетом соответствующих динамических поправок [6, 9]. Если на кристалл падает однородный монохроматический пучок рентгеновских лучей, то полную измеряемую интенсивность рассеянного излучения можно записать в виде:

$$T(\mathbf{q}) = JK(e^2/mc^2V)^2 v\lambda^3 LP(1 + \alpha) \cdot |yDF(\mathbf{q})|^2 + \sum_m p_m I_m(\mathbf{q}) + B \quad (8)$$

Здесь вектор \mathbf{q} , координатами которого являются индексы Миллера h, k, l — это вектор рассеяния, $|\mathbf{q}| = 4\pi(\sin \theta)/\lambda$; множитель K учитывает долговременный дрейф первичного пучка; $A(\mu)$ — функция прохождения, зависящая от коэффициента поглощения μ ; α — поправка на тепловое диффузное рассеяние; V — объем элементарной ячейки; B — интенсивность фона; коэффициенты p_m учитывают обмен энергий между падающим и отраженным пучками с интенсивностями I_m при многочленном рассеянии; J — интенсивность падающего излучения с длиной волны λ , приходящаяся на единицу площади; e^2/mc^2 — электронный множитель; v — объем кристалла, участвующий в отражении; P — поляризационный множитель; L — фактор Лоренца; y — поправка на экспансию, D — поправка на аномальное рассеяние [6].

Аналогичным образом записываются формулы для интенсивностей нейтронной дифракции [9]. В этом случае в (8) опускается множитель e^2/mc^2 , и ввиду отсутствия поляризации нейтронов $P=1$.

Соотношение (8) удобно переписать в виде

$$T(\mathbf{q}) = I(\mathbf{q})/M + \sum_m p_m I_m(\mathbf{q}) + B \quad (9)$$

где $1/M = KLP(1 + \alpha)A(\mu)$, а $I(\mathbf{q}) = |yDF(\mathbf{q})/k|$. Здесь использовано то обстоятельство, что $1/k^2 = J(e^2/mc^2V)^2 \lambda^3$ не зависит от \mathbf{q} ; величина K называется масштабным множителем. Очевидно, что интенсивность брэгговского отражения можно представить выражением:

$$I = M \left(T - \sum_m p_m I_m - B \right) \quad (10)$$

Факторы, влияющие на точность определения интенсивностей дифракционных отражений и модулей структурных амплитуд можно разделить на два типа. К первому следует отнести факторы, не связанные с видом излучения (рентгеновские лучи, нейтроны) или зависящие от него, но в несущественных для их учета деталях. Например, в результате многократного рассеяния, обусловленного тем, что в отражающее положение могут одновременно попасть несколько узлов обратной решетки, изменяется интенсивность измеряемого отражения. Этого изменения можно избежать, если вращать кристалл вокруг направления вектора рассеяния до тех пор, пока все узлы обратной решетки, кроме измеряемого, не выйдут из сферы Эвальда. К факторам первого типа относится также геометрия съемки, учитываемая множителем Лоренца [6].

Факторы второго типа, связанные с разными механизмами взаимодействия рентгеновских лучей и нейтронов с кристаллом, приводят к отличиям при их учете (поглощение, экстинкция, тепловое диффузное рассеяние). Основные трудности при точном определении структурной амплитуды возникают при учете поглощения, если исследуемый кристалл имеет произвольную геометрическую форму; экстинкции — в случае явно выраженной анизотропии формы и размеров блоков когерентного рассеяния в образце, теплового диффузного рассеяния — для кристаллов с низкой симметрией.

Учет поглощения при прохождении излучения через кристалл сводится к вычислению интеграла [9]

$$A(\mu) = \frac{1}{v} \int_v \exp[-\mu(r_1 + r_2)] dv \quad (11)$$

в котором r_1 и r_2 — расстояния, которые проходит луч в кристалле до и после дифракции. Наиболее существенна здесь точность определения средней эффективной длины пути луча в кристалле для каждого отражения hkl . Для сферического образца поправки на поглощение табулированы; для кристалла в форме многогранника они вычисляются методами, описанными в [7]. Коэффициенты поглощения для рентгеновских лучей имеют величину $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$, а для нейтронов они существенно меньше ($\mu \approx 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $\lambda \leq 1 \text{ \AA}$). Исключение составляют Li, B, Cd и некоторые редкоземельные элементы ($\mu_{\text{нейтр}} \approx 10 - 100 \text{ см}^{-1}$), а также вещества, в состав которых входит большое число атомов водорода ($\mu_{\text{нейтр}} \approx 2 - 5 \text{ см}^{-1}$) [9].

Весьма существенным является учет отклонений от кинематической дифракции из-за наличия возбужденных состояний решетки кристалла в поле излучения, за счет чего возникает неупругое когерентное рассеяние на акустических фонах, или тепловое диффузное рассеяние (ТДР) [8, 10]. Особенно важен учет этого эффекта в нейтронографии, где энергия используемых в дифракционных экспериментах нейтронов близка к энергии тепловых колебаний атомов в решетке. Величина вклада ТДР для отдельных отражений в молекулярных кристаллах может достигать 30% от интенсивности брэгговского пика.

При определенных соотношениях между скоростями тепловых нейтронов и звука в кристалле эффективные поперечные сечения ТДР нейтронов и рентгеновских лучей могут стать соизмеримыми. Например, для свинца и подобных ему «мягких» материалов значения ТДР для нейтронов и рентгеновских лучей становятся близкими при $\lambda_{\text{нейтр}} \leq 1,70 \text{ \AA}$, а для «твёрдых» материалов (вольфрам и др.) — уже при $\lambda_{\text{нейтр}} \leq 0,77 \text{ \AA}$.

Поправку на ТДР можно представить в виде

$$1 + \alpha = \exp[2\Delta U[(\sin \theta)/\lambda]^2] \quad (12)$$

где α — отношение интенсивностей термодиффузного и брэгговского рассеяния, а ΔU — эффективный температурный коэффициент, общий для всех атомов структуры. Видно, что пренебрежение эффектом ТДР при-

водит к погрешностям в определении атомных тепловых параметров, проявляющимся в их кажущемся уменьшении.

Предложено несколько методов расчета поправок на ТДР, пригодных в случае кристаллов любой симметрии [8, 10]. Эффект можно также уменьшить понижением температуры эксперимента. Так, например, для оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ при комнатной температуре $\Delta U \approx \approx 0,1 \text{ \AA}^2$, а при $T=110 \text{ K}$ величина ΔU уменьшается до $0,04 \text{ \AA}^2$. Однако использование низких температур предполагает термостабильность кристалла и отсутствие в нем фазовых переходов. Следует указать, что величина вклада ТДР существенно зависит от условий съемки: расходности и немонохроматичности первичного пучка, апертуры детектора, размеров исследуемого кристалла, методики коррекции фона и величины q [10].

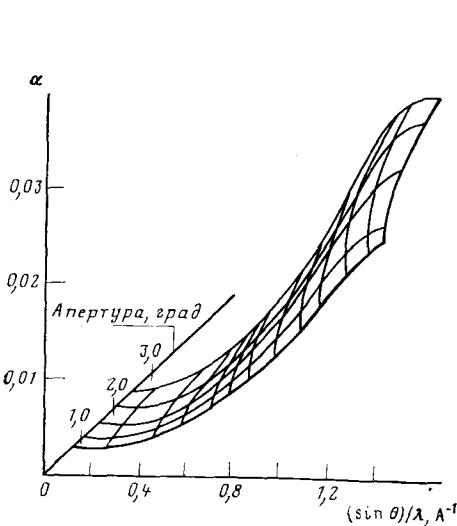


Рис. 2

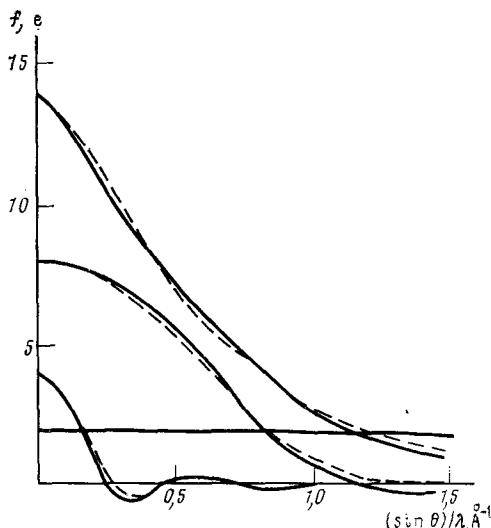


Рис. 3

Рис. 2. Влияние теплового диффузного рассеяния на интенсивность дифракции рентгеновских лучей от монокристалла рубина [10]

Рис. 3. Атомная $f=f_k+f_l+f_m$ (1) и парциальные f_k (2), f_l (3), f_m (4) амплитуды рассеяния для атома Si, вычисленные с помощью орбиталей слэйттеровского (сплошные линии) и хартри-фоковского (штриховые линии) типов [16]

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости вклада ТДР от $(\sin \theta)/\lambda$ и от апертуры счетчика для рассеяния рентгеновских лучей на монокристалле рубина [10]. Такие данные позволяют выбрать оптимальную стратегию прецизионных измерений интенсивностей.

После того как рассмотренные поправки внесены, можно записать для оценки дисперсии измеряемой интенсивности выражение:

$$\sigma^2(I) = Q^2 \sigma_{ct}^2 + Q^2 p^2 I_0^2 + s^2(Q) I_0^2 \quad (13)$$

Здесь σ_{ct}^2 учитывает статистическую составляющую дисперсии (регистрируемые счетчиком кванты излучения подчиняются распределению Пуассона [11]); Q определяется сравнением интенсивностей периодически измеряемых опорных отражений; $s^2(Q)$ — выборочная дисперсия в Q ; множитель p учитывает инструментальную нестабильность погрешности внесения поправок и частично — неучтенные случайные ошибки. Оценку точности измерений дает также усреднение измеренных по полной сфере Эвальда симметрично-эквивалентных отражений; величина их разброса является показателем точности экспериментального определения дифракционного набора интенсивностей [12].

Описанная первичная обработка дифракционных данных позволяет перейти к расшифровке структуры кристалла, а затем к ее уточнению.

методом наименьших квадратов. При этом необходимо принять во внимание экстинкцию и аномальное рассеяние. Поправка на экстинкцию учитывает изменение интенсивности отражения из-за соотношений фаз между излучением, рассеянным различными точками кристалла. Соответствующая коррекция достигается введением в (8) множителя $y = y_1 y_2$. Поправка на первичную экстинкцию y_1 , учитывает этот эффект в каждом из мозаичных блоков, а поправка на вторичную экстинкцию y_2 — в совокупности этих блоков. Поправки обоих типов взаимосвязаны, в частности $y_2 = f(y_1)$ [12], поэтому в число уточняемых методом наименьших квадратов параметров включают обычно лишь величину y_2 [13].

Аномальное рассеяние возникает, когда частота падающего излучения сравнима с собственными частотами колебаний рассеивающего атома в кристалле. В этом случае выражение для атомной амплитуды имеет вид [7]

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (14)$$

где f_0 — компонента нормального рассеяния, а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — поправки, учитывающие аномальное рассеяние. Величины этих поправок при обычно используемых в структурном анализе длинах волн рентгеновского излучения для легких атомов малы, но для тяжелых атомов они могут достигать 5—10% от значений f_0 . При дифракции нейтронов поправка на аномальное рассеяние существенна лишь для таких ядер, как ^6Li , ^{10}B , ^{113}Cd и некоторых редкоземельных элементов. Подробное описание методики учета этой поправки и соответствующие таблицы для значений $\Delta f'$ и $\Delta f''$ содержатся в [14, 15].

