

ISSN 0202--7984

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Том 20

ЭЛЕКТРОННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Серия издается с 1966 г.



МОСКВА 1986

Главный редактор информационных изданий ВИНТИ
профессор *А. И. Михайлов*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
информационных изданий по химии

Главный редактор — д. х. н. *В. В. Бондарь*

Члены редакционной коллегии:

чл.-корр. АН СССР *М. Е. Вольпин,*

к. х. н. *Э. А. Гилинская,* акад. *Н. С. Ениколопов,*

к. х. н. *М. Б. Ибрагимова* (учебный секретарь редколлегии),

акад. *М. И. Кабачник,* к. т. н. *В. Г. Карпеченко,*

акад. *В. В. Кафаров,* к. т. н. *Г. С. Климова,*

акад. *Я. М. Кологатыркин,* акад. *В. А. Коптюг,*

к. т. н. *М. М. Мельникова,* к. т. н. *Г. Л. Мищенко,*

к. х. н. *Ц. Д. Осипенко,* к. х. н. *Т. Л. Ренард,*

к. ф.-м. н. *З. В. Семенова,* к. х. н. *Н. К. Соковицова,*

чл.-корр. АН СССР *И. В. Торгов,* *Г. П. Харлимпиди,*

к. х. н. *И. Д. Цветкова,* к. т. н. *Л. А. Шевякова,*

к. х. н. *Л. М. Шулов*

Научный редактор чл.-корр. АН СССР *М. А. Порай-Кошиц*

УДК 548.736:539.2

ФУНКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛОХИМИИ: МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

В. Г. Цирельсон

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование распределения электронной плотности в веществе входит в число основных задач кристаллохимии с момента ее возникновения. Это связано с тем, что электронная плотность определяет практически все важные свойства молекул и кристаллов: механические, энергетические, оптические, магнитные, динамические и другие. К настоящему времени сложились два подхода к этой проблеме. Первый из них — строгий — исходит из того, что атомы, молекулы и кристаллы представляют собой сложные квантовомеханические электронно-ядерные динамические системы. Их строение и свойства в любом из возможных состояний могут быть определены из уравнения Шредингера, включающего гамильтониан, описывающий кинетические энергии электронов и ядер и их взаимодействия между собой и с внешними полями. Решения уравнения — волновые функции — содержат в принципе все сведения о системе. Однако наличие точной математической формулировки физической задачи описания состояний еще не обеспечивает ее строгого решения. Волновые функции сложным образом зависят от координат всех электронов $\{x_i\}^*$ и ядер $\{Q_j\}$, т. е. от пространственных и спиновых переменных в многомерном конфигурационном пространстве. Прямое решение уравнения Шредингера для многоэлектронных многоатомных систем оказывается невозможным; поэтому для решения применяют довольно трудоемкие приближенные методы. Более того, практическое извлечение информации из волновых функций представляет собой нетривиальную задачу, не приводящую непосредственно к простым и наглядным концепциям, представлениям и моделям, распространенным в химии и физике.

Другой подход сложился в начале нынешнего века и отражает полуклассический взгляд на строение вещества, исходя-

* $x_i = r, s, \tau$, — пространственная координата i -го электрона, а s, τ характеризует его спин.

щий из простой геометрической модели. Именно в рамках этой модели выработался традиционный язык кристаллохимии. Существенную роль при этом играют понятия зарядов и радиусов атомов, в концентрированной форме выражающие различия в распределении электронной плотности в соединениях с ионной, ковалентной и металлической химической связью. Первые изученные кристаллы были простыми и такой язык позволял описывать, а по мере накопления статистического материала — и предсказывать их строение и свойства. Это во многом предопределило развитие кристаллохимии именно таким путем. По мере расширения круга объектов исследования росло число и усложнялись эмпирические теории, но лежащие в их основе понятия и концепции оставались прежними и лишь уточнялись.

Однако в последнее время ситуация начала меняться. Качественно новый уровень кристаллохимических задач, диктуемый, главным образом, развитием материаловедения, потребовал создания моделей, описывающих строение и тонкие свойства кристаллов со сложной структурой химических связей. Сделать это в рамках традиционных кристаллохимических представлений оказалось невозможным, но огромное количество новых сведений о веществе, полученных с помощью обширного арсенала современных физических методов, дает материал для построения таких моделей. С другой стороны, в рамках квантовой механики непрерывно идет создание новых эффективных методов расчета электронных свойств веществ, а развитие вычислительной техники обеспечивает их все более широкое практическое применение. Таким образом, сужение исторически образовавшейся брешы между квантовомеханическим и полуклассическим кристаллохимическим подходами стало реальной практической задачей сегодняшнего дня [1].

В сложившихся обстоятельствах при исследовании строения и свойств многоэлектронных систем целесообразно направить усилия на поиски эффективного подхода к описанию их существенных с физической точки зрения характеристик. Такое описание может быть осуществлено с помощью функции одноэлектронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, имеющей простую формальную структуру и физическую интерпретацию [2]. Эта функция характеризует среднюю по взаимодействиям полную плотность электронов в точке \mathbf{r} реального пространства многоэлектронной системы и полностью и единственным образом определяет ее строение и свойства (теорема Хоэнберга—Кона [3]). Это принципиальное положение дает основание для формулировки кристаллохимических задач на языке функции распределения ρ . Существует несколько аргументов в пользу такого утверждения [4]. Во-первых, ρ содержит значительную часть физически и химически полезной информации, в том числе об особенностях кристаллического поля. Во-вторых, ее можно связать с классическими концепциями и визуализировать путем графического

изображения. И наконец, ρ является фундаментальной наблюдаемой функцией, измеряемой при помощи дифракции рентгеновских лучей.

Последнее обстоятельство принципиально важно. Возникновение квантовой механики было во многом обусловлено требованием иметь в основе описания физических явлений непосредственно измеряемые величины. Однако добиться этого в полной мере не удалось: квантовая механика оперирует ненаблюдаемой волновой функцией, из которой лишь можно по определенному рецепту рассчитать наблюдаемые свойства. Таким образом, проблема прямого определения и использования функции электронной плотности остается весьма актуальной.

Дифракционные методы исследования вещества являются мощным источником данных о строении и свойствах атомов, молекул, кристаллов и составляют экспериментальный базис кристаллохимии. В основе их использования лежит то обстоятельство, что после взаимодействия налетающих частиц с рассеивающей материей (электронов — с электростатическим потенциалом, рентгеновских лучей — с электронами, нейтронов — с ядрами при ядерном рассеянии и с несвязанными электронами при магнитном) рассеянное излучение несет информацию о состоянии вещества. Эта информация касается распределения плотности вероятности нахождения электронов и ядер в пространстве, характеристик их теплового движения и создаваемых ими электрических полей. Введение этих данных в теоретические построения весьма заманчиво для физики, химии, биологии, поскольку открывает путь к исследованию свойств таких объектов, сложность которых делает их недоступными для теоретического расчета «из первых принципов». Синтез теории и эксперимента позволяет также в том или ином виде проверить и усовершенствовать теоретические модели и концепции, касающиеся процессов взаимодействия излучения с веществом, особенностей строения молекул и кристаллов, физической природы химической связи, динамики кристаллической решетки и связанных с ней явлений, магнетизма и т. д. [5—7]. Появляется возможность упростить интерпретацию данных о веществе, получаемых с помощью других физических методов — мессбауэровской спектроскопии ядерного магнитного резонанса, квадрупольного резонанса, электронной спектроскопии, оптических и магнитных измерений.

Все это вместе обусловило в последнее десятилетие интенсивное развитие экспериментальных и теоретических методов, реализующих указанный подход. Особое внимание при этом было уделено методам определения и интерпретации функции электронной плотности основного состояния ρ , поскольку теорема Хоэнберга—Кона подводит под это направление строгий квантовомеханический фундамент. В этой новой области исследований тесно переплетаются, взаимно обогащая друг дру-

га, кристаллохимия, физика и квантовая химия твердого тела, вычислительная математика и дифракционные методы исследования. Систематическому критическому изложению и обобщению результатов, полученных в этом научном направлении, с целью объединить современные квантовомеханические воззрения на электронное строение кристаллов с практикой рентгеноструктурного анализа и посвящена данная работа.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Проследим пути неэмпирического расчета волновой функции основного состояния многоэлектронной системы, ее связь с матрицами плотности и функцией электронной плотности и рассмотрим основные свойства последней.

2.1. Квантовохимические методы расчета многоэлектронных систем

2.1.1. Гамильтониан системы электронов и ядер $\hat{\mathcal{H}}$, зависящий лишь от их взаимодействия и кинетических энергий и не учитывающий явно их спинов, можно существенным образом упростить, воспользовавшись приближением Борна—Оппенгеймера [2]. В этом приближении, из-за большого различия в массах, движение электронов и ядер разделяется и гамильтониан представляется в виде суммы

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \hat{H}_n + \hat{H}, \\ \hat{H}_n &= - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 + \hat{V}_{nn}(\mathbf{Q}), \\ \hat{H} &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \hat{V}_{ee}(\mathbf{x}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{x}, \mathbf{Q}).\end{aligned}$$

Здесь m и M — массы электронов и ядер, $\hbar = h/2\pi$, h — постоянная Планка. Операторы \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ee} и \hat{V}_{ne} описывают ядерно-ядерное, электрон-электронное и электронно-ядерное взаимодействия, причем последнее рассматривается при неизменных положениях ядер. Это допустимо, если принять, что электроны «жестко» связаны с ядрами. Разделение гамильтониана на электронную и ядерную составляющие позволяет записать полную волновую функцию Φ в виде

$$\Phi = \chi(\mathbf{Q}) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{Q}),$$

где χ и Ψ — волновые функции ядерной и электронной подсистем, удовлетворяющие уравнениям

$$\hat{H}\Psi = E_e\Psi, \tag{2.1}$$

$$(\hat{H}_n + E_e) \chi = E_n \chi. \quad (2.2)$$

Обоснованность этого приближения хорошо подтверждается расчетами и спектроскопическими данными [2]. В результате получаем возможность, рассматривая уравнение (2.1), изучать распределение электронной плотности (РЭП) при фиксированной (обычно равновесной) ядерной конфигурации. Именно так и поступают, проводя расчеты электронной структуры молекул. Однако для учета влияния ядерного движения на РЭП следует принять во внимание уравнение (2.2) (см. обсуждение в работе [8]).

Таким образом, \hat{H} является квантовомеханическим оператором, характеризующим движение N электронов в поле K неподвижных ядер. Все взаимодействия в такой системе носят одно- и двух-частичный характер, поэтому \hat{H} может быть представлен в виде суммы одноэлектронной и двухэлектронной частей:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{g}_{ij}, \quad (2.3)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_m^K Z_m / r_{im}, \quad (2.4)$$

$$\hat{g}_{ij} = 1 / r_{ij}. \quad (2.5)$$

Индексы i и j относятся к i -му и j -му электронам, расстояние между которыми r_{ij} , Z_m — заряд ядра m , r_{im} — расстояние между ядром m и электроном i соответственно. Соотношения (2.3) — (2.5) записаны в атомной системе единиц, используемой повсеместно в теоретических расчетах: в этой системе $|e| = |m| = |\hbar| = 1$. Присутствие в гамильтониане двухэлектронного оператора \hat{g} и является причиной дальнейших затруднений при решении дифференциального уравнения Шредингера, поскольку невозможно выделить пространственные переменные каждого электрона.

2.1.2. Возникающие трудности можно преодолеть, прибегнув к приближению независимых частиц [2]. Идея его заключается в представлении волновой функции рассматриваемой системы комбинацией произведений ортонормированных одноэлектронных функций φ_i — спин-орбиталей, зависящих от пространственных и спиновых координат отдельного электрона, движущегося в эффективном поле остальных электронов и ядер. Чтобы учесть неразличимость электронов и требование антисимметричности многоэлектронной волновой функции (принцип Паули), ее записывают в виде детерминанта Слейтера [2]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \dots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Затем, применяя вариационный принцип [9], можно получить набор интегро дифференциальных уравнений, которым удовлетворяют ортонормированные одноэлектронные спин-орбитали φ_i , отвечающие наименьшей энергии системы. Такой подход, дающий оптимальные в энергетическом смысле приближенные волновые функции, носит название метода Хартри—Фока (ХФ) [10]. Уравнения метода можно записать следующим образом [2]:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N.$$

Здесь F — одноэлектронный эффективный гамильтониан, называемый оператором Фока (его собственные значения ε_i интерпретируются как энергии спин-орбиталей φ_i). Матричные элементы F_{ij} этого оператора между функциями φ_i и φ_j имеют вид

$$F_{ij} = \langle i | \hat{h} | j \rangle + \sum_k \{ \langle ik | \hat{g} | jk \rangle - \langle ik || \hat{g} | kj \rangle \}, \quad (2.7)$$

т. е. здесь сохраняется наличие одноэлектронной и двухэлектронной частей, как это было в точном гамильтониане (2.3). Существенное отличие от уравнения (2.3) состоит в том, что \hat{F} является функционалом от искомых решений φ_i , поэтому построение этих решений проводится итерационным методом самосогласованного поля [2]. Задавшись некоторым набором спин-орбиталей, строят оператор Фока, а затем решают уравнения ХФ. Полученные решения вновь используют для построения оператора F , повторяя процедуру до «самосогласования», т. е. до тех пор, пока φ_i будут отличаться лишь незначительно от функций, полученных в предыдущей итерации.

Приближение независимых частиц, использующее однодетерминантную волновую функцию Ψ (2.6), приводит к ряду специфических особенностей и свойств. В частности, волновая функция Ψ оказывается в методе ХФ инвариантной относительно унитарных преобразований набора спин-орбиталей [2]. Последние в силу этого не определены единственным образом. Это обстоятельство может быть использовано для пространственной локализации различных спин-орбиталей на основании разных критериев [11—14] с целью приближения теоретического описания к «наглядным» концепциям, использующим понятия «неподеленных электронных пар», электронов «связи», «внутренних» и «валентных» электронов и др. При этом волновая функция системы и полное распределение электронной плотности остаются неизменными, хотя средние значения операторов, зависящих от индивидуальных орбиталей (например, потенциалы ионизации), изменяются [15]. С другой стороны, в методе ХФ существует соответствие между электронами (неразличимыми!) и спин-орбиталями, что существенно упрощает указанное концептуальное разделение электронов в системе.

2.1.3. Присутствие в гамма-функции члена (2.5), описывающего межэлектронное кулоновское взаимодействие, означает, что энергия системы будет минимальна тогда, когда электроны в пространстве будут находиться вдали друг от друга. Другими словами, движение электронов должно быть коррелированным. Последнее обстоятельство в методе ХФ игнорируется, вследствие чего возникает погрешность в определении энергии, оцениваемая фиктивной энергией корреляции $E_c < 0$. Это приводит [16] к занижению кинетической энергии относительно точного значения из-за пренебрежения взаимным отталкиванием электронов и к завышению потенциальной энергии, вызванному взаимодействием электронов с противоположными спинами, расположенными на одной пространственной орбитали. Чтобы учесть корреляцию, необходимо выйти за рамки метода ХФ, разложив волновую функцию Ψ по набору слейтеровских детерминантов, в которых занятые спин-орбитали последовательно заменены виртуальными, ортогональными ко всем остальным орбиталам. В разложении могут быть включены все одно-, двух-, трех-, ..., n -кратно замещенные детерминанты: такое описание называется полным, а общий подход — методом конфигурационного взаимодействия [2]. Практически в разложении включается ограниченное (но достаточно большое) число конфигураций, стратегия выбора которых обсуждается в работе [17].

2.1.4. В выражении (2.7) фигурируют двухэлектронные четырехиндексные кулоновский $\langle ik|\hat{g}|jk\rangle$ и обменный $\langle ik|\hat{g}|kj\rangle$ интегралы [2] (названия отражают вклад соответствующих компонент в электронную энергию системы). Это весьма осложняет расчеты, поскольку количество таких интегралов возрастает пропорционально четвертой степени числа базисных функций. Вычисление этих величин и их хранение в памяти ЭВМ превращается таким образом в самостоятельную задачу (см., например, [18]). В конечном счете круг объектов, доступных расчету методом ХФ, сужается. Существуют, однако, другие методы самосогласованного поля, лишенные указанного недостатка. Их суть состоит в следующем.

По своей природе кулоновский потенциал в выражении (2.7) имеет локальный, а обменный — нелокальный характер [19]. С точки зрения идеологии функционала плотности и для упрощения вычислений привлекательна замена нелокального обмена локальным [20]. Обычно для этой цели используют приближение Слейтера, применившего в одноэлектронных уравнениях статистический обменный потенциал вида [20]

$$V_{X_\alpha}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/3}, \quad 0,67 \leq \alpha < 1. \quad (2.8)$$

Этот шаг привел к появлению двух новых расчетных методов. Один из них — метод Хартри—Фока—Слейтера — представляет собой естественное развитие метода ХФ с потенциалом в виде (2.8) [21, 22]. В другом — X_α -методе рассеянных волн [20] —

изучаемая система охватывается большой сферой, внутри которой выделяются атомные (малые) сферы и межатомное пространство. Одноэлектронные уравнения с потенциалом (2.8) решаются отдельно для всех областей, а затем сшиваются на их границах. Решения в пространстве между атомами можно интерпретировать как сферические волны, отраженные от атомных областей и внешней сферы — отсюда и название метода. Орбитали определяются методом самосогласованного поля. Заметим, что их собственные значения иначе соотносятся с полной энергией системы, чем это было в методе ХФ [20]. Основное преимущество обоих методов состоит в отсутствии зависимости времени счета от числа базисных функций. Это позволяет применять их при исследовании больших многоатомных систем. Для расчета РЭП в молекулах и кластерах, имитирующих кристалл, используются различные разновидности X_α -метода [23—25]. При этом достигается воспроизведение функции электронной плотности в системе, по качеству не уступающее хартри-фокскому (см. ниже), а найденные одноэлектронные функции позволяют выявить и проанализировать особенности химической связи [26].

2.1.5. Рассмотрим вычислительные аспекты теоретических методов. Выше уже отмечалось, что точное квантовомеханическое описание не приводит, вообще говоря, к получению аналитических решений. Единственным исключением является случай одноэлектронных систем — атома водорода, молекулярного водородного иона и др., для которых можно получить такие решения. Обычно решения классифицируют согласно свойствам симметрии. Различают s -, p -, d -, f -, и т. д. состояния, отвечающие соответственно значениям орбитального квантового числа $l=0, 1, 2, 3$ и т. д. [2]. Для состояний с $l \geq 1$ решения образуют вырожденные наборы, члены которых различаются значениями магнитного квантового числа m . Из этих функций можно построить линейные комбинации, которые также будут решениями уравнения Шредингера. Так, например, получают p_x -, p_y -, p_z -функции, имеющие простую интерпретацию в декартовой системе координат. В общем виде волновая функция, описывающая состояние электрона в атоме водорода — атомная спин-орбиталь — может быть представлена в виде произведения радиальной части $R_n(r)$, зависящей от главного квантового числа n , угловой части $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (сферической гармоники [2]), характеризующейся квантовыми числами l и m , и спиновой функции $\eta(s)$, определяемой спиновым квантовым числом $s = \pm 1/2$

$$\Psi_{nlms} = R_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \eta(s). \quad (2.9)$$

Если интерес представляет в первую очередь описание пространственного распределения электронов, то можно ограничиться рассмотрением систем с замкнутыми оболочками и использовать бесспиновые волновые функции. По этой причине в

дальнейшем изложении будут фигурировать не спин-орбитали, а орбитали $\psi_{nlm} = R_n Y_{lm}$; запись (2.9) является, конечно, более полной.

Для многоэлектронных систем приближенные волновые функции ищут, модифицируя решение одноэлектронной задачи. С этой целью молекулярные орбитали φ_i записывают как линейные комбинации атомных орбиталей (АО) ψ_k (приближение МО ЛКАО [2]), центрованных на атомах системы и обладающих подходящей симметрией

$$\varphi_i = \sum_k C_{ik} \psi_k. \quad (2.10)$$

Совокупность АО, используемых в разложениях, называется базисным набором (базисом).

Выбор аналитических функций и конструирование из них базисного набора имеют важное значение. Этот шаг должен обеспечить гибкость базиса, достаточную для описания переток заряда, сопровождающего образование молекулы, и одновременно его небольшой размер и возможность эффективного вычисления необходимых интегралов. Следует также обеспечить правильное локальное поведение этих функций вблизи ядра и вдали от него [27]. Эти требования предъявляются, главным образом, к радиальным частям базисных функций, которые обычно имеют вид $r^{n-1} \exp(-\xi r)$ или $r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)$ (n — главное квантовое число). В первом случае они называются орбиталями слейтеровского типа (ОСТ), во втором — орбиталями гауссова типа (ОГТ). Эти безузловые функции имеют простой вид, а их линейные комбинации в целом хорошо аппроксимируют правильные волновые функции [28]. С точки зрения расчета интегралов более удобными являются ОГТ [29, 30], однако квадратичная зависимость от расстояния до ядра в экспоненте требует использовать более длинные их разложения по сравнению с ОСТ. В расчетах часто применяются разложения ОСТ по фиксированному набору ОГТ («сжатые» гауссовы функции [31]), а также смешанные комбинации ОСТ и ОГТ [32, 33]. В последние годы разными авторами предложено множество разложений по ОСТ и ОГТ волновых функций различных типов (в том числе — релятивистских), причем качество разложений тщательно исследовано [34—43]. Это обеспечивает расчетные работы надежной исходной информацией.

Полный набор линейно-независимых базисных функций должен привести после вариационной процедуры к наименьшему значению энергии, возможному в рамках метода ХФ; в этом случае говорят о хартри-фоковском пределе [2]. При использовании ограниченного базиса можно лишь приблизиться к указанной границе, варьируя в процессе решения уравнения коэффициенты разложения C_{ik} в формуле (2.10) и экспоненци-

альные параметры в радиальных частях базисных АО. Так может быть достигнут базисный предел [2]; базисные функции в этом случае называются оптимизированными по энергии [44].

Степень ограниченности базиса может быть различной. В простейшем случае базис составляется из АО, которые заняты электронами в свободных атомах. Такой базис называется минимальным, если радиальные части АО включают одну ОСТ, и двух- или трехэкспоненциальным — если две или три ОСТ соответственно. Существенное увеличение гибкости базиса достигается при его расширении за счет привлечения АО, соответствующих незанятым уровням в свободном атоме. Такие поляризационные функции не только хорошо описывают деформацию атома в молекуле, но и полезны для удовлетворения требований симметрии, если АО занятых уровней для этого недостаточно [27]. Обсуждение химической сущности этих функций дано в работе [45].

В последние годы вместо поляризационных стали иногда применять так называемые функции связи, центрированные в межатомном пространстве [46, 47]. Это обусловлено, в первую очередь, соображениями экономичности базиса.

Применение расширения базисов повлекло за собой возникновение ряда вопросов, связанных с вычислением наблюдаемых свойств и разделением заряда в системе на интерпретируемые части [48—50]. В частности, важно знать, сколько функций определенного типа симметрии должно быть включено в расчет, поскольку вклад в энергию функций, описывающих внутренние электроны, выше. Рассматривая эту проблему, Малликен ввел понятие сбалансированного базиса [48], различая физически сбалансированный базис, приводящий к «разумным» наблюдаемым величинам, и формально сбалансированный базис, дающий «разумные» атомные заряды. Приведенные определения носят неконструктивный и отчетливо эмпирический характер. Более обоснованным представляется критерий, исходящий из требования равногочного вычисления энергии каждой орбитали [27]: базис считается сбалансированным, если отношение каждой из орбитальных энергий к ее наилучшему (минимальному) значению в данном базисе будет примерно одинаковым. Этот критерий дает руководство для выбора числа функций каждого типа (s -, p -, d - и т. д.) на атомах и особенно полезен при расчетах систем с атомами разного сорта.

В настоящее время созданы эффективные программы для ЭВМ, позволяющие проводить неэмпирические расчеты электронной структуры молекул в расширенных базисах как в рамках метода ХФ, так и с учетом конфигурационного взаимодействия. Назовем программы IBMOL [51], POLYATOM [52], GAUSSIAN [53], MOLECULE [54], HONDO [55], ASTERIX [56] и др. Сравнение характеристик и точности расчетов по некоторым из этих программ проведено в работе [57].

2.2. Расчетные методы теории твердого тела

2.2.1. Локализованные в пространстве атомные орбитали удобны для расчетов атомов и молекул, а также твердых тел, состоящих из слабо связанных друг с другом атомных группировок, в частности молекулярных и, в меньшей степени, ионных кристаллов. Для металлов и ковалентных полупроводниковых кристаллов базисные функции должны отражать наличие трансляционной периодичности решетки, что приводит к необходимости применять для расчетов электронных состояний методы зонной теории [19]. Их основу составляет теорема Блоха, согласно которой решения одноэлектронных уравнений для систем с периодическим кристаллическим потенциалом зависят от волнового вектора электрона \mathbf{k} и имеют вид

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

где $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция в решетке. Орбиталь вида (2.11) является базисной и называется функцией Блоха. Различные методы зонной теории используют разные способы построения этих функций, которые могут быть сконструированы как линейная комбинация АО (приближение сильной связи [19]), плоских волн (методы ортогонализированных и присоединенных плоских волн и псевдопотенциала [19]), выражены через функции Грина (метод Корринги—Кона—Ростокера [19]) и т. д. и найдены методом самосогласованного поля. В итоге описание приводит к тому, что в кристалле электроны оказываются распределенными по энергетическим зонам, представляющим собой совокупности разрешенных значений энергий, характеризуемых вектором \mathbf{k} . Чтобы получить электронную плотность в физическом пространстве, необходимо проинтегрировать функции Блоха по \mathbf{k} в пределах первой зоны Бриллюэна, а затем просуммировать по всем занятым зонам. Эта громоздкая процедура может быть существенным образом облегчена применением аппарата специальных точек зоны Бриллюэна [58, 59]. С помощью этого формализма интегрирование по \mathbf{k} может быть с очень хорошей точностью заменено суммированием по специальным образом выбранному ограниченному числу точек. Этот прием значительно упрощает переход от результатов расчетов методами зонной теории к распределению электронной плотности.

Выбор конкретной методики расчета для конкретного соединения еще недавно представлял собой самостоятельную задачу [60]. Однако со временем выяснилось, что при корректном выборе размера базиса и аналитического вида функций* и при доведении до сходимости всех решеточных сумм разные методы

* Здесь отчетливо просматривается влияние вычислительного опыта квантовой химии на методы физики твердого тела.

приводят к одинаковым результатам [61, 62]). В качестве примера приведем данные по зонной структуре алмаза, полученные в рамках схем ЛКАО и присоединенных плоских волн [63, 64] (рис. 1). В обоих вычислениях был использован один и тот же потенциал. Согласие результатов весьма убедительное.

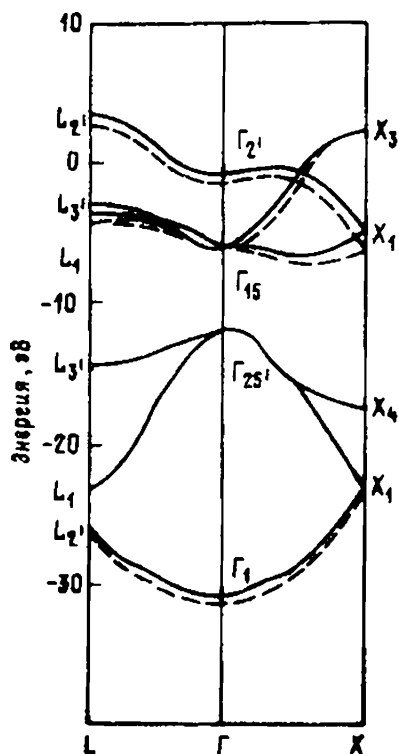


Рис. 1. Зонная структура алмаза по данным расчетов методами ЛКАО (непрерывные линии) и присоединенных плоских волн [64]

2.2.2. Под влиянием идей теории функционала плотности появились новые расчетные методы, позволяющие эффективно и достаточно точно рассчитывать ряд характеристик кристаллов, в том числе и функцию ρ . Полный обзор этих методов дан в работе [65]. Рассмотрим некоторые работы Зунгера и сотр. [66—72], добившихся, по-видимому, наибольшего успеха в развитии такого подхода. В работах [66, 67] решались одноэлектронные уравнения, в которых для обменно-корреляционного потенциала применялось локальное приближение, сохранялись несферические части кристаллического потенциала и использовался численный расширенный базис точных атомных орбиталей. На первом этапе решения проводилось «самосогласование по заряду и конфигурациям» варьировались до достижения минимума энергии атомные орбитали и их электронные заселенности с тем, чтобы суперпозиция атомов наилучшим образом воспроизводила РЭП в системе, а неучтенная

электронная плотность $\Delta\rho$ была минимальной. Тем самым учитывалось внутриатомное перераспределение электронов в кристалле. Затем в обратном пространстве итерационным способом решалось относительно функции $\Delta\rho$ многоцентровое уравнение Пуассона до тех пор, пока $\Delta\rho$ не становилось меньше наперед заданной величины. Таким способом были рассчитаны электронные плотности и другие характеристики ряда бинарных полупроводников, включая соединения переходных $3d$ - и $4d$ -металлов [67]. В более поздних работах [68, 69] метод был усовершенствован: самосогласованно варьировались параметры внешнего по отношению к электронной подсистеме эффективного потенциала, входящего в одноэлектронные уравнения. В качестве

базиса, охватывающего все электроны, применялись численные атомные орбитали, описывающие локализованные состояния и большой набор плоских волн. С помощью этого подхода были рассчитаны [69] тройные полупроводниковые халькопириты типа $A^IVB^{III}X^{VI}$: $CuGaS_2$, $CuInS_2$, $CuAlSe_2$, $CuGaSe_2$ и $CuInSe_2$. Это, по-видимому, самые большие кристаллические объекты (до 292 электронов, 8 атомов в примитивной ячейке), рассчитанные

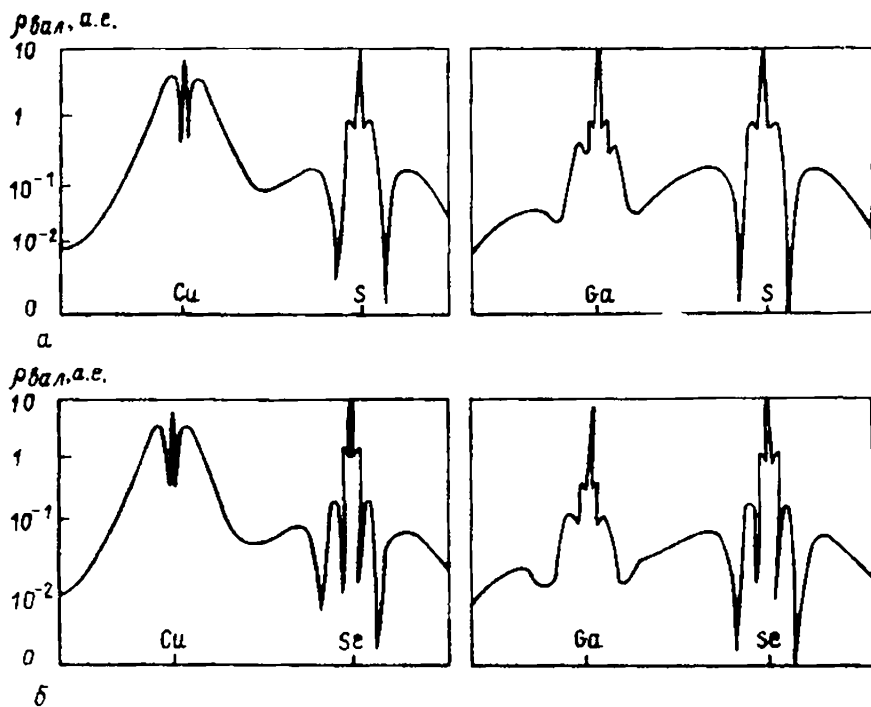


Рис. 2. Распределение валентной электронной плотности вдоль линий, соединяющих атомы, в кристаллах $CuGaS_2$ (а) и $CuGaSe_2$ (б) по данным теоретического расчета [69]

к настоящему времени из первых принципов. На рис. 2 приведены профили валентных электронных плотностей для некоторых соединений, изученных в работе [69]. Их анализ показал, что, например, в $CuGaS_2$ и $CuGaSe_2$ связи $A-X$ сильнее поляризованы по направлению к аниону, чем связи $B-X$, а в целом в сульфидах связи $A-X$ и $B-X$ более полярные, чем в селенидах. Распределение валентных электронов свидетельствует, что нельзя однозначно ответить, какие из перечисленных соединений имеют более ионные связи. Рис. 2 содержит деталь, характерную для всех изученных соединений: электронная плотность в межатомном пространстве локализована в связях $B-X$ между двумя отчетливо выраженными минимумами, в то время как на связях $A-X$ минимум около положения катиона выражен менее отчетливо.

Распространение расчетов на сложные кристаллы, содержащие тяжелые атомы, в последнее время связано также с развитием метода псевдопотенциала. В его основе лежит идея разделения электронной плотности на основную и валентную части. Это позволяет свести задачу к описанию лишь распределения валентных электронов, действие остова на которых моделируется эффективным потенциалом, включающим кулоновское и обменное взаимодействие между обенми электронными подсистемами. Обычно псевдопотенциал аппроксимируется некоторым аналитическим выражением, включающим параметры, подогнанные под спектральные экспериментальные данные или теоретические расчеты. Другой путь состоит в использовании псевдопотенциалов, полученных вариационным расчетом в локальном [70] или нелокальном [71] приближениях. Это позволяет без произвольного выбора аналитического вида псевдопотенциала и без каких-либо подгоночных параметров получить волновые функции кристалла в хорошем согласии с результатами вычислений, включающих все электроны. Так, приведенные в работе [71] для 68 атомов оценки показывают, что моменты орбиталей $\int r^n \rho_i(r) dr$ ($n = -1, 0, 2$; ρ_i — электронная плотность i -й орбитали) согласуются в обоих случаях с точностью $\sim 0,01\%$. Хорошая точность достигнута и при воспроизведении параметров элементарной ячейки, энергии связи и зонной структуры кристаллов Si и W [72].

Эффективным представляется подход, объединяющий идеи молекулярной квантовой химии и теории твердого тела [73—75]. В хорошо известном методе молекулярного кластера, применяемом для расчета «вырванных» из кристалла многоатомных фрагментов, трансляционная симметрия всего кристалла часто игнорируется. Этот недостаток устраняется в модели «квазимолекулярной» элементарной ячейки [73]: здесь вводятся циклические граничные условия, обеспечивающие учет периодичности кристалла. В результате рассчитанные для кластера электронные состояния оказываются весьма близкими к состояниям в бесконечном кристалле. Этот метод применялся пока лишь для расчета зонной структуры простых бинарных соединений; расчеты этим методом электронной плотности до настоящего времени не проводились.

Другой «квазимолекулярный» метод предложен в работах [74, 75] для расчета строения и свойств тетраэдрических полупроводниковых соединений. В этом подходе валентная электронная плотность кристалла представляется в виде совокупности двухэлектронных квазимолекул, охватывающих σ -связи. Состояния таких «молекул» описываются двухэлектронными волновыми функциями, тем самым учитывается наиболее существенная часть межэлектронной корреляции. Влияние атомных остовов описывается с помощью псевдопотенциалов. Этим методом в хорошем согласии с экспериментом были рассчита-

ны распределения плотности валентных электронов, энергии связи, межатомные расстояния и сжимаемости полупроводниковых кристаллов типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ со структурой типа алмаза и сфалерита [74, 75].

В последнее время появились данные об успешных расчетах ковалентных кристаллов со структурой типа алмаза и некоторых ионных полупроводников полуклассическим методом Томаса—Ферми [76]. В его рамках функция электронной плотности связана с полным электростатическим потенциалом $V(r)$ соотношением

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \{2[V(r) - V_0]\}^{3/2},$$

в котором величина V_0 определяется из граничных условий. Сравнение результатов расчета плотности валентных электронов в алмазе, Si, Ge, α -Sn, GaAs, ZnS и других соединениях методами Томаса—Ферми и локального псевдопотенциала [77] привело к неожиданно хорошему их согласию. Однако широкое применение этого подхода сомнительно.

2.3. Матрицы плотности и функции одноэлектронной плотности

2.3.1. Вместо волновых функций можно использовать иной способ описания строения и свойств многоэлектронных систем. Следуя работам [2, 78], можно ввести так называемую N -электронную матрицу плотности

$$\begin{aligned} \Gamma^N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_1', x_2', \dots, x_N') = \\ = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1', x_2', \dots, x_N'), \end{aligned} \quad (2.12)$$

из которой интегрированием по координатам и спинам ($N-p$) электронов можно получить редуцированную матрицу плотности (РМП) p -го порядка:

$$\begin{aligned} \Gamma^p(x_1, x_2, \dots, x_p; x_1', x_2', \dots, x_p') = \\ = \binom{N}{p} \int \dots \int \Gamma^N(x_1, x_2, \dots, x_N; \\ x_1', x_2', \dots, x_N') dx_{p-1} \dots dx_N. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Введение РМП целесообразно по следующей причине. Матрица плотности (2.12) является аналогом волновой функции Ψ , полностью определяет физическое состояние N -электронной системы и позволяет вычислять средние значения любого N -частичного оператора. Следует, однако, иметь в виду, что все взаимодействия в системе электронов носят одно- и двухчастичный характер (Именно в этом смысле нужно понимать утверждение, что многоэлектронная волновая функция и полная матрица плотности Γ^N содержат избыточную информацию). Следова-

тельно, для квантовомеханического описания многоэлектронных систем достаточно ограничиться одноэлектронной Γ^1 и двухэлектронной Γ^2 РМП. С их помощью среднее значение гамильтониана (2.3) можно записать в виде

$$\langle \hat{H} \rangle = 2 \int \hat{h}\Gamma^1(x_1; x_1') dx_1 + \int \hat{g}\Gamma^2(x_1, x_2; x_1', x_2') dx_1 dx_2.$$

Таким образом, применение РМП позволяет заменить $4N$ -мерное интегрирование по пространственным и спиновым координатам 16-мерным интегрированием для четырех электронов. Это обстоятельство среди прочих стимулировало построение теории молекул в терминах РМП [2, 78, 79].

В методе Хартри—Фока (однодетерминантное приближение) особую роль играет одноэлектронная матрица плотности Фока—Дирака $\Gamma_D^1(x_1; x_1')$ [2], которую можно записать через N занятых спин-орбиталей в виде

$$\Gamma_D^1(x_1; x_1') = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x_1) \varphi_i^*(x_1'). \quad (2.14)$$

Очевидно, что числа заселенности этих спин-орбиталей равны единице. Можно показать [2], что эта матрица является идемпотентной

$$\int \Gamma_D^1(x_1; x_2) \Gamma_D^1(x_2; x_1') dx_2 = \Gamma_D^1(x_1; x_1') \quad (2.15)$$

и инвариантной относительно унитарного преобразования спин-орбиталей. Кроме того

$$\begin{aligned} \Gamma_D^2(x_1, x_2; x_1', x_2') = \\ = \frac{1}{2} \{ \Gamma_D^1(x_1; x_1') \Gamma_D^1(x_2; x_2') - \Gamma_D^1(x_1; x_2') \Gamma_D^1(x_2; x_1') \} \end{aligned}$$

и все одно- и двухэлектронные свойства системы можно выразить в методе ХФ через Γ_D^1 . Это позволяет считать матрицу Фока—Дирака фундаментальным инвариантом этого метода [80] и записать уравнения ХФ, включающие не волновые функции, а непосредственно Γ_D^1 [2, 78]. Однако прямое применение вариационного принципа к Γ_D^1 может привести к значению энергии более низкому, чем энергия основного состояния [79], полученная из волновой функции. Чтобы такого не случилось, нужно обеспечить выполнение условия (2.15). Для этого требуется сформулировать необходимые и достаточные условия, гарантирующие для РМП системы N электронов существование антисимметричной волновой функции, из которой можно построить данную РМП при помощи (2.13). Выполнения простых требований нормировки, эрмитовости, антисимметричности и положительной определенности, которым должна удовлетворять РМП [78], оказалось недостаточно для этой цели. Было дано тщательное математическое рассмотрение задачи [78, 79]. Эта фундаментальная проблема, обычно называемая проблемой N -представимости [78, 79], в общем виде не решена (хотя и весьма интенсивно

исследуется — см. [27, 81]): найдены лишь решения для частных случаев [78]. Так, показано, что выполнение соотношения (2.15) является необходимым и достаточным условием N -представимости для Γ_D^1 [78]. Таким образом, в методе ХФ, где одно- и двухэлектронные свойства являются функционалами Γ_D^1 , получение корректных физических результатов строго обеспечено.

2.3.2. Важная роль, которую играет матрица плотности для расчетов строения, поведения и свойств атомов и молекул, вызвала поток исследований, посвященных ее разностороннему изучению и определению (см., например, [27, 78, 81]). В ходе этих исследований стало ясно, что значительная доля информации об электронных системах содержится в диагональных членах $\Gamma_D^1(x_1 \equiv x_2')$, с которыми связана функция

$$(\rho(r) = \int \int \Gamma_D^1(x_1; x_1') \delta(x_1 - x_1') dx_1' ds_1, \quad (2.16)$$

характеризующая полную плотность электронов в точке r . И хотя фундаментальное значение ρ признано в химии и физике давно [82]*, строгое обоснование этого факта было получено лишь в 1964 году Хоэнбергом и Коном [3]. Доказанная теорема существования гласит: основное невырожденное состояние многоэлектронной системы, находящейся в поле внешнего локального потенциала (т. е. волновая функция, энергия, потенциал системы и т. д.), единственным образом зависит от ρ . Следовательно, принципиально возможно построить теорию основного состояния, опираясь лишь на функцию ρ . Эта возможность весьма привлекательна, поэтому, начиная с работы [84], исследуются пути такого построения (см. обсуждение в [4, 85, 86]). И хотя точный вид функционала, связывающего энергию системы и ρ , пока не найден, в этом направлении, получившем название метода (теории) функционала плотности, достигнут некоторый прогресс [87—94]. Сейчас теория функционала плотности позволяет определить энергию молекул и их фрагментов [95—97], химический потенциал [97, 98], границу раздела между валентными и внутренними электронами [99, 100], энергетические характеристики кристаллов [101—102]. Заметная роль принадлежит здесь приближенным методам, проясняющим существенные стороны поведения и свойств этих систем и облегчающим задачу конструирования точного функционала [103, 104].

Для выполнения теоремы Хоэнберга—Кона необходимо, чтобы функции электронной плотности отвечала некоторая антисимметричная многоэлектронная волновая функция, т. е. ρ должна быть N -представимой. Условие этого для конечной, гладкой, неотрицательной функции имеет вид [104—107]

$$\int \rho(r) dV = N \quad (2.17)$$

* В качестве исторического примера сойдемся на сыгравший огромную роль в теории метод Томаса—Ферми—Дирака, где фигурирует не волновая функция, а ρ (см. [83]).

(условие нормировки). Из проведенных геометрического [105] и алгебраических [104, 106, 107] доказательств следует, что, вообще говоря, существует множество возможных волновых функций, соответствующих данной ρ . Заметим, что при проектировании ρ в конечный базис выполнения условия (2.17) может оказаться недостаточно и его необходимо дополнить условиями, связывающими коэффициенты проектирования [108—111] (подробнее см. разд. 3.6).

Кроме условия (2.17) непрерывная функция ρ должна удовлетворять асимптотическим условиям, обеспечивающим ее правильное поведение вблизи центров атомов и на значительном удалении от них. Для точной и хартри-фоковской одноэлектронных плотностей на ядрах атомов с зарядами Z_i (где в гамильтониане имеется сингулярность) поведение ρ определяется условием Като [112, 113]

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial \bar{\rho}(r)}{\partial r_i} / \bar{\rho}(r) \right\} = -2Z_i, \quad (2.18)$$

включающим сферическое среднее относительно i -го ядра $\bar{\rho}$. На больших расстояниях от ядер ρ в атомах изменяется по экспоненциальному закону [114, 115]

$$\rho(r) \sim \exp[-2(-2\mu)^{1/2}r]$$

(величина μ зависит от ρ [114] и связана с первым потенциалом ионизации I_1 соотношением $\mu \leq -I_1$).

В некоторых случаях бывает достаточно знать не всю функцию электронной плотности, а лишь ее среднее по ориентациям значение. Тогда используется радиальная функция

$$D(r) = 4\pi \int r^2 \rho(r) dr,$$

удобная при рассмотрении сферически симметричных систем (атомов). Радиальная функция применяется, например, при расчете атомных амплитуд рассеяния рентгеновских лучей [116], при определении границ раздела между электронами различных оболочек атомов [99, 100] и т. д.

2.3.3. Одним из способов представления функции ρ является ее графическое изображение в том или ином виде [27, 117]. Рассмотрим пока лишь один распространенный вариант представления электронной плотности: функцию деформационной электронной плотности $\delta\rho$ (ДЭП), применяемую для выделения тонких деталей ρ [118]:

$$\delta\rho(r) = \rho(r) - \tilde{\rho}(r). \quad (2.19)$$

ДЭП представляет собой разность между электронной плотностью системы ρ и электронной плотностью совокупности сферически симметричных невзаимодействующих атомов, расположенных там же, где и атомы системы, $\tilde{\rho}$ (такой ансамбль обычно называют промолекулой [119]). Функция $\delta\rho$ описывает перераспреде-

ние электронов, произошедшее в системе при вступлении атомов в химическую связь. Очевидно, что для такой интерпретации ρ и $\bar{\rho}$ должны быть вычислены в одном и том же базисе и что $\int \delta\rho(r) dV = 0$. Профили и сечения ДЭП позволяют установить, имеется ли электронная плотность в некоторых показательных точках кристалла (например, в области водородной связи) и какова ее величина, являются химические связи прямыми или изогнутыми, какова их форма в поперечном сечении, где локализованы максимумы неподеленных электронных пар и т. д. На сечениях (картах) ДЭП точки с одинаковой избыточной и недостаточной электронной плотностью соединяются изолиниями и несколько карт (а иногда и одна такая карта) позволяют судить об особенностях электронного строения рассматриваемого соединения.

Примеры карт электронной плотности для Mo_2H_6 [120] приведены на рис. 3. Анализируя их, можно сделать вывод, что

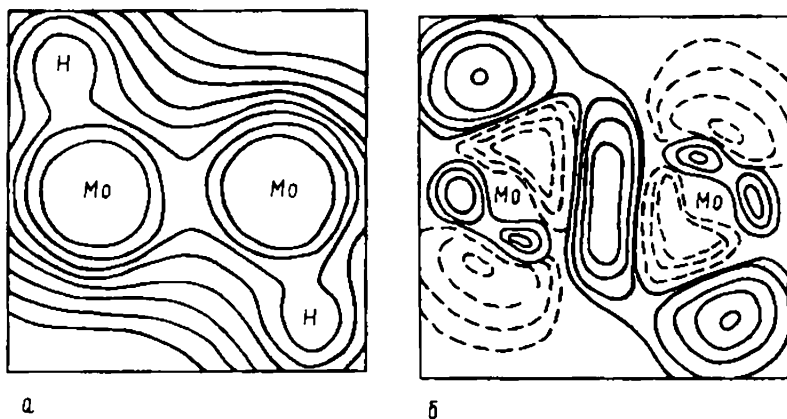


Рис. 3. Полная (а) и деформационная (б) электронные плотности в Mo_2H_6 [120] (Сечение, через атомы Н—Мо—Мо—Н)

карта ρ (рис. 3,а) малоинформативна, в то время как карта $\delta\rho$ (рис. 3,б) дает детальное представление о характере взаимодействия атомов Мо. Так, избыточная плотность в связи Мо—Мо вытянута в направлении, перпендикулярном линии связи; такая картина характерна для кратных связей и может быть сопоставлена с описанием химической связи в терминах приближения МО ЛКАО [121]. Детальная интерпретация таких карт будет дана ниже (см. разд. 4.3).

2.4. Внутреннее электростатическое поле многоэлектронных систем и его характеристики

2.4.1. С функцией электронной плотности непосредственно связано внутреннее электростатическое поле атомов, молекул,

кристаллов. Это поле существенным образом определяет механические, электрические, оптические и энергетические свойства систем, их изменение во внешних электрическом и магнитном полях, а также их взаимодействие. Одной из важнейших характеристик поля является электростатический потенциал $V(\mathbf{r})$, который складывается из ядерной

$$V_n(\mathbf{r}) = \sum_i Z_i / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \quad (2.20)$$

и электронной

$$V_e(\mathbf{r}) = - \int [\rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|] dV' \quad (2.21)$$

составляющих (\mathbf{R}_i — координата i -го ядра); V удовлетворяет уравнению Пуассона [122] и характеризует энергию взаимодействия невозмущенной системы с единичным положительным зарядом в точке \mathbf{r} . В больших системах (кристаллах) V можно считать потенциалом, в поле которого движется отдельный электрон.

Энергия электростатического взаимодействия двух молекул может быть записана через V следующим образом:

$$E_{AB} = \frac{1}{2} \int V_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}) dV = \frac{1}{2} \int V_B(\mathbf{r}) \rho_A(\mathbf{r}) dV \quad (2.22)$$

(V_A и V_B обозначают потенциалы, создаваемые полными плотностями заряда молекул А и В). Если V_i и ρ_i отвечают удаленным свободным молекулам, то эффектов взаимной поляризации выражение (2.22) не учитывает, а является лишь первым членом в рассмотрении полной энергии взаимодействия по теории возмущений Рэлея—Шредингера, где роль возмущения играет потенциал межмолекулярного взаимодействия [123].

2.4.2. В последние годы приобрел популярность ряд концепций, основывающихся на понятии электростатического потенциала. Определенный прогресс достигнут в его применении для исследования реакционной способности [124, 125] и энергетических характеристик [101, 102] молекул и кристаллов, в проверке основ расчетных методов физики твердого тела [126], в развитии и обосновании электростатического подхода к теории химической связи [119, 127, 128], при изучении особенностей межмолекулярного взаимодействия [129]. Приведенный перечень можно дополнить потенциальными приложениями подхода, например изучением механизмов диффузии и ионной проводимости в кристаллах [130].

Важную роль играет величина электростатического потенциала на ядрах атомов системы $V(0)$ [131]. Как видно на примере отдельного атома, $V(0)$ связан со средней энергией электронно-ядерного взаимодействия $\langle V_{ne} \rangle$:

$$V(0) = - \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}|} dV = - \frac{1}{Z} \langle V_{ne} \rangle.$$

Это обстоятельство лежит в основе подхода, развиваемого Политцером и направленного на отыскание простых и достаточно точных соотношений между энергией и электронной плотностью системы [125, 131] (см. ниже). Установлена также связь между $V(0)$ и химическим сдвигом энергии K -электронов в электронной спектроскопии [132] и линий спектра в ядерном магнитном резонансе [133]. Кроме того, используя формулы классической электростатики [122], из V можно получить соотношения для напряженности $E(r)$, компонент тензора градиента напряженности $q_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ и других характеристик внутреннего электрического поля в каждой точке системы. Некоторые из этих величин могут быть изображены графически [117]; кроме того, величины q_{ij} связаны с результатами измерений методами ядерного квадрупольного резонанса и гамма-резонансной спектроскопии [134]. Таким образом, развитие подходов, опирающихся на распределение потенциала в системе, может быть полезным при интерпретации результатов экспериментальных измерений.

2.4.3. Расширение областей приложения электростатического потенциала привело к необходимости теоретического анализа путей его получения. В частности, было установлено, что существование взаимно однозначного соответствия между локальным ядерным потенциалом в гамильтониане \hat{H} и распределением электронной плотности, следующее из теоремы Хоэнберга—Кона, приводит к проблеме, сформулированной Ларссоном [135]: при каких условиях по данной функции ρ можно отыскать такой локальный потенциал, который, будучи включенным в \hat{H} , обуславливал бы получение той же ρ . Эта проблема V -представимости функции ρ в последнее время интенсивно обсуждается в литературе [94, 135, 136].

2.5. Теоремы, включающие функцию электронной плотности

2.5.1. Помимо фундаментальной теоремы Хоэнберга—Кона [3], существует еще несколько теорем, касающихся функции электронной плотности и создаваемого электронами электрического поля. Прежде всего, эта теорема Гельмана—Фейнмана [9, 137, 138], утверждающая, что для точной (или хартри-фоковской) волновой функции Ψ выполняется соотношение

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \Psi dV, \quad (2.23)$$

где α — некоторый вещественный параметр, входящий в \hat{H} . Если $\alpha \equiv R_j$, характеризует положения j -го ядра системы, то производная в выражении (2.23) переходит в $\partial \hat{V}_{ne} / \partial R_j$, так как в гамильтониане лишь член, описывающий электронно-ядерное притяжение, зависит от R_j . Отсюда следует, что изменение

электронной энергии из-за малых смещений ядер связано с изменением потенциальной энергии электронного облака. Это порождает действующую на каждое ядро силу

$$(F_x)_j = - \int \frac{\partial V_{ne}}{\partial x_j} \rho(\mathbf{r}) dV$$

(запись для x -составляющей), которая, таким образом, может быть вычислена из ρ (с учетом вклада от других ядер). При равновесной конфигурации силы, действующие на ядра системы, должны быть равны нулю: это дает критерий качества функции ρ и точности определения координат ядер.

2.5.2. Для квантовомеханической системы, описываемой точной волновой функцией, выполняется теорема вириала [139]

$$-E = -\frac{1}{2} V = T,$$

устанавливающая связь между средними значениями вкладов кинетической T и потенциальной V составляющих в полную энергию E . Эта теорема позволяет описать процесс перераспределения электронной плотности при образовании молекулы из атомов на языке изменения энергетических компонент [4]. С другой стороны она показывает, что минимум энергии не гарантирует хорошего воспроизведения ρ . Так, вариационной процедурой можно получить низкое значение энергии системы даже для волновых функций, еще далеких от точных (а следовательно — не передающих электронного распределения), если прибегнуть к преобразованию подобия (масштабному преобразованию) [139], вводя параметр λ , действующий на координаты волновой функции и не нарушающий ее нормировку

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \lambda^{(3/2)s} \Psi(\lambda\{\mathbf{r}\}, \lambda\{\mathbf{R}\})$$

(s — полное число электронных и ядерных координат). Оптимальное значение λ , обеспечивающее выполнение теоремы вириала, равно

$$\lambda_{\text{опт}} = -V'/2T'$$

(штрих указывает, что V' и T' отвечают неточной волновой функции).

Преобразование подобия может быть совершено и над функцией электронной плотности

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \lambda^3 \rho(\lambda\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.24)$$

что будет использовано далее в разд. 3.4. Укажем и другие приложения (2.24). Например, вводя экранированные заряды ядер ($Z_i \rightarrow \lambda Z_i$) и воспользовавшись теоремой Гельмана — Фейнмана и выражением

$$\partial \hat{H} / \partial \lambda = 2\lambda \hat{V}_{nn} - \hat{V}_{ne},$$

можно записать энергию системы с помощью соотношения Вильсона—Фроста [140, 141]

$$E = V_{nn} - \sum_j Z_j \int_{\lambda_0}^1 \int \frac{\rho(r, \lambda)}{r_j} dV d\lambda \quad (2.25)$$

(параметр λ изменяется от значения λ_0 , ниже которого система перестает быть связанной, до $\lambda=1$). Таким образом, по формуле (2.25) можно, в принципе, вычислить энергию системы из функции электронной плотности, подвергнутой масштабному преобразованию.

2.5.3. Существует также прямая связь между энергией системы и значениями электростатического потенциала $V_j(0)$ на ядрах ее атомов, устанавливаемая теоремой Политцера—Парра [95]:

$$E = \frac{1}{2} \left\{ \sum_j Z_j V_j(0) - \sum_j \int_0^{Z_j} \left\{ Z'_j \left(\frac{\partial V(0)}{\partial Z'_j} \right) - V_j(0) \right\} dZ'_j \right\} \quad (2.26)$$

Замечательной особенностью выражения (2.26) является то, что оно не содержит перекрестных членов и представляет энергию системы как аддитивную сумму энергий «псевдоатомов». Это точное соотношение может быть заменено простой приближенной формулой [142]

$$E = \sum_j k_j Z_j V_j(0), \quad k \approx 3/7,$$

которая оказалась вполне пригодной для значительного круга рассчитанных объектов [131, 143, 144].

2.5.4. Сила, действующая на смещенное ядро j со стороны равновесной конфигурации других ядер и электронов системы, пропорциональна градиенту полного электростатического потенциала V , создаваемого системой на этом ядре

$$F_j(\mathbf{R}) = -Z_j [\nabla' V(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{R}'_j)]_{\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}_j} \quad (2.27)$$

(оператор градиента действует только на координаты, помеченные штрихом). С помощью (2.27) можно вычислить изменение энергии молекулы, определив ее как работу по перемещению ядер из конфигурации $\{\mathbf{R}\}_1$ в конфигурацию $\{\mathbf{R}\}_2$ в электростатическом поле, которое в свою очередь зависит от ядерной конфигурации:

$$\Delta E = - \sum_j Z_j \int_{\mathbf{R}_{j1}}^{\mathbf{R}_{j2}} [\nabla' V(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{R}'_j)]_{\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}_j} d\mathbf{R}_j.$$

Это соотношение, полученное в работе [127], вместе с (2.26) выявляет роль электростатических взаимодействий в процессе образования химической связи.

2.5.5. Электронная плотность многоатомных систем может быть связана с силовыми константами с помощью соотношения [145, 146]

$$K_{\alpha\beta} = Z_n \left\{ q_{\alpha\beta}^n + \frac{4\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} \rho(\mathbf{R}_n) - \int \alpha_n \frac{\partial \rho}{\partial B_n} \frac{d\mathbf{r}}{r_n^3} \right\}, \quad \alpha, \beta = x, y, z,$$

в котором $q_{\alpha\beta}^n$ — компонента тензора градиента электрического поля, а $\rho(\mathbf{R}_n)$ — электронная плотность на ядре n ; $\partial \rho / \partial B_n$ — изменение ρ из-за изменения одной из координат $B = X, Y, Z$ ядра. Приведенное соотношение отражает связь между измеряемыми спектроскопически величинами $K_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}^n$, устанавливаемую с помощью функции ρ .

2.6. Качество воспроизведения теоретических электронных плотностей

2.6.1. Теоретические расчеты электронного распределения в молекулах и кристаллах базируются на приближенном решении вариационным методом уравнения Шредингера. Используемый метод и уровень приближений в каждом случае зависят от конкретного объекта расчета, его изучаемых свойств и возможностей вычислительной техники. К сожалению, в теории трудно поэтапно оценить погрешность вычислений так, как это делается при экспериментальных дифракционных измерениях и в процессе последующей обработки данных (см., например, [147, 148]). Существует лишь возможность оценки погрешности вычисления матричных элементов операторов, входящих в расчетную схему [149, 150]. По этой причине, говоря о надежности расчетных результатов, предпочтительно использовать термин «качество», а не «точность», как более отвечающий существу дела.

Обычно о качестве расчета судят по совпадению вычисленных средних значений одноэлектронных операторов с их измеренными величинами [151, 152]. С этой точки зрения сравнение теоретических и экспериментальных электронных плотностей исключительно полезно для обоих методов. Однако для устранения недостатков этих методов необходимо также иметь независимые оценки надежности для каждого из них. Поэтому отложим такое сравнение до разд. 4.2 и рассмотрим здесь факторы, влияющие на результаты определения электронной плотности.

2.6.2. Подавляющее число неэмпирических расчетов молекул проводится в нерелятивистском приближении Хартри—Фока. Тактика традиционного расчета строится таким образом, чтобы искомая волновая функция наилучшим образом воспроизводила изучаемые свойства системы. При этом другие свойства могут определяться плохо. Однако задача изучения электронной плотности требует, чтобы волновая функция с одинаковой точностью описывала все молекулярное пространство. К этому

можно приблизиться, используя сбалансированный по орбитальным энергиям [45] базис и совершенствуя методы приближенного решения уравнения Шредингера.

Здесь необходимо заметить, что энергия системы не является универсальным критерием качества волновой функции. Еще в большей степени это касается качества функции электронной плотности, которая не зависит непосредственно от оператора Гамильтона \hat{H} . Сложный характер связи \hat{H} и $\rho(\mathbf{r})$ чрезвычайно затрудняет задачу точного определения РЭП, исходя из соотношений минимума энергии системы: энергетический функционал включает функцию пространственных переменных ρ и вопрос качества полученного решения остается почти всегда открытым.

Следует также иметь в виду следующее обстоятельство. Вклад в энергию составляющей, связанной с электронно-ядерным взаимодействием, весьма значителен и применение вариационного принципа обеспечивает лучшую оптимизацию параметров волновых функций, описывающих внутренние электронные оболочки. Поэтому воспроизведение валентной электронной плотности требует особого внимания [45]. По той же причине трудно получить хорошую электронную плотность в непосредственной близости от ядра: малые изменения энергии отвечают значительным отклонениям в РЭП в этих областях.

По имеющимся данным [45, 135, 153, 154], ошибки, вносимые применяемыми базисными наборами, являются доминирующими. Так, расчеты небольших молекул в минимальном базисе [153—156] недооценивают аккумуляцию заряда в межатомном пространстве, одновременно завышая плотность неподеленных электронных пар. Ошибки здесь могут достигнуть 20% от молекулярной электронной плотности, что составляет $\sim 0,35 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ и превышает величину ДЭП. Немногого улучшает дело включение в базис двухэкспоненциальных функций [154]: остается нескомпенсированной погрешность $\sim 10\text{—}15\%$ ($\sim 0,2 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$). Только расширенные базисные наборы, содержащие поляризационные функции, позволяют в целом правильно воспроизвести электронное распределение в системе [154, 157], снижая ошибку до 2—5%. В качестве примера рассмотрим результаты расчета ДЭП в молекуле CO [157], проведенного для восьми базисных наборов различного уровня полноты (рис. 4). Можно видеть, что минимальный базис практически не воспроизводит особенности РЭП в области химической связи. По мере расширения базиса ДЭП в межатомном пространстве возрастает, причем ее относительное возрастание примерно в 100 раз больше относительного уменьшения молекулярной энергии. Одновременно уменьшается величина ДЭП в других областях молекулы.

Другой пример. В шестиатомной молекуле формамида [158] добавление в двухэкспоненциальный базис поляризационных

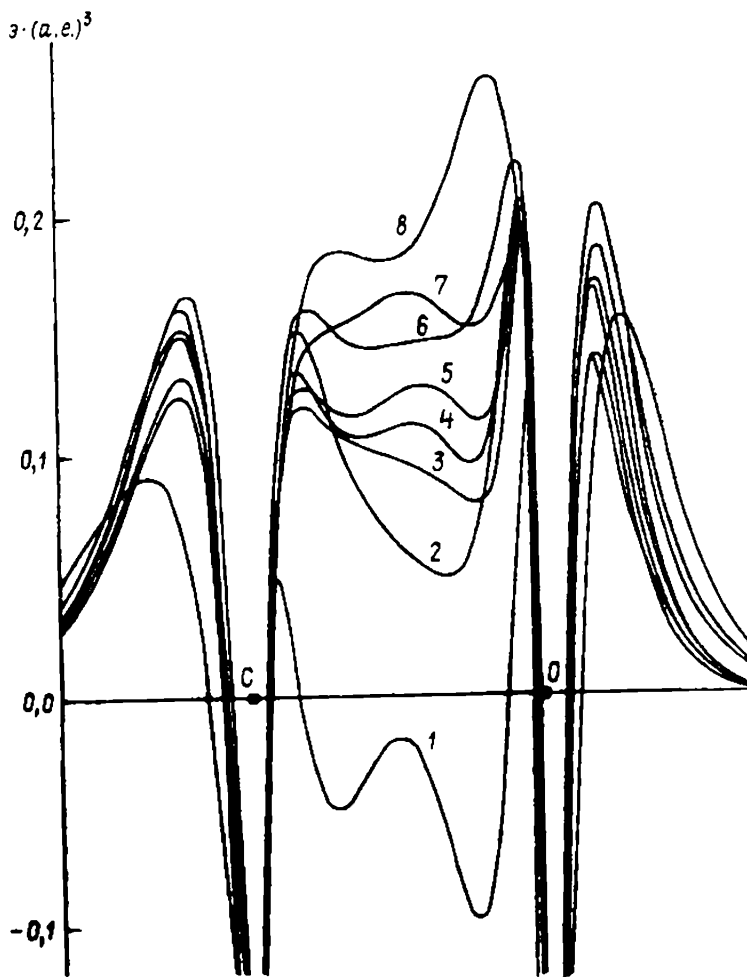


Рис. 4. Профили деформационной электронной плотности в молекуле CO, рассчитанные в различных базисах:

1 — одноэкспоненциальном (SZ), 2 — двухэкспоненциальном (DZ), 3 — трехэкспоненциальном (TZ), 4 — DZ+DP (добавлены поляризационные функции d-типа), 5 — TZ+DP, 6 — TZ+2DP, 7 — TZ+DP+FP (добавлены поляризационные функции f-типа), 8 — TZ+2DP+2FP [157]

функций, уменьшившее энергию всего на 0,095514 а. е. ($\sim 0,057\%$), существенно изменило величины и направления локальных атомных дипольных моментов, что свидетельствует о значительных изменениях в электронном распределении. Эти факты находятся в согласии со сделанным выше замечанием об ограниченной роли энергии системы как практическом критерии для расчета РЭП.

На основании этих и других результатов можно рекомендовать для надежного воспроизведения электронного распределения применение, по меньшей мере, двухэкспоненциального базиса дополненного сбалансированным образом поляризационны-

ми функциями. Вместо последних можно также использовать функции s - и p -типа, центрированные в районе химической связи [46, 47]. Точность определения $\delta\rho$ в этих случаях может быть оценена в $0,05$ – $0,07$ э.А⁻³. Следует заметить, что улучшение качества волновых функций достигается в настоящее время ценой уменьшения размеров исследуемых систем. Ограничения здесь диктуются возможностями современных ЭВМ. По этой причине сделанные оценки относятся лишь к 2–6-атомным молекулам с небольшим числом электронов (~ 20 – 25). Для многоатомных систем (в том числе содержащих тяжелые атомы) приведенные цифры необходимо, по крайней мере, удвоить. Это тем более касается расчетов, выполненных на более низком уровне приближений.

2.6.3. В молекулах и кристаллах, содержащих элементы тяжелее Ag, оказываются существенными эффекты, связанные с проявлениями релятивизма [159]. Из специальной теории относительности следует, что электроны, движущиеся в непосредственной близости от ядра, имеют скорость, сравнимую со скоростью света. Следовательно, необходимо учитывать релятивистское изменение их массы. Это в значительной степени касается s -электронов, причем электроны валентных s -оболочек также подвержены этим эффектам, так как вероятность пребывания их вблизи ядра ненулевая. Кроме того, начиная с $4d$ -элементов, проявляется спин-орбитальное взаимодействие. В итоге изменяется электронный потенциал и некоторые члены в гамма-тоннане системы [159]. Учет релятивистских эффектов приводит к дополнительному сжатию s - и p -оболочек относительно ядер, большему экранированию последних и, как следствие, к расширению d -оболочек. Игнорирование этих эффектов может привести к ложной интерпретации карт ДЭП, причем погрешность такого рода может достигнуть $0,15$ э.А⁻³ и превышать особенности ДЭП. На рис. 5 показаны результаты расчета по методу Хартри—Фока—Слейтера [23], которые демонстрируют воздействие релятивистских поправок на ДЭП в HgCl₂. В этой молекуле имеется 10 σ , 12 π , 4 δ валентных электронов, тогда как в промоллекуле, где конфигурация Hg — $d^{10}s^2$ и Cl — s^2p^5 , имеется $11\frac{1}{2}$ σ -, $10\frac{2}{3}$ π - и 4 δ -электронов в валентной оболочке. На нерелятивистских картах ДЭП наблюдается «смещение» $4/3$ электрона от σ - к π -подсистемам, т. е. недостаток заряда в σ - и его избыток в π -области, преимущественно, на p_x -орбиталях атома Cl. Дополнительная стабилизация $6s$ -орбитали Hg из-за учета релятивистских поправок приводит к «возвращению» электронов от Cl к Hg и увеличивает заряд на $6s$ -подоболочке Hg. Эту картину и иллюстрирует рис. 5. Максимальная погрешность, найденная в описанном случае, составляет $0,14$ э.А⁻³. Аналогичные эффекты обнаружены в ZnCl₂, CdCl₂, AuH, AuCl и Au₂ [23, 160], причем в последних трех соедине-

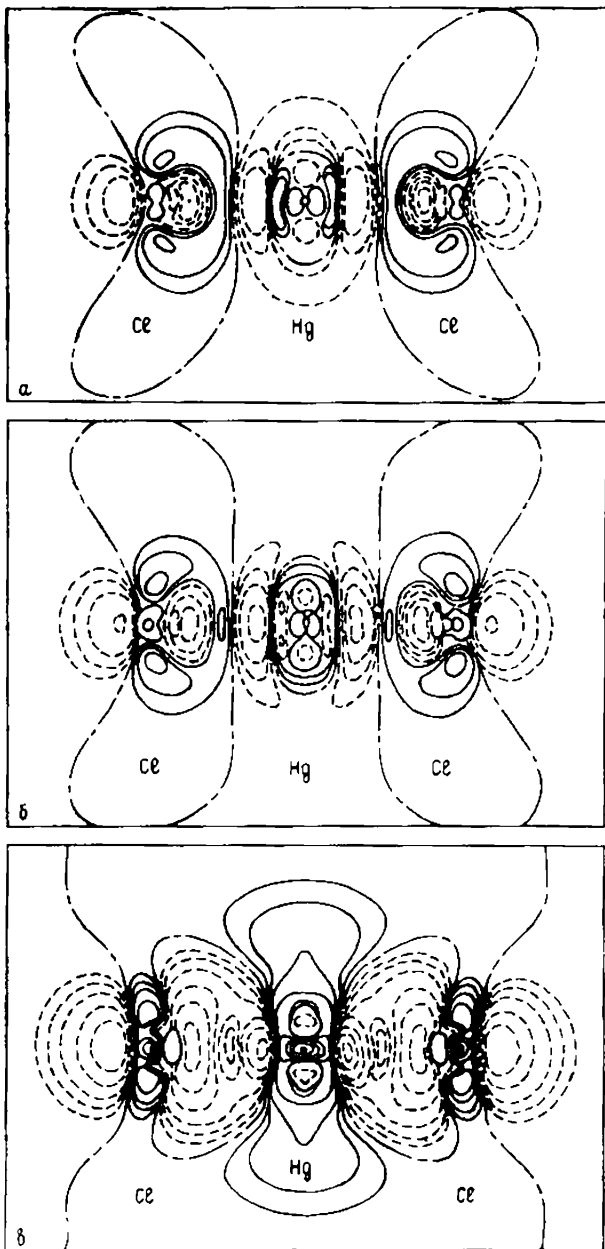


Рис. 5. Нерелятивистская $\delta\rho_{\text{нерел}}$ (а), релятивистская $\delta\rho_{\text{рел}}$ (б) деформационные электронные плотности и функция $\delta\rho_{\text{рел}} - \delta\rho_{\text{нерел}}$ (в) для линейной молекулы HgCl_2 [23]. Значения контурных линий; а. е.:

а и б — 0; $\pm 0,0025$; $\pm 0,005$; $\pm 0,01$; $\pm 0,025$; $\pm 0,05$; $\pm 0,1$; в — 0; $\pm 0,00025$; $\pm 0,0005$; $\pm 0,001$; $\pm 0,0025$; $\pm 0,005$; $0,01$; $\pm 0,025$. Здесь и далее непрерывные линии соединяют точки с положительной, штриховые — с отрицательной, штрих-пунктирные — с нулевой плотностью

ниях основное проявление релятивизма было связано со стабилизацией $6s$ -орбиталей Au.