Рассмотрим некоторые особенности процедуры применения метода наименьших квадратов в связи с проблемой определения электронного распределения в кристаллах. Этим методом уточняются позиционные (координаты) и тепловые параметры атомов, масштабный множитель k , переводящий экспериментальные данные в абсолютную шкалу, и поправка на экстинкцию. Выше уже отмечались недостатки модели сферически симметричных атомов. Уменьшить погрешности уточнения можно, например, если учесть, что электроны валентных подоболочек, деформированных химическими связями, рассеивают рентгеновские лучи главным образом в «ближней» области обратного пространства. На рис. 3 представлены атомные амплитуды, вычисленные с использованием орбиталей слэйттеровского типа (ОСТ) в ортогональном базисе и в базисе хартри-фоковских (ХФ) орбиталей для атома кремния [16], имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Из рис. 3 также видно, что при изменении базиса парциальные амплитуды дают кажущееся «перетекание» плотности из одной оболочки в другую. Это следует учитывать, сравнивая экспериментальные и квантовохимические результаты определения распределения электронной плотности: применение одинаковых базисных функций в обоих случаях является обязательным условием правильной интерпретации этих результатов.

Уточнение координат и тепловых параметров атомов обычно проводят по «дальним» отражениям, где главным образом проявляется вклад от сферически симметричных (недеформированных) внутренних электронных подоболочек [17]. При этом считают, что граница между «дальней» и «ближней» областями обратного пространства проходит при $(\sin \theta)/\lambda \approx 0,7 \div 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Следует, однако, иметь в виду, что несферические особенности валентных подоболочек (например, неподеленные электронные пары) дают заметный вклад в рассеяние вплоть до $(\sin \theta)/\lambda \leq 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ [5]. Можно также не уточнять тепловые и позиционные параметры атомов, а определить их из независимого эксперимента по дифракции нейтронов.

В прецизионных работах модификацию электронной плотности атомов в кристалле приближенно учитывают, вводя в радиальную часть функций, описывающей плотность валентных электронов, множитель x , который характеризует ее «сжатие» или «расширение» по сравнению

со свободным атомом [18]. В этом случае амплитуда рассеяния для валентных электронов определяется выражением

$$f_{\text{вал}}(\kappa, q) = f'(q/\kappa) \quad (15)$$

где f' — амплитуда рассеяния свободным атомом.

Параметр κ и заселенности валентных оболочек атомов включаются в число уточняемых методом наименьших квадратов параметров. Еще большая гибкость может быть достигнута при использовании мультипольной модели. В рамках этой модели электронная плотность связанного атома в кристалле представляется в виде разложения по угловым гармоникам $y_i(\theta, \phi)$, удовлетворяющим локальной симметрии окружения (см. ниже). Эта модель приводит к существенному уменьшению R -фактора² [13] и других критериев статистической оценки надежности получаемых результатов [19].

Учет ряда физических и химических требований, таких как электронейтральность кристалла, равенство относящихся к химически эквивалентным частям молекул параметров, наложение ограничений на компоненты тепловых колебаний из-за жесткости связи [20], также весьма полезен и позволяет уменьшить погрешность результатов.

III. ФОРМЫ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Для рассмотрения особенностей электронного распределения в системе из атомов, связанных химическим взаимодействием, удобно воспользоваться разностными функциями типа

$$\delta\rho(r) = \rho_1(r) - \rho_2(r) \quad (16)$$

где ρ_1 и ρ_2 — функции, соответствующие двум различным вариантам определения электронного распределения. В качестве ρ_1 обычно используют экспериментальную электронную плотность $\rho_{\text{эксп}}$.

Наиболее удобной для анализа перераспределения электронов в системе, вызванного вступлением атомов в химическую связь, является функция деформационной электронной плотности:

$$\delta\rho(r) = \rho_{\text{эксп}}(r) - \sum_n \rho_n(r) \quad (17)$$

Здесь сумма представляет собой электронную плотность для совокупности сферически симметричных атомов, расположенных в тех же точках, что и атомы в кристалле (электронная плотность «промолекулы») [21].

Если суммируются лишь внутренние электроны (электронные остовы) атомов, то функция $\delta\rho$ описывает валентную электронную плотность кристалла.

Выражение (17) можно переписать в виде ряда

$$\delta\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_q \delta F(q) \exp(-iqr) \quad (18)$$

где $\delta F(q) = F_{\text{эксп}}(q) - F_{\text{расч}}(q)$, а $F_{\text{расч}}(q)$ есть фурье-образ электронной плотности промолекулы.

Теоретический расчет следует проводить с использованием современных методов квантовой химии [3], учитывая релятивистские эффекты и многоконфигурационное взаимодействие; в противном случае малая точность расчета может затруднить интерпретацию $\delta\rho$. Однако поскольку это не всегда доступно, можно использовать волновые функции, рассчитанные при помощи релятивистского варианта метода Хартри — Фока; соответствующие f -кривые табулированы в [7].

² Фактор недостоверности R служит для оценки относительной ошибки при уточнении структуры кристалла и рассчитывается по формуле: $R = \{\sum_q (F_{\text{эксп}}(q) - F_{\text{расч}}(q))\} / (\sum_q F_{\text{эксп}}(q))$, где $F_{\text{эксп}}$ и $F_{\text{расч}}$ измеренные и рассчитанные структурные амплитуды соответственно.

Функцию ρ можно рассматривать как функцию, описывающую перераспределение электронов в системе, обусловленное наличием химического связывания. Понятно, что обработку дифракционных данных следует проводить в том же базисе, что и расчет промолекулы, с учетом модификации волновых функций валентных электронов.

Графическое изображение сечений функции деформационной электронной плотности исследуемой системы позволяет определить, являются ли химические связи прямыми или изогнутыми (напряженными), направленными или многоцентровыми, какова их форма в поперечном сечении, где локализованы максимумы плотности неподеленных пар электронов, как зависит деформация электронной плотности атома от его окружения и т. д.

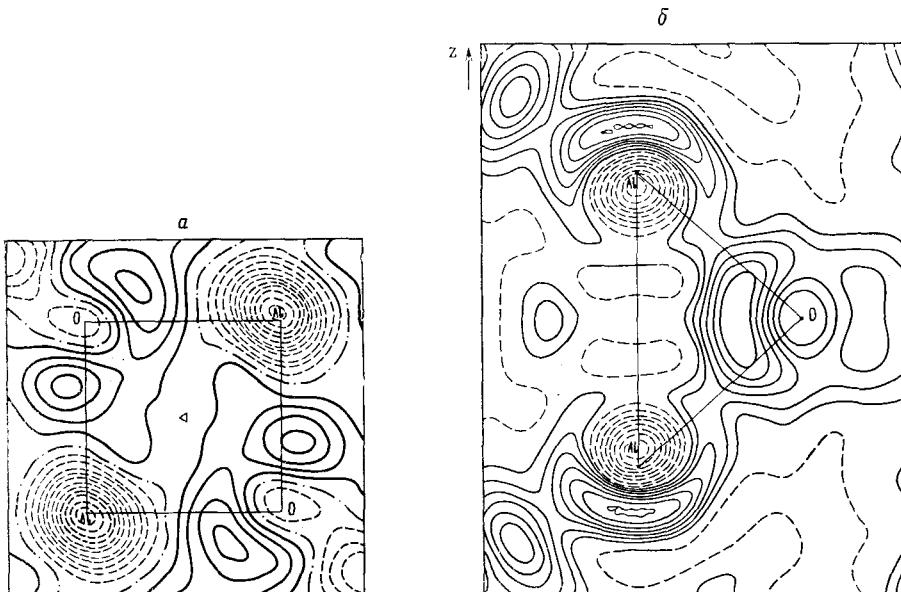


Рис. 4. Фрагменты деформационной электронной плотности в кристалле рубина [22]. (Здесь и далее непрерывные линии на картах соединяют точки с избыточной, штриховые — с недостаточной, а штрих-пунктирные с нулевой электронной плотностью). *a* — сечение через атомы Al, O и центр симметрии; *b* — плоскость (0110). Атом Cr на синтезе не вычитался и виден как пик выше и ниже Al; *a* — интервал между линиями $0,07 \text{ e}/\text{\AA}^3$; *b* — интервал $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$

В качестве примера на рис. 4 представлены результаты прецизионного исследования кристалла рубина состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$ (0,46 масс.%) [22]. На рис. 4, *a* изображена карта деформационной электронной плотности фрагмента структуры рубина, содержащего характерные связи Al—O длиной 1,970 и 1,856 Å. На карте присутствуют избыточные деформационные (ковалентные) пики высотой $\sim 0,27 \text{ e}/\text{\AA}^3$, сдвинутые в сторону более электроотрицательного атома O и смещенные от линии связи. Эта картина показывает, что связи Al—O в рубине (а также в корунде Al_2O_3) частично ковалентные и напряженные, причем сдвиг деформационного пика от линии связи является следствием электростатического взаимодействия электронов в области связи с ближайшим к ним «чужим» положительно заряженным ионом. Можно видеть, что в структуре отсутствуют четко направленные индивидуальные химические связи, характерные для ионных кристаллов, а электронная плотность сильно делокализована. Эти особенности электронного строения находят отражение в таких, например, свойствах рубина, как его механическая прочность.

При исследовании рубина [22] была сделана попытка установить рентгеновским дифракционным методом положение примеси ионов Cr^{3+} . Уточнение методом наименьших квадратов ($R=0,0068$) показало, что ион хрома, изоморфно замещая в структуре ион Al^{3+} , располагается не

точно в положении последнего, а смещается вдоль гексагональной оси z на 0,13 Å в сторону октаэдрической пустоты. Построена разностная карта электронной плотности (рис. 4, б), на которой примесь ионов Cr^{3+} проявилась в виде избыточного пика высотой 0,3 e/Å³ вблизи ионов Al^{3+} . Возможность определения столь малого количества примеси характеризует реально достижимую точность современных дифракционных методов.

Функция деформационной электронной плотности может быть построена согласно двум схемам [23, 24]. В первой из них все параметры для вычисления $F_{\text{расч}}$ получают путем уточнения рентгеновских дифракционных данных, отвечающим большим экспериментальным значениям $(\sin \theta)/\lambda$ ($X - X$ -метод). Во второй $F_{\text{расч}}$ определяются с помощью параметров, полученных из нейтронографического эксперимента ($X - N$ -метод). Преимущество последнего состоит, как указывалось выше, в отсутствии зависимости результатов измерений от модели электронной структуры кристалла и в надежности определения позиционных и тепловых параметров легких атомов (прежде всего, водорода) в присутствии тяжелых атомов.

Применение $X - N$ -подхода требует учета специфических особенностей обоих дифракционных методов, а также возможного различия температуры при проведении обоих экспериментов [12, 23]. Осуществлять температурный контроль можно, вычисляя параметры элементарной ячейки кристалла, которые при одинаковой температуре должны совпадать. Более сложно учесть другие эффекты. Например, ТДР по-разному проявляется в экспериментах обоих типов: в случае рассеяния нейтронов вклад ТДР больше. Это приводит к занижению тепловых параметров атомов, полученных в нейтронографических экспериментах, относительно рентгеновских на ~10%. Далее, возникают расхождения в результатах, вызванные различиями в учете фона при вычислении вклада упругого рассеяния в интенсивность. Кроме того, разные размеры кристаллов и сложность адекватного описания процессов рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов также приводят к погрешностям, скорректировать которые в полной мере удается не всегда. Практические приемы такой коррекции можно найти в [1, 12, 23].

Для того, чтобы получить надежные результаты при анализе функции $\delta\rho$, ошибка в деформационной плотности $\sigma(\delta\rho)$ должна быть меньше, чем величина существенных деталей функции $\delta\rho$. Исходя из стандартных отклонений параметров, полученных из уточнения методом наименьших квадратов, и $\sigma^2(F_{\text{эксп}})$, дисперсия деформационной электронной плотности может быть представлена в виде [23, 25].

$$\begin{aligned}\sigma^2(\delta\rho) = & \frac{2}{V^2} \sum_{|\boldsymbol{q}|>0} \{\sigma^2(\delta F) \cdot \cos^2 \alpha + \delta F^2 \cdot \sin \alpha \cdot \sigma^2(\alpha) + \\ & + \sin 2\alpha \cdot \delta F \cdot \sigma(\delta F) \cdot \sigma(\alpha) \cdot \gamma(\delta F, \alpha)\}\end{aligned}\quad (19)$$

Здесь $\alpha = \mathbf{qr} - \beta$, β — фаза δF , γ — коэффициент корреляции.

Последовательное рассмотрение позволяет выразить $\sigma^2(\delta\rho)$ через $\sigma^2(F)$, $\sigma^2(F_{\text{расч}})$ и $\sigma^2(k)$ и показать, что: 1) погрешность за счет $\sigma^2(F)$ и $\sigma^2(F_{\text{расч}})$ примерно постоянна по ячейке и не превышает 0,04 e/Å³ для центросимметрических структур с легкими ($Z \leq 16$) атомами, и 0,06 e/Å³ для нецентросимметрических; 2) погрешность за счет $\sigma^2(k)$ и ошибок в структурных параметрах существенна лишь близ центров атомов, и для тяжелых ($Z \geq 50$) атомов достигает в этом случае 6—8 e/Å³, а для легких атомов 0,1—0,8 e/Å³. В $X - N$ -схеме может также оказаться погрешность, связанная с неточным выбором амплитуды когерентного рассеяния нейтронов; близ центров атомов она соизмерима по величине с ошибками из-за других факторов и требует учета [26].

Средняя погрешность определения деформационной электронной плотности, построенной по прецизионным дифракционным данным, в области химической связи обычно менее 0,05 e/Å³ [1]. Это позволяет в настоящее время изучать детали электронного распределения в кри-

Таблица 1

Заряды на атомах для некоторых силикатов [28]

Атом	$Mg_2Si_2O_8$	$Co_2Si_2O_8$	$Fe_2Si_2O_8$	Mg_2SiO_4	Co_2SiO_4	Fe_2SiO_4
Металл, $M(1)$	+1,84 (4)	+1,29 (11)	+1,14 (12)	+1,76 (3)	+1,60 (11)	+0,985 (8)
Металл, $M(2)$	+1,79 (4)	+0,61 (12)	+1,10 (13)	+1,74 (3)	+1,54 (7)	+1,45 (11)
Si^A	+2,20 (4)	+1,79 (9)	+2,21 (11)	+2,11 (3)	+2,21 (10)	+2,43 (6)
Si^B	+2,36 (4)	+2,76 (9)	+2,16 (11)	—	—	—
$O(1)^A$	-1,51	-1,10	-1,04	-1,52	-1,24	-1,13
$O(1)^B$	-1,37	-1,14	-1,19	—	—	—
$O(2)^A$	-1,36	-1,12	-1,09	-1,29	-1,24	-1,21
$O(2)^B$	-1,43	-1,16	-1,20	—	—	—
$O(3)^A$	-1,31	-0,84	-0,92	-1,40	-1,39	-1,24
$O(3)^B$	-1,22	-1,10	-1,18	—	—	—
$\langle \text{Металл} \rangle$	+1,82	+0,95	+1,12	+1,75	+1,57	+1,15
$\langle Si \rangle$	+2,28	+2,28	+2,19	—	—	—
$\langle O^* \rangle$	-1,42	-1,43	-1,13	—	—	—
$\langle O^{**} \rangle$	-1,27	-1,05	-0,97	—	—	—
$\langle O \rangle$	-1,37	-1,08	-1,10	-1,40	-1,29	-1,19

Обозначения: угловые скобки указывают, что приведены усредненные величины; $M(1)$ и $M(2)$ — два типа октаэдрических, A и B — тетраэдрических позиций в структуре; * немостиковые атомы кислорода; ** мостиковые атомы кислорода.

сталлах, содержащих тяжелые атомы (до $Z=78$). Такая точность и потенциальный круг объектов, включающих сложные молекулы с тяжелыми атомами, для теоретических расчетов пока недоступны.

Другая область, где применяются дифракционные данные, — это определение численных характеристик электронного распределения. Предложено несколько способов решения этой проблемы, которые подробно описаны, например, в [23]. Простейший способ параметризации функции $\rho(r)$ состоит в определении величины сконцентрированного в некотором объеме электронного заряда путем непосредственного интегрирования функции ρ по этому объему. Таким способом, в частности, можно оценить эффективные заряды атомов. Обычно объем, по которому производится интегрирование, представляет собой сферу, ограниченную минимумом функции ρ ; такое приближение оправдывает себя лишь для простых ионных соединений [24]. В случае атомов, участвующих в ковалентных связях, целесообразно применять более сложные способы разделения заряда. При интегрировании следует также учитывать то обстоятельство, что функция ρ строится по данным дифракционного эксперимента, в котором измеряется лишь ограниченное число членов ряда Фурье; поэтому в конечные результаты должна быть введена соответствующая поправка [27].

Эффективные заряды на атомах для некоторых окислов и силикатов, полученные таким способом в [27, 28], приведены в табл. 1. В согласии с современными представлениями о полу-ковалентном характере химической связи, в оксидных соединениях заряды иона кислорода лежат в пределах от $-0,8$ до $-1,5$ е, а кремния от $+1,8$ до $+2,8$ е.

Другой путь оценки зарядов на атомах из дифракционных данных состоит в применении метода наименьших квадратов [29]. Для этого

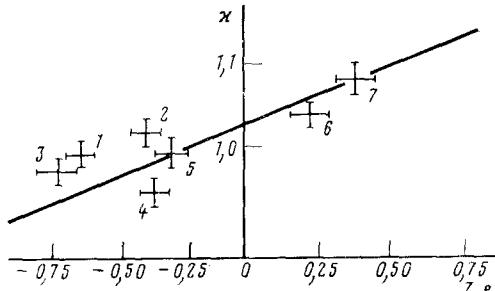


Рис. 5. Зависимость ζ от заряда на атоме по данным [18]: 1, 2 — глицилглицин; 3 — формамид; 4 — циануровая кислота; 5 — тетрасульфотранитрид; 6 — сульфоновая кислота; 7 — N-окись *n*-нитропиридина; прямой линией показан результат расчета по Слейтеру

атомные электронные оболочки представляются состоящими из неизменной внутренней части, с которой связано фиксированное число электронов, и валентной, электронная заселенность которой уточняется. Одновременно с уточнением числа валентных электронов можно, используя параметр α , учесть, согласно (15), радиальную модификацию валентной электронной оболочки, связанную с перераспределением заряда в системе [18].

Обнаружена корреляция между величиной заряда на атоме и параметром α [18], которая хорошо согласуется с известными правилами Слейтера для выбора величин экспоненциальных множителей в радиальных частях орбиталей. Как видно из рис. 5, эти простые правила позволяют вполне удовлетворительно определить заряд на атоме N в различных органических соединениях; то же самое можно сказать и об атомах C и O.

Рассмотрим мультипольный способ уточнения параметров структуры методом наименьших квадратов. При этом подходе электронная плотность кристалла представляется в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \left\{ \rho_j(\mathbf{r}) + \sum_i c_{ij} R_{ij}(\mathbf{r}) \Phi_{ij}(\theta, \varphi) \right\} \quad (20)$$

где ρ_j — электронная плотность на j -ом атоме, согласно [30, 31] или остава этого атома, согласно [32]; c_{ij} — коэффициенты разложения (электронные «заселенности») мультиполей.

Выражение (20) является разложением деформационной или валентной электронной плотности по функциям, угловая часть которых Φ_{ij} описывает мультипольную (дипольную, квадрупольную, октапольную и т. д.) деформацию атома в кристалле, определяемую симметрией окружения и эффектами химического взаимодействия. Радиальные функции обычно имеют вид:

$$R_{ij}(r) \sim r_{ij}^n \exp(-2\alpha_{ij}r_{ij})$$

где r_{ij} — текущая координата, отсчитываемая от ядра j -го атома.

Таким образом, электронную плотность кристалла представляют в виде суммы мультипольных членов («псевдоатомов» [32]), а коэффициенты и экспериментальные множители мультиполей α_{ij} включаются в число уточняемых методом наименьших квадратов параметров. Данная модель обладает значительной гибкостью, которая может быть еще более увеличена при сочетании методов мультипольного разложения и использования параметра α [19]. Электронные заселенности монопольных членов обычно интерпретируются как электронные заряды на атомах. Непосредственная интерпретация остальных мультипольных параметров распределения электронной плотности в терминах приближения МО ЛКАО затруднена.

Исключение составляют мультиполи, связанные d -орбиталями атомов переходных элементов [33]. Информация такого рода представляет значительный интерес. Так, из уточнения указанных заселенностей атома Со в (мезо-тетрафенилпорфиринато)кобальте(II), $C_{44}H_{28}N_4Co$ [34], проведенного в рамках теории кристаллического поля, следует, что атом Со в этом соединении находится в низкоспиновом состоянии, в соответствии с данными магнитных измерений (табл. 2).

Обнаружение отклонение от ожидаемых значений свидетельствует об ограниченной применимости однодетерминантного приближения для описания полученной картины. Сравнение с теоретическими расчетами (см. табл. 2) показало, что при учете дополнительных возбужденных электронных конфигураций теоретически полученные заселенности $3d$ -орбиталей изменяются симбатно с экспериментальными данными. Другой важный результат работы [34] состоит в демонстрации ограниченного характера теории кристаллического поля, которая часто используется для интерпретации состояния иона металла в металлогорганических соединениях. В частности, следующие из дифракционных данных

Таблица 2

Электронные заселенности *d*-уровней Со в C₄₄H₂₈N₄Co [34]

Атомные орбитали	Электронные заселенности			
	I	II	III	IV
b ₁ (d _{x²-y²})	1,4	0,0	1,0 (2)	0,25
a ₁ (d _{z²})	1,4	1,0	1,0 (2)	1,06
b ₂ (d _{xy})	1,4	2,0	1,3 (2)	1,76
c (d _{xz} , d _{yz})	2,8	4,0	3,7 (3)	3,91

Обозначения: I — ожидаемое высокоспиновое состояние, II — идеальное низкоспиновое состояние, III — результаты уточнения по дифракционным данным, IV — теоретический расчет методом конфигурационного взаимодействия.

завышенные заселенности $d_{x^2-y^2}$ -орбитали являются следствием отсутствия учета этой теорией σ -связи металл — лиганд, а игнорирование π -взаимодействия приводит к уменьшенным значениям заселенностей d_{xy} - и d_{yz} -орбиталей.