2.6.4. Рассмотрим теперь, насколько существенны погрешности, возникающие за счет пренебрежения эффектами электронной корреляции в рамках метода Хартри—Фока. Этот вопрос интересен по следующей причине. На основании теоремы Бриллюэна [9] в ранних работах при учете корреляционных эффектов игнорировался вклад в электронную плотность однократно замещенных конфигураций, с энергетической точки зрения несущественных. Однако дальнейшие исследования показали [154, 161], что включение в расчет этих конфигураций наряду с двукратно замещенными обеспечивает равномерное смешивание занятых и свободных орбиталей и существенно улучшает значения вычисленных дипольных моментов, характеризующих электронное распределение. Расчеты, сделанные для малых молекул, состоящих из легких атомов (где эффект сказывается сильнее), показывают [45], что учет корреляции электронов приводит к возрастанию электронной плотности вблизи ядер и уменьшает ее в районе химической связи.

Конкретные оценки воздействия разных возбужденных конфигураций на энергию молекулы и ДЭП были получены в работе [161]. Один из рассмотренных в ней примеров касался молекулы N_2 , где расчет по методу ХФ в расширенном базисе, включающем функции связи (см. [47]), был дополнен расчетами с учетом всех одно-, двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций (ОВК, ДВК, ТВК, ЧВК, соответственно). Число принятых во внимание конфигураций и их относительные вклады в энергии корреляции электронов и в среднюю поправку к ДЭП за счет учета этой корреляции приведены в табл. 1. Последние величины оценивались усреднением по областям химической связи, неподеленных электронных пар и районам, прилегающим к ядрам (брались абсолютные значения). Как видно из табл. 1, в соответствии со сказанным выше доминирую-

Таблица 1

Относительные вклады различных возбужденных конфигураций (i) в энергию корреляции $E_i/\delta E_{\text{корр}}$ и в корреляционную поправку к деформационной электронной плотности $|\rho_i/\delta\rho_{\text{корр}}|^*$ молекулы N_2 [161]

Тип возбужденных конфигураций (i) и их число	$E_i/\delta E_{\text{корр}}$, %	$ \rho_i/\delta\rho_{\text{корр}} ^*$, %
Однократно возбужденные, 21	1,1	56
Двукратно возбужденные, 896	91,7	25
Трехкратно возбужденные, 1939	2,3	13
Четырехкратно возбужденные, 8201	4,9	10

* Величина $|\rho_i/\delta\rho_{\text{корр}}|^*$ является усреднением по различным областям молекулы, знак модуля позволяет избежать зависимости от знака $\delta\rho_{\text{корр}}$.

щий вклад в корреляционную энергию даст учет ДВК, затем проявляют себя ЧВК. Однако влияние их на поправки к ДЭП совсем иное. В частном случае молекулы N_2 основные изменения в ДЭП внес учет ОВК. В общем же случае его эффект имеет ту же величину, что и учет ДВК [161], одновременно поправки более высоких порядков в сумме составляют 20—25%. Как подчеркнуто в работе [161], вклад высших возбужденных конфигураций в поправки к рассчитываемым значениям других одноэлектронных величин составляет примерно ту же величину.

Абсолютные значения погрешностей в полной молекулярной плотности за счет пренебрежения электронной корреляцией составляют 0,02—0,06 $э \cdot \text{А}^{-3}$ в области химической связи, 0,05—0,15 $э \cdot \text{А}^{-3}$ вблизи ядер атомов и 0,06—0,08 $э \cdot \text{А}^{-3}$ в области неподеленных электронных пар. Это не превышает 2—3% ошибки и, по мнению Смита [45], не искажает заметно ДЭП.

2.6.5. Сравним ДЭП, полученные в рамках различных теоретических схем. Расчеты молекулы N_2 методами МО ЛКАО с учетом конфигурационного взаимодействия [162] и X_α -рассеянных волн в приближении перекрывающихся атомных сфер показывают, что ДЭП в обоих случаях весьма близки (рис. 6): в

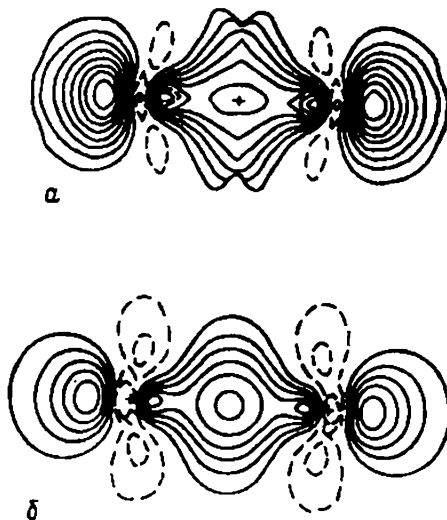


Рис. 6. Деформационные электронные плотности в молекуле N_2 , рассчитанные разными методами [24]: а— X_α -рассеянных волн, б—МО ЛКАО с учетом конфигурационного взаимодействия; интервал между линиями $0,03 \text{ э} \cdot (\text{а. е.})^{-3}$

средней точке химической связи различие составляет всего 0,01 а. е., в области неподеленных электронных пар 0,09 а. е., в отрицательных областях 0,04 а. е. В молекуле Cl_2 две модификации метода: X_α -рассеянных волн и дискретно-вариационный — приводят к ДЭП, согласующимся в пределах $\pm 0,01$ а. е. [24].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Для прецизионного восстановления функции ρ из дифракционных данных понадобилось качественно новое развитие методов структурного анализа, осуществленное в последнее десятилетие. Связанные с этой реконструкцией вопросы рассматриваются в данном разделе.

3.1. Взаимодействие рентгеновского излучения с многоэлектронными системами

3.1.1. При рассеянии рентгеновских лучей (фотонов) имеет место относительно слабое взаимодействие электромагнитного поля излучения и системы электронов. До рассеяния поле состоит из пучка монохроматических фотонов, имеющих одинаковую энергию и направление; после рассеяния появляются фотоны, движущиеся в других направлениях. Согласно классической электродинамике [122], фотон, рассеянный на одном электроне, описывается волной с амплитудой f_e , пропорциональной лоренцеву (классическому) радиусу электрона $r_0 = e^2/mc^2$ (e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света). Для системы N электронов, пользуясь принципом линейной суперпозиции, можно записать результирующую волну в виде

$$\bar{f}(\mathbf{q}) = f_e \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \sum_j^N \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j).$$

Здесь $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$ — вектор рассеяния, \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 — волновые векторы падающего и рассеянного излучения с длиной волны λ и частотой ω , \mathbf{r}_j — радиус-вектор j -го электрона, отсчитываемый от центра масс системы. Изменение длины волны рентгеновского фотона при рассеянии на электронах в основном состоянии пренебрежимо мало, поэтому $|\mathbf{k}_0| \cong |\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$. Это выражение для $\bar{f}(\mathbf{q})$ дает «мгновенный снимок» упругого процесса рассеяния при фиксированных положениях электронов. Между тем, последние находятся в непрерывном движении, носящем вероятностный характер, причем за время измерения система побывает в каждой из возможных электронных конфигураций. Вводя функцию распределения $\rho_j(\mathbf{r}_j)$, характеризующую вероятность нахождения j -го электрона в точке \mathbf{r}_j и усредняя по остальным конфигурациям (т. е. по положениям остальных электронов относительно j -го электрона), получаем

$$f(\mathbf{q}) = f_e e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \sum_j^N \int_{-\infty}^{\infty} \rho_j(\mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_j} d\mathbf{r}_j. \quad (3.1)$$

Линейная суперпозиция в выражении (3.1) предполагает, что каждый фотон рассеивается лишь один раз (первое борновское

приближение [163]): это предположение лежит в основе кинематической теории [164]. Из формулы (3.1) ясно видно, что в рамках такого описания рассеяние является одноэлектронным процессом и вопрос, какой конкретно электрон взаимодействовал с квантом излучения, здесь не рассматривается. Аналогичное (и более строгое) описание дает квантовая теория [165]*. Учтем, что электроны неразличимы, и введем полную функцию распределения электронной (одноэлектронной) плотности системы $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r})$. Тогда

$$f(\mathbf{q}) = f e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}.$$

3.1.2. Переходя к реальным многоэлектронным многоядерным системам, следует модифицировать приведенное описание, которое справедливо лишь для рассеяния при произвольных фиксированных положениях ядер, характеризуемых многомерным вектором \mathbf{Q} . Указанные же системы вследствие теплового движения ядер и связанного с ним движения электронов за время измерения занимают состояния, отвечающие различным ядерным конфигурациям. По этой причине измеряемая интенсивность и кинематическом приближении является средним по всем возможным ядерным состояниям. Согласно [167], рассеивающая система может рассматриваться как канонический термодинамический ансамбль состояний, характеризуемый гамильтонианом ядерного движения с собственными функциями $\chi_n(\mathbf{Q})$ и энергетическим спектром $\{E_n\}$ и находящийся в тепловом равновесии с окружением. В приближении Борна—Оппенгеймера [2] наблюдаемая интенсивность рассеяния есть среднее по тепловым колебаниям [167]:

$$I(\mathbf{q}) = f e^2 \sum_n W_n \int \chi_n^*(\mathbf{Q}) |A(\mathbf{q}, \mathbf{Q})|^2 \chi_n(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q}, \quad (3.2)$$

$$A(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.3)$$

Здесь функция Больцмана $W_n = \exp(-E_n/kT) / \sum_m \exp(-E_m/kT)$ дает вероятность нахождения канонического ансамбля в колебательном состоянии с энергией E_n . Для полной системы собственных функций χ_n выражение (3.2) можно переписать в виде

$$I(\mathbf{q}) = f e^2 \sum_n W_n \sum_m \langle \chi_n | A | \chi_m \rangle \langle \chi_m | A^* | \chi_n \rangle$$

* При интерпретации результатов измерения полного рентгеновского рассеяния существует возможность учета корреляции между положениями пар электронов [166].

и далее [168, 169]

$$I(\mathbf{q}) \cong f e^2 \left| \sum_n W_n \langle \chi_n | A | \chi_n \rangle \right|^2 + f e^2 \sum_n W_n \sum_{m \neq n} |\langle \chi_n | A | \chi_m \rangle|^2. \quad (3.4)$$

Первое слагаемое (3.4) описывает упругое рассеяние на среднем тепловом распределении электронной плотности, второе — неупругое тепловое диффузное рассеяние вследствие наличия возбужденных колебательных состояний. Очевидно, что вклад в рассеяние последнего должен быть устранен для того, чтобы можно было связать результаты измерений с электронным распределением. Следует отметить, что существует формальное различие в тепловом усреднении интенсивности (3.2) и функции электронной плотности (3.4), но для больших рассеивающих объектов (кристаллов) оно несущественно [170, 171], поскольку в этих системах большинство членов канонического ансамбля обладают свойствами, близкими к его средним свойствам.

Если рассеивающая система — кристалл, обладающий пространственной периодичностью, то интегрирование в выражении (3.3) следует проводить по объему элементарной ячейки V , одновременно суммируя по ячейкам. Отраженное излучение теперь будет отлично от нуля лишь в определенных направлениях, определяемых условиями дифракции Брегга (и близким к ним) [172]. Введя интерференционную функцию $\Phi(\mathbf{q})$, запишем упругую составляющую из формулы (3.4), претерпевшую брегговское рассеяние:

$$I_B(\mathbf{q}) = f e^2 |\Phi(\mathbf{q})|^2 \left| \int t(\mathbf{Q}) A(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \right|^2.$$

Здесь $t(\mathbf{Q})$ — функция распределения вероятности для ядерных конфигураций в кристалле:

$$t(\mathbf{Q}) = \sum_n |\chi_n(\mathbf{Q})|^2 W_n. \quad (3.5)$$

Обозначим

$$F(\mathbf{q}) = \int_V t(\mathbf{Q}) \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{Q}; \quad (3.6)$$

эта функция — структурная амплитуда — представляет собой фурье-образ усредненной по тепловому движению функции электронной плотности в элементарной ячейке кристалла. В приближении Борна—Оппенгеймера, когда электроны жестко следуют за движением ядер, выражение (3.6) может быть интерпретировано как свертка [173], факторизовано на колебательную и электронную составляющие и представлено в виде

$$F(\mathbf{q}) = W(\mathbf{q}) F(\mathbf{q}, \mathbf{R}). \quad (3.7)$$

Здесь

$$F(\mathbf{q}, \mathbf{R}) = \int_V \rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

— статическая амплитуда рассеяния, вычисленная для равновесной конфигурации ядер, характеризуемой вектором \mathbf{R} . Температурный множитель $W(\mathbf{q})$ — фурье-образ $t(\mathbf{R})$. Можно видеть, что приближение Борна—Оппенгеймера сводит описание к теории Дебая—Валлера [167]. В общем случае необходим более сложный способ описания процесса рассеяния, который пока отсутствует.

Из проделанного выше анализа следует принципиально важный вывод: выделение из полной измеряемой интенсивности рентгеновских лучей брэгговской (упругой) составляющей позволяет определить функцию распределения электронной плотности в элементарной ячейке кристалла при равновесной ядерной конфигурации $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и функцию распределения вероятности для положения ядер системы $t(\mathbf{R})$. Между этими функциями существует фундаментальная связь: согласно теореме Гельманна—Фейнмана динамические характеристики системы зависят от электронной плотности и ее производных по координатам ядер. Все это дает теоретическое обоснование для развития практических методов обработки рентгеновских дифракционных данных с целью построения из них функций $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и $t(\mathbf{R})$. Эти методы должны обеспечивать выполнение предположений, лежащих в основе кинематической теории дифракции, что достигается тактикой проведения эксперимента и введением в результаты измерений необходимых поправок.

3.2. Прецизионные измерения интенсивностей дифракционных отражений

3.2.1. Для обеспечения надлежащей точности измерений дифракционных отражений требуется оборудование, обладающее высокой механической и электронной стабильностью и не изменяющее свои показатели в широком диапазоне температур. Этим требованиям отвечают современные автоматические четырехкружные дифрактометры, управляемые ЭВМ. Для большинства из них погрешность установки углов гониометра не превышает $0,01^\circ$, а напряжение, подаваемое на прибор, стабилизируется в пределах $0,1\%$ при колебаниях напряжения в сети порядка $\pm 10\%$.

Существенные требования предъявляются и к измеряемому монокристаллическому образцу. Последний не должен разрушаться в поле излучения, должен обладать однородными плотностью и мозаичностью, иметь размер $0,2$ — $0,3$ мм для того, чтобы быть полностью погруженным в однородный пучок рентгеновских лучей, и, желательнее, сферическую форму, что упро-

щает введение необходимых поправок в дальнейшем и уменьшает погрешности, связанные с анизотропией свойств образца. Фактические размеры монокристалла обычно являются следствием компромисса между его механическими свойствами, величинами экстинкции и поглощения и требованием обеспечить необходимую статистическую достоверность измерений. Как было особенно подчеркнуто в работе [174], образец должен быть типичным представителем в ряду себе подобных кристаллов для того, чтобы измерения были воспроизводимыми.

Определяемые особенности электронного строения связаны с деформацией валентной электронной плотности атомов в кристалле. Необходимость достоверного ее выявления на фоне плотности электронов внутренних оболочек, инвариантных к химическому взаимодействию, и определяет сложность рассматриваемой задачи. Очевидно, что для кристаллов с тяжелыми атомами эта задача еще более усложняется. В ряде случаев может оказаться полезным критерий S , предложенный в работе [175]. Здесь показано, что величина

$$S = V / \sum_i (n_i^{\text{внутр}})^2$$

(V — объем элементарной ячейки, $n_i^{\text{внутр}}$ — число внутренних электронов i -го атома, суммирование по всем атомам в ячейке, за исключением атомов Н) обратно пропорциональна дисперсии экспериментальной электронной плотности. Таким образом, при больших S (порядка 2—5, как в органических кристаллах) определение ρ не требует значительных усилий. В то же время в металлах и сплавах ($S=0,05—0,3$) необходим особо тщательный эксперимент. Очевидно, что данный критерий не учитывает динамических эффектов, носит сугубо оценочный априорный характер и может использоваться лишь как указание при планировании эксперимента.

3.2.2. Измерения дифракционных отражений желательно проводить по полной сфере обратного пространства. Это позволяет выявить и уменьшить влияние систематических ошибок, связанных с анизотропией свойств кристалла и неполным учетом отклонений от кинематической теории, а также дает возможность получить усредненными коррективные оценки интенсивностей отражений. Контроль и коррекция систематических отклонений в интенсивностях из-за долговременных флуктуаций первичного пучка или разрушения кристалла в поле излучения осуществляется путем периодических измерений опорных (контрольных) отражений, выбираемых при различных значениях угла θ . Скорость съемки выбирают в зависимости от величины интенсивности, это позволяет добиться примерно равнозначных измерений для разных отражений.

Важным условием прецизионности дифракционного эксперимента является требование однородности и монохрома-

тичности первичного пучка. Только при его выполнении все части образца будут рассеивать одинаковым образом. Монохроматизация излучения, как правило, осуществляется с помощью графитового кристалла — монохроматора и его качество существующим образом определяет размеры области однородности падающего излучения. Поэтому перед измерениями образец тщательно юстируют в пучке. Иногда монохроматору предпочитают β -фильтр [176], при этом у отражения оказывается более диффузный профиль вдоль угла θ , а это затрудняет правильное определение размеров дифракционного пика.

Если сфера Эвальда пересекает более чем один узел обратной решетки, то наблюдаемое излучение есть результат многократных отражений. В случае слабых отражений это может существенно изменить измеряемую величину интенсивности; кроме того, в результате многократного отражения могут возникнуть ненулевые значения «запрещенных» в данной пространственной группе отражений. Особенно часто это проявляется в кристаллах, имеющих большую элементарную ячейку, из-за чего вероятность возникновения одновременных отражений возрастает; поэтому эффект должен быть устранен. Проще всего это сделать, измеряя отражения при вращении кристалла вокруг вектора q . Интенсивность однократного отражения нечувствительна к таким вращениям (если пренебречь возможными анизотропными флуктуациями в поглощении и экстинкции и считать первичный пучок однородным). В то же время интенсивности отражений, вызванных многократным рассеянием, будут наблюдаться лишь в определенных интервалах угла вращения, то есть там, где выполняются условия многократной дифракции. Заметим также, что возможен учет многократного рассеяния [177] путем внесения соответствующих поправок.

Полные интенсивности отражений определяются интегрированием рассеянного излучения по углу, характеризующему поворот кристалла в дифракционной плоскости, и могут быть измерены различными способами. Обычно для этой цели используются сцинтилляционные счетчики квантов, снабженные пересчетным устройством. Такие счетчики обладают «мертвым временем», ограничивающим максимальное число достоверно регистрируемых рентгеновских квантов (обычно это $\sim 5 \cdot 10^4$ квант/с). Это затрудняет измерение дифракционных пиков непрерывным сканированием, когда неизвестны индивидуальные скорости счета квантов в разных точках и нельзя точно внести поправку на мертвое время. Из-за этого, начиная со скоростей $5 \cdot 10^3$ квант/с и выше, приходится применять attenuаторы, что снижает качество измерений. Кроме того, становится невозможным корректно оценить дисперсию отражений, а также проанализировать впоследствии ход процесса измерений. Все эти обстоятельства заставляют предпочесть шаговое сканирование, когда в разных точках дифракционного пика, разделенных равными

промежуткам, измеряются и записываются на магнитную ленту скорости счета квантов. В этом случае интегральная интенсивность отражения T определяется по формуле [178]

$$T = \sum_{i=m_1+1}^{m_2-1} T_i - \frac{m_T}{m_B} \left(\sum_{i=1}^{m_1} B_i + \sum_{i=m_2}^n B_i \right),$$

включающей интенсивности пика T_i и фона B_i в каждом из n шагов. Величина $\frac{m_T}{m_B} = \frac{m_2 - m_1 - 1}{m_1 + n - m_2}$ зависит от выбора начала $m_1 + 1$ и конца $m_2 - 1$ пика (рис. 7). Соответствующая процедура называется анализом профиля пика. Это важный этап обработки

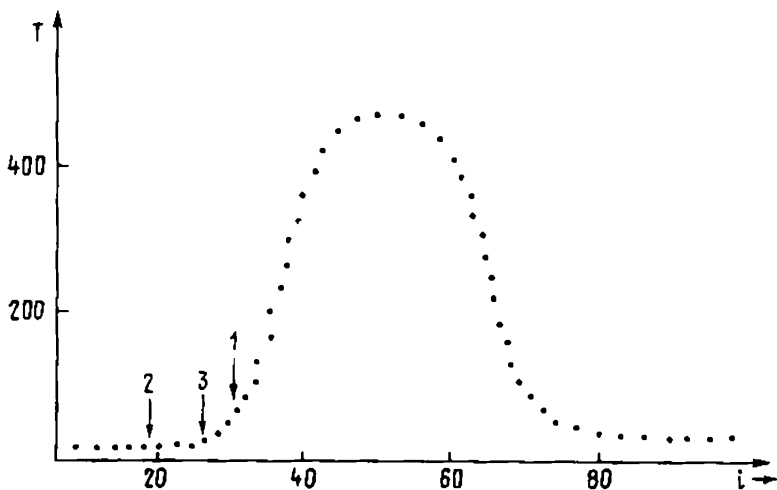


Рис. 7. Профиль дифракционного пика. Стрелки — точки, где пик отделяется от фона согласно Леманну и Ларсену (1), Гранту и Гейбу (2) и Герру (3) [178—179, 182]; i — номер измеренной степени пика

данных, поскольку завышение размеров пика приводит к переоценке его статистической погрешности, а занижение вносит систематическую погрешность в $\sum T_i$. Предложено несколько вариантов анализа профиля дифракционного пика [178—182], рассчитанных на примерно равноточные измерения. В методе Леманна—Ларсена (ЛЛ) [178], модифицированном в работе [181], точки $m_1 + 1$ и $m_2 - 1$ определяются из условия минимума относительной погрешности интенсивности. В методе Гранта—Гейба (ГГ) [179] рассматривается уменьшающаяся последовательность точек вдоль профиля пика и ищется точка i , начиная с которой выполняется условие $T_{i+1} = T_i \pm 0,67 \sigma(T_i)$: это точка отождествляется с m_1 (или m_2). Недостаток обоих методов состоит в их ограниченной пригодности для слабых отражений. Кроме того, метод ЛЛ занижает величину пика, а метод ГГ за-

вышаст ее (см. рис. 6). Эти недостатки частично преодолены в методе Герра [182], где применяется предварительное измерение фона на краях интервала, в 1,3—1,5 раза превышающего ширину пика (возможная асимметрия фона слева и справа учитывается при этом автоматически). Затем на склонах профиля пика определяются точки, удовлетворяющие условию $T_{i+1} \leq (1,5-2)\sigma(B) + B$; они и принимаются за границы пика. Кроме того, вычисляется «параметр ширины» пика

$$P = \left(\sum_i (i-n)^2 T_i / \sum_i T_i \right)^{1/2},$$

включающий его рассчитанный центр тяжести n . Для слабых и размытых отражений отношение ширины интервала сканирования к величине P служит критерием применимости анализа профиля: отражения, для которых это отношение меньше заданного (6—8), не анализируются. Размеры пика для них определяются по усредненным результатам проанализированных отражений.

Следует заметить, что все перечисленные методы анализа профиля пика служат цели корректного определения не только величин интенсивностей пика и фона, но и их статистических погрешностей. Поэтому эти методы наиболее эффективны при включении их в управляющие программы дифрактометра. Таким образом обеспечивается обратная связь между одним из этапов обработки данных измерений и тактикой прецизионного измерения.

Величины интенсивностей довольно близки при разных способах анализа одного и того же профиля пика. Показано [183], что соответствующие изменения в структурных параметрах не превышают 2σ , а в масштабном множителе 1,2%. Однако пока остается невыясненным влияние на эти результаты смещенных оценок дисперсий интенсивностей, входящих в весовую схему метода наименьших квадратов, который используется для уточнения параметров структуры кристалла.

3.2.3. Точность дифракционных измерений может быть оценена статистическими методами (в предположении отсутствия систематических ошибок) [184]. Регистрируемые счетчиком кванты излучения подчиняются распределению Пуассона, и это используется для вычисления статистической составляющей погрешности интенсивности $\sigma_{ст}^2$. Необходимо лишь иметь в виду, что наличие мертвого времени счетчика (систематическая ошибка) приводит к смещенной оценке дисперсии, вычисленной обычным образом согласно статистике Пуассона. Корректная величина этой дисперсии описывается формулой [185]

$$\sigma_{ст}^2(T) \cong \omega^2 \sum_i N_i / (1 - n_i \tau)^4,$$

в которой N_i — число квантов, регистрируемых в i -й степени дифракционного пика; n_i — средняя скорость их счета; τ — мертвое время счетчика ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-6}$ с); $\dot{\omega}$ — скорость сканирования. Для отражений с $n_i > 3,5 \cdot 10^3$ квант/с пренебрежение отмеченным обстоятельством занижает правильную величину $\sigma_{ст}^2(T)$ до 10%, а ошибка в отдельных ступенях пика достигает 25% [185].

Наряду со статистическими погрешностями, на этой стадии необходимо контролировать возможное возрастание величины $\sigma_{ст}^2(T)$ в ходе эксперимента за счет долговременных флуктуаций первичного пучка и разрушения кристалла под действием излучения [186].

3.3. Поправки в интенсивностях отражений.

Вычисление кинематических структурных амплитуд

3.3.1. Для практического использования информации, предоставляемой рентгеновским дифракционным экспериментом, нужно выделить из результатов измерений часть, связанную с кинематическим рассеянием. Это приводит к необходимости учета целого ряда факторов, искажающих интенсивность рассеянного излучения. Наиболее удобный путь состоит во введении поправок, корректирующих соответствующие искажения. Эффективность такого подхода обусловлена степенью понимания особенностей взаимодействия излучения с веществом, а также конкретным способом коррекции нежелательных эффектов.

Полная измеряемая интенсивность отраженных рентгеновских лучей $T(\mathbf{q})$ записывается в виде [187, 188]

$$T(\mathbf{q}) = I(\mathbf{q})/R + \sum_m p_m I_m(\mathbf{q}) + B,$$

$$R^{-1} = \mathcal{H}LP(1 + \alpha)A(\mu), \quad (3.9)$$

$$I(\mathbf{q}) = y |D\mathbf{F}_0(\mathbf{q})/k|^2, \quad (3.10)$$

$$k^{-2} = I(r_0/V)^2 \lambda^3 v. \quad (3.11)$$

Здесь \mathcal{H} учитывает долговременный дрейф первичного пучка; L — фактор Лоренца [172]; P — поляризационный множитель [172]; α — поправка на тепловое диффузное рассеяние; $A(\mu)$ — функция прохождения, зависящая от коэффициента поглощения μ ; B — интенсивность фона, коэффициенты p_m учитывают обмен энергией между падающим и отраженным пучками при многократном рассеянии; y и D — поправки на экстинкцию и аномальное рассеяние; I — интенсивность падающего излучения с длиной волны λ , приходящаяся на единицу площади; r_0 — лоренцев радиус электрона; v и V — объемы кристалла и элементарной ячейки. Таким образом, приведенные соотношения включают все основные поправки.

3.3.2. Величины, не зависящие от угла рассеяния, входят в выражение (3.11); коэффициент k называется масштабным множителем, поскольку переводит экспериментальные данные в абсолютную шкалу. В принципе, k может быть получен экспериментально [189], однако трудности измерения интенсивности падающего излучения и малого объема v не позволяют сделать это достаточно точно. Поэтому k определяется, как правило, на стадии уточнения структуры методом наименьших квадратов. Учет геометрического фактора Лоренца трудностей не вызывает [190]. Относительно поляризационного фактора следует отметить, что способ его вычисления зависит от степени совершенства кристалла-монокроматора. Существует простой экспериментальный метод определения величины P , учитывающей это обстоятельство [187].

Весьма существенным является учет влияния на интенсивность возбужденных колебательных состояний решетки кристалла в поле излучения, вызывающих неупругое когерентное рассеяние на фононах — тепловое диффузное рассеяние (ТДР). Главную роль здесь играет однофононное рассеяние на акустических фононах [191, 192], хотя в ряде случаев необходим учет и двухфононных процессов [193]. Величина вклада ТДР зависит от температуры, размеров и тепловых свойств кристалла, величины q и от условий съемки: расходимости и немонахроматичности первичного пучка, апертуры детектора и др. Пренебрежение ТДР сказывается прежде всего на тепловых параметрах атомов кристалла; представим $(1+\alpha)$ из выражения (3.9) как результат разложения

$$(1+\alpha) \cong \exp[2\Delta B (\sin \theta/\lambda)^2], \quad (3.12)$$

в котором ΔB играет роль «поправки» к некоторому общему для всех атомов эффективному тепловому параметру. Из выражения (3.12) следует, что неучет ТДР приводит к искусственному занижению индивидуальных тепловых параметров всех атомов на величину ΔB . Одновременно это изменяет направления главных осей эллипсоидов тепловых колебаний, поскольку они, в отличие от возникающей «поправки», подчиняются локальной симметрии атомных положений. Кроме того, неучет ТДР приводит к смещенной оценке величины экстинкции при ее уточнении методом наименьших квадратов, поскольку в интервале $0,3—0,7 \text{ \AA}^{-1}$ эффекты теплового движения и экстинкции заметно перекрываются. Как показывают экспериментальные оценки [194], величина ΔB лежит в пределах $0,1—0,2 \text{ \AA}^2$.

Предложено несколько методов расчета поправок на ТДР, пригодных для любой геометрии съемки и кристаллов любой симметрии [192, 193, 195, 196]. Все они требуют знания упругих постоянных кристалла или, по крайней мере, средней скорости звука в нем. Эти величины можно достаточно точно определить ультразвуковыми и калориметрическими методами [197]

или из дисперсионных кривых неупругого рассеяния нейтронов [198], но для этого нужен кристалл больших размеров, что редко достижимо на практике. Для молекулярных кристаллов, где эффект ТДР особенно существен, недавно [199] был предложен метод расчета соответствующей поправки в рамках модели Борна—Кармана [19] в гармоническом приближении. Потенциальная функция была аппроксимирована парными потенциалами взаимодействия в виде атом-атомных потенциалов. Если в дальнейшем окажется, что такой подход обеспечивает надлежащую точность вычислений, то он, видимо, найдет применение в тех случаях, когда провести экспериментальные измерения динамических характеристик кристалла затруднительно. Укажем также на возможность оценки вклада ТДР с помощью специальных дифракционных измерений [172].

В работе [195] был предложен приближенный метод исправления тепловых параметров атомов, полученных без учета ТДР. Было замечено, что если аппроксимировать сканируемый объем обратного пространства и зону Бриллюэна сферой, то соответствующая поправка может быть выражена только через отношение их радиусов. Действуя таким образом, можно нивелировать эффект ТДР без знания упругих констант кристалла. Метод был испытан на нескольких соединениях, результаты вычислений приведены в табл. 2. Они свидетельствуют, что не-

Таблица 2

Величины поправок к атомным тепловым параметрам из-за неучета теплового диффузного рассеяния для некоторых кристаллов, рассчитанные по данным об упругих постоянных (ΔB_1) и без них (ΔB_2) [195]*

Соединение	$\Delta B_1, \text{Å}^2$	$\Delta B_2, \text{Å}^2$
KCl	0,16	0,14
CdS	0,08	0,11
CdSe	0,11	0,12
BaF ₂	0,05	0,05

* В работе [195] допущена ошибка, исправленная впоследствии авторами, см. «Acta crystallogr.», 1984, A40, 162.

смотря на достаточно приближенный характер описания эффекта ТДР, удается вполне удовлетворительно оценить вносимые им отклонения в тепловые параметры атомов.

Эффективной мерой для уменьшения ТДР является снижение температуры проведения эксперимента. Следует лишь иметь в виду, что при этом колебания молекулы как целого уменьшаются и начинает проявляться относительное движение атомов [188]. Следует отметить пользу оптимальной тактики эксперимента [192]. В частности, как видно на примере Al_2O_3 (рис. 8),

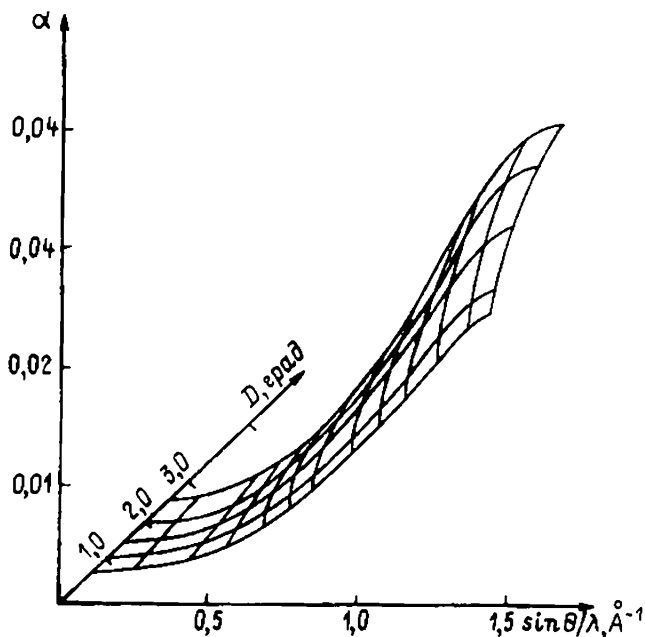


Рис. 8. Зависимость поправки на тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей α от апертуры детектора D и $\sin\theta/\lambda$ [192]

уменьшая апертуру детектора, можно существенно понизить вклад ТДР в рассеяние.

3.3.3. Другой важной поправкой является учет поглощения, который для несферического образца должен проводиться до усреднения симметрично эквивалентных отражений. Дело сводится к вычислению интеграла

$$A(\mu) = (1/v) \int \exp[-\mu(t_1 + t_2)] dv, \quad (3.13)$$

включающего t_1 и t_2 — расстояния, которые проходит в кристалле луч до и после дифракции, и линейный коэффициент поглощения μ . Главную роль играет точность определения μ и средней эффективной длины пути луча для каждого отражения q (последняя зависит от формы и размеров кристалла). В случае кристаллов правильной формы интегрирование в выражении (3.13) трудностей не вызывает: соответствующие величины табулированы в работах [200, 201]. Для кристаллов произвольной формы применяются методы, основанные на численном интегрировании [202]. Коэффициенты поглощения рентгеновских лучей имеют величину порядка 10^2 — 10^3 см $^{-1}$, а неопределенность их определения для некоторых атомов составляет 5%, что влечет за собой погрешность расчета A в 2,5% [203]. Это довольно большая ошибка, но к счастью при относительных измерениях интенсивностей (каковые и реализуются на практике) она

не слишком ухудшает точность результатов, а, главным образом, изменяет величину масштабного множителя [204].

3.3.4. Проблема учета экстинкции обсуждается в литературе со времени возникновения структурного анализа (см. например, [164]). Соответствующая поправка компенсирует изменения в интенсивностях при дифракции на реальном мозаичном кристалле, вызванные наличием фазовых соотношений между излучением, рассеянным разными точками кристалла. Для этого в формулу (3.10) вводится множитель $y = y_1 y_2$, где y_1 — поправка на первичную, а y_2 — на вторичную экстинкцию: они учитывают рассеяние в одном и том же и в разных мозаичных блоках соответственно. Величина y_0 зависит от размеров блоков и их взаимной ориентации, однако определить эти параметры каким-либо экспериментальным путем в настоящее время невозможно. По этой причине множитель экстинкции включается в число уточняемых методом наименьших квадратов параметров. Пренебрежение экстинкцией завышает величину масштабного множителя и занижает тепловые параметры атомов, т. е. влечет за собой систематические ошибки. Более того, в ряде случаев без учета экстинкции не удастся получить значения анизотропных тепловых параметров, не противоречащие физическому смыслу (например, на диагонали тензора тепловых колебаний могут оказаться отрицательные числа).

В кинематическом приближении в основе описания явления экстинкции лежит модель, в которой кристалл представляется как мозаичная совокупность отдельных блоков (см. [205]). Каждый из блоков является совершенным кристаллом, для которого должна применяться динамическая теория рассеяния; между тем, ранее этим пренебрегали, рассматривая лишь вторичную экстинкцию y_2 . Более общес — псевдокинематическое — решение задачи было дано Беккером и Коппензом [208—210], которые приняли, что последовательное рассеяние рентгеновского луча от мозаичных блоков некогерентно и поэтому взаимное влияние лучей можно описать через их интенсивности, а не амплитуды, усредняя зависящие от фазы волны члены до рассмотрения взаимодействия. Тогда обмен энергией между падающим и отраженным лучами в различных точках кристалла описывается дифференциальными уравнениями, интегрируя которые по всем путям лучей в образце можно получить выражение для поправочного экстинкционного множителя y . Это выражение будет зависеть от удельной кинематической интенсивности рассеяния, размеров кристалла и разброса мозаики по ориентациям. Хотя вторичная экстинкция и зависит от сечения рассеяния в пределах одного блока, т. е. от y_1 , в первом приближении первичную и вторичную экстинкции можно считать независимыми. Это и позволяет записать y в виде $y = y_1 y_2$. Считая мозаичные блоки сферическими, а распределение ориентаций однородным, авторы [208] получили приближенное реше-

ние уравнений теории, включающее в качестве параметра радиус блока. При малых блоках первичной экстинкцией по-прежнему пренебрегают и рассматривают лишь вторичную экстинкцию, поступая следующим образом. Сечение рассеяния, приходящееся на единицу интенсивности и объема, зависит от угла ϵ между падающим лучом и идеальным брэгговским направлением в блоке. Угловой разброс (дезориентацию блоков) можно описать функцией распределения $W(\Delta)$ обычно гауссова или лоренцева типа [209]. Тогда эффективное сечение рассеяния, усредненное по образцу, содержащему большое число блоков, является сверткой двух функций $\bar{\sigma}(\epsilon) = \int \sigma(\epsilon + \Delta) W(\Delta) d\Delta$. Если в образце заметно проявляет себя дезориентация блоков мозаики, то говорят, что кристалл относится к типу I. Если же функция W диффузна, то в свертке главную роль играет размер блоков, а кристалл относится к типу II. (Согласно [208] при малых углах рассеяния доминирует размер блоков). Параметр дезориентации блоков и их эффективный размер и являются величинами, уточняемыми МНК.

Разделение экстинкции на первичную и вторичную не лишено недостатков. Модель мозаичных блоков является формальной и не передает в деталях реальную структуру дефектов кристалла. Кроме того, для сильных рефлексов даже в очень малых блоках первичная экстинкция присутствует и требует учета. Поэтому более предпочтительной являлась бы теория экстинкции, свободная от предположений о степени когерентности волн излучения и о модели кристалла. Такой подход развивается Като [211—214] в рамках статистической динамической теории. В ней фигурирует корреляционная функция, учитывающая уменьшение когерентности рассеянных волн в кристалле по мере увеличения расстояния между рассеивающими центрами. Дефектная структура кристалла описывается статистически. Если принять однородное и изотопное распределение дефектов, то можно показать [214], что уравнения, полученные Като, очень похожи на уравнения метода Беккера—Коппенза. Сделанные численные оценки (рис. 9) также приводят к хорошему согласию результатов обоих подходов, если экстинкция не превышает 20%. Это позволяет надеяться, что основные черты явления экстинкции передаются в указанных подходах и соответствующие поправки имеют приписываемый им физический смысл. С точки зрения практической реализации метод Беккера—Коппенза проще. По оценке автора [209], этот метод дает погрешность в функции электронной плотности, не превышающую 0,01 э·А⁻³. Поэтому уже сегодня можно говорить о реальной возможности корректного учета экстинкции в прецизионных работах. Следует отметить, что экстинкционная поправка должна вноситься после устранения всех других эффектов, поскольку это является одним из необходи-

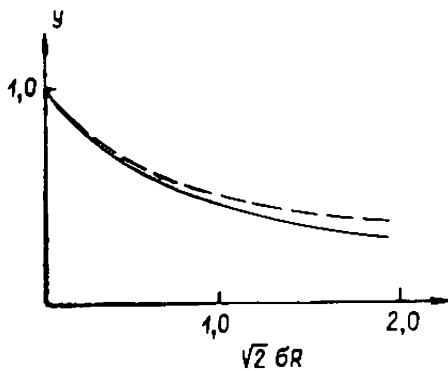


Рис. 9. Сравнение параметров вторичной экстинкции y , рассчитанных для сферического образца радиусом R согласно теориям Беккера—Коппенза (сплошная линия) и Като (прерывистая линия) [214]; σ — константа связи в уравнениях переноса энергии, μ — коэффициент поглощения, θ_B — угол рассеяния; $\mu_0 R = 0,0$; $\sin \theta_B = 0,5$

мых положений теории. Желательно также учесть экстинкцию до усреднения симметрично эквивалентных отражений, с тем чтобы частично скомпенсировать анизотропную часть этого эффекта. Прямой подход к учету анизотропной экстинкции изложен в работе [215].

3.3.5. Внесение большинства рассмотренных поправок и экспериментальное устранение нежелательных эффектов позволяют выделить из результатов измерений «чистую» интенсивность I (3.10), непосредственно включающую согласно кинематической теории дифракции квадрат структурной амплитуды:

$$I = R(T - B).$$

Если все поправки введены корректно, то можно считать, что погрешности I рандомизированы, и оценивать их методами, применяемыми в теории случайных ошибок [204]. Тогда (в предположении выполнения центральной предельной теоремы [216]) дисперсия I равна

$$\sigma^2(I) = I^2 \left\{ \frac{\sigma^2(\mathcal{K})}{\mathcal{K}^2} + \frac{\sigma^2(P)}{P^2} + \frac{\sigma^2(T-B)}{(T-B)^2} + \frac{\sigma^2(A)}{A^2} + \frac{\sigma^2(\alpha)}{(1+\alpha)^2} \right\}. \quad (3.14)$$

Первый член в скобках может быть рассчитан из сравнения опорных отражений [186], второй — в ходе экспериментального определения величины P [187], третий — согласно статистике регистрируемых квантов, четвертый — исходя из погрешностей определения формы кристалла и коэффициента поглощения [217]. Оценка погрешности, связанной с ТДР, может быть сделана на основании расчета поправки α разными методами; другим способом оценить ее пока невозможно.

Явный вид формулы для $\sigma^2(I)$ раскрывает смысл ранее отмечавшейся в литературе зависимости дисперсий от величины интенсивности [218]: $\sigma^2(I) = \sigma_{ст}^2 + c^2 I^2$, в которой коэффициент c включает в себя все погрешности, не связанные со статистикой счета, и обычно определяется эмпирически.

Если теперь принять во внимание поправки, вносимые на стадии применения метода наименьших квадратов (см. (3.10)), то выражение для $|F_0|^2$ будет иметь вид:

$$|F_0|^2 = (k/D)^2 I/y.$$

Погрешности, соответствующие указанным поправкам, могут быть вычислены по данным МНК и включены вместе с (3.14) в выражение для $\sigma^2(|F_0|^2)$.

3.3.6. Переход от $|F_0|^2$ к кинематическим структурным амплитудам является нелинейным преобразованием. Поэтому из симметричного распределения величины $|F_0|^2$ относительно своего «правильного» значения не следует такое же распределение для $|F_0|$. Среднее значение $|F|$ можно определить, применяя разложение в ряд Тейлора по малым флуктуациям $|F_0|^2$ [219, 220]:

$$|F| \cong |F_0| \left[1 + \frac{1}{8} \sigma^2(|F_0|^2)/|F_0|^3 \right].$$

Таким образом, структурная амплитуда оказывается зависящей явным образом от точности определения ее квадрата. Для отражений с $F > 3\sigma(F)$, когда справедливо соотношение $\sigma^2(|F|) \cong \sigma^2(|F_0|^2)/4|F_0|^2$, дисперсия структурной амплитуды равна [185]

$$\sigma^2(|F|) \cong \frac{|F|^2}{4} \left\{ \frac{\sigma^2(K)}{K^2} + \frac{\sigma^2(P)}{P^2} + \frac{\sigma^2(T-B)}{(T-B)^2} + \frac{\sigma^2(A)}{A^2} + \frac{\sigma^2(\alpha)}{(1+\alpha)^2} + \frac{\sigma^2(y)}{y^2} + 4 \left[\frac{\sigma^2(k)}{k^2} + \frac{\sigma^2(D)}{D^2} \right] \right\}.$$

Случай слабых отражений, когда $\sigma^2(|F|) \cong \sigma^2(|F_0|^2)/2$, рассмотрен в работе [221].

3.4. Модели кристалла и особенности применения метода наименьших квадратов в прецизионных исследованиях

3.4.1. Выделение из результатов дифракционных измерений величин $|F_0|^2$ или $|F|$ дает возможность приступить к традиционной задаче структурного анализа — к определению положений атомов в кристалле и параметров их тепловых колебаний. Для этой цели существуют хорошо разработанные и автоматизированные методы, подробно описанные в литературе [172]. Эти методы позволяют получить приближенные значения структурных параметров, которые затем уточняются мето-

дом наименьших квадратов. При этом минимизируется функционал вида

$$\Phi = \sum_q w(q) \{ |F|^\alpha(q) - |F_v|^\alpha(q) \}^2, \quad 1 \leq \alpha \leq 2$$

($w(q)$ — статистический вес измерения), в котором вычисленная структурная амплитуда F_v отражает электронно-динамическую модель кристалла и имеет вид

$$F_v(q) = \sum_j f_j(q) W_j(q) \exp(iqR_j).$$

В этом выражении, в отличие от (3.7) и (3.8), кристалл представляется суперпозицией атомов с индивидуальными тепловыми параметрами, входящими в температурные множители W_j . Атомная амплитуда f_j описывает рассеивающую способность j -го атома, она связана с его статической электронной плотностью фурье-преобразованием типа (3.8). Для атома в кристалле эта функция никогда не известна точно, поэтому традиционно считают, что кристалл удовлетворительно представляется совокупностью сферически симметричных атомов. Эта априорная модель широко используется уже несколько десятилетий и вполне оправдала себя в повседневной рентгеноструктурной практике. Атомные амплитуды для всех атомов вычислены квантовохимическими методами с точностью 0,2—0,5% (~1% для тяжелых атомов) и табулированы [222]. Однако приведенная цифра характеризует лишь точность расчетного приближения независимых частиц, а не пригодность указанной модели для уточнения МНК. На деле, изменение электронной плотности вследствие химического взаимодействия нарушает сферическую симметрию атома, что приводит к зависимости функции f_j от направления вектора рассеяния q . Поэтому структурные параметры, найденные в рамках традиционного подхода, могут содержать погрешности, связанные с неадекватностью модели.

То же касается и описания теплового движения атомов. Конкретный вид функции распределения $t(R)$ (3.5) не известен заранее и зависит от характера кристаллического потенциала вблизи точки теплового равновесия атома, который обычно полагается гармоническим. Тогда t , является трехмерной гауссовой функцией распределения, а температурный множитель имеет хорошо известный вид [172]

$$W_j(hkl) = \exp \{ -(h^2\beta_j^{11} + k^2\beta_j^{22} + l^2\beta_j^{33} + 2hkb_j^{12} + 2kl\beta_j^{23} + 2hl\beta_j^{13}) \},$$

где β_j^{ik} — компоненты тензора тепловых колебаний. Между тем, ядра чаще всего находятся в агармонических потенциальных ямах и игнорирование этого обстоятельства влечет за собой получение смещенных оценок структурных параметров [191].

Кроме того, нелишнее напомнить, что лишь учет ангармонизма атомных колебаний позволяет объяснить ряд физических свойств кристаллов, таких, например, как тепловое расширение и др. [60].

Таким образом, прецизионные задачи изучения тонких особенностей строения кристаллов требуют применения в методе наименьших квадратов гибких параметрических моделей, учитывающих модификацию электронных оболочек атомов в кристалле и ангармонический характер их колебаний.

3.4.2. Прежде чем перейти к изложению различных вариантов гибких моделей, укажем на необходимость устранения еще одного эффекта, нарушающего условия кинематического рассеяния. Речь идет об аномальном рассеянии рентгеновских лучей, возникающем, когда частота излучения близка к собственным частотам поглощения рассеивающего атома в кристалле [172]. В этом случае атомная амплитуда приобретает вид

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'',$$

где f_0 — компонента нормального рассеяния, а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ — зависящие от частоты поправки, учитывающие аномальное рассеяние. Величины этих поправок для легких атомов при длинах волн рентгеновского излучения, обычно используемых в дифрактометрии монокристаллов, невелики. Но с ростом атомного номера они немонотонно растут и могут достигать 5—15% значений f_0 . Таблицы значений $\Delta f'$ и $\Delta f''$ содержатся в работе [223].

3.4.3. Простейший и эффективный способ уменьшения неадекватности f -кривых атомам в кристалле был предложен на основании анализа рассеяния рентгеновских лучей разными электронными оболочками атомов. Этот анализ показал [224—225], что валентные электроны, а именно они ответственны за химические взаимодействия в кристалле, рассеивают лишь в «ближней» области обратного пространства (рис. 10). Поэтому структурные параметры и масштабный множитель можно уточнять по «дальним» отражениям, связанным с внутренними электронами, для которых приближение сферической симметрии в значительной мере справедливо. Этот прием [225] неоднократно проверялся и стал ныне общепринятым. Позиционные параметры, полученные таким образом, хорошо совпадают с данными по дифракции нейтронов, где асферичность электронного распределения роли не играет.

Следующим шагом является уточнение электронных заселенностей атомов по «ближним» отражениям при их позиционных и тепловых параметрах, фиксированных на высокоугловых значениях. Этот прием получил название метода выделения валентной оболочки [225].

Возникает вопрос, где следует проводить в обратном пространстве границу между «ближней» и «дальней» областями?

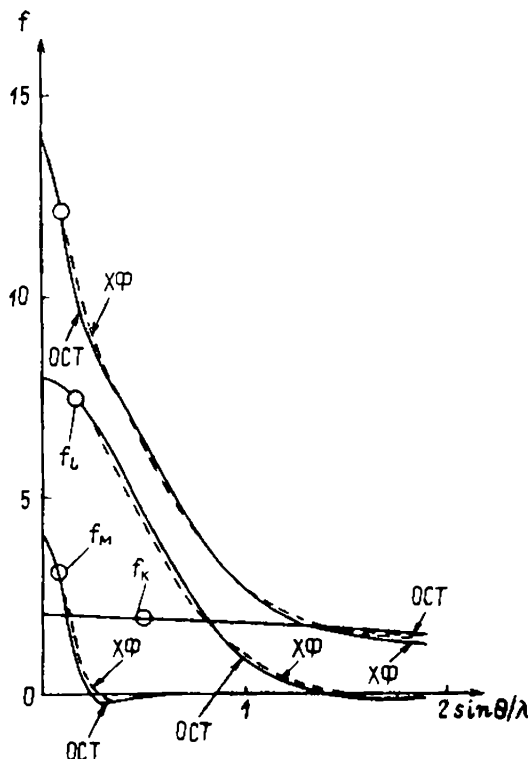


Рис. 10. Амплитуды рассеяния рентгеновских лучей для электронных K -, L - и M -оболочек атома кремния [224]. OCT и XФ обозначают, что расчеты проводились для орбиталей слейтеровского типа и хартри-фоковских:

соответствующие f -кривые различаются

Вначале считалось, что она лежит в диапазоне $0,6-0,8 \text{ \AA}^{-1}$ [226]. Между тем, некоторые несферические особенности валентной оболочки, такие как неподеленные электронные пары, дают заметный вклад в рассеяние вплоть до $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ [227], а сжатие электронов вблизи ядра проявляется еще дальше [228]. Поэтому вместо указанного разделения целесообразно эмпирически находить в обратном пространстве ограниченные области, для которых сферически симметричные атомные амплитуды являются хорошим приближением. Критерием при поиске таких областей могут служить обычные кристаллографические показатели уточнения (например, R -фактор). Однако для сложных соединений с большим числом уточняемых параметров такой путь не всегда пригоден. Поэтому для приближенного выбора границы в обратном пространстве можно рекомендовать процедуру, тесно связанную со статистическим χ^2 -распределением [229]. Она состоит в построении функции

$$M_{\text{макс}}(q) = 1 - \langle \sigma^2 [F(q)] / [F(q) - F_b(q)]^2 \rangle_{q \rightarrow q_{\text{макс}}}$$

в которую входят величины из интервала значений обратного пространства от 0 до $q_{\text{макс}}$. Точка, начиная с которой функция $M(q_{\text{макс}})$ приближается к своему асимптотическому значению, и указывает положение искомой границы. Как показывает опыт, значения $0,75-0,85 \text{ \AA}^{-1}$ дают хорошую оценку размеров «ближней» области отражений, хотя она, конечно, зависит от конкретного соединения. Уместно отметить, что этот вопрос тесно связан с тем обстоятельством, что «дальняя» область должна содержать число отражений, достаточное для статистически достоверного определения структурных параметров МНК.

Простой метод учета изменения состояний атомов в кристалле состоит в варьировании формы и электронных заселенностей P их валентных оболочек [230]. Это достигается введением в радиальную часть валентной электронной плотности множителя κ , учитывающего ее расширение или сжатие относительно свободного атома (κ -техника). Амплитуда рассеяния валентных электронов атома теперь принимает вид

$$f'_{\text{вал}}(q, \kappa) = P f'_{\text{вал}}^{\text{своб атом}}(q/\kappa).$$

Величины P и κ включаются в число уточняемых МНК параметров. Привлекательность этой модели состоит в том, что, сохранив простоту сферически симметричного приближения, она позволяет приближенно учесть изменения в электронном строении атомов, вступивших в химическую связь, и получить численные оценки этих изменений. Так, случай $\kappa > 1$ соответствует сжатию электронной оболочки атома в кристалле, $\kappa < 1$ — ее расширению. Подчеркнем, что κ -техника тесно связана с квантовомеханическими преобразованиями подобия типа (2.24). Кроме того, можно установить связь между зависимостью величины κ от электронной заселенности атома и правилами Слейтера [230], согласно которым часто выбираются экспоненциальные параметры атомных орбиталей, служащих базисом в квантовохимических расчетах (см. ниже).

Важно отметить, что корреляция между параметрами в МНК не изменяет их смысла при использовании κ -техники. Это было установлено в работе [231] на примере тефрита Mn_2SiO_4 , где изучалось поведение величины $\sum_i w_i [|F| - |F_b|]_i^2$ при различных

состояниях ионизации атомов Si и O. На рис. 11 изображены соответствующие кривые, демонстрирующие зависимость этой величины от заряда на атоме O при фиксированных значениях зарядов на Si (величины зарядов на Mn(1) и Mn(2) уточнялись независимо для каждого шага вдоль оси абсцисс). Результирующая кривая имеет минимум, отвечающий минимуму функционала. При последующем одновременном уточнении зарядов всех атомов минимизируемая величина стремилась к тому же пределу, а заряды на атомах — к соответствующим ему значе-

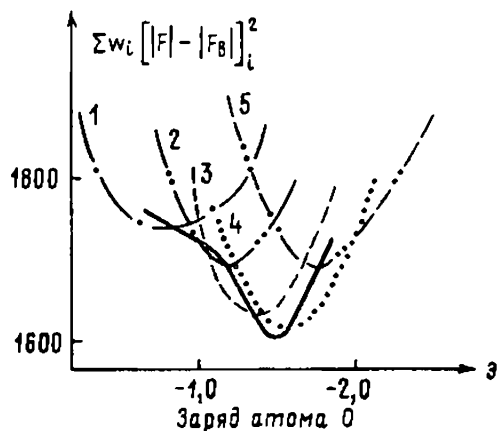


Рис. 11. Сходимость зарядового уточнения в Mn_2SiO_4 [231]:
 1 — нейтральный атом Si; 2 — Si^+ , 3 — Si^{2+} , 4 — Si^{3+} , 5 — Si^{4+} ; среднее значение заряда на атоме O по результатам одновременного уточнения всех параметров составляет $-1,43$ э

ниям. Можно заключить, что варьирование заряда не является лишь математическим трюком, а передает особенности строения кристалла.

Асферичность атомного электронного распределения иногда учитывают введением дополнительных рассеивающих центров. Обычно они располагаются в местах локализации электронов в межатомном пространстве, реже — в районе неподделанных пар электронов [232, 233] и описываются функциями гауссова типа. Характеристики этих гауссиан и их заселенности включаются в число варьируемых параметров МНК, однако к их интерпретации следует подходить осторожно. Бóльший физический смысл имеет модель Питча [234], объединившая введение рассеивающих центров на связях с идеями диэлектрической теории химической связи Филлипса—Ван-Вехтена [235]. В этой модели учтено, что электронный заряд в межатомном пространстве находится в экранированном поле атомных остовов и аналог атомной амплитуды рассеяния записан в виде

$$f = f_{\text{внутр}} + (1 - 4/n\varepsilon) f_{\text{вал}} + m f_{\text{связ}}$$

Здесь ε — диэлектрическая постоянная, $n=4$, если экранируются s - и p -электроны, и $n=2$, если экранируются только p -электроны, m зависит от направления отражения [234]. Такой подход применялся автором для изучения ряда свойств простых ионных кристаллов [236, 237].

3.4.4. Наиболее гибкая модель электронного строения кристалла использует мультипольное разложение атомных электронных плотностей. В рамках этой модели связанный атом в кристалле — «псевдоатом» — представляется в виде разложения по угловым гармоникам или их комбинациям, удовлетворяю-

щим локальной симметрии окружения. Это аналогично мультипольному разложению заряда в электростатике [122] — отсюда и название. Параметрами модели являются электронные заселенности мультиполей и экспоненциальные множители в их радиальных частях; они определяются МНК. Мультипольная модель позволяет, в принципе, получить аналитическое представление функции электронной плотности, хотя интерпретировать индивидуальные члены разложения удается далеко не всегда.

Известно несколько вариантов мультипольной модели [238—246], первый из которых был предложен, по-видимому, Конобеевским [238]. На первых порах использовалось беспараметрическое моделирование [239, 240]. Например, в работе [240] радиальные части мультиполей определялись из экспериментальных структурных амплитуд обратным фурье-преобразованием, как это было предложено в работе [247]. Такие модели особенно полезны в случае простых ионных кристаллов [240]; для более сложных соединений они не применялись.

Позднее для описания электронных плотностей органических кристаллов Хиршфельд использовал параметрическую мультипольную модель, в которой псевдоатом имеет вид [241]

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \sum_l C_l \delta \rho_l(\mathbf{r}, n_l). \quad (3.15)$$

Здесь ρ_0 обозначает электронную плотность свободного атома, а атомные деформационные функции имеют вид $\delta \rho_l(\mathbf{r}, n_l) = N_{n_l} R(\mathbf{r}, n_l) \cos^l \theta_k$ (n_l — показатель степени при r , θ_k — угол между радиусом-вектором \mathbf{r} и k -й осью координат, $l = 0, 1, 2, 3, 4$). Радиальные части этих функций $R(\mathbf{r}, n_l)$ выбираются в виде ОСТ или ОГТ. В другой модели, предложенной Стюартом [242], применено разложение валентной электронной плотности псевдоатома по действительным комбинациям угловых гармоник:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{внутр}}(\mathbf{r}) + \sum_l \sum_m \{ C_{lm} R(\mathbf{r}, n_l) P_l^m(\cos \theta) \cos m\varphi + B_{lm} R(\mathbf{r}, n_l) P_l^m(\cos \theta) \sin m\varphi \} \quad (3.16)$$

(P_l^m — присоединенный полином Лежандра, радиальные части — ОСТ). Эта последняя модель была впоследствии модифицирована Хансенем и Коппензом, которые также ввели в нее κ -технику [244]. Соответствующий псевдоатом в обратном пространстве имеет вид

$$f(\mathbf{q}) = f_{\text{внутр}}(\mathbf{q}) + P_{\text{вал}} f_{\text{вал}}(\mathbf{q}/\kappa_1) + \sum_{l=0}^L \Phi_l(\mathbf{q}/\kappa_2) \sum_{m=-l}^l P_{lm} y_{lm}(\mathbf{q}/|\mathbf{q}|). \quad (3.17)$$

Здесь $f_{\text{внутр}}$ и $f_{\text{вал}}$ — фурье-образы $\rho_{\text{внутр}}$ и сферически симметричной части валентной электронной плотности (монополя), Φ_l — преобразование Фурье—Бесселя радиальных частей выс-

ших мультиполей, y_{lm} — действительные сферические гармоникн. Электронные заселенности мультиполей $P_{\text{вал}}$ и P_{lm} , а также параметры χ_1 и χ_2 варьируются в МНК.

Имеется много аргументов в пользу применения мультипольной модели. Прежде всего, она более гибка по сравнению с

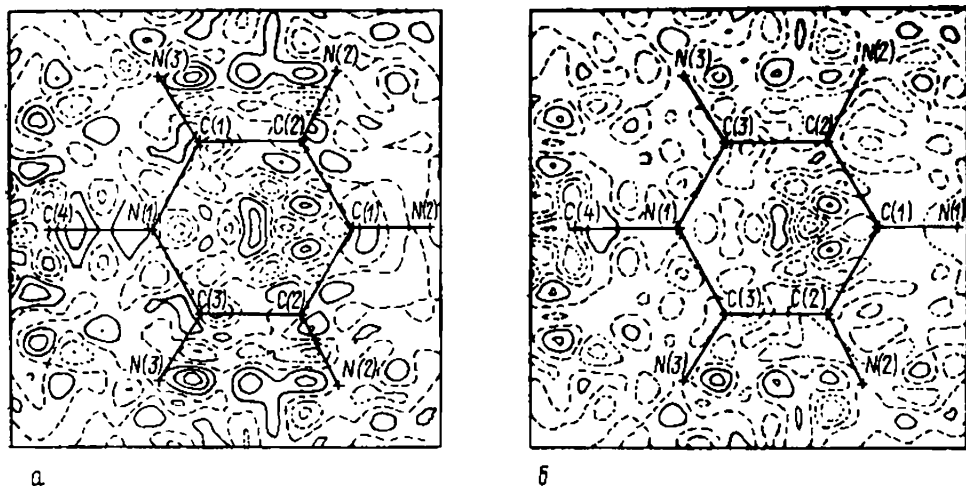


Рис. 12. Карты остаточной электронной плотности $\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{мульт}}$ для дицианометиллида пиридиния $C_8H_5N_3$, характеризующие гибкость мультипольной модели [248]:

а — модель [244], б — модель [241]; интервал между линиями $0,05 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

рассмотренными ранее. Это демонстрирует рис. 12, где изображены разностные функции вида $\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{мульт}}$ для кристалла дицианометиллида пиридиния $C_8H_5N_3$ [248], построенные в рамках моделей [241] и [244]. Оба типа мультипольного разложения хорошо передают особенности электронной структуры этого кристалла.

Важно, что сферические гармоники образуют базис неприводимого представления полной группы вращений, в силу этого псевдоатомы инварианты по отношению к вращениям и их электронная плотность не зависит от выбора локальной системы координат на атомных центрах. Поэтому псевдоатомы могут быть легко адаптированы к локальной симметрии окружения. (Соответствующие правила выбора их угловых частей для различных групп симметрии приведены в работе [249]). При переходе от одной системы координат к другой каждый коэффициент разложения необходимо лишь заменить линейной комбинацией коэффициентов, отвечающих тому же значению l . Далее, увеличивая длину разложения в (3.15) — (3.17), можно хорошо описать ρ в каждой точке ячейки; в квантовой химии это достигается применением расширенного базиса. И наконец, аналитическое представление функции электронной плотности значительно

упрощает задачу расчета зависящих от нее свойств кристаллов [250—252].

Преимущества мультиполюльной схемы заставили пристально взглянуть на физические предпосылки, лежащие в ее основе [245, 253]. Этот анализ выдвинул на первый план несколько пунктов, требующих особого внимания. Так, для правильного в квантовомеханическом смысле описания электронной плотности вблизи ядер атомов, необходимо обеспечить для экспериментальной электронной плотности выполнение асимптотического условия Като (2.18). Только в этом случае можно добиться корректного определения параметров тепловых колебаний и характеристик кристалла, зависящих от распределения электронов в этой области (например, градиента электрического поля кристалла на ядре); однако условие (2.18) выполняется лишь в модели Хиршфельда. Кроме этого, электронная плотность на ядрах должна удовлетворять уравнению Пуассона, для чего «главное квантовое число» радиальных функций мультиполей n_l (степень при r) должно быть не ниже порядка гармоник l [253]. Далее, введение κ -техники нарушает требование ортогональности мультиполей одного псевдоатома при описании плотности внутренних и валентных электронов функциями с одинаковыми значениями l [245]. Например, для монополей эта неортогональность существенно зависит от величины κ . Ее учет может повлечь за собой неправильное определение по МНК заселенности валентного монополя. На деле, однако, оказалось [245], что дополиительная ортогонализация в процессе уточнения не приводит к заметному изменению его результатов, поэтому можно использовать приближение, в котором это обстоятельство игнорируется.

Учет остальных аргументов привел авторов [245] к выводу, что оптимально строгая и гибкая мультиполюльная модель должна быть такой, чтобы совмещать максимально полный учет особенностей электронного распределения в области химической связи и возможность модификации внутренних электронных оболочек атома в кристалле. Для этого было предложено [245] добавить в разложение типа (3.17) монополюльный деформационный член

$$\delta\rho_0(r) = \left\{ C_0(N_0 + k_1(\xi)N_1r + k_2(\xi)N_2r^2) + \sum_{\substack{m>1 \\ n>m}} C_{mn}(-N_m r^m + N_n r^n) \right\} e^{-\xi r}.$$

(Здесь N_i — нормировочные константы, коэффициенты k_1 и k_2 содержат экспоненциальный множитель ξ , варьируемый вместе с заселенностями деформационных членов C). Это выражение по сути является линейной комбинацией ОСТ, а его конкретный вид продиктован совместным учетом условия Като и требования

сохранения заряда для деформационного монополя ($\int \delta\rho_0(\mathbf{r})dV = 0$). Применение такого псевдоатомного разложения показало [245], что оно существенно лучше описывает внутреннюю часть атома, чем это удавалось сделать в других моделях, что особенно важно для тяжелых атомов. Так, эта модель передает небольшое сжатие электронной плотности вблизи ядра в металлах, наблюдавшееся ранее на деформационных картах [229], позволяет уловить тонкие детали изменения электронной структуры атомов в ионных кристаллах, вызванные кристаллическим полем и т. д.

Имеется несколько программ для ЭВМ, реализующих мультипольные разложения. Это программы LSEXP [254], VALRAY-74 [255], MOLLY [244], DEFMA [245]; сравнение результатов, получаемых с помощью различных моделей, дано в работе [245].

3.4.5. Учет ангармоничности движения атомов в кристаллической решетке осуществляется введением дополнительных членов в функцию распределения для положений ядер. Это может быть сделано несколькими путями [191, 256—258].

Наибольшее распространение получил статистический метод Джонсона [256], применившего кумулянтное разложение теплового множителя, который в этом случае принимает вид

$$W = \exp \left[- \sum_{i,j} \beta^{ij} h_i h_j - i \sum_{i,j,k} \gamma^{ijk} h_i h_j h_k + \sum_{i,j,k,l} \delta^{ijkl} h_i h_j h_k h_l + \dots \right].$$

Здесь β^{ij} , γ^{ijk} и δ^{ijkl} — элементы тензоров, описывающих гармонические и ангармонические (3-го и 4-го порядков) тепловые колебания, h_i — индексы Миллера. Другие виды разложений и их сравнение даны в работе [257].

Основной недостаток кумулянтного разложения, присущий и некоторым другим моделям, — невозможность простой физической интерпретации получаемых параметров, к тому же, зависящих от температуры. По-видимому, более полезно было бы сформулировать задачу дифракционного изучения динамики решетки в терминах одночастичного эффективного потенциала, в котором находится ядро рассматриваемого атома [191]. Такие попытки сейчас делаются, но вопрос этот лежит вне круга рассматриваемых проблем (см., например, [258—260]). Что же касается формализма Джонсона, то решающее значение при использовании играет его удобство для расчетов на ЭВМ. Соединение его с мультипольной моделью получило название модели мультипольного ангармонического псевдоатома [245].

3.4.6. Применение гибких моделей, подобных модели мультипольного ангармонического псевдоатома, влечет за собой существенное увеличение числа варьируемых параметров в МНК. При небольшом числе измеренных отражений это может снизить статистическую достоверность результатов уточнения. Про-

стой способ контроля здесь подсказывает теория проверки линейных гипотез: соответствующих тест, предложенный Гамильтоном, подробно описан в работе [261]. Помимо этого, многократно увеличивается вероятность возникновения корреляционных зависимостей между определяемыми величинами. Она является следствием линейной зависимости базисных функций МНК в заданных точках обратного пространства и приводит к тому, что конструкционная матрица в нормальных уравнениях становится сингулярной (или почти сингулярной). В результате оказывается возможным определить по МНК лишь линейные комбинации параметров, а не их величины по отдельности, и таким образом, эти параметры теряют приписываемый им смысл, а эффективность применения сложных моделей в МНК понижается. Другое обстоятельство, осложняющее уточнение, связано с тем, что при решении нормальных уравнений из-за плохой обусловленности конструкционной матрицы ошибки, содержащиеся в экспериментальной информации, чрезмерно умножаются в вычисленных коэффициентах [262].

Выход из положения может быть найден с помощью современных методов вычислительной математики. Например, весьма эффективным здесь оказывается применение сингулярного разложения матриц [262], позволяющего увеличить корректность определения параметров модели в условиях сильной корреляции между ними. Этот метод хорошо разработан математиками, существуют стандартные программы для ЭВМ [262], которые можно соединить с комплексами программ для обработки дифракционных данных [263]. Результаты применения метода к определению зарядов атомов в кристалле CaF_2 с помощью x -техники содержит табл. 3 [185]. По всему массиву дифракци-

Таблица 3

Электронные и тепловые параметры атомов в кристалле CaF_2 , найденные уточнением с применением метода сингулярного разложения [185]

Параметр	Ca	F
Фактор Дебая—Валлера B , Å^2	0,63 [0,60(1)]*	0,81 [0,80(2)]*
Заряд на атоме, e	1,58	-0,79
x	1,05	0,94

* В скобках приведены тепловые параметры, найденные без применения x -техники

онных данных (52 отражения, $\sin \theta/\lambda \leq 1,1 \text{ Å}^{-1}$) одновременно уточнялись тепловые параметры атомов, их x -коэффициенты и электронная заселенность атома F; заряд атома Ca определялся из условия электронейтральности кристалла. В первом цикле

уточнения число обусловленности матрицы нормальных уравнений МНК было равно 1245, а после применения метода сингулярного разложения оно стало равным 25,8, т. е. уменьшилось на два порядка, в то же время R -фактор возрос от 0,020 до 0,027. Подчеркнем, что наличие электронных параметров мало изменило величины тепловых параметров, хотя именно между ними и наблюдается обычно максимальная корреляция. Более того, электронные характеристики не изменились после включения в уточнение не равной нулю компоненты тензора 3-го ранга, описывающей ангармоничность теплового движения атома F. Перечисленные факты свидетельствуют в пользу применения метода сингулярного разложения матриц (или других методов теории регуляризации) в прецизионных структурных исследованиях.

Пока остается неясным, как оценивать погрешность результатов уточнения параметров моделей при использовании метода сингулярного разложения матриц, ибо обычно вычисляемые среднеквадратичные отклонения этих величин не имеют в нем традиционного смысла (именно поэтому результаты в табл. 3 даны без указания погрешностей).

Представляется также перспективным применение при уточнении так называемого гарантирующего подхода к задачам оценивания [264], когда пределы, в которых могут изменяться ошибки информации, задаются с самого начала: это особенно полезно в реальной ситуации неточного знания погрешностей дифракционных данных. Широкое применение этих и других подходов к задаче позволило бы существенно продвинуться на пути внедрения в практику прецизионных рентгенодифракционных исследований сложных многопараметрических моделей, хорошо передающих особенности электронного строения кристаллов.

Другой путь состоит в применении «внешних» (по отношению к МНК) физических ограничений, а также сведений, получаемых с помощью независимых физических методов. Так, например, было предложено использовать как ограничения в мультипольной модели Хиршфельда значения градиента электрического поля на ядрах системы, получаемые методом ядерного квадрупольного резонанса [265]. Изучение подхода на примере AlPO_4 и других соединений [266] показало, что при этом улучшается сходимость уточнения зарядовых параметров модели. Аналогичные соображения могут быть использованы для привлечения данных по эффекту Мёссбауэра, ЭСХА и т. п.

Следует отметить, что рассматриваемые приемы повышения надежности результатов уточнения могут не всегда привести на практике к желаемому улучшению. Например, было предложено [267] использовать в МНК ограничение, диктуемое теоремой Гельмана—Фейнмана, согласно которой электрическое поле на каждом из ядер должно быть равно нулю. Для этого в мульти-

польное разложение Хиршфельда [241] были добавлены дипольные члены с варьируемыми электронными заселенностями и экспоненциальными множителями. Однако практическое применение подхода к изучению электронной плотности тетрафторотерефталонитрила $C_6N_2F_4$ показало [267], что включение такого ограничения не изменяет ни R -фактор ($R=0,01893$), ни ДЭП. Одновременно была отмечена сильная корреляция между параметрами дополнительных функций и координатами атомов. В табл. 4 показаны вклады в электрические поля на ядрах

Таблица 4

Электрическое поле (э. \AA^{-2}) на ядрах атомов в кристалле $C_6N_2F_4$ [267]: вклады от молекулы E_p , деформационной электронной плотности E_δ и дополнительных дипольных членов $E_{\text{дип}}$, обеспечивающих выполнение теоремы Гельмана—Фейнмана*

Атом	E_p	Уточнение без ограничений E_δ	Уточнение с дополнительными дипольными членами	
			E_δ	$E_{\text{дип}}$
C (1)	0,143	-0,546 (73)	-0,539 (69)	0,396
C (2)	0,031	-0,693 (172)	-0,703 (169)	0,672
C (3)	-0,240	0,776 (139)	0,773 (145)	-0,533
F	0,314	1,588 (327)	1,532 (319)	-1,845
N	0,640	0,613 (421)	0,613 (431)	-1,252

* По теореме Гельмана—Фейнмана $E_p + E_\delta + E_{\text{дип}} = 0$; $\sigma(E_{\text{дип}}) = \sigma(E_\delta)$.

атомов как от стандартных мультиполей, входящих в разложение Хиршфельда, так и от дополнительных дипольных членов. Можно видеть, что наличие последних не изменяет электрическое поле на ядрах даже на величину одного стандартного отклонения. Как заметил автор [267], предложенный прием может оказаться полезным лишь при использовании очень точных нейтронных дифракционных данных как источника координат атомов.

Помимо указанных, в МНК могут применяться дополнительные условия, диктуемые симметрией (например, равенства параметров, описывающих химически эквивалентные части молекул), или ограничения на компоненты тензора тепловых колебаний из-за жесткости связи, как это было предложено в работе [268]. Практически общепринятым стало соблюдение требования электронейтральности кристалла.

Все перечисленные меры служат не только цели уменьшения корреляции между параметрами. Не менее важно, что они повышают уровень «физичности» модели и делают получаемую с ее помощью функцию электронной плотности более достоверной

в различных областях пространства. Следовательно, эта функция становится пригодной для расчета и изучения большего числа свойств, чем это было бы без учета ограничений. Вполне вероятно, что это достигается ценой увеличения невязок в МНК. Однако этого опасаться не следует: здесь происходит своеобразная «фильграция» погрешностей в дифракционных данных, когда случайная «рябь» в ρ не охватывается моделью. В этом состоит дополнительное преимущество аналитического представления ρ . Чтобы проиллюстрировать это положение, сравним деформационные плотности для C_6H_4 [244], полученные фурье-методом и синтезом из мультипольной модели (рис. 13): в последнем случае налицо исчезновение мелких пиков, не связанных с особенностями электронной структуры этого соединения.

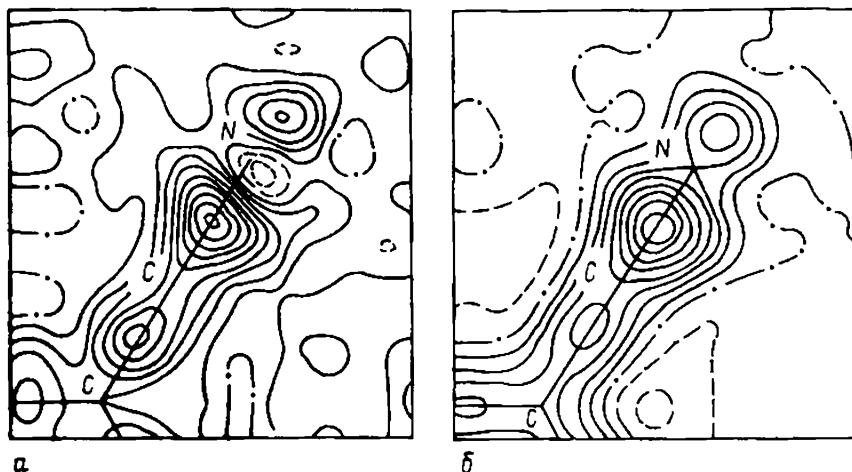


Рис. 13. Сравнение деформационной (а) и мультипольной деформационной (б) электронных плотностей в тетрагидроэтилене C_6H_4 [244]; интервал между линиями $0,10 \text{ э}\cdot\text{А}^{-3}$

3.4.7. Важную роль в практической реализации МНК играет выбор весовой схемы. По мере развития рентгеноструктурного анализа и изменения характера его задач менялись взгляды на эту проблему (см. [269]), и тем не менее установившейся точки зрения здесь пока не существует. Хорошо известно [270], что для корректности МНК оценок параметров модели необходим учет корреляций погрешностей измеряемых величин. (Напомним, что дисперсия уточняемого параметра x_i определяется по формуле

$$\sigma^2(x_i) = \left(N_{ii}^{-1} \sum_j w_j \Delta_j^2 / (n - m) \right),$$

а ковариация между параметрами x_i и x_k равна

$$\text{cov}(x_i, x_k) = \left(N_{ik}^{-1} \sum_j w_j \Delta_j^2 / (n - m) \right).$$

Здесь $\Delta_j = |F_j| - |F_{j,n}(\{x_i\})|$, n — число отражений, включенных в уточнение, m — число уточняемых параметров, $N_{i,k}$ — матрица нормальных уравнений МНК). Однако указанные корреляции весьма сложны и их установление и включение соответствующих численных характеристик в диагональные элементы весовой матрицы МНК вызывает значительные трудности. Именно поэтому обычно принимают, что эта матрица имеет диагональный вид, а веса индивидуальных отражений выбирают обратно пропорциональными оценкам их дисперсий (см. выше). Предполагается, что при внесении поправок в структурные амплитуды их взаимное влияние сведено к минимуму и что заложенная в уточнение теоретическая модель изъянов не имеет.

К сожалению, оба эти предположения часто излишне оптимистичны. Этому обстоятельству уделялось до сих пор слишком мало внимания в литературе, хотя обсуждение точности результатов присутствует в каждой опубликованной работе. По-видимому, применение методов регрессионного анализа [271] поможет со временем разобраться в этом малоизученном вопросе.

3.4.8. Существует возможность проверить после обработки дифракционные данные на отсутствие значимых систематических ошибок, корректность модели и правильность выбора весовой схемы. Для этой цели предложено на основании статистических аргументов [272] строить график, на котором распределение полученной экспериментально упорядоченной по мере возрастания величины

$$\delta R = \Delta / \sigma(F)$$

сравнивается с нормальным распределением δR .

В идеальном случае этот график представляет собой прямую линию, пересекающую под углом 45° начало координат. Отклонения от линейности и смещение графика от нуля свидетельствуют о неправильном определении величины масштабного множителя и указывают на присутствие других систематических ошибок в данных или на неадекватность модели, а изменение угла наклона является следствием неправильной оценки дисперсий структурных амплитуд. Пример δR -графика для рубина [273] дан на рис. 14. Он подтверждает пригодность обсуждавшейся ранее «высокоугловой» модели уточнения для определения структурных параметров кристалла. Полезность построения таких графиков несомненна; к сожалению, они могут лишь указать на факт существования ошибок в данных или в модели, не позволяя их локализовать. Впрочем, даже это не так уж мало.

Полезным точечным индикатором качества уточнения (вместе с традиционными факторами расходимости) являются также величины

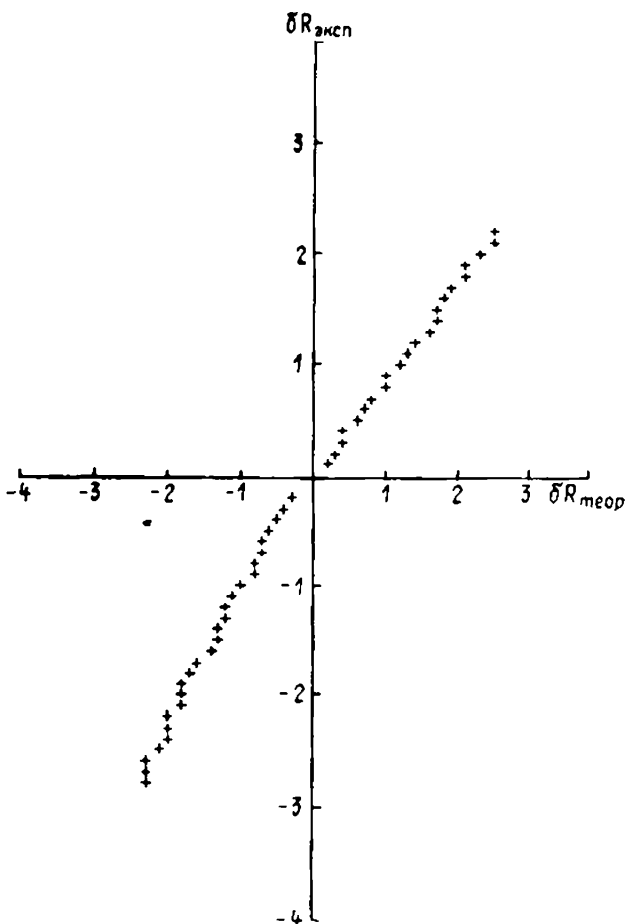


Рис. 14. График функции δR , построенный по результатам высокоуглового уточнения рубина [273]: $\delta R_{\text{эксп}}$ — отвечает экспериментальному, а $\delta R_{\text{теор}}$ — теоретическому (нормальному) распределению δR

$$S = \left[\left(\sum_{hkl} w(hkl) \Delta^2(hkl) \right) / (n - m) \right]^{1/2}.$$

Можно показать, что для полной и корректной модели $S^2 \rightarrow 1$ [270]. Таким образом по близости S к единице можно судить о степени адекватности использованной модели (включая весовую схему).

3.5. Восстановление функции электронной плотности и характеристик электростатического поля из рентгенодифракционных данных

3.5.1. После того, как модули структурных амплитуд выделены из результатов дифракционных измерений, а их фазы рассчитаны с помощью, например, модели мультипольных ан-

гармонических псевдоатомов, задача синтеза электронной плотности сводится к построению ряда Фурье. Коэффициентами ряда и будут эти структурные амплитуды.

$$\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{q}=-\infty}^{\mathbf{q}=\infty} F(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Исключительно важно, что функция ρ (3.18) является N -представимой, поскольку она удовлетворяет фундаментальному условию (2.17). Применение записанного выше простого линейного преобразования на первый взгляд не может вызвать никаких затруднений. Между тем, имеются два обстоятельства, требующие специального рассмотрения. Первое из них связано с тем, что число получаемых из эксперимента структурных амплитуд $F(\mathbf{q})$ необходимо ограничено предельной сферой отражений: максимальное доступное измерению отражение соответствует величине $2/\lambda$, если отвлечься от аппаратных возможностей и отражательной способности кристалла (λ — длина волны излучения). Таким образом, приходится «рассматривать» функцию электронной плотности через небольшое «окно» в обратном пространстве, и ряд (3.18) оказывается ограниченным. Результатом этого является нарушение выполнения условия (2.17), а также возникновение на синтезе $\rho(\mathbf{r})$ ложных максимумов и минимумов (так называемая дифракционная рябь), сильно искажающих картину и требующих если не устранения, то ослабления. Кроме того, этот эффект оказывается тесно связанным с пределом разрешения деталей электронной плотности на фурье-синтезах [204, 220]. Например, простое наращивание ряда Фурье за счет добавления в сумму рассчитанных значений структурных амплитуд приводит к возрастанию дисперсии электронной плотности и может ликвидировать достигнутое разрешение. Второе из упомянутых выше обстоятельств состоит в необходимости учета того факта, что структурные амплитуды содержат случайные ошибки и в силу этого суммирование приближенных величин в (3.18) неустойчиво [274].

Эти проблемы послужили в последние годы предметом ряда исследований [229, 274—277]. Так, для сглаживания дифракционной ряби было предложено [274—277] вводить в ряд (3.18) σ -множители Ланцоша [278], имеющие вид

$$\sigma(hkl) = \pi^{-3} \prod_i \left(\frac{N_i}{h_i} \sin \pi \frac{h_i}{N_i} \right), \quad h_i = h, k, l.$$

Здесь h, k, l — индексы Миллера, $1/N_i$ — интервал сглаживания. Величины N_i могут быть найдены исходя из значений hkl на границе сферы отражений [279], хотя имеются и другие рецепты их выбора [276, 277]. Введение σ -множителей в (3.18) эквивалентно усреднению функции $\rho(\mathbf{r})$ по некоторому объему.

Это эффективный сглаживающий прием для межатомного пространства, что отчетливо показано на рис. 15. К сожалению, одновременно еще более занижается величина электронной плотности вблизи ядра.

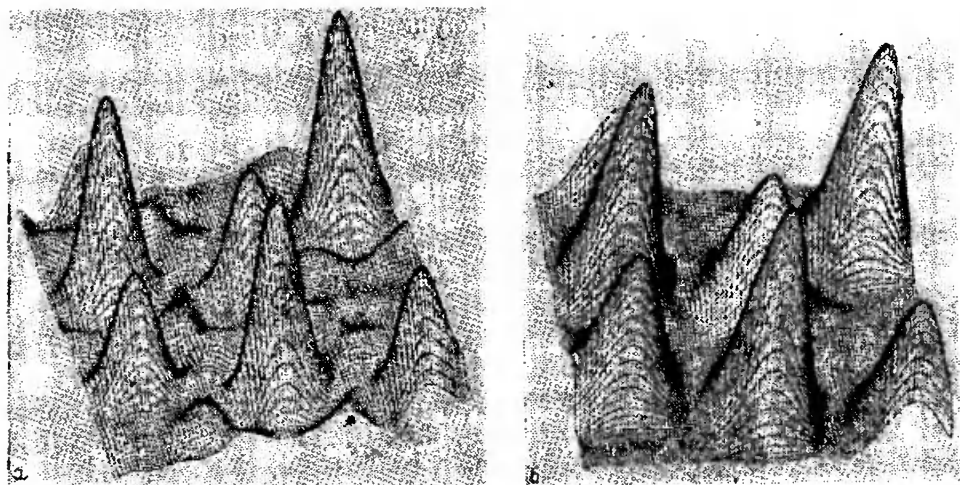


Рис. 15. Карты полной электронной плотности в кристалле MgF_2 (плоскость (110), $(\sin \theta/\lambda)_{\text{макс}} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$) без коррекции (а) и с коррекцией на эффект обрыва ряда Фурье (б). Сглаживающее действие σ -множителей хорошо проявляется на краях рисунка

Другой способ устранения эффектов обрыва ряда, лишенный недостатков σ -множителей, предложен недавно в работе [280], где используется сплайн-разложение экспериментальной электронной плотности, представляемой в виде свертки «правильной» плотности с функцией разрешения. Последняя есть фурье-образ шара в обратном пространстве; размеры шара определяются максимальным значением вектора рассеяния для измеренных отражений. Рассчитав моменты функции разрешения, можно из коэффициентов сплайна, аппроксимирующего экспериментальную ρ , вычислить новые коэффициенты для искомой функции. Действенность этого метода иллюстрирует приведенный в работе [280] пример коррекции на эффект обрыва ряда Фурье ($\sin \theta/\lambda \leq 1,0 \text{ \AA}^{-1}$) размытой тепловым движением электронной плотности сферически симметричного атома углерода (рассматривалось аналитическое выражение функции ρ_0 этого атома, усредненной по нескольким дифракционным измерениям). Чтобы приблизить пример к реальной ситуации, в исходные данные (ρ_0) были внесены погрешности величиной 2%. Затем ρ_0 аппроксимировалась сглаживающим сплайном на равномерной сетке узлов в интервале $0 \leq r \leq 1,5 \text{ \AA}$ и рассчитывалась восстановленная функция ρ_s . Обе эти функции изображены на рис. 16, где они сравниваются с «точной» функцией ρ в

данном примере известной. Как видно из рис. 16, около атомно-го ядра, где эффект ряда проявляется особенно сильно, метод дает очень близкий к правильному результат. Одновременно обеспечивается надежное восстановление электронной плотности и в других областях атома. Факторы расходимости $R = \frac{\sum_i |\rho_i - \rho_i'|}{\sum_i \rho_i}$ ($\rho' = \rho_b, \rho_c$) для функций ρ_b и ρ_c , вычисленные

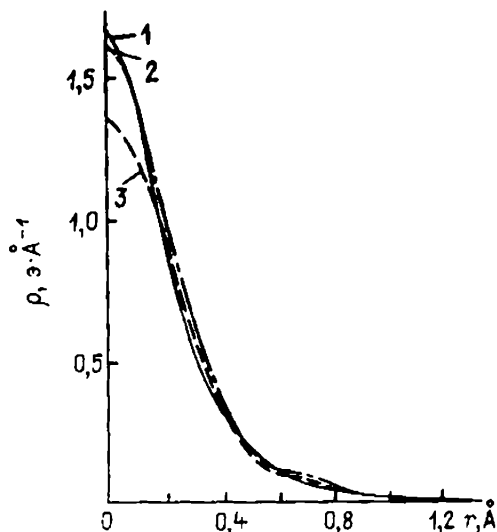


Рис. 16 Сплайн-коррекция электронной плотности атома С на эффект обрыва ряда Фурье [280]:

1 — «точная» электронная плотность ρ ; 2 — скорректированная электронная плотность, ρ_c ; 3 — «экспериментальная» электронная плотность, построенная по данным нескольких инфракрасных экспериментов

в узлах сплайна, составляют 0,113 и 0,078 соответственно. Важно, что описанный метод сплайн-коррекции электронной плотности на обрыв ряда Фурье является одношаговым. Это допускает его использование на разных стадиях анализа электронного распределения по дифракционным данным. Так, этот метод может быть применен для устранения обрыва ряда при оценке электронных зарядов катионов в ионных кристаллах численным интегрированием электронной плотности. Например, в кристалле NaF непосредственное интегрирование дает заряд иона Na^+ , равный +1,8э, тогда как после сплайн-коррекции заряд становится равным +0,95 э. Очевидно, что последний результат более близок к действительности.

Наличие случайных погрешностей в экспериментальных структурных амплитудах можно учесть на основе теории регуляризации [274] или минимизацией разности $\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{модель}}$ [228]. Оба подхода приводят к необходимости включения в

ряд Фурье «фильтрующих» множителей $M(\mathbf{q})$, зависящих от величин $\sigma^2(F)$. Эти множители имеют вид

$$M(\mathbf{q}) = \begin{cases} |F|^2 / (|F|^2 + \sigma^2(F)) & F > \beta\sigma(F) \\ 0 & F \leq \beta\sigma(F) \end{cases}$$

Если случайные ошибки распределены по нормальному закону (что можно проверить построением δR -графика [272]), то $\beta \cong 3$ [281]. Важным аргументом в пользу применения фильтрующих множителей является то, что дисперсия функции электронной плотности после фильтрации всегда меньше, чем до нее. Заметим, что это сопровождается понижением в целом высот пиков электронной плотности, симбатным погрешностям в экспериментальных данных.

Усреднением по набору M -множителей, можно получить критерий прецизионности всего дифракционного материала. Для этой цели в [279] было предложено соотношение

$$P = (1/N) \sum_i^N \left(1 - \frac{\delta_i^2}{2(1 + 2\delta_i^2)} \right), \quad (3.19)$$

в котором $\delta_i = \sigma(F_i)/F_i$ — относительная ошибка для i -й измеренной структурной амплитуды, N — число отражений. По близости P к единице можно судить о качестве массива экспериментальных данных.

Все сказанное в отношении построения функции $\rho(\mathbf{r})$, максимально свободной от погрешностей, в полной мере касается и введенной в разделе 2.3.3 функции деформационной электронной плотности (2.19), которая на языке структурных амплитуд может быть записана в виде

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = (1/V) \sum_{\mathbf{q}} \{F(\mathbf{q}) - \bar{F}(\mathbf{q})\} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Здесь $\bar{F}(\mathbf{q})$ есть фурье-образ промолскулы, атомы которой колеблются таким же образом, как и атомы в кристалле. Чтобы сохранить данную в разд. 2.3.3 интерпретацию ДЭП, необходимо вычислять $\bar{F}(\mathbf{q})$ по результатам высокоуглового уточнения ($X-X$ -схема), применяя наилучшим образом вычисленные атомные амплитуды для свободных атомов. Тогда $\delta\rho$ будет описывать перераспределение электронов в системе, вызванное вступлением атомов в химическую связь.

Хотя ДЭП существенно меньше подвержена эффектам обрыва ряда, тем не менее они проявляются в занижении величин пиков ДЭП в области химической связи и неподеленных электронных пар. Расчеты, проделанные в работе [282], показывают (рис. 17), что величины этих пиков по мере включения в ряд (3.19) членов, отвечающих более высоким значением $\sin \theta/\lambda$, стремятся к своим асимптотическим значениям при бесконечном разрешении. Отметим, что применение σ -множителей для устранения в ДЭП эффектов обрыва ряда проблематично, поскольку

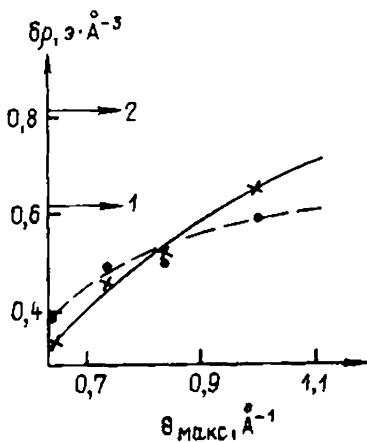


Рис. 17. Изменение величин пиков деформационной электронной плотности в N-оксиде п-нитропиридина как функция угла отсечки дифракционных данных θ_{\max} [282]. Штриховая линия — средние значения пиков в связях С—С и С—N, непрерывная — средние значения пиков неподеленных электронных пар O. Стрелки — значения этих пиков при бесконечном разрешении.

1 — на связях, 2 — у неподеленных пар электронов

результатом будет сглаживание этой рельефной функции, нивелирующее ее особенности.

3.5.2. Распределение электростатического потенциала в кристалле также может быть получено из дифракционных данных. Для этого объединим выражения (2.20), (2.21) и (3.18) и получим

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i Z_i / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| - \frac{4\pi}{V} \sum_q \frac{F(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|^2} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

В этом соотношении ряд Фурье сходится значительно быстрее из-за множителя $|\mathbf{q}|^{-2}$: модельные расчеты показывают [283], что вполне достаточно ограничиться членами, заключенными внутри сферы отражений радиусом $1,25 \text{ \AA}^{-1}$, чтобы получить электростатический потенциал с точностью не хуже 1%. Возникающая в (3.21) сингулярность при $\mathbf{q} = 0$ отражает тот факт, что электростатический потенциал может быть вычислен лишь для нейтральных систем.

Более информативен с позиций определения деталей кристаллического поля деформационный электростатический потенциал (ДЭСП) [128, 284]

$$\delta V(\mathbf{r}) = -(4\pi/V) \sum_q \left\{ \frac{F(\mathbf{q}) - \bar{F}(\mathbf{q})}{|\mathbf{q}|^2} \right\} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}).$$

С физической точки зрения этот потенциал характеризует электростатическое поле, которое в сумме с полем молекулы (прокристиалла) обеспечивает устойчивую равновесную конфигурацию системы. Величина и знак $\delta V(\mathbf{r})$ показывают, насколько отличается потенциал в каждой точке кристалла от суперпозиции потенциалов невзаимодействующих атомов. При построении ДЭСП потенциал, обусловленный избыточной плотностью электронов, может быть принят за отрицательный. Карта ДЭСП кристалла фенакита Be_2SiO_4 [185], содержащая сечение, проходящее через атомы Si, Be(1) и Be(2), изображена на

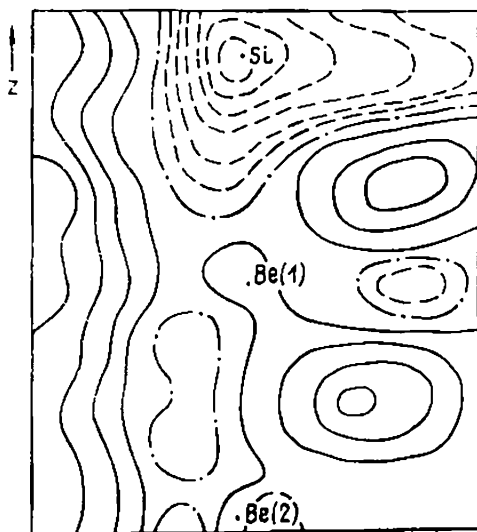


Рис. 18. Деформационный электростатический потенциал в Be_2SiO_4 [185]. Сечение в плоскости, содержащей атомы Si, Be (1) и Be (2); изолинии проведены с шагом $0,09 \text{ э} \cdot \text{А}^{-1}$, непрерывные линии соединяют точки с недостаточным по отношению к свободным атомам электронным потенциалом

рис. 18. Можно видеть, что потенциал на ядрах атомов имеет разные знаки, причем его отрицательное значение на Si существенно превышает положительные значения на Be(1) и Be(2). В совокупности с отрицательной величиной ДЭСП на атомах O, наблюдаемая картина отвечает связанному состоянию: согласно теореме Политцера—Парра (2.26) энергия кристалла при этом должна быть отрицательной.

Представляет интерес распределение ДЭСП в пространственном «канале», проходящем в Be_2SiO_4 вдоль оси z . Рис. 18 показывает, что в канале превалирует ядерная часть электростатического потенциала; вдоль оси канала наблюдаются небольшие вариации величины ДЭСП. Их, по-видимому, можно связать с возможными местами локализации примесей в структуре. Кроме того, информация о деталях ДЭСП важна для развития методов расчета оптических характеристик кристаллов [285].

3.5.3. Используя дифракционные данные, можно рассчитать значения других функций, характеризующих электростатическое поле в кристалле [117, 283]: напряженности электрического поля E , его градиента и т. д. Важность этой информации трудно переоценить. Однако не все эти характеристики могут быть наглядно представлены. Для векторных величин еще возможно графическое представление в виде двухмерного набора контуров для векторов с одинаковыми модулями или проекций век-

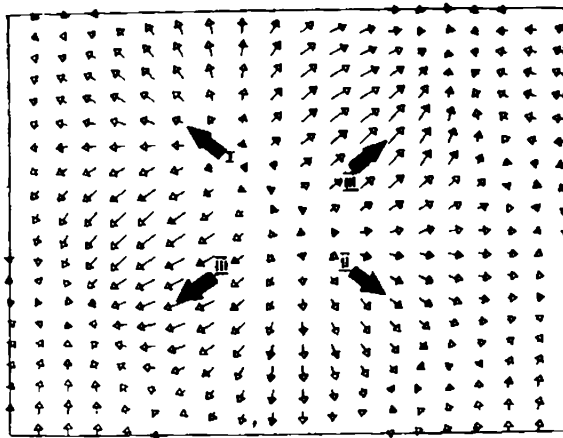


Рис. 19. Фрагмент проекции вектора $\nabla\delta\rho$ на плоскость (110) в алмазе [117]. Стрелки — направления к тетраэдрической пустоте (I), к ближайшему (II) и более удаленным (III) атомам С, лежащим в этой плоскости

торов в некотором сечении на соответствующую плоскость. Последний случай иллюстрирует рис. 19, где изображена такая картина для вектора $\nabla\delta\rho(\mathbf{r})$ в алмазе [117]. Соответствующее аналитическое выражение для проекций вектора имеет вид

$$|[\nabla\delta\rho(\mathbf{r})]_j| = -(i/V) \sum_{\mathbf{q}} \delta F(\mathbf{q}) q_j \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad j = x, y, z.$$

Аналогичные выражения легко получить и для других характеристик. Однако тензорные величины уже не могут быть изображены простым образом; возможно их более целесообразно использовать в численных расчетах.

Уместно заметить, что фильтрующие и сглаживающие множители необходимо применять и на этой стадии обработки информации для повышения ее достоверности [286, 287].

3.5.4. Простой путь к расчету электрических свойств кристаллов открывает использование модельных электронных плотностей, например, мультипольных, поскольку их параметры аналитически связаны с характеристиками этих свойств. На это было указано в работах [250, 283], а первые модельные расчеты для двухатомных молекул привели к обнадеживающим результатам [288—290]. С практической точки зрения наиболее интересно применение такого подхода к определению градиента электрического поля на ядрах системы при помощи дифракционных данных [291—292]. Этот вопрос и методы расчета электрических моментов РЭП будут подробно рассмотрены ниже.

3.6. Определение численных характеристик электронного распределения

3.6.1. Анализ распределения электронной плотности и связанных с ней функций с помощью фурье-методов дает исключительно полезную полуколичественную информацию о деталях строения кристаллов. Выражение «полуколичественная информация» применено здесь потому, что наличие неотделимых эффектов теплового движения в функции $\rho(r)$ существенно снижает полезность численных оценок. Для того чтобы избежать этого, необходимо использовать параметрические модели, в которых эффекты теплового движения и особенности электронной структуры разделяются. Это возможно по следующей причине: функция распределения для положений ядер $t(R)$ имеет (в простейшем случае) квадратичную зависимость от расстояния R в экспоненте, тогда как радиальная зависимость функции электронной плотности обычно описывается выражением $r^n \exp(-ar)$. Поэтому эти функции по-разному зависят от вектора рассеяния q и могут быть разделены в обратном пространстве. Кроме того, тепловое движение можно хорошо выделить на основании его анализа при разных температурах (в предположении неизменности электронного распределения и отсутствия фазовых переходов). Наличие адекватного описания для тепловых эффектов позволяет получить численные характеристики РЭП, относящиеся к статическому случаю. Это делает законным сравнение их с результатами теоретических расчетов, если таковое осуществляется.

3.6.2. В разд. 3.4 был по сути уже затронут вопрос определения численных характеристик электронного распределения, поскольку последние как раз и являются параметрами моделей МНК. Добавим теперь, что эти параметры не допускают прямого сравнения с результатами квантовохимических расчетов, поскольку последние получают в рамках других моделей — обычно в приближении МО ЛКАО. Кроме того, авторами описанных подходов было упущено из виду одно принципиально важное обстоятельство, на котором следует остановиться подробнее [110].

Исследуемая функция — $\rho(r)$ — описывает основное состояние фермионной квантовой системы — электронов в кристалле. Квантовая механика требует, чтобы этот ансамбль электронов подчинялся статистике Ферми—Дирака, что эквивалентно требованию выполнения принципа Паули. Квантомеханическая природа исследуемого объекта накладывает, таким образом, определенные ограничения на численные характеристики электронного распределения, определяемые из рентгеновских дифракционных данных при помощи вариационной процедуры. И хотя природа минимизируемого функционала здесь отлична от энергетического функционала в квантовой химии (см. выше

разд. 2.3), на этом пути также возникает проблема N -представимости [78]. Ясно, что ограничения, диктуемые принципом Паули, должны учитываться при определении численных характеристик РЭП в виде некоторых дополнительных условий. В противном случае физическая интерпретация получаемых параметров может оказаться бессмысленной. Например, модельные расчеты для атома водорода, выполненные в работе [293], показали, что электронная плотность, восстановленная по МНК из дифракционных данных без наложения упомянутых квантовомеханических ограничений, может оказаться отрицательной вблизи ядра; при этом величина R -фактора, равная 0,009, свидетельствует о хорошем качестве подгонки МНК.

Отмечено единство квантовомеханических требований, предъявляемых к функции $\rho(\mathbf{r})$, получаемой из разных принципов, имеет глубокий смысл. Действительно, это лишь два различных приближения к «правильной» функции электронной плотности, и получаемые с их помощью характеристики исследуемой системы должны быть близки. Квантовая механика дает наиболее корректное описание этих свойств и ее законы не должны нарушаться при их определении. В то же время простая аппроксимация МНК $\rho(\mathbf{r})$, проводимая как формальная операция, может привести к появлению нефизических решений.

3.6.3. Если обратиться под этим углом зрения к рассмотренным выше моделям электронного распределения, то можно заключить, что для них не существует указанных дополнительных условий, обеспечивающих сохранение физического смысла для определяемых численных характеристик (либо они неизвестны). В то же время существует подход, позволяющий строго и последовательно учесть квантовомеханические требования при анализе экспериментального РЭП. По своей сути этот подход аналогичен схеме Хартри—Фока—Рутана (ХФР) [2] и состоит в следующем. Функция $\rho(\mathbf{r})$, отвечающая однодетерминантной волновой функции, может быть представлена с помощью (2.10) и (2.14) в виде разложения

$$\rho(P_{ij}, \mathbf{r}) = 2 \sum_{ij} P_{ij} \Psi_i(\mathbf{r}) \Psi_j^*(\mathbf{r}), \quad (3.22)$$

в котором Ψ_i — атомные орбитали, образующие ортогональный набор (множитель 2 указывает, что (3.22) записано для систем с замкнутыми электронными оболочками, сумма берется по всем АО всех атомов). Коэффициенты разложения P_{ij} составляют матрицу \hat{P} , называемую в квантовой химии матрицей зарядов — порядков связей [78]. Эта матрица полностью характеризует исследуемую систему и позволяет рассчитывать ее свойства квантовомеханическими методами [2, 78]. Было предложено [294] искать величины P_{ij} , минимизируя функционал

$$\Phi = \int \{\rho(\mathbf{r}) - \rho(P_{ij}, \mathbf{r})\}^2 dV = \frac{1}{V} \sum_q \{F(q) - F(P_{ij}, q)\}^2. \quad (3.23)$$

При этом первоначально [294—299] было упущено из виду то обстоятельство, что коэффициенты P_{ij} не являются независимыми, а связаны [2,78]

$$\hat{P}^2 = \hat{P}. \quad (3.24)$$

Это нелинейное соотношение, следующее из (2.15), является необходимым и достаточным условием того, что коэффициенты P_{ij} описывают N -представимое слейтеровским детерминантом основное состояние электронной системы в выбранном базисе АО. Игнорирование (3.24) может привести к тому, что полученная из эксперимента матрица \hat{P} не будет иметь физического смысла. Таким образом ясно, что минимизация функционала (3.23) должна проводиться с учетом ограничений, накладываемых условием (3.24).

Специфика рассматриваемой задачи состоит в том, что дифракция рентгеновских лучей дает информацию лишь о диагональных членах одноэлектронной бесспиновой матрицы плотности $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Между тем, в орбитальном приближении (2.10) при выборе базиса возникает матрица \hat{P} , отвечающая всей матрице плотности, а не только ее диагонали. К тому же, ограничение (3.24) также имеет силу для всех элементов матрицы плотности.

Имются и дополнительные причины для наложения рассматриваемых ограничений. Дело в том, что разложение (3.22) является переопределенным. Это приводит к тому, что возникает линейная зависимость произведений ψ, ψ^* и как следствие — корреляция между определяемыми параметрами. Корреляция еще более усугубляется близостью величин вкладов в рассеяние рентгеновских лучей орбитальных компонент типа s^2 и $\sum_i (p_i)^2$

в базисе ОСТ. Учет жесткого условия (3.24) нарушает эту линейную зависимость и существенно снижает корреляцию параметров. К тому же уменьшается число независимых параметров в матрице \hat{P} [108], которое без учета условия (3.24) равно $m(m+1)/2 - 1$, а после учета становится равным $(m-n)n$ (n — число молекулярных орбиталей, m — размер базиса).

На необходимость учета условия идемпотентности (3.24) при экспериментальном определении \hat{P} было обращено внимание в работах [108, 109], авторы которых предложили разные методы обработки дифракционных данных. Один из этих методов [109, 300—301] состоит в варьировании функционала (3.23) по \hat{P} с учетом соотношения (3.24). В процессе вывода основных уравнений принимается во внимание следующее из (3.24) ограничение на вариацию $\delta \hat{P} = \hat{P} \delta \hat{P} + \delta \hat{P} \hat{P}$, благодаря чему с помощью техники проекционных операторов [78] для определяемой из эксперимента матрицы \hat{P} удастся получить коммутаторные соотношения, с математической точки зрения тождественные уравнениям

ХФР. Таким образом, в работах [109, 300—301] показано, что функция ρ может быть описана в теоретическом и экспериментальном подходах единым образом, хотя входящие в обе схемы интегралы имеют разный смысл. Полученные уравнения нелинейны по ρ и их решение представляет собой трудную задачу. Она была решена в работе [301] для кристалла $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$. Результаты расчета приведены в табл. 5 в виде формальных

Таблица 5

Формальные заряды на атомах в $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$, рассчитанные из дифракционных данных для кристалла и неэмпирическим методом Хартри—Фока для изолированных молекул [301]

Нумерация атомов	Атом	Дифракционные данные	Расчет методом Хартри—Фока
	Li	0,82	0,70
	C	0,04	—0,01
	O (1)	—0,53	—0,34
	O (2)	—0,46	—0,34
	H	0,13	—0,02
	D (1)	0,11	0,06
	D (2)	0,07	0,06
	O (3)	—0,18	—0,12

зарядов на атомах (заряд ядра минус сумма диагональных элементов матрицы \hat{P}), рассчитанных в ортогонализированном по Левдину базисе ОСТ. Сравнение этих величин с результатами неэмпирического квантовомеханического расчета по методу ХФР для изолированных молекул LiCOOH и H_2O и расчета расширенным методом Хюккеля молекулярного кластера, моделирующего кристалл, показало, что экспериментальные данные отражают изменения в РЭП, вызванные кристаллическим окружением. Чтобы проверить это положение, были проведены вычисления потенциальной энергии решетки того же соединения [302]. Оказалось, что только при использовании «экспериментальных» зарядов на атомах для оценки электростатического вклада удастся воспроизвести измеренную теплоту сублимации (табл. 6).

Другой метод определения матрицы \hat{P} [293, 303] построен на отыскании вариации скалярной величины $\text{Sp}(\hat{P}^2 - \hat{P})^2$ при дополнительных условиях

$$\text{Sp} \hat{P} = n \quad (3.25)$$

и

Потенциальная энергия решетки кристалла $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$ (U) при разных способах оценки электростатической составляющей ($U_{\text{эл}}$) [302]

Метод оценки зарядов на атомах	$-U_{\text{эл}}$, кДж/моль	$-U$, кДж/моль	Энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль
Дифракционные данные	145,6	209,8	205,4
Неэмпирический расчет	35,5	99,7	

$$\sum_{\mathbf{q}} |F(\mathbf{q}) - F(P_{ij}, \mathbf{q})| = \varepsilon, \quad (3.26)$$

где ε — малая величина, понижаемая в ходе итерационного процесса. Условие стационарности дает

$$\delta \text{Sp} (\hat{P}^2 - \hat{P})^2 = 2 \text{Sp} (2\hat{P}^3 - 3\hat{P}^2 - \hat{P}) \delta \hat{P},$$

откуда при произвольной вариации можно получить удовлетворяющее (3.24) итерационное уравнение для \hat{P} . С учетом (3.25) и (3.26) это уравнение имеет вид [293]

$$\hat{P}_{n+1} = 3\hat{P}_n^2 - 2\hat{P}_n^3 + \lambda_q G [X(\mathbf{q})] + \lambda_\nu \hat{I},$$

λ_q и λ_ν — множители Лагранжа, $X(\mathbf{q})$ — матрица с элементами $X_{ij} = \int \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v}$. Для устойчивого решения полученных уравнений в работе [303] был предложен двухуровневый «суперитерационный» процесс, в котором процедуры построения идемпотентных матриц и самосогласования разделены. Метод был применен для исследования кристаллов алмаза, кремния и бериллия и показал хорошее качество подгонки модельных структурных амплитуд. Вычисленные в работе [303] по экспериментальной матрице \hat{P} значения электронной энергии этих кристаллов оказались близкими к результатам расчета методом ХФ (см. ниже) ⁴.

Следует подчеркнуть то обстоятельство, что в обоих указанных подходах экспериментальная одноэлектронная (но не однодетерминантная!) плотность проектируется в однодетерминантное приближение. Поскольку связи с рассеянием рентгеновских лучей ограничения выполняются не точно, а в среднем, то при расчете одноэлектронных свойств из экспериментально найденной матрицы \hat{P} может оказаться, что эти свойства лучше согласуются с независимым экспериментом, чем в случае их точного расчета по методу ХФ. Это, конечно, не означает, что рассмотренные методы дают результаты лучше, чем метод Хартри—Фока.

⁴ Недавно появилось сообщение [391] о расчете аналогичным способом кинетической энергии электронов и псевдоатомных моментов в кристалле Be .

3.7. Совместное применение дифракции нейтронов и рентгеновских лучей при изучении электронной структуры кристаллов

3.7.1. Сильная корреляция между позиционными, тепловыми и электронными параметрами модели кристалла в МНК снижает достоверность их определения. В этой связи весьма полезной оказывается любая информация, на основании которой может быть определена некоторая часть указанных параметров. Наиболее удачным здесь оказывается применение дифракции нейтронов для нахождения позиционных и тепловых параметров атомов [210]. Ядерное рассеяние нейтронов на атомах сферически симметрично из-за малых размеров ядер, а амплитуда когерентного рассеяния b определяется лишь свойствами ядра и в отличие от атомной амплитуды f не зависит ни от величины, ни от направления вектора рассеяния q . По этой причине многие легкие атомы, слабо рассеивающие рентгеновские лучи, легко фиксируются нейтронами, хотя встречаются и обратные случаи [304].

Для распределения ядерной плотности может быть получено соотношение типа (3.18), в которое будут входить структурные амплитуды, измеренные в нейтронном дифракционном эксперименте [304]. Максимумы такой функции плотности отвечают центрам тяжести эллипсоидов тепловых колебаний ядер, их координаты можно определить по МНК. Процесс получения набора $F_n(q)$ имеет много общего с описанной выше процедурой, однако имеется и ряд существенных отличий, которые в первую очередь должны учитываться при совместном применении рентгеновских лучей и нейтронов в прецизионных исследованиях.

Основное предположение такого подхода состоит в том, что в адиабатическом приближении тепловые колебания ядер и электронных оболочек не должны различаться. Только тогда рентгеновские позиционные и тепловые параметры можно заменить на нейтронные и при этом существенно снизить число уточняемых характеристик модели, оставив в ней лишь электронные параметры (X, N -схема). Следует указать, что при современной точности дифракционного эксперимента исследования вплотную подошли к черте, за которой адиабатическое приближение теряет свою силу. В частности, могут оказаться заметными эффекты, связанные с тем, что сильно делокализованные электроны и электроны проводимости ему не подчиняются. И здесь совместное применение разных дифракционных методов может сыграть важную роль в установлении пределов применимости одного из главных упрощающих шагов квантовой механики.

3.7.2. Точность результатов, получаемых с помощью дифракции нейтронов, существенным образом зависит от того, насколько хорошо известны величины ядерных амплитуд когерент-

ного рассеяния нейтронов, обычно определяемых экспериментально [304]. Обычно погрешность этих величин не превышает 1%, но иногда может быть и больше [305]. В первую очередь это будет сказываться на получаемых тепловых параметрах [305, 306]. Вследствие этого РЭП вблизи атомных ядер окажется весьма подверженным ошибкам. Например, как показывают расчеты [305], неточность в 3% при определении амплитуды когерентного рассеяния нейтронов атомом Cg , влечет за собой погрешность в $(X-N)$ ДЭП вблизи этого атома в кристалле $\text{Cg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равную $4,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, что почти в 2 раза превышает величину остальных ошибок. Одновременно также возрастает общий средний по элементарной ячейке уровень ошибки.

Сказанное следует иметь в виду при исследовании соединений, содержащих атомы H и их изотопы. Концентрация последних обычно точно неизвестна, соответственно, неизвестно и эффективное значение амплитуды когерентного рассеяния, которое определяется по МНК. То обстоятельство, что из-за более слабого поля излучения в дифракции нейтронов приходится использовать кристалл больших размеров, предъявляет повышенные требования к учету экстинкции. Коэффициенты поглощения нейтронов обычно весьма малы: при длине излучения $\lambda \approx 1 \text{ А}$, $\mu = 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Исключение составляют Li , B , Cd , $3d$ -металлы и некоторые редкоземельные элементы ($\mu \approx 10-100 \text{ см}^{-1}$), а также вещества, в состав которых входит много атомов водорода. Методика же учета экстинкции, хотя в принципе и не отличается от той, которая применяется в рентгеновской дифракции, имеет ряд специфических моментов, приведенных в работе [206].

Важное значение имеет тепловое диффузное рассеяние (ТДР), поскольку энергия нейтронов в дифракционных экспериментах близка к энергии тепловых колебаний атомов решетки [191]. При скорости движения нейтронов, превышающей скорость звука в кристалле, ТДР может быть устранено теми же методами, что и для рентгеновского излучения (см. выше). При обратном соотношении скоростей в первом приближении ТДР можно пренебречь [191].

Как было замечено в работе [307], ТДР по-разному проявляется в рентгеновском и нейтронном экспериментах из-за разных функций разрешения и из-за использования разных амплитуд рассеяния. Вклад ТДР в случае нейтронов больше, и это приводит к занижению нейтронных тепловых параметров относительно рентгеновских на $\sim 10\%$. Результатом будут погрешности в определении масштабного множителя ($\sim 3\%$) и ДЭП ($\sim 100\%$) [307]. Для их снижения рекомендуется [210] умножить нейтронные тепловые параметры на коэффициент $\langle \sum_i \beta_{i,x} \rangle_N / \langle \sum_i \beta_{i,x} \rangle_X$ (он включает средние значения шпуров высокоуглового рентгеновского (X) и нейтронного (N) тензоров теп-

ловых колебаний). Это, к тому же, позволяет уменьшить ошибку из-за специфики учета фона и возможного различия в температурах рентгеновского и нейтронного экспериментов, технически трудно устранимого. Все же следует заметить, что обсуждавшиеся в литературе отличия рентгеновских и нейтронных тепловых параметров [210] не всегда находят объяснение. По-видимому, они связаны с неполной коррекцией систематических ошибок (в первую очередь — анизотропных), по-разному проявляющихся в обоих дифракционных методах. Частичной компенсации этого эффекта можно достичь при помощи связанного (одновременного) уточнения рентгеновских и нейтронных данных по МНК, процедура которого описана в работе [308] и названа $(X+N)$ -схемой. Такой прием полезен при уточнении структур, не имеющих центра симметрии. Кроме того оказалось, что эта схема обладает фильтрующим действием на ДЭП. Это показало сравнение ДЭП для молекулы H_2O , построенных в рамках $(X-N)$ - и $(X+N)$ -схем в работе [308]. Некоторым недостатком подхода является зависимость результатов от обоих наборов данных. Заметим, что полнота этих наборов не одинакова. Если рентгеновские данные должны быть максимально полными (по крайней мере, в области рассеяния валентных электронов), то нейтронные должны лишь обеспечивать надлежащую точность определения структурных параметров.

3.8. Точность экспериментальных электронных плотностей

3.8.1. Количественный анализ результатов, касающихся РЭП, должен сопровождаться оценкой точности, с которой эти результаты получены. Этот весьма деликатный вопрос возникал каждый раз в истории структурного анализа, когда происходил изменения либо в аппаратурных возможностях, либо в теоретических воззрениях. И каждый раз в рассмотренные вовлекалось все более полное число источников ошибок. Эволюцию взглядов в этой области можно проследить по работам [147—148, 175, 184, 194, 204, 221, 309—313]. Как обычно, в них оговаривалось, что систематические ошибки устранены, хотя встречались и указания на возможные неприятные последствия этого предположения [184]. Все же на первых порах будем считать, что оно выполняется (поскольку практические приемы его обеспечения описаны выше), и рассмотрим влияние различных факторов на точность экспериментального РЭП.

3.8.2. В выражении для $\delta\rho$ (3.20) векторы F и \tilde{F} для нецентросимметричного кристалла имеют, вообще, говоря, разные фазы (см. рис. 20). Будем считать, что фаза φ приписана вектору F на основании уточнения по всему массиву дифракционных данных гибкой (например, мультипольной) модели, а фаза $\tilde{\varphi}$

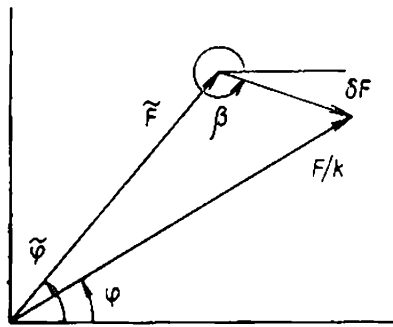


Рис. 20. Векторная диаграмма для пары структурных амплитуд в общем случае (нецентросимметричный кристалл); угол β — фаза разностного вектора $\delta\mathbf{F}$

определена из высокоуглевого или нейтронного уточнения. Тогда (3.20) можно переписать в виде

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = (2/V) \sum_{q \geq 0} |\delta\mathbf{F}| \cos \alpha, \quad (3.27)$$

где $|\delta\mathbf{F}| = |\mathbf{F}/k - \tilde{\mathbf{F}}|$, $\alpha = \beta - \mathbf{qr}$, β — фаза вектора $\delta\mathbf{F}$. Дисперсия функции $\delta\rho$ полностью определяется соотношением

$$\begin{aligned} \sigma^2(\delta\rho) = (2/V^2) \sum_{q \geq 0} \{ \sigma^2(|\delta\mathbf{F}|) \cos^2 \alpha + |\delta\mathbf{F}|^2 \sin^2 \alpha \cdot \sigma^2(\alpha) + \\ + |\delta\mathbf{F}| \cdot \sin 2\alpha \cdot \text{cov}(|\delta\mathbf{F}|, \alpha) \}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

$\text{cov}(|\delta\mathbf{F}|, \alpha) = \sigma(|\delta\mathbf{F}|) \sigma(\alpha) \gamma(|\delta\mathbf{F}|, \alpha)$, γ — коэффициент корреляции. Рассмотрим теперь последовательно каждое из слагаемых, входящих в (3.28), следуя работе [148].

А. Величина $\sigma^2(|\delta\mathbf{F}|)$ зависит от точности измерения интенсивностей отражений пересчета их в $\tilde{\mathbf{F}}$ (это рассмотрено выше), от погрешности в масштабном множителе, пропорциональной величине $\rho^2(\mathbf{r})$, и от возможных перекрестных зависимостей (ковариаций), возникающих при определении k по МНК. Сюда следует добавить член $\sigma^2(\tilde{\mathbf{F}})$, обусловленный ошибками в структурных параметрах, поэтому максимальный вблизи атомов и зависящий от корреляционных зависимостей между параметрами, возникающих в МНК.

Б. Погрешность за счет неточного определения угла β $\sigma^2(\beta) = \sigma^2(\alpha)$ сильно зависит от модели, применяемой в МНК; здесь также сказываются все источники ошибок, перечисленные в пункте А. Приводимые в литературе оценки [227, 314—317] позволяют считать среднюю погрешность $\sigma(\beta)$ равной 2° — 3° , хотя для отдельных отражений она может отличаться от этой величины. Для более точного определения фаз иногда применя-

ются итерационные методы [318—319], что, вообще говоря, является желательной процедурой.

В. Последний член в (3.28) осциллирует по элементарной ячейке кристалла и его среднее значение равно нулю. Однако в частных положениях он может давать заметные пики ошибки и полезно знать его пространственное распределение.

Таким образом, на точность РЭП влияют экспериментальный, теоретический и методический аспекты его получения. Как показывают конкретные и модельные расчеты [148, 188, 221, 291], средняя погрешность в $\delta\rho$ для структур с легкими атомами ($Z \leq 17$) почти равномерно распределена по элементарной ячейке кристалла и имеет величину не более $0,04 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ для centrosимметричных и $0,06 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ — для неcentrosимметричных структур. На этот общий фон близ атомных центров накладываются пики ошибок, имеющие для легких атомов величину $0,1—0,9 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, а для тяжелых ($Z \geq 40$) $4—8 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Для атомов $3d$ -переходных элементов такие пики сильно зависят от конкретного объекта и колеблются от $0,1—0,5 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ для металлов [229, 320] до $2—3 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ для их соединений [175]. Кроме того, погрешность $\delta\rho$ возрастает вблизи закрытых элементов симметрии в ячейке. Влияние на результаты X — N -синтезов точности определения амплитуды когерентного рассеяния нейтронов уже обсуждалось в разд. 3.7.2.

Наиболее точная информация о пространственном распределении ошибок может быть получена с помощью построения со-

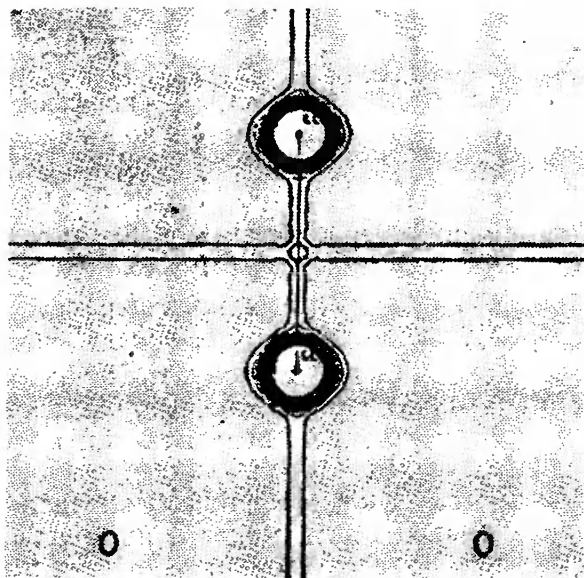


Рис. 21. Карта распределения ошибок деформационной электронной плотности для кристалла Si_2 [291]. Интервал между изолиниями $0,03 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Отчетливо видно возрастание погрешности вблизи элементов симметрии кристалла

ответствующих карт. Пример такой карты для $C1_2$ [291] (рис. 21) наглядно иллюстрирует особенности распределения ошибок, согласующиеся с описанной выше картиной.

3.8.3. Приведенные данные опираются на работы, использующие статистические методы обработки результатов эксперимента. Такой подход правомерен в той степени, в которой адекватны модели, в рамках которых устраняются и рандомизируются систематические ошибки измерений. Однако, если указанные модели не отражают в полной мере существующую экспериментальную ситуацию и если остаются невыявленные систематические ошибки, то действительная величина ошибки может существенно превышать теоретическую оценку. Такое же действие оказывают естественные ограничения дифракционного метода. Так, например, эффект обрыва ряда по некоторым оценкам [321, 322] занижает динамическую ДЭП на ядрах на $1-2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, а в районе химической связи — на $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Попытки устранить этот эффект описаны в работах [279, 280].

В литературе интенсивно обсуждается систематическая ошибка в ДЭП, возникающая при игнорировании различия в фазах структурных амплитуд $F(\mathbf{q})$ и $\tilde{F}(\mathbf{q})$ [314—316]. Она может заметно исказить величины пиков ДЭП, а иногда и превысить их. Анализ цитированных работ позволяет оценить эту погрешность в $0,05-0,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$; таким образом этот эффект требует внимательного рассмотрения и учета.

Особо следует указать на необходимость корректной оценки величины масштабного множителя. Погрешность в его определении всего в $1-2\%$ может радикальным образом изменить получаемую картину в областях, близких к ядру. Если в структуре имеются атомы, сильно различающиеся числом электронов, искаженным окажется и район химической связи. Обычно приводимые в статьях оценки $\sigma(k)/k$ нереалистично занижены (см., например, [175]). Они отражают лишь ошибку шкалирования в рамках заданной модели, хотя очевидно, что к оценке точности определения «правильного» масштабного множителя эта величина имеет отношение лишь в случае адекватной модели структуры в МНК.

Полезным приемом, снижающим погрешность ДЭП, является усреднение ДЭП по химически эквивалентным фрагментам структуры: как показано в работе [221], это может уменьшить погрешность в несколько раз (см. также [3]).

Постоянный прогресс в области совершенствования моделей описания процессов взаимодействия излучения с веществом, опирающийся на углубление понимания физики этого явления, и реальные успехи прецизионных дифракционных методов исследования — все это дает основание для вывода о возрастающей надежности оценки точности получаемых дифракционных данных. Наиболее слабым местом здесь, по-видимому, является вопрос дифракционного качества кристалла, трудно поддаю-

щегося контролю. Ранее остро стоявшая проблема воспроизводимости результатов одного и того же эксперимента при обработке их по разным методикам, сейчас разрешена. В этом можно убедиться, сравнивая фрагменты ДЭП для кристалла дидианометилда пиридиния $C_8H_5N_3$ (рис. 22), полученные в рамках

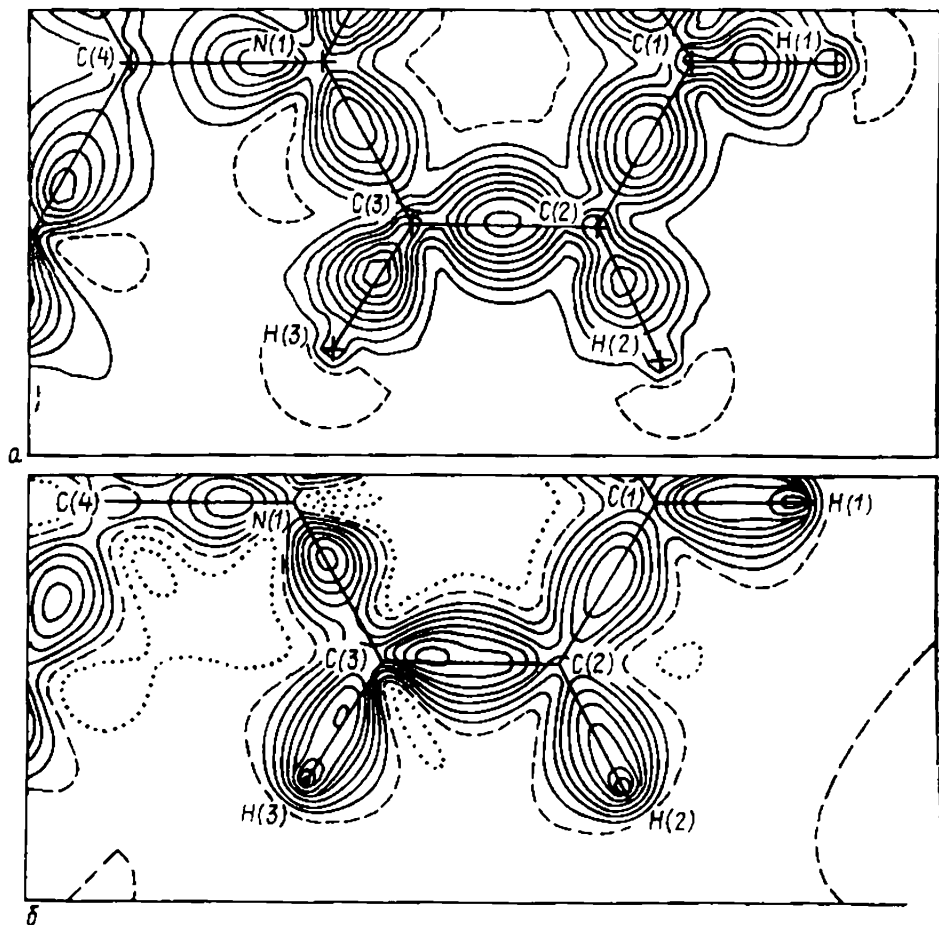


Рис. 22. Мультипольные статические деформационные электронные плотности в дидианометилиде пиридиния $C_8H_5N_3$ [248]:

а — модель [244], б — модель [241]. Интервал между линиями $0,1 \text{ э. \AA}^{-3}$ (см. также рис. 1

разных мультипольных моделей и практически совпадающие [248]. Аналогичные результаты для разных экспериментов получены для кристалла Al_2O_3 в работах [273, 324]. В то же время, исследования дигидрата α -щавелевой кислоты, выполненные в разных лабораториях мира в рамках Международного проекта по изучению воспроизводимости результатов прецизионных работ (использовались разные кристаллы и индивидуальные методики эксперимента и обработки данных), показали, что не все трудности еще преодолены. Как явствует из опубликованно-

го отчета [325], отличия в некоторых картах ДЭП могут достигать $0,15 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ при полном качественном согласии в общем характере РЭП. Тщательный анализ данных [325] показывает, что количественные разногласия проявляются в параметрах теплового движения (использовалось гармоническое анизотропное приближение); положения атомов воспроизводятся со средним отклонением в $0,0005 \text{ Å}$. Возможной причиной расхождений может оказаться неадекватный учет экстинкции, которая в исследованном кристалле проявляется сложным образом.

Хотя приведенная цифра $0,15 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, видимо, завышает действительную погрешность результатов, при оценке их точности погрешности модели не должны обходиться молчанием. К сожалению, пока совершенно неясно, как они могут быть оценены количественно (см. обсуждение в работе [147]). Можно лишь предположить на основании опыта, что ошибки такого рода проявляются главным образом в повышении общего среднего уровня погрешности в элементарной ячейке. Таким образом, полное изучение источников и взаимного влияния модельных погрешностей остается пока нерешенной задачей.

3.8.4. В связи с вопросом влияния недостатков и уровня приближений используемых моделей на результаты дифракционных исследований электронной плотности, полезно выяснить, как влияет учет электронной корреляции и релятивистских эффектов на величину атомной амплитуды рассеяния, входящей в фурье-образ промоллекулы \tilde{F} (3.20) при построении ДЭП. На рис. 23 для атома Al изображена разность $\Delta f = f - f_{\text{ХФ}}$ как функция $\sin \theta / \lambda$ для двух приближений [326]. В первом из них атомная амплитуда f была вычислена из вол-

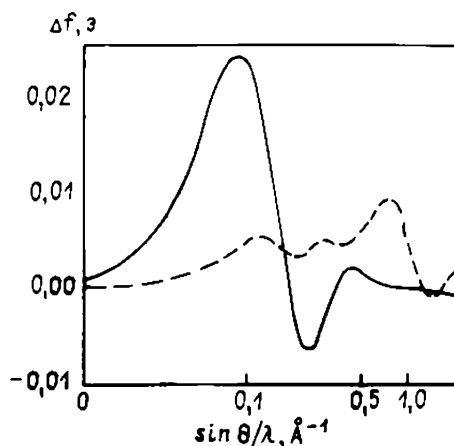


Рис. 23. Влияние релятивистских эффектов и электронной корреляции на атомную амплитуду рассеяния Al [326]. Непрерывной линией изображена функция $\Delta f = f_1 - f_{\text{ХФ}}$, f_1 вычислена из двухконфигурационной волновой функции. Штриховая линия соответствует функции $\Delta f = f_2 - f_{\text{ХФ}}$, f_2 рассчитана с учетом релятивистских поправок; $f_{\text{ХФ}}$ — расчет по методу Хартри—Фока

новой функции A_1 , включавшей двухкратное возбуждение $3s^23p^1 \rightarrow 3s^03p^3$ и соответствовавшей энергии, на 0,0182 а. е. ниже, чем энергия, полученная методом Хартри—Фока, во втором — отвечала атомной амплитуде, рассчитанной с учетом релятивизма. В обоих случаях $f_{x\phi}$ является хартри-фоковской атомной амплитудой. Как видно из рис. 23, электронная корреляция проявляется лишь при малых значениях $\sin \theta/\lambda$, практически недоступных экспериментальному измерению. Наоборот, релятивистские эффекты изменяют величину атомной амплитуды при больших углах рассеяния, где в экспериментальных данных содержится информация о внутренних электронах. Для A_1 это изменение невелико, хотя уже для атома $3d$ -металлов оно достигает 3—5% и может существенно изменить карту ДЭП. Таким образом, учет релятивистских эффектов в прецизионных исследованиях соединений, содержащих атомы с $Z < 10$, необходим (соответствующие f -кривые табулированы в работе [222]). Что касается корреляции электронов, то применение соответствующих атомных амплитуд при построении ДЭП в кристаллах Be , V и $CoAl_2O_4$ [185] привело к изменениям на картах, не превышающим одного среднеквадратичного отклонения. Поэтому эффект корреляции можно признать несущественным для анализа деформационной электронной плотности.

4. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Использование функции $\rho(\mathbf{r})$ в кристаллохимической практике предполагает введение некоторых новых определений и представлений, с помощью которых могут быть сформулированы конкретные задачи. Необходимо установить соответствие между таким языком и традиционными понятиями кристаллохимии, а также проанализировать с единых позиций теоретические и экспериментальные данные по РЭП. Эти проблемы и связанный с ними вопрос возможности прямого расчета наблюдаемых свойств кристаллов из функции $\rho(\mathbf{r})$ обсуждаются ниже.

4.1. Способы представления результатов и номенклатура графических изображений

4.1.1. При исследовании особенностей электронного строения кристалла обычно используются разностные функции, в общем виде задаваемые выражением

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} [F_1(\mathbf{q}) - F_2(\mathbf{q})] \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}). \quad (4.1)$$

Такая форма представления результатов позволяет выделить существенные детали экспериментального РЭП (с ним связаны структурные амплитуды $F_1(\mathbf{q})$) как отклонения от той или иной модели кристалла (отражаемой структурными амплитудами $F_2(\mathbf{q})$). Применяются следующие разновидности $\Delta\rho$, рассчитываемые в рамках $X-N$ - и $X-X$ -схем.

А. Функция валентной электронной плотности: $F_1(\mathbf{q})$ есть экспериментальная структурная амплитуда, $F_2(\mathbf{q})$ — фурье-образ сферически симметричных внутренних электронных оболочек атомов в элементарной ячейке.

Б. Функция деформационной электронной плотности: определена выше в разд. 2.3.3 и 3.5.1.

В. Функция мультипольной деформационной плотности: $F_1(\mathbf{q})$ — фурье-образ мультипольной электронной плотности, аппроксимирующей экспериментальные данные, $F_2(\mathbf{q})$ — фурье-образ промолекулы. Используются динамическая (электронные параметры варьируются одновременно с тепловыми) и статическая или псевдостатическая (электронные параметры варьируются при неизменных тепловых) разновидности этой функции.

Г. Функция фрагментно-деформационной электронной плотности [26]: $F_2(\mathbf{q})$ фурье-образ электронной плотности отдельных молекул, радикалов или атомных группировок, являющихся фрагментами исследуемой системы (подробнее см. ниже).

Д. Функция остаточной электронной плотности: [$F_1(\mathbf{q}) - F_2(\mathbf{q})$] характеризует остаточную часть РЭП, не охваченную отражаемой $F_2(\mathbf{q})$ моделью с варьируемыми параметрами ($F_1(\mathbf{q})$ — экспериментальная структурная амплитуда).

Аналогичным образом могут быть введены деформационная, валентная, мультипольная, фрагментно-деформационная и остаточная функции для электростатического потенциала, напряженности электрического поля и т. д. [117]. Все они зависят от трех координат физического пространства, каждой точке которого ставится в соответствие их величина (скалярные функции) или величина и ориентационные характеристики (векторные или тензорные функции), поэтому для извлечения и визуализации информации, содержащейся в этих функциях, необходимо использовать их сечения. Наиболее точно это может быть сделано с помощью современных методов машинной графики [117]. Оставляя в стороне тензорные функции, визуализация которых затруднена, дадим номенклатуру графических изображений скалярных и векторных функций $f(x, y, z)$ [117].

А. 3D-график — изображение поверхности, задаваемой в трехмерном пространстве $\{x, y, f\}$ уравнением $f=f(x, y, z_0)$; z_0 — фиксированная координата z .

Б. 3D-контурная карта (3D-карта) — изображение набора контурных линий, которые представляют поверхность, фиксированную в трехмерном пространстве $f=f_0(x, y, z)$.

В. $2D$ -график — сечение $3D$ -графика «вертикальной» плоскостью, в результате чего получается график $f(x)$.

Г. $2D$ -контурная карта ($2D$ -карта) — набор контурных линий, которые получаются в результате сечения функции $f(x, y, z_0)$ «горизонтальными» плоскостями $f = c_h$.

Д. $2D$ -векторная диаграмма ($2D$ -диаграмма) — набор стрелок, характеризующий величины и направления проекций векторных функций в плоскости сечения.

Приведенная номенклатура распространяется на любую функцию: электронную и ядерную, зарядовую и спиновую, плотности и потенциала и т. д. В общем виде каждая из этих функций может быть записана с помощью обозначения $nD-KLMN$. Здесь символ nD указывает размерность изображения ($3D$ или $2D$), а род изображаемой функции отражен в буквах K, L, M, N . Значение этих букв раскрывает табл. 7. Таким образом, на-

Таблица 7

Обозначения, принятые для краткой записи графических изображений скалярных и векторных функций [117]

Характеристика функции	Обозначение		Функция
Тип функции	K	D	Плотность
		P	Электростатический потенциал
		C	Обменный потенциал
		F	Модуль градиента плотности
		U	Модуль градиента потенциала
		A	Проекция градиента плотности
		B	Проекция градиента потенциала
Род функции	L	E	Электронная зарядовая
		S	Электронная спиновая
		N	Ядерная
		P	Полная ($E + N$)
Вид функции	M	D	Деформационная
		V	Валентная
		T	Полная
		R	Некоторая разностная функция, вид которой оговаривается
Учет тепловых колебаний	N	F	Фрагментно-деформационная
		S	Статическая (теоретическая)
		P	Псевдостатическая (статическая мультипольная)
		D	Динамическая

пример, контурная карта двухмерного сечения статической полной электронной плотности обозначается *2D-DETS* (см. рис. 3, а), распределение ошибок в двухмерном сечении динамической деформационной электронной плотности — *2D-REDD* (см. рис. 21).

В настоящее время имеются программы для ЭВМ, позволяющие выполнять графические работы по теоретическим и дифракционным данным [117].

4.2. Сравнение теоретических и экспериментальных электронных плотностей

4.2.1. Выше уже отмечалось (см. разд. 2.6.1), что сравнение теоретических и экспериментальных электронных плотностей может служить объективным показателем надежности воспроизведения РЭП. Однако прямое использование такого сравнения в качестве точного критерия невозможно. Причиной этого является то, что теоретическое РЭП вычисляется для статического случая и равновесной ядерной конфигурации, а экспериментальное является динамическим, средним по всем возможным таким конфигурациям. Помимо этого, экспериментальные карты подвержены различным погрешностям, вызванным как недостаточно полным устранением рассматривавшихся выше отклонений от кинематической теории рассеяния, так и присутствующими эксперименту ограничениями.

Строго говоря, для корректного сравнения обеих электронных распределений необходимо в приближении Борна—Оппенгеймера получить решения электронного уравнения Шредингера для каждой из возможных ядерных конфигураций, а затем провести усреднение по этим конфигурациям в соответствии с их вкладом в общую колебательную энергию системы (см. разд. 3.1). Поскольку осуществить такой расчет практически невозможно, то используют два других подхода для сравнения данных обоих типов. Первый состоит в получении из экспериментальной $\rho(\mathbf{r})$ статических мультипольных электронных плотностей [268]. Здесь частично отфильтровываются экспериментальные случайные погрешности и улучшается разрешение, однако одновременно сильно проявляется зависимость результатов от использованной модели. Второй путь состоит в тепловом размывании теоретической электронной плотности в приближении свертки и наложении на нее экспериментальных ограничений [327]. В обоих случаях корректность описания тепловых колебаний решетки кристалла играет первостепенную роль и может существенно повлиять на интерпретацию результатов. Между тем, корректность достигается далеко не всегда. Как показало сравнение статических мультипольных карт $\delta\rho$ имидзола [328], полученных из экспериментальных данных, измеренных при разных температурах, в них имеются существенные

отличия. Неадекватное описание теплового движения является, видимо, их главной причиной. Такая же картина наблюдалась при изучении кристалла $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [329].

Тепловое движение молекулы в кристалле может быть представлено в виде совокупности двух движений: внутренних колебаний атомов, изменяющих мгновенную геометрию молекулы, и трансляционного и либрационного ее движений как целого (внешних колебаний) [190]. Частоты этих колебаний заметно отличаются: если в первом случае они превышают 300 см^{-1} , то во втором — лежат ниже 100 см^{-1} . Амплитуды внешних колебаний существенно выше, чем внутренних, и в первом приближении можно явно учитывать только их, хотя в дифракционных экспериментах определяются полные характеристики тепловых колебаний атомов. Чтобы выделить из них обе указанные составляющие, необходимо дополнительно использовать спектроскопические данные [330]. Кроме того, движение атомов в молекулах является коррелированным и поэтому внутренние колебания начинают заметно проявляться лишь при низких температурах. Это обстоятельство позволило Хиршфельду постулировать жесткость длин связей в молекулярных кристаллах как критерий физической значимости получаемых из уточнения структуры тепловых параметров атомов [268]. Согласно [268], различия в величинах компонент тензоров тепловых колебаний атомов вдоль линий их связи, превышающие $0,001 \text{ \AA}^2$, указывают на неудовлетворительное описание теплового движения. Следует далее иметь в виду, что при описании атомов как ансамбля независимых осцилляторов, из рассмотрения выпадает вращательное движение фрагментов; считается, что привносимая при этом погрешность невелика [331], хотя в координационных соединениях это вряд ли справедливо.