Наличие в мультипольной модели большого числа параметров приводит к их сильной взаимной корреляции в уравнениях метода наименьших квадратов. Чтобы повысить надежность результатов мультипольного метода расчета, целесообразно ввести некоторые дополнительные условия, связывающие уточняемые параметры между собой. Можно, например, проводить уточнение таким образом, чтобы обеспечить совпадение с получаемым из ЯКР-экспериментов значение градиента электрического поля на ядре одного из атомов. Уточнение такого рода, проведенное для фосфата алюминия AlPO₄ [35], показало, что указанный прием позволяет достичнуть более глубокого минимума функционала (3) для зарядов на атомах Al, P и O; получены значения +1,4; +1,0 и -0,60 е соответственно. Эти значения зарядов указывают на существенную ковалентность связи P—O, что подтвердили также построенные авторами [35] сечения функции деформационной электронной плотности.

Мультипольный анализ распределения электронной плотности в алмазе и графите показал, что найденное уточнением по методу наименьших квадратов значение экспоненциального множителя в радиальной функции $\alpha_{\text{эксп}}$ составляет для алмаза 1,56 [36], а для графита 1,58 [37], тогда как для свободного атома углерода $\alpha=1,59$ [38]. Сравнение этих данных с молекулярной оптимизированной величиной $\alpha_m=1,72$, полученной для атома углерода усреднением результатов квантовохимических расчетов в минимальном базисе для ряда простых органических молекул [38], показывает, что расчетное значение α соответствует более «сжатому» атому. Аналогичная ситуация наблюдается для кремния ($\alpha_{\text{эксп}}=1,6$; $\alpha_m=1,75$ [38]). Сопоставления такого рода полезны для полуэмпирических квантовохимических вычислений, где в зависимости от уровня принятых приближений появляется возможность выбора оптимальных значений экспоненциальных множителей, определяющих базисные функции. Так, можно заключить, что в квантовохимических расчетах, в которых преобладают перекрыванием орбиталей соседних атомов, можно путем уменьшения значения α в минимальном базисе компенсировать отсутствие учета смещения части электронной плотности в межатомное пространство.

По результатам мультипольного уточнения можно строить карты деформационной электронной плотности. Такие «синтезированные» карты отфильтровывают «шум», связанный с погрешностями в дифракционных данных, и в значительной степени свободны от эффектов, обусловленных обрывом ряда Фурье [19]. В качестве примера рассмотрим упоминавшееся выше соединение C₄₄H₂₈N₄Co [34]. На рис. 6, *a* приведено сечение мультипольной $\delta\rho$ в плоскости пиррольного кольца, усредненной по химически эквивалентным частям молекулы. Распреде-

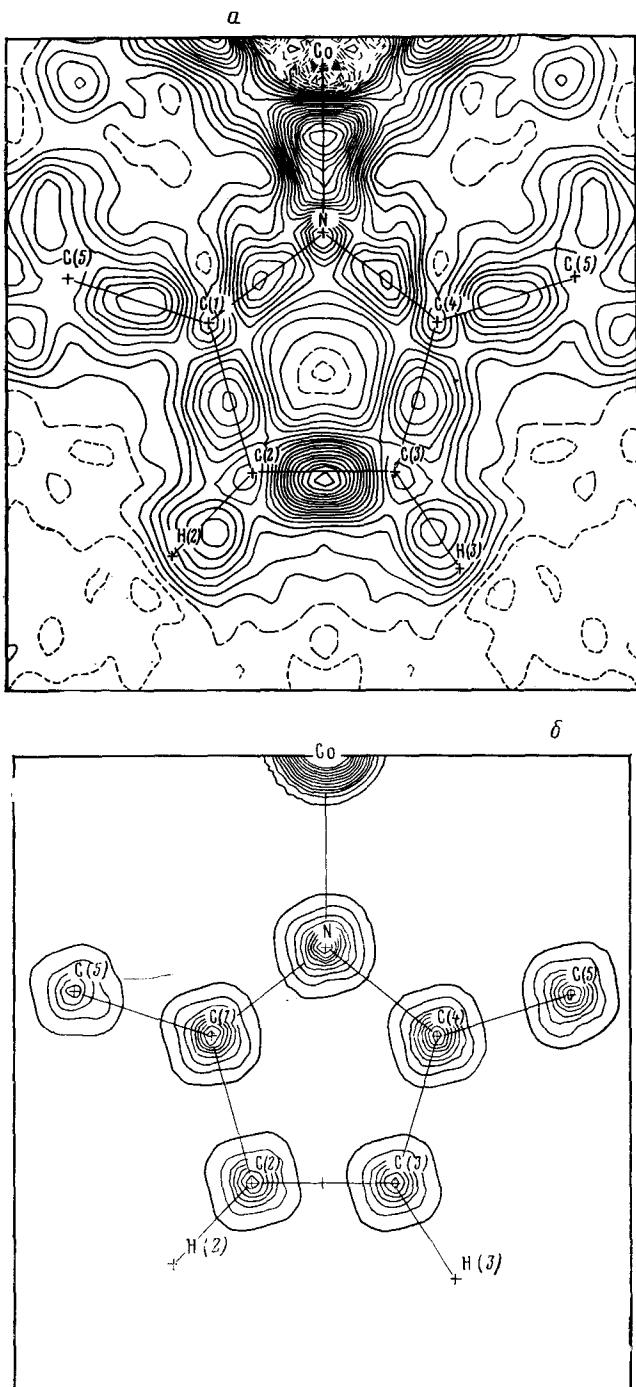


Рис. 6. Деформационная электронная плотность для кристалла $C_{44}H_{28}N_4Co$ по данным [34]: а — сечение в плоскости пиррольного кольца (интервал между линиями $0,05 \text{ е}/\text{\AA}^3$); б — распределение ошибок на карте деформационной электронной плотности (интервал между линиями $0,02 \text{ е}/\text{\AA}^3$)

деление ошибок для неусредненного случая дано на рис. 6, б; погрешность в определении расположения центров атомов в согласии с приведенными выше оценками достигает величины $0,7 \text{ е}/\text{\AA}^3$. «Мультипольная фильтрация» и усреднение понижают эту погрешность в 3—4 раза. В итоге особенности $\delta\rho$ становятся более четко выражеными: $\delta\rho > 3\sigma(\delta\rho)$. На карте обращает на себя внимание пик на связи $C(2) — C(3)$, существенно превышающий пики на других ковалентных связях

Таблица 3

Эффективные заряды на атомах в $\text{HCOOLi}\cdot\text{D}_2\text{O}$ [49]

Атом	Заряды на атомах, е		
	эксперимент	расчет <i>ab initio</i>	расчет PMX
Ион лития			
Li	0,82	0,70	0,55
Формиат-ион			
C	0,04	-0,01	-0,01
O (1)	-0,53	-0,34	-0,30
O (2)	-0,46	-0,34	-0,26
H	0,13	-0,02	-0,02
Молекула воды			
D (1)	0,11	0,06	0,08
D (2)	0,07	0,06	0,07
O (3)	-0,18	-0,12	-0,10

в молекуле порфирина. Этот факт проанализирован в [34] и объяснен в терминах локализации π-электронов на этой связи.

Другой количественный подход к анализу электронного распределения в кристаллах основан на представлении $\rho(\mathbf{r})$ с помощью линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{ij} P_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) \quad (21)$$

Здесь ϕ_i — аналитические атомные орбитали (например, ортогонализированные слэйтлеровские орбитали); P_{ij} — элементы матрицы зарядов — порядков связей, характеризующие электронное строение исследуемой системы. Вычислив фурье-преобразование от (21), можно найти элементы матрицы P_{ij} , считая их подгоночными параметрами и минимизируя функционал (3). Однако попытка реализации такого подхода с применением метода наименьших квадратов натолкнулась на вычислительные трудности, связанные с наличием корреляции между уточняемыми параметрами [39—44]. Это привело к использованию упомянутых выше паллиативных методов [29], в которых либо некоторые элементы матрицы P_{ij} не уточнялись, а выбирались *a priori*, либо электронная заселенность валентных оболочек каждого из атомов уточнялась как один параметр. Между тем, идея подхода представляется весьма перспективной, поскольку открывает возможность прямого сопоставления экспериментальных результатов с данными квантовохимических расчетов в приближении ЛКАО, где фигурирует та же матрица P .

Анализ, проведенный в работах [45—47], показал, что при отыскании элементов матрицы P_{ij} следует учитывать квантовый характер электронного распределения. В частности, необходимо, чтобы найденные величины описывали распределение электронной плотности, отвечающее принципу Паули. Игнорирование этого факта может привести к отрицательным значениям электронной плотности близ ядра или к заселеностям молекулярных орбиталей, превышающим 2e [48]. Учет этого обстоятельства [47] привел к уравнениям для P_{ij} , имеющим такой же вид, как и уравнения для этой же матрицы в квантовой химии (уравнения Хартри — Фока — Рутана). Таким образом, строгий анализ позволил свести к единой формальной основе экспериментальный и теоретический подходы к изучению распределения электронной плотности.

Расчеты для кристалла дейтерата формиата лития $\text{HCOOLi}\cdot\text{D}_2\text{O}$ [49] показали (табл. 3), что хотя экспериментальные результаты согласуются с квантовохимическими данными, имеются и отличия, отра-

Таблица 4

Энергия межмолекулярного взаимодействия U_m и теплота сублимации (ΔH_s) в кристалле $\text{HCOOLi}\cdot\text{D}_2\text{O}$ [50]

Метод расчета	U_K , ккал/моль	U_m , ккал/моль	ΔH_s , ккал/моль
Дифракционные данные	34,78	50,02	$49,05 \pm 0,05$
Расширенный метод Хюккеля	8,36	24,10	—
Расчет <i>ab initio</i>	8,48	23,72	—

Примечание: U_K — энергия кулоновского взаимодействия; значение ΔH_s измерено на микрокалориметре Кальве.

жающие эффект кристаллического окружения (оба типа расчетов проведены в одном и том же базисе). Это отчетливо проявилось при вычислении энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле $\text{HCOOLi}\cdot\text{D}_2\text{O}$ [50]. Расчет этой величины по методу атом-атомных потенциалов с учетом кулоновского взаимодействия по «экспериментальным» и по квантовохимическим (для отдельных молекул) зарядам на атомах, показал хорошее совпадение с данными термодинамических измерений лишь при использовании «экспериментальных» зарядов (табл. 4). На основании этого можно сделать вывод, что полученная из дифракционных данных матрица P_{ij} хорошо описывает распределение электронной плотности в исследованном кристалле. Теоретические расчеты с учетом кристаллического окружения пока не столь эффективны.

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КРИСТАЛЛЕ

Выше были рассмотрены методы «точечного» и параметрического представления функции электронной плотности с использованием дифракционных данных. Недавно получила развитие концепция, в которой дифракционные данные используются для определения электростатического потенциала в кристаллах.

Аналитическое выражение, связывающее функции зарядовой плотности электронов и ядер системы с электростатическим потенциалом в точке \mathbf{r} , определяется уравнением Пуассона и имеет вид:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_i (Z_i / |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|) - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (22)$$

Здесь Z_i — заряд ядра атома, расположенного в точке \mathbf{R}_i . Первый член в (22) описывает вклад в $\varphi(\mathbf{r})$ от ядер системы, второй — вклад от электронного распределения. Функция $\varphi(\mathbf{r})$ характеризует электростатическое взаимодействие между невозмущенной системой и положительным единичным зарядом в точке \mathbf{r} . Очевидно, что потенциал $\varphi(\mathbf{r})$ может быть полезен при описании химического взаимодействия при большом удалении молекул, когда можно пренебречь поляризацией, переносом заряда и обменными эффектами.