В литературе [331] высказывалось мнение, что сравнение электронных плотностей более законно в том случае, когда в теоретическое РЭП вносятся экспериментальные ограничения. Это достигается двойным преобразованием Фурье рассчитанной функции $\rho(\mathbf{r})$ с внесением обрыва ряда Фурье и одновременным ее тепловым размытием. Получаемая в результате динамическая электронная плотность может быть проанализирована стандартным образом. В случае же мультипольной статической электронной плотности всегда остается неизвестным, сколь хорошо полученная функция ρ отвечает бесконечному разрешению из-за неучета высших мультиполей. Поэтому при сравнении причину расхождения данных удастся установить не всегда.

4.2.2. Имеется ряд работ, в которых были реализованы оба способа сравнения экспериментальных и теоретических карт ДЭП [321, 325, 331—335]. Рассмотрим результаты одной из них [333], посвященной прецизионному исследованию дигидрата α -шавелевой кислоты (табл. 8). Теоретические расчеты молекулы были проведены в расширенном базисе, включающем по-

Сравнение величин пиков статических и динамических мультипольных деформационных электронных плотностей в молекуле α -щавелевой кислоты ($\text{э} \cdot \text{А}^{-3}$) в кристалле $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [333]

Расположение атомов в молекуле	Статические ДЭП			Динамические ДЭП			
	Эксперимент	Теория		Эксперимент	Теория		
		А	В		А	В	
	связи						
	C (1)—C' (1)	0,64	0,67	0,40	0,65 (3)	0,58	0,38
	C (1)—O (1)	0,60	0,54	0,25	0,33 (2)	0,43	0,28
	C (1)—O (2)	0,85	0,70	0,54	0,49 (2)	0,62	0,46
	O (1)—H (1)	0,65	0,56	0,34	0,27 (4)	0,40	0,23
	неподеленные электронные пары						
	O (1)	0,66	1,10	1,18	0,42 (6)	0,60	0,73
	O (2) { а б	0,42 0,41	1,22 1,32	1,49 1,39	0,50 (8) 0,38 (8)	0,53 0,53	0,61 0,64

А—расширенный базис; В—двухэкспоненциальный базис 4-31G

ляризаационные функции (базис А), и в двухэкспоненциальном базисе 4-31G (В). Оба базисных набора передают основные черты электронного распределения в соединении, но величины и форма пиков ДЭП различаются. Как видно из табл. 8, базис В приводит к большей переоценке величин пиков неподеленных электронных пар и к большему занижению пиков на связях — эффект, обсуждавшийся ранее в разд. 2.6. Сравнение показывает, что динамические экспериментальные и теоретические карты ДЭП в целом согласуются между собой лучше, чем статические. Особенно это касается пиков неподеленных пар электронов, где тепловое размытие сглаживает эффект недостаточной гибкости базиса. В районе химических связей на экспериментальных картах пики ДЭП имеют иную форму, чем такие же пики на картах теоретических. Это может быть связано с видом аналитических функций, использовавшихся в мультипольном разложении, хотя может также отражать и факт пренебрежения внутренними тепловыми колебаниями атомов. Статические экспериментальные ДЭП дают более «гладкую» картину по сравнению с динамическими, нивелируя асферические детали электронного распределения; на этих картах в области неподеленных электронных пар пики ДЭП выше, чем на динамических.

К аналогичным выводам приходят и авторы других работ [334, 335]. И хотя в настоящее время не всегда удается добиться хорошего согласия теории и эксперимента, польза его несомненна. Убедительный пример тому дает работа [335], в которой

отталкиваясь от расхождений в экспериментальной и вычисленной ДЭП тиомочевины, была обнаружена ошибка в обработке дифракционных данных, допущенная в работе [336]. После ее устранения данные обоих типов стали весьма близкими.

4.3. Интерпретация деформационной электронной плотности

4.3.1. Построение разностных распределений электронной плотности всегда до некоторой степени произвольно, поскольку результат зависит от определения, способа вычисления и качества вычитаемой плотности (опорного состояния). При расчете валентной электронной плотности разделение электронов на «внутренние» и «внешние» осуществляется обычно по энергетическому принципу [225, 337, 338]. При этом предполагается, что плотность (и энергия) «внутренних» электронов в молекулах и атомах практически одинакова и поэтому она может быть заранее вычислена для последних и переноситься от молекулы к молекуле. Однако известно [14, 338], что использование локализованных согласно разным критериям орбиталей изменяет электронное строение остова. Вторым недостатком энергетического разбиения РЭП состоит в том, что неясно, каким образом оно должно применяться к электронам s -орбиталей, частично локализованным близ атомных ядер. Попытка варьирования электронных заселенностей остовов в легких двухатомных молекулах привела к тому, что их величины превысили 2 [287]; одновременно ухудшились рассчитанные моменты ρ . Этот результат ясно указывает на изъяны энергетического подхода. В ряде случаев более предпочтительным может оказаться плотностное разбиение РЭП. Как известно, существуют интервалы, где радиальное распределение электронной плотности внутри атома имеет локальные минимумы, причем число таких минимумов равно числу узлов радиальной волновой функции. Было предложено [99, 339] принять положения указанных минимумов за границы между слоями в электронных оболочках атомов, что дает естественный критерий разделения электронов на остовные и валентные. В молекулах, где сферическая симметрия нарушается, электронный остов поляризуется: происходит сжатие его вдоль связи и расширение перпендикулярно ей (дипольная поляризация) [100]. Однако остов остается относительно малочувствительным к роду атомов-партнеров по химической связи и может быть рекомендован для построения валентных электронных плотностей, а также для кристаллохимических расчетов, использующих понятие атомного остова [285].

4.3.2. Сходные проблемы возникают и при расчетах ДЭП. Опорное состояние $\tilde{F}(\mathbf{q}) = F_2(\mathbf{q})$ может быть совокупностью электронных плотностей свободных или сферически усредненных атомов. В первом случае у атомов с неполностью запол-

ненными p - и d -оболочками имеется ненулевой угловой момент и они обладают характеристической симметрией. Вследствие этого возникают различия в величине электронной плотности вдоль линии, соединяющей атомы, и перпендикулярно ей, что будет проявляться на картах ДЭП. В частности, в двухатомных молекулах B_2 и C_2 при вычитании из полной ρ плотности атомов в основном состоянии значения ДЭП вдоль линии связи будут меньше, чем при вычитании сферически усредненных атомов; для O_2 и F_2 наблюдается обратная картина [340]. Проанализировав ситуацию, авторы [340] пришли к выводу, что в согласии с общими особенностями химического поведения упоминавшихся атомов при построении ДЭП следует выбирать опорное состояние системы в виде сферически усредненных атомных электронных плотностей (промолекулы). При этом снимается вопрос учета пространственной ориентации вычитаемых атомов, обладающих в валентном состоянии* характеристической симметрией (что особенно важно для многоатомных систем). Такая точка зрения стала привычно общепринятой. Однако в специальных случаях могут вычитаться и атомы, имеющие несферическое электронное распределение. Более того, было предложено [341] определять валентные состояния атомов в молекулах и кристаллах, минимизируя $\Delta\rho$. Ясно, что результаты такого анализа зависят от выбранного базиса.

Проблема выбора опорного состояния тесно переплетается с интерпретацией ДЭП и анализом возникновения химической связи в терминах сил, действующих на ядра. Этот анализ опирается на теорему Гельмана—Фейнмана. Рассматривая функцию ρ с этой точки зрения, Берлин [342] ввел разделение молекулярного пространства на связывающие и несвязывающие области согласно знакам сил взаимодействия электронов в этих областях с ядрами. Из дальнейших работ [3, 119, 154, 343] стало ясно, что образование химической связи можно лучше всего описать, рассматривая конкуренцию классического электростатического взаимодействия электронов и ядер и квантово-химических ограничений на пространственную локализацию электронов, диктуемых принципом Паули. Как было подчеркнуто в работе [119], электростатические эффекты являются первичной причиной химической связи: кулоновские силы в промолекуле оказываются связывающими (по данным расчета двухатомных молекул с единственным исключением для молекулы H_2). Однако равновесия в системе эти силы не обеспечивают и последующий переток заряда является обязательным этапом. Этот процесс нетривиален. Так, в частности, простой концентра-

* Под валентным состоянием, следуя [119], понимают основное состояние атома, энергетические уровни которого расщеплены молекулярным или кристаллическим полем и заняты электронами так же, как в молекуле или кристалле.

ции электронов в межатомном пространстве недостаточно для возникновения химической связи. Например, согласно расчету [343], характер $\delta\rho$ у неустойчивой молекулы Be_2 в общих чертах ничем не отличается от $\delta\rho$ стабильных двухатомных молекул: в обоих случаях имеются пики в связывающей области. Не менее важно, что переток электронов идет одновременно и в несвязывающую область, причем именно это обеспечивает баланс сил, действующих со стороны электронов на ядра атомов.

Тщательный анализ [119, 344] позволил также выяснить роль узлов волновых функций в образовании химической связи. Увеличение их числа у σ -орбиталей и связанное с этим действие требования ортогональности перекрывающихся волновых функций в совокупности с принципом Паули снижает значение σ -плотности электронов. В то же время возрастает роль РЭП, связанного с π -, δ - и т. д. орбиталями, создающими стабилизирующее электрическое поле на ядрах. По-видимому, из-за этого ковалентная связь с участием атомов C, N, O_2 более прочна, чем в случае атомов Si, P, [344]. По той же причине в полъядерных комплексах переходных металлов [345] наиболее богатую деталями картину можно ожидать в стороне от линии связи M—M.

Следует особо указать, что в ряде работ по исследованию причин возникновения химической связи [346—348] в качестве модельного объекта использовалась молекула H_2 . Однако она во многих аспектах уникальна: она описывается лишь безузловыми s -функциями, не имеет неподеленных электронных пар, в ней не проявляются пространственные ограничения из-за принципа Паули. Электростатические силы в промолекуле H_2 отталкивающие. Все это приводит, по-видимому, к специфическим особенностям образования химической связи в H_2 и полученные в указанных работах результаты вряд ли носят общий характер.

4.3.3. На основании приведенных выше соображений можно заключить, что на картах ДЭП положительные пики будут проявляться в связывающей и несвязывающей областях молекулы (кристалла), а отрицательные — в областях локализации АО, чей вклад в МО мал. Сопоставление пространственных характеристик АО с наблюдаемой картиной ДЭП дает возможность ее качественной интерпретации на языке приближения МО ЛКАО. Следует иметь в виду, что такое сопоставление двух способов описания имеет сугубо приближенный характер, ибо на деле молекулярная орбиталь не является точной суперпозицией атомных волновых функций и, тем более, не всегда допускает наивную трактовку в рамках минимального базиса.

Необходимо также отметить, что отсутствие положительных пиков ДЭП в связывающей области далеко не всегда является свидетельством отсутствия ковалентной связи. Можно дать следующее объяснение этому положению [210, 326]. Представим

орбиталь, описывающую область связи, в виде линейной комбинации гибридных АО близлежащих атомов, каждый из которых поставляет в связь по одному электрону. Если эти атомы содержат более чем наполовину заполненные валентные орбитали, то после сферического усреднения на каждую из гибридных АО будет приходиться более чем по одному электрону. При расчете ДЭП это может компенсировать соответствующие пики и даже привести к отрицательным значениям в области связи. Эффект будет тем больше, чем более электронно-насыщенными являются орбитали сферически симметричных атомов молекулы (см. табл. 9).

Таблица 9

Величины теоретических электронных плотностей посередине линии связи в некоторых двухатомных молекулах [321]

Молекула	Связь	$\rho_{\text{мол}}, \text{э} \cdot \text{А}^{-3}$	$\delta\rho, \text{э} \cdot \text{А}^{-3}$
N_2	$\text{N} \equiv \text{N}$	4,85	1,34
O_2	$\text{O} = \text{O}$	3,70	0,32
F_2	$\text{F} - \text{F}$	0,50	-0,05

Действительно, данные экспериментальных и теоретических работ подтверждают приведенные выше соображения. Указанная картина наблюдалась, например, в связях $\text{N}-\text{N}$ в диформилгидразине [349], $\text{O}-\text{O}$ в перекиси водорода [350], $\text{C}-\text{F}$ в тетрафтортерефталодинитриле [349], а также в связях $\text{M}-\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$) [323, 345, 351—353], где пики $\delta\rho$ отсутствуют или невелики*. В последних случаях проявляет себя и то, что переходные металлы, вступая в химическую связь, практически всегда отдают электроны, связанные с внешней s -орбиталью [345]. От конкретных вычитаемых атомов зависит и ДЭП в области неподеленных электронных пар. По мере возрастания электроотрицательности этих атомов пики пар становятся меньше и наблюдаются ближе к центрам атомов [349].

Одной из особенностей ДЭП является то, что эта функция описывает результат перераспределения электронного заряда в системе при одновременном вступлении в химическую связь всех атомов. Поэтому детали ДЭП не только характеризуют взаимодействие данной пары атомов, а отражают наличие и природу их соседей и межмолекулярного взаимодействия. Что-

* Как недавно было показано в рамках квантовой топологической теории строения молекул (о ней пойдет речь ниже), в молекуле H_2O_2 , несмотря на отсутствие пика $\delta\rho$ на связи $\text{O}-\text{O}$, так же как и в других молекулах, где такие пики наблюдаются, полная электронная плотность в связях характеризуется повышенной концентрацией электронов [392]. Это может быть истолковано как свидетельство образования в H_2O_2 обычной ковалентной связи $\text{O}-\text{O}$.

бы сделать возможным исследование деталей ДЭП в отдельной химической связи, было предложено [26] строить фрагментно-деформационные электронные плотности (ФДЭП), определенные выше в разд. 4.1. Геометрия рассчитываемых заранее фрагментов выбирается такой же, какой она является для них же в изучаемой системе. С помощью такого приема удастся получить замечательные результаты. Один из них приведен на рис. 24, где сопоставлены теоретические ДЭП и ФДЭП простейшего донорно-акцепторного комплекса $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ [120]. Можно отчетливо проследить, как фрагмент BH_3 получает, а NH_3 отдает вдоль линии связи часть электронов при химическом взаимодействии. Более того, рис. 24 показывает, что при этом и в

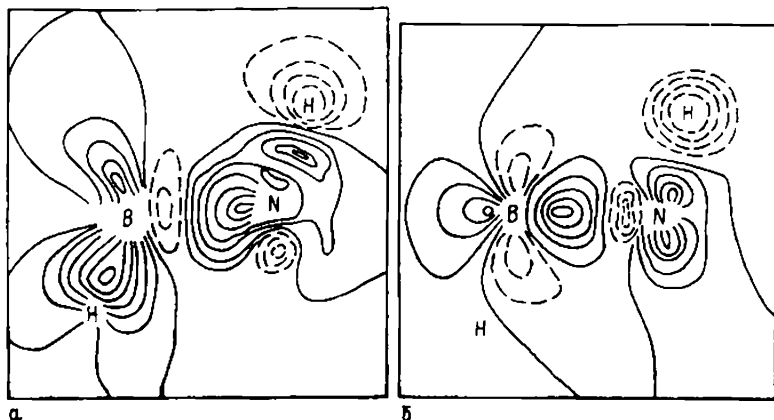


Рис. 24. Деформационная (а) и фрагменто-деформационная (б) электронные плотности в $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NH}_3$ [120]

BH_3 , и в NH_3 часть электронов «стекает» с атомом Н. Заметим, что одновременно в работе [120] было обнаружено, что образование указанной σ -связи сопровождается небольшим обратным перетоком электронной плотности от BH_3 к NH_3 в результате π -взаимодействия обоих фрагментов: модель взаимодействия такого типа хорошо известна в неорганической химии (так называемое обратное донирование).

4.4. Интерпретация численных характеристик электронного распределения. Расчет свойств кристаллов

4.4.1. Простейшая параметризация РЭП состоит в использовании моделей, оперирующих понятиями зарядов атомов и связей. Эффективный заряд атома, который определяется как разность между числом принадлежащих ему электронов и атомным номером, традиционно входит в число основных понятий клас-

сической кристаллохимии [1]. Заряд атома играет важную роль в ионной модели кристалла и связан корреляционными зависимостями со значительным числом характеристик свойств веществ. Заряды связей — число электронов, сосредоточенных в пространстве между парой атомов — в последнее время успешно используются для описания оптических и динамических свойств кристаллов [354—357]. Однако имеются серьезные методологические основания для критического отношения к этим концептуальным величинам. Как хорошо известно, не существует возможности единственным образом определить границы областей пространства, в которых сосредоточены указанные заряды. Их величины, таким образом, оказываются зависящими от формы и размеров этих областей, они не являются наблюдаемыми величинами в противоположность непрерывному РЭП, а лишь в той или иной степени аппроксимируют его. В спектроскопических методах, где часто фигурирует эффективный заряд атома [358], это понятие возникает на стадии интерпретации данных; измеряемой же величиной является химический сдвиг энергетического уровня.

С другой стороны весьма привлекательно понятие свойства вещества в терминах составляющих его атомов и образующихся между ними связей. Квантовая механика, оперирующая волновой функцией, не позволяет сделать этого, объясняя лишь свойства систем в целом, но не атомов в молекулах и кристаллах. Однако модели, использующие кристаллохимические представления, оказались полезными: атомные параметры лежат в основе метода псевдопотенциала [19], в расчетах успешно применяются в качестве базисных атомные и ионные волновые функции [359] и т. д. Корректно описать атом в квантовомеханической системе удалось лишь на языке функций распределения заряда. Это было сделано Бейдером [7, 360], который, опираясь на вариационный принцип стационарного действия для атома в молекуле, построил топологическую квантовую теорию многоэлектронных систем. В ее рамках свободный и связанный атом единообразно определяются как совокупность ядра («стока» или «аттрактора») и связанного с ним электронного «бассейна», а система представляется в виде набора неперекрывающихся фрагментов. Идентификация атома в некоторой области физического пространства обусловлена топологическими свойствами функции распределения электронной плотности ρ , причем существует единственная поверхность S , которая охватывает ядро. Она удовлетворяет условию

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = 0, \quad \mathbf{r} \in S,$$

где n — нормаль к S . Таким образом, по Бейдеру, атом в системе есть область, содержащая ядро и окруженная поверхностью нулевого потока плотности электронов. Для такого атома мож-

но получить уравнение движения, записать теорему вириала и даже вычислить его среднюю энергию [360]*.

В свете этих результатов становится ясно, почему в ряде случаев выделение в молекуле или кристалле атомных (псевдоатомных) фрагментов оказывается полезным для изучения физико-химических свойств этих образований. Так, оценка атомных зарядов МНК с помощью x -техники в ряде соединений позволила установить [230], что существует линейная зависимость между параметром расширения — сжатия x и зарядом на атоме q (рис. 25). Если сравнить ее с зависимостью относительного изменения экспоненциального экраннующего множителя в радиальной части валентной АО от этого же заряда, используя для этой цели правила Слейтера, то видно, что обе

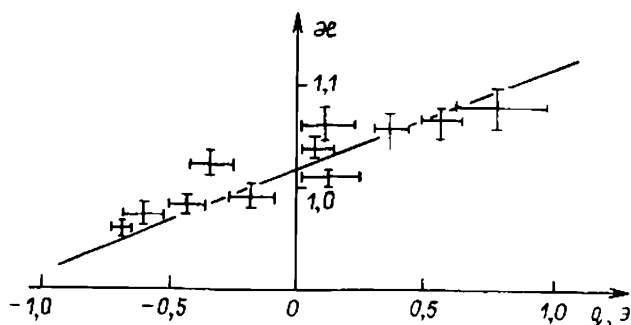


Рис. 25. Зависимость параметра расширения — сжатия x от формального заряда на атоме азота q [230]. Точки, отвечающие разным соединениям, нанесены вместе с их дисперсиями, прямая построена в соответствии с правилами Слейтера

процедуры приводят к близким результатам. Такого рода данные необходимы для проведения полуэмпирических квантово-механических расчетов в оптимальном минимальном базисе. Другим примером может служить расчет энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле с полярными атомными группировками с использованием «экспериментальных» зарядов на атомах [302] (см. разд. 3.6.3). К сожалению, существующие способы оценки этих зарядов не универсальны и приводят к разным величинам, смысл которых ясен не всегда. Рассмотрим результаты работы [365], где дано сравнение атомных зарядов в Al_2O_3 и SiO_2 , полученных уточнением МНК электронных заселенностей монополей в мультипольной схеме (обычный прием в этом подходе, вносящий в результаты зависимость от базисных функций) и вычисленных интегрированием в пределах сфер

* Сказанным содержание топологической квантовой теории Бейдера ни в коей мере не исчерпывается (см. [360—364]). Некоторые вопросы, связанные с химическим строением и превращениями молекул, обсуждаются в работе [364]

разного радиуса. По данным МНК, в SiO_2 $q_{\text{Si}}=1,027$ (94) и $q_{\text{O}}=-0,514$ (48), а в Al_2O_3 $q_{\text{Al}}=0,41$ (0,23) и $q_{\text{O}}=-0,274$ (65). В духе существующих представлений можно было бы заключить, что химическая связь в кварце имеет более ионный характер, между тем карты валентной плотности в [365] свидетельствуют об обратном. Чтобы получить для Al и Si такие же значения зарядов интегрированием по объему, авторам [365] пришлось брать сферу радиусом 4,0 Å! Только на таком расстоянии эти атомы ведут себя как точечные заряды. С другой стороны, отвечающее формальной валентности Al значение заряда +3,0 было получено при интегрировании по сфере радиусом 0,8 Å аналогичная величина радиуса для Si^{4+} оказалась равной 0,58 Å. Ясно, что относящиеся к этим атомам электроны вне указанных сфер, экранируя этот заряд, уменьшат его величину, поэтому использование подобных зарядов в кристаллохимической практике вряд ли целесообразно.

В некоторых системах, например, в ионных кристаллах, удастся с достаточно хорошей степенью приближения выделить из непрерывного РЭП один или несколько атомов [366]; лишь тогда имеет смысл говорить об их заряде. С этим вопросом непосредственно связана форма выделяемого фрагмента: это приводит к традиционной кристаллохимической проблеме атомных и ионных радиусов — важных понятий, связанных с концепцией плотной упаковки. Хорошо известно, что величина электронной плотности в кристалле на одном и том же расстоянии от ядра атома в связывающем и несвязывающем направлениях неодинакова; различается и характер атомного взаимодействия [367]. Тем не менее, в ряде случаев (например, для катионов в ионных кристаллах) атом можно приближенно представить в виде сферического тела.

Можно использовать РЭП для определения так называемых эффективных радиусов наилучшего разделения (ЭР), образующих сферы, внутри которых интегрированием определяется заряд. Для этого строится и анализируется радиальная функция $u(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, центрированная на атомах кристалла. Как оказалось [231], в межатомном пространстве она может иметь один минимум (Mg в MgO , Li в $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), горизонтальное плато (Mn в MnO , Ca в $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) или небольшие пики (Si в $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Такая структура функции $U(r)$ лишает подход единообразия. В первом случае ЭР отождествляется с положением минимума $U(r)$, во втором он рассчитывается как среднее по данным об узлах функции $\partial U/\partial r$, в третьем, характерном для атомов Si и O, в [231] рекомендовано оценивать заряды не интегрированием, а уточнением МНК. Нелишне еще раз заметить, что разные методы и схемы оценки зарядов на атомах приводили в [231] к совершенно различным их величинам. Аналогичные результаты получены в работе [368]. Таким образом, можно заключить, что атомные заряды следует рассматривать лишь как

вспомогательные характеристики, позволяющие простым образом оценить тенденции в РЭП кристалла.

Что же касается зарядов связей, им никогда не придавалось того самостоятельного значения, которое исторически приобрели в кристаллохимии заряды на атомах. Входя в качестве промежуточных величин в различные расчетные схемы [356, 357], они помогают простым образом вычислять свойства кристаллов, недоступные другим подходам. Различные способы определения зарядов связей и примеры расчета с их помощью свойств кристаллов можно найти в работе [356]. Применение подхода к предсказанию нелинейных оптических характеристик веществ рассмотрено в обзоре [369].

4.4.2. В попытках отыскать простые и удобные характеристики РЭП Хиршфельд [370] предложил использовать псевдоатомные моменты, определяемые соотношением

$$\mu_{\alpha\beta\dots\eta} = \int_{\Omega} \hat{\gamma}_{\alpha\beta\dots\eta}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV. \quad (4.2)$$

здесь оператор $\hat{\gamma}_{\alpha\beta\dots\eta}$ — функция компонент r_{α} ($r_{\alpha} = x, y, z$), Ω — объем интегрирования. Эти величины характеризуют особенности РЭП в связанном атоме (т. е. его валентное состояние) и могут быть использованы в расчете молекулярных моментов, являющихся для свободных молекул наблюдаемыми величинами, электростатического потенциала и т. д. Подход был в дальнейшем тщательно изучен в том числе — и для ДЭП [251, 371—374] и применялся как к теоретическим, так и к экспериментальным электронным плотностям. В последнем случае выражение (4.2) может быть переписано в виде

$$\mu_{\alpha\beta\dots\eta} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{F}(\mathbf{q}) B[\hat{\gamma}_{\alpha\beta\dots\eta}(\mathbf{r}), \mathbf{q}],$$

$$B = \int_{\Omega} \hat{\gamma}_{\alpha\beta\dots\eta}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) dV.$$

В декартовых координатах при интегрировании по параллелепипеду с полушириной δ_l

$$B = \int_{-\delta_x}^{\delta_x} \int_{-\delta_y}^{\delta_y} \int_{-\delta_z}^{\delta_z} r_{\alpha} r_{\beta} \dots r_{\eta} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) dV.$$

Формулы, для расчета различных моментов приведены в табл. 10. Отметим, что моменты, получаемые непосредственно из структурных амплитуд, являются динамическими; используя метод мультипольного разложения, можно вычислить их и в псевдостатическом приближении [251, 372]. Действуя тем или иным способом, с помощью моментов получают аналитическое

Расчетные формулы для определения атомных зарядовых моментов электронной плотности [371]

$\hat{\gamma}$	Свойство	$B(\hat{\gamma}, q)$
1	монополярный момент (заряд)	$J_0(2\pi h\delta_x) J_0(2\pi k\delta_y) J_0(2\pi l\delta_z)$
r_α	дипольный момент	$-i\Omega\delta_\alpha J_1(q_\alpha\delta_\alpha) J_0(q_\beta\delta_\beta) J_0(q_\gamma\delta_\gamma)$
$r_\alpha r_\beta$ $\alpha \neq \beta$	второй момент (недиагональные элементы)	$-\Omega\delta_\alpha\delta_\beta J_1(q_\alpha\delta_\alpha) J_1(q_\beta\delta_\beta) J_0(q_\gamma\delta_\gamma)$
$r_\alpha r_\beta$ $\alpha = \beta$	второй момент (диагональные элементы)	$-\Omega\delta_\alpha^2 \left\{ \frac{2J_1(q_\alpha\delta_\alpha)}{q_\alpha\delta_\alpha} - J_0(q_\alpha\delta_\alpha) \right\} J_0(q_\beta\delta_\beta) \times$ $\times J_0(q_\gamma\delta_\gamma)$

J_1 и J_0 — сферические функции Бесселя [173]; $\alpha = x, y, z$.

описание РЭП или ДЭП в кристалле, причем псевдоатомные фрагменты обладают до некоторой степени свойством трансферабельности в ряду аналогичных соединений. Однако и на этом пути, как ранее при определении зарядов на атомах, встает проблема выделения псевдоатома в кристалле или, другими словами, проблема выбора объема Ω . Правда, здесь она возникает скорее как формальный прием при интегрировании, но ее решение по-прежнему содержит элемент произвола.

Основные требования к схемам пространственного разделения ρ состоят в следующем [251]: заряд в системе должен сохраняться и псевдоатомы должны аддитивно заполнять элементарную ячейку. Широко используются два способа разбиения. Первый из них [326] является обобщенным методом Вигнера—Зейтца, и в его рамках атом (группа атомов, молекула) окружается полиэдром, границы которого жестко определяются условием (см. рис. 26)

$$\frac{(r-r_A)R_{AB}}{R_A} = \frac{(r-r_B)R_{BA}}{R_B}. \quad (4.3)$$

Здесь r_A и r_B — векторы, направленные из начала координат к атомам А и В, соединенным вектором R_{AB} с началом в точке А, R_A и R_B — радиусы атомов. Второй способ [370] состоит в применении при интегрировании в (4.2) весовой функции $\omega_i(r)$, имеющей вид

$$\omega_i(r) = \rho_i(r) / \rho_{\text{пром}}(r),$$

где ρ_i и $\rho_{\text{пром}}$ обозначают электронные плотности сферически симметричного i -го атома и промолекулы, соответственно. Будучи умноженной на ρ , функция ω_i выделяет в ней i -й псевдо-

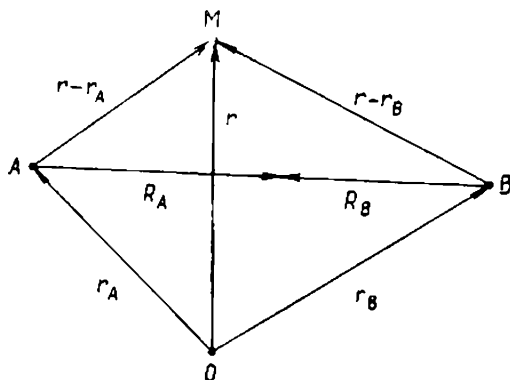


Рис 26. Расположение векторов при разбиении электронной плотности на псевдоатомы с «жесткими» границами согласно [326];

0 — начало координат, A и B — соседние атомы. Точка M приписывается псевдоатому A, если $(r - r_A)/R_A < (r - r_B)/R_B$

атом пропорционально вкладу его свободного аналога в молекулу. Благодаря этому, интегрирование в (4.2) можно, в принципе, проводить в бесконечных пределах; на практике ограничиваются объемом, на границе которого ω , достаточно мала. Такие псевдоатомы имеют размытые границы и перекрываются, однако они менее диффузны, чем псевдоатомы в мультипольной схеме.

Пространственное разбиение с жесткими границами по духу ближе к вириальным фрагментам Бейдера. Оно позволяет в рамках простой аддитивной модели успешно рассчитывать диамагнитные восприимчивости и статические электронные поляризуемости ионных кристаллов [374], поскольку формулы для них включают вторые моменты функции ρ . Это иллюстрирует табл. 11, где приведены данные расчетов для кристаллов со

Таблица 11

Диамагнитная восприимчивость и электронная поляризуемость, определенная по дифракционным данным и другими методами [374]

Вещество	$\chi_d \cdot 10^{16}$, м ³ /моль		$\alpha \cdot 10^{20}$, м ³	
	Дифракционные данные	Эксперимент	Дифракционные данные	Эксперимент
LiF	1,35 ± 0,01	1,31	12,8 ± 0,2	11,7
KBr	6,65 ± 0,23	6,82	68 ± 5	69,1
CaO	3,67 ± 0,12	3,56	40,3 ± 2,6	37,2
SrO	4,54 ± 0,22	4,96	38 ± 4	44,0
BaO	7,6 ± 0,5	7,16	75 ± 11	66,6
MgO	2,25	2,31	21,0	22,6
MnO	3,36	—	28,5	—
CoO	3,25	—	25,2	—
NiO	3,16	—	23,1	—

структурой типа NaCl. Такие результаты в ряде случаев являются единственным источником информации о составляющих магнитной восприимчивости. Например, в ферромагнитных окислах MnO, NiO и CoO диамагнитную часть восприимчивости выделить другим способом невозможно.

Недостаток жесткого пространственного разделения заряда состоит в том, что его процедура содержит априорные величины — радиусы атомов R_A и R_B . Чтобы уменьшить произвол, было предложено [373] заменить в (4.3) радиусы R_A и R_B на $\langle r \rangle_A/q_A$ и $\langle r \rangle_B/q_B$ ($\langle r \rangle$ и q — среднее расстояние от электрона до ядра и электронный заряд атома); эти величины рассчитывались итерациями до самосогласования и привели к хорошему согласию вычисленных оптических и магнитных характеристик с экспериментальными. В этой же работе для уменьшения диффузности псевдоатомов с размытыми границами изучалась весовая функция вида

$$\omega_i(\mathbf{r}) = \rho_i^N(\mathbf{r}) / \rho_{\text{пром}}(\mathbf{r}).$$

Оказалось, что в галогенидах q , $\langle r \rangle$ и диамагнитные восприимчивости при $N > 6$ практически не зависят от N .

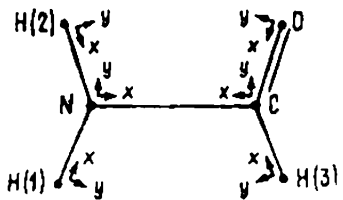
Оба рассмотренных метода могут применяться для выделения молекул в кристалле. Примеры этого можно найти в [372, 375].

Рассмотрим, каким образом псевдоатомные моменты могут быть использованы для описания особенностей РЭП на примере формамида HCONH₂ [372]. В кристалле этого соединения молекулы связаны через центр симметрии в димеры двумя водородными связями, а третья соединяет димеры в цепочки. В табл. 12 даны псевдоатомные моменты, вычисленные из экспериментальной ДЭП. Они показывают, что в связях C—N и N—N электронная плотность смещена с атомов N в сторону партнера. Судя по вторым моментам, все атомы сжаты относительно свободного состояния, а атомы O расширены в плоскости, перпендикулярной фрагменту NCOH. Это согласуется с картой ДЭП, где видно, что неподеленные электронные пары атомов O выходят из этой плоскости [327].

Дипольные моменты этой же молекулы, рассчитанные различными способами (табл. 13), вполне удовлетворительно согласуются как между собой, так и с экспериментальными данными. Особо следует отметить, что ненулевая компонента дипольного момента в кристалле, перпендикулярная плоскости свободной молекулы, отражает эффект образования в кристалле соответствующей водородной связи. Таким образом, рассмотренные характеристики передают все основные черты РЭП.

4.4.3. Описание РЭП с помощью псевдоатомных моментов является существенным шагом в сторону создания нового кристаллохимического языка, адекватного моделям высокого уров-

Атомные деформационные моменты в формамиде, полученные методом псевдоатомов с размытыми границами в локальных системах координат ($\text{э} \cdot \text{Å}^n$, $n=0, 1, 2$) [372]

Локальные системы координат	Атом	$\mu_0, \text{э} \cdot \text{Å}$	$\mu_x, \text{э} \cdot \text{Å}$	$\mu_y, \text{э} \cdot \text{Å}$	$\mu_z, \text{э} \cdot \text{Å}$	$\mu_{xx}, \text{э} \cdot \text{Å}^2$	$\mu_{yy}, \text{э} \cdot \text{Å}^2$	$\mu_{zz}, \text{э} \cdot \text{Å}^2$
	O	-0,32	-0,047	0,013	0,012	0,068	0,072	-0,120
	N	-0,19	-0,088	0,027	0,004	0,123	0,150	0,020
	H (2)	0,21	-0,079	-0,028	0,003	0,038	0,153	0,085
	C	0,01	-0,035	-0,051	-0,075	0,114	0,137	0,183
	H (1)	0,16	-0,072	-0,015	0,020	0,033	0,135	0,080
	H (3)	0,13	-0,099	-0,004	0,028	0,083	0,101	0,098

Молекулярные дипольные моменты формамнда (дебай) [372]

Метод определения	μ_x	μ_y	μ_z	$ \mu $	α
Псевдоатомы с жесткими границами	-4,02	-2,84	0,48	4,94	35,7
Псевдоатомы с размытыми границами	-3,25	-2,31	0,44	4,01	35,4
x-Техника	-2,88	-3,31	0,15	4,39	49,0
Мультипольные псевдоатомы из теоретической электронной плотности	-3,56	-3,26	0,11	4,83	42,5
Микроволновые измерения	-2,85	-2,38	0,00	3,71	39,6
Анализ заселенной по данным теоретического расчета в расширенном базисе	-3,06	-2,70	-0,49	4,07	41,9

Ось молекулярной системы координат направлена от N к C, а атом O в плоскости xy имеет положительную координату y ; α —угол между дипольным и отрицательным направлением оси X. Теоретический расчет в расширенном базисе проводился для геометрии, в которой атомы H, связанные с N, выходят из плоскости молекулы.

ня. Как уже отмечалось в разд. 3.6.2, на этом пути не всегда удается перебросить мостик к химическим понятиям, используемым в рамках приближения МО ЛКАО. Между тем, это желательнее не только с методологической точки зрения, а еще и потому, что орбитальное приближение лежит в основе квантовой химии и проверка эффективности ее приемов для различных объектов представляет большой практический интерес. Проиллюстрируем это на примере определения из мультипольных параметров электронных заселенностей $3d$ -орбиталей атома Co в одном из металлопорфиринов: $C_{44}H_{28}N_4Co(II)$ [376]. В этой работе в приближении теории кристаллического поля электронное строение Co было описано единственным слейтеровским детерминантом, включающим минимальный базис орбиталей. Для d -АО квадраты угловых частей совпадают с линейной комбинацией таковых в мультипольной модели, поэтому заселенности этих АО можно получить из линейных уравнений, включающих мультипольные параметры, определяемые МНК. В табл. 14 приведены результаты такого пересчета, они сравниваются с ожидаемыми значениями заселенностей для высоко- и низкоспиновой конфигураций и с данными теоретического расчета методом конфигурационного взаимодействия. Ион Co^{2+} находится в низкоспиновом состоянии, однако наблюдаются значительные отклонения от идеальной низкоспиновой конфигурации. Было обнаружено, что включение в квантовохимический расчет возбужденных конфигураций также дает отклонения, симбатные экспериментальным. Далее, проявляет себя ограниченность приближения, заложенного в основу схемы — игнорирование ковалентного взаимодействия металла с лигандами. На деле

Электронные заселенности 3d-орбиталей в $C_{44}H_{28}N_4Co$ (II) [376]

Атомные орбитали	Электронные заселенности			
	Предсказываемые теорией кристаллического поля		Дифракционные данные	Теоретический расчет
	Высокоспиновое состояние	Низкоспиновое состояние		
$b_1 (d_{x^2-y^2})$	1,0	0,0	0,83 (20)	0,25
$a_1 (d_{z^2})$	1,0	1,0	0,92 (20)	1,06
$b_2 (d_{xy})$	1,0	2,0	1,64 (20)	1,76
$e (d_{xz}, d_{yz})$	4,0	4,0	3,62 (20)	3,91

σ -Связь Со увеличивает заселенность $d_{x^2-y^2}$ -АО, а π -связь — уменьшает заселенности d_{xz} - и d_{yz} -АО. В целом можно заключить, что работа [376] и аналогичные ей [292, 377—378], дают в рамках простых подходов полезную приближенную информацию о состоянии катиона. Методические детали подхода изложены в работе [378].

Максимально близок к традиционному химическому языку метод матрицы плотности [300] (см. разд. 3.6.3), опирающийся на орбитальное приближение. Его преимущество состоит также в том, что на сегодняшний день он реализует наиболее строгий подход к определению численных характеристик РЭП из дифракционных данных и допускает применение всего арсенала вычислительных методов квантовой химии и физики твердого тела. В частности, это позволило [379] рассчитать электронную энергию кристалла, не используя энергетический вариационный принцип, а непосредственно включив в расчетную схему матрицу \hat{P} , полученную из эксперимента. Эта энергия для алмаза (табл. 15) оказалась очень близкой к результату точного теоретического расчета по методу Хартри—Фока. Величины электронных переходов $E_s - E_p$ в обоих случаях также близки.

Таблица 15

Величины электронных энергий (ридберг) в алмазе [381]

Характеристика	Расчет из дифракционных данных	Расчет по методу Хартри—Фока	Экспериментальная величина
Полная электронная энергия	-75,41	-75,35	-76,39
Энергия электронного перехода $ E_p - E_s $	0,56	0,54	—

4.4.4. Полезной численной характеристикой, фигурирующей в мультипольной модели, являются экспоненциальные множители в радиальных функциях псевдоатомов. Существуют аналитические соотношения [250], связывающие их с электрическими свойствами псевдоатомов, которые могут быть затем пересчитаны в наблюдаемые свойства молекул или использоваться для интерпретации данных измерений другими физическими методами. Интегрирование по объему при этом становится ненужным. Представление о возможностях этого подхода дает табл. 16. Представленные в ней данные значительно выходят

Таблица 16

Характеристики электрического поля, создаваемого при деформации электронных оболочек атомов в уротропине $C_6N_4H_{12}$ [245]

Характеристика	C	N	II	
Электрическое поле E , а. е.	0,085(32)	-0,18(12)	0,069(75)	
Сила, действующая на ядро F , дин	$4,40(16) \cdot 10^{-4}$	$-1,10(70) \cdot 10^{-3}$	$1,40(16) \cdot 10^{-4}$	
Компоненты градиента электрического поля; (ед. СГСЭ)·см ⁻³	$\langle V_{xx} \rangle$	$8,50(39) \cdot 10^{13}$	$8,20(17) \cdot 10^{14}$	$7,70(18) \cdot 10^{14}$
	$\langle V_{yy} \rangle$	$8,50(39) \cdot 10^{13}$	$8,20(17) \cdot 10^{14}$	$-5,60(16) \cdot 10^{13}$
	$\langle V_{zz} \rangle$	$1,70(80) \cdot 10^{14}$	$-1,60(30) \cdot 10^{15}$	$-7,20(34) \cdot 10^{14}$
Компоненты электрического квадрупольного момента; (ед. СГСЭ)·см ²	$\langle q_{xx} \rangle$	$2,50(11) \cdot 10^{-28}$	$1,40(30) \cdot 10^{-27}$	$1,80(40) \cdot 10^{-27}$
	$\langle q_{yy} \rangle$	$2,50(11) \cdot 10^{-28}$	$1,40(30) \cdot 10^{-27}$	$-1,30(39) \cdot 10^{-28}$
	$\langle q_{zz} \rangle$	$-4,90(22) \cdot 10^{-28}$	$-2,90(60) \cdot 10^{-27}$	$-1,70(80) \cdot 10^{-27}$
Атомный дипольный момент μ , дебай	0,21(7)	-0,17(11)	0,19(9)	
Формальный заряд на атоме, э	0,28(16)	-0,45(14)	0,01(14)	

за рамки обычных сведений, получаемых с помощью дифракционных методов. Следует, однако, не упускать из виду то обстоятельство, что указанные результаты зависят от вида радиальных функций, входящих в мультипольную модель.

4.4.5. Важной характеристикой, зависящей от электронного распределения в кристалле и связывающей дифракционные и спектроскопические методы, является градиент электрического поля на ядрах атомов. Если плотность заряда ядра непостоянна, а ядро несферично, возникают эффекты, обусловленные мультипольными моментами и приводящие к расщеплению ядерных энергетических уровней [134]. Главную роль здесь играет второй исчезающий в разложении в ряд энергии член, который обусловлен взаимодействием квадрупольного момента

ядра Q , с градиентом электрического поля (ГЭП) q_{ij} , создаваемого всеми электронами и другими ядрами кристалла. ГЭП q_{ij} является тензором II-го ранга, имеющим в общем случае две независимые компоненты, которые можно рассчитать по формуле

$$q_{ij} = - \int \{ (3r_i r_j - \delta_{ij} |r|^2) / |r|^5 \} \sigma(r) dV. \quad (4.4)$$

Здесь r_i — проекции вектора \mathbf{r} на ось $i=x, y, z$; $\sigma(\mathbf{r})$ — полная (электронная и ядерная) плотность заряда в системе. Квадрупольный момент ядра Q и ГП входят в виде произведения в константу квадрупольного взаимодействия $e^2 q Q$ (e — заряд электрона), через которую можно выразить энергии квадрупольных ядерных переходов. Эти величины измеряются с помощью методов ядерного квадрупольного резонанса и мессбауэровской спектроскопии [134]. Чтобы связать их со строением исследуемого вещества, необходимо принять ту или иную модель ядра, на ее основании вычислить Q , рассчитать ГЭП из спектральных данных, а затем подобрать такую модель электронной структуры (обычно — в приближении заряженных ионов с поправками Штернхеймера [134]), которая дает близкое значение ГЭП. Очевидно, что прямой расчет величины и знака ГЭП из данных дифракционных измерений может существенно облегчить и сделать более надежной интерпретацию спектральных данных, в частности, идентификацию спектров одинаковых атомов, занимающих в кристалле неэквивалентные положения. Другим важным применением такого способа определения ГЭП может служить вычисление с его помощью квадрупольного момента ядра, необходимое для проверки справедливости принятой для него модели.

Интеграл (4.4) можно выразить через структурные амплитуды [265]

$$q_{ij} = \frac{4\pi}{3V} \sum_{\mathbf{q}} \{ (3q_i q_j - \delta_{ij} |q|^2) / |q|^2 \} S(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

вводя полную структурную амплитуду $S(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) + G(\mathbf{q})$, являющуюся суммой электронной и ядерной частей (q_i — проекция вектора обратной решетки). С практической точки зрения удобно рассчитывать ГЭП через вклады, обусловленные деформационной электронной плотностью и сферическими атомами [265]. В зависимости от конкретной структуры, соотношение величин этих составляющих может быть различным. Например, в AlPO_4 сферические атомы дают вклад в ГЭП, достигающий лишь нескольких процентов от деформационного [265], тогда как в $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [380] сферическая составляющая в несколько раз больше деформационной (знаки вкладов во всех случаях противоположны).

Следует иметь в виду, что в спектроскопических методах фигурирует усредненный по времени ГЭП, а дифракционные методы позволяют рассчитать ГЭП из усредненной по времени электронной плотности. Из-за разного смысла этих величин соответствующие значения могут несколько отличаться. Величина отличия будет зависеть от влияния на ГЭП способа усреднения; к сожалению, численные оценки этого эффекта в литературе отсутствуют. Отмечалось лишь [252], что тепловое размытие ρ уменьшает квадрупольную компоненту электронной плотности, ответственную за создание на ядре градиента поля электронов. Поэтому характер теплового движения атомов играет немаловажную роль. Далее отметим, что ГЭП на ядрах кристалла существенно зависит от деталей электронной плотности внутренних оболочек атомов, вместе с тем, в этой области пространства ГЭП определяется с наибольшей погрешностью. Поэтому дифракционное определение ГЭП на ядрах атомов требует экспериментальных данных исключительно высокой точности, а также корректной процедуры их уточнения. Тем не менее, можно надеяться, что эти трудности преодолимы, поскольку уже сейчас удается получать результаты, хорошо согласующиеся со спектроскопическими. Так, для кристалла нитропруссиды натрия, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, являющегося стандартом в мессбауэровской спектроскопии, рассчитанное из рентгеновских дифракционных данных значение ГЭП на ядре атома Fe оказалось равным $1,17(14) \cdot 10^{22} \text{ В} \cdot \text{м}^{-2}$ [381]. Это позволяет рассчитать по мессбауэровскому квадрупольному расщеплению $Q_{\text{Fe}} = 0,14$ барн, что совпадает с аналогичной оценкой этой величины в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Как уже отмечалось выше, ГЭП на ядрах атомов может быть рассчитан и в рамках мультипольной модели. Как показал тщательный анализ [252], ГЭП в этом случае складывается из квадрупольной компоненты электронной плотности «своего» псевдоатома и вклада от эффективных зарядов, высших точечных мультиполей и членов, описывающих проникновение от остальных псевдоатомов (необходимые для расчетов аналитические соотношения приведены в [252]). Конкретные величины каждого из вкладов зависят от вида базисных функций псевдоатомов и для хорошего воспроизведения ГЭП необходимо использовать достаточно длинные мультипольные разложения [289—290]. С другой стороны, мультипольная модель позволяет получить электронную плотность в псевдостатическом приближении и тем самым уменьшить влияние на результаты теплового движения, при условии, что последнее описывается надлежащим образом. В настоящее время еще недостаточно данных для того, чтобы судить, какой способ оценки ГЭП предпочтительнее. Сравнение результатов, полученных обоими рассмотренными для широкого круга соединений, поможет получить ответ на этот вопрос.

4.4.6. Новые возможности для исследования свойств кристаллов открываются при проведении дифракционных экспериментов во внешних полях. Так, действие электрического поля на кристалл приводит к смещению атомов и к перераспределению валентных электронов, что в свою очередь, изменяет параметры тепловых колебаний атомов. Кроме того, в пьезоэлектрических образцах изменяется параметр элементарной ячейки, а, следовательно, и величина $\sin\theta/\lambda$, зависящая от него. Все эти изменения сказываются на величине измеряемой интенсивности рассеянного рентгеновского излучения, особенно для отражений, сильно зависящих от электронов связи. Сопоставляя интенсивности излучения в поле и в его отсутствие, можно по МНК определить величины происходящих изменений.

Для экспериментального измерения столь тонких эффектов Фуджимото был предложен метод, состоящий в следующем [382]. На исследуемый образец подаются знакопеременные прямоугольные импульсы электрического поля. Отраженное от кристалла рентгеновское излучение регистрируется двумя счетчиками, каждый из которых включается синхронно с электрическим полем определенного знака. Разность между числом регистрируемых квантов в каждом из этих случаев может быть связана с изменениями в интенсивностях дифракции из-за наложения электрического поля. Повторяя измерения, можно добиться точности определения вариаций интенсивности $\Delta I/I \sim \sim 10^{-3} - 10^{-4}$.

Метод был применен для исследования тяжелых ионов Nb и Ta в электрооптических кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 [328] (электрическое поле, прикладываемое к образцам, было равным $51,5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ и $50 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, соответственно). Зафиксированные изменения в параметрах структуры приведены в табл. 17. Как отмечено в [382], различие в изменении тепловых параметров ионов в этих изоморфных кристаллах отражает наблюдаемые расхождения в их тепловых и оптических свойствах. В частности, оно коррелирует со смещением частот фононных ферроэлектрических мод в некоторых кристаллах со структурой типа перовскита, вызванным внешним полем.

По полученным данным в приближении жестких ионов из справочных величин плотности ионной поляризации были вычислены заряды ионов. Они оказались равными 6,4 (Nb) и 6,6 э (Ta) (принималось, что заряд Li равен единице). Эти величины существенно превышают оценки, сделанные другими методами, и равны 1,6 и 1,2 э соответственно. Причина этого состоит в том, что приближение жестких ионов в рассматриваемых кристаллах неоправданно из-за сильных ковалентных связей, образуемых обоими ионами. Качественное подтверждение этого дает смещение $\Delta Z_{\text{св}}$ места центрирования заряда связи, описываемого гауссовой функцией (см. табл. 17). Так как начальное положение этого заряда было выбрано произвольно, то

Смещение во внешнем электрическом поле положений ионов Li, Nb и Ta (ΔZ), тепловых параметров Nb и Ta (ΔB) и положения заряда связи ($\Delta Z_{св}$) кристаллов LiNbO₃ и LiTaO₃ [382]

Параметр	Элемент	LiNbO ₃		LiTaO ₃	
$\Delta Z \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$	Nb, Ta Li	4,5(4)*	4,9(4)**	6,6(5)*	6,8(5)**
		9,2(2,0)*	13(2,0)**	16(5,0)*	15(5,0)**
$\Delta Z_{св} \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ $\Delta B \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$	Nb, Ta	—230		—230	
		—0,58		—0,29	

* Уточнение по дальним отражениям в приближении жестких ионов; ** — уточнение по всем отражениям, учитывающее перераспределение валентных электронов.

величина $\Delta Z_{св}$ не носит абсолютного характера, а лишь является индикатором происходящего смещения валентных электронов в электрическом поле.

Метод Фуджимото был применен недавно для изучения поведения электронов связи в полупроводниковом кристалле GaAs [383]. Было обнаружено, что при наложении ориентированного в направлении [111] (рис. 27) электрического поля величиной $40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ заряд связи, описываемый гауссовой функцией, смещается вдоль линии связи Ga—As против поля на расстояние $\sim 0,00012(3) \text{ \AA}$. Картина вызванного этим перераспределения электронной плотности, восстановленная по «запрещенным» отражениям (222), (444), ..., изображена на рис. 27. На нем приведено сечение функции $\delta \rho'_{св}(\mathbf{r}) = \rho'_{св}(\mathbf{r}) - \rho_{св}(\mathbf{r})$, где $\rho'_{св}$ и $\rho_{св}$ обозначают полученные из рентгеновских дифракционных данных плотности электронов связи в электрическом поле и без него соответственно. Видно, что электронная плотность в связи, параллельной приложенному полю, выравнивается (т. е. связь становится менее ионной), тогда как в других связях наблюдается обратная картина. Последний эффект имеет большую величину, судя по максимумам на линиях связи Ga—As. В то же время деформация сферической части РЭП вблизи атома Ga уменьшается, понижая тем самым эффективный заряд на этом атоме.

Приведенные результаты проливают свет на природу энергетических и оптических свойств кристаллов. Они, например, экспериментально объясняют эффективность одного из основных приближений в модели зарядов связей, ориентированной на расчет линейных и нелинейных оптических восприимчивостей кристаллов [356]. Согласно этому приближению принимается, что произвольно направленное внешнее электрическое поле

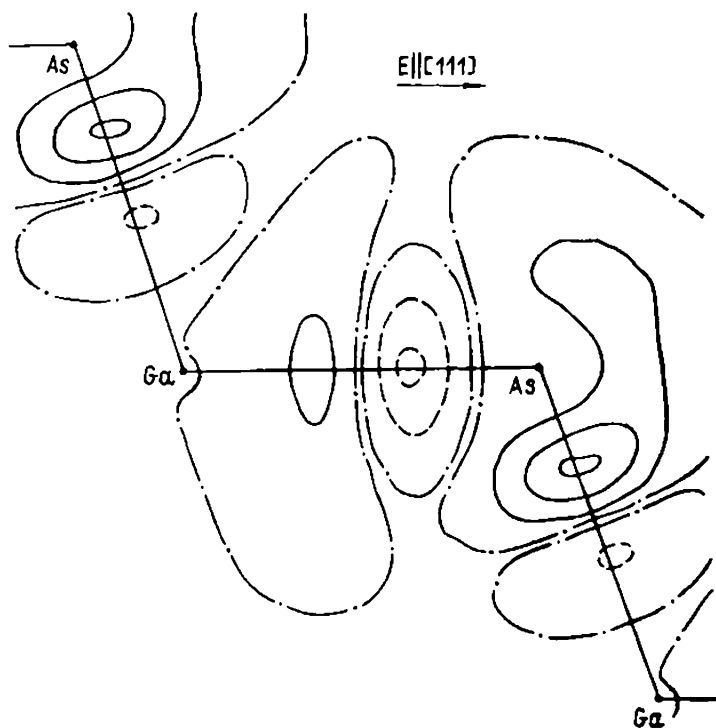


Рис. 27. Поляризация электронной плотности в кристалле GaAs под действием электрического поля величиной 40 кВ/см [383]. Сечение функции $\delta\rho'(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})$ в плоскости (110) (ρ' и ρ вычислены из дифракционных данных при наложении поля и без него соответственно); интервал между изолиниями 0,006 э.А⁻³

смещает валентные электроны, главным образом, вдоль линии, соединяющей атомы. Именно так и реализуется это в кристалле GaAs, что показывает рис. 27.

4.4.7. Функция электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, как отмечалось в разд. 4.2, несет лишь часть (хотя и значительную!) информации о состоянии и свойствах многоэлектронной системы. Эту информацию иногда полезно дополнить сведениями, полученными с помощью других дифракционных методов. Так, в экспериментах по комptonовскому рассеянию [384] регистрируется излучение, некогерентно рассеянное электронами кристалла под некоторым фиксированным углом. В качестве излучения используются либо рентгеновские лучи, либо γ -кванты. После рассеяния их спектр анализируется при помощи твердотельного детектора. Распределение измеряемых фотоионов по энергиям можно связать с исходным распределением по импульсам электронов кристалла $\rho(\mathbf{p})$. Сечение рассеяния в каждом направлении пропорционально комptonовскому профилю $I_q(p_z)$, являющемуся проекцией $\rho(\mathbf{p})$ на направление вектора рассеяния \mathbf{q} . Комptonовский профиль, в свою очередь, можно выразить через вол-

новые функции электронов в импульсном пространстве $\chi(\mathbf{p})$ с помощью соотношения

$$I_{\mathbf{q}}(\rho_z) = \sum_i \int_{\rho_x} \int_{\rho_y} |\chi_i(\mathbf{p})|^2 d\rho_x d\rho_y, \quad (4.6)$$

в котором суммирование проводится по всем электронам в элементарной ячейке (предполагается, что вектор \mathbf{q} параллелен оси z). Заметим, что комptonовский профиль не является собственно мерой импульсной плотности, а есть результат интегрирования $\rho(\mathbf{p})$ по плоскостям, перпендикулярным \mathbf{q} . Фурье-преобразование $\rho(\mathbf{p})$ позволяет построить функцию [385]

$$B(\mathbf{r}) = \sum_i \int |\chi_i(\mathbf{p})|^2 \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r}) d\mathbf{p} = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \psi_i(\mathbf{t}) dt, \quad (4.7)$$

являющуюся автокорреляционной функцией координатной волновой функции $\psi_i(\mathbf{r})$ (в кристалле это может быть функция Блоха или Ванье). Измеряя комptonовские профили в разных направлениях и строя функции $B(z)$, можно реконструировать трехмерную картину распределения электронов в физическом пространстве.

Комptonовское исследование особенностей электронного строения Li_3N было проведено в работе [386]. Этот гексагональный кристалл, обладающий высокой ионной проводимостью, состоит из альтернирующих слоев Li_2N , разделенных слоями Li . Атом N занимает центр элементарной ячейки, он окружен 6 атомами Li в том же слое и двумя тройками атомов Li из верхнего и нижнего слоев. По результатам рентгеновского дифракционного исследования [387] и спектрам комбинационного рассеяния [388] был сделан вывод о практически чисто ионном характере химической связи в Li_3N . Однако в этом случае кристалл должен был бы быть бесцветным, тогда как на самом деле он красный. Дополнительное рентгеновское исследование электронной плотности в Li_3N [389], между тем, подтвердило предположение о преимущественно ионной химической связи. Были также получены указания на сжатие электронной плотности иона N^{3-} вдоль оси c (см. рис. 28, а). Для выяснения вопроса о характере химической связи в Li_3N и было предпринято исследование [386]. Шесть измеренных комptonовских профилей послужили основой для построения функции $B(\mathbf{r})$ с помощью интерполяции. Сечение этой функции плоскостью $z=0$ приведено на рис. 28, б. Видно, что при корреляционных расстояниях, не превышающих 2Å , все профили $B_{\mathbf{q}}(z)$ дают резкий пик, достигающий в начале координат максимальной величины $16,0 \text{ э}$ (в соответствии с нормировкой). На расстоянии 3Å наблюдаются минимумы глубиной $0,05 \text{ э}$ погрешность составляет $0,007 \text{ э}$. Анизотропия функции $B(\mathbf{r})$, таким образом, невелика (менее 1%),

однако она больше среднеквадратичного отклонения. Имеется широко размытый минимум на линии связи N—N ($-0,05$ э) и положительные области, расположенные около связей Li—N. Они включают два пика, отвечающие корреляционным расстояниям $r=3$ и $r=4$ Å.

Интерпретируя полученную картину в терминах молекулярных орбиталей, авторы [386] пришли к выводу, что при описании связи N—N с помощью sp^2 -гибридных орбиталей антисвязывающая область отвечает линии N—N, где на рис. 28, б и наблюдается минимум. Его размытие связано с диффузным

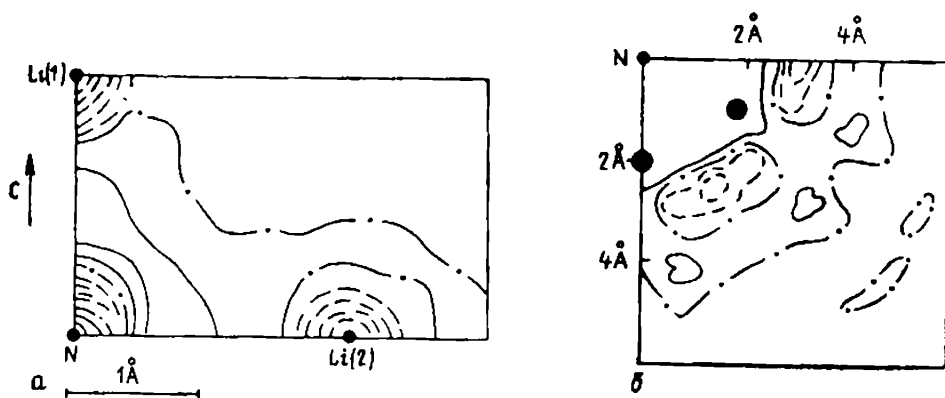


Рис. 28 Распределение электронной и импульсной плотности в кристалле Li_3N [386, 387]. а — мультипольная 2D-DERS-карта в плоскости, перпендикулярной базовой, интервал между изолиниями $0,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$; б — сечение функции $V(r)$ плоскостью $Z=0$, проходящей через атомы N и Li, интервал между изолиниями $0,02 \text{ э}$. Значения $V(r)$, превышающие $\pm 0,04 \text{ э}$, не показаны. Черные кружки — атомы Li

характером $2s$ - и $2p$ -АО атома N. Те же гибридные орбитали описывают пик при $r=4$ Å. Происхождение другого положительного пика ($r \approx 3$ Å) иное. Авторы [386] связывают с его деформацией заполненных остовных оболочек ионов, возникающей как результат влияния электростатического поля кристалла и действия принципа Паули. Выделить этот эффект с помощью ДЭП очень трудно из-за ограниченной их точности в окрестностях атомных ядер. Не удалось с помощью брегговской дифракции получить и такую детальную информацию об электронном строении Li_3N . Полученные методом комптоновского рассеяния результаты могут быть полезными для теоретических расчетов этого кристалла.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общая картина определения и интерпретации функции электронной плотности, данная в обзоре, выявляет характерную особенность современного этапа развития кристаллохимии. Она состоит в растущем взаимодействии этой науки с физикой твердого тела и квантовой химией на базе прецизионного рентгеновского дифракционного метода с широким применением современных возможностей вычислительной техники. Этот процесс только начался, и идет он таким образом, что кристаллохимия из качественной описательной науки трансформируется в науку, оперирующую количественными характеристиками, имеющими достаточно определенный физический смысл. Достигнутый новый уровень описания строения и свойств вещества на языке функции $\rho(\mathbf{r})$ позволяет решать тонкие кристаллохимические задачи, к которым ранее нельзя было и подступиться. Некоторые примеры таких задач рассмотрены выше, другие более подробно представлены в других статьях настоящей книги [364, 369]. Следует также отметить, что в последние годы отчетливо проявилась и обратная связь между кристаллохимией и указанными выше науками (см. например [1]). Такое взаимное проникновение безусловно обогащает обе стороны. Его результатом должна быть разработка эффективной физической структурной теории кристалла, направленной на предсказание широкого спектра его свойств на основании информации о функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Решение этой задачи — дело ближайшего будущего.

В данной работе не нашли отражения проблемы, связанные с динамическими свойствами кристаллов. Между тем согласно теореме Гельмана—Фейнмана (см. разд. 3.1) они непосредственно переплетаются с рассмотренными вопросами. Краткий обзор ситуации в динамической кристаллохимии можно найти в [390]. Практические вопросы проведения дифрактометрических измерений и обработки их результатов изложены в недавно появившихся работах [393, 394].

ЛИТЕРАТУРА

1. Structure and bonding in crystals. Vol. 1 Eds M O'Keefe, A. Navrotsky N.Y., Acad Press, 1981, 327 p.
2. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М, Мир, 1972, 380 с.
3. Hohenberg P., Kohn W. «Phys Rev», 1964, 136B, 864—870.
4. Bamsai A. S., Deb B. M. «Rev. Mod. Phys.», 1981, 53, 95—126.
5. Electron and magnetization densities in molecules and crystals. Ed. P. Becker. N.Y., Plenum Press, 1980, 904 p.
6. Electron distributions and the chemical bond. Eds P. Coppens, M B. Hall. N.Y., Plenum Press, 1982, 473 p.
7. Vader R. F. W., Nguyen-Dang T. T. «Adv. Quant Chem.», 1981, 14, 63—124.

8. Берсукер И Б., Полингер В З Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах М., Наука, 1983. 421 с
9. Эпштейн С. Варнационный метод в квантовой химии. М., Мир, 1977, 362 с
10. Fischer C. F. The Hartree-Fock method for atoms. N.-Y. Wiley Interscience, 1977.
11. Edmiston K., Ruedenberg K «J Chem Phys», 1985, 43 s, 97 - 115.
12. Boys S F In: Quantum theory of atoms, molecules, and the solid state. N.-Y., 1966, pp. 253—262.
13. Niessen von W. «J. Chem. Phys», 1972, 56, 4290—4297.
14. Локализация и делокализация в квантовой химии Ред О Шальве и др. М., Мир, 1978, 411 с.
15. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., Мир, 1972, 590 с.
16. Davidson S. G In: Physical chemistry: An advanced treatise. V. 3 Ed. H. Eyring N.-Y., Acad. Press, 1970, p 94—120
17. Smith V. H In: Electron and magnetisation density in molecules and crystals Ed P Becker, N.-Y., Plenum Press, 1980, pp. 27—47.
18. Computational techniques in quantum chemistry and molecular physics. Eds G. H. F. Dierksen et. al Dordrecht, D. Reidel, 1975. 470 p.
19. Ашкрофт Н., Мермин Н Физика твердого тела (в 2-х томах) М., Мир, 1979, 821 с.
20. Слетер Дж Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел М., Мир, 1978, 658 с
21. Sambe H., Felton R H «J. Chem Phys», 1975, 62, 1122—1126
22. Baerends E J, Ros P. «Chem. Phys.», 1975, 8, 412—417
23. Ros P., Snijders J. G., Ziegler T «Chem Phys. Letts», 1980, 69, 297—300.
24. McMaster B N, Smith V. H, Satahub D. R «Mol. Phys.», 1982, 46, 449—463
25. Гадияк Г В, Малкин В. Г., Морозов Ю. Н., Чернов С. В. «Ж. структ. химии», 1982, 23, № 2, 125—139.
26. Heijser W, Baerends E J, Ros P «Farad Disse Symp», 1980, 14, 211—234
27. Smith V. H, Absar I. «Isr. J. Chem», 1977, 16, 87—102.
28. Burden G. R, Wilson R M. «Adv. Phys.», 1972, 21, 825—895.
29. Hehre W. J «Acc Chem. Research», 1976, 9, 399- 407
30. Shavitt I In: Methods in computational physics Vol. 2 Eds B Alder et. al. N.-Y., Plenum Press, 1962. p 1—45
31. Жоголев Д А «Физика молекул», 1975, 1, 27—46.
32. Raffanetti R C. «J. Chem Phys», 1973, 59, 5936—5949
33. Feller D F, Ruedenberg K. «Theor chim acta», 1979, 52, 231—251
34. Clementi E, Roetti C «Atomic data and nucl. data tables», 1974, 14, 177—478.
35. Goddard J D., Czismadia I G, Mezey P. G, Kari R E. «J Chem Phys», 1977, 66, 3545—3549.
36. Silver D M «J. Chem Phys», 1978, 69, 3787—3789.
37. Burstein B E, Jensen J R, Fenske R F «J Chem. Phys», 1978, 68, 3320—3321
38. Binkley J S, Pople J A., Hehre W. J «J Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, 939—947.
39. Hula-Kryspin I, Demnyuck J, Strich A, Benard M «J. Chem Phys», 1980, 75, 3954--3961
40. Pietro W. J., Levy B. A., Hehre W J., Stewart R. F. «Inorg Chem.», 1980, 19, 2225—2229.
41. Pietro W. J, Blurock E S., Hout R. I., Hehre W J, DeFrees D J, Stewart R F «Inorg Chem», 1981, 20, 3650— 3654
42. Куликова Т Ю., Тупицын И. И «Вест ИГУ», 1981, 16, 78—81
43. McLean A. D., McLean R. S. Atomic data and nucl. data tables, 1981, 26, 197—381.