Многочисленные химические приложения такого подхода подробно представлены в работе [51]. Однако не менее информативен деформационный электростатический потенциал (ДЭСП), введенный в работах [52, 53] и определяемый выражением:

$$\delta\varphi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -\frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\delta F(q)}{|q^2|} \exp(-iq\mathbf{r}) \quad (23)$$

С физической точки зрения ДЭСП характеризует электростатическое поле, которое в суперпозиции с электростатическим полем промолекулы обеспечивает устойчивую равновесную конфигурацию системы.

Как видно из рис. 7, полученного для рубина, ДЭСП отражает его физические свойства [22]. В частности, обсуждавшая выше делокализация электронной плотности приводит к своеобразному распределению электростатического потенциала в кристалле рубина. Области вблизи центров атомов Al, где в кристалле преобладает положительный потенциал неполностью экранированных ядер, образуют квазине-прерывные полосы, между которыми заключены области отрицательного потенциала, вытянутые вдоль линии Al...Al. Такое распределение ДЭСП передает особенности электростатического взаимодействия ионов в кристалле рубина и может быть связано с его механической прочностью.

Электростатический потенциал определяет электрическое поле и его градиент в любой точке кристалла. Знание последнего особенно существенно в местах расположения ядер системы, поскольку дает возможность, в принципе, вычислить из дифракционных данных ядерный квадрупольный момент, не прибегая к его измерению методом ЯКР или при помощи эффекта Мессбауэра [54]. Сравнение таких результатов, полученных с помощью разных методов, может служить чувствительным критерием качества определения электронного распределения. Совместное применение обоих методов при мультипольном уточнении обсуждалось выше для AlPO₄ [35].

Наиболее многообещающие приложения экспериментального электростатического потенциала, по-видимому, будут связаны с развитием концепции функционала плотности, опирающейся на теорему Хоэнберга — Кона [55] и ее обобщения [56, 57]. Согласно этой теореме, энергия и другие характеристики многоэлектронной системы полностью определяются функцией ρ . Точный вид такого функционала не установлен, однако существует ряд приближенных соотношений, позволяющих выразить энергию системы как функционал от $\rho(\mathbf{r})$ [58] или от $\phi(\mathbf{r})$ [59]. Первые

попытки включения дифракционных данных в рамки такого подхода [52, 60], указывают на перспективность этого направления для изучения свойства кристаллов.

V. ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНЫХ (ОДНОЧАСТИЧНЫХ) ЭФФЕКТИВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Длительность элементарного акта взаимодействия излучения с веществом $\sim 10^{-18}$ с, а характеристическое время тепловых колебаний атомов решетки составляет 10^{-12} — 10^{-13} с. Однако при реальных измерениях дифракционный эксперимент дает усредненную по времени картину структуры кристалла. Как отмечалось выше, тепловое движение учитывается путем введения индивидуальных атомных температурных множителей $W(\mathbf{q})$, являющихся фурье-преобразованием функции распределения $t(\mathbf{R})$ для положений ядер (нейтроны) или центров тяжести электронных оболочек атома (рентгеновские лучи). В высокотемпературном пределе (классическое приближение), заменяя среднее по времени средним по ансамблю, эту функцию можно записать в виде:

$$t(\mathbf{R}) = \frac{\exp(-V(\mathbf{R})/kT)}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \exp(-V(\mathbf{R})/kT) d\mathbf{R}} \quad (24)$$

Здесь $V(\mathbf{R})$ — потенциальная энергия атома, колеблющегося в эффе-

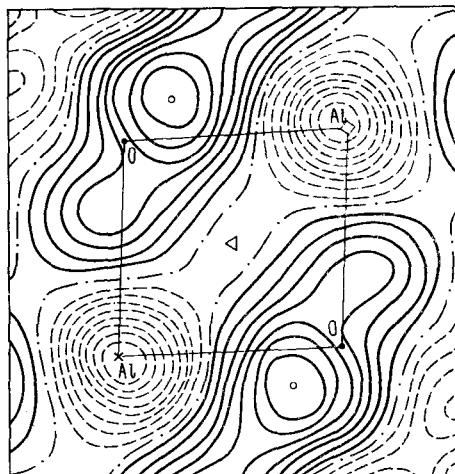


Рис. 7. Экспериментальный электростатический деформационный потенциал в рубине [22]

тивном силовом поле своих соседей. Такая одночастичная модель [61] является развитием модели независимых осцилляторов Эйнштейна [62]. Если разложить $V(\mathbf{R})$ в степенной ряд по смещениям, отсчитываемым от положения равновесия, и воспользоваться квазигармоническим приближением [61], то коэффициенты разложения характеризуют эффективный потенциал данного атома. Их можно включить в число уточняемых методом наименьших квадратов параметров, и таким образом получить важную информацию о динамике решетки кристалла. Заметим, что указанное разложение не ограничивается гармоническими членами ряда и может быть распространено на члены высших порядков, связанные с асимметрией потенциальной ямы.

Между функцией $p(r)$ и атомными эффективными потенциалами существует фундаментальная связь, устанавливаемая теоремой Гельмана — Фейнмана [63, 64]. Согласно последней, сила, действующая на каждое ядро системы, определяется распределением электронной плотности и другими ядрами. В случае равновесной конфигурации эта сила обращается в нуль; это может служить критерием точности найденного из эксперимента распределения электронной плотности.

Дифракционный анализ тонких особенностей динамики решетки стал возможным лишь в самое последнее время. Первые его применения были связаны с изучением ионной проводимости в твердых телах [65—68]. Например, в работах [67, 68] по рентгеновским дифракционным данным, измеренным в интервале температур, восстановлен вид эффективного потенциала в нитриде лития Li_3N . Это соединение кристаллизуется в пространственной группе $P6/mmm$; атом N окружен восемью атомами Li в форме гексагональной бипирамиды. Применяя разложение Грамма — Шарлье шестого порядка³, авторы [66, 67] показали, что высота потенциального барьера между атомами Li, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси c , составляет $0,29 \pm 0,04$ эВ. Таким образом, чтобы возникла ионная проводимость, энергия активации иона должна лежать в пределах 0,25—0,33 эВ. Это согласуется с результатами экспериментального измерения этой величины ($\sim 0,29$ эВ) [68].

Другое приложение рассматриваемого подхода было дано в [69], где концепция эффективного атомного потенциала была применена для корректной интерпретации карт деформационной электронной плотности в кристалле KCuF_3 , подверженном ян-теллеровскому искаложению. В частности, было показано, что кулоновское взаимодействие притяжения между ионами Cu^{2+} и F^- оказывает большее влияние на ангармоничность колебаний иона Cu^{2+} , чем отталкивание между атомными остовами.

Концепция атомных эффективных потенциалов может оказаться весьма полезной и в других областях исследования свойств кристаллов. Так, параметры потенциалов могут быть связаны с силовыми постоянными химических связей и с их характеристическими частотами: это позволяет связать дифракционные и спектральные методы анализа. Далее, знание характера потенциальных функций в окрестностях центров атомов в совокупности со знанием деталей электронного распределения кристаллов необходимо для понимания механизма химических реакций в твердой фазе, а также для управления этими реакциями [70]. Установление связей такого рода является делом будущего, и скорейшая разработка этого направления представляется весьма перспективной.

VI. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ РАЗНЫХ ТИПОВ

Выше показаны возможности современных дифракционных методов изучения электронного строения и свойств кристаллов. Принципиально важно, что p является наблюдаемой экспериментально величиной, которую можно визуализировать путем графического изображе-

³ Возможны и другие варианты разложения потенциала, см. например [65].
626

ния. Эта функция содержит важную информацию о свойствах вещества, и с ее помощью удается сформулировать ряд задач, связанных со свойствами основного состояния молекул и кристаллов [71]. Уже первые попытки реализации такого подхода для определения некоторых магнитных и оптических свойств кристаллов показали его эффективность [71].

Анализ функции электронной плотности по-новому позволяет осмыслить классические концепции кристаллохимии. Это относится, в частности, к проблеме «размеров» атомов в кристалле, возможности экспериментально оценить их «радиусы» и «заряды». Для предельно ковалентных и металлических кристаллов радиус атома определяется просто как половина кратчайшего межатомного расстояния, а эффективный заряд в пределах ограниченной таким радиусом сферы логично принять равным нулю.

Однако анализ распределения электронной плотности даже в этих простых кристаллах свидетельствует об отклонении формы атомов в кристалле от сферической. Для ковалентных кристаллов типа алмаза уже давно установлено существование «мостиков» электронной плотности между атомами, окружающими друг друга тетраэдрически. Эта картина соответствует модели sp^3 -гибридизации валентных орбиталей углерода и его аналогов, предложенной Полингом еще в 1929 г. В последнее время выяснилось, что и в металлах наблюдается близкая к описанной ситуация, и некоторая доля валентных электронов локализована на линии связи $M—M$ [72]. Еще большие затруднения вызывает задача определения размеров атомов в сложных химических соединениях, даже если имеются данные о распределении электронной плотности.

Для получения из функции ρ размеров ионов был выдвинут критерий минимума электронной плотности, характеризующийся радиусом наилучшего разделения ($R_{\text{разд}}$) [27]. При этом оказалось, что экспериментально определяемые вдоль линии связи значения $R_{\text{разд}}$ даже в наиболее ионных соединениях, таких как галогениды и окислы, являются промежуточными между классическими и ионными и ковалентными (атомными) радиусами [24]. Существует две основные причины, объясняющие этот феномен [73]: 1) анизотропное расширение электронной оболочки катиона и сжатие электронной оболочки аниона в кристалле и 2) неполностью ионный характер химической связи. Первый фактор, предсказанный вначале теоретически, позже был многократно подтвержден экспериментально, и с помощью точных расчетов для галогенидов щелочных металлов, связь в которых можно считать практически чисто ионной. Для этих соединений экспериментальные радиусы катионов на $\sim 0,2$ Å больше, а анионов — на ту же величину меньше, чем классические ионные радиусы. Это систематическое различие подтверждается данными, приведенными в табл. 5. Его можно целиком отнести за счет эффектов «сжатия — расширения» иона в кристаллическом поле и перетока заряда, обеспечивающего выполнение принципа Паули.

Для многозарядных ионов в галогенидах, окислах и халькогенидах нельзя считать эти эффекты единственной причиной различия экспериментальных радиусов наилучшего разделения и классических ионных радиусов. На это указывают и экспериментальные оценки эффективных зарядов атомов, полученные из распределения электронной плотности, о которых говорилось выше. В согласии с данными других методов, эти результаты свидетельствуют о полукавалентном характере химической связи в окислах и силикатах двух- и трехвалентных элементов. Связи $Si—O$ в силикатах, как следует из опыта, более чем на половину ковалентные. Халькогениды же следует рассматривать скорее как ковалентные соединения с некоторой долей ионности. Это означает, что концепция ионных радиусов не может быть, строго говоря, вообще применима для этой группы соединения. И действительно, как показывают данные многочисленных работ, радиусы наилучшего раз-

Таблица 5

Сравнение радиусов наилучшего разделения электронной плотности ионов с классическими ионными радиусами (R_{ii}) и атомными радиусами (R_{at}) в некоторых галогенидах

Элемент	R_{ii} , Å	$R_{разд}$, Å	R_{at}	Ссылки
Na ⁺	1,02	1,21±0,05	1,80	[74]
Cl ⁻	1,81	1,61±0,05	1,00	
K ⁺	1,38	1,45±0,07	2,20	[74]
Cl ⁻	1,81	1,70±0,07	1,00	
Ag ⁺	1,15	1,03±0,05	1,60	[74]
Cl ⁻	1,81	1,74±0,05	1,00	
Ag ⁺	1,15	1,13	1,60	[75]
Br ⁻	1,46	1,76	1,15	
Mg ²⁺	0,72	0,90	1,50	[76]
F ⁻	1,33	1,25	0,50	

деления для окислов и силикатов попадают в промежуток между ионными и атомными радиусами и в ряде случаев (Si, Al, Co, Ni) они ближе к атомным, чем к ионным.