- 44 *McLean A D.* «J Chem. Phys», 1964, 40, 2774--2784.
- 45 *Smith V H* «Phys Scr», 1977, 15, 147—162
- 46 *Aersius D., Verhaegen G.* «Chem. Phys Letts», 1979, 66, 358—362.
- 47 *Breitenstein M., Dannohl H., Meyer H., Schweig A., Seeger R., Seeger U., Zittlau W.* «Int Rev Phys. Chem», 1983, 3, 335—391
- 48 *Mulliken R S* «J. Chem. Phys». 1962, 36, 3428—3439.
- 49 *Politzer P., Harris R R* «J Am Chem. Soc», 1970, 92, 6451—6954
- 50 *Van Wazer J., Absar I* Electron densities in molecules and molecular orbitals N.-Y., Acad. Press, 1975, 185 p.
- 51 *McLean D., Yoshimine M.* «IBM J. Res. Dev.», 1968, 12, 206.
- 52 *Neumann B. D* POLYATOM Program No 199. QCPE Indiana, Univ, Bloomington, Indiana, 1972
- 53 *Binkley J. S., Whitehead R. A., Haritaran R C., Seeger R., Hehre W. J., Newton M D., Pople I A.* Gaussian-76. Program No368, QCPE, Indiana Univ, Bloomington, Indiana, 1978
- 54 *Atmlof J* A program system for non-empirical calculation of the electronic structure of molecules Report 7429, Stockholm, 1974, 43 p.
- 55 *Dupuis M., Rys J., King H F* HONDO: Ab initio SCF-MO calculations using s,p,d-type cartesian gaussians. Program No338, OCPE, Indiana Univ., Bloomington, Indiana, 1977.
- 56 *Bernard M., Barry M* «Comput. Chem.», 1979, 3, 121—125
- 57 *Berthler G.* «Chim phys et inf Journ Gifsur — Ivette (Paris), 1980, s a. 8—13
- 58 *Baldereschi A* «Phys Rev», 1972, B7, 5212—5215
- 59 *Chadi D J., Cohen M L.* «Phys Rev.», 1973, B8, 5747—5753.
- 60 *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М., «Мир», 1974, 472 с.
- 61 *Messmer R. P.* In Intern Rev. Sci Ser. 2. Vol 1. London, Butterworths, 1975, pp 219—253.
- 62 *Ellis D E* In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals. Ed. P Becker N.-Y., Plenum Press, 1980, p 107—133.
- 63 *Chaney R C., Lin C C., Lafon E. E* «Phys Rev.», 1971, B3, 459—472.
- 64 *Keown R.* «Phys Rev.», 1966, 150, 568 575.
- 65 *Koelling D D* «Rep. Progr Phys», 1981, 44, 140—212
- 66 *Zunger A., Freeman A J* «Phys Rev», 1977, B15, 4716—4737
- 67 *Zunger A., Freeman A J* «Phys Rev.», 1977, B16, 2901—2926.
- 68 *Bendt P., Zunger A* «Phys. Rev». 1982, B26, 3114—3137.
- 69 *Jaffe J., Zunger A* «Phys. Rev». 1983, B28, 5822 -5847.
- 70 *Topiol S., Zunger A., Ratner M. A.* «Chem. Phys Letts.», 1977, 49, 367—377
- 71 *Zunger A., Cohen M. L.* «Phys. Rev», 1978, B18, 5449—5472.
- 72 *Zunger A., Cohen M L.* «Phys Rev», 1979, B20, 4082—4108.
- 73 *Эварестов Р. А.* Квантовомеханические методы в теории твердого тела Л., Изд-во, ЛГУ, 1982, 278 с
- 74 *Резник И. М* «Физика тв. тела», 1977, 19, 1983—1985.
- 75 *Резник И. М., Толмачо К Б* «Физика тв. тела», 1978, 20, 3228—3236
- 76 *Lieb E. H., Simon B* «Adv. Math». 1977, 23, 22—116
- 77 *Baldereschi A., Maschke K., Milcher A., Pickenhain R., Unger K* «Phys. Stat. Sol (b)», 1981, 108, 511- 520.
- 78 *Местечкин М. М* Метод матрицы плотности в теории молекул Киев, «Наукова думка» 1977, 351 с
- 79 *Coleman A J* «Rev Mod Phys», 1963 35, 668--6
- 80 *Lowdin P O.* «Phys Rev», 1955, 97, 1474—1491
- 81 *Coleman A. J.* «Int. J. Quant Chem.», 1978, 13, 67—82.
- 82 *Platt J R* Handbuch der Physik, vol XXXVII (2), Berlin, Springer Verlag. 1961.
- 83 «Int J. Quant. Chem», 1975, 9 (Special issue)
- 84 *Kohn W., Shem I. J* «Phys Rev.», 1965, A140, 1133—1138
- 85 *Rajagopal A. K* «Adv Chem Phys», 1980, 41, 59—193
- 86 *Резник И. М., Толмачо К Б* «Ж. структ. химии», 1983, 24, № 4, 5—21,

- 87 Nakatsuji H., Parr R. G. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, 1112—1117.
- 88 Srebnik H., Bader R. F. W. «J. Chem. Phys.», 1975, 63, 3945—3961.
- 89 Epstein S. T., Rosenthal C. M. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, 247—249.
- 90 Gunnarson O., Harris J., Jones R. «J. Chem. Phys.», 1977, 67, 3970—3979.
- 91 Parr R. G., Donnelly R. A., Levy M., Palke W. E. «J. Chem. Phys.», 1978, 68, 3801—3807.
- 92 Politzer P., Weinstein H. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, 4218—4220.
- 93 Riess J., Münch W. «Theor. chim. acta», 1981, 58, 295—300.
- 94 Levy M. «Phys. Rev.», 1982, A26, 1200—1208
- 95 Politzer P., Parr R. G. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, 4258—4268
- 96 Fliszar S., Beraldin M. T. «J. Chem. Phys.», 1980, 72, 1013—1017.
- 97 March N. H. «J. Chem. Phys.», 1979, 71, 1004—1006.
- 98 March N. H., Bader R. F. W. «Phys. Letts», 1980, A78, 242—243.
- 99 Politzer P., Parr R. G. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, 4634—4637
- 100 Politzer P., Reuther J., Kasten G. T. «J. Chem. Phys.», 1976, 67, 2385—2387
- 101 Bentley J. J. «J. Chem. Phys.», 1977, 70, 159—164.
- 102 Варнек А. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. «Докл. АН СССР», 1981, 257, 382—385.
- 103 Резник И. М., Шаталов В. М. «Укр. физ. ж.», 1981, 26, 1187—1194.
- 104 Резник И. М. Разложения электронной плотности в теории основного состояния. Препринт ДонФТИ, 82—83, 1982, Донецк, 49 с.
- 105 Gilbert T. L. «Phys. Rev.», 1975, B12, 2111—2120
- 106 Harriman J. E. «Phys. Rev.», 1981, A24, 680—682
- 107 Колманович В. Ю., Резник И. М. «Докл. АН СССР», 1981, 285, 1100—1102.
- 108 Clinton W. L., Frishberg C. A., Massa L. J., Oldfield P. A. «Int. J. Quant. Chem.», 1973, 87, 505—514.
- 109 Цирельсон В. Г., Местечкин М. М., Озеров Р. П. «Докл. АН СССР», 1977, 233, 108—110.
- 110 Ozerov R. P., Tsirel'son V. G. Program and abstracts of the VII Sagamore conference on charge, spin, and momentum densities. Nikko, Japan, 1982, p. 43.
- 111 Harriman J. F. «Phys. Rev.», 1983, A27, 632—645.
- 112 Kato T. «Comm. Pure Appl. Math.», 1957, 10, 151—177.
- 113 Fraga S., Malli G. Many-electron systems: properties and interaction. Toronto, W. B. Saunders, 1968.
- 114 Morell M. M., Parr R. G., Levy M. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, 549—554.
- 115 Smith D. W., Day D. W. «J. Chem. Phys.», 1975, 62, 113—114.
- 116 Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. М., Изд. ин. лит., 1950, 572 с.
- 117 Крашенинников М. В., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. «Кристаллография», 1983, 28, 1077—1081
- 118 Roux M., Besnainou S., Daudel R. «J. Chim. phys.», 1956, 53, 218—223.
- 119 Hirshfeld F. L., Rzotkiewicz S. «Mol. Phys.», 1974, 27, 1319—1343.
- 120 Hall M. B. In: Electron distributions and the chemical bond Eds P. Coppens, M. B. Hall. N.-Y., Plenum Press, 1982, pp. 205—220.
- 121 Goddard R., Krüger C. In: Electron distributions and the chemical bond Eds P. Coppens, M. B. Hall. N.-Y., Plenum Press, 1982, pp. 297—330.
- 122 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. М., Наука, 1967, 458 с.
- 123 Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука, 1982, 311 с.
- 124 Scrocco E., Tomasi J. «Adv. Quant. Chem.», 1978, 12, 115—193.
125. Chemical application of atomic and molecular electrostatic potentials Eds P. Politzer, D. G. Truhlar. N. Y., Plenum Press, 1981, 487 p.
126. Цирельсон В. Г. В кн.: I Всес. совещ. по квантовой химии твердого тела. Тез. докл. Л., Изд-во ЛГУ, 1982, с. 43—44.
127. Srebnik S., Weinstein H., Pauncz R. «J. Chem. Phys.», 1974, 61, 5050—5053.

- 128 Варнек А. А., Цирельсон В. Г. «Тр. МХТИ», 1981, 119, 133—135
- 129 Цирельсон В. Г., Баскаков А. А., Зоркий П. М., Озеров Р. П. IV Всес. совещ. по органической кристаллохимии. Тез. докл. Черногоровка, 1984, с. 98.
130. Варнек А. А., Крашенинников М. В., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. «Хим. физика», 1982, 1, 716—720.
- 131 Politzer P. «Isr. J. Chem.», 1980, 19, 224—232.
132. Schwartz M. E. «Chem. Phys. Letts», 1970, 6, 631—636.
133. Basch H. «Chem. Phys. Letts», 1970, 5, 337—339
- 134 Драго Р. Физические методы в химии. (В 2-х томах). М., Мир, 1981, 878 с.
135. Smith V. H. In: Electron Distributions and the chemical bond. Eds P. Coppens, M. B. Hall N.-Y., Plenum Press, 1982, pp. 3—59.
- 136 Katriel J., Appeltof C. J., Davidson E. R. «Inter. J. Quant. Chem.», 1981, 19, 293—300.
137. Гельман Г. Г. Квантовая химия, М ОИТИ, 1937, 546 с.
138. Feynman R. «Phys. Rev.», 1939, 56, 340—343.
- 139 Цюликс Л. Квантовая химия. Т. I. М., Мир, 1976, 512 с.
140. Wilson E. B. «J. Chem. Phys.», 1962, 36, 2232—2233.
141. Frost A. A. «J. Chem. Phys.», 1962, 37, 1147—1148.
142. Politzer P. «J. Chem. Phys.», 1976, 64, 4229—4230.
143. Politzer P. «J. Chem. Phys.», 1978, 69, 491—492
144. Politzer P. «J. Chem. Phys.», 1980, 73, 3264—3267.
145. Schwendeman R. «J. Chem. Phys.», 1966, 44, 556—561.
146. Salem L. «J. Chem. Phys.», 1963, 38, 1227—1233.
147. Rees B. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 254—256.
148. Поздняков Л. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. — «Кристаллография», 1982, 27, 27—31.
- 149 Bagus P. S., Wahlgren U. J. «Comput. Chem.», 1976, 1, 95—99.
150. Sihak S., Bagus P. S., Ladik J. «Chem. Phys.», 1982, 68, 467—471.
151. Green S. «Adv. Chem. Phys.», 1974, 25, 179—209.
152. Iwata S. In: Quantum chemistry literature data base Eds K. Ohno, K. Morokuma. Elsevier, 1982, pp. 427—459.
153. Cade P. E. «Trans. Amer. Cryst. Assoc.», 1972, 8, 1—20
154. Bader R. F. W. In: Intern. Rev. Sci. Ser. II. Vol. 1. London Butterworths, 1975, pp. 43—78
155. Bats J. W., Feil D. «Chem. Phys.», 1977, 26, 79—84.
156. Озеров Р. П., Цирельсон В. Г., Коркин А. А., Ионов С. П., Заводник В. Е., Фомичева Е. Б. — «Кристаллография», 1981, 26, 42—47.
157. Heijser W., Baerends E. J., Ros P. «J. Mol. Struct.», 1980, 63, 109—122
158. Eisenstein M. «Acta Cryst.», 1979, B35, 2614—2625
159. Snijders J. G., Baerends E. J. In Electron distributions and the chemical bond. Eds P. Coppens, M. B. Hall, N.-Y., Plenum Press, 1982, pp. 111—130.
161. Meyer H., Schweig A., Zittlau W. «Chem. Phys. Letts», 1982, 92, 637—641.
162. Lauer G., Meyer H., Schulle K. W., Schweig A., Hase H. «Chem. Phys. Letts», 1979, 67, 503—507.
163. Мессиа А. Квантовая механика. Т. I. М., Наука, 1979, 478 с.
164. Каули Дж. Физика дифракции. М., Мир, 1979, 431 с.
165. Feil D. «Isr. J. Chem.», 1977, 16, 103—110.
166. Stewart R. F. «Isr. J. Chem.», 1977, 16, 111—114.
167. Born M. «Rep Progr. Phys.», 1942-1943, 9, 294—333.
- 168 Stewart R. F. «Isr. J. Chem.», 1977, 16, 137—143.
- 169 Epstein J., Stewart R. F. In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals. Ed P. Becker, N.-Y., Plenum Press, 1980, pp. 549—568.
170. Scheringer C. «Acta crystallogr.», 1980, A36, 497—499.
171. Stewart R. F., Feil D. «Acta crystallogr.», 1980, A36, 503—509.

172. *Вайнштейн Б. К.* Современная кристаллография. Т. 1 М., Наука, 1979, 383 с.
173. *Арфкен Г* Математические методы в физике М., Атомиздат, 1970, 712 с.
174. *Lehmann M. S.* In: Electron and Magnetisation densities in molecules and crystals Ed P Becker, N-Y, Plenum Press, 1980, pp. 287—322
175. *Stevens E. D., Coppens P* «Acta crystallogr.», 1976, A32, 915—917.
176. *Хейкер Д. М* Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. М., Машиностроение, 1973, 323 с
177. *Tanaka K., Saito J.* «Acta crystallogr.», 1975, A31, 841—845.
178. *Lehmann M. S., Larsen F. K* «Acta crystallogr.», 1974, A30, 580—584.
179. *Grant D. F., Gabe E. J.* «J. Appl Cryst.», 1978, 11, 114—121
180. *Rigoult «J Appl Cryst».* 1979, 12, 116—118
181. *Blessing R. H., Coppens P., Becker P.* «J. Appl Cryst», 1974, 7, 488—493.
182. *Антипин М. Ю., Герр Р. Г., Цирельсон В. Г., Крашенинников М. В., Озеров Р. П.* В кн.: XIII Всес. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов. Тез докл. Черногловка, 1982, с. 41.
183. *Wal H. R., Boer J. L., Vos A.* «Acta crystallogr.», 1979, A35, 685—687
184. *Hamilton W. C.* «Acta crytsallogr.», 1969, A25, 194—204.
185. *Цирельсон В. Г.* В кн.: XIV Всес. совещ. по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов Тез докл. Кишинев, 1985, с. 27.
186. *McCandlish L. E., Stout G. H., Andrews L. C.* «Acta crystallogr.», 1975, A31, 245—249.
187. *Rees B.* «Isr. J Chem.», 1977, 16, 154—158.
188. *Цирельсон В. Г., Озеров Р. П* В кн.: Дифракционные методы исследования вещества. Кишинев, Штиинца, 1981, с. 47—69.
189. *Stevens E. D., Coppens P* «Acta crystallogr.», 1975, A31, 612—617.
190. *Dunitz J D.* X-ray analysis and the structure of organic molecules. London, Cornell Univ. Press, 1979, 720 p.
191. *Willis B. T. M* «Acta cryst», 1969, A25, 277—300
192. *Волошина И. В., Цирельсон В. Г., Арутюнов В. С., Озеров Р. П* «Кристаллография», 1984, 29, 864—868
193. *Stevens E. D.* «Acta crystallogr.», 1974, A30, 184—189
194. *Lehmann E. S.* In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals. Ed. P Becker. N-Y., Plenum Press, 1980, 355—372.
195. *Stevenson A. W., Harada J.* «Acta crystallogr.», 1983, A39, 202—207
196. *Helmholdt R. B., Braam A. W. M., Vos A.* «Acta crystallogr.», 1983, A39, 90—94
197. Физическая акустика (под ред. У. Мэзона). Т. 3. М., Мир, 1968, 325 с.
198. *Изюмов Ю. А., Черноплеков Н. А.* Нейтронная спектроскопия. М., Атом-энергоиздат, 1983, 375 с.
199. *Criado A., Conde A., Marquez R.* «Acta crystallogr.», 1985, A41, 158—163.
200. International Tables for X-ray Crystallography V. 2. Birmingham, Kynoch Press, 1967, p. 291
201. *Flack H. D., Vincent M. G.* «Acta crystallogr.», 1978, A34, 484—491.
202. *Chidambaram R.* In: Computing in Crystallography Bangalore, IUC Publication, 1981, pp. 2 01—2 20
203. *Abrahams S. C.* «Acta crystallogr.», 1964, 17, 1327—1328
204. *Rees B.* «Isr. J Chem.», 1977, 16, 180—186.
205. X-ray diffraction Ed L. Azaroff, N.-Y., McGraw-Hill, 1974.
206. *Becker P.* In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals Ed P Becker N.-Y., Plenum Press, 1980, pp. 213—230.
207. *Kato N.* In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals Ed P Becker. N-Y, Plenum Press, 1980, pp. 237—253.
208. *Becker P., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1974, A30, 129—147
209. *Becker P* «Acta crystallogr.», 1977, A33, 243—249
210. *Coppens P.* In Neutron Diffraction Ed H. Dachs Berlin, Springer Verl., 1978, 71—111
211. *Kato H.* «Кристаллография», 1981, 26, 942—948.
212. *Kato N.* «Acta crystallogr.», 1976, A32, 953—957.

- 213 Kato N. «Acta crystallogr», 1980, A36, 171—177.
- 214 Kiwamura T, Kato N. «Acta crystallogr», 1983, A39, 305—310
- 215 Coppens P, Hamilton W C. «Acta crystallogr», 1970, A26, 71—83
216. Вентцель Е С. Теория вероятностей М, Физматгиз, 1962, 320
- 217 Lundgren I. O., Limunga R «Acta crystallogr», 1979, B35, 1023—1027.
218. Busing W. R., Levy H. A. «J Chem Phys», 1957, 26, 563—568
219. Ibers J. A., Hamilton W. C. «Acta crystallogr», 1964, 17, 781—782.
- 220 Wilson A. J. C. «Acta crystallogr», 1979, A35, 122—130
- 221 Rees B. «Acta crystallogr», 1976, A32, 483—488
222. International Tables for X-ray Crystallography V. 4 Birmingham, Kynoch Press, 1974, 366 p.
- 223 Cromer D. T., Liberman D «J Chem. Phys», 1970, 53, 1891—1898.
224. Цирельсон В. Г., Парини Е. В., Озеров Р. П. «Докл. АН СССР», 1980, 254, 370—374
- 225 Stewart R. F. «J. Chem Phys», 1968, 48, 4882—4889.
- 226 Stewart R. F. «J Chem Phys», 1970, 53, 205—213
227. Coppens P. «Acta crystallogr», 1974, B30, 255—261
- 228 Lobanov N. N., Tsirel'son V. G., Ozerov R. J. «Solid State Comm», 1984, 50, 129—131.
229. Davis C. L., Maslen E. N., Varghese J. N. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 371—377
- 230 Coppens P, Guru Row T N, Leung P, Stevens E. D., Becker P., Yang Y. W. «Acta crystallogr», 1979, A35, 63—72.
231. Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., Sadanaga R. «Acta crystallogr», 1980, A36, 904—915
232. Brill R. «Acta crystallogr», 1960, 13, 275—276.
- 233 Hellner E. «Acta crystallogr», 1977, B33, 3813—3816
234. Pietsch U. «Phys Stat Solidi (b)», 1980, 102, 127—133
- 235 Phillips J. C. Covalent bonding in crystals, molecules and polymers. Chicago, The University of Chicago Press, 1970, 330 p.
236. Pietsch U. «Phys Stat Solidi (a)», 1981, 68, 321—327.
- 237 Pietsch U. «Phys. Stat Solidi (b)», 1982, 111, K7—K12.
- 238 Кокобеевский С. Т — «Успехи физ. наук», 1951, 18, 21—43.
- 239 Dawson B «Proc Roy Soc», 1967, A298, 264—288
- 240 Kurki-Suonio K. «Acta crystallogr.», 1968, A24, 397—386
- 241 Hirshfeld F. L. «Acta crystallogr», 1971, B27, 769—781
242. Stewart R. F. «Acta crystallogr.», 1976, A35, 565—574
243. Price P. F., Maslen E. N «Acta crystallogr», 1978, A34, 173—183.
- 244 Hansen N., Coppens P «Acta crystallogr», 1978, A34, 910—923.
245. Парини Е. В, Цирельсон В Г., Озеров Р. П. «Кристаллография», 1985, 30, 857—867.
246. Парини Е В., Цирельсон В Г, Озеров Р. П. В кн.: IV Всес совещ. по органической кристаллохимии. Черноголовка, 1984, с. 42
- 247 Atoji M. «Acta crystallogr», 1958, 11, 827—831.
248. Baert F., Coppens P., Stevens E. D., Devos L. — «Acta crystallogr.», 1982, A38, 143—151
- 249 Kurki-Suonio K «Isr J Chem», 1977, 16, 115—123
- 250 Stewart R. F. «J Chem. Phys», 1972, 57, 1664—1668
251. Coopens P., Moss G., Hansen N. K. In: Computing in crystallography, 1981, IUC Publication, Bangalore, pp 16.01—16.21.
252. Epstein J., Swanton D. J. «J. Chem Phys», 1982, 77, 1048—1060.
253. Stewart R. F «Isr J Chem», 1977, 16, 124—131.
- 254 Hirshfeld F L «Isr J Chem», 1977, 16, 226—229.
255. Stewart R. F VALRAY 1974 System. Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, 1974
- 256 Johnson C. K. «Acta crystallogr», 1969, A25, 187—194
257. Zucker U. H., Schulz H. «Acta crystallogr», 1982, A38, 563—568
258. Coppens P. In: Electron and magnetisation densities in molecules and crystals Ed P Becker N.-Y, Plenum Press, 1980, 521—543
- 259 Tanaka K, Marumo F. «Acta crystallogr», 1983, A39, 631—641.

260. *Schulz H* In: The Physics of superionic conductors and electrode materials. Ed J W. Perram, N-Y., Plenum Press, 1983, 3—16
261. *Hamilton W. C* «Acta crystallogr.», 1965, 18, 502—510
262. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений М., Мир, 1980, 279 с
263. *Парини Е. В., Голованов О. А.* В кн.: XIII Всес совещ. по применению рассеяния рентгеновских лучей к исследованию материалов. Тез. докл. Черногловка, 1982, с. 37.
264. *Эльясберг П. Е.* Определение движения по результатам измерений. М., Наука, 1976, 260 с
265. *Schwarzenbach D., Thong N.* «Acta crystallogr», 1979, A35, 652—658
266. *Schwarzenbach D., Lewis J* In: The electron distribution and chemical bond (Eds P Coppens, M B Hall), N-Y, Plenum Press, 1982, 413—430
267. *Hirshfeld F. L.* «Acta crystallogr», 1984, B40, 613—615.
268. *Hirshfeld F. L.* «Acta crystallogr», 1976, A32, 239—244
269. *Hulm K.* In: Computing in crystallography. Bangalore, IUC Publication, 1981, pp 12 01—12 13.
270. *Hamilton W C* Statistics in physical science N-Y, Ronald Press, 1964.
271. *Макс Ж.* Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. (В 2-х томах) М., «Мир», 1983.
272. *Abrahams S. C., Keve E. T* «Acta crystallogr», 1971, A27, 157—165.
273. *Tsirel'son V. G., Antipin M. Yu., Gerr R. G., Ozerov R. P., Struchkov Yu. T.* «Phys Stat Sol» 1985, A87, 425—433
274. *Тихонов А Н, Арсенин В. Я.* Методы решения некорректно поставленных задач. М, Наука, 1979, 288 с.
275. *Shull C G., Mook H. A* «Phys Rev Letts», 1966, 16, 184—189.
276. *Щедрин Б. М., Симонов В. И.* «Кристаллография», 1969, 14, 502—505.
277. *Шевырев А. А., Симонов В. И.* «Кристаллография», 1981, 26, 36—41.
278. *Ланцош К* Практические методы прикладного анализа М, Физматгиз, 1961, 540 с
279. *Стрельцов В. А., Цирельсон В. Г., Крашенинников М В, Озеров Р. П* — «Кристаллография», 1985, 30, 62—66
280. *Цирельсон В. Г., Стрельцов В. А., Озеров Р. П* «Докл. АН СССР», 1985, 280, 1136—1139
281. *Арсенин В. Я., Зябрев Н Б.* О построении приближений к оптимальной фильтрации. Препринт ИПМ АН СССР, М., 1978, 26 с
282. *Lehmann M. S., Coppens P.* «Acta chem. scand», 1977, A31, 530—534.
283. *Stewart R. F.* «Chem Phys Letts», 1979, 65, 335—342.
284. *Spackman M, Stewart R. F.* In: Chemical applications of atomic and molecular potentials (Eds P Politzer, D. G. Truhlar), N-Y, Plenum Press, 1981, 407—426
285. *Цирельсон В Г, Королькова О. В., Озеров Р. П.* «Кристаллография», 1984, 29, 5—10.
286. *Davis C. L., Maslen E. N.* «Acta crystallogr», 1978, A34, 743—746
287. *Stenkamp R E, Jensen L. H.* «Acta crystallogr», 1984, A40, 251—254.
288. *Bentley J. J., Stewart R. F.* «Acta crystallogr», 1976, A32, 910—914.
289. *Chandler G S., Spackmann M. A, Varghese J. N.* «Acta crystallogr.», 1980, A36, 657—669
290. *Chandler G S, Spackmann M. A.* «Acta crystallogr», 1982, A38, 225—239.
291. *Stevens E. D.* «Mol Phys», 1979, 37, 27—45.
292. *Stevens E. D., DeLucia M. L, Coppens P* «Inorg Chem», 1980, 19, 813—820
293. *Frishberg C A, Massa L. J.* «Int J. Quant Chem», 1978, 13, 801—810.
294. *Stewart R. F.* «J Chem. Phys», 1969, 51, 4569—4577.
295. *Coppens P., Willoughby T. V., Csonka L. N.* «Acta crystallogr», 1971, A27, 248—256.
296. *Allen-Williams A. J., Delaney W. T., Furina R., Maslen E N, O'Connor B. H., Varghese J. N., Yang F. H.* «Acta crystallogr», 1975, A31, 101—115.

297. *Kamo J., Tanaka N., Matsuura Y., Ashida T., Kakudo M.* «Bull. Chem. Soc. Japan», 1979, 52, 706—710
298. *Matthews D. A., Stucky G. D., Coppens P.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, 8001—8009.
299. *Jones D. S., Pautler D., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1972, A28, 635—642
300. *Цирельсон В. Г., Озеров Р. П.* «Кристаллография», 1979, 24, 1156—1163.
301. *Цирельсон В. Г., Заводник В. Е., Фомичева Е. Б., Озеров Р. П., Кузнецова Л. И., Рез И. С.* «Кристаллография», 1980, 25, 735—741.
302. *Tsirel'son V. G., Kulshova L. N., Ozerov R. P.* «Acta crystallogr.», 1982, A38, 707—709.
303. *Цирельсон В. Г., Александров Ю. В., Озеров Р. П.* В кн.: Современные проблемы кристаллохимии. Калинин, 1983, с 66—67.
304. *Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хенниг К.* Структурная нейтронография. М., Атомиздат, 1979, 343 с
305. *Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З.* «Кристаллография», 1982, 27, 661—663.
306. *Kirfel A., Will G.* «Acta crystallogr.», 1980, B36, 2881—2890.
307. *Scheringer C., Kutoglu A., Mullen D.* «Acta crystallogr.», 1978, A34, 481—483
308. *Coppens P., Boehme R., Price P. F., Stevens E. D.* «Acta crystallogr.», 1981, A37, 857—863.
309. *Cruikshank D. W. J.* «Acta crystallogr.», 1949, 2, 65—82
310. *Cruikshank D. W. J.* In: Computing methods in crystallography. Oxford, Pergamon Press, 1965, p 99—116
311. *Maslen E. N.* «Acta Cryst.», 1968, B24, 1172—1175
312. *Coppens P., Hamilton W. C.* «Acta crystallogr.», 1968, B24, 925—928
313. *Killean R. C. G., Lawrence J. L.* «Acta crystallogr.», 1969, A25, 603—604.
314. *Thomas J. O., Tellgren R., Almlöf J.* «Acta crystallogr.», 1975, 31, 1946—1955.
315. *Mullen D., Scheringer C.* «Acta crystallogr.», 1978, A34, 476—477
316. *Ottersen T., Almlöf J., Carle J.* «Acta chem scand.», 1982, A36, 63—68.
317. *Ottersen T., Almlöf J., Hope H.* «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1147—1154.
318. *Maslen E. N.* «Acta crystallogr.», 1968, B24, 1165—1171.
319. *Ito T., Shibuja I.* «Acta crystallogr.», 1977, A33, 71—74
320. *Ohba S., Saito Y.* «Acta crystallogr.», 1982, A38, 725—729
321. *Breitenstein M., Dannöhl H., Meyer H., Schweig A., Zittlau W.* In: Electron distributions and the chemical bond (Eds P. Coppens, M. B. Hall), N.-Y., Plenum Press, 1982, 255—281.
322. *Tanaka K.* «Acta crystallogr.», 1978, B34, 2487—2493.
323. *Coppens P., Li L., Zhu L.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, 6173—6174.
324. *Lewis J., Schwarzenbach D., Flack H. D.* «Acta crystallogr.», 1982, A38, 733—739.
325. *Coppens P.* Report on comparison of structural parameters and electron density maps of oxalic acid dihydrate. State Univ. N.-Y., Buffalo, 1983, 45 p.
326. *Oddershede J., Sabin J. R.* «Chem. Phys.», 1982, 71, 161—171.
327. *Stevens E. D.* «Acta crystallogr.», 1978, B34, 544—551.
328. *Epstein J., Ruble J. R., Craven B. M.* «Acta crystallogr.», 1982, B38, 140—149.
329. *Hermanson K., Thomas J. O., Olovson I.* «Acta crystallogr.», 1984, C40, 335—340.
330. *Scheringer C., Fadini A.* «Acta crystallogr.», 1979, A35, 610—613.
331. *Stevens E. D., Rys J., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1977, A33, 333—338.
332. *Coppens P., Stevens E. D.* «Isr. J. Chem.», 1977, 16, 175—179.
333. *Stevens E. D.* «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1876—1886
334. *Fuess H., Bats J. W., Dannöhl H., Meyer H., Schweig A.* «Acta crystallogr.», 1982, B38, 736—743.
335. *Kutoglu A., Scheringer C., Meyer H., Schweig A.* «Acta crystallogr.», 1982, B38, 2626—2632.
336. *Mullen D., Hellner E.* «Acta crystallogr.», 1978, B34, 2789—2794.

- 337 *Stewart R. F.* In: Electron and magnetisation densities and molecules and crystals Ed. P. Becker, N.-Y., Plenum Press, 1980, pp. 427—431.
- 338 *Bentley J. J., Stewart R. F.* «Acta crystallogr.», 1974, *A30*, 60—67.
- 339 *Weinstein H., Politzer P., Srebrenik S.* «Theor. chim. acta», 1975, *38*, 159—164.
- 340 *Ransil B. J., Sinai J. J.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, *94*, 7268—7276.
- 341 *Smith P. R., Richardson J. W.* «J. Phys. Chem.», 1967, *71*, 924—930.
- 342 *Berlin T.* «J. Chem. Phys.», 1951, *19*, 208—213.
- 343 *Bader R. F. W., Hennecker W. H., Cade P. E.* «J. Chem. Phys.», 1967, *46*, 3341—3363.
- 344 *Hirshfeld F. L.* In Electron and magnetisation densities in molecules and crystals. Ed. P. Becker N.-Y., Plenum Press, 1980, pp. 47—62.
- 345 *Benard M.* In Electron distributions and the chemical bond Eds. P. Coppens, M. B. Hall N.-Y., Plenum Press, 1982, pp. 221—253.
- 346 *Рюденберг К.* Физическая природа химической связи М., Мир, 1964, 162 с.
- 347 *Goddard W. A., Wilson C.* «Chem. Phys. Letts», 1970, *5*, 45—49.
- 348 *Рюденберг К В* кн.: Локализация и делокализация в квантовой химии Ред. О Шальве и др. М., Мир, 1978, с. 259—286
- 349 *Dunitz J. D., Schweizer W. B., Seiler P.* «Helv. chim. acta», 1983, *66*, 123—133
- 350 *Savariault J. M., Lehmann M. S.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1980, *102*, 1298—1303.
- 351 *Benard M., Coppens P., DeLucia M. L., Stevens E. D.* «Inorg. Chem.», 1980, *19*, 1924—1930.
- 352 *Martin M., Rees B., Mitschler A.* «Acta crystallogr.», 1982, *B38*, 6—15.
- 353 *Hino K., Saito Y., Benard M.* «Acta crystallogr.», 1981, *B37*, 2164—2170.
- 354 *Pietsch U* «Phys. Stat. Solidi (b)», 1982, *113*, 203—207
- 355 *Pietsch U* «Phys. Stat. Solidi (b)», 1983, *120*, 183—188
- 356 *Tsirel'son V. G., Korol'kova O. V., Rez J. S., Ozerov R. P.* «Phys. Stat. Solidi (b)», 1984, *122*, 599—612
- 357 *Reid J. S., Pirie I. D.* «Acta crystallogr.», 1980, *A36*, 957—965.
- 358 *Мазалов Л. Н* Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск, Наука, 1982, 109 с
- 359 *Абаренков И. В., Антонова И. М* Вопросы квантовой теории атомов и молекул, 1981, вып. 2, 11—27
- 360 *Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., Tal Y.* Rep. Prog. Phys., 1981, *44*, 893—948.
- 361 *Cremer D., Kraka E., Slee T. S., Bader R. F. W., Lau C. D. H., Nguyen-Dang T. T., MacDougall P. J.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, *105*, 5069—5075.
- 362 *Bader R. F. W., Slee T. S., Cremer D., Kraka E.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, *105*, 5061—5068
- 363 *Bader R. F. W., Essen H.* «J. Chem. Phys.», 1984, *80*, 1943—1960.
- 364 *Цирельсон В Г., Зоркий П М.* См. статью 2 данного сборника.
- 365 *Stewart R. F., Spackman M. A.* In: Structure and bonding in crystals Vol 1 Eds M O'Keefe, A. Navrotsky, N.-Y., Acad. Press, 1981, pp. 279—298
- 366 *Цирельсон В Г., Нозик Ю. З., Урусов В С* «Геохимия», 1984, № 2, 160—182.
- 367 *O'Keefe M., Hyde B. G.* In: Structure and bonding in crystals Vol 1. Eds M. O'Keefe, A. Navrotsky, N.-Y., Acad. Press, 1981, pp. 227—254.
- 368 *Антипин М Ю., Словохотов Ю. Л., Яновский А. Н., Стручков Ю. Т.* «Докл. АН СССР», 1985, *281*, 340—344
- 369 *Цирельсон В Г., Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Урусов В. С.* См. статью 3 данного сборника.
- 370 *Hirshfeld F. L.* «Theor. chim. acta», 1977, *44*, 129—138.
- 371 *Moss G., Coppens P.* In: Chemical application of atomic and molecular

- electrostatic potentials. Eds P. Politzer, D. G. Truhlar, N-Y, Plenum Press, 1981, pp. 427—443.
372. Moss G. In: Electron distributions and the chemical bond Eds P. Coppens, M. B. Hall, N Y, Plenum Press, 1982, pp. 383—411
373. Ivanov-Smolenskii G. A., Tsirel'son V. G., Ozerov R. P. XIII Congress for Crystallography Abstracts Hamburg, 1984, C—177.
374. Ivanov-Smolenskii G. A., Tsirel'son V. G., Ozerov R. P. «Acta crystallogr», 1983, A39, 411—415.
375. Moss G., Coppens P. «Chem. Phys. Letts», 1970, 75, 298—302
376. Stevens E. D. «J Amer. Chem. Soc», 1981, 103, 5087—5095
377. Lecomte C., Chadwick D. L., Coppens P., Stevens E. D. «Inorg. Chem», 1983, 22, 2982—2992.
378. Holladay A., Leung P., Coppens P. «Acta crystallogr», 1983, A39, 377—387
379. Цирельсон В. Г. «Тр МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1984, 134, 38—47.
380. Tegenfeldt J., Hermansson K. «Chem. Phys Letts», 1985, 118, 293—298.
381. Антупин М. Ю., Цирельсон В. Г., Флюгге М., Озеров Р. П., Стручков Ю. Т. Тезисы докладов Всес. совещ по химич. связи Калинин, 1985, с. 15
382. Fujimoto I. «Acta crystallogr», 1982, A38, 337—345
383. Pietsh U, Mahlberg J, Unger K «Phys Stat. Sol», 1985, B131, 621—627.
384. Якимовичус И. А. «Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1984, 134, 97—107.
385. Weyrich W., Pattison P., Williams B. G «Chem. Phys», 1979, 41, 271—279.
386. Pattison P., Hansen N. K., Schneider J. «Acta crystallogr», 1984, B30, 38—44.
387. Schulz H., Schwarz K. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 999—1005.
388. Chaudraseka H. R., Bhattacharya G., Migoni R., Bulz H. «Phys. Rev», 1978, B17, 884—893.
389. Lewis J., Schwarzenbach D. «Acta crystallogr.», 1981, A37, 507—510
390. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С. «Успехи химии», 1986, 55, 608—636.
391. Massa L., Goldberg M., Frishberg C., Boehme R. F., LaPlaca S. J. «Phys. Rev Letts», 1985, 55, 622—625
392. Cremer D., Kruka E. «Angew Chem (Int Ed. Engl)», 1984, 23, 627—628.
393. Асланов Л. А. Инструментальные методы рентгеноструктурного анализа. М., МГУ, 1983, 287 с.
394. Асланов Л. А., Треушников Е. Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М., МГУ, 1985, 216 с
-

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Цирельсон, П. М. Зоркий

1. ВВЕДЕНИЕ

Общепризнанные достижения органической кристаллохимии в основном были предопределены использованием наиболее объективного и мощного метода исследования атомного строения сложных соединений — рентгеноструктурного анализа. С самого начала своего существования этот метод оперировал непрерывной функцией распределения электронной плотности по элементарной ячейке кристалла. Однако до середины 60-х годов ограниченная точность измерения интенсивностей дифракционных лучей, отсутствие соответствующих методических разработок, недостаточный уровень математического и вычислительного обеспечения не позволяли в полной мере извлечь из этой функции заложенную в ней информацию. Фактически в качестве достоверного результата использовалось лишь положение максимумов электронной плотности, которое отождествлялось со средним во времени положением атомных ядер (r -модель). Внедрение автоматических дифрактометров, развитие теории метода и создание мощных комплексов программ открыли перед исследователями принципиально новые возможности.

За последние два десятилетия накоплен обширный материал по прецизионным рентгеноструктурным исследованиям органических монокристаллов, который позволяет судить о важных особенностях распределения электронной плотности $\rho(x, y, z)$ в межъядерном пространстве. При этом наиболее эффективным приемом оказалось использование функции деформационной электронной плотности $\delta\rho(x, y, z)$, которая трактуется как перераспределение электронной плотности изолированных атомов в результате образования химических связей. Таким образом, предметом обсуждения стала r , $\delta\rho$ -модель молекулы и кристаллической структуры. В итоге оказалось возможным значительно расширить и углубить экспериментальные сведения о взаимодействии атомов в органических молекулах и о взаимодействии этих молекул в кристаллах. Впервые удалось экспериментально установить области локализации валентных электронов и неподеленных электронных пар. Эти данные в некоторых случаях

подтвердили результаты квантовохимических расчетов, в других же случаях потребовали их уточнения и пересмотра.

К настоящему времени известно экспериментально найденное распределение $\delta\rho$ в более чем 100 органических веществах. Однако систематическое рассмотрение этого уникального материала пока не проводилось. Одна из причин этого заключается в том, что разработка стандартных методик получения карт $\delta\rho$ наталкивается на существенные трудности. Не исключено, что в опубликованных работах наряду с достоверными сведениями содержатся и артефакты. Но, по нашему мнению, именно систематический подход к имеющимся данным, тщательное сопоставление результатов, полученных по разным методикам, представляет собой одно из наиболее эффективных средств выявления ошибок такого рода.

Еще не сложились и стандартные способы интерпретации карт $\delta\rho$. В приемах, используемых различными авторами, наблюдается разноречивость, приводящий к неоднозначному толкованию экспериментальных результатов. Очевидно, что для эффективного использования новейших достижений рентгеноструктурного анализа в химических приложениях создание универсального языка, на котором ведется обсуждение особенностей распределения $\delta\rho$, имеет первостепенное значение. В настоящей работе авторы стремились сделать шаг в направлении создания такого языка.

На данном этапе, разумеется, нет возможности гарантировать количественную достоверность всех данных, обсуждаемых ниже. Однако качественная сторона дела, по-видимому, уже не должна вызывать сомнений. В данной работе ставилась задача показать, что и эти качественные заключения представляют значительный интерес для фундаментальной химии.

В первом разделе работы приведена сводка опубликованных данных об особенностях распределения $\delta\rho$ в кристаллах органических соединений. В качестве основных характеристик этих особенностей выделены высота, форма и положения пиков $\delta\rho$. Этот материал систематизирован по типам химических связей. Вместе с тем, отмечены некоторые специфические черты отдельных классов соединений; в частности, обсуждаются смещения пиков $\delta\rho$, характерные для стерически напряженных молекул. Особо были выделены данные о распределении $\delta\rho$ в водородных связях и сведения, которые дают такие распределения о межмолекулярном взаимодействии; этим вопросам посвящен второй раздел. Наконец, в третьем разделе представлены некоторые итоги работ группы Бейдера, посвященных развитию теории строения органических соединений на основе топологической интерпретации функции электронной плотности. Эти исследования показывают, что уже сейчас полезную информацию можно получить не только из распределения $\delta\rho$, но и непосредственно из функции ρ .

2. ВЫСОТА, ФОРМА И ПОЛОЖЕНИЕ ПИКОВ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Основной инструмент современной кристаллохимии — это экспериментально определяемая пространственная r -модель кристаллической структуры, в которой атомы представляют в виде точек, заданных своими координатами. Однако такая модель становится достаточно информативной лишь в результате первичной трактовки, которая чаще всего заключается в проведении валентных штрихов, соединяющих атомы в духе классической теории химического строения*. При этом совершается переход к r' -модели, с математической точки зрения представляющей собой конечный (молекула) или бесконечный (кристаллическая структура) граф. Даже в тех случаях, когда такая трактовка не адекватна и не позволяет правильно описать строение вещества, она является неплохим нулевым приближением, на фоне которого удобно рассмотреть специфику данного вещества или класса химических соединений.

Вполне аналогично распределение электронной плотности в кристалле $\rho(x, y, z)$, получаемое с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа, требует первичной трактовки,

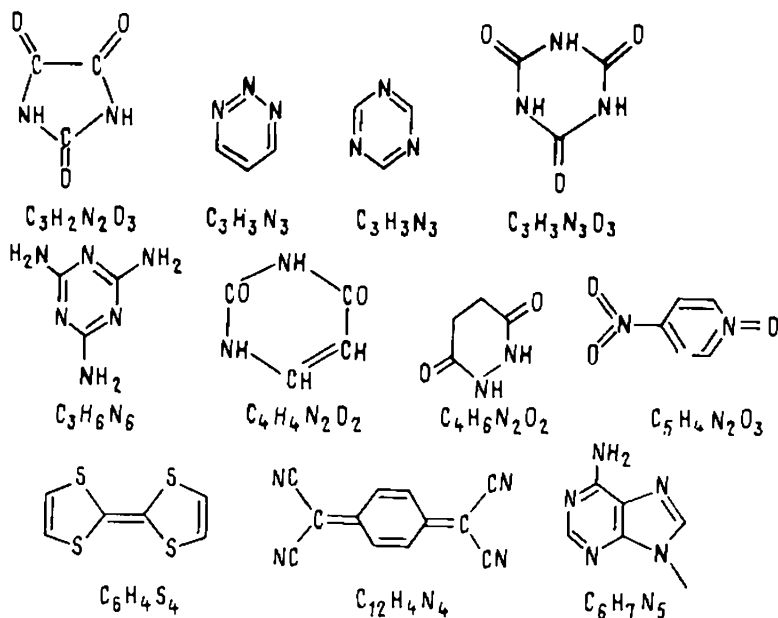


Рис. 1. Структурные формулы изученных соединений (C_3 — C_6)

* Для немалекулярных (ионных и металлических) кристаллов первичная трактовка обычно сводится к описанию структуры в терминах шаровых упаковок и кладок.

которая может состоять в переходе к распределению деформационной электронной плотности $\delta\rho(x, y, z)$. Методика вычисления этой функции, возникающие при этом трудности, принимаемые приближения и общие принципы ее интерпретации детально рассмотрены в предшествующей работе [1].

Перечень соединений, для которых изучалось распределение $\delta\rho$, дан в табл. 1 (названия соединений взяты из оригинальных работ). Структурные формулы молекул (в тех случаях, когда их затруднительно представить в сокращенной записи) изображены на рис. 1—4. В табл. 1 указаны также структурные классы кристаллических веществ; принадлежность к тому или иному классу характеризует симметрию кристаллической структуры и, что особенно важно, симметрию позиций, занятых молекулами. Правила изображения молекул и записи структурных

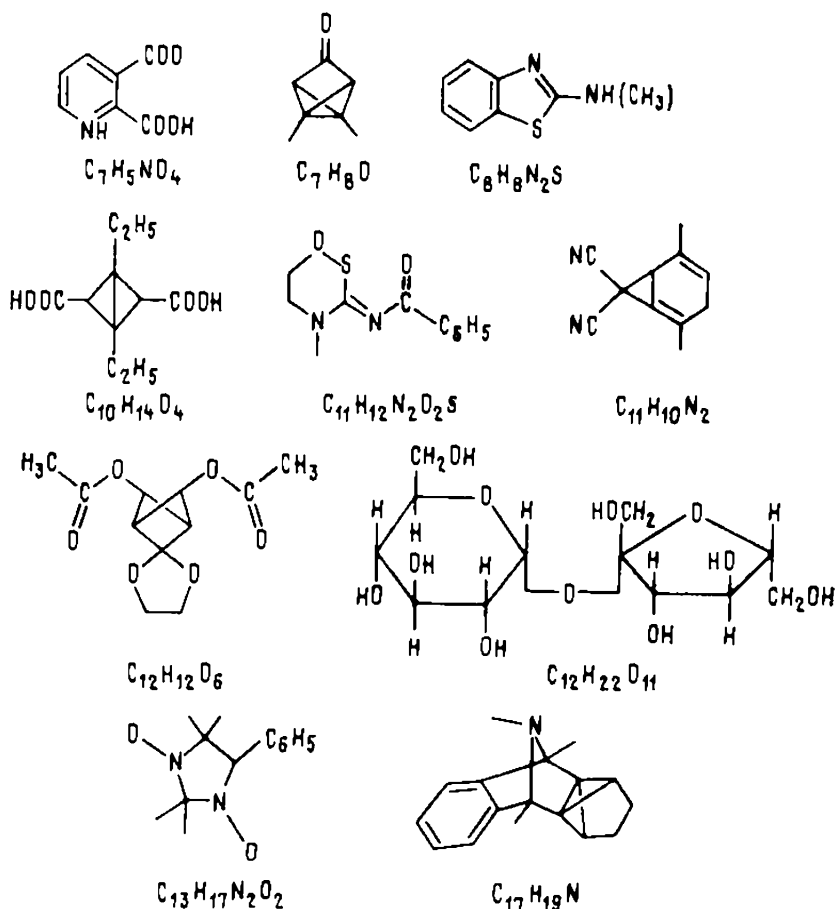


Рис. 2. Структурные формулы изученных соединений (C_7 — C_{17})

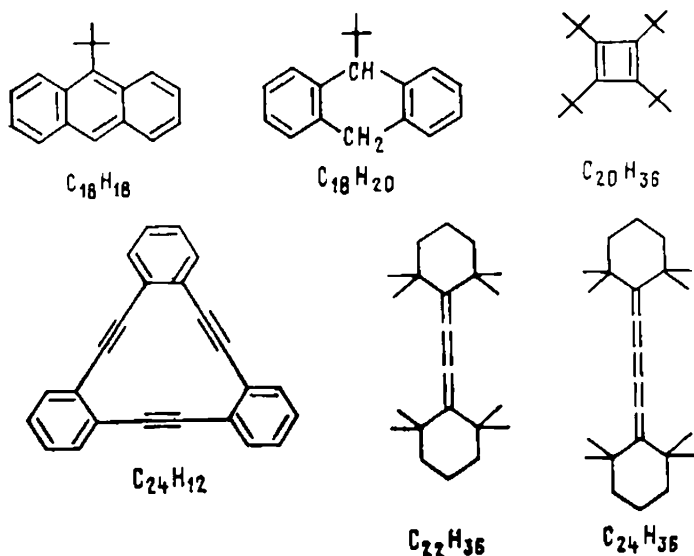


Рис. 3. Структурные формулы изученных соединений (C_{18} — C_{24})

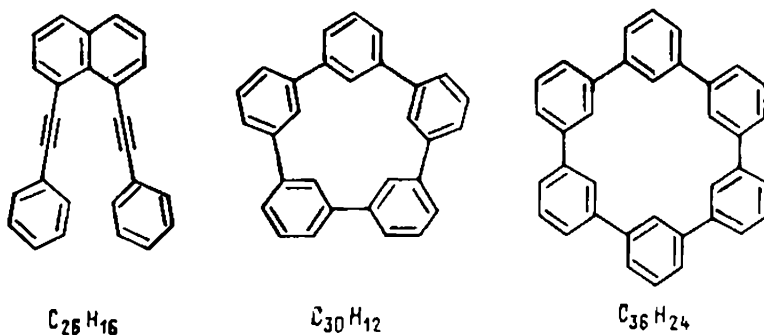


Рис. 4. Структурные формулы изученных соединений (C_{26} — C_{34})

классов, принятые в данной работе, можно найти в справочниках [2, 3].

Важнейшие результаты, полученные для молекул органических соединений с помощью распределений $\delta\rho$, в общих чертах сводятся к следующему.

1. В этих распределениях обычно обнаруживаются максимумы на линиях ковалентных связей*, причем форма пика часто характеризует тип связи (например, пики π -связей имеют тенденцию вытягиваться в направлении, перпендикулярном линии связи).

2. В стерически напряженных системах наблюдаются сме-

* Случай отсутствия максимумов $\delta\rho$ на линиях ковалентных связей будут проанализированы ниже (см. также [1]).

щения пиков: максимумы $\delta\rho$ не находятся на линиях связей, что трактуется как «изгиб» последних.

3. Как правило, в распределениях $\delta\rho$ присутствуют пики, соответствующие неподеленным электронным парам атомов O, S, N и других.

Результаты такого рода наглядно демонстрируются картами, на которых изолинии проводятся с интервалом Δ , обычно равным 0,05 или 0,1 э/Å³; нулевая и отрицательные линии (если они проводятся) изображаются штрихами или пунктиром.

В качестве характерного примера на рис. 5 показано сечение деформационной электронной плотности $\delta\rho$ для молекулы тетраформогидразида C₄H₄N₂O₄, взятое из работы [49]. Кристаллы этого вещества относятся к структурному классу $I42m$,

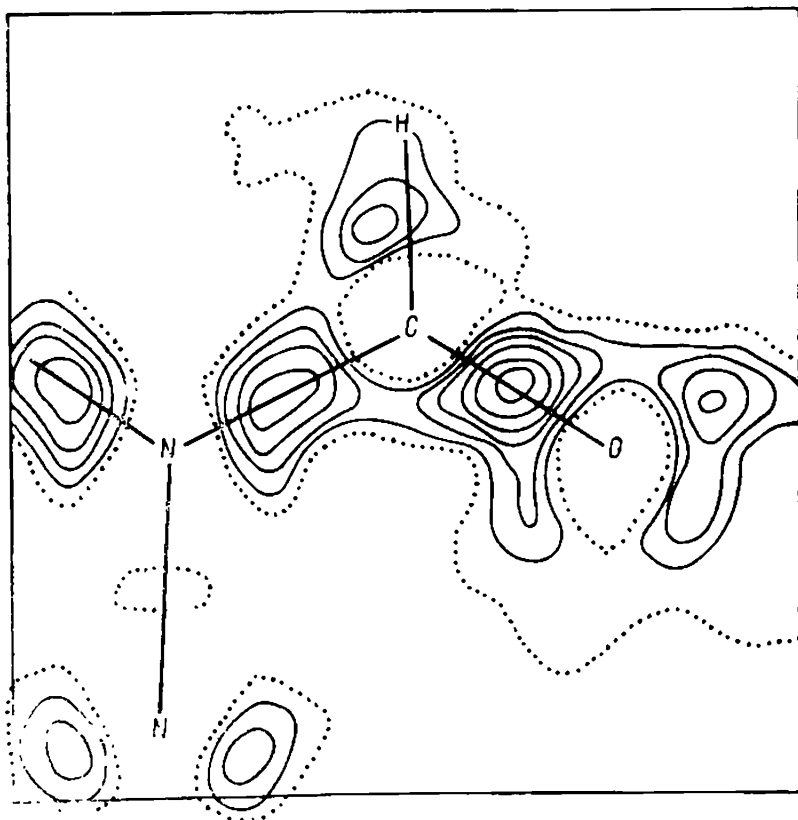


Рис. 5. Сечение деформационной электронной плотности для молекулы тетраформогидразида [49]. Здесь и на следующих рисунках, если не оговорено иное, изолинии проведены через 0,1 э/Å. Непрерывные линии соединяют точки с избыточной, штриховые или пунктирные — с недостаточной плотностью

$Z=2$ ($\bar{4}2m$); молекула, состоящая из двух плоских расположенных взаимно перпендикулярно частей, занимает частную позицию с весьма высокой симметрией (атомы лежат в двух плоскостях симметрии m). С одной стороны, такие ситуации наи-

Перечень изученных соединений

Валовая формула	Название	Развернутая (структурная) формула	Структурный класс	Литература
CH_3NO	Формаид	NH_2CHO	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[4, 5]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Карбамид (мочевина)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$P4_2/m, Z = 2(2mm)$	[6, 7]
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Тиомочевина	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$Pnma, Z = 4(m)$	[8]
$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	Карбогидразид	$\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[9]
C_2H_2	Ацетилен	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$Pa3, Z = 4(3)$	[10]
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$	2,5-димеркаптодиадиазол	$\text{NHNCS}(\text{SH})\text{SCS}$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[11]
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дигидрат α -щавелевой кислоты	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1}; 1)$	[12, 13]
C_2H_4	Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[14]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	Диформогидразид	$(\text{CHO})\text{NH}-\text{NH}(\text{CHO})$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[4, 15—17]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	2-Цианогуанидин (дициандиамида)	$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{N}(\text{CN})$	$C2/c, Z = 8(1)$	[18, 19]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$	1,1'-Азобискарбамид	$\text{NH}_2\text{CON}_2\text{CONH}_2$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[20]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{S}_2$	1,3-Дитиетан-1,1,3,3-тетраоксид	$(\text{CH}_2\text{SO}_2)_2$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[21]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Ацетамид (α -мод.)	NH_2COCH_3	$R3c, Z = 6(1)$	[22]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	См. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	α -Глицин	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[23]
C_2H_6	Этан	CH_3-CH_3	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[24]
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Оксамат аммония	$\text{NH}_4\text{NH}_2\text{COCOO}$	$P2_1/c, Z = 4(1, 1)$	[68]
$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	Кислый оксалат гидразиния	$\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$	$P2_1/m, Z = 2(m; m)$	[25]
$\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}_4\text{P}$	Фосфорилэтаноламин	$\text{P}(\text{OH})\text{O}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[27]
$\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$	Дицианотрисульфид	$\text{NC}-\text{S}_3-\text{CN}$	$Pnma, Z = 4(m)$	[28]
$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	Парабановая кислота	См. рис. 1	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[29]
$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$	1,2,3-триазин	См. рис. 1	$P\bar{1}, Z = 2(1)$	[30]

$C_3H_3N_3$	симм-Триазин	См. рис. 1.	$R\bar{3}c, Z = 6(32)$	[31—33]
$C_3H_3N_3O_3$	Циануровая кислота	См. рис. 1.	$C2/c, Z = 4(2)$	[34—36]
$C_3H_4N_2$	Имидазол	$\overline{NH(CH)_2NCH}$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[37]
$C_3H_5N_2 \cdot C_4H_3O_4$	Кислый малеат имидазолия	$\overline{NH(CH)_2NHCH} \cdot$ $(COOH)CH=CH(COO)$	$P2_1/c, Z = 4(1, 1)$	[38]
$C_3H_6N_3$	2,4,6-Триамино-симм-триазин (меламин)	См. рис. 1.	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[39—41]
$C_4H_2O_4$	Ацетилендикарбоновая кислота	$HOOC-C \equiv C-COOH$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[42—44]
$C_4H_3O_4$	см. $C_3H_5N_2 \cdot C_4H_3O_4$			
C_4H_4	Циклобутадиеп	$\overline{CH=CH-CH=CH}$	Данные не приведены	[45]
$C_4H_4N_2$	Пиразин	$\overline{CHCHNCHCHN}$	$Pnnm, Z = 2(2/m)$	[46, 47]
$C_4H_4N_2O_2$	Урацил	См. рис. 1.	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[48]
$C_4H_4N_2O_4$	Тетраформогидразид	$(CHO)_2N-N(CHO)_2$	$I\bar{4}2m, Z = 2(42m)$	[49]
$C_4H_5NO_3$	Фумароаминовая кислота	$NH_2COCH=CHCOOH$	$P2_1, Z = 2(1)$	[50]
$C_4H_6N_2O_2$	Гексагидро-3,6-пиридазин-дئون	См. рис. 1.	$Ibca, Z = 8(2)$	[52]
$C_4H_7NO_2S$	Тиазолидин-4-карбоновая кислота	$\overline{H_2NCH_2SCH_2CHCOO}$	$P2_12_12_1, Z = 4(1)$	[53]
$C_4H_9N_2O_2$	Диметилдиформогидразид	$CH_3N(CHO)-N(CHO)CH_2$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[54]
$C_4H_9N_2O_3$	α -Глицилглицин	$NH_2CH_2CONHCH_2COO$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[55]
$C_4D_9N_2O_3$	Пердейтеро- α -глицилглицин	$D_3NCD_2CONDCD_2COO$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[56]
$C_4H_9NO_2$	γ -аминомасляная кислота	$NH_3(CH_2)_3COO$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[57]
$C_4H_9NO_4$	Кислый оксалаат диметил-аммония	$(CH_3)_2NH_2HC_2O_4$	$P2_1/c, Z = 4(1; 1)$	[58]
$C_5H_{10}O_4S_2$	1,2-Бис(метилсульфонил)этан	$CH_3SO_2(CH_2)_2SO_2CH_3$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[59]
$C_5H_4N_2O_3$	<i>n</i> -Нитропиридин-N-оксид	См. рис. 1.	$Pnma, Z = 4(m)$	[60—63]
$C_6H_4O_2 \cdot C_2H_5NO$	Аллендикарбоновая кислота — ацетамид	$\left\{ \begin{array}{l} (COOH)CH=C= \\ =CH(COOH) \\ CH_3CONH_2 \end{array} \right.$	$C2/c, Z = 8(1; 1)$	[64]

Молекулярная формула	Название	Развернутая (структурная) формула	Структурный класс	Литература
C_5H_5NO	2-Пиридон	$NC(OH)(CH)_3CH$	$P2_12,2_1, Z = 4(1)$	[65]
$C_6H_3N_3$	Трицианоциклопропан	$(CHCN)_3$	$R3c, Z = 2(3)$	[66]
$C_6H_4S_4 \cdot C_{12}H_4N_4$	Тетрагидрофульвалсен — тетрацианохинодиметан	См. рис. 1.	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1}; \bar{1})$	[63, 67]
$C_6H_6N_2O_2$	<i>n</i> -Нитроанилин	$C_6H_4(NO_2)(NH_2)$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[68]
$C_6H_6N_6O_6$	Тринитро-триамино-бензол	$C_6(NO_2)_3(NH_2)_3$	$P\bar{1}, Z = 2(1)$	[68]
C_6H_5O	Фенол (1-оксибензол)	C_6H_5OH	$P2_1, Z = 6(1^3)$	[69]
C_6H_7N	4-Метилпиридин	$N(CH)_2C(CH_3)CHCH$	Данные не приведены	[65]
$C_6H_7N_3$	9-Метиладенин	См. рис. 1.	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[70]
$C_6H_{12}N_4$	Гексаметилентетрамин	$(CH_2)_6N_4$	$I\bar{4}3m, Z = 2(\bar{4}3m)$	[71]
C_6N_4	Тетрацианоэтилен	$(CN)_2C=C(CN)_2$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[72]
C_6N_4	Тетрацианоэтилен	$(CN)_2C=C(CN)_2$	$Im3, Z = 6(mmm)$	[73]
C_6N_4O	Окись тетрацианоэтилена	$(CN)_2C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ O \end{array} C(CN)_2$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[74, 75]
$C_7H_5NO_4$	Пиридин-2,3-дикарбоновая кислота	См. рис. 2.	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[76]
$C_7H_6O_3$	Салициловая кислота	$C_6H_4(OH)COOH$	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[68]
C_7H_6O	1,5-диметилтрицикло[2.1.0. ^{0,2,5}]пентан-3-он	См. рис. 2.	$P2_1/c, Z = 4(1)$	[77, 108]
$C_7H_5O_2$	2-Оксиметилфенол(салигенин)	$C_6H_4(OH)CH_2OH$	$P2_1/a, Z = 4(1)$	[78]
$C_2D_2O_4F_4$	Тетрафтортерефталевая кислота	$C_6F_4(COOD)_2$	$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1})$	[118]
$C_8H_4N_4$	Тетрацианоциклобутан	$(CHCN)_4$	$P2_1/c, Z = 2(\bar{1})$	[80]
$C_8D_5N_3$	Пиридинный-1-дицианометил	$CD(CD)_4NC(CN)_2$	$P2_1/m, Z = 2(m)$	[81]

$C_8H_8N_2S$	2-Метиламинобензотиазол	См. рис. 2.	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[82]
$C_8H_8O_2$	2,5- Диметил-п-бензохинон	$C_6H_5O_2(CH_3)_2$	$P\bar{1}, Z = 2 (\bar{1}, 1)$	[83]
$C_8H_9NO_2$	2-Амино-3-метилбензойная кислота	$C_6H_3(NH_2)(CH_3)COOH$	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[68]
$C_8H_{12}N_2O_3$	5,5- Диэтилбарбитуровая кислота (барбитал)	$C(O)NHC(O)NHC(O)C-(C_2H_5)_2$	$C2/c, Z = 4 (1)$	[84]
$C_8H_{14}O_2$ (а также $C_8H_2D_{12}O_2$)	2,5- Диметил-3-ин-2,5-диол	$(CH_3)_2(OH)CC\equiv CC(OH)-(CH_3)_2$	$P\bar{1}, Z = 3 (\bar{1}, 1)$	[85, 86]
$C_8H_{16}O_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	2,5- Диметилгекса-3-ен-2,5-диол (цис- и транс-форма)	$(CH_3)_2(OH)CCH=CHC(CH_3)_2(OH)$	$P\bar{1}, Z = 3 (\bar{1}, 1)$ (дис и транс)	[85, 86]
$C_8H_{18}O_2$	2,5- Диметилгексан-2,5-диол	$(CH_3)_2(OH)C(CH_2)_2C-(CH_3)_2(OH)$	$Pbcn, Z = 8$ (транс)	[87, 88]
$C_8N_2F_4$	Тетрафторотерфталодинитрил	$C_6(CN)_2F_4$	$P2_1/c, Z = 6 (\bar{1}, 1)$	[86]
$C_9H_{12}O_4S_2$	1-Метилсульфонил-2-фенилсульфонилэтан	$CH_3SO_2(CH_2)_2SO_2C_6H_5$	$Cmca, Z = 4 (2/m)$	[89]
$C_{10}H_9N_2OSCl$	2-(2-Хлоробензоилимино)-1,3-тиазолидин	$\overline{HN(CH_2)_2SC-N}COC_6H_4Cl$	$P\bar{1}, Z = 2 (1)$	[90]
$C_{10}H_{10}N_2O_2$	2,5-бис(Этиленимино)-1,4-бензохинон	$C_6H_2O_2(NC_2H_4)_2$	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[91]
$C_{10}H_{14}O_4$	1,3- Диэтилбнциклбутан-2,4-дикарбоновая кислота	См. рис. 2.	$P\bar{1}, Z = 1 (\bar{1})$	[92]
$C_{11}H_{10}N_2$	2,5- Диметил-7,7-дициано-норкаррадиен	См. рис. 2.	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[93]
$C_{11}H_{12}N_2O_2S$	3-Бензоилимино-4-метил-1,2,4-оксатиазан	См. рис. 2.	$P2_1, 2_12_1, Z = 4 (1)$	[95]
$C_{12}H_4N_4$	7,7,8,8-Тетрацианохинохидиметан	$(CN)_2C=C_6H_4=C(CN)_2$	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[94]
$C_{12}H_{12}O_3$	1,3,5-Триацетилбензол	$C_6H_3(COCH_3)_3$	$C2/c, Z = 4 (\bar{1})$	[96]
$C_{12}H_{12}O_6$	Производное бицикло[1.1.1]-пентага	См. рис. 2	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[97]
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Сахароза	См. рис. 2	Данные не приведены	[98]
$C_{12}H_{24}O_6$	18-Краун-6	$(CH_2CH_2O)_6$	$P2_1, Z = 2 (1)$	[99]
$C_{12}N_6$	Гексацианобензол	$C_6(CN)_6$	$Pbca, Z = 4 (1)$	[100]
			$Pa3, Z = 4 (3)$	[101]

Молекулярная формула	Название	Развернутая (структурная) формула	Структурный класс	Литература
$C_{13}H_{17}N_2O_2$	Нитроксильный радикал	См. рис. 2	$Cc, Z = 4 (1)$	[102]
$C_{15}H_{14}N_2O_2$	бис-(<i>p</i> -Метоксифенил)карбодиимид	$CH_3OC_6H_4NCNC_6H_4OCH_3$	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[103]
$C_{17}H_{19}N$	11-аза-9,10-Бензо-1,8,11-триметилпента-цикло[6.2.1.0 ^{2,6} .0 ^{2,7} .0 ^{3,7}]-ундец-9-ен-(1)	См. рис. 2	$P\bar{1}, Z = 2 (1)$	[104]
$C_{18}H_{18}$	9-трет-Бутилантрацен	См. рис. 3	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[105]
$C_{18}H_{20}$	9-трет-Бутил-9,10-дигидроантрацен	См. рис. 3	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[105]
$C_{20}H_{36}$	тетра-трет-Бутилциклобугадиен	См. рис. 3	$C2/c, Z = 4 (2)$	[98]
$C_{22}H_{36}$	Производное тетратриена	См. рис. 3	$Cmca, Z = 4 (2/m)$	[106]
$C_{24}H_{12}$	1; 2,5:6,9; 10-трибензоциклододека-1,5,9-триен-3,7,11-триин	См. рис. 3	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[42]
$C_{24}H_{36}$	Производное гексапентаена	См. рис. 3	$P2_1/c, Z = 2 (\bar{1})$	[106]
$C_{27}H_{16}$	1,8-бис-фенилэтинилнафталин	См. рис. 4	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[43]
$C_{27}H_{22}N_2$	бис-(Дифенилметил)-карбодиимид	$(C_6H_5)_2CHNCNCH(C_6H_5)_2$	$Pbca, Z = 8 (1)$	[103]
$C_{28}H_{20}$	Тетрафенилбутатриен	$(C_6H_5)_2C_4(C_6H_5)_2$	$P\bar{1}, Z = 2 (1)$	[107, 108]
$C_{30}C_{12}$	Пента- μ -фенилен	См. рис. 4	$P2_1/c, Z = 4 (1)$	[42]
$C_{36}H_{24}$	Гекса- μ -фенилен	См. рис. 4	$P2_1/c, Z = 2 (\bar{1})$	[42]

более удобны для описания и анализа распределения $\delta\rho$, но, с другой стороны, именно вблизи элементов симметрии происходит максимальное накопление ошибок в экспериментально определенном распределении электронной плотности. Тем не менее, приведенная на рис. 5 карта достаточно хорошо отображает основные особенности функции $\delta\rho$: 1) накопление перемещаемого при образовании молекулы заряда на связях C—I, C=O, C—H (в случае C—H максимум $\delta\rho$ смещен с линии связи, здесь это скорее всего обусловлено погрешностями); 2) отсутствие максимума на связи N—N (этот вопрос обсуждается ниже); 3) наличие максимумов $\delta\rho$, отвечающих неподеленным парам атомов O и N.

Теперь обсудим последовательно перечисленные выше основные качественные итоги исследований распределения $\delta\rho$ в органических молекулах.

Форма пика $\delta\rho$ и тип связи. Характерным примером зависимости формы пика деформационной электронной плотности от типа связи могут служить соединения из класса кумуленов. В углеводороде $C_{24}H_{36}$, молекула которого представляет собой линейную гексапентаеновую цепочку из пяти связей C=C с тетраметилциклогексановыми кольцами на концах, пики $\delta\rho$ отчетливо обнаруживают вытянутость в направлении, перпендику-

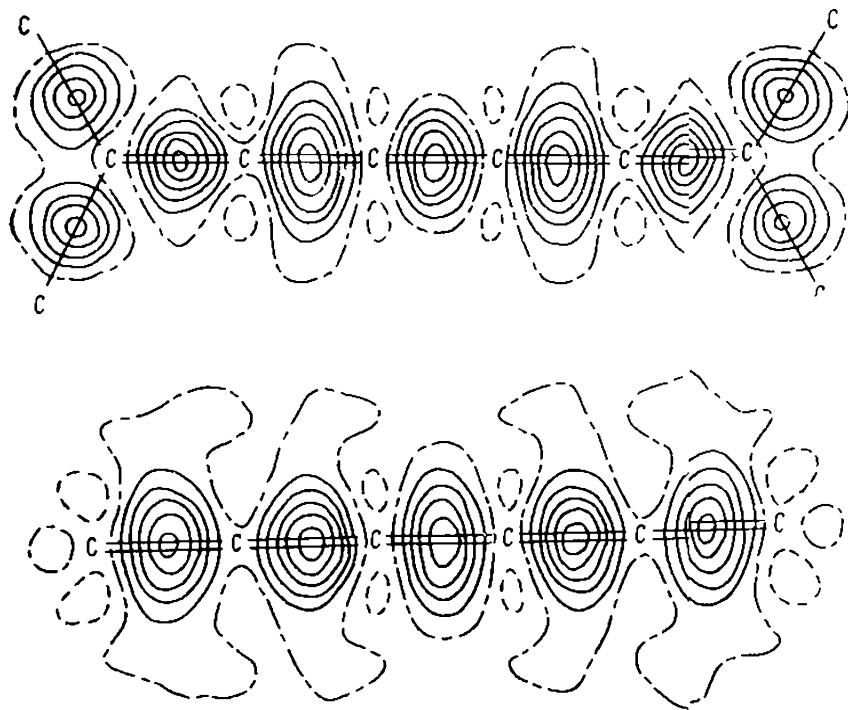


Рис. 6. Два взаимно перпендикулярных сечения деформационной электронной плотности вдоль оси молекулы $C_{24}H_{36}$ (распределение $\delta\rho$ условно согласно симметрии $mm2$) [106]

лярном цепи, причем в соответствии с концепцией π -электронных связей в кумуленовых системах пики соседних связей вытянуты во взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 6). Вклад мезомерной структуры с чередующимися ординарными и тройными связями проявляется в альтернирующих длинах связей $C=C$: 1,332; 1,268; 1,294; 1,332 Å (при 103 К). Сходные результаты были получены для систем, содержащих бутатриеновый и алленовый фрагменты [64]. Аналогичный эффект — вытянутость пиков $\delta\rho$, относящихся к соседним двойным связям, во взаимно перпендикулярных направлениях — был обнаружен [103] в бис-(*p*-метоксифенил)-карбодиимиде $C_{15}H_{14}N_2O_2$. Естественно, вытянутую форму имеет и пик $\delta\rho$ двойной связи $C=C$ в этилене, причем направление вытянутости перпендикулярно плоскости молекулы.

Таким образом, можно считать довольно определенно установленным, в согласии с общепринятыми представлениями, что π -характер связи проявляется в деформации соответствующего пика $\delta\rho$ в направлении, перпендикулярном линии связи, причем в распределении деформационной электронной плотности можно наблюдать и эффекты взаимного влияния соседних связей.

Изгиб связей в стерически напряженных системах. Этот эффект проявляется в отклонении максимума пика $\delta\rho$ от оси связи. Очень наглядные данные об изгибе связей были получены [106] при исследовании углеводорода $C_{22}H_{36}$, молекула

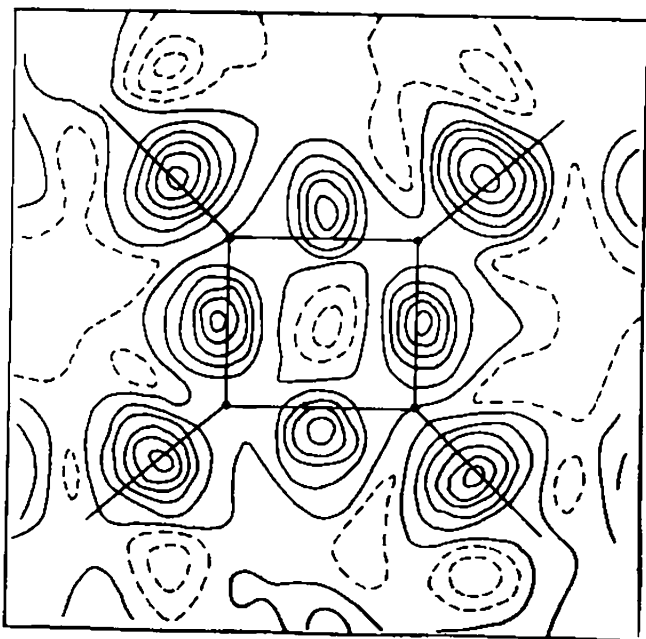


Рис. 7. Сечение деформационной электронной плотности, проведенное через среднюю плоскость молекулы углеводорода $C_{22}H_{36}$ [106]

которого содержит бутадиеновый четырехчленный цикл, имеющий форму практически плоского прямоугольника (длина ординарных связей 1,593 и 1,588 Å, длина двойных связей 1,351 и 1,353 Å, диэдрический угол $2,8^\circ$). Здесь пики $\delta\rho$ существенно отклоняются от линии связей (рис. 7) так, что углы МСС и НСС, где М и N — максимумы функции $\delta\rho$ для ординарной и двойной связей соответственно, составляют 18° и 7° . В итоге угол МСN получается равным 115° и приближается к неискаженному значению угла между гибридными sp^2 -орбиталями, то есть к 120° . Высота пиков М и N 0,3 и 0,5 э/Å^3 , что указывает на более высокую концентрацию электронной плотности на двойной связи, чем на ординарной, причем пики N намного больше, чем пики М, вытянуты в направлении, перпендикулярном плоскости цикла (здесь снова проявляется влияние π -электронов).