Допустимо представление о непрерывном изменении эффективного размера атома с изменением характера химической связи между двумя предельными значениями — ионным радиусом для предельно ионной связи и ковалентным радиусом для ковалентной связи. Предполагалось линейное изменение радиуса в зависимости от степени ионности химической связи. Затем было показано, что изменение размеров электронных оболочек (так называемых орбитальных радиусов) с изменением заряда не является строго линейным [73]. Приняв такую модель, следует не упускать из виду, что атомные и ионные радиусы по своему характеру совершенно различны: первые характеризуют расстояние от центра атома до максимума электронной плотности валентных электронов или, поскольку эти максимумы перекрываются при образовании химической связи, до максимума плотности электронного перекрывания между атомами, а ионные радиусы, наоборот, — до минимума электронной плотности в направлении связи между атомами.

Зависимость размеров атома от его эффективного заряда может быть представлена как полуэмпирическая. Например, для кремния ее можно описать простым выражением $r=r_k-0,05Z^2$, где r_k — ковалентный радиус, Z — заряд атома. Между значениями ковалентного (1,16 Å) и ионного радиусов (0,40 Å для координационного числа 6) расположены теоретические значения орбитальных радиусов Si⁺ (1,08 Å) и Si²⁺ (0,90 Å) [24]. Важно подчеркнуть, что среднее экспериментальное значение радиуса иона Si (0,96 Å), найденное для силикатов, соответствует заряду +1,5 е. В свою очередь, оценка эффективного заряда на атоме кремния близко согласуется с данными анализа распределения электронной плотности Si, рассмотренными выше, и многочисленными данными, полученными другими физическими методами.

Итак, для существенно ковалентных соединений описание атома как сферического тела сильно упрощает реальную картину химических связей. Весьма показательным в этом плане является исследование распределения электронной плотности в различных полиморфных модификациях SiO₂. В кристалле SiO₂ со структурой типа рутила — стилювите [77] цепочки октаэдров SiO₄, имеющих общие ребра, располагаются вдоль оси *c*. Каждая цепочка связана с четырьмя другими посредством атомов кислорода. Из ионной модели следует, что Si—Si и O—O-отталкивание в стилювите должно привести к более длинной Si—O связи, направленной по общему ребру октаэдров [77]. Эксперимент показывает, что пики деформационной электронной плотности в обеих связях равны соответственно 0,47 и 0,30 е/Å³ (рис. 8, *a*) и несколько смешены к атомам кислорода. Расстояние от них до Si состав-

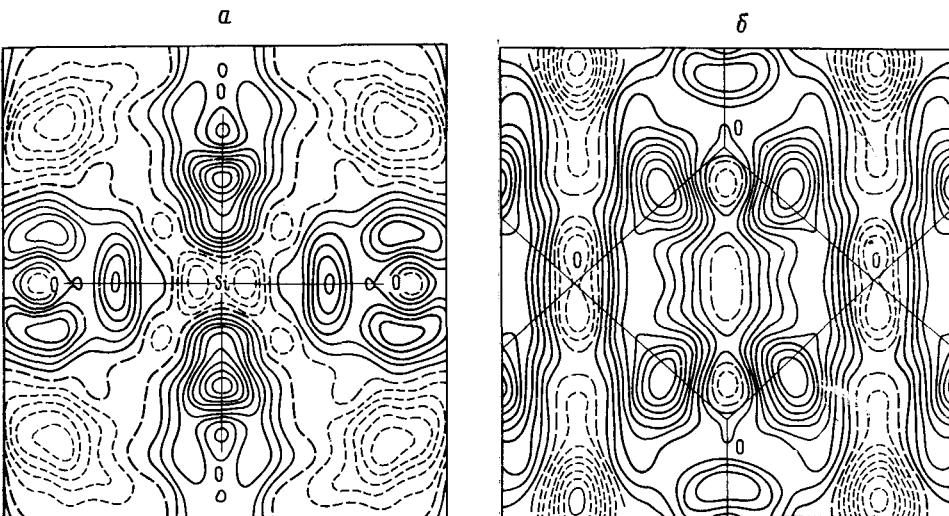


Рис. 8. Деформационная электронная плотность в кристалле стишовита SiO_2 [72]: *а* — сечение, иллюстрирующее неэквивалентные Si—O-связи (атом Si в центре); *б* — сечение через четырехчленное кольцо из атомов O; контурные линии проведены через $0,05 \text{ e}/\text{\AA}^3$

ляет $1,1 \text{ \AA}$, что достаточно хорошо согласуется со значением атомного радиуса Si по Слэйттеру [78]. Связи Si—O в четырехчленном кольце напряжены, на что указывает смещение пиков наружу от линии связи (рис. 8, *б*). Характерно, что в этой плоскости пики соединены мостиками; такое распределение деформационной электронной плотности, по-видимому, энергетически более предпочтительно. Электроны мостиков в этом случае экранируют взаимодействующие через общее ребро ядра катионов, и поэтому, вопреки ионной модели, соответствующие связи Si—O оказываются более короткими.

В α - и β -кварце, как и в стишовите, на связях Si—O найдены пики деформационной электронной плотности в стороне от линии, соединяющей атомы [79]. В этих модификациях SiO_2 деформация электронного облака имеет более сложный характер. Отметим значительную делокализацию электронов вдоль фрагмента O—Si—O и смещение центров тяжести ковалентных связей в сторону атомов кислорода. Индивидуальные связи также соединены мостиками, что может быть истолковано как свидетельство частично двойного характера связи Si—O. Оценка атомных зарядов методом наименьших квадратов с применением мультипольного разложения показала, что в различных модификациях SiO_2 эффективный заряд кремния лежит в пределах $1,0—1,7 \text{ e}$, а заряд O составляет $-0,5 \div -0,85 \text{ e}$ [28]. Заряд Si с координационным числом (к. ч.) 4 близок к 1,0 с, а при к. ч.=6 в стишовите он увеличивается до 1,7 е. Это свидетельствует о возрастании ионности связи Si—O с ростом к. ч. С использованием параметра χ найдено, что в кристалле атом Si несколько сжат, а O расширен относительно размеров свободных атомов.

В последнее время экспериментально обнаружена корреляция между зарядом на атоме Si и его координационным числом. В частности, для соединения $\text{K}_2\text{Si}^{\text{VI}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$, в котором атомы кремния занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [80], найдено, что с ростом к. ч. увеличивается заряд на Si. Уточнением заселенностей валентных оболочек получены заряды $+3,29(15) \text{ e}$ для Si^{VI} и $+2,52(11) \text{ e}$ для Si^{IV} , что можно рассматривать как указание на возрастание ионного характера связей, в которых участвует атом Si, с ростом его координационного числа.

Оценка зарядов на атомах является простейшим способом аппроксимации экспериментального электронного распределения. Для этого

обычно используются либо численное интегрирование электронной плотности (например, для катионов — по объему сферы с радиусом, равным радиусу наилучшего разделения [27]), либо уточнение валентных электронных заселенностей атомов (как правило, с помощью χ -техники [18]) методом наименьших квадратов. Оба метода имеют ряд недостатков. Так, результат интегрирования зависит от выбранного объема, а уточнения — от функций, с помощью которых вычисляется амплитуда рассеяния для валентных электронов. К тому же данные этих методов плохо согласуются друг с другом (табл. 6) [81]. Приведенные в табл. 6 оценки зарядов на атомах переходных металлов в различных координационных соединениях лишь в окислах и силикатах — ионных кристаллах приближаются к формальным степеням окисления. В металлорганических соединениях они намного ниже формальных значений, что связано с существенной долей ковалентности связей металл — лиганд. Таким образом, указанные оценки зарядов вряд ли можно считать характеристиками валентного состояния центрального атома в координационных соединениях. Более детальную информацию можно почерпнуть из карт деформационной электронной плотности, позволяющих выделить особенности электронного строения атомов металла в различных кристаллах.

Большой интерес представляет изучение биядерных комплексных соединений переходных металлов. Характер химической связи между

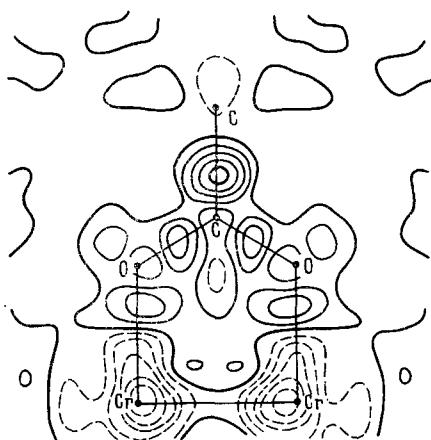


Рис. 9. Экспериментальная карта деформационной электронной плотности в кристалле $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; показано сечение, содержащее связь $\text{Cr}-\text{Cr}$; интервал между линиями $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$

переходными ионами здесь разительно отличен и от простой картины, наблюдавшейся в ковалентных связях легких атомов, не имеющих d -электронов, и от связи металл — лиганд. Наблюданное большое различие в длинах четверных связей $M-M$ ($\sim 0,7 \text{ \AA}$) свидетельствует о том, что распределение электронной плотности в разных соединениях с такими связями может иметь существенно разные детали. Чтобы понять специфику этих деталей, понадобились широкие экспериментальные и теоретические исследования. Авторы работы [82] провели изучение дигидрата хромового тетраацетата $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В этом кристалле молекула лежит в кристаллографическом центре инверсии и имеет собственную симметрию D_{4h} . Это позволило получить достаточно точные результаты усреднением эксперимен-

тальных карт $\delta\rho$ по химически эквивалентным областям молекулы. По классическим взглядам, в этом соединении с расстоянием между атомами хрома, равным $2,36 \text{ \AA}$, реализуется четверная связь металл — металл: образуется одна σ -связь (описываемая орбиталью d_z^2), две эквивалентные π -связи (d_{xz} и d_{yz}) и одна слабая δ -связь (d_{xy}). Вклады каждой из составляющих весьма разнятся по величине, поэтому указанный выше порядок связи лишь отражает тот факт, что ее можно формально описать четырьмя молекулярными орбиталями, занятymi восемью электронами. Экспериментальные данные свидетельствуют (рис. 9), что деформационная электронная плотность в области σ -связи металл — металл диффузна и существенно меньше по величине, чем в связях $\text{Cr}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}$ ($\sim 0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$, погрешность $0,02 \text{ e}/\text{\AA}^3$); в тоже время проявляются несколько большие пики ($0,12$ — $0,3 \text{ e}/\text{\AA}^3$) в области π - и δ -связей. Эти данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами функции деформационной электронной плотности $\text{Cr}_2(\text{HCO}_2)_4$ в расширенном базисе с учетом конфигурационного взаимодействия [82]. Сравнение электронных заселенностей $3d$ -орбиталей свободного атома Cr

Таблица 6

Оценка зарядов на атомах переходных металлов по дифракционным данным [81]

Атом	Заряд на атome, e		Степень окисления	Соединение
	I	II		
Co	+0,7 (1)	+0,06 (6)	+3	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻
Co	+0,7 (3)	+0,8 (1)	+3	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
Co	+0,2 (3)	+0,4 (1)	+3	[Co(CN) ₆] ³⁻
Cr	+0,15 (12)	—	0	[Cr(Co) ₆] ⁰
Cr	+0,1 (1)	+2,78 (6)	+6	CrO ₄ ²⁻
Co	—	+1,5 (1)	+2	CoAl ₂ O ₄
Mn	+1,58 (1)	—	+2	MnO
Mn	+0,21 (6), +1,49 (6)	—	+2	Mn ₂ SiO ₄
Fe	+0,85 (8), +1,54 (7)	+1,3 (1), +1,9 (1)	+2	α -Fe ₂ SiO ₄
Mn	+1,21 (6), +1,49 (6)	+1,3 (1), +2,2 (2)	+2	α -Mn ₂ SiO ₄

Примечание: приведенные в колонке I величины зарядов найдены численным интегрированием электронной плотности в пределах сферы радиуса, равного радиусу наилучшего разделения, а в колонке II—*—*—уточнением по методу наименьших квадратов.