В рассмотренном примере стерические напряжения, вызывающие изгиб связей, обусловлены системой ковалентных взаимодействий. Как известно, пространственные затруднения могут также возникать из-за чрезмерного сближения валентно несвязанных атомов, причем образуются так называемые «укороченные» (сокращенные) невалентные контакты. Примером изгиба связи, вызванного этой причиной, может служить уже упоминавшийся бис-(*p*-метоксифенил)-карбодимид $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Здесь зафиксировано [103] смещение пиков ординарных связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$ во внутреннюю область валентных углов $\text{C}=\text{N}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (рис. 8), вызванное существованием сокращенных невалентных контактов, во-первых, между мостиковым атомом С и ближайшими к нему атомами С фенильных циклов, во-вторых, между атомами групп CH_3 и ближайшими к ним атомами С и Н фенильных колец. Механизм смещений пиков

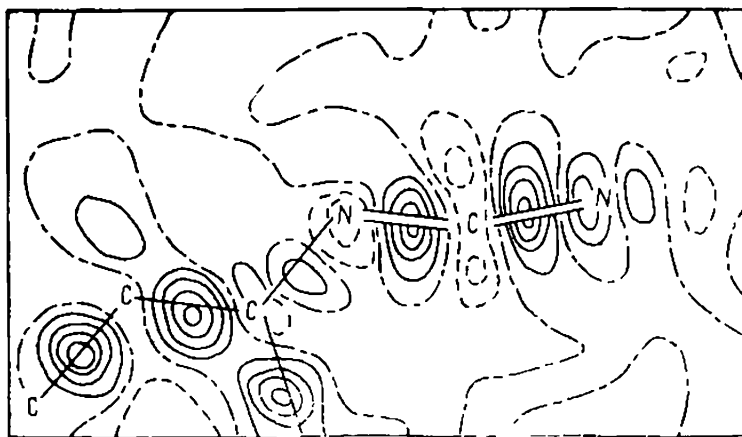


Рис. 8. Сечение деформационной электронной плотности, проведенное через фрагмент $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ в молекуле бис-(*p*-метоксифенил)-карбодимида $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ [103]

др удалось объяснить с помощью модели Хиршфельда [50], в которой связи рассматриваются как гибкие пружинки; для уменьшения стерических напряжений атомы смещаются из позиций, которые соответствуют стандартным значениям валентных углов, но при этом пики др как бы «отстают» и оказываются не на осях связей. В бис-(*p*-метоксифенил)-карбодиимиде наряду с таким изгибом связей происходит нарушение линейной координации мостикового атома С (валентный угол $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ $169,1^\circ$). По мнению автора [26], это обеспечивает оптимальное перекрывание орбиталей. Примечательно, что отклонение этого угла от 180° нельзя объяснить, влиянием упаковки, поскольку в кристаллах бис-(дифенилметил)-карбодиимида $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$, то есть для молекул, имеющих совсем иную внешнюю форму, такое отклонение также наблюдается (угол равен $170,2^\circ$).

Поскольку в системах, где нет оснований предполагать пространственные затруднения, пики деформационной электронной плотности всегда локализуются на осях связей (то есть на межъядерных векторах), изгиб связей следует, таким образом, признать достаточно определенным признаком напряженных молекул.

Очень интересный пример напряжений, возникающих в малых циклах, дают пропелланы, молекулы которых содержат так называемые инвертированные атомы углерода (см. рис. 24). Два таких атома находятся на расстоянии $1,55\text{--}1,64 \text{ \AA}$ и с учетом этой мостиковой связи приобретают весьма необычную координацию: через атом можно провести плоскость так, что его ближайшие четыре соседа окажутся по одну сторону от нее. Благодаря мостиковой связи возникают трехчленные циклы. Два таких цикла присутствуют в производном [3.1.1]-пропеллана $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ (полное название см. в табл. 1), молекула которого изображена на рис. 9,а. Найденное [104] в этих циклах распределение деформационной электронной плотности показано на рис. 9,б и 9,в. Здесь примечательны три обстоятельства: 1) отсутствие пика др на связи С(1)—С(6), 2) значительное отклонение пиков на прочих связях С—С от межъядерных векторов, 3) наличие мостиков между пиками др, проходящих через середины трехчленных циклов.

Особого внимания заслуживает первый из трех перечисленных пунктов. Отсутствие максимума деформационной электронной плотности на межъядерном векторе С(1)—С(6), хотя его длина ($1,574 \text{ \AA}$ при 95 K) лишь немногим больше стандартной длины ординарной связи С—С ($1,54 \text{ \AA}$), подтверждает результат квантовохимического расчета [109], проведенного для [1.1.1] пропеллана (эта молекула изображена на рис. 24). Согласно данным этого расчета мостиковая связь в пропелланах описывается на основе гибридных sp^3 -орбиталей, вытянутых в противоположные стороны и практически не перекрывающихся.

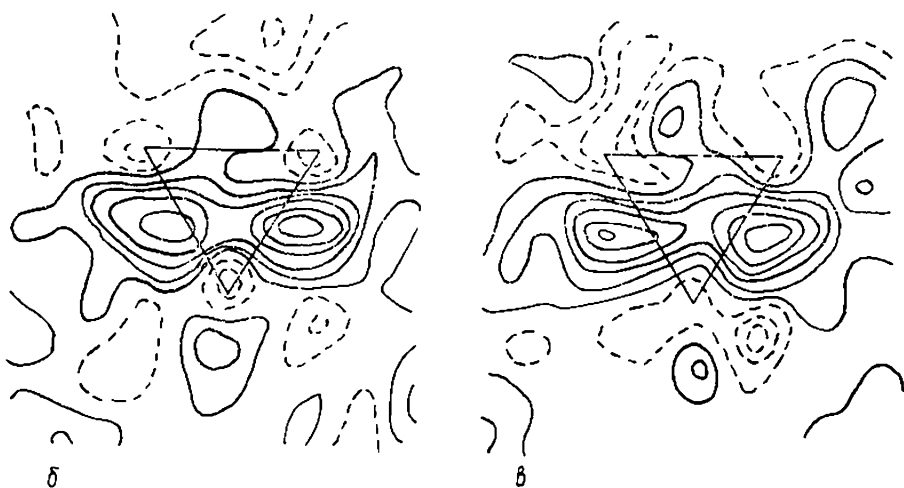
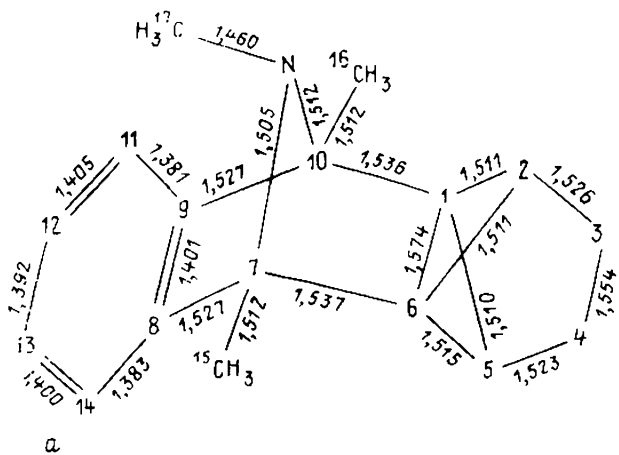


Рис. 9. Деформационная электронная плотность в производном пропелланта $C_{17}H_{19}N$ [104]:

a — нумерация атомов и межатомные расстояния; *o* — сечение распределения $\delta\rho$, проходящее через цикл C(1) — C(2) — C(6); *b* — то же для цикла C(1) — C(3) — C(6); изоляции проведены с интервалом 0,05 $e/\text{Å}^3$

В целом итоги исследований [109] и [104] указывают на ограниченность традиционных представлений, используемых для описания химических связей, и на необходимость более гибкого, более содержательного подхода. Возможность такого подхода даст топологический анализ распределения электронной плотности, принципы которого изложены в разд. 3.

Теперь перейдем к тем особенностям функции $\delta\rho$, которые трактуются как наличие у элементов V—VII групп неподеленных электронных пар.

Неподеленные электронные пары атома O практически всегда четко проявляются в распределениях $\delta\rho$, однако эти прояв-

ления бывают существенно различными. Квантовохимический расчет *ab initio*, выполненный [110] для муравьиной кислоты, показывает, что распределение $\delta\rho$ вблизи карбонильного и гидроксильного атомов кислорода выглядит по-разному (рис. 10). В первом случае наблюдаются два максимума, лежащие в плоскости молекулы, во втором — лишь одна обширная область повышенной плотности $\delta\rho$, сжатая к перпендикулярной плоскости (здесь обнаруживается лишь очень слабая тенденция к

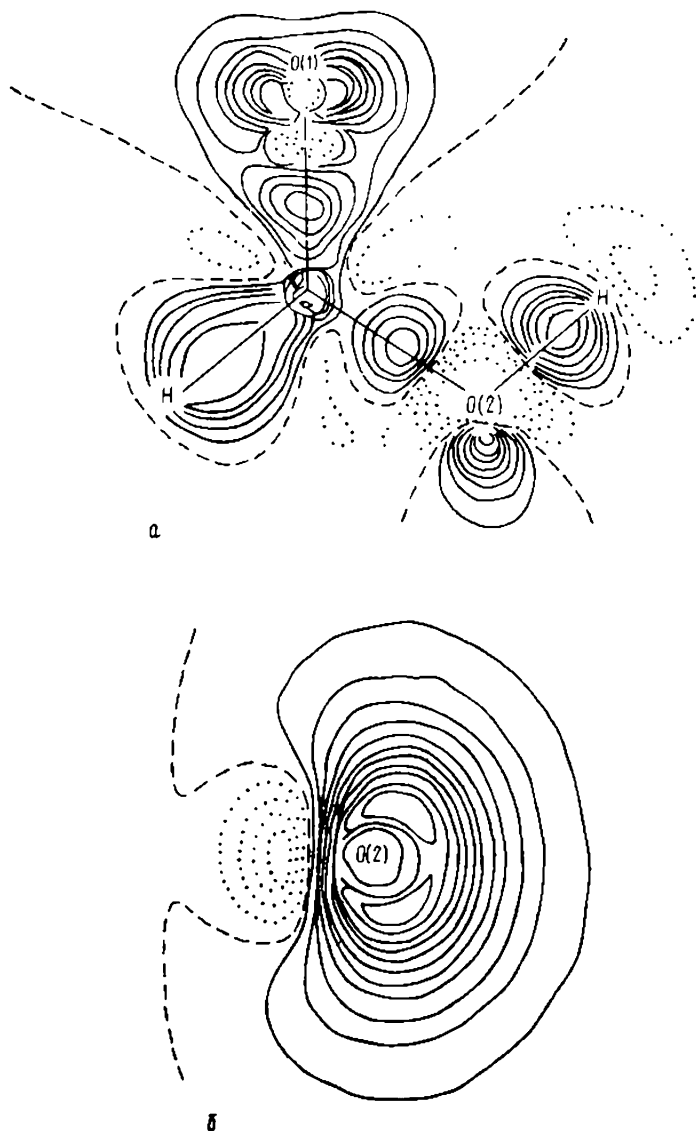


Рис. 10. Деформационная электронная плотность в муравьиной кислоте по данным квантовохимического расчета [110]:

a — сечение через плоскость молекулы; *b* — сечение, перпендикулярное плоскости

раздвиганию максимума). Это различие в поведении групп $C=O$ и $C-O-N$ прослеживается и во многих других кристаллических структурах.

Приведем конкретные примеры. В структуре диформогидрида $C_2H_4N_2O_2$ по данным работы [15] вблизи атома O в плоскости молекулы имеются пики высотой 0,14 и 0,17 э/А³, причем отрезки, соединяющие ядро атома O с этими пиками, образуют со связью $C=O$ углы, близкие к 90° и 120°. Почти такие же результаты получены для этого вещества и в исследовании [17], где найдены максимумы высотой 0,18 и 0,20 э/А³, причем угол пик—ядро—пик оказался равным 137°. Несимметричное расположение пиков неподеленных пар, по-видимому, обусловлено влиянием межмолекулярных водородных связей. Аналогичный эффект наблюдается в формамиде NH_2CHO [4, 5] (рис. 11) и особенно в тетраформогидриде $C_4H_4N_2O_4$ [49] (рис. 5). Здесь асимметрия проявляется не только в расположении максимумов $\delta\rho$, соответствующих неподеленным парам, но и в их высотах.

В кристаллах дигидрата щавелевой кислоты $(COOH)_2 \cdot$

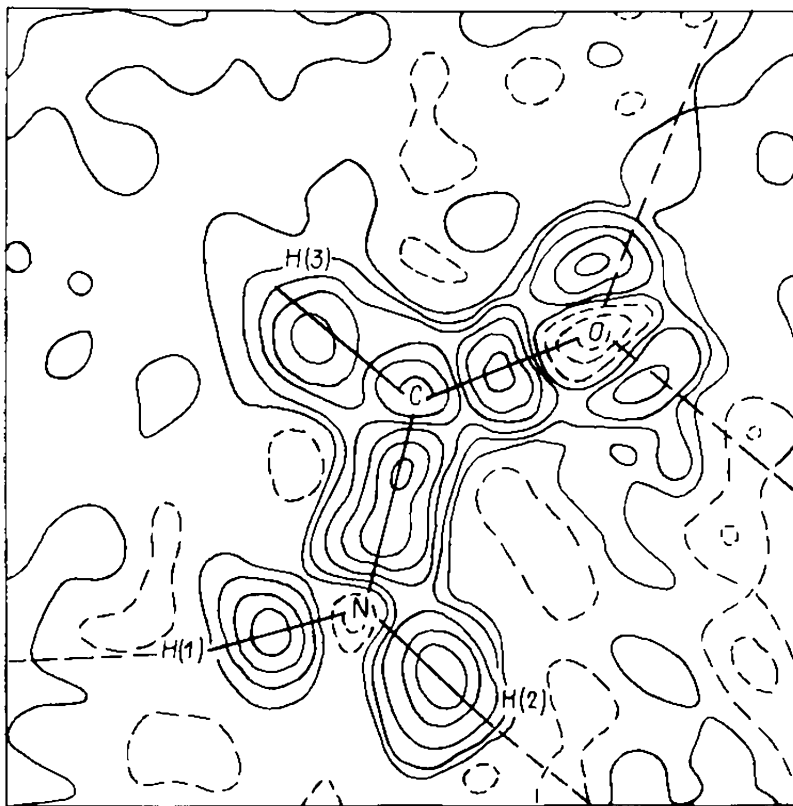


Рис. 11. Сечение деформационной электронной плотности, проведенное через среднюю плоскость молекулы формамида [5]; изолинии проведены с интервалом 0,05 э/А³

$\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обстоятельно изученных в работах [12, 13], можно одновременно видеть (рис. 12) по два максимума в невалентной области атомов O, входящих в состав карбонильных групп, и по одному диффузному максимуму атомов O из гидроксильных групп. Особенности и различия распределения ρ р вблизи этих

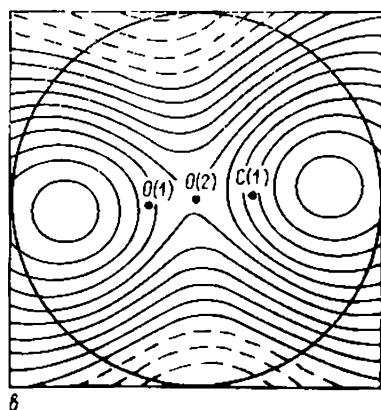
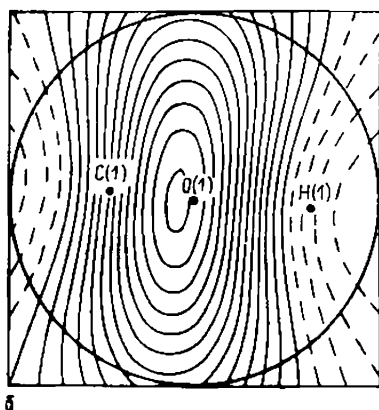
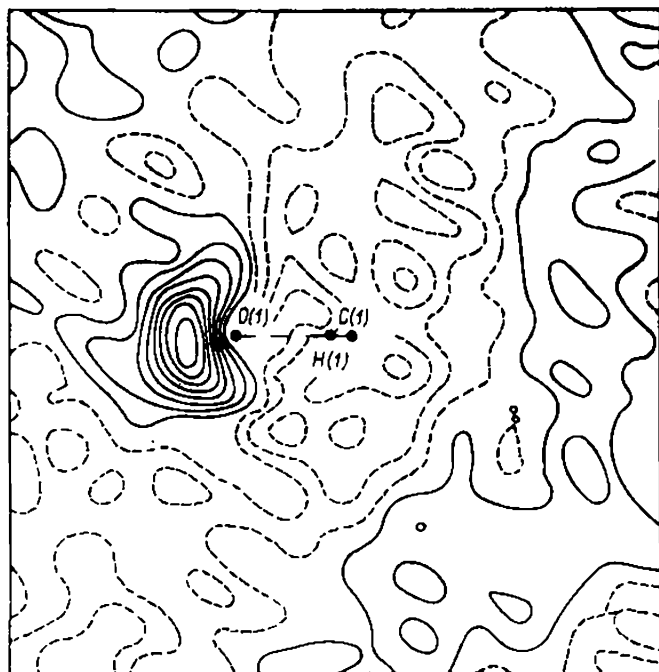


Рис. 12. Деформационная электронная плотность в кристаллах дигидрата щавелевой кислоты [12, 13, 113]:

a — сечение, проходящее через плоскость молекулы; *б* — сечение, проходящее через биссектрису угла C—O—H перпендикулярно молекулярной плоскости; *а* — стереографическая проекция деформационной электронной плотности, распределенной по полусфере с радиусом 0,3 Å вокруг атома O(1), на плоскость, перпендикулярную биссектрисе угла C—O—H, *б* — то же для атома O(2), проекция на плоскость, перпендикулярную связи C=O; изолинии проведены с интервалом 0,05 э/Å³

атомов отчетливо обнаруживаются на стереографических проекциях (рис. 12, б, в).

В оксиде тетрацианоэтилена C_6N_4O [74, 75] в окрестности атома O также наблюдается только один максимум $\delta\rho$. Той же особенностью обладает теоретически рассчитанная деформационная электронная плотность свободной молекулы воды [111]. Это характерно и для воды в кристаллогидратах, хотя здесь иногда отмечается расщепление максимума, о котором идет речь, на два отдельных пика (например, в кристаллах $LiOH \cdot H_2O$ [112]).

Высота максимумов $\delta\rho$, соответствующих неподеленным парам атомов кислорода, колеблется в широком диапазоне, но чаще всего близка к 0,2—0,4 $\text{э}/\text{А}^3$ (например, в дигидрате щавелевой кислоты [13] $\delta\rho_{\text{макс}} = 0,25$ и 0,4 $\text{э}/\text{А}^3$ для атомов O(2) и O(1) соответственно). Вместе с тем, в случае неподеленных пар в мочеvine найдено [7] $\delta\rho_{\text{макс}} = 0,6 \text{э}/\text{А}^3$. Квантовохимические расчеты ab initio для пиков данного типа часто дают более высокие значения $\delta\rho_{\text{макс}}$, чем рентгеноструктурный анализ (для пиков ковалентных связей имеет место противоположная тенденция), но, по-видимому, это лишь следствие неполного учета теплового движения и недостаточности базиса, используемого в расчетах; при расширении базиса высота этих пиков уменьшается [1].

Деформационная электронная плотность соединений, содержащих двухвалентную серу, пока изучена лишь в малой степени. Поэтому сведения о неподеленных электронных парах атомов S^{2-} довольно бедны. Обычно в невалентной области этих атомов тоже наблюдаются максимумы $\delta\rho$, причем их характер и расположение в качественном отношении такие же, как и в случае атомов кислорода. Однако высоты пиков, соответствующих неподеленным электронным парам серы, обнаруживают еще больший разброс. Так, для кристаллов $C_4H_7NO_2S$ [53] и $C_{10}H_9N_2OSCl$ [91] (см. табл. 1) в невалентных областях атомов S найдены пики $\delta\rho_{\text{макс}} = 0,1 \text{э}/\text{А}^3$; максимум высотой 0,2 $\text{э}/\text{А}^3$ наблюдается в кристаллах $C_2N_2S_3$ [28]; вместе с тем, в тиомочевине $CS(NH_2)_2$ [8] соответствующие пики имеют высоту $\sim 0,6 \text{э}/\text{А}^3$.

Единственная неподеленная электронная пара атома N^{3-} в зависимости от его валентного состояния проявляется в распределениях $\delta\rho$ по-разному. Довольно обстоятельно исследованы в этом отношении соединения, содержащие группу $C \equiv N$. Здесь на продолжении тройной связи всегда присутствует максимум $\delta\rho$, однако высота его также бывает различной (0,3 $\text{э}/\text{А}^3$ в оксиде тетрацианоэтилена [74, 75], 0,4 $\text{э}/\text{А}^3$ в тетрацианоэтилене [72] (рис. 13), 0,7 $\text{э}/\text{А}^3$ в 2-цианоганидине [18, 19]). В последнем соединении обнаружен также высокий пик (0,7 $\text{э}/\text{А}^3$), соответствующий неподеленной электронной паре азота в состоянии $=N-$. Трехкоординационный атом N с тремя формально



Рис. 13. Деформационная электронная плотность в кристаллах тетрацианоэтилена [72]; виден максимум $\delta\rho$, соответствующий неподеленной паре атома N

ординарными связями часто обнаруживает тенденцию к плоской координации, при этом максимум $\delta\rho$ в невалентной области отсутствует или проявляется слабо. Такой результат наблюдался в ацетамиде [22], диформогидразиде [4], урациле [48], в уже упоминавшемся 2-цианогуанидине. Здесь находят подтверждение представления, согласно которым электронная плотность неподеленной пары распределяется по трем валентным связям, внося в них определенный π -вклад; это проявляется и в соответствующей деформации максимумов $\delta\rho$, расположенных на связях. Вместе с тем, известны примеры, когда при пирамидальной координации атома N в его невалентной области имеется максимум $\delta\rho$, соответствующий неподеленной паре электронов (карбогидразид [9], $\delta\rho_{\text{макс}} = 0,3$ и $0,4$ э/А³).

В заключение остановимся на вопросе о высоте пиков $\delta\rho$, соответствующих ковалентным связям. Характерные примеры данных такого рода приведены в табл. 2. Здесь наблюдаются определенные закономерности (например, увеличение $\delta\rho_{\text{макс}}$ с повышением кратности связи). Однако трудно объяснимый разброс величин, относящихся к однотипным связям в родственных молекулах, как и в случае неподеленных электронных пар, слишком велик. Кроме того, имеются значительные расхождения в данных, приводимых для одного и того же вещества разными авторами (т. е. результат существенно зависит от способа

Высота пиков деформационной электронной плотности на химических связях

Тип связи	Вещество*	$\delta\rho_{\text{макс}} \text{ э/Å}^3$	Литература
C—H	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	0,05—0,8	[4, 15—17]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	0,3	[22]
	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	0,3	[49]
C—O	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	0,4	[9]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	0,5	[22]
	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	0,6	[49]
C—N	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	0,4—0,7	[4, 15—17]
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	0,5	[22]
C—N	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$	0,6—1,0	[18, 19]

*См. табл. 1

его получения). По-видимому, все это есть следствие неустановившихся требований к точности дифракционного эксперимента, отсутствия стандартных отработанных методик. Тем не менее некоторые хорошо воспроизводящиеся, подтверждаемые квантовохимическими расчетами факты наверняка несут в себе объективную информацию и заслуживают обсуждения.

В качестве примера можно указать неожиданно низкое значение $\delta\rho_{\text{макс}}$ для связи N—N. Этот вопрос изучался на примере диформогидразида [4, 15—17]. Хотя длина связи N—N в этой молекуле (1,380 Å) заметно короче, чем в некоторых других производных гидразина, что указывает на ее частично двойной характер, величина $\delta\rho_{\text{макс}}$ равна 0,15 э/Å³ [15] (по данным работы [17] 0,21 э/Å³). Близкое к нулю значение $\delta\rho_{\text{макс}}$ было получено [49] и для связи N—N длиной 1,377 Å в тетраформогидразида. Низкие значения $\delta\rho_{\text{макс}}$ ($\sim 0,1$ э/Å³) получаются и для более длинных связей N—N (1,410 и 1,416 Å в карбогидразида [9], 1,398 Å в гексагидро-3,6-пиридазиндионе [52]). Все приведенные здесь величины $\delta\rho_{\text{макс}}$ подтверждены квантовохимическими расчетами [4, 22, 52]. В работе [1] обсуждаются причины, которые могут приводить к низким на первый взгляд высотам пиков $\delta\rho$ для ковалентных связей.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Энергия межмолекулярной Н-связи (20—40 кДж/моль) по крайней мере на порядок меньше по величине, чем энергия ковалентных взаимодействий. Соответственно, невелики и те изменения в распределении электронной плотности, которые возникают вследствие образования Н-связи. Тем не менее, прецизионные рентгеноструктурные исследования позволяют такие изменения фиксировать и получать ценную информацию о природе и проявлениях Н-связей.

В последнее время обычно принимают [111, 114 и др.], несколько модифицируя представления Коулсона [51], что взаимодействие атомов, участвующих в Н-связи и составляющих так называемый Н-комплекс, в принципе включает в себя следующие эффекты: 1) электростатическое взаимодействие, 2) поляризацию, 3) перенос заряда, 4) обменное взаимодействие, 5) дисперсионное взаимодействие. Первое — это кулоновское взаимодействие зарядов без какого бы то ни было их перераспределения. Второе и третье — эффекты, обусловленные перераспределением электронной плотности внутри взаимодействующих молекул и между ними соответственно. Обменное взаимодействие в данном случае представляет собой отталкивание и отражает ограничения, налагаемые на электронное строение молекул принципом Паули. Наконец, дисперсионный вклад возникает как следствие корреляции электронов во взаимодействующих молекулах.

В случае слабой и средней по силе Н-связи основные особенности распределения ρ_r в Н-комплексе можно получить простой суперпозицией рассчитанных квантовохимическим путем распределений ρ_r изолированных молекул [115]. На рис. 14 показана картина, которая возникает при наложении функций ρ_r карбонильной группы $C=O$ и молекулы воды, расположенных в типичной для системы $C=O \dots H-O$ ориентации (линейная конфигурация Н-связи, угол $C-O-O$ равен 120°). Здесь наблюдается, во-первых, характерный максимум на связи $O-H$, во-вторых, небольшой минимум вблизи атома H , и в-третьих, максимум вблизи атома O в области невалентного взаимодействия $O \dots H$; последний максимум соответствует неподеленной электронной паре атома-акцептора. Экспериментальные данные хорошо согласуются с этой картиной, она представляет собой типичное распределение деформационной электронной плотности в Н-комплексе. Например, точно такие особенности обнаруживает ρ_r Н-связей в кристаллах тригидрата кислого малеата натрия [116] (рис. 15).

Качественное соответствие априори полученного распределения на рис. 14 и экспериментально наблюдаемого в кристаллах

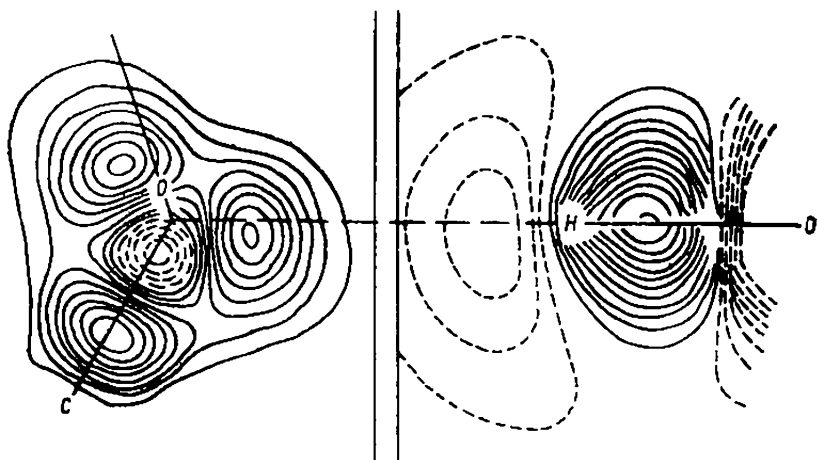


Рис. 14. Распределение деформационной электронной плотности для слабых и средних Н-связей, полученное как суперпозиция изолированных групп [111]

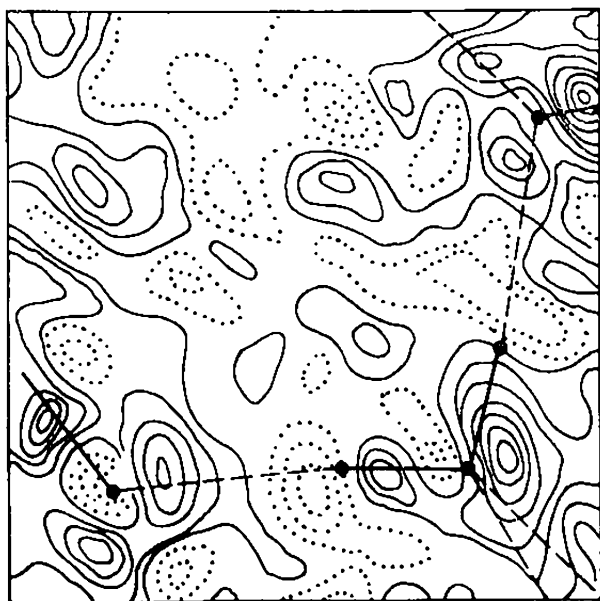
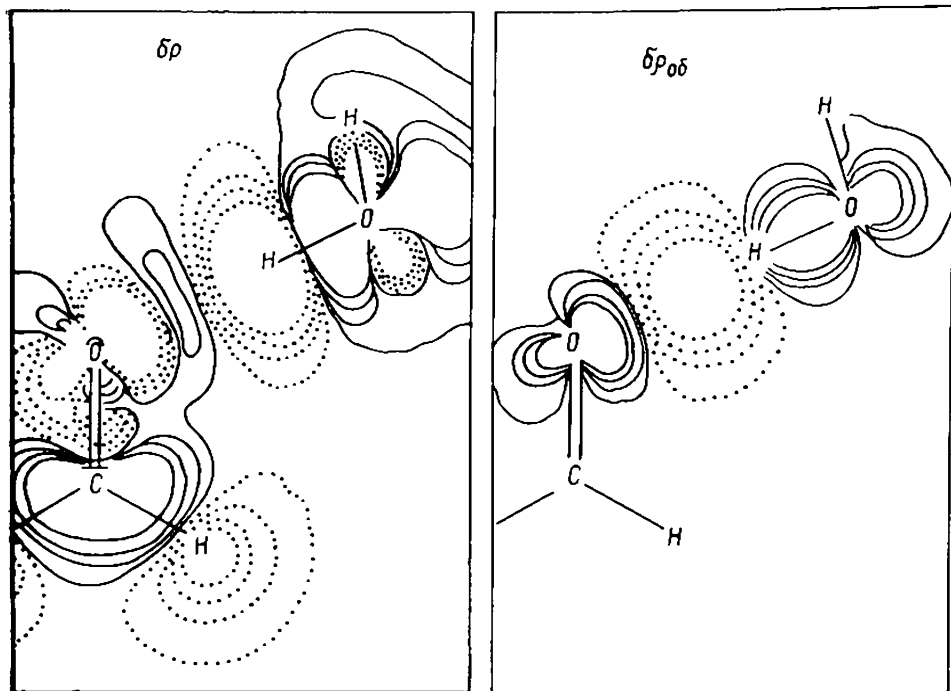
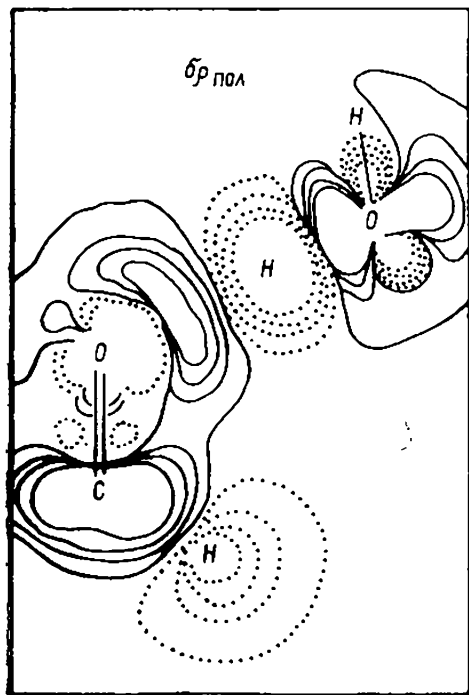


Рис. 15. Сечение деформационной электронной плотности, проведенное через плоскость одной из молекул воды в тригидрате кислого малеата натрия [111]; видны особенности распределения $\delta\rho$ для слабых Н-связей

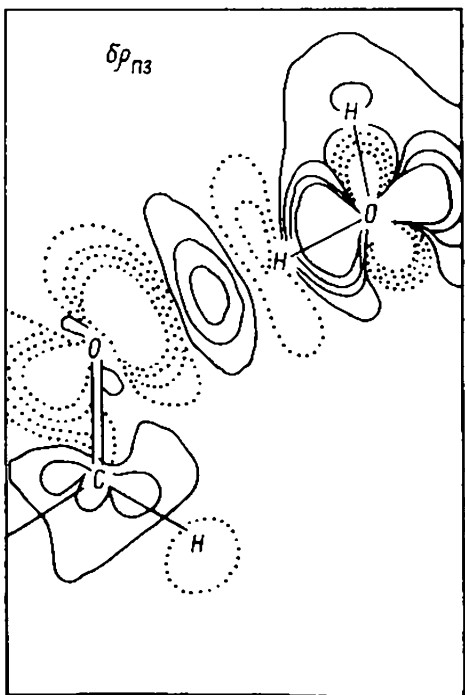


а

б



в



г

Рис. 16. Рассчитанная деформационная электронная плотность и ее составляющие для системы формальдегид — вода [115]:
 — суммарное распределение бр; б — обменная составляющая бр_{об}; в — составляющая поляризации бр_{пол}; г — составляющая переноса заряда бр_{пз}

распределения $\delta\rho$ для слабых и средних Н-связей дает основания считать, что энергия последних по преимуществу обусловлена электростатическим взаимодействием. Роль прочих вкладов устанавливается с помощью квантовохимических расчетов. На рис. 16 показаны результаты вычислений [115] распределения $\delta\rho$ для системы формальдегид—вода. Как видно из рис. 16, а, суммарная картина качественно вполне соответствует суперпозиции функции $\delta\rho$ для изолированных молекул. Приблизительно тот же вид имеет и распределение изображенной отдельно составляющей $\delta\rho_{\text{пол}}$, описывающей вклад поляризации. Это значит, что именно поляризация стабилизирует Н-связь данного типа. Вместе с тем, эффекты переноса заряда $\delta\rho_{\text{пз}}$ и обменного отталкивания $\delta\rho_{\text{об}}$ компенсируют друг друга и не влияют на конечный результат. Таким образом, эффект образования Н-связи по существу сводится к увеличению полярности функциональных групп, присутствующих в изолированных молекулах.

Как известно [117], межатомные расстояния Х—Н по рентгеноструктурным данным оказываются систематически меньше по сравнению с нейтронографическими данными. Основной причиной этого как раз и является смещение электронной плотности атома водорода в область ковалентной связи Х—Н. Вместе с тем, позиционные параметры атомов Н, определенные из данных по рассеянию рентгеновских лучей под большими углами, когда основной вклад в рассеяние дают электроны кора, т. е.

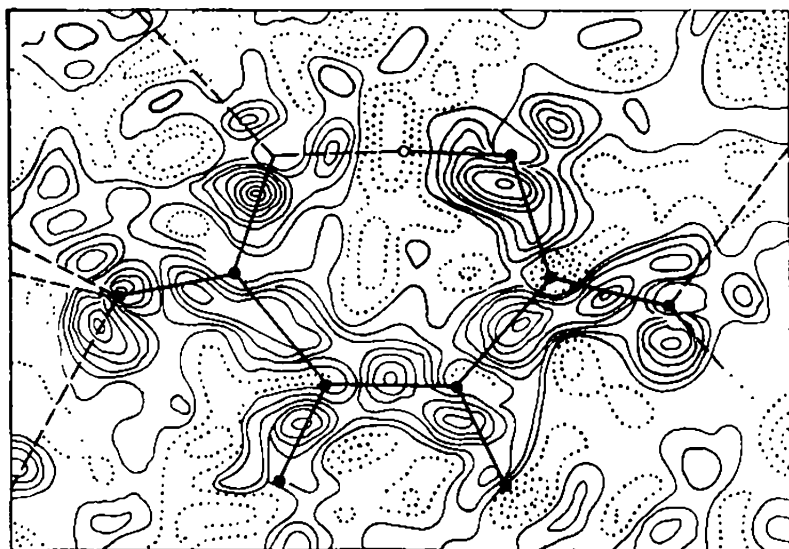
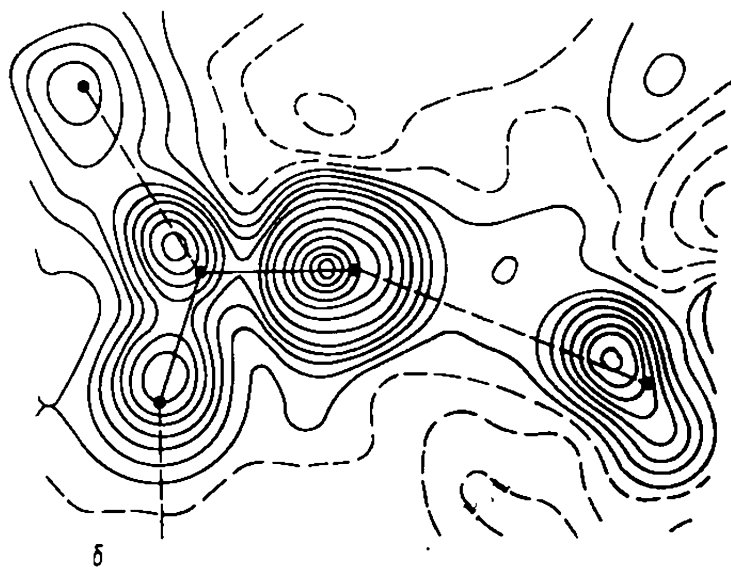
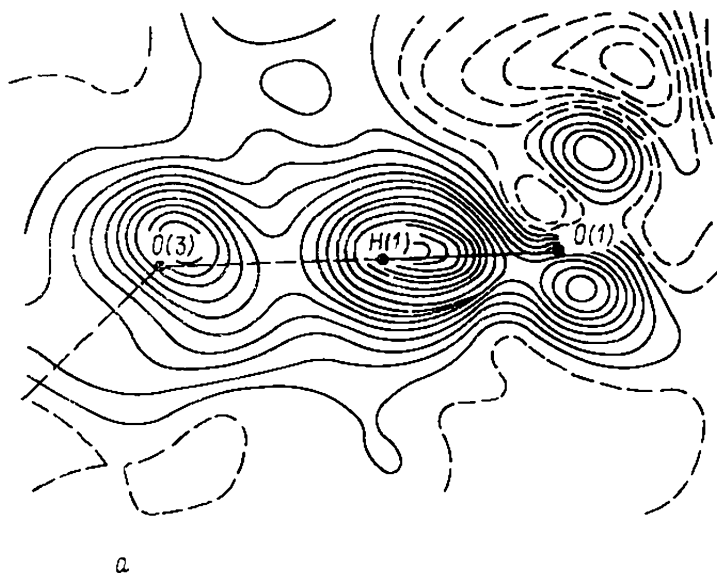


Рис. 17. Сечение деформационной электронной плотности через плоскость молекулы в тригидрате кислого малеата натрия [111]; видны особенности распределения $\delta\rho$ для сильной внутримолекулярной Н-связи

внутренних оболочек, хорошо согласуются с результатами нейтронографического исследования. Это было объяснено [16] наличием у атома Н «псевдокора» — сохранившейся части электронной оболочки со сферической симметрией.

Существенно отличается по своему виду распределение деформационной электронной плотности для сильных водородных связей. Очень короткая (2,445 Å) и внутримолекулярная Н-связь между двумя карбоксильными группами малеат-иона присутствует в уже упоминавшихся кристаллах тригидрата кис-



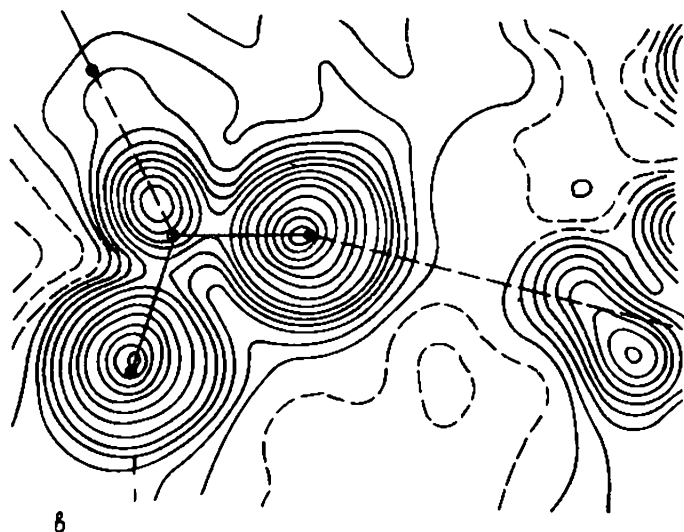


Рис. 18. Сечения валентной электронной плотности через плоскости Н-комплексов в дигидрате щавелевой кислоты [12]:

a — сильная связь $O(3) \dots H(1) - O(1)$; *б* — слабая связь $O(3) - H(3) \dots O(2)$; *в* — слабая связь $O(3) - H(2) \dots O(2)$, изолинии проведены с интервалом $0,05 \text{ э/Å}^3$.

лого малеата натрия [116]. Распределение $\delta\rho$ в этой связи показано на рис. 17. Здесь максимум на донорной связи $H(1) - O(2)$, как и в акцепторной области $O(3) \dots H(1)$, значительно менее четко выражен, чем для более длинных Н-связей, показанных на рис. 15, распределение $\delta\rho$ становится почти симметричным относительно средней точки, несмотря на несимметричное положение протона ($O(2) - H$ 1,079 Å; $H \dots O(3)$ 1,367 Å).

Своего рода эталоном могут служить данные о распределении $\delta\rho$ в Н-связях, полученные в исследованиях [12, 13] для кристаллов дигидрата щавелевой кислоты $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ при 100 К. В этих кристаллах присутствуют Н-связи трех типов: короткая сильная связь $O(3) \dots H(1) - O(1)$ 2,487 Å и слабые связи $O(3) - H(3) \dots O(2)$ 2,826 Å, $O(3) - H(2) \dots O(2)$ 2,830 Å (атомы $O(2)$, $O(1)$ и $H(1)$ принадлежат молекуле кислоты, атомы $O(3)$, $H(2)$ и $H(3)$ входят в молекулу воды) (см. рис. 12, *a*). Полезную информацию о природе этих связей дают карты валентной плотности, которая в отличие от деформационной содержит в себе сферически симметричную электронную плотность свободных атомов водорода (она не вычитается при получении разностного ситеза в отличие от плотности других атомов) (рис. 18). В распределении валентной плотности для сильной связи (рис. 18, *a*) наблюдается мостик с седловой точкой на уровне $0,25 \text{ э/Å}^3$ между протоном и кислородом воды; это указывает на вклад ковалентной составляющей. В слабых связях такого мостика нет: между атомами $H(3)$ и $O(2)$ имеет-

ся явственный разрыв плотности, и лишь очень низкая положительная плотность присутствует между атомами Н(2) и О(3).

Как уже отмечалось выше, связь Х—Н в Н-комплексе обычно бывает направлена к неподеленной электронной паре атома-акцептора. В общем виде это утверждение не вызывает сомнений, однако более детальный анализ приводит к достаточно сложной картине. Прежде всего число неподеленных электронных пар в некоторых случаях бывает меньше, чем число образующихся Н-связей. Ярким примером здесь служит кристаллическая структура аммиака NH_3 [118], в которой единственная неподеленная пара электронов атома N участвует по крайней мере в трех Н-связях (рис. 19).

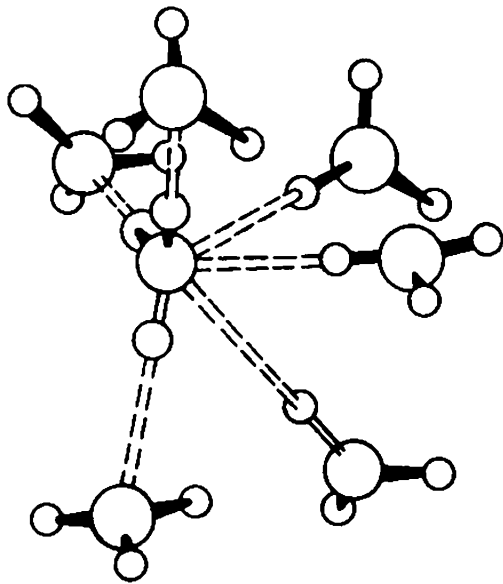


Рис 19. Водородные связи в кристаллическом аммиаке [118]

Однако даже в тех случаях, когда нет дефицита неподеленных пар электронов, как это обычно бывает в органических веществах, трудно утверждать, что существует предпочтительный способ локализации протона в невалентной области атома-акцептора и ориентации связи Х—Н по отношению к системе, содержащей этот атом. Поскольку в средних и слабых Н-связях превалирует электростатическая составляющая, положение протона в значительной степени должно определяться электростатическим потенциалом ϕ . В этом аспекте представляет интерес распределение ϕ для молекулы муравьиной кислоты, рассчитанное в работе [110]. Согласно этому расчету вблизи обоих атомов О расположены широкие минимумы потенциала, причем в окрестности карбонильного атома кислорода имеется особенно

обширный и глубокий минимум. Следовательно, в значительной области пространства вблизи неподделенных пар электронов этого атома расположение протона в любой точке приблизительно одинаково выгодно; в таких условиях решающую роль будут играть эффекты упаковки. Вместе с тем, необходимо учесть, что при образовании Н-связи распределение электронной плотности (а, следовательно, и потенциала) в той или иной степени меняется; в частности, неподделенные пары электронов в принципе могут смещаться навстречу протонам. Этот важный и интересный вопрос требует систематического изучения, которое пока не проводилось.

В исследованиях, рассмотренных выше, выявлялась лишь качественная картина распределения электронной плотности в Н-связях. Следующий шаг был сделан в работах [119] и [120], где на основе экспериментальных данных о функции $\delta\rho$ в кристаллах амидов и карбоновых кислот по методу Хиршфельда были вычислены атомные мультипольные моменты (см. [1]), которые использовались для расчета электростатической энергии и изучения ее влияния на систему межмолекулярных Н-связей. Показано, что именно эта составляющая энергии определяет оптимальную упаковку молекул с наиболее выгодным относительным расположением Н-связей.

Расчет электростатического взаимодействия двух молекул пиразина был проведен в работах [47, 121]. При этом потенциальная энергия была выражена через деформационную электронную плотность, а последняя в свою очередь — через атомные мультипольные моменты по Хиршфельду [121]. Рассматривалось несколько различных относительных ориентаций молекул, центры которых находятся на расстоянии ~ 8 Å. Хотя и было достигнуто качественное согласие с данными квантовохимического расчета [123], в работе [47] было отмечено, что результаты вычислений существенно зависят от выбора параметров разложения $\delta\rho$ и заметно отличаются от теоретических значений.

В работе [124] аналогичный метод был использован для вычисления электростатической части E энергии кристаллической структуры хлора. Эта энергия обычно рассматривается как работа выхода молекулы из кристалла, т. е. это энергия взаимодействия исходной молекулы со всем ее окружением. Поэтому E может быть записана в следующем виде:

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\Omega'} d\mathbf{r}' \int_{\Omega_0} \frac{\sigma(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}. \quad (1)$$

Здесь Ω_0 — область пространства, занятая исходной молекулой; Ω' — область, занятая остальными молекулами; $\sigma(\mathbf{r})$ — функция зарядовой плотности, которая может быть записана в виде

ядерной и электронной составляющих:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i Z_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \rho(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где \mathbf{R}_i и Z_i — координаты и заряды ядер.

В принципе численный расчет интеграла (1) можно провести на основе рентгеновских дифракционных данных, которые войдут в разложение Фурье электронной плотности в виде структурных амплитуд $F(\mathbf{q})$ (здесь \mathbf{q} — вектор рассеяния). Однако при таком подходе трудно избежать существенной ошибки, вносимой обрывом ряда Фурье. Поэтому в работе [124] энергия E была представлена через деформационную электронную плотность в виде суммы составляющих E_0 , E_1 и E_2 , которые выражают соответственно взаимодействие сферически симметричных атомов друг с другом (E_0) и с $\delta\rho(E_1)$ и вклад деформационной электронной плотности $\delta\rho$. Последний определяется формулой:

$$E_2 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}. \quad (3)$$

Для функции $\delta\rho$ ряд Фурье сходится гораздо быстрее, чем для ρ .

Вычисление величины E для кристаллического хлора было проведено [124] на основе прецизионных рентгеноструктурных данных, полученных в работе [125], где найдено аналитическое выражение $\delta\rho$ в виде мультипольного разложения. При конкретном расчете E_2 телесный угол, занимаемый каждым лепестком атомных мультиполей, делится на n секторов, для каждого из которых рассчитывались точечные заряды q_μ и их положения, определяемые векторами \mathbf{R}_μ . В результате деформационная электронная плотность молекулы Cl_2 была представлена в виде системы точечных зарядов, а выражение (3) приняло вид:

$$E_2 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_k^N \sum_\mu^n \sum_\nu^n \frac{q_\mu q_\nu}{|\mathbf{R}_{0\mu} - \mathbf{R}_{k\nu}|}. \quad (4)$$

При расчете энергии E в Cl_2 достаточно ограничиться учетом квадруполь-квадрупольного взаимодействия молекул, пренебрегая более высокими молекулярными мультипольными моментами, дающими значительно меньшие по величине вклады. С учетом симметрии молекул Cl_2 в кристалле, их квадрупольные моменты можно записать через хорошо локализованные атомные дипольные и квадрупольные мультиполи. При этом мультиполи, принадлежащие соседним молекулам, практически не перекрываются. Рассчитанная таким образом согласно (4) величина энергии E_2 равна $-19,5$ кДж·моль $^{-1}$. Величина энергии E_1 составила $2,8$ кДж·моль $^{-1}$. Для вычисления $E_0 = -22,5$ кДж·моль $^{-1}$ были использованы аналитические форму-

лы и табличные данные из работы [126]. В итоге, полная электростатическая энергия взаимодействия молекул в кристалле Cl_2 оказалась равной — 39,2 кДж·моль⁻¹.

Если сопоставить полученное значение энергии E с экстраполированной к 0 К тепловой сублимации кристалла Cl_2 ($\Delta H_{\text{субл}} = 31,9$ кДж·моль⁻¹ [127]) и пренебречь малым отличием $\Delta H_{\text{субл}}$ от энергии решетки кристалла, связанным с учетом энергии нулевых колебаний атомов и энергии релаксации молекулы при переходе ее из кристалла в свободное состояние, то разницу между E и $\Delta H_{\text{субл}}$ можно приписать дисперсионному (частично) и обменному взаимодействиям. В кристалле Cl_2 энергия этих взаимодействий, таким образом, равна 7,3 кДж·моль⁻¹. Заметим, что относительные величины составляющих энергии решетки кристалла Cl_2 по дифракционным данным согласуются с таковыми, полученными квантовохимическим расчетом при описании взаимодействия органических молекул [126]. Поэтому, есть основания полагать, такого рода расчеты удастся реализовать и для органических молекулярных кристаллов.

4. ТОПОЛОГИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Коль скоро становятся доступными объективные и достаточно точные данные о распределении электронной плотности (как расчетные, так и экспериментальные), возникает настоятельная необходимость подвергнуть обстоятельному анализу топологические особенности этой функции. Последнее явилось предметом обширных исследований Бейдера и сотр. [128—130 и др.]. Итоги их работ подведены в обзорах [131, 132]. Основные черты развитой в этих работах теории и получаемые с ее помощью результаты рассмотрены в настоящем разделе.

Одна из важных задач, эффективно решаемых с помощью топологического анализа функции электронной плотности, — это физическое обоснование структурных формул. Теория химического строения, устанавливающая определенный порядок соединения атомов в молекуле и классифицирующая химические связи по их кратности (в результате чего молекула предстает в виде графа), по-прежнему остается основой химии. Однако время от времени возникает необходимость пересмотра или уточнения представлений, на которых базируется эта теория. На современном этапе вопросы такого рода вызывают значительный интерес (см., например, [133, 134]). Изучение топологии распределения электронной плотности позволяет углубить понятие молекулярной структуры, о котором говорится ниже.

В работах Бейдера и сотр. рассматривается функция электронной плотности с включенными в нее точечными ядерными

зарядами. Эта функция обозначается $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, где \mathbf{R} — совокупность векторов, характеризующих ядерную конфигурацию. Топологические свойства функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ выявляются при анализе векторного поля, соответствующего этой функции, т. е. при анализе распределения вектора градиента $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, причем наиболее важные черты функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ описываются числом и типом критических точек \mathbf{r}_c , в которых вектор градиента $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ исчезает (теряет смысл). Тип критической точки определяется ее рангом λ и признаком σ . Ранг λ равен числу ненулевых собственных значений матрицы кривизны (гесссиана) с коэффициентами:

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c}$$

Признак σ представляет собой разность между числом положительных и числом отрицательных собственных значений.

Критические точки (λ, σ) , для которых $\lambda < 3$, являются вырожденными (неустойчивыми): при всяком изменении функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, вызванном смещением ядер, эти точки либо исчезают, либо распадаются на некоторое число невырожденных (устойчивых) критических точек. Такие точки встречаются редко, но играют важную роль, поскольку указывают на возможность структурных изменений в системе.

Невырожденные критические точки, для которых $\lambda = 3$, могут относиться к одному из четырех типов: $(3, -3)$ (максимумы), $(3, -1)$ и $(3, +1)$ (седловые точки), $(3, +3)$ (минимумы).

В работе [131] сформулирован постулат, согласно которому локальные максимумы функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ должны всегда совпадать с положением ядер. Приведены экспериментальные данные и результаты квантово-химических расчетов, показывающие, что это утверждение соответствует действительности (за редкими исключениями, когда вблизи середины межъядерных расстояний появляются небольшие максимумы с высотой, не превышающей погрешности метода). Строго говоря, согласно условию Като (см. [1]) максимумы функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ не являются истинными критическими точками, поскольку в них функция $\nabla\rho$ претерпевает разрыв. Однако, если сгладить сингулярности, присущие этим максимумам, путем модификации их ближайшей окрестности (т. е. перейти к некоторой гомеоморфной функции), то они превращаются в критические точки типа $(3, -3)$ *. Именно так в распределенных $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ трактуются максимумы, соответствующие положениям ядер.

Другим универсальным свойством функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ является обязательное наличие седловых точек типа $(3, -1)$ на отрезках, соединяющих «химически связанные» ядра. На рис. 20 показана

* Такое сглаживание действительно происходит в молекулах вследствие колебательного движения атомов.

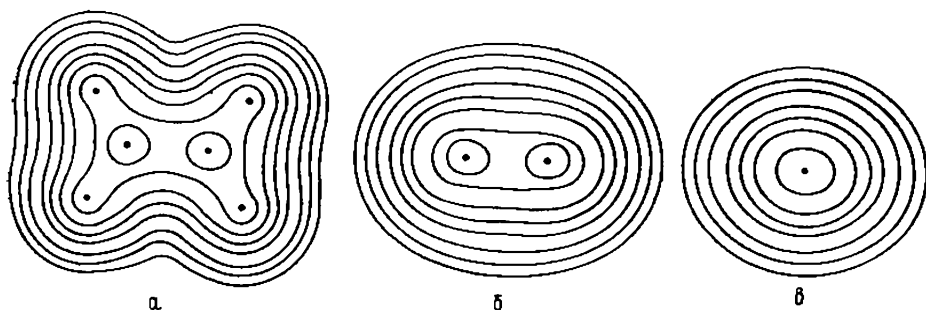


Рис. 20. Распределение электронной плотности в молекуле этилена:

а — сечение, проходящее через все атомные ядра; б — сечение, проходящее перпендикулярно к плоскости молекулы через ядра атомов С; в — сечение, перпендикулярное связи С—С и проходящее через ее середину. Значения ρ возрастают от внешнего контура к внутреннему в последовательности $2 \cdot 10^n$, $4 \cdot 10^n$, $8 \cdot 10^n$, где n возрастает на единицу, начиная с $n = -3$

ны три сечения функции $\rho(\mathbf{r})$ для молекулы этилена. Здесь отсутствуют локальные максимумы, соответствующие валентным электронным парам. Таким образом, как это было констатировано в работе [135], реальная картина распределения ρ не соответствует идеализированной схеме валентных и неподеленных пар электронов. Вместе с тем, наблюдается зависимость высоты критической точки (З, —1) от кратности связи. Так, величина $\rho(\mathbf{r}_c)$ увеличивается от этана к этилену и затем ацетилену и линейно зависит от расстояния С—С [136, 137] (подробнее об этом сказано ниже).

Более детальную характеристику векторного поля $\nabla\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ дают градиентные линии (траектории), описываемые интегральными уравнениями. Так, градиентная линия, проходящая через точку \mathbf{r}_0 , задается уравнением

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_0 + \int_0^s \nabla\rho[\mathbf{r}(t), \mathbf{R}] dt.$$

Такие траектории всегда начинаются и заканчиваются в критических точках, отражая пространственную организацию функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Начало α и конец ω градиентной линии определяются уравнениями

$$\alpha(\mathbf{r}_0) = \lim_{s \rightarrow -\infty} \mathbf{r}(s), \quad \omega(\mathbf{r}_0) = \lim_{s \rightarrow +\infty} \mathbf{r}(s).$$

Критическая точка типа (З, —3) представляет собой совокупность ω -пределов градиентных траекторий. Поэтому таким точкам, т. е. ядрам атомов, приписывается роль «стоков» (аттракторов) векторного поля $\nabla\rho$. Приняты [131] следующие определения. Замкнутая поверхность постоянного уровня значений ρ (поверхность A) является аттрактором поля $\nabla\rho$, если 1) поток через эту поверхность имеет постоянное значение, 2) всякая траектория, α -предел которой заключен в A , пол-

ностью содержится в A , 3) существует, вообще говоря, незамкнутая область B такая, что все траектории, начинающиеся в B , заканчиваются в A . Максимальная область $B_{\text{макс}}$, удовлетворяющая этим условиям, называется «бассейном» аттрактора A .

В результате распределение заряда в изолированной молекуле разделяется на бассейны, каждый из которых содержит только один аттрактор. Это позволяет определить атом в молекуле как совокупность аттрактора и связанного с ним бассейна. Важным свойством определяемых таким образом атомов является следующее: если два атома, существующие в разных системах, в пределах своих бассейнов имеют одинаковое распределение заряда, они дают одинаковый вклад в полиую энергию систем [128, 132].

Атомы разделены поверхностями S , каждая из которых содержит все траектории, заканчивающиеся в соответствующей критической точке типа $(3, -1)$. Такая поверхность называется поверхностью нулевого потока и удовлетворяет условию

$$\nabla \rho(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0,$$

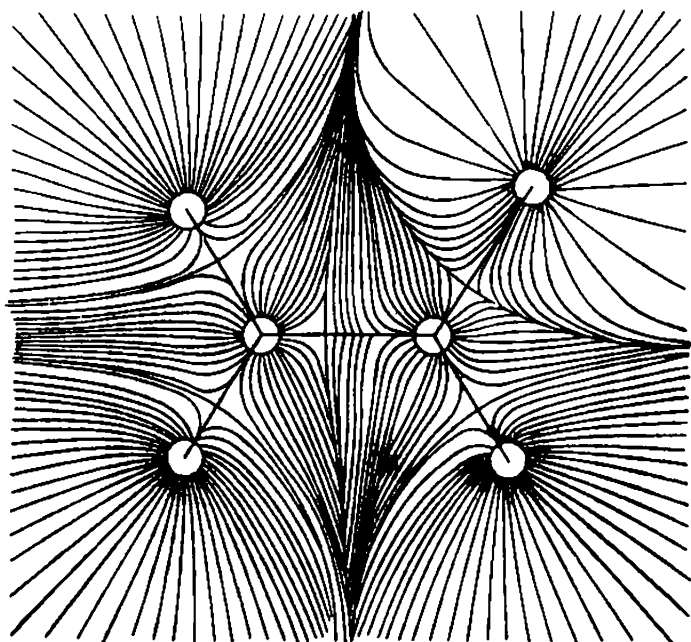
где \mathbf{r} указывает точку на поверхности S ; $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — единичный вектор, нормальный к поверхности*.

В качестве примера на рис. 21, а для молекулы $\text{FHC}=\text{CH}_2$ изображены траектории градиента, заканчивающиеся в атомных ядрах, и поверхности нулевого потока, разделяющие бассейны атомов. Последние видны и на рис. 21, б на фоне изолиний функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$.

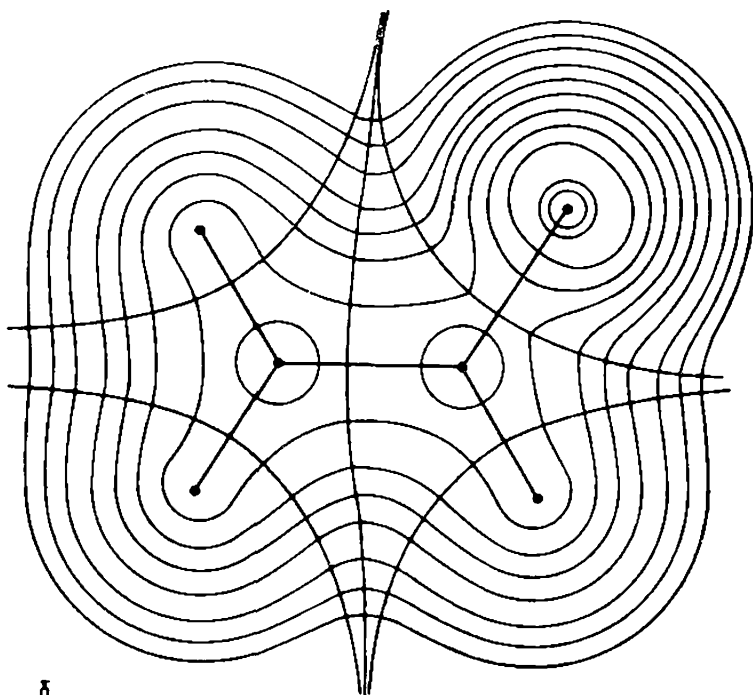
Особое значение имеют пары градиентных траекторий, исходящих из одной седловой точки типа $(3, -1)$ и заканчивающихся в двух соседних аттракторах. Каждая такая пара траекторий определяется собственным вектором, соответствующим единственному положительному собственному значению гессиана этой точки, и образует соединяющую два ядра линию. Вдоль этой линии, названной [138] линией связи, функция $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ приобретает значения, уменьшающиеся при любых боковых смещениях. Совокупность линий связи дает молекулярный граф, который, таким образом, получает вполне определенное физическое обоснование. Построенные этим способом графы обычно совпадают со структурными формулами, используемыми в классической теории химического строения (см., например, рис. 21).

Критические точки типов $(3, +1)$ и $(3, +3)$ для изолированной молекулы возникают лишь при наличии циклов и фрагментов, называемых клетками. В случае точки типа $(3, +1)$ собственные векторы, связанные с двумя положительными собственными значениями гессиана, порождают бесконечное число

* Очевидно, что поверхности нулевого потока можно использовать и для выделения молекул в кристалле.



а



б

Рис. 21. Градиентные линии векторного поля для молекулы $\text{CH}_2=\text{CHF}$ (сечение, совпадающее с плоскостью молекулы).

а — показаны траектории, заканчивающиеся в атомных ядрах, линии связи и поверхности нулевого уровня, разделяющие бассейны атомов, б — линии связи и поверхности нулевого уровня на фоне распределения электронной плотности

градиентных траекторий, исходящих из этой точки, и образуют поверхность кольца. Третий собственный вектор дает пару градиентных линий, которые заканчиваются в этой точке и образуют единичную ось, перпендикулярную поверхности кольца*. Так, в молекуле циклопропана (рис. 22) точка типа $(3, +1)$ располагается в центре кольца, а единичная ось является линией пересечения поверхностей, которые ограничивают бассей-

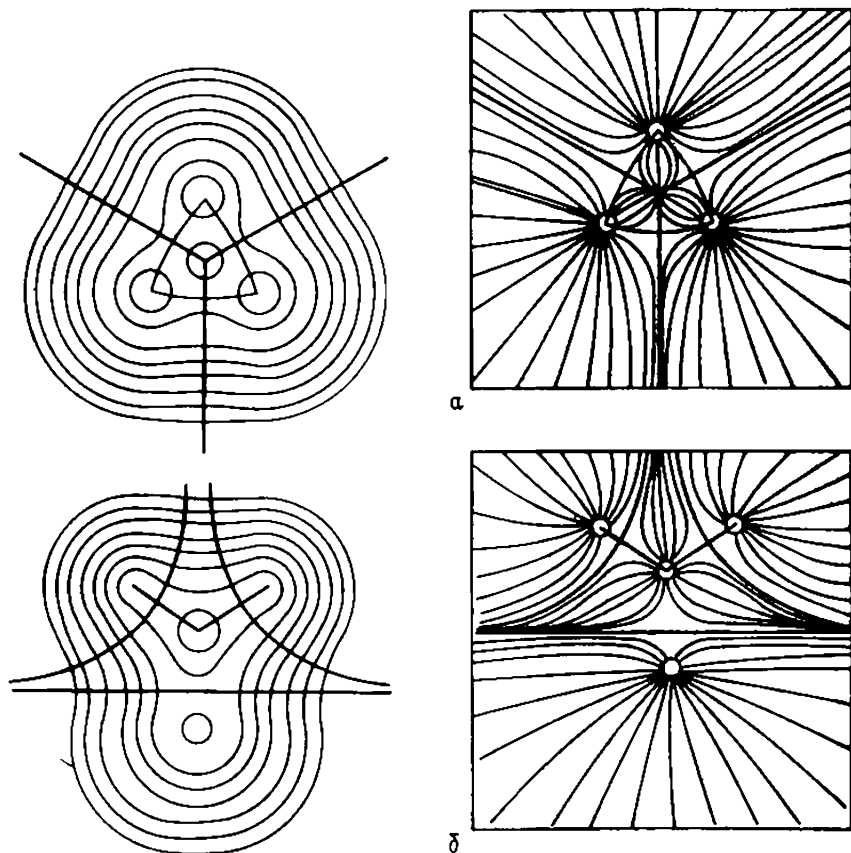


Рис. 22. Распределение электронной плотности (слева) и векторное поле (справа) для молекулы циклопропана C_3H_6 :

а — сечение, проходящее через три ядра атомов С; б — сечение, совпадающее с вертикальной плоскостью симметрии

ны атомов, входящих в цикл. Примечательно, что в этой молекуле линии связей С—С существенно искривлены; последнее свидетельствует о напряженности системы.

Собственные векторы, связанные с критической точкой типа $(3, +3)$, которая представляет собой локальный минимум функ-

* Эта ось, вообще говоря, не является прямой линией; необходимо лишь, чтобы она была перпендикулярна поверхности кольца в критической точке.

ции $\rho(r, R)$, генерируют бесконечное число градиентных траекторий, исходящих из этой точки и заключенных в некоторой связной области пространства. Такая область ограничена двумя или несколькими циклами, расположенными соответствующим образом. Характерным примером являются молекулы полиэдронов. В кристаллической структуре (в зоне межмолекулярных контактов) всегда имеется значительное число точек типа $(3, +3)$.

Число и тип критических точек, которые могут сосуществовать в системе, содержащей конечное число ядер, подчиняются соотношению Пуанкаре—Хопфа. С учетом рассмотренных выше взаимосвязей между типом критических точек и элементами молекулярного графа это соотношение приводит к следующему условию

$$n - b + r - c = 1,$$

где n — число ядер, b — число линий связи, r — число колец, c — число клеток. Совокупность чисел n, b, r, c называется характеристическим набором молекулы.

В описанном выше топологическом подходе пока не нашла отражение возможность изменения ядерной конфигурации R с превращением ее в конфигурацию R' . При таком превращении молекулярный граф может измениться. Отсюда вытекает необходимость анализа конфигурационного пространства, в основе которого лежит представление об эквивалентности векторных полей.

Поля $\nabla\rho(r, R)$ и $\nabla\rho(r, R')$ называются эквивалентными, если одно из них может быть путем непрерывной деформации преобразовано в другое так, что траектории первого поля совмещаются с траекториями второго поля. При эквивалентности полей $\nabla\rho(r, R)$ и $\nabla\rho(r, R')$ эквивалентными считаются и ядерные конфигурации R и R' ; в этом случае они имеют одинаковый молекулярный граф. Совокупность эквивалентных конфигураций образует структурную область (ассоциированную с конфигурацией R)*.

Таким образом, конфигурационное пространство разбивается на ряд структурных областей. Точки, лежащие на границах этих областей, называются точками катастроф; они соответствуют превращениям молекулярных графов. Важное обстоятельство заключается в том, что эти превращения (катастрофы) могут

* В работах Бейдера и сотр (см например, [131]) используется несколько иная терминология. Графы, отвечающие эквивалентным полям $\nabla\rho(r, R)$, считаются эквивалентными, и класс эквивалентности графов называется молекулярной структурой. Однако в математической теории графов им не приписываются какие-либо метрические характеристики. Поэтому здесь лучше говорить об эквивалентных (но не идентичных) конфигурациях (молекулярных структурах), как это принято в кристаллохимии. Структурная же область на обычном для химиков языке отвечает определенному химическому строению, которому соответствует определенный граф.

осуществляться посредством двух принципиально различных механизмов.

Последнее удобно рассмотреть с помощью диаграммы (рис. 23), на которой представлены химические процессы, происходящие в системе АВС (буквы А, В, С обозначают отдельные атомы или атомные группировки). Здесь имеются четыре структурные области, из которых три соответствуют открытым структурам А—В—С, А—С—В и В—А—С, а четвертая — циклической системе. Ясно, например, что превращение А—В—С → В—С—А может происходить путем разрыва связи А—В и возникновения связи А—С (верхняя пунктирная линия на диаграмме) или через циклический интермедиат (нижняя пунктирная линия).

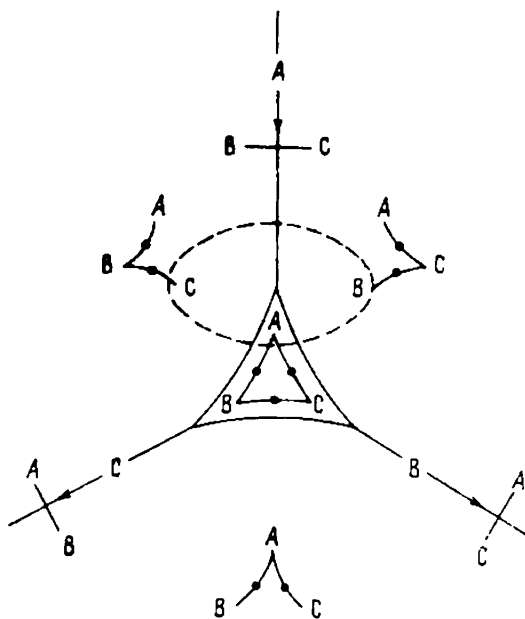


Рис. 23. Двумерное сечение структурной диаграммы для системы АВС

Непосредственное превращение одной открытой структуры в другую реализуется путем «конфликтного» механизма. Катастрофе конфликтного типа $A-B-C \rightleftharpoons B-C-A$ соответствует векторное поле, где критическая точка типа $(3, -1)$, находящаяся на линии связи В—С, является аттрактором для линии связи, исходящей из точки А.

Точке перехода, лежащей на границе областей, одна из которых отвечает открытой структуре, а другая — циклической, соответствует векторное поле, имеющее вырожденную критическую точку (сингулярность). В этом случае малое изменение

ядерной конфигурации может привести либо к снятию вырождения с образованием открытой структуры, либо к расщеплению (бифуркации) вырожденной точки на критическую точку (3, -1), располагающуюся на возникающей связи, и критическую точку (3, +1), характерную для циклической структуры.

Более детальный количественный анализ превращений такого рода осуществляется на основе теории элементарных катастроф [139]. Впервые на возможность использования этого аппарата для описания изменений химического строения было указано в работе [140].

Хорошим примером [131] применения топологического анализа функции распределения электронной плотности может служить молекула [1.1.1]пропеллана C_5H_6 , молекулярный граф которой показан на рис. 24,а. Как и другие пропелланы, о которых говорилось в разд. 1, эта сильно напряженная система с симметрией D_{3h} содержит три трехчленных цикла, возникающих благодаря мостику между двумя инвертированными атомами С. Длина мостиковой связи 1,60 Å, значение $\rho(r_c)$ в критической точке, лежащей на этой связи, 1,10 э/Å³. Эти данные указывают на слабость связи по сравнению с молекулой циклопропана, где соответствующие значения равны 1,50 Å и 1,63 э/Å³. В терминах топологического анализа относительно невысокая стабильность молекулы обусловлена близким расположением критических то-

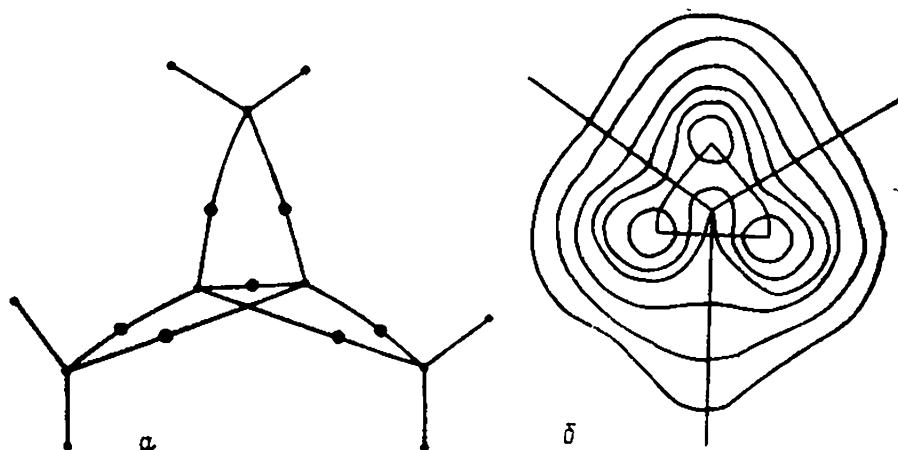


Рис. 24. Молекулярный граф (а) и распределение электронной плотности (б) для молекулы [1.1.1]пропеллана C_5H_6 . На линиях связей показаны критические точки, сечение ρ проведено через трехчленный цикл

чек (3, -1) и (3, +1), первая из которых относится к мостиковой связи, вторая — критическая точка трехчленного кольца; электронная плотность в этих точках имеет очень близкую величину (1,10 и 1,07 э/Å³). Увеличение расстояния между инвертированными атомами С, сопровождающееся лишь незначи-

тельным увеличением энергии, дает нестабильную структуру, в которой крипическая точка $(3, -1)$ сливается с тремя критическими точками $(3, +1)$, соответствующими трехчленным циклам, порождая сингулярность, характерную для катастрофы второго типа. Дальнейшее увеличение расстояния между этими атомами разрушает мостиковую связь; при этом сингулярность расщепляется на три критические точки $(3, +1)$, относящиеся к изогнутым четырехчленным циклам, и точку $(3, +3)$, свидетельствующую о возникновении клетки. В итоге возникает устойчивая полиэдрановая структура с симметрией D_{3h} .

Более обстоятельное изучение конфигурационного пространства молекулы C_5H_6 позволяет предсказать для нее и другие менее симметричные (лишенные тройной оси) стабильные структуры. Во-первых, это — структура, в которой содержатся лишь два четырехчленных цикла, связанные плоскостью симметрии (критические точки, соответствующие мостику и третьему четырехчленному циклу, отсутствуют); во-вторых, это — структура, в которой сохраняется лишь один четырехчленный цикл.

В какой мере результаты, к которым приводит топологический анализ функции $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и ее вариаций в конфигурационном пространстве, согласуются с традиционно используемыми в химии представлениями классической теории химического строения, льюисовской концепцией валентных электронных пар и теорией направленных валентностей?

С целью ответа на этот вопрос в работах Бейдера и сопр. были изучены полученные с помощью квантовохимических расчетов распределения $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в молекулах ~ 40 углеводородов (в том числе и в свободных радикалах). Как уже отмечалось, совокупность линий связи обычно дает молекулярный граф, вполне соответствующий классической структурной формуле. Однако линии связи в отличие от классических валентных штрихов могут быть изогнутыми, и это действительно наблюдается в тех случаях, когда система напряжена, т. е. валентные углы отклоняются от идеальных значений. Примером может служить молекула циклопропана (см. рис. 22). Следовательно, функция $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, пожалуй, даже более наглядно, чем деформационная электронная плотность, позволяет судить об искривлении связей. В табл. 3 приведены данные [136], характеризующие изгиб связей в некоторых напряженных молекулах.

По мере увеличения изгиба связи ее энергия уменьшается [141]. Это обусловлено тем, что в изогнутых связях из-за бокового смещения электронного облака отталкивание ядер компенсируется в меньшей степени. Примечательно, что искривление линий связей происходит и при отклонении геометрии молекулы от равновесной. Например, в молекуле этилена в ее равновесной конфигурации линия связи C—H совпадает с вектором, соединяющим ядра атомов. Если же угол HCH уменьшается по сравнению с равновесным значением, то седловые точки связей оказы-

Длины линий связи (L) и кратчайшие межъядерные расстояния (R_e) в некоторых углеводородах [136]

Молекула	L , Å	L/R_e	Смещение точки (3,-1), Å
Циклобутан	1,551	1,000	0,013
Циклопропан	1,525	1,018	0,096
Бицикло[1.1.1]пентан	1,548	1,004	0,067
Бицикло[1.1.1]бутан	1,500 (мостик)	1,024	0,117
Циклопропен	1,521 (ординарная)	1,021	0,106
	1,297 (двойная)	1,018	0,095

ваются вне этого угла. Релаксация ρ , вызванная этим движением, происходит так, что появляются силы, стремящиеся вернуть протоны в их равновесное положение.

Молекулярный граф (как результат топологического анализа электронной плотности и как следствие традиционных представлений) нетривиален в том отношении, что в нем вовсе не обязательно оказываются связанными наиболее близко (и только наиболее близко) расположенные атомы. Так, даже при очень значительном уменьшении угла HCH в этилене благодаря описанному искривлению линий связи C—H не происходит возникновения связи между протонами.

Важной частью классической теории химического строения является представление о кратных связях. В распределении $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ увеличение кратности связи находит выражение в высоте критической точки $\rho(\mathbf{r}_c)$. Уменьшение межъядерного расстояния R_e сопровождается повышением концентрации заряда на линии связи, что компенсирует возрастание сил отталкивания между ядрами. Для этана, бензола, этилена и ацetilена, моделирующих четыре основных типа связи C—C, величины R_e (в Å) и $\rho(\mathbf{r}_c)$ (в э/Å³) таковы: 1,53, 1,63; 1,40, 1,96; 1,30, 2,22; 1,17, 2,48. Зависимость $\rho(\mathbf{r}_c)$ от R_e близка к линейной и весьма точно выражается формулой:

$$\rho(\mathbf{r}_c) = -0,184 R_e + 0,777 \quad (\text{в а. е.})$$

$$\text{или } \rho(\mathbf{r}_c) = -0,348 R_e + 0,115 \quad (\text{в Å и э/Å}^3).$$

По сути дела это соотношение подобно зависимости порядка связи от ее длины по Коулсону [51].

Вместе с тем в молекулах с одготипными связями (такими, например, как этан, пропан, изобутан) значения $\rho(\mathbf{r}_c)$ практически не меняются. Высота седловой точки мало чувствительна к изгибу связей. Особенно ярко постоянство величины $\rho(\mathbf{r}_c)$ для связей определенного типа проявляется в следующем примере. Переход от молекулы пропана C_3H_8 к иону $C_3H_7^+$ путем отрыва иона водорода естественно приводит к существенному перерас-

предсложению заряда (интегрирование по бассейнам атомов С дает суммарный заряд $-0,19$ э для центрального атома и $+0,21$ э для концевых атомов), однако высота седловой точки для связи С—С меняется весьма незначительно: $1,60$ э/Å³ для С₃Н₈ и $1,63$ э/Å³ для С₃Н₇⁺.

Дополнительную важную информацию о топологических особенностях функции распределения электронной плотности дает анализ скалярного поля $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ [131, 142]. Такой анализ позволяет выявить скопления заряда как в связывающих, то есть отвечающих химической связи, так и в несвязывающих областях распределения $\rho(\mathbf{r})$, причем безотносительно к какому-либо гипотетическому опорному состоянию (в случае деформационной электронной плотности таким состоянием является совокупность свободных, невзаимодействующих атомов).

Функция $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (лапласиан распределения электронной плотности) характеризует кривизну функции $\rho(\mathbf{r})$, то есть разность между значением ρ в данной точке и ее средним значением в соседних точках. В одномерном случае

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left\{ \rho(x) - \frac{1}{2} [\rho(x + \Delta x) + \rho(x - \Delta x)] \right\} &= \\ &= -\frac{1}{2} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \{ [\rho(x + \Delta x) - \rho(x)] - [\rho(x) - \rho(x - \Delta x)] \} = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{d^2\rho}{dx^2} (dx)^2. \end{aligned}$$

При $d^2\rho/dx^2 < 0$ (отрицательная кривизна) значение ρ в точке x больше, чем среднее значение в точках $x + dx$ и $x - dx$. В трехмерном случае

$$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2},$$

то есть лапласиан зависит от кривизны в трех взаимно перпендикулярных направлениях. От соотношения этих трех слагаемых зависит знак функции $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, играющий важную роль при анализе распределения $\rho(\mathbf{r})$. В частности, область пространства, где $\nabla^2\rho < 0$, является местом концентрации электронного заряда. Как видно из локальной записи теоремы вириала [143]

$$2T(\mathbf{r}) - rV(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \nabla^2\rho(\mathbf{r}),$$

именно в этой области потенциальная (отрицательная) энергия дает преимущественный вклад в энергию системы. Таким образом, скалярное поле $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ позволяет выявить неявные свойства функции электронной плотности.

В качестве примера на рис. 25 представлены функции ρ и $\nabla^2\rho$ для двух взаимно перпендикулярных плоскостей молекулы воды [144]. В случае плоскости, которая проходит через биссектрису угла НОН перпендикулярно плоскости молекулы

(рис. 25, а), в распределении ρ виден лишь один максимум, отвечающий атому кислорода. Аналогичное сечение функции $\nabla^2\rho$ обнаруживает два локальных максимума (две критические точки типа $(3, -3)$ и, соответственно, две седловые точки), которые указывают на наличие в валентной оболочке атома O двух областей повышенной концентрации заряда — двух неподеленных электронных пар. В сечении по плоскости молекулы (рис. 25, б) функция ρ имеет три максимума, соответствующие атомам O и H; функция $\nabla^2\rho$ снова дает более богатую картину: здесь видны области повышенной концентрации заряда на связях O—H в критических точках типа $(3, -1)$. Наблюдается также третий локальный максимум, но он не соответствует сгустку электронной плотности в валентной оболочке атома O, а представляет собой седловую точку типа $(3, -1)$ между максимумами неподеленных пар электронов, которые видны на рис. 25, а. Таким образом, функция $\nabla^2\rho$, как и деформационная электронная плотность, позволяет обнаружить для молекулы H_2O четыре локальных максимума, отвечающих двум валентным и двум неподеленным электронным парам. Первые два из

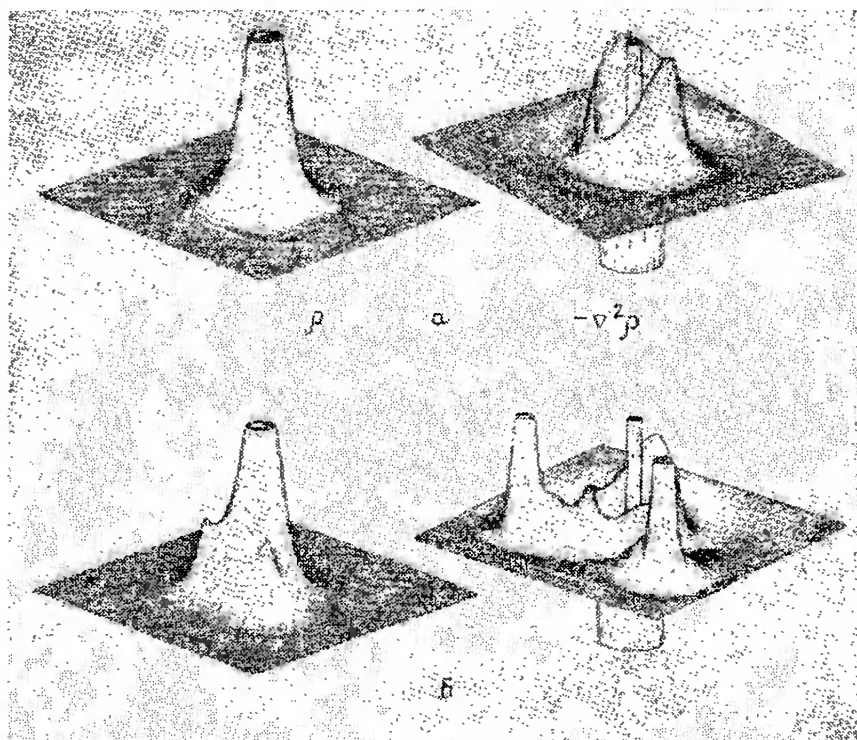


Рис. 25. Распределение электронной плотности ρ и лапласиана $\nabla^2\rho$ для молекул воды:

а — сечение, перпендикулярное плоскости молекулы; б — сечение, совпадающее с плоскостью молекулы

них вместе с ядром атома O образуют угол $103,1^\circ$, два последние — угол $138,3^\circ$, что хорошо согласуется с концепцией Гиллеспи [145].

Значения компонентов лапласиана в критической точке типа $(3, -1)$, то есть собственные значения гессиана, дают полезные сведения о характере связи [131]; две из них определяют кривизну электронной плотности в направлениях, перпендикулярных связи (отрицательные собственные значения λ_1 и λ_2), третья — в направлении, параллельном связи (положительное собственное значение λ_3). След гессиана, сумма его собственных значений — это величина $\nabla^2\rho(r_c)$. Некоторые типичные примеры приведены в табл. 4. Во всех фигурирующих здесь молекулах (кроме этилена) связи имеют осевую симметрию, и поэтому отрицательные собственные векторы вырождены ($\lambda_1 = \lambda_2$).

Таблица 4

Свойства распределения электронной плотности в критических точках типа $(3, -1)$ (молекулы в основном состоянии)

Молекула	$R_p, \text{ \AA}$	$\rho(r_c), \text{ э/ \AA}^3$	$\Delta^2\rho(r_c), \text{ э/ \AA}^3$	Собственное значение гессиана H	
				H_{\perp}	H_{\parallel}
H_2	0,741	1,841	-33,22	-23,90	14,58
N_2	1,418	4,871	-73,49	-46,60	19,70
H_3C-CH_3	1,538	1,628	-15,72	-9,75	3,78
$H_2C=CH_2$	1,306	2,217	-21,69	-13,84	0,10
				-7,95	
He_2	1,588	0,248	6,03	-1,87	9,76
Ne_2	1,588	0,887	29,92	-9,64	49,20
LiF	1,564	0,541	16,91	-4,66	26,22
NaF	1,920	0,366	11,22	-2,16	15,54
$LiCl$	2,024	0,312	6,40	-1,75	9,81
$NaCl$	2,361	0,242	4,83	-0,97	6,76
MgO	1,749	0,609	15,68	-3,21	22,09

Из табл. 4 видно, что для ковалентной связи характерны большие по величине значения λ_1 (следствие высокой концентрации заряда на связи) и относительно меньшие по величине значения λ_3 ; в итоге $\nabla^2\rho(r_c) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 < 0$. Пример этилена показывает, что для двойной связи положительная кривизна λ_3 совсем невелика; кроме того здесь нарушается равенство $\lambda_1 = \lambda_2$, что соответствует возникновению π -компоненты связи. Особенности такого рода было предложено [146] описывать с помощью коэффициента эллиптичности связи $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$, который в случае этилена равен 0,74.

Специфика ковалентной связи особенно отчетливо выявляется при ее сопоставлении с ван-дер-ваальсовым взаимодействием и ионной связью. Как видно из данных табл. 4, в ван-дер-ва-

альсовых молекулах H_2 и N_2 значения $\rho(r_c)$ очень низки (ниже, чем при искривлении невозмущенных сферически симметричных атомов). Здесь происходит вытеснение электронной плотности из межатомной области, что приводит к положительным величинам $\nabla^2\rho(r_c)$, поскольку в них доминирует относительно большая положительная кривизна вдоль линии связи. Аналогичная картина наблюдается и в молекулах с ионной связью.

Выявляемые с помощью лапласиана области повышенной и пониженной электронной плотности позволяют судить и о реакционной способности органических молекул, указывать наиболее вероятные направления электрофильной и нуклеофильной атак [144].

Таким образом, топологический анализ функции электронной плотности в общих чертах подтверждает принципы классической теории химического строения и некоторые широко распространенные модельные подходы, вытекающие из «нестрогой» трактовки квантовохимических представлений. Вместе с тем, он существенно обогащает наши знания количественной информацией о межатомных взаимодействиях. В исследованиях Бейдера и сотр. такой анализ преимущественно применялся при обработке результатов квантовохимических расчетов. На повестке дня широкое применение топологических методов к распределениям электронной плотности, получаемым из экспериментальных рентгеноструктурных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цирельсон В. Г. См. статью 1 данного сборника.
2. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1929—1970. М., 1980, 648 с.
3. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971—1973. М., 1982, 511 с.
4. Eisenstein M. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 2614—2625
5. Stevens E. D. «Acta crystallogr.», 1978, B34, 544—551
6. Swaminathan S., Craven B. M., Spackman M. A., Stewart R. F. «Acta crystallogr.», 1984, B40, 398—404
7. Mullen D. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1610—1615.
8. Mullen D. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 2620—2625.
9. Ottersen T., Hope H. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 373—378
10. Nes G. J. H. van, Vos A. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 2580—2593.
11. Bats J. W. «Acta crystallogr.», 1976, B32, 2866—2870.
12. Stevens E. D., Coppens P. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1864—1876.
13. Stevens E. D., Coppens P., Feld R., Lehmann M. S. «Chem. Phys. Letts», 1979, 67, 541—543
14. Nes G. J. H. van, Vos A. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 2593—2601.
15. Tanaka K. «Acta crystallogr.», 1979, B34, 2487—2494
16. Hope H., Ottersen T. «Acta crystallogr.», 1978, B34, 3623—3626
17. Hope H., Ottersen T. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 370—372.
18. Hirshfeld F. L., Hope H. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 406—415.

19. Eisenstein M, Hirshfeld F. L. «J. Chem Phys.», 1979, 42, 465—474.
20. Cromer D. T., Larsen A. C. «J. Chem Phys», 1974, 60, 176—184.
21. Wang Y., Kao C. T., Tsai C J., Guo L. W., Bats J W XIII Intern Congr Crystallogr., Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—167.
22. Ottersen T., Almlöf J., Hope H. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1147—1154.
23. Legros J.-P., Kvick A. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 3052—3059
24. Nes G. J. H. van, Vos A. «Acta crystallogr.», 1978, B34, 1947—1950
25. Thomas J. O., Liminga R «Acta crystallogr.», 1978, B34, 3686—3690.
26. Irngartinger H. Electron distributions and the chemical bond (Eds P. Copneus, M B. Hall) Plenum Press, 1982, p. 361—376.
27. Swaminathan S., Craven B. M. «Acta crystallogr.», 1984, B40, 511—518.
28. Bats J B. «Acta crystallogr.», 1977, B33, 2264—2266.
29. Craven B. M., McMullan R «Acta crystallogr.», 1979, B35, 934—945
30. Angermund K., Goddard R., Krüger C., Neuhoeffler H. XIII Intern Congr Crystallogr, Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p C-162.
31. Price P. F., Maslen E. N., Delaney W. T. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 194—203.
32. Coppens P. «Science», 1967, 158, 1577—1579
33. Stewart R. F. «J. Chem Phys», 1970, 53, № 1, 205—213
34. Coppens P., Vos A. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 146—158.
35. Verschoor G. C., Keulen E «Acta crystallogr.», 1971, B27, 134—146
36. Dietrich H., Scheringer C., Meyer H., Schulte K.-W., Schweig A. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 1191—1197
37. Epstein J., Ruble J. R., Craven B. M. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 140—149
38. Hsu B., Schlemper E. O «Acta crystallogr.», 1980, B36, 3017—3023
39. Price P. F., Varghese J. N., Maslen E. N. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 203—216.
40. Cromer D. T., Larson A. C., Stewart R. F. «J. Chem Phys», 1976, 65, 336—351.
41. Larsen A. C., Cromer D. T «J. Chem Phys». 1974, 60, 185—192
42. Irngartinger H., Leiserowitz L., Schmidt G. M. J. «J. Chem. Soc (B)», 1970, 497—504
43. Jungk A. E., Schmidt G. M. J. «Chem Ber», 1972, 105, 2607—2622
44. Jungk A. E., Schmidt G. M. J. «Chem. Ber», 1972, 105, 2623—2627.
45. Irngartinger H., Hase H.-L., Schulte K.-W., Schweig A. «Angew. Chem», 1977, 89, 194—196
46. With G. de, Harkema S., Feil D. «Acta crystallogr.», 1976, B32, 3178—3187.
47. Moss G., Feil D. «Acta crystallogr.», 1981, A37, 414—421.
48. Stewart R. F «J Chem Phys.», 1968, 48, 4882—4887.
49. Ottersen T., Almlöf J., Carle I. «Acta Chem Scand», 1982, A36, 63—68.
50. Hirshfeld F. L. «Acta crystallogr.», 1971, B27, 769—781.
51. Коулсон Ч. Валентность. М., 1965, 426 с.
52. Ottersen T., Almlöf J. «Acta crystallogr.», 1978, A32, 219—224.
53. Kamo J., Tanaka N., Matsuura Y., Achida T., Kakudo M. «Bull. Chem. Soc Japan», 1979, 52, 706—710.
54. Ottersen T. «Acta crystallogr.», 1978, A32, 127—131.
55. Kvick A., Koetzle T. K., Stevens E. D. «J Chem Phys.», 1979, 71, 173—179
56. Griffin J F., Coppens P. «J. Amer Chem. Soc.», 1975, 97, 3496—3505.
57. Craven B M., Weber H.-P «Acta crystallogr.», 1983, B39, 743—748.
58. Thomas J. O. «Acta crystallogr.», 1977, B33, 2867—2876
59. Mo F, Berg O. «Acta chem scand», 1982, A36, 657—664
60. Wang Y., Blessing R. H., Ross F. K., Coppens P. «Acta crystallogr.», 1976, B32, 572—578
61. Coppens P., Lehmann M C. «Acta crystallogr.», 1976, B32, 1777—1784.
62. Hansen N. K., Coppens P. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 909—921.

63. Coppens P., Guru Row T. N., Leung P., Stevens E. D., Becker P. J., Yang Y. W. «Acta crystallogr.», 1979, A35, 63—72
64. Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L., Nader F. «Acta crystallogr.», 1977, B33, 3670—3677.
65. Ohms U., Guth H., Hellner E., Dannöhl H., Schweing A. XIII Intern. Congress Crystallogr., Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—162.
66. Hariman A., Hirshfeld F. L. «Acta crystallogr.», 1966, 20, 80—82.
67. Coppens P. «Phys. Rev. Letts.», 1975, 35, 98—101.
68. O'Connell A. M., Rae A. I. M., Maslen E. N. «Acta crystallogr.», 1966, 21, 208—219
69. Заводник В. Е., Бельский В. К., Зоркий П. М. Тез. докл. IV Всес. совещания по органической кристаллохимии. Звенигород, 1984, с. 107.
70. Craven B. M., Benci P. «Acta crystallogr.», 1981, B37, 1584—1591
71. Stevens E. D., Hope H. «Acta crystallogr.», 1975, A31, 494—498
72. Drück U., Guth H., Hellner E., Dannöhl H., Schweig A. XIII Intern. Congress Crystallogr., Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—164.
73. Becker P., Coppens P., Ross F. K. «J. Amer. Chem. Soc.», 1973, 95, 7604—7607.
74. Matthews D. A., Stucky G. D. «J. Amer. Chem. Soc.», 1971, 93, 5954—5959
75. Matthews D. A., Stucky G. D., Coppens P. «J. Amer. Chem. Soc.», 1972, 94, 8001—8008
76. Takusawa F., Koetzle T. F. «Acta crystallogr.», 1978, B34, 1149—1154
77. Irngartinger H., Goldmann A. «Angew. Chem.», 1982, 94, 786—787.
78. Заводник В. Е., Зоркий П. М., Кушников Ю. А., Бельский В. К., Засурская Л. А. Тез. докл. IV Всес. совещания по органической кристаллохимии. Звенигород, 1984, с. 108
79. Blokus G. «Z. Kristallogr.», 1982, 159, 19
80. Harel M., Hirshfeld F. L. «Acta crystallogr.», 1975, B31, 162—172
81. Baert F., Coppens P., Stevens E. D., Devos L. «Acta crystallogr.», 1982, A38, 113—151
82. Fehlmann M. «Acta crystallogr.», 1970, B26, 1736—1741.
83. Hirshfeld F. L., Rabinovich D. «Acta crystallogr.», 1967, 23, 989—1000.
84. Craven B. M., Fox R. O. Jr., Weber H. P. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 1942—1952
85. Boer J. L., Vos A. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 1809—1812.
86. Helmholtz R. B., Ruysink A. F. J., Reynaers H., Kemper G. «Acta crystallogr.», 1982, B28, 318—319
87. Wal H. R., Vos A. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 1804—1809.
88. Wal R. J. van der, Duijnen P. Th. van, Vos A. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 646—647
89. Dunitz J. D., Schweizer W. B., Seiler P. «Helv. chim. acta», 1983, 66, 123—133.
90. Mo F., Gaasdal A. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 2349—2357.
91. Cohen-Addad C., Savariault J. M., Lehmann M. S. «Acta crystallogr.», 1981, B37, 1703—1706.
92. Ito T., Sakurai T. «Acta crystallogr.», 1973, B29, 1594—1603.
93. Eisenstein M., Hirshfeld F. L. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 61—75
94. Cohen-Addad C., Lehmann M. S., Becker P., Parkanyi L., Kalman A. «J. Chem. Soc. Perkin Trans. II», 1984, Part 2, № 2, 191—196.
95. Fritchie C. J., Jr. «Acta crystallogr.», 1966, 20, 27—36.
96. Syed A., Stevens E. D. XIII Intern. Congress Crystallogr., Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—159
97. O'Connor B. H. «Acta crystallogr.», 1973, B29, 1893—1903
98. Irngartinger H., Nixdorf M., Reimann W. XIII Intern. Congress Crystallogr., Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—155
99. Hanson J. C., Sieker L. C., Jensen L. H. «Acta crystallogr.», 1973, B29, 797—808.

- 100 Maserick E., Seiler P., Schweizer W. B., Dunitz J. D. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 615—620
- 191 Druck J., Kuloglu A. «Z. Krist.», 1984, 166, 233—244.
102. Шевырев А. А., Мурадян Л. А., Симонов В. И Письма в ЖЭТФ, 1979, 30, 107—110.
103. Irngartinger H., Jäger H. «Acta crystallogr», 1978, B34, 3265—3269.
- 104 Chakrabarti P., Seiler P., Dunitz J. D., Schlüter A.-D., Sreimies G. «J. Amer. Chem. Soc.», 1981, 103, 7378—7380
105. Angermund K., Goddard R., Krüger C. XIII Intern Congress Crystallogr, Collected Abstracts, 1984, Hamburg, p. C—162.
- 106 Irngartinger H., Jäger H. U «Angew. Chem.», 1976, 88, 615—616.
- 107 Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. «Acta crystallogr», 1977, B33, 3657—3669.
- 108 Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. «J. Amer. Soc», 1975, 97, № 19, 5627—5628
- 109 Newton M. D., Schulman J. M. «J Amer Chem. Soc», 1972, 94, 773—778.
- 110 Eisenstein M., Hirshfeld F. L. «Chem Phys.», 1979, 42, 465—474
111. Olosson I. «Croat -chem. acta», 1982, 55, 171—190.
112. Hermansson K., Thomas J. O. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 2555—2560.
113. Stevens E. D. «Acta crystallogr», 1980, B36, 1786—1886
114. Yamabe S., Morokuma K. «J. Amer Chem Soc.», 1975, 97, 4458—4465.
- 115 Yamabe S., Morokuma K. «Int. J. Quant. Chem.», 1976, 10, 325—333.
- 116 Olosson G., Kvick A., Lehmann M., Olosson J. In: Electron and magnetization densities in molecules and crystals Ed P Becker. N-Y, Plenum Press, 1980, p 880.
117. Hamilton W. C., Ibers J. A. Hydrogen Bonding in Solids. N Y. Benjamin, 1968
- 118 Olosson I, Templeton D. H. «Acta crystallogr», 1959, 12, 832—836.
- 119 Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. «J Amer. Chem Soc», 1980, 10, 7677—7690
- 120 Berkovitch-Yellin Z., Leiserowitz L. «J Amer. Chem. Soc», 1982, 104, 4052—4064.
- 121 Feil D, Moss G. «Acta crystallogr», 1983, A39, 14—21.
- 122 Hirshfeld F. L «Acta crystallogr», 1971, B27, 769—781
123. Mulder F., Huiszoon C. «Mol Phys.», 1977, 34, 1215—1235
124. Цурельсон В. Г., Баскаков А. А., Зоркий П. М., Озеров Р. П. IV Всесоюз. совещ. по органической кристаллохимии. Тез. докл. Черноголовка, 1984, с 98.
- 125 Stevens E. D. «Mol Phys.», 1979, 37, 27—45
126. Epstein G. Moment Wave Funct. 2nd Meet. Adclaide, 18—24 febr. 1982. N-Y., 1982, p. 101—114
- 127 English C. A., Venables J. A. «Proc Roy. Soc.», 1974, A340, 57—80
- 128 Bader R. F. W., Beddall P. M. «J. Chem Phys», 1972, 56, 3320—3332.
- 129 Bader R. F. W., Anderson S. G., Duke A. J. «J. Amer Chem. Soc.», 1979, 101, 1389—1395.
- 130 Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., Tal Y. «J. Chem Phys», 1979, 70, 4316—4329
131. Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., Tal Y. «Rep Prog. Phys», 1981, 44, 893—948.
132. Bader R. F W., Nguyen-Dang T. T. «Adv. Quant. Chem», 1981, 13, 63—124
- 133 Wilson E. B. «Int J. Quant Chem. Symp», 1979, 13, 5—14
- 134 Рамбиди Н. Г. «Ж. структ. химии», 1982, 23, 113—133.
- 135 Bader R. F. W., Stephens M. E. «J. Amer. Chem. Soc.», 1975, 97, 7391—7399.
- 136 Bader R. F. W., Tang T.-H., Tal Y., Biegler-König F. W. «J Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, 940—945.

- 137 Bader R. F. W., Tang T.-H., Tal Y., Biegler-König F. W. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, 946—952.
 - 138 Runtz G. R., Bader R. F. W., Messer R. R. «Can J Chem», 1977, 55, 3040—3050
 - 139 Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М., 1980, 607 с
 140. Collard R, Hull G G. «Int J Quant Chem», 1977, 13, 623—637
 - 141 Bader R. F. W. «J Amer Chem Soc», 1982, 104, 946—952.
 - 142 Bader R. F. W., Essen H «J. Chem Phys», 1984, 80, 1943—1960
 143. Bader R. F W «J Chem Phys», 1980, 73, 2871—2883
 - 144 Bader R F W., Mac Dougall P. J., Lau C. D. H. «J Amer Chem. Soc.», 1984, 106, 1594—1605
 145. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М., Мир, 1975, 278 с
 146. Bader R. F W., Slee T. S., Cremer D., Kraha E. «J Amer Chem. Soc.», 1983, 105, 5061—5068.
-

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Цирельсон, Ю. З. Нозик, Р. П. Озеров, В. С. Урусов

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение дифракционных методов в исследованиях кристаллов, получившее широкое распространение в последнее десятилетие, привело к существенному увеличению новых сведений о деталях электронного строения и свойствах веществ. Целью данной работы является рассмотрение данных по распределению электронной плотности в молекулах и кристаллах неорганических соединений. Методические вопросы, способы представления и интерпретации данных, а также соответствующие определения и терминология приведены ранее [1]. Список соединений, изученных дифракционными методами к началу 1985 года, приведен в табл. 1.

Классификация материала, содержащего результаты прецизионных исследований электронного строения неорганических соединений, носит в значительной степени условный характер и принята для удобства рассмотрения материала.

2. ЭЛЕМЕНТЫ

В данном разделе рассматриваются особенности пространственного распределения электронной плотности (РЭП) в алмазе, кремнии, германии, графите, ромбической сере, бериллин и 3d-металлах.

Алмаз является классическим кристаллом с ковалентной связью, и число исследований РЭП в алмазе довольно велико [2—8]. Углерод в кристаллической решетке алмаза находится в высокосимметричной позиции и образует с соседями четыре равноценные ординарные ковалентные связи, которые можно описать с помощью sp^3 гибридизации атомных орбиталей (АО). Сечение деформационной электронной плотности (ДЭП) вдоль оси C—C (рис. 1), построенное в работе [8] по данным прецизионного эксперимента [2], показывает, что образование ординарной ковалентной связи в алмазе сопровождается перераспределением электронов в центр области между соседними атомами. Распределение электронной плотности аксиально симметрично относительно линии, соединяющей атомы углерода, в согласии с теоретическими представлениями о σ -связи. Средняя точность представленных на рис. 1 данных $\sim 7\%$. Электронный заряд

Кристаллы неорганических соединений, в которых изучено распределение электронной плотности

Соединение	Литература	Соединение	Литература
<i>Элементы</i>			
C (алмаз, графит)	[2—8, 12]	TiO	[239]
Si	[9, 11]	BeO	[52]
Be	[23, 145]	NbO	[49]
α -Sn	[153]	BN	[154, 155]
Ge	[9, 11]	AlN	[156]
V	[18, 19, 147]	TiC	[161, 162]
Cr	[20, 147]	TiN	[162]
Fe	[21, 147]	NbC	[193]
Cu	[22]	TaC	[163]
S ₈	[14, 146]	PbS	[48]
<i>Интерметаллические соединения</i>			
GaSb	[148]	PbSe	[48]
GaAs	[251]	PbTe	[48]
InAs	[159, 160]	MgF ₂	[45]
InSb	[25, 160]	CaF ₂	[37]
NiAs	[27]	VF ₂	[165]
V ₂ Si	[28, 29, 32]	FeS ₂	[54]
V ₃ Ge	[31]	TiO ₂	[50, 164]
Cr ₃ Si	[30]	SiP ₂	[55]
CrB ₂	[183]	MnS ₂	[55]
MgZn ₂	33	VO ₂	[171]
MgCu ₂	33	Cu ₂ O	[167]
MgNi ₂	33	H ₂ O ₂	[172]
CaBe ₁₃	[151]	ReO ₃	[61]
<i>Соединения с различными типами химической связи</i>			
LiH	[198]	KN ₃	[173]
NaCl	[35—37]	NaN ₃	[174]
KCl	[38]	Li ₃ N	[175]
AgCl	[41]	Al ₂ O ₃	[62]
NaF	[43]	V ₂ O ₃	[64]
LiF	[37, 38]	Ti ₂ O ₃	[63]
AgBr	[42]	α -Fe ₂ O ₃	[65]
GaS	[157]	FeTiO ₃	[182]
GaP	[159, 160]	MnTiO ₃	[176]
Cl ₂	[16]	CoTiO ₃	[177]
MgO	[46]	LiOH·H ₂ O	[74, 75]
MnO	[17]	α -AlOOH	[67]
CoO	[47]	β -AlOOH	[68]
NiO	[47]	LiOH	[184, 185, 206]
SrO	[46]	Tb ₃ Fe ₅ O ₁₂	[72]
CaO	[46]	B(OH) ₃	[186]
BaO	[46]	Co ₂ V ₂ O ₈	[113, 187]
		Li ₂ BeF ₄	[87]
		α -AlB ₁₄	[190]
		LiAlB ₁₄	[235]
		C ₈ H ₂ N ₂ SLi	[150]
		C ₁₃ H ₂₃ N ₂ Li	[150]
		B ₁₀ H ₁₄	[189]
		B ₁₇ C ₂	[53, 188]
		KMnF ₂	[58]
		KNiF ₃	[58]

Соединение	Литература	Соединение	Литература		
KFeF ₃	[59]	<i>Кремнезем и силикаты</i>			
KCoF ₃	[57]				
KCrF ₃	[56, 60]				
MgAl ₂ O ₄	[180]				
FeAl ₂ O ₄	[180]				
CoAl ₂ O ₄	[69]				
Fe ₃ O ₄	[178, 179]				
CuAlO ₂	[70, 180]				
KFeS ₂	[181]				
NaBF ₄	[208]				
NH ₄ F	[207]	<i>Кремнезем и силикаты</i>			
NH ₄ Cl	[209]				
<i>Некоторые соли</i>					
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	[208]			α-SiO ₂	[82]
AlPO ₄	[81]			β-SiO ₂	[84]
CaSO ₄	[108]			SiO ₂ (стишнит)	[79]
KClO ₄	[112]			α-Mg ₂ SiO ₄	[90]
KClO ₃	[113]			α-Fe ₂ SiO ₄	[90]
α-K ₂ CrO ₄	[216]			α-Mn ₂ SiO ₄	[89]
NaNO ₃	[212, 213]			α-Ni ₂ SiO ₄	[90, 92, 95]
NH ₄ ClO ₄	[110, 111]	α-Co ₂ SiO ₄	[90, 92]		
KTiOPO ₄	[97]	γ-Fe ₂ SiO ₄	[94, 95, 230]		
NaClO ₄ ·H ₂ O	[109]	γ-Co ₂ SiO ₄	[94]		
CaMg(CO ₃) ₂	[217]	γ-Ni ₂ SiO ₄	[93, 95]		
CuSO ₄ ·5H ₂ O	[218, 219]	γ-Mg ₂ SiO ₄	[231, 232]		
LiNO ₂ ·H ₂ O	[77]	Mg ₂ Si ₂ O ₆	[89, 91]		
LiNO ₃ ·3H ₂ O	[76]	Co ₂ Si ₂ O ₆	[91]		
MgS ₂ O ₃ ·6H ₂ O	[114, 115, 223]	Fe ₂ Si ₂ O ₆	[91]		
Na ₂ S ₂ O ₆ ·2H ₂ O	[114, 115]	LiAlSi ₂ O ₆	[89]		
Na ₂ S ₂ O ₃	[115]	CoMgSi ₂ O ₆	[89]		
NiSeO ₄ ·6H ₂ O	[225]	AlBeSiO ₄ OH	[84]		
CoSeO ₄ ·5H ₂ O	[225]	Bi ₄ [SiO ₄] ₃	[233]		
NaCN·2H ₂ O	[226]	K ₂ ZrSi ₄ O ₉	[83]		
NH ₄ SCN	[229]	HN ₄ Ca _{1,969} Mn _{0,045}	[234]		
NaSCN	[228]	Fe _{0,014} Si ₃ O ₄			
NaHC ₂ O ₄ ·H ₂ O	[220]	Be ₂ SiO ₄	[85]		
NaHCOO	[105]	<i>Координационные соединения</i>			
LiHCOO·D ₂ O	[99, 100]	K ₂ [PtCl ₄]	[194]		
LiHCOO·H ₂ O	[101—103]	K ₂ [PtCl ₆]	[195]		
NaHCOO·H ₂ O	[105]	Ni(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂	[143, 144]		
α-Ca(HCOO) ₂	[104]	C ₄₅ H ₃₁ N ₄ OFe	[122]		
LiBO ₂	[118]	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Co	[121]		
Mg ₃ (BO ₃) ₂	[117]	[Co(NH ₃) ₆][Co(CN) ₆]	[196]		
MgAl(BO ₄)	[117]	[Co(NH ₃) ₆][Cr(CN) ₆]	[197]		
H ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ Na·2H ₂ O	[222]	K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	[199]		
Na ₂ B ₄ O ₆ (OH) ₂ ·3H ₂ O	[236]	Mo ₂ (O ₂ C ₂ H ₃) ₄	[129]		
Li ₃ B ₅ O ₈ (OH) ₂	[237]	Cr ₂ (O ₂ C ₂ H ₃) ₄ ·2H ₂ O	[127]		
S ₄ N ₃ NO ₃	[116]	[TiO ₂ (C ₂ H ₃ O ₄ N)·(H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	[200]		
H ₃ NSO ₃	[238]	C ₃₂ H ₂₈ N ₈ Fe	[120]		
		Mo ₂ (N(CH ₃) ₂) ₄ (CH ₃) ₂	[201]		
		Mo ₂ (O ₂ CPh) ₄	[201]		
		Cr(mhp)*	[130]		
		H ₂ N+(CH ₂ COOH)Br-	[203]		
		C ₂₄ H ₁₆ N ₄ Ni	[124]		
		F ₃ BNH ₃	[204]		
		[Rh(R, R-chxn) ₃]	[205]		
		[NO ₃] ₃ ·3H ₂ O			
		(CH ₃) ₂ TeCl ₂	[131]		
		Cr(CO) ₆	[240]		

Соединение	Литература	Соединение	Литература
$(C_6C_6)Cr(CO)_7$	[241]	$K_2[Cu(CO)_2]$	[244]
$Co_2(CO)_8CH$	[221]	$Mn_2(CO)_{10}$	[246]
$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	[119]	$Co_2(CO)_8$	[215]
$Ni(C_2H_5O_2) \cdot 4H_2O$	[202]	$Cr_4(13-Si)_4$	[247]
$(NH_4)_2 \cdot Ni \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	[210]	$(\eta^5-C_5H_4CH_3)_4$	
$Sc(NO_3)_3 \cdot 4CO(NH_2)_2$	[211]	$(\eta^5-C_5H_4Cr) \cdot C_8H_8$	[247]
$CuSO_4 \cdot 3CO(NH_2)_2$	[214]	$[(\pi-CH_3C_3H_4) \cdot NiOCH_3]_2$	[247]
$[(C_5H_5)Fe(CO)_2]$	[242]	$[(\pi-C_5H_5)NiSCH_3]_2$	[247]
$(\eta^5-C_5H_5Ni) \cdot C_11H_7$	[243]	$(C_5H_5)(C_7H_4)_2Fe$	[247]
$(\eta^5-C_5H_5)[\eta^5-PC_5H_2 \cdot (CH_3)_2]Fe$	[125]	$Cl(CO)_4Cr(C_2H_5)$	[247]

* $\eta^5\mu-2$ -(2-гидрокс-6-метилпирролидин)

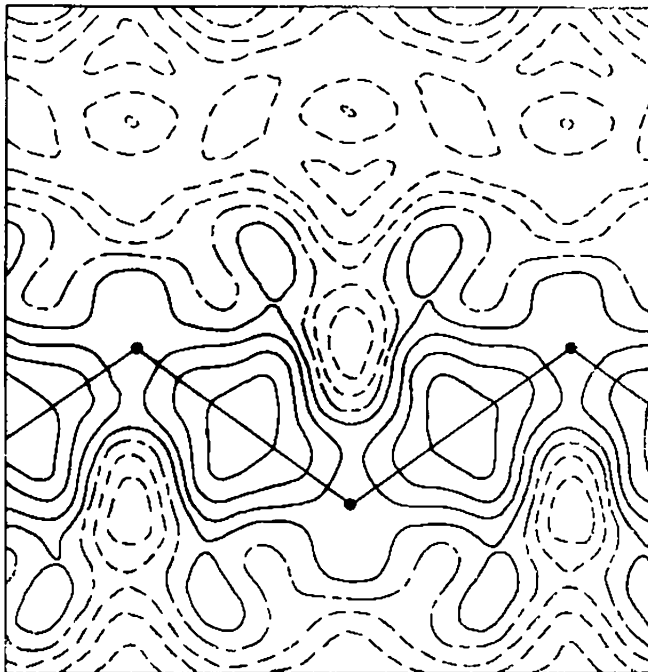


Рис. 1. 2D-DEDD-карта вдоль связи C—C в кристалле алмаза [8]. Изолинии проведены через $0,0675 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. На рисунках здесь и далее положительные плотности непрерывные, нулевой — штрих-пунктирные (или пунктирные), отрицательной — штриховые

ковалентного сгущения плотности, который можно оценить, интегрируя в пределах нулевого контура пика ДЭП, равен $\sim 0,1$ э. Отсюда можно заключить, что в алмазе полная деформация каждого из атомов углерода составляет $\sim 0,2$ э.

Кремний и германий являются структурными аналогами алмаза, имеющими валентные ns^2 - и np^2 -оболочки ($n=3, 4$). Общий характер деформации электронной плотности в них [9] близок к таковому, обнаруженному в алмазе. Высоты пиков ДЭП составляют 0,32; 0,23; 0,20 э·Å⁻³ в С, Si и Ge соответственно [9], что отвечает уменьшающейся степени ковалентности связи в этом ряду. Вблизи атомных ядер в этих кристаллах наблюдается небольшое увеличение электронной плотности, которое может быть связано с перераспределением кинетической и потенциальной составляющих полной энергии, обеспечивающим выполнение теоремы вириала при образовании кристалла из отдельных атомов [10]. Полученная из экспериментальных данных картина хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов [11].

В отличие от алмаза, электронное строение другой полиморфной модификации углерода—графита—связано с sp^2 -гибридизацией АО. На рис. 2 представлены экспериментальная и теоретическая функции валентной плотности $\rho_{вал}$ в графите [12, 13], расхождение при этом составляет не более $\pm 0,12$ э·Å⁻³. Наличие в графите π -компоненты химической связи проявляется на картах электронной плотности в направлениях, перпендикулярных атомным слоям. Между слоями, разделенными расстоянием 3,35 Å, электронная плотность фактически нулевая. Это соответствует существующим представлениям об отсутствии межслоевого ковалентного взаимодействия в графите и хорошо отражает его физические свойства.

Характерной деталью $\rho_{вал}$ графита (рис. 2) является раздвоенный максимум в области химической связи: высота каждого из пиков равна 2,1 э·Å⁻³, тогда как в центре связи $\rho_{вал}$ на 10% меньше. Такая же картина наблюдается для алмаза. Эта особенность связана, с одной стороны, с наличием нескомпенсированных $2p$ -электронами узлов в радиальных частях $2s$ -АО, образующих связывающую σ -орбиталь. С другой стороны, как показывает теоретический анализ составляющих потенциала в гамильтониане [13], в указанных кристаллах достаточно сильно проявляет себя электростатическое отталкивание атомных островов, и раздвоение ковалентного максимума обеспечивает надлежащее экранирование этого эффекта.

Важно подчеркнуть, что реальная плотность валентных электронов существенно отличается от суммы электронных плотностей атомов. Например, в графите даже суперпозиция атомов в валентном состоянии $sp^2 + p_z$ не передаст концентрации электронов в направлениях соседних атомов: в центре связи электронная плотность на 30% ниже, чем в кристалле.

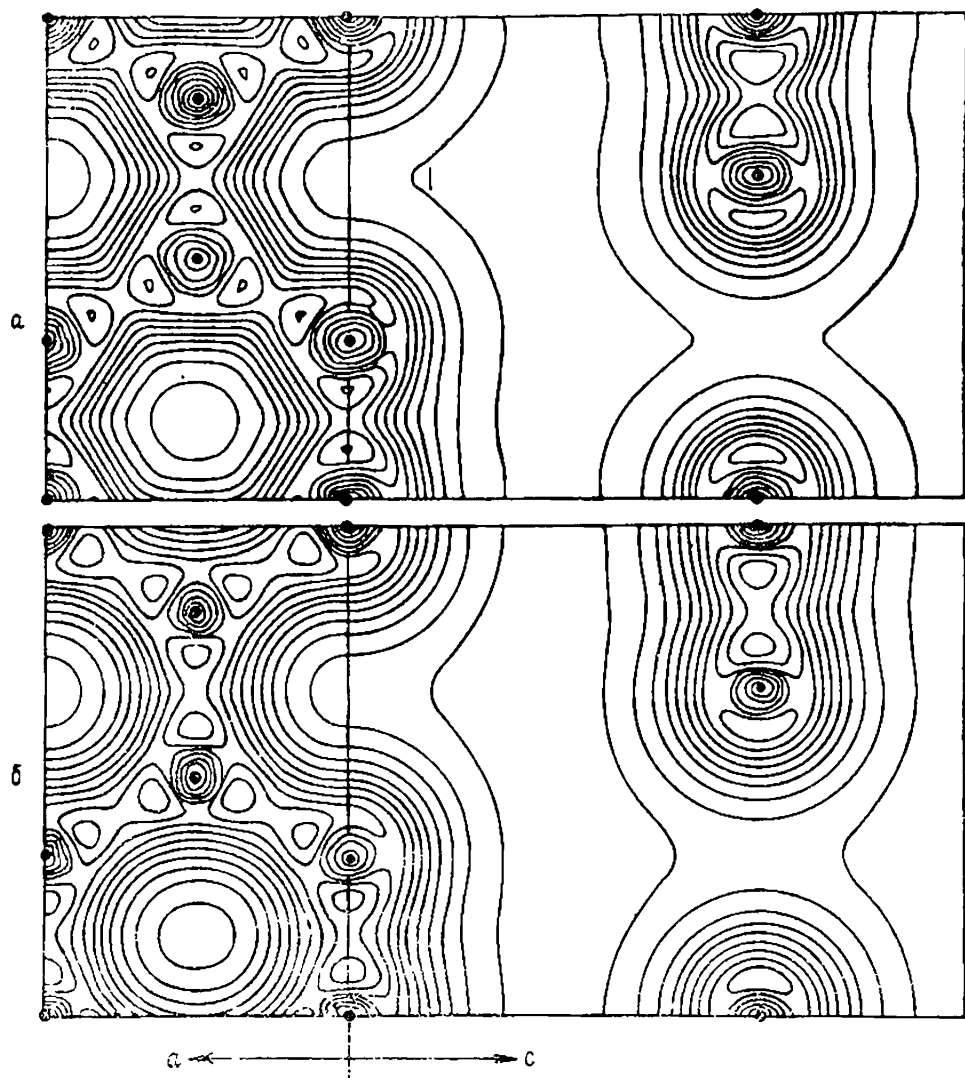


Рис. 2. 2D-DEDD-карты в базисной плоскости кристалла графита и перпендикулярно ей:

a — теоретический расчет [13]; *b* — экспериментальные данные [12]. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э. \AA}^{-3}$

Отмеченное раздвоение ковалентного максимума не наблюдается в других кристаллах IV группы. Si, Ge, α -Sn. Отталкивание сильно экранированных атомных остовов здесь существенно меньше, чем в алмазе и графите, а в местах расположения узлов валентных *ns*-АО плотность *np*-электронов достаточно велика. Поэтому на картах $\rho_{\text{вал}}$ в этих кристаллах наблюдаются широкие одnogорбые максимумы электронной плотности с плоской вершиной [11].

В ромбической сере S_8 при 100 К $X-X$ -синтезы обнаружили нной характер химической связи атомов в кристалле [14]. Здесь найден раздвоенный пик ДЭП, причем плотность возрастает на расстоянии $\sim 0,6$ Å от ядер и уменьшается в центре связи и вблизи ядра (рис. 3). ДЭП вокруг ядра эллипсоидальна, причем большая ось эллипса перпендикулярна плоскости связей. Это отвечает повышенной плотности исподделенных пар электронов на $3p$ -орбиталях атома S, совпадающих по направлению с большей осью эллипса. Сравнение с результатами квантовохимических расчетов молекулы S_8 [15] подтверждает этот факт. Можно также заключить, что, по-видимому, sp^n -гибридизация для S не менее вероятна, чем для C, O, N и других элементов, и ее следует принимать во внимание при интерпретации особенностей химического поведения S, наряду с привлечением модельного представления об участии в гибридизации АО d -типа (см. ниже).

В молекулярном кристалле Cl_2 при 90 К [16] также обнаружен раздвоенный ковалентный пик ДЭП в межатомном пространстве и неподеленные пары электронов, связанные с $3p$ -АО. По-видимому, минимумы ДЭП в центре связи обусловлены наличием узловых поверхностей в функции электронной плотно-

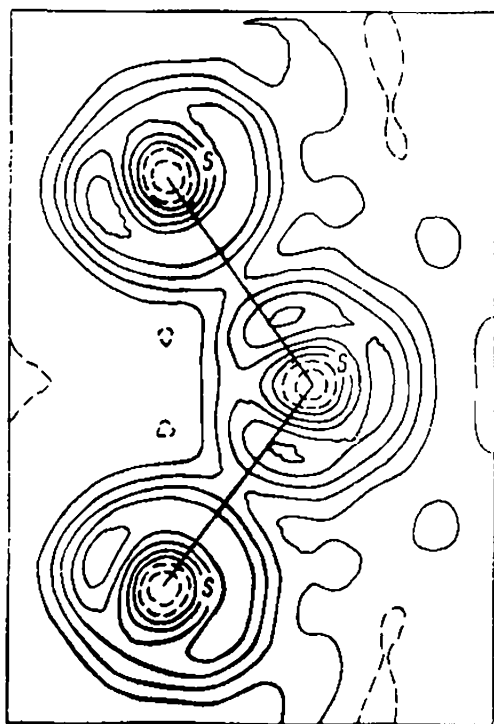
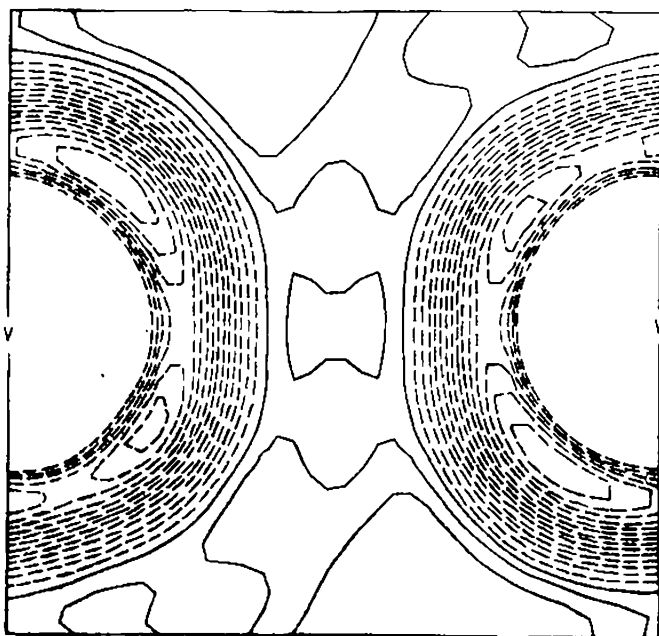
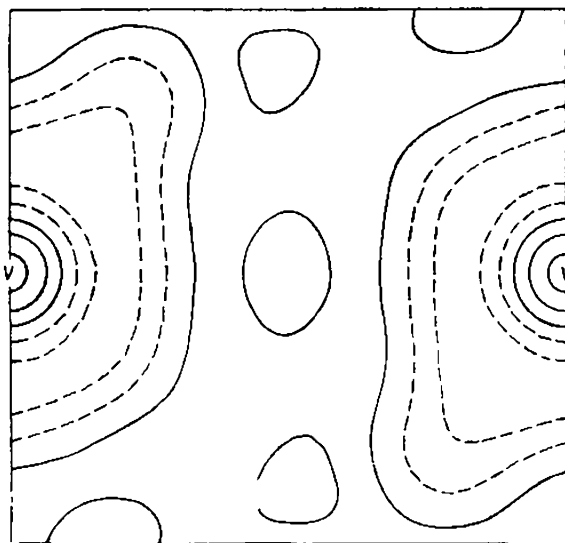


Рис. 3. 2D-DEDD-карта в плоскости S—S—S ромбической серы S_8 [14]. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$



a



б

Рис. 4. 2D-DEDD-карты ванадия в плоскости (110) [19]:
a — экспериментальная при $T = 297$ К и *б* — теоретическая при $T = 80$ К.
 Изолинии проведены через $0,0675 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

сти ρ , связанных с разрыхляющими молекулярными орбиталями.

Дифракционные данные позволили также получить новые сведения о химической связи в металлах. Согласно существующим воззрениям [17], для металлов характерна делокализация валентного электронного облака по всему пространству кристалла с некоторой анизотропией РЭП вблизи ядер. Такая анизотропия действительно обнаружена в кубических объемноцентрированных кристаллах V [18, 19], Cr [20] и α -Fe [21], в гранецентрированном кристалле Cu [22] и в гексагональном Be, не имеющем d -электронов [23]. Во всех соединениях наблюдается увеличение электронной плотности вблизи ядра, достигающее у V максимальной величины $\sim 6,75 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ (рис. 4, а). Одновременно часть периферийных электронов смещается в межатомное пространство, причем в большей степени, чем это следует из теоретических расчетов высокого уровня [24] (рис. 4, б). В V, Cr и Fe предпочтительно заселены электронами t_{2g} -орбитали в окружении с симметрией O_h . Обращает на себя внимание то, что существует много общего в характере деформации атомов в гомоядерных ковалентных и металлических кристаллах (в обоих случаях реализуется сжатие электронной плотности вблизи ядер, а на линиях, соединяющих ядра, плотность увеличивается). Если продолжить аналогию, то можно говорить о «ковалентной» составляющей металлической связи. Однако, пики ДЭП между атомами в металлах имеют величину $0,15\text{—}0,20 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, что несколько ниже аналогичных пиков в кристаллах с ковалентными связями ($0,25\text{—}0,35 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$). Как видно на примере ряда C—Si—Ge, по мере возрастания «металличности» химической связи рельеф ДЭП становится более размытым.

3. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как и многие другие интерметаллические соединения, кубический антимонид индия относится к числу важных промышленных полупроводниковых материалов. В многочисленных теоретических работах, объясняющих свойства этого соединения, использовался ряд модельных представлений, непосредственно связанных с пространственным электронным распределением. Поэтому было важно провести рентгеновское дифракционное исследование InSb, чтобы установить, какие из моделей лучше описывают структуру кристалла. Для этого в работе [25] были измерены в интервале температур $16\text{—}400 \text{ К}$ отражения, реагирующие на распределение электронов в межатомном пространстве. Затем к этим данным по методу наименьших квадратов подгоняли параметры двух моделей. В одной из них асферичность электронного распределения атомов передавалась введе-

нием расположенных на связях дополнительных рассеивающих центров («зарядов связей»), смоделированных функциями гауссова типа. В другой использовали асферические амплитуды атомного рассеяния, принимая во внимание тетраэдрическую деформацию атомных электронных облаков в кристалле. Было найдено, что последняя модель более полно согласуется с дифракционными данными. Наилучшие результаты достигаются при описании деформации электронной плотности гибридными волновыми функциями $5s$ - и $5p$ -валентных электронов, а смещения заряда от In к Sb -функциями $4d$ -, $5s$ - и $5p$ -электронов. Одновременно было установлено, что теоретические расчеты в рамках метода псевдопотенциала переоценивают величину валентной электронной плотности в пространстве между атомами (рис. 5).

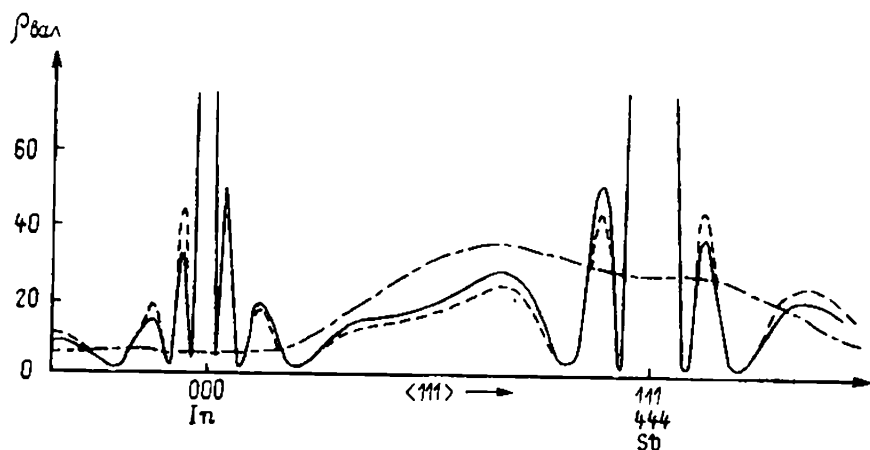


Рис. 5. Валентная электронная плотность $5s5p$ -электронов в InSb [25] вдоль линии связи (направление $\langle 111 \rangle$):

непрерывная линия — расчет с помощью тетраэдрически гибридных волновых функций, параметры которых получены подгонкой под дифракционный эксперимент, штрих-пунктирная — расчет методом псевдопотенциала, штриховая — электронная плотность сферических атомов. Осциллирующая плотность вблизи атомных ядер не показаны.

Другое соединение, обладающее полупроводниковыми свойствами — NiAs , имеет гексагональную элементарную ячейку и t_{2g} -орбитали переходного иона расщепляются тригональной компонентой кристаллического поля на два подуровня (подробнее см. ниже). Электроны на первом из них локализованы вблизи атомов Ni , а на втором — участвуют в образовании целиком заполненной зоны, располагающейся вдоль оси z и описываемой кристаллическими орбиталями [26]. Экспериментальное исследование [27] показало, что взаимодействие Ni-Ni в базовой плоскости (0001) не наблюдается. В то же время найдено, что коллективная зона образуется в результате ковалентного взаимодействия Ni-As-Ni . Атом As при этом на-

ходится в состоянии d^3p^3 , а Ni — в d^2sp^3 -гибридизации; всего образуется 6 связывающих кристаллических орбиталей, заполненных на 75%. Таким образом, электрические и парамагнитные свойства NiAs в значительной степени обусловлены характером делокализации валентных электронов.

Кристалл V_3Si является типичным представителем семейства кристаллов со структурой типа A15. Многие физические свойства этих соединений обусловлены особенностями их электронной структуры. В частности, в V_3Si предполагалось существование мостиков электронной плотности вдоль цепи атомов переходного металла, благоприятствующее высокой температуре сверхпроводящего перехода ($\sim 16,85$ К для стехиометрического состава) [28]. Исследования, проведенные авторами [29], показали, что возможно, такие мостики действительно существуют: был обнаружен пик валентной электронной плотности на связи V—V: при 300 К высота этого пика равна $0,79 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, а при 13,5 К — $0,60 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Помимо этого обнаружено, что при комнатной температуре цепочка из атомов V связана ковалентно с атомами Si: между атомом Si и серединой связи V—V имеется дополнительный мостик величиной $0,53 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние указанный мостик исчезает. В Ce_3Si [30], где нет сверхпроводящего перехода, ковалентное взаимодействие в цепи атомов металла существенно слабее; здесь отсутствует также мостик, связывающий атомы Si и Ce. Слабая связь между атомами V найдена и в V_3Ge при 300 К [31].

Приведенные результаты нельзя считать надежно установленными фактами. Дополнительное исследование V_3Si [32] показало, что валентная электронная плотность между атомами V имеет меньшее значение ($0,46 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$), чем это найдено в работе [29]. Одновременно подтверждено наличие ковалентной связи V—Si (высота валентного пика $0,42 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$). Таким образом, характер химической связи в соединениях типа A15 в настоящее время полностью не выяснен, хотя, как следует из работ [28—32], в этих соединениях происходит смещение заряда к атому металла. Заряд Si в V_3Si оценен в работе [29] в $+2,1$, а в [32] в $+1,0$ э; в Ce_3Si этот заряд равен $(1,2—1,6)$ э [30].

Противоречивые результаты были получены при исследовании электронного строения гексагональных и кубических фаз Лавсса $MgZn_2$, $MgCu_2$ и $MgNi_2$ [33]. Интерес к этим соединениям вызван тем, что их пространственная структура существенно зависит от характера концентрации электронов, поскольку именно смещение последних при образовании системы является основным фактором стабилизации структуры. Между тем, дифракционное исследование [33], результаты которого приведены в табл. 2, не позволило выявить очевидных тенденций в перераспределении электронов в фазах Лавеса. Если в $MgZn_2$ ж-техника подтвердила ранние теоретические предположения о

Эффективные заряды на атомах [33]

Соединение	Атом	Позиция	Эффективные заряды
MgZn ₂	Mg	4(<i>f</i>)	+0,56(18)
	Zn(1)	2(<i>a</i>)	-0,40(11)
	Zn(2)	6(<i>h</i>)	-0,24(9)
MgCu ₂	Mg	8(<i>a</i>)	-0,56(25)
	Cu	16(<i>d</i>)	+0,28(13)
MgNi ₂	Mg(1)	4(<i>e</i>)	-0,03(29)
	Mg(2)	4(<i>f</i>)	-0,93(37)
	Ni(1)	6(<i>g</i>)	+0,29(12)
	Ni(2)	6(<i>h</i>)	+0,16(19)
	Ni(3)	4(<i>f</i>)	+0,11(13)

смещении электронов от атома Mg к атому Zn, то в остальных соединениях наблюдалась обратная картина.

Таким образом, первые дифракционные исследования электронной структуры интерметаллидов показали, что характер химической связи в этих соединениях не всегда вписывается в рамки традиционных представлений. Скорее всего для интерпретации получаемых результатов требуются новые модели, отражающие в значительной степени «металлический» характер связи в этих кристаллах. С другой стороны, необходимы очень точные дифрактометрические эксперименты, поскольку в интерметаллических соединениях атомы довольно тяжелы и надежное установление деталей электронной структуры этих соединений требует значительных усилий.

4. БИНАРНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Рассмотрим данные о РЭП в соединениях A_nB_m и $A_nB_mC_l$, полученные в дифракционных экспериментах. Круг таких веществ очень широк и реализуемые в них химические связи многообразны. Даже в простейших ионных кристаллах со структурой типа NaCl часть энергии связи приходится на ковалентное взаимодействие [34]. В то же время дифракционные исследования [35—38] показали, что эффективный заряд атомов* в NaCl

* Эффективный заряд атома в кристалле по определению есть разность заряда ядра атома и числа приписываемых ему электронов. Эта величина не является наблюдаемой и носит чисто концептуальный характер (см. обсуждение в [1]).

равен $\sim 0,9$ э, т. е. образование структуры сопровождается почти полной ионизацией атомов. Электронная плотность между ионами имеет минимум, равный $0,07 \pm 0,02$ э $\cdot \text{Å}^{-3}$. Следовательно, ионы хорошо разделены в пространстве и удерживаются в решетке кристалла главным образом электростатическими силами. Электронное распределение в каждом из ионов практически сферически симметрично, лишь на периферии возникает деформация электронной плотности, особенно явно проявляющаяся у аниона (рис. 6). Мультипольный анализ показывает [22], что ион Na^+ в кристалле несколько расширен вдоль линии связи с анионом, а Cl^- сжат по сравнению со свободными ионами. Этот же эффект, нарушающий сферическую симметрию ионов, найден и в других галогенидах [37].

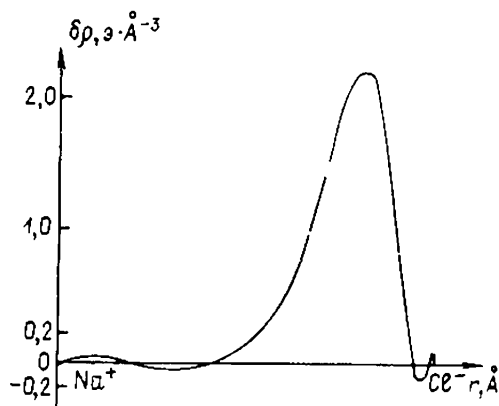


Рис. 6. 2D-DERD-график ρ мультиполь-ион вдоль линии связи в NaCl [38]

Наличие вокруг каждого иона области с минимальной электронной плотностью, отделяющей в кристалле данный ион от соседнего, позволило ввести понятие радиуса разделения ($R_{\text{разд}}$), отличного от атомных и ионных радиусов. $R_{\text{разд}}$ может быть определен как расстояние от центра иона до точки на линии связи, где электронная плотность минимальна [39]. Хорошее пространственное разделение позволяет оценить число электронов, принадлежащих каждому из ионов, интегрированием внутри сферы с этим радиусом. Для ионных соединений $R_{\text{разд}}$ и заряд иона можно считать полезными характеристиками электронной структуры. Радиусы разделения были определены в ряде дифракционных работ для разных ионных кристаллов [40—45]. Результаты этих исследований приведены в табл. 3. При анализе этих данных обращает на себя внимание, что для катионов экспериментальные радиусы $R_{\text{разд}}$, как правило, превышают соответствующие значения классических ионных радиусов (за исключением галогенидов серебра), причем это справедливо не только для галогенидов, но и для оксидов щелочноземельных и переходных металлов со структурой типа NaCl .

Геометрические характеристики ионов в некоторых кристаллах со структурой типа NaCl

Соединение	Ион	Классический ионный радиус, Å	$R_{разд}$, Å	Атомный радиус, Å	Литература
NaCl	Na ⁺ Cl ⁻	1,02	1,21	1,80	[31]
		1,81	1,61	1,00	
KCl	K ⁺ Cl ⁻	1,38	1,45	2,20	[31]
			1,70		
AgCl	Ag ⁺ Cl ⁻	1,15	1,03	1,60	[31]
		—	1,74	—	
AgBr	Ag ⁺ Br ⁻	1,96	1,13	1,60	[32]
			1,76	1,15	
MgO	Mg ²⁺ O ²⁻	0,72	0,92	1,50	[39]
		1,40	1,28	0,60	
CaO	Ca ²⁺ O ²⁻	1,00	1,32	1,80	[39]
			1,19		
SrO	Sr ²⁺ O ²⁻	1,18	1,27	2,00	[39]
			1,44		
BaO	Ba ²⁺ O ²⁻	1,35	1,49	2,15	[39]
			1,24		
MnO	Mn ²⁺	0,67*	1,15	1,40	[40]
		0,83**			
CoO	Co ²⁺	0,65*	1,09	1,35	[40]
		0,71**			
NiO	Ni ²⁺	0,69	1,08	1,35	[40]

*—низкоспиновое состояние;

**—высокоспиновое состояние

По данным [46], средний заряд кислорода в оксидах щелочно-земельных металлов составляет $1,0 \pm 0,5$ э, причем заряды катионов увеличиваются от MgO к BaO . Для оксидов переходных металлов [47] на основании принципа электронейтральности кристалла (равенства эффективных зарядов кислорода и катиона) получены следующие значения зарядов катионов для MnO , CoO и NiO , соответственно: $+1,51(1)$, $+1,40(1)$ и $+0,91(1)$ э. Интересно заметить, что в этих соединениях на картах ДЭП увеличение расстояния от ядра катиона до ближайших к катиону положительных пиков вдоль направления к аниону в ряду $Ni-Co-Mn$ коррелирует с увеличением $R_{райд}$.

Суммируя приведенные данные, можно заключить, что отклонение от сферичной формы ионов в кристаллах, детали которого зависят от симметрии кристалла и от конкретного соединения, служит главным препятствием для обобщения геометрического понятия радиуса ионов. Радиус разделения характеризует данное соединение и лишь качественно коррелирует с классическими радиусами. Этот вывод является общим для кристаллов любого типа и будет многократно подтвержден далее.

РЭП в халькогенидах свинца PbX ($X=S, Se, Te$) изучалось в работе [48]. Эти соединения, также принадлежащие структурному типу $NaCl$, являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной, что указывает на ковалентный характер химической связи в этих кристаллах. Атом Pb во всех кристаллах заряжен отрицательно ($-1,2$, $-0,9$ и $-2,7$ э в PbS , $PbSe$ и $PbTe$, соответственно), что установлено уточнением числа его электронов x -техникой. Однако на картах ДЭП характерных ковалентных пиков не обнаружено, а наблюдается сильная делокализация валентных электронов, более характерная для металлической связи.