(сферически усредненного) и атома Cr в молекуле показало, что заселенность d_{z^2} -орбитали, образующей σ -связь изменяется при образовании молекулы очень незначительно, поэтому пики в соответствующей области малы. Более заметное изменение заселенностей других орбиталей сопровождается появлением пиков вдали от линии связи. Следует отметить, что в молекуле валентная 4s-орбиталь почти свободна, и это также приводит к уменьшению величины деформационной электронной плотности между атомами металла.

При учете конфигурационного взаимодействия оказалось [82], что значительный вклад в энергию структуры вносит конфигурация $\sigma^2\delta^2(\delta^*)^2(\sigma^*)^2$; вклад сильно связывающей конфигурации $\sigma^2\pi^4\delta^2$ составляет всего 18 %. Таким образом, антисвязывающие конфигурации уменьшают формальный порядок связи, увеличивая ее длину.

Особенности карты бр в $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$ в районе связи Mo—Mo, длина которой равна 2,10 Å, качественно схожи с описанной выше картиной. Однако в [83] обнаружены более интенсивные пики между атомами металла ($\sim 0,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$) и в стороне от линии Mo—Mo ($\sim 0,4 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Расчетные данные об изменении электронных заселенностей Mo [83] позволяют утверждать, что приведенное выше при рассмотрении $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объяснение причин повышения величины бр в области π - и δ -связей справедливо и в обсуждаемом случае. Далее, для $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$ найдено, что перетекание электронов от Mo к соседним атомам сопровождается возникновением около атома Mo отрицательных минимумов на карте бр в направлениях, которые отвечают понижению электронной плотности на антисвязывающей $d_{x^2-y^2}$ орбитали. Это характерно для иона переходного металла в кристаллическом поле симметрии D_{4h} . Следует отметить, что в этом соединении, в отличие от $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вклад конфигурации основного состояния $\sigma^2\pi^4\delta^2$ составляет 66 %, и учет возбужденных конфигураций практически не меняет карту деформационной электронной плотности.

Детали электронной плотности в «сверхкороткой» четверной связи Cr—Cr в [$\text{Cr}_2(\text{mhp})_4$] длиной 1,879 Å при 74 K подробно изучены в [84]. Между атомами металла обнаружен пик бр высотой 0,41 $\text{e}/\text{\AA}^3$, который распространяется на π - и δ -области (рис. 10, a). Этот пик настолько диффузен, что связан мостиками бр высотой 0,15 $\text{e}/\text{\AA}^3$ с пиками на связях металл—лиганд. Как показал квантовохимический расчет молекулы $\text{Cr}_2[\text{H}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2]_4$ [84], вклад δ -компоненты в такой четверной связи относительно невелик, главную роль играют σ - и π -взаимодействия. По направлениям к лигандам расположены отрицательные области бр глубже,

⁴ Здесь mhp — это μ -2-окси-6-метилпиридин.

биной $\sim -0,37 \text{ e}/\text{\AA}^3$; это указывает на более низкую электронную заселенность $d_{x^2-y^2}$ -орбитали по сравнению с орбиталью d_{xy} . Именно поэтому $d_{x^2-y^2}$ -орбиталя и служит акцептором для неподеленных электронных пар лигандов, способствуя образованию донорно-акцепторной связи. Теоретическая карта ρ (рис. 10, б), вычисленная с учетом конфигурационного взаимодействия (вклад конфигурации $\sigma^2\pi^4\delta^2$ составляет 55%), хорошо согласуется с экспериментальной: например, высота пика на связи $M-M$ здесь составляет $0,30 \text{ e}/\text{\AA}^3$. В обоих случаях наблюдаются пики избыточной плотности на продолжении линии этой связи ($0,3-0,45 \text{ e}/\text{\AA}^3$), по мнению авторов [84], из-за сжатия $3p$ - и $3s$ -оболочек. Такие пики наблюдались и для $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{R}_3)_4$, но достоверно интерпретировать их не удалось.

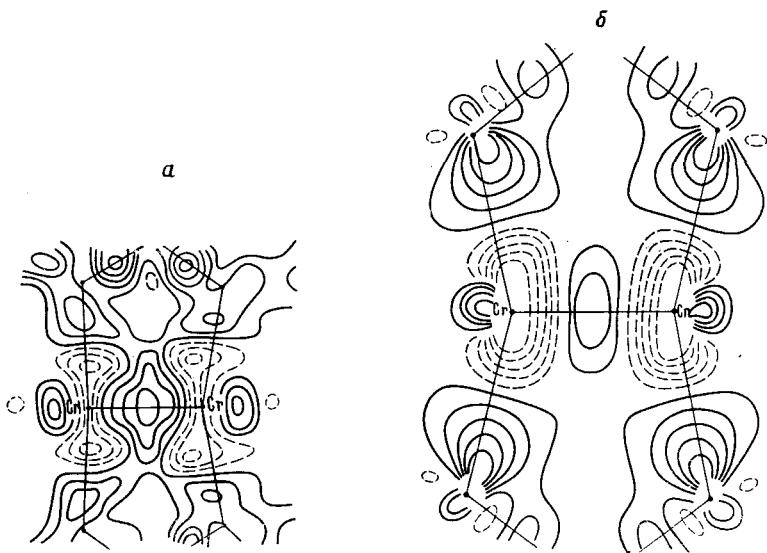


Рис. 10. Экспериментальная (а) и теоретическая (б) карты деформационной электронной плотности в «сверхкороткой» четверной связи $\text{Cr}-\text{Cr}$ [84]; интервал между линиями $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$

Таким образом, эксперимент показывает, что формально одинаковые четверные химические связи металл — металл, наряду с общими чертами, имеют характерные особенности, связанные с конкретным составом и структурой соединения. Этот вывод подтверждают и дополняют теоретические расчеты. Так, рассмотренные выше случаи указывают на наличие тенденции к росту величины пика ρ , расположенного между атомами металла, по мере уменьшения длины связи. С другой стороны, наблюдаемая низкая заселенность $d_{x^2-y^2}$ -орбитали меняется от соединения к соединению, в зависимости от природы атомов металла и типа лиганда; это приводит к изменению угла лиганд — металл — металл, меняя геометрию соединения в целом. Учет межэлектронного взаимодействия в бинарных комплексах, существенно понижая энергию системы, по-разному влияет на деформационную электронную плотность в различных соединениях, иногда приводя лишь к изменениям в несущественных деталях.

При интерпретации карт деформационной электронной плотности следует иметь ввиду, что построение карт разностных электронных плотностей всегда содержит элемент произвола, поскольку они зависят от выбора модели молекулы [85], которая, в принципе, может быть составлена из электронных плотностей свободных атомов или сферически усредненных атомов, входящих в молекулу. В первом случае у атомов с неполностью заполненными p - и d -оболочками имеются не равные нулю угловые моменты и эти атомы обладают характеристической симметрией. Вследствие этого возникают различия в величине электронной

плотности вдоль химической связи и перпендикулярно ей, которые будут проявляться на картах ρ . В частности [85], если в промолекулу включить атомы В и С в основном состоянии, то значения функции ρ вдоль линии связи будут меньше, чем тогда, когда электронная плотность этих атомов сферически усреднена. Для атомов О и F будет наблюдаваться обратная картина. По этой причине авторы [85] рекомендовали определить промолекулу как совокупность электронных плотностей сферически симметричных атомов; такое опорное состояние является ныне общепринятым.

При вычислении валентной электронной плотности разделение электронов на «внутренние» и «внешние» обычно осуществляются из энергетических соображений. При этом предполагается, что плотность (и энергия) «внутренних» электронов в молекулах и в свободных атомах практически одинакова. Однако из расчетов известно, что при вступлении атомов в химическую связь несколько изменяются энергии внутренних оболочек [86]. На это указывают также данные фотоэлектронной спектроскопии [87]. Другой недостаток энергетического подхода к разделению состоит в том, что неясно, каким образом применять его к электронам s -орбиталей, находящимся не только в валентной области, но и близ атомных ядер.

В тоже время было замечено [88], что в атомах существуют точки, где радиальное распределение электронной плотности имеет локальные минимумы, число которых равно числу узлов радиальной волновой функции. Было предложено [89] считать эти минимумы границами между K -, L -, ... слоями в электронных оболочках атомов. Это дает естественный критерий разделения электронов на оставные и валентные. В молекулах сферическая симметрия атома нарушается и его электронный остов поляризуется: происходит сжатие остова вдоль связи и расширение в перпендикулярном направлении (дипольная поляризация) [90]. Однако эта поляризация малочувствительна к природе атомов-партнеров по химической связи, и поэтому такое определение остова хорошо подходит для выделения валентных электронов.

Тщательный анализ [21] позволил выяснить роль узлов волновых функций в образовании химической связи. Увеличение их числа у s -орбиталей ослабляет роль s -плотности электронов в образовании химической связи; в то же время возрастает вклад в электронную плотность, описываемую π -, δ - и другими орбиталями. По-видимому, по этой причине ковалентная связь с участием атомов С, N, O более прочна, чем в случае атомов Si, P, S [21].

На основании изложенного выше можно заключить, что на картах ρ положительные пики будут проявляться в связывающей и несвязывающей областях молекулы и кристалла, а отрицательные — в областях локализации тех атомных орбиталей, чей вклад в молекулярные орбитали мал. Сопоставление пространственных характеристик атомных орбиталей с наблюдаемой картиной электронного распределения дает возможность качественно ее интерпретировать в терминах приближения МО ЛКАО. При этом необходимо отметить, что отсутствие положительных пиков ρ в связывающей области не свидетельствует об отсутствии ковалентной связи. Например, представим молекулярную орбиталь, описывающую область связи, в виде линейной комбинации гибридных орбиталей близлежащих атомов, каждый из которых поставляет в связь по одному электрону. Если эти атомы содержат более чем наполовину заполненные валентные оболочки, то после сферического усреднения на каждую из гибридных АО будет приходиться более чем по одному электрону. При расчете функции ρ это может не только скомпенсировать соответствующие пики, но и привести к их отрицательным значениям в области связи.