Кристалл NbO имеет дефектную структуру, которая может быть получена из структуры типа $NaCl$ упорядоченным удалением $1/4$ ионов из катионной и анионной «подрешеток». Исследование этого кристалла [49] показало, что атомы Nb связаны широкими мостиками электронной плотности величиной $0,5-1,0$ э· Å^{-3} . Никаких особенностей на линии, соединяющей вакансии, на картах ДЭП не найдено. Полученная информация была использована для построения схемы зон при теоретическом расчете NbO . При этом оказалось, что зона, обусловленная анионными вакансиями, лежит ниже уровня Ферми. Это же справедливо для других соединений этого типа (NbC , NbN и т. д.).

Между ионами в кристаллах других типов, например, в рутиле TiO_2 [50] и родственном ему MgF_2 [45], также наблюдается частично ковалентное взаимодействие. Так, в MgF_2 хотя ионы Mg^{2+} и F^- отчетливо разделены в пространстве узкими минимумами электронной плотности, оба иона деформированы и

сферически несимметричны. Это обусловлено симметрией кристалла в целом и действием ближайшего кристаллического окружения. Ионы Mg^{2+} хорошо локализованы, в то время как ионы F^- имеют несколько диффузную электронную оболочку: 0,5 э делокализованы по элементарной ячейке.

Во флюорите CaF_2 [37, 51] между атомами Ca и F ДЭП близка к нулю и лишь вблизи F наблюдается небольшой пик высотой $0,2 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$. Это может быть истолковано как свидетельство преимущественно ионного характера химической связи в этом соединении. Характерно, что оба иона заметно поляризованы в несвязывающих направлениях. Другой особенностью структуры является наличие пиков ДЭП ($\sim 0,2 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$) в точках $(0,35, 0, 0)$. Эти пики могут быть интерпретированы как проявление той части ионов F^- , которые уже при 298 К покидают свои основные положения. Особенно интересно это наблюдение в связи с суперионной (анионной) проводимостью, существующей в структурах флюоритов при высоких температурах. Таким образом, возможно, что в CaF_2 , как и в MgF_2 , часть анионов статистически делокализована по элементарной ячейке. К сожалению, различие в структуре затрудняет непосредственное сравнение этих соединений.

В кристалле BeO [52], относящемся к структурному типу вюртцита, атом бериллия слегка поляризован вдоль оси c . У атома O появляется деформация электронного облака, характерная для тетраэдрической координации, искаженной асимметрией между направлением вдоль тригональной оси и тремя другими направлениями вдоль связей.

Сложна картина химической связи в ромбоэдрическом карбиде бора $B_{13}C_2$. Его структуру можно представить в виде линейных фрагментов $C-B-C$ и икосаэдров B_{12} , искаженных взаимодействием с соседями. Исследование [53] показало, что в цепи $C-B-C$ существует сильное ковалентное взаимодействие. Электроны смещены от центрального атома B к C, а это приводит к дополнительному электростатическому притяжению этих атомов. Вследствие этого атом C сильно поляризован в направлении атома B. В икосаэдре ДЭП может быть интерпретирована как с помощью представлений о трехцентровой, так и обычной (двухцентровой) ковалентной связи. Объемная картина ДЭП во фрагменте B_{12} , представленная на рис. 7, иллюстрирует высокую степень делокализации электронов в икосаэдре, характерную для электрон-дефицитных химических связей.

Проанализируем теперь соединения из обсуждаемой группы, содержащие не только ковалентные, но и координационные связи. Многие из них содержат атом (ион) переходного металла, и характер его связи с окружением обычно представляет особый интерес.

В пирите FeS_2 катион переходного металла расположен в центре тригонально искаженного октаэдра, вершины которого

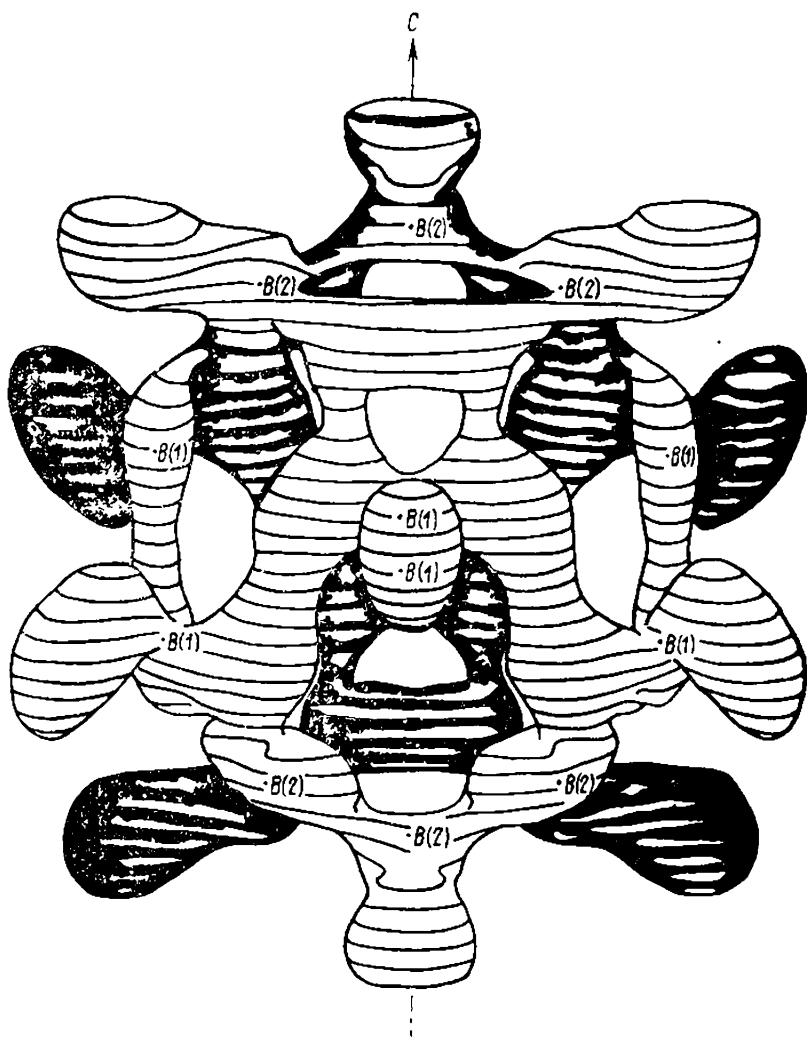


Рис 7. Мультипольный 3D-DEDS-контур для уровня $0,2 \text{ э \AA}^{-3}$ в кристалле V_{13}C_2 [53]

заняты анионами (лигандами), создающими сильное кристаллическое поле. Это приводит к тому, что в системе энергетических уровней триплет t_{2g} — дублет e_g' , на которые расщепляются пять 3d-орбиталей катиона, происходит дальнейшее расщепление: триплет распадается на синглет a_g и дублет e_g . Энергии соответствующих уровней располагаются в ряд $a_g < e_g < e_g'$. В кристалле FeS_2 электроны в частично заполненной 3d-оболочке переходного металла стремятся занять уровни с низшей энергией. Результатом этого является асимметричность РЭП вокруг катиона, поскольку АО, отвечающие разным энергетическим уровням, относятся к разным областям пространства и эффект расщепления энергетических уровней должен проявиться

на картах ДЭП. И действительно, асферичность электронного распределения вокруг иона железа в пирите была обнаружена в работе [54]. Асферичность проявилась в максимумах ДЭП, направленных к граням октаэдра, и в минимумах, направленных к его вершинам (лигандам). В тригонально искаженном поле различие в заселенностях a_g - и e_g -орбиталей приводит к различию в высотах пиков ДЭП между двумя максимумами вдоль оси 3-го порядка и остальными шестью максимумами, направленными к граням октаэдра и расположенными вокруг этой оси. Приведенная на рис. 8 карта ДЭП содержит два максимума вдоль тройной оси (они отмечены на рис. 8 буквой А), два из шести эквивалентных максимумов (Б) и минимумы (В), направленные к двум лигандам, расположенным в плоскости. Пики А вдоль оси 3-го порядка ($\sim 1,6 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) больше по высоте, чем другие два (Б) ($\sim 1,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$). Это показывает, что электронная заселенность a_g -уровня выше, чем e_g и тем более — e_g' . Такая картина характерна для низкоспинового состояния катиона.

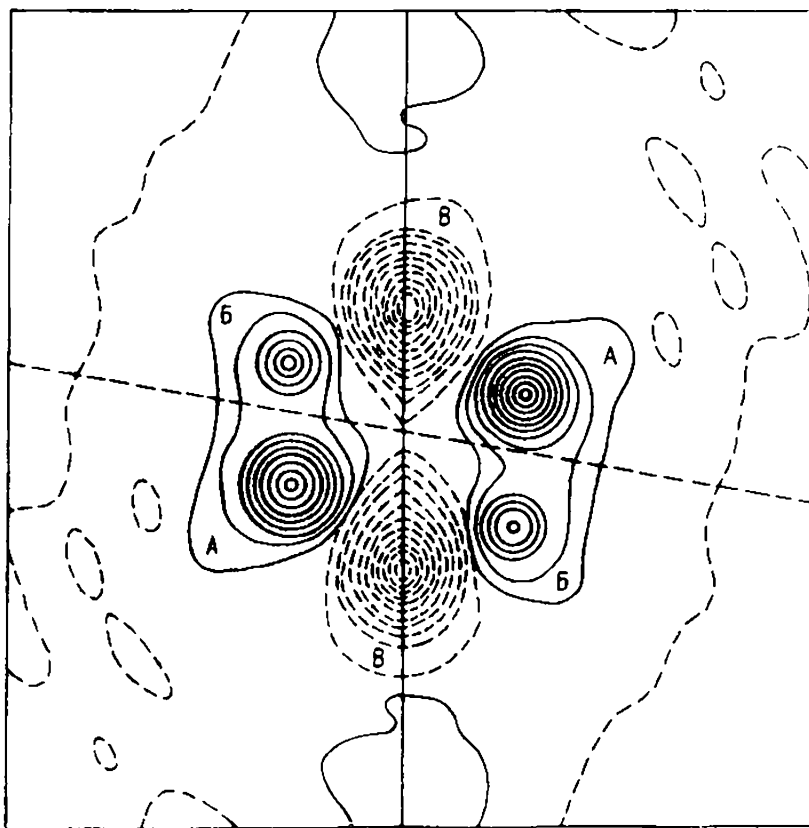


Рис. 8. Мультипольная $2D$ - $DEDD$ -карта, содержащая атом железа в FeS_2 [54]; изолинии проведены через $0,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

Чтобы проверить эти выводы, в работе [54] проведено уточнение по рентгеновским данным электронных заселенностей a_g -, e_g - и e_g' -орбиталей, смоделированных в рамках мультипольной схемы (соответствующая карта и приведена на рис. 8). В приближении кристаллического поля, когда взаимодействие катиона с лигандами считается чисто электростатическим, получены следующие величины заселенностей $3d$ -уровней иона железа: $a_g: 2,00(13)$; $e_g: 3,24(16)$; $e_g': 0,76(15)$. Полученный результат согласуется с предположением о низкоспиновом состоянии Fe^{2+} и данными магнитных измерений. Обращает на себя внимание довольно значительная заселенность уровня e_g' , что можно истолковать как свидетельство участия соответствующих d -орбиталей переходного иона в ковалентной связи с лигандами.

Изучение особенностей РЭП вблизи атомов серы показало, что на линии связи S—S на расстоянии 0,55 Å от атомов расположен пик ДЭП $\sim 0,4 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$. Это напоминает РЭП в ромбической сере и указывает на ковалентное связывание атомов серы в S_2 -лигандах.

Для сравнения отметим, что в соединении SiP_2 , имеющем структуру пирита, на связи P—P (длина 2,156 Å) также найден пик ДЭП высотой 0,65 $\text{э} \cdot \text{Å}^{-3}$ (рис. 9, а) [55]. Связь Si—P характеризуется пиками ДЭП высотой 0,2 $\text{э} \cdot \text{Å}^{-3}$, слегка приближенными к атому P и смещенными с линии связи. Эти пики октаэдрически окружают кремний с искажением, более явно выраженным, чем геометрическое искажение самого октаэдра SiP_6 (рис. 9б). Пиков ДЭП, направленных к граням октаэдра, нет, что естественно ввиду отсутствия у атома S d -электронов.

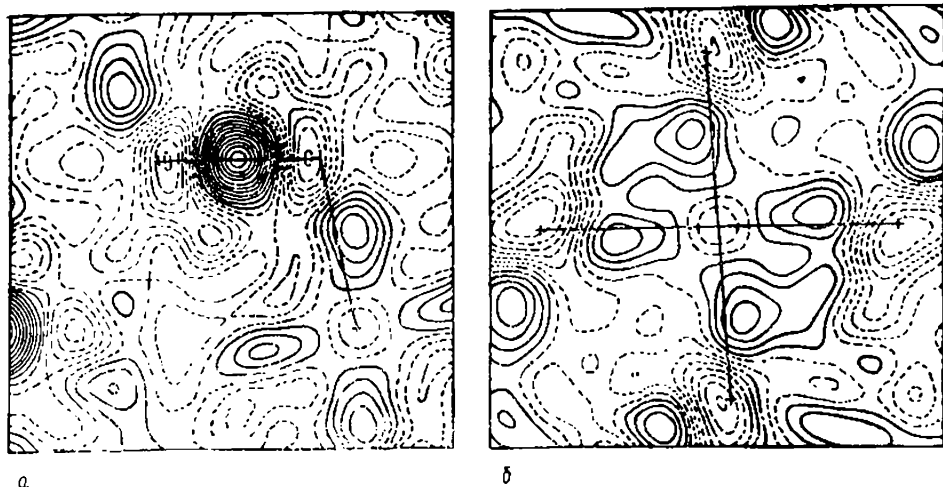


Рис. 9. 2D-DEDD-карта кристалла SiP_2 :

а — в плоскости, содержащей атомы P—P—Si; и б — в плоскости, содержащей атом Si и четыре атома P [55]; Изолинии проведены через $0,05 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

В работе [54] сделана попытка определения по дифракционным данным величины квадрупольного расщепления энергетических уровней в мессбауэровских спектрах для Fe в FeS₂. Указанное расщепление зависит от значения градиента электрического поля электронов и остальных ядер на ядре катиона и может быть оценено, если известно РЭП в системе. Расчет из дифракционных данных дал величину расщепления, равную 0,8 мм/с, наблюдаемое расщепление составляет 0,634 мм/с. Таким образом, экспериментальное электронное распределение оказывается весьма полезным при интерпретации мессбауэровских спектров.

В каркасных ионных кристаллах со структурой перовскита KMF₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) переходный ион занимает октаэдрическое положение и в случае Mn, Fe и Co может, в принципе, находиться как в высокоспиновом, так и в низкоспиновом состояниях. Ожидаемые электронные конфигурации для обоих состояний приведены в табл. 4. Однако из измерений магнитной восприимчивости известно, что эти соединения являются парамагнитными и, следовательно, для переходных ионов характерно высокоспиновое состояние. Детали различий в электронном строении иона переходного металла в кристалле и свободном состоянии были зафиксированы на картах ДЭП [56—60]. Помимо этого, было проведено уточнение величин электронных заселенностей e_g - и t_{2g} -уровней варьированием в МНК коэффициентов перед соответствующими амплитудами рассеяния f_e и f_t . Полученные заселенности (см. табл. 4), в соответствии с магнитными данными, отвечают высокоспиновым состояниям центральных атомов в исследованных кристаллах. Одновременно наблюдаемые небольшие отклонения от идеальных значений заселенностей уровней указывают на необходимость учета межэлектронного взаимодействия для точной оценки состояния

Таблица 4

Электронные заселенности t_{2g} и e_g -уровней некоторых 3d-переходных металлов в октаэдрическом кристаллическом поле [56—59]

Состояние	Mn	Fe	Co	Ni
Высокоспиновое t_{2g} e_g	3 2	4 2	5 2	6 2
Низкоспиновое t_{2g} e_g	5 0	6 0	6 1	—
Сферическое усреднение t_{2g} e_g	3 2	3,6 2,4	4,2 2,8	4,8 3,2
По дифракционным данным t_{2g} e_g	2,89 2,11	3,93 2,07	5 2	5,7 2,3

иона переходного металла*. Тем не менее, можно уверенно заключить, что ионы F^- создают в этих кристаллах слабое поле.

В отличие от рассмотренных выше примеров, октаэдр CuF_6^{4-} в $KCuF_3$ искажен в кристалле кооперативным эффектом Яна-Теллера [60]. В этом случае для анализа электронных заселенностей необходимо использовать линейные комбинации $3d$ -атомных орбиталей.

Рассмотрение оксидов начнем с кристалла ReO_3 , обладающего высокой электропроводностью, структура его близка к структуре перовскита. Расчет дискретно-вариационным X_α -методом и рентгеновское дифракционное исследование этого кристалла [61] показывают, что имеется сильное ковалентное взаимодействие π -типа между $5d$ -электронами атома на t_{2g} -уровне Re и $2p$ -электронами O . На синтезе экспериментальной ДЭП (рис. 10) оно проявляется в виде пика высотой $2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, направленного вдоль биссектрисы угла $O-Re-O$. Это подчеркивает важность учета dp - π -связывания при расчете зонной структуры ReO_3 . ДЭП вокруг Re анизотропна, на линии $Re-O$ имеется пик высотой $1,5 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, заметно смещенный к O . Это свидетельствует о положительном эффективном заряде катиона. И действительно, χ -техника дает оценку величины этого заряда, равную $+0,9 \text{ э}$ [61]. Отметим сильную делокализацию электронного облака по кристаллу, обуславливающую, по-видимому, электрические свойства этого оксида.

В полупроводниковых оксидах A_2B_3 со структурой типа корунда $\alpha-A_2O_3$ различие в физико-химических свойствах обусловлено главным образом электронной структурой катионов и их взаимодействием. В то же время эти соединения обладают и общими чертами электронного строения. Так, установлено, что $\alpha-A_2O_3$ [62], Ti_2O_3 [63], V_2O_3 [64], $\alpha-Fe_2O_3$ [65] и рубине $Al_2O_3:Cr^{3+}$ [66] реализуются напряженные химические связи (пики ДЭП смещены в сторону от линий, соединяющих атомы). Отдельные пики соединены мостиками ДЭП таким образом, что избыточная электронная плотность образует трехмерный каркас. Во всех соединениях центры тяжести ковалентных пиков, имеющих высоту $0,18-0,35 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, расположены вблизи атомов O и ориентированы на ближайший «чужой» катион в решетке. Это указывает на значительное электростатическое взаимодействие в структуре. В корунде (рис. 11, а) ковалентная связь между катионами не реализуется, в противоположность другим оксидам, содержащим ионы переходных металлов. Однако в последних характер этой связи различный. Так, в Ti_2O_3 [63] вдоль линии, соединяющей атомы $Ti-Ti$ и параллельной оси c ,

* Следует отметить, что полученные в работах [56--60] величины электронных заселенностей уровней ионов переходных элементов могут оказаться недостаточно точными из-за пренебрежения ангармонизмом тепловых колебаний. На это было обращено внимание в работе [60], где учет ангармонизма в $KCuF_3$ уменьшил высоты пиков на картах ДЭП.

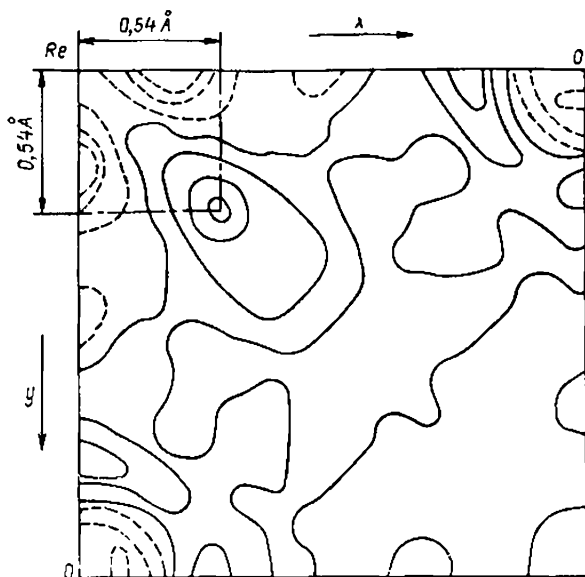


Рис. 10. 2D-DEDD-карта кристалла ReO_3 [61]; изолинии проведены через $0,5 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

имеются раздвоенные максимумы ДЭП величиной $\sim 0,15 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, указывающие на специфическое ковалентное взаимодействие металл—металл, отличающееся от обычной ковалентной связи. Слабый пик ДЭП высотой $0,06 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ найден и между удаленными ионами Ti^{3+} вдоль той же прямой. Точно такая же картина наблюдается по оси c и в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [65] (рис. 11, б), однако высоты пиков здесь существенно больше ($1,95$ и $0,66 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$ соответственно). В отличие от этого в V_2O_3 [64] связь М—М реализуется только в направлении, перпендикулярном оси c . Это объясняет, почему в Ti_2O_3 отношение c/a необычно малое ($2,639$), а в V_2O_3 —большое ($2,828$). В $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наблюдается сильное ковалентное взаимодействие как между близлежащими, так и между удаленными катионами вдоль гексагональной оси, поэтому отношение $c/a = 2,731$ здесь близко к той же величине, что и в корунде ($2,730$). Раздвоение пиков вдоль оси c в Ti_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает экранирование электростатического отталкивания близлежащих катионов. Таким образом, можно заключить, что перераспределение заряда при образовании химической связи в рассмотренных соединениях происходит по-разному, что и приводит к наблюдаемому различию свойств этих близких по атомной структуре соединений.

Наличие и характер взаимодействия металл—металл связаны с наблюдаемыми в V_2O_3 и Ti_2O_3 переходами Мотта типа изолятор—металл при изменении температуры и давления. Особенности ДЭП показывают также, что в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ магнитные свойства вдоль оси c определяются при комнатной температуре



Рис. 11. Детали электронного строения кристаллов со структурой корунда:
 а — 2D-DERS-карта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (плоскость Al—O—Al), интервал между линиями $0,05 \text{ э. А}^{-3}$ [62],
 б — 2D-DEDD-карта Fe_2O_3 (плоскость Fe—O—Fe), изолинии проведены через значения $\pm 0,1$,
 $\pm 0,2$; ± 4 ; $\pm 8 \text{ э. А}^{-3}$ [65]

как прямым, так и косвенным обменным взаимодействием между магнитными ионами, в то время как в направлении, перпендикулярном этой оси, существует лишь косвенный обмен.

Гидроксид алюминия $AlOОН$ был исследован в двух полиморфных модификациях. Для $\alpha-AlOОН$, известного как минерал диаспор, характерна плотная упаковка из атомов кислорода, в половине октаэдрических пустот которой находятся атомы алюминия. Атом Al в структуре окружен шестью атомами O , каждый из которых в свою очередь связан с тремя атомами Al . Сечение ДЭП, построенное по данным рентгеновского изучения природного образца диаспора [67], изображено на рис. 12 (средняя погрешность равна $0,024 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$). Сечение содержит все кристаллографически независимые атомы и почти все характерные химические связи. В этом соединении примечательна связь в гидроксильной группе $O(1)-H$. Обнаруженный на этой связи пик ДЭП, равный $0,71 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, превышает значения, найденные для аналогичных связей в органических соединениях. Другой пик высотой $0,36 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, локализованный на расстоянии $0,5 \text{ А}$ от атома $O(1)$, можно отождествить с неподеленной электронной парой, выполняющей роль акцептора водородной связи. Избыточной электронной плотности в области связи $H \dots O$ не обнаружено, что указывает на преимущественно электростатический характер этой связи. Пик на связи $Al-O(1)$ в плоскости рисунка имеет высоту $\sim 0,3 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ и расположен на расстоянии $0,5 \text{ А}$ от атома Al .

Эффективные атомные заряды, оцененные с помощью x -техники и приведенные в табл. 5, свидетельствуют о неадекватности чисто ионной модели диаспора, исходящей из представления о формальной степени окисления. Заряды на атомах $O(1)$ и $O(2)$ существенно различаются, что обусловлено разным характером связей, образуемых этими атомами. В частности, уменьшение заряда на атоме $O(2)$ является следствием оттока электронов в область ковалентной связи $O(2)-H$.

Таблица 5

Экспериментальные и теоретические
(вычисленные полуэмпирическим
методом Хюккеля) значения атомных
зарядов в $\alpha-AlOОН$ [67]

Атом	$Z_{\text{эксп}}$	$Z_{\text{теор}}$
Al	+1,47 (26)	+2,09
$O(1)$	-1,08 (16)	-1,45
$O(2)$	-0,59 (13)	-1,13
H	+0,20 (5)	+0,39

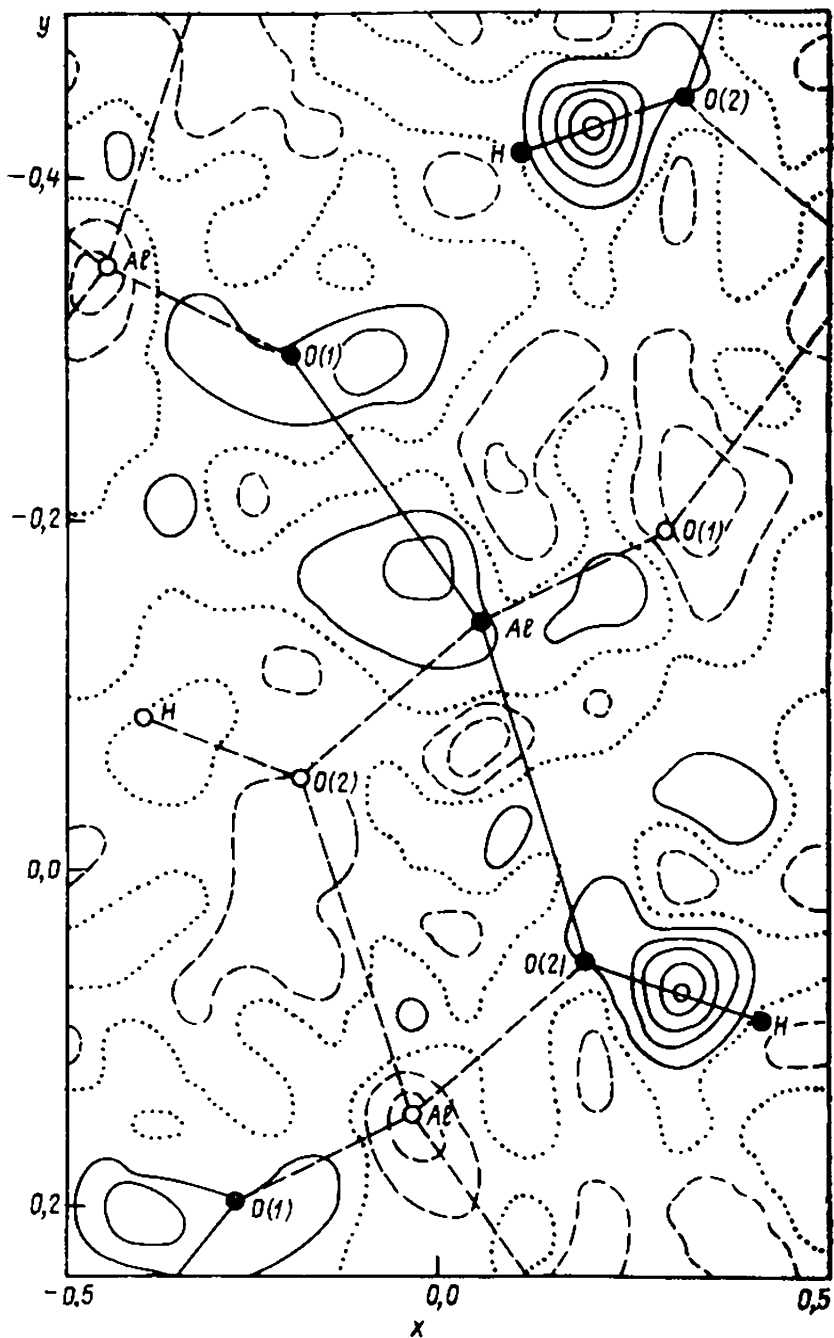


Рис. 12. 2D-DEDD-карта в плоскости $z=0,25$ кристалла α -AlOOH [67]; изолинии проведены через $0,14 \text{ э. \AA}^{-3}$. Прямые непрерывные линии соединяют атомы, лежащие в плоскости рисунка, штриховые — остальные атомы

Ковалентные пики на связи Al—O, найденные в слоистой структуре γ -AlOOH [68], имеют высоту $0,57 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ и смещены от линии связи, их расстояние от атомов O составляет $0,55 \text{ А}$. В области между слоями имеются удаленные на $0,75 \text{ А}$ от атомов O пики ДЭП ($\sim 0,8 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$), которые интерпретируются в работе [68], как проявление находящихся в этой области статистически неупорядоченных атомов H. По-видимому, вдоль оси *a* существуют водородные связи, для которых характерен потенциал с несколькими близлежащими минимумами. Среднее расстояние от остаточных пиков до атомов кислорода, вообще говоря, примерно на $0,2 \text{ А}$ меньше средней длины водородной связи ($\sim 0,96 \text{ А}$), определенной из данных нейтронной дифракции для кристаллогидратов и гидроксидов. Причина этого отклонения состоит в значительной поляризации электронного облака атома H, участвующего в образовании связи. Таким образом, найденные пики можно отождествить с ковалентными пиками связи O—H и плотностью неподеленных пар электронов атома O.

Электронное распределение в CoAl_2O_4 , кристалле со структурой нормальной шпинели, изучено в работе [69]. Уточнение валентных электронных заселенностей привело к величинам зарядов, указывающим на существенно сложный характер связи в CoAl_2O_4 : Co +1,5 (0,1); Al +2,8(1); O —1,8(1) э.

Детали распределения электронной плотности иллюстрирует сечение ДЭП (рис. 13), на котором имеются все кристаллографические независимые атомы структуры CoAl_2O_4 . Вокруг иона Co^{2+} , находящегося в тетраэдрическом положении, имеются шесть избыточных пиков ДЭП высотой $1,3 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ на расстоянии $0,40 \text{ А}$ от центра атома, два из которых (лежащие вдоль оси третьего порядка) показаны на рис. 13. Два отрицательных пика ДЭП, высотой $-0,5 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ находятся на расстоянии $\sim 0,5 \text{ А}$ от центра катиона. Два других минимума ($-1,0 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) расположены на расстоянии $0,4 \text{ А}$ от атома Co на линии связи Co—O. Всего обнаружено восемь отрицательных пиков ДЭП, расположенных по вершинам куба, в центре которого расположен ион Co^{2+} .

Для интерпретации описанной картины отметим, что уровни энергии $3d$ -электронов атома переходного металла в тетраэдрическом кристаллическом поле расщепляются на дублет e_g с низкой и триплет t_{2g} с более высокой энергией. В высокоспиновом состоянии из семи d -электронов Co^{2+} четыре занимают e_g -орбитали и три — t_{2g} -орбитали. Таким образом, на сечении ДЭП должен проявиться избыток электронов в направлении e_g -орбитали и недостаток — в направлении t_{2g} -орбитали. Именно это и наблюдается на рис. 13. Кроме того, на связях Co—O вблизи атома O виден пик ДЭП высотой $1,0 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, характер деформации электронной плотности вокруг атома O свидетельствует о сильной поляризации его электронной оболочки в поле

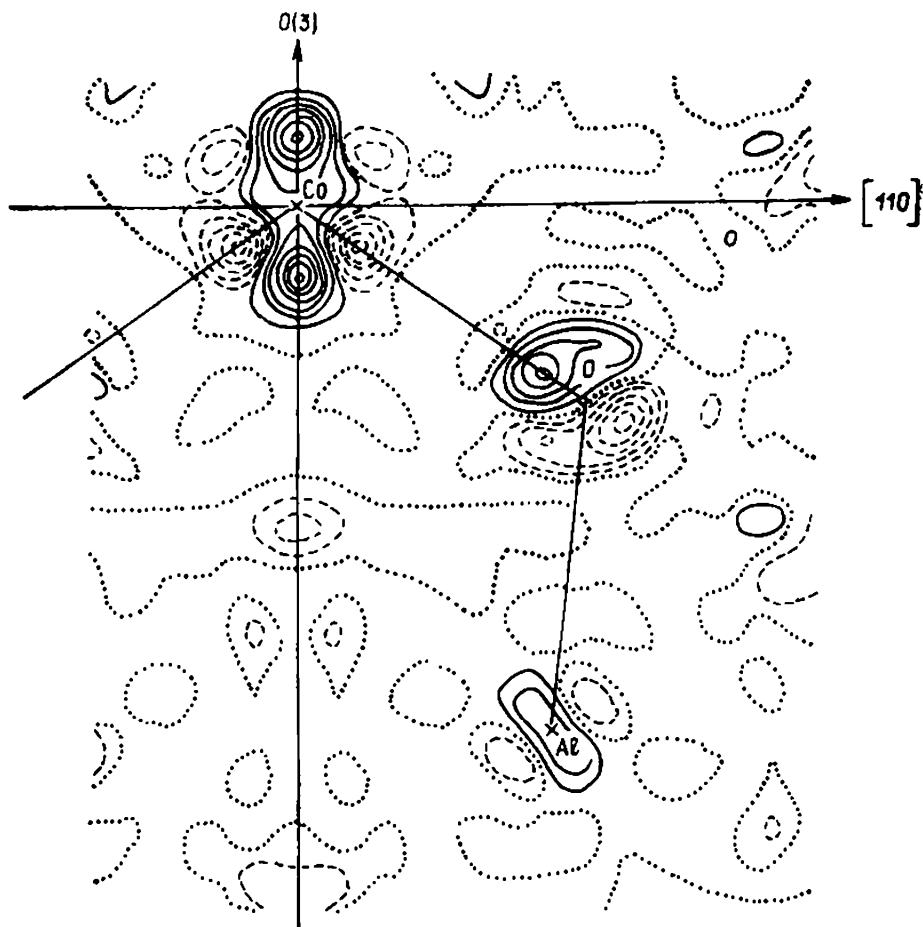


Рис. 13. 2D-DEDD-карта в плоскости $x=y$ кристалла CoAl_2O_4 [69]. Изолинии проведены через $0,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

катионов. Значимых пиков ДЭП на связях $\text{Al}-\text{O}$ не обнаружено.

Уточненная модель для описания химической связи в кристалле CuAlO_2 на основании анализа ДЭП была предложена в работе [70]. Ион Cu^+ в этом соединении имеет линейную координацию и, согласно Орделу [71], взаимодействует с лигандами за счет образования гибридных ds -орбиталей. Уточнение показало, что вклады d_{z^2} - и $4s$ -АО в гибрид не равноценны: вклад $4s$ -АО в 4 раза меньше. Авторы [70] считают, что для объяснения свойств CuAlO_2 действительно необходимо использовать представление о частично гибридизованной электронной плотности центрального иона.

Исследование РЭП в гранате $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 150 и 298 К (первое прецизионное дифракционное изучение кристалла в магнитном поле) выполнено в работе [72]. В этом соединении

при изменении температуры и действии сильного магнитного поля происходит спиновый конфигурационный переход. Магнитные моменты ионов Fe^{3+} , находящихся в тетраэдрических положениях, направлены противоположно по отношению к моментам этого иона в октаэдрических положениях и ионов Tb^{3+} в додекаэдрических положениях. При 245 К полный магнитный момент становится равным нулю; выше и ниже точки Кюри существуют разные магнитные структуры.

При 150 К в магнитном поле, равном 1 кТ, вокруг Tb^{3+} обнаружены 8 положительных пиков ДЭП высотой 1,65—2,30 э·А⁻³, локализованных в вершинах искаженного куба и удаленных от центра атома на 0,40—0,43 А (рис. 14). Эти пики, связанные с асферичностью 4f-электронов, локализованы на биссектрисах углов, образованных связями Tb—O. Таким образом, хотя спин-

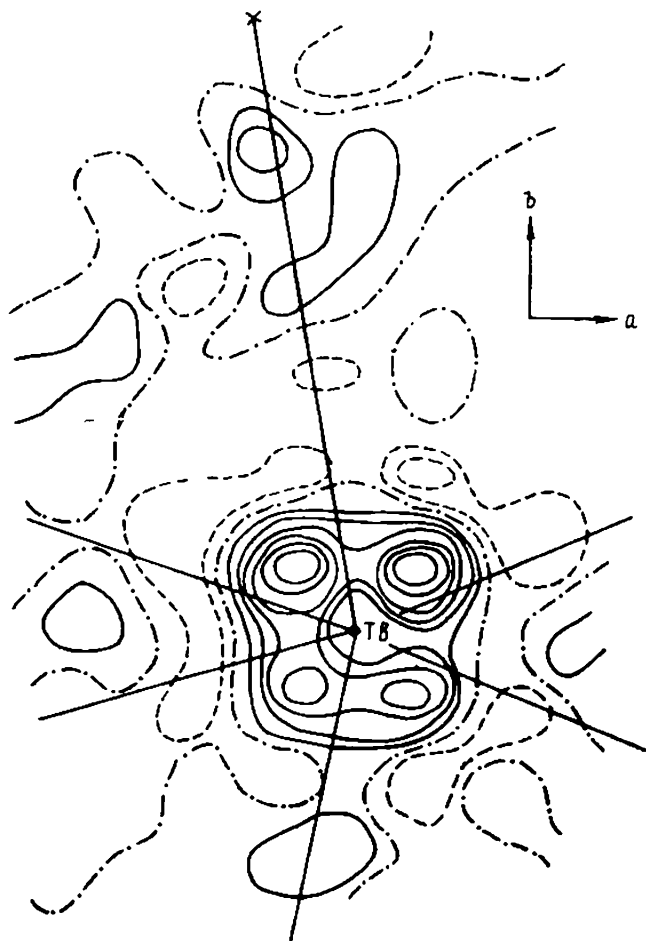


Рис. 14. 2D-DEDD-карта фрагмента близ атома Tb^{3+} в кристалле $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [72]: съемка в магнитном поле 1 кТ. Изолинии проведены через 0,4 э·А⁻³

орбитальное взаимодействие в соединениях редкоземельных элементов играет определяющую роль, электростатическое взаимодействие также формирует конкретные особенности электронного строения.

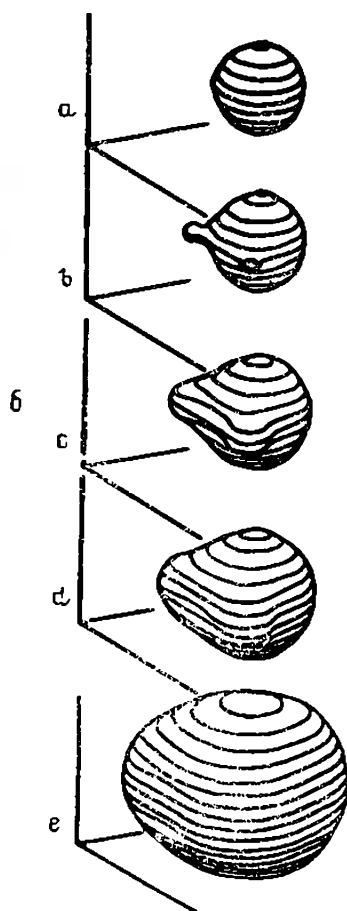
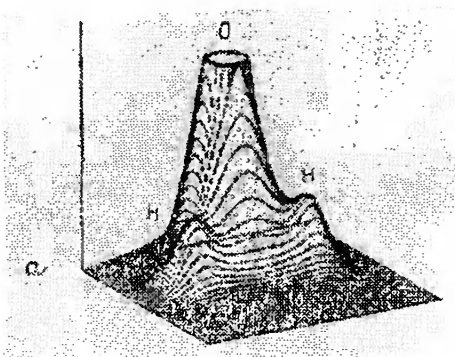


Рис. 15. 3D-DETS-график (а) и 3D-DETS-контуры (б) молекулы H_2O для контурных поверхностей электронной плотности, $э \cdot \text{А}^{-3}$; 2,0 (а); 1,7 (б); 1,0 (с); 0,6 (д) и 0,07 (е) [73]

При 298 К в отсутствие магнитного поля ДЭП вблизи иона Tb^{3+} изменилась существенным образом: появились четыре дополнительных размытых пика ДЭП, интерпретация которых затруднительна. На каждой связи Fe—O обнаружены пики ДЭП, расположение и форма которых указывают на то, эта ковалентная связь может быть описана $4s$ -, $4p$ - и $3d$ -АО железа и $2p$ -АО кислорода. Атом Fe в тетраэдрическом положении несколько сжат, а в октаэдрическом — расширен по сравнению со свободным атомом. К сожалению, в оригинальной работе [72] не приведены данные о ДЭП этих связей при 150 К.

Рассмотрим теперь кристаллогидраты, в структуре которых можно четко выделить молекулы воды. Из спектроскопических данных известно, что в свободном (газообразном) состоянии

изолированная молекула воды представляет собой изогнутую гантель с одинаковыми плечами $O-H$, равными $\sim 0,96 \text{ \AA}$, и углом, близким к тетраэдрическому ($\sim 103^\circ$). Детали распределения полной электронной плотности в H_2O можно проследить с помощью рис. 15, на котором показано, как изменяется полная электронная плотность по мере уменьшения ее значения на поверхности, окаймляющей атомы. Видно, что молекула воды электрически полярна: «водородная» сторона несет положительный заряд, «кислородная» — отрицательный. Орбитали неподеленных электронных пар атома O выполняют акцепторную функцию в образовании водородных связей. Именно эти свойства — полярность и донорно-акцепторная способность к образованию связей, обуславливают важную роль молекул воды в образовании сложных кристаллических систем. Многообразие реализующихся при этом водородных связей обсуждается в работе [73].

Характерным примером может служить исследование $LiOH \cdot H_2O$ [74—75]. На рис. 16 показано окружение молекул H_2O и OH^- -ионов в кристаллической структуре. Атом кислорода молекулы воды $O(W)$ расположен на оси симметрии второго поряд-

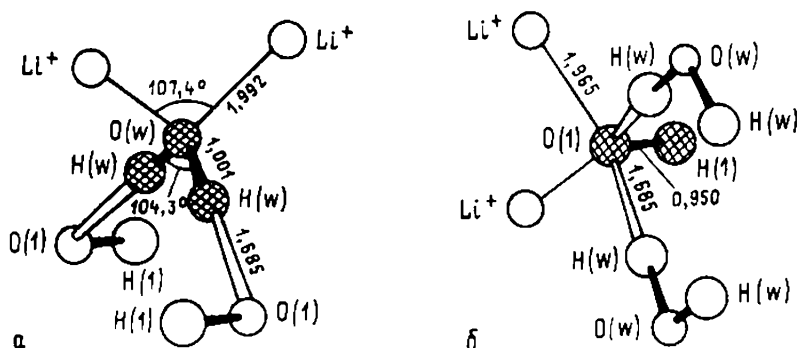


Рис. 16. Расположение атомов в кристалле $LiOH \cdot H_2O$ [74, 75]:
 а — окружение молекулы H_2O ; б — окружение иона OH^-

ка и тетраэдрически окружен двумя ионами Li^+ и (через свои атомы H) двумя ионами OH . Атом $O(1)$ гидроксильной группы расположен в плоскости зеркального отражения и имеет пятерную координацию. Помимо своего атома H он соседствует с двумя ионами Li^+ и двумя атомами $O(w)$.

Экспериментальное исследование РЭП проведено при температуре 295 К совместно рентгеновским и нейтронографическим методами. Мультипольные $(X-N)$ -синтезы статической ДЭП, представленные на рис. 17, показали для молекулы H_2O наличие пиков избыточной электронной плотности высотой 0,66 и 0,22 $e \cdot \text{Å}^{-3}$ на связях $O(w)-H(w)$ и в области неподеленных

пар соответственно. Аналогично, для гидроксильной группы имеется избыток электронной плотности на связи O(1)—H(1) и в области неподеленных пар (0,49 и 0,27 э·Å⁻³). В то же время в области слабой водородной связи H(1)...O(1) длиной 2,259 Å обнаружен недостаток электронной плотности вблизи атома H (—0,17 э·Å⁻³).

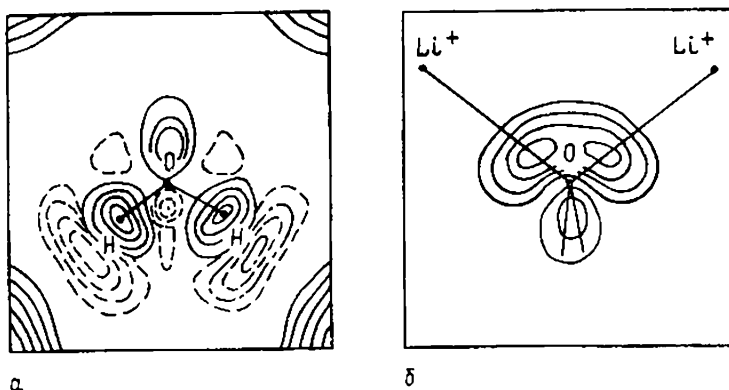


Рис. 17. Мультипольные 2D-DEDS-карты кристалла LiOH·H₂O [74, 75]:

а—сечение в плоскости молекулы H₂O; б—сечение через атомы Li⁺—O(w)—Li⁺; изолинии проведены через 0,05 э·Å⁻³

Авторы [74, 75] рассчитали РЭП в LiOH·H₂O неэмпирическим методом Хартри—Фока в приближении МО ЛКАО с учетом кристаллического окружения [75]. Расчеты проводили как для иона гидроксила (комплекс [Li⁺]₂[OH⁻]₂H₂O, рис. 16,б), так и для молекулы H₂O (комплекс [Li⁺]₂[H₂O](OH)⁻, рис. 16,а). Кристаллическое окружение учитывали в приближении точечных заряженных атомов — соседей внутри сферы радиуса 5,8 Å, что составило 88 атомов для первого и 87 для второго комплексов. Сравнение теоретических и экспериментальных ДЭП показало их хорошее совпадение и для молекулы H₂O, и для иона OH⁻.

В табл. 6 приведены высоты пиков на экспериментальных и теоретических картах ДЭП. Имеющееся расхождение в области неподеленных пар электронов связано, видимо, с погрешностями эксперимента и с тепловыми эффектами. Детальный теоретический анализ показал также, что эффект кристаллического окружения проявляется в виде поляризации соседей молекулы H₂O и иона OH⁻. При этом электронный заряд сдвигается от H к O, а плотность неподеленных электронных пар атомов O в направлении водородной связи уменьшается по-видимому, вследствие электростатических эффектов.

Рассмотрим детали электронной плотности вблизи молекулы воды в соединении LiNO₃·3H₂O [76] при 120 К. На картах ДЭП открывается картина, характерная для рассматриваемого фрагмента (рис. 18): пики ДЭП на связях O—H и в области

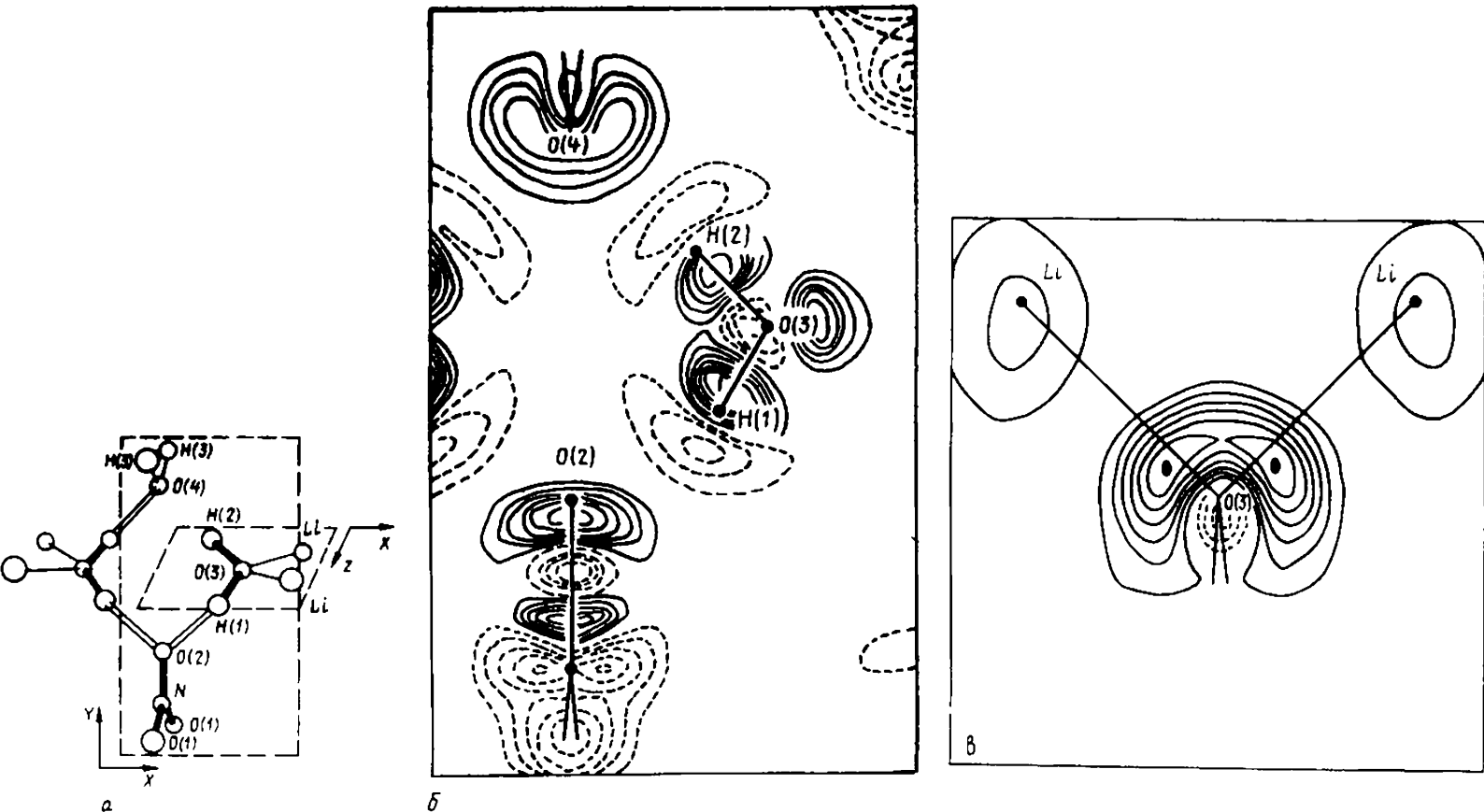


Рис. 18. Расположение атомов (а) и мультипольные 2D-DEDD-карты кристалла $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [76]:
 б — сечение ДЕП в плоскости молекулы воды; в — сечение ДЕП через атомы $\text{Li}^+ - \text{O}(3) - \text{Li}^+$; интервал
 между линиями $0,05 \text{ э. \AA}^{-3}$

Таблица 6

Сравнение высот пиков ($\text{э} \cdot \text{А}^{-3}$)
на экспериментальных и теоретических
мультипольных 2D-DERS-картах кристалла
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [74, 75]

Связь	Эксперимент	Теория
O(W)—H(W)	0,66	0,55
O(1)—H(1)	0,49	0,58
H(W)—O(1)	—0,24	—0,29
H(1)—O(1)	—0,22	—0,25

неподеленных электронных пар атома O, недостаток плотности со стороны водородной связи вблизи протона. Молекулы воды имеют разное окружение. Высоты пиков неподеленных электронов пар в $\text{H}_2\text{O}(4)$ примерно на $0,10 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ меньше, чем в $\text{H}_2\text{O}(3)$; это связано с тем, что тепловые параметры атома O(4) на 40% выше. Обращает на себя внимание отчетливая корреляция между положениями максимумов неподеленных пар электронов O(3) и направлениями к ближайшим ионам Li^+ (рис. 18, в). В противоположность этому, в другом кристаллогидрате $\text{LiNO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ такая корреляция отсутствует и электронная плотность распределена в этой области асимметрично [77]. Авторы [77] провели квантовохимические расчеты молекулы H_2O с моделированием экспериментального кристаллического окружения и пришли к выводу, что последнее едва ли служит причиной наблюдаемых искажений. Здесь следует отметить, что существуют невыясненные к настоящему времени причины, часто затрудняющие воспроизводимость результатов, касающихся деталей ДЭП молекулы H_2O в кристаллогидратах. Это вытекает, в частности, из сравнения ДЭП этой молекулы, построенных по разным экспериментальным данным для гидрата формиата лития [78]. Следует подчеркнуть важность применения низкотемпературной дифрактометрии для точного определения деталей взаимодействия атомов H с окружением.

5. КРЕМНЕЗЕМ И СИЛИКАТЫ

Большой интерес представляет изучение РЭП в различных полиморфных модификациях SiO_2 . В стишовите (кристалле со структурой типа рутила) [79] цепочки октаэдров SiO_6 , имеющих общие ребра, располагаются вдоль оси z. Каждая цепочка связана с четырьмя другими посредством атомов O. Экваториальные связи (перпендикулярные оси z), в противоречии с извест-

ными правилами Полинга, на 0,05 Å (~3%) короче, чем аксиальные. Пики ДЭП на связях равны 0,47 и 0,29 э·Å⁻³ соответственно (рис. 19,а) и смещены к атомам О. Среднее расстояние от атомов Si до этих пиков равно 1,1 Å и близко к значению атомного радиуса Si 1,15 Å по Слейтеру [80]. (Напомним, что Слейтер предлагал в подобных кристаллах определять радиусы атомов по максимуму плотности перекрывания). Связи Si—О в экваториальной плоскости напряжены, на что указывает смещение наружу от линий связи пиков на сечении ДЭП в этой плоскости (рис. 19,б). Характерно, что отличие от сечения, приведенного на рис. 19а, пики здесь соединены мостиками ДЭП. Такое электронное распределение, видимо, энергетически предпочтительно. Электронные мостики уменьшают отталкивание катионов, разделенных общим ребром соседних октаэдров, и поэтому, вопреки ионной модели, экваториальные связи Si—О более короткие.

В α- и β-кварце, где Si координирован тетраэдрически, на связях Si—О, как и в стишовите, найдены пики ДЭП в стороне от линий, соединяющих атомы [81—84]. В этих модификациях деформация электронного облака более сложна (рис. 20). Укажем на значительную делокализацию электронов вдоль фрагмента О—Si—О и смещение центров тяжести ковалентных пиков в сторону О. Индивидуальные пики на связях также соединены мостиками ДЭП. Картина в целом может быть истолкована как свидетельство частично двойного характера связи Si—О.

Оценка атомных зарядов методом наименьших квадратов с применением мультипольного разложения показала, что в различных модификациях SiO₂ заряд Si лежит в пределах 1,0—1,7 э, а заряд О составляет от —0,5 до —0,85 э [79, 82]. Заряд Si с координационным числом (КЧ) 4 близок к 1,0 э, при КЧ, равном 6 (стишовит), увеличивается до 1,7 э. Это свидетельствует о возрастании степени ионности связи Si—О с увеличением КЧ. С помощью x-техники найдено, что во всех модификациях SiO₂ атом Si несколько сжат, а О расширен относительно размеров свободных атомов.

Сопоставим с описанной выше картиной РЭП в кристалле K₂SiSi₃O₉ со структурой типа вадеита K₂ZrSi₃O₉ [83]. Четвертая часть атомов Si занимает в нем октаэдрические позиции, остальные — тетраэдрические. Оценка зарядов на атомах дала для Si в шестерной координации +3,3 э, для Si в четверной — величину +2,5 э, и для О — величину —1,4 э. По абсолютным значениям эти заряды существенно больше, чем это следует из данных других исследований; они также указывают на более ионный характер связи Si—О в октаэдрах. В соответствии со сказанным пики ДЭП на связях Si—О в тетраэдрах достигают 0,45 э·Å⁻³, тогда как на связях в октаэдрах только 0,25 э·Å⁻³.

С привлечением некоторых результатов квантовохимических

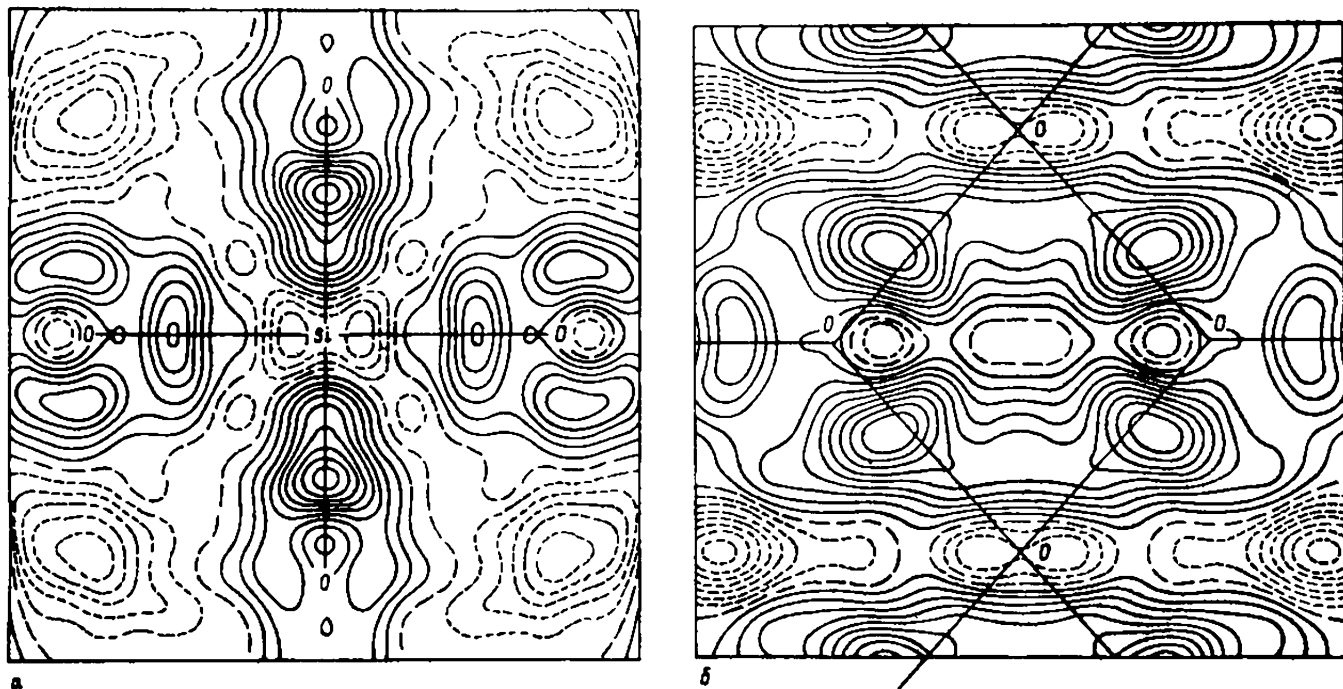


Рис. 19. 2D-DEDD-карты стишовита SiO_2 [79]:
 а — плоскость, содержащая экваториальные и аксиальные связи Si—O; б — плоскость, содержащая четыре атома O октаэдра

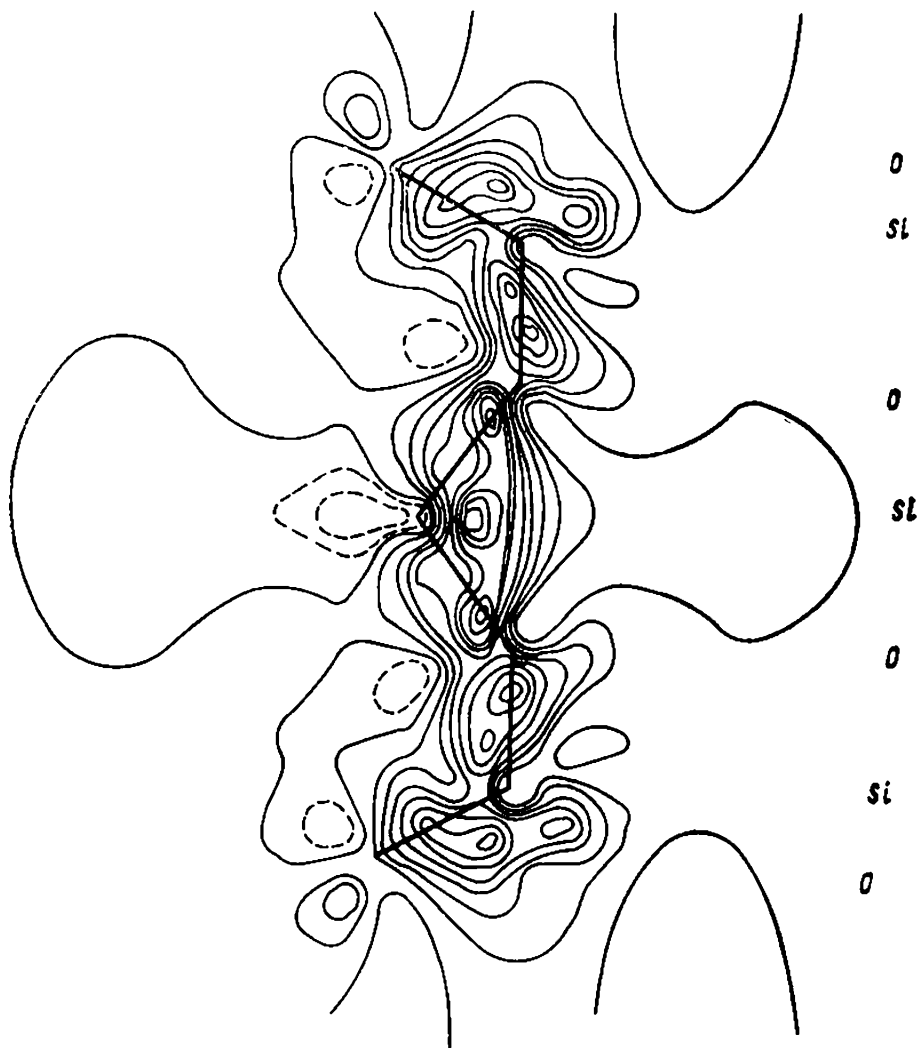


Рис. 20. 2D-DEDD-карта в плоскости Si—O—Si—O—Si кристалла α -SiO₂ [80]. Интервал между линиями 0,1 э·А⁻³

расчетов в работе [84] для ряда соединений построены зависимости длин связей Si—O (рис. 21,а) и эффективного заряда Q на атоме Si (рис. 21,б) от координационного числа Si. Первая зависимость строго линейна, вторая отражает нелинейную связь между $Q(\text{Si})$ и КЧ.

Рассмотрим теперь РЭП в гексагональных кристаллах группы фенакита-виллемита, характеризующейся тетраэдрической координацией обоих катионов. В фенаките Be₂SiO₄ [85] все связи (рис. 22) в тетраэдре SiO₄ носят отчетливо выраженный многоцентровый ковалентный характер: пики ДЭП имеют высоту $\sim 0,4$ э·А⁻³, а максимумы несколько смещены с линий, соединяющих атомы. Характер делокализации электронов вблизи

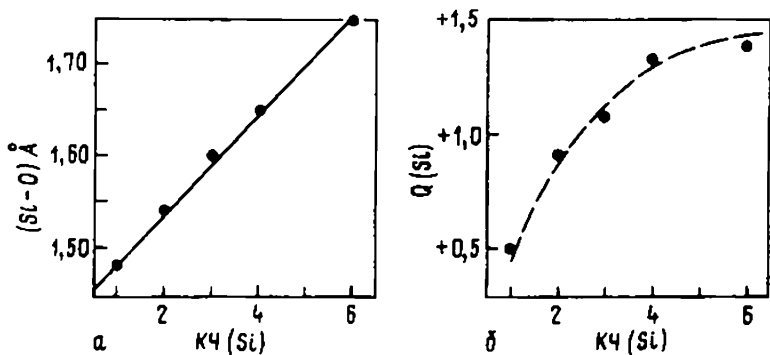


Рис. 21. Зависимость a — длины связи Si—O и b — эффективного заряда Q атома Si от координационного числа Si [84]

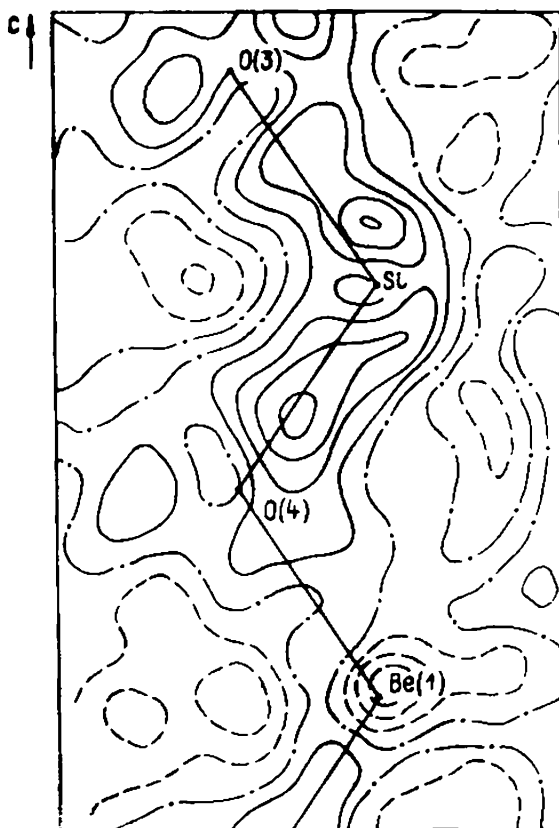


Рис. 22. 2D-DEDD-карта, содержащая атомы O(3)—Si—O(4)—Be(1) в кристалле фенакита Be_2SO_4 [85]; изолинии проведены с интервалом $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

атома Si во многом напоминает аналогичный фрагмент в α -SiO₂ (см. рис. 20). Для его адекватного квантовохимического описания минимальный орбитальный базис явно не пригоден, и необходимо его расширение добавлением поляризационных функций, по крайней мере, *d*-типа. Данное обстоятельство иногда интерпретируется как свидетельство реального участия *d*-электронов в химическом взаимодействии [86]. На деле же имеет место факт непригодности ограниченного базиса для описания деталей РЭП в таких системах (p_{π} — d_{π} -модель Крукшенка) компенсировала в свое время недостатки такого описания для вовлеченных в химическую связь атомов Si, P, S). Аналогичная ситуация возникает при рассмотрении тетраэдрических группировок SiO₄, PO₄, SO₄.

Связи Be—O в тетраэдре BeO₄ значительно менее ковалентные. Избыточные максимумы ДЭП на них ($\sim 0,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$), как правило, соединены мостиками электронов с такими же максимумами на связях Si—O.

Во фторбериллате лития Li₂BeF₄ со структурой фенакита [87], являющегося модельным для структур силикатов, на связи Be—F также происходит накопление электронной плотности с максимумом $0,42 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, указывающим на ковалентный характер связей в тетраэдре BeF₄. В противоположность этому, подобной аккумуляции заряда на связях Li—F нет, что свидетельствует о существенно ионном характере взаимодействия в тетраэдрах Li(1)F₄ и Li(2)F₄. Эти результаты в целом согласуются с данными для фенакита и с более ранним теоретическим анализом межатомных сил в Li₂BeF₄, объясняющим некоторое искажение тетраэдров от правильной формы [88]. Удовлетворительное объяснение искажений достигается при распределении зарядов Li₂¹⁺Be¹⁺F₄^{0,75-}, которое соответствует частичной ковалентности связей Be—F.

Серия работ по исследованию РЭП в силикатах выполнена сотрудниками Минералогического института Токийского университета [89—92]. В работах по группе оливина [90, 92] изучены детали распределения ДЭП в области катионов. Если в форстерите Mg₂SiO₄ не зафиксировано избыточных пиков электронной плотности вокруг атомов Mg(1) и Mg(2), больших, чем $0,3 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, то вокруг атомов Fe(1) и Fe(2) в фаялите Fe₂SiO₄ и Mn(1) и Mn(2) в тсфроните Mn₂SiO₄ проявилась значительная асферичность распределения электронной плотности катионов. В фаялите обнаружено четыре положительных пика высотой $0,7$ — $1,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, расположенных по углам квадрата на расстоянии $0,47$ — $0,53 \text{ Å}$ от каждого из атомов Fe. Ориентация этих пиков относительно атомов Fe(1) и Fe(2) различна. В тсфроните обнаружена серия из двух положительных и двух отрицательных пиков ДЭП, расположенных по углам квадрата на расстоянии $0,48$ — $0,50 \text{ Å}$ от каждого из атомов, но здесь пространственное расположение пиков вокруг атомов Mn(1) и Mn(2) почти иден-

тично, хотя точечной симметрией позиции атома $Mn(1)$ является 1 , а $Mn(2)$ — m .

Положение остаточных пиков относительно переходного иона авторы [90] связывают с перераспределением $3d$ -электронов по уровням под действием кристаллического поля, однако детальная конкретная интерпретация наблюдаемой картины в терминах орбиталей в работе [90] не дана.

Широкие положительные пики ДЭП высотой более $0,4 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ найдены в форстерите посредине связей $Si-O$ в тетраэдрах, что указывает на значительную долю ковалентности этих связей (рис. 23). Максимумы пиков расположены на расстоянии $0,94$ — $0,97 \text{ А}$ от центрального атома Si , это близко к среднему значению ковалентных радиусов Si и O : $(1,17+0,66)/2=0,92 \text{ А}$.

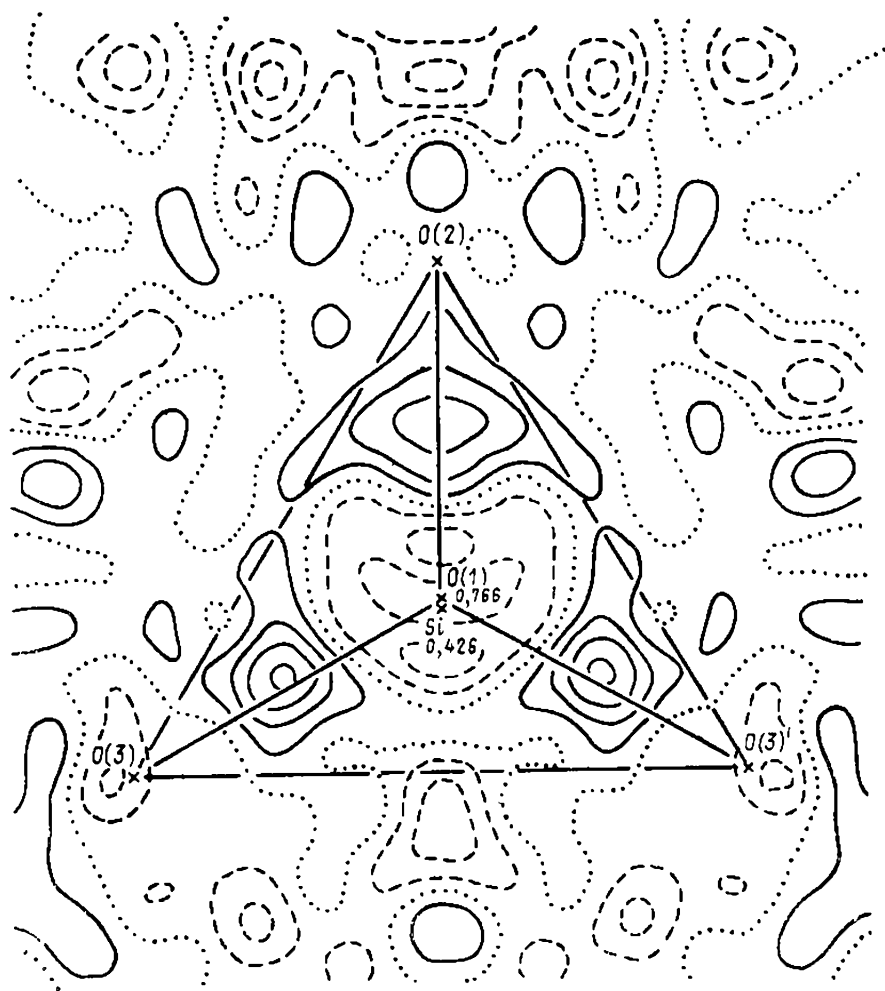


Рис. 23. 2D-DEDD-карта форстерита на уровне $\chi=0,305$. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ [89]

Электронная плотность в трех ортопироксенгах — энстатите $Mn_2Si_2O_6$, ферросилите $Fe_2Si_2O