Действительно, данные экспериментальных и теоретических работ подтверждают эти соображения. Указанная картина наблюдалась, например в связях N—N в диформилгидразиде [91], O—O в перекиси водорода [92], C—F в тетрафтортерефталодинитриле [93], а также в не-

которых связях $M-M$, обсуждавшихся выше. Отметим, что выбор опорного состояния в виде, отличном от промолекулы (см., например, [94]), позволяет выделить особенности распределения ДЭП и в таких трудно интерпретируемых стандартным способом случаях.

Сказанное выше относится также к областям расположения неподеленных электронных пар, пики которых по мере возрастания электротрицательности атомов становятся ниже и наблюдаются ближе к центрам атомов [93]. Таким образом, при интерпретации карт деформационной электронной плотности следует принимать во внимание среднее по ориентациям распределение электронов по орбиталям в атомах промолекулы.

* * *

Из приведенного материала видно, что современные дифракционные методы позволяют получать недоступную ранее наглядную и детальную картину строения кристаллического вещества. Новые данные иногда согласуются с существующими кристаллохимическими и квантовохимическими взглядами, дополняя и уточняя их, а иногда противоречат им. В настоящее время идет быстрое накопление экспериментального материала для широкого круга объектов. Исследуется электронная плотность во фрагментах сложных биологических молекул, лекарственных препаратах, металлоганических соединениях, участвующих в катализических процессах, веществах, находящих применение в приборостроении, минералах. Обобщение этих данных позволило бы сделать шаг к переходу от качественных корреляций к установлению количественных зависимостей между электронной структурой веществ и их физико-химическими свойствами. Пока сделаны лишь первые попытки поиска таких зависимостей при решении задач комплексообразования [95] и при исследовании материалов для нелинейной оптики [96]; дальнейшее развитие подхода представляется весьма перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electron and Magnetization Density in Molecules and Crystals/ed. by Becker P. N. Y.: Plenum Press, 1980, p. 915.
2. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика. М.: Мир, 1972, с. 380.
3. Quantum Chemistry Literature Data Base/Ed. by Ohno K., Morokuma K. N. Y., 1981.
4. De With G., Feil D. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 30, p. 279.
5. Becker P. Phys. Scripta, 1977, v. 15, p. 119.
6. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография, т. 1. М.: Наука, 1979, с. 383.
7. International Tables for X-Ray Crystallography, v. 4. Birmingham: Kynoch Press, 1974.
8. Willis B. T. M., Pryor A. W. Thermal Vibration in Crystallography. Cambridge: University Press, 1975.
9. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К. Структурная нейтронография. М.: Атомиздат, 1979, с. 343.
10. Волошина И. В., Цирельсон В. Г., Арутюнов В. С., Озеров Р. П. Кристаллография, 1984, т. 29, с. 864.
11. Хейкер Д. М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. М.: Машиностроение, 1973, с. 255.
12. Coppens Ph. In: Neutron Diffraction/Ed. by Dachs H. N. Y.: Springer Verlag, 1978, p. 71.
13. Becker P., Coppens Ph. Acta Crystallogr., 1974, v. A30, p. 129.
14. Fourier Method in Crystallography/Ed. Ramachandran G. H., Srivansan R. Copenhagen: International Union of Crystallography Publ., 1970.
15. Cromer D. T., Liberman D. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1891.
16. Цирельсон В. Г., Парини Е. В., Озеров Р. П. Докл. АН ССР, 1980, т. 254, с. 370.
17. Stewart R. F. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4882.
18. Coppens Ph., Guru Row T. N., Leung P., Stevens E. D., Becker P., Yang Y. W. Acta Crystallogr., 1979, v. A35, p. 63.
19. Hansen H., Coppens Ph. Ibid., 1978, v. A34, p. 909.
20. Hirshfeld F. L. Ibid., 1976, v. A32, p. 239.

21. Hirshfeld F. L., Rzotkiewicz S. Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 1319.
22. Tsirel'son V. G., Antipin M. Yu., Gerr R. G., Ozarov R. P., Struchkov Yu. T. Phys. Stat. Solidi, 1985, v. A87, p. 425.
23. Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. В кн.: Дифракционные методы исследования вещества. Кишинев: Штиинца, 1981, с. 47.
24. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов Б. С. Геохимия, 1984, № 2, с. 160.
25. Rees B. Acta Crystallogr., 1976, v. A32, p. 483.
26. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 863.
27. Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., Sadanaga R. Acta Crystallogr., 1980, v. A36, p. 904.
28. Sasaki S., Takeuchi V., Fujino K., Akimoto S. Z. Kristallorg., 1982, B. 158, S. 279.
29. Stewart R. F. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 205.
30. Hirshfeld F. L. Acta Crystallogr., 1971, v. B27, p. 769.
31. Harel M., Hirshfeld F. L. Ibid., 1975, v. B31, p. 162.
32. Stewart R. F. Ibid., 1976, v. A32, p. 565.
33. Holladay A., Leung P., Coppens P. Ibid., 1983, v. A39, p. 377.
34. Stevens E. D. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 5087.
35. Schwarzenbach D., Ngo Thong. Acta Crystallogr., 1979, v. A35, p. 652.
36. Stewart R. F. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1668.
37. Chen R., Trucano P., Stewart R. F. Acta Crystallogr., 1977, v. A33, p. 823.
38. Hehre W. J., Ditchfield R., Stewart R. F., Pople J. A. J. Chem. Phys., v. 52, p. 2769.
39. Coppens Ph., Pauthier D., Griffin J. F. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1051.
40. Coppens Ph., Willoughby T. V., Csonka L. N. Acta Crystallogr., 1971, v. A27, p. 248.
41. O'Connor R. H., Maslen E. N. Ibid., 1974, v. B30, p. 383.
42. Jones D. S., Pauthier D., Coppens Ph. Ibid., 1972, v. A28, p. 635.
43. Allen-Williams A. J., Delaney A. J., Furina R., Maslen E. N., O'Conner B. H., Varghese J. V., Young Fook Hong. Ibid., 1975, v. A31, p. 101.
44. Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. Журн. структ. химии, 1978, т. 19, с. 558.
45. Clinton W. L., Massa L. J. Phys. Rev. Letters, 1972, v. 29, p. 1363.
46. Clinton W. L., Frishberg C. A., Massa L. J., Oldfield P. A. Int. J. Quant. Chem. Symp., 1973, v. 7, p. 505.
47. Цирельсон В. Г., Местечкин М. М., Озеров Р. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, с. 108.
48. Frishberg C. A., Massa L. J. Int. J. Quantum. Chem. Symp., 1978, v. 13, p. 801.
49. Цирельсон В. Г., Заводник В. Е., Фомичева Е. Б., Озеров Р. П., Кузнецова Л. Н., Рез. И. С. Кристаллография, 1980, т. 25, с. 735.
50. Цирельсон В. Г., Кулешова Л. Н., Озеров Р. П. Там же, 1981, т. 26, с. 1312.
51. Scrocco E., Tomasi J. Adv. Quant. Chem., 1978, v. 12, p. 115.
52. Варнек А. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 382.
53. Spaemann M., Stewart R. F. In: Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials/Ed. by Polizer P., Truhlar D. N. Y.: Plenum Press, 1981, p. 407.
54. Epstein J., Swanton D. J. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 1048.
55. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. 864.
56. Katriel J. J. Phys. C, Solid State Phys., 1980, v. 13, p. L375.
57. Riess J., Münch W. Theor. Chem. Acta, 1981, v. 58, p. 295.
58. Murphy D. P., Wang W. P. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 429.
59. Politzer P., Parr R. Ibid., 1974, v. 11, p. 4258.
60. Bentley J. Ibid., 1979, v. 70, p. 159.
61. Willis B. T. M. Acta Crystallogr., 1969, v. A25, p. 277.
62. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
63. Гельман Г. Г. Кvantовая химия. М.: ОНТИ, 1937.
64. Feynman R. Phys. Rev., 1939, v. 59, p. 340.
65. Zucker U. H., Schulz H. Acta Crystallogr., 1982, v. A38, p. 563.
66. Schulz H. In: The Physics of Super-Ionic Conductors and Electrode Materials/Ed. by Perram J. W. N. Y.: Plenum Press, 1983, p. 3.
67. Zucker U. H., Schulz H. Acta Crystallogr., 1982, v. A38, p. 568.
68. Alpern U. van, Rabenau U., Talat G. H. Appl. Phys. Letters, 1977, v. 30, p. 621.
69. Tanaka K., Marumo F. Acta Crystallogr., 1982, v. B28, p. 1422.
70. Gavezzotti A., Simonetta M. Chem. Phys., 1982, v. 82, p. 1.
71. Цирельсон В. Г. В сб.: Электронное состояние молекул и химическая связь. Труды МХТИ, вып. 134. М., 1984, стр. 37.
72. Lobanov N. N., Tsirel'son V. G., Ozerov R. P. Solid State Commun. 1984, v. 50, p. 129.
73. Урусов Б. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
74. Linkoaho M. V. Acta Crystallogr., 1969, v. A25, p. 450.
75. Vogl E., Waidelich W. Z. angew. Phys., 1968, B. 25, S. 98.
76. Vidal J., Vidal-Valat G., Gaillat M., Kurki-Suonio K. Acta Crystallogr., 1981, v. A37, p. 826.
77. Hill R. J., Newton M. D., Gibbs G. V. J. Solid State Chem., 1983, v. 47, p. 185.
78. Slater J. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3199.
79. Schwarzenbach D., Ngo Thong. In: Abstr. European Crystallographic Meeting, Copenhagen, 1979, p. 348.
80. Swanson D. K., Prewitt C. T. American Mineralogist, 1983, v. 68, p. 581.
81. Toriumi K., Saito Y. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1983, v. 27, p. 27.
82. Benard M., Coppens P., De Lucia M. L., Stevens E. D. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 1924.
83. Hino K., Saito Y., Benard M. Acta Crystallogr., 1981, v. B37, p. 2164.

84. Mitschler A., Rees B., Wiest R., Bénard M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 7501.
85. Ransil B. J., Sinai J. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7268.
86. Bentley J. J., Stewart R. F. Acta Crystallogr., 1974, v. A30, p. 60.
87. Jolley W., Bakke A. In: Electron Distribution and the Chemical Bond/Ed. by Cope pens P., Hall M. B. N. Y.: Plenum Press, 1982, p. 431.
88. Weinstein H., Politzer P., Srebrenik S. Theor. Chim. Acta, 1975, v. 38, p. 159.
89. Politzer P., Parr R. G. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 4634.
90. Politzer P., Reuther J., Kasten G. T. Ibid., 1976, v. 67, p. 2385.
91. Ottersen T., Almlöf J., Hope H. Acta Crystallogr., 1980, v. B36, p. 1147.
92. Savariault J. M., Lehmann M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1298.
93. Dunitz J. D., Schweizer W. B., Seiler P. Helv. Chim. Acta, 1983, v. 66, p. 123.
94. Heijser W., Baerends E. J., Ros P. J. Chem. Soc. Faraday Discuss., 1980, v. 14, p. 211.
95. Петрухин О. М., Варнек А. А., Озеров Р. П., Цирельсон В. Г., Ягодин Г. А. Труды МХТИ, М., вып. 134, 1984, с. 87.
96. Tsirel'son V. G., Korol'kova O. V., Ozerov R. P., Rez I. S. Phys. Stat. Solidi, 1984, v. 122 (B), p. 599.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева;
Институт геохимии и аналитической
химии им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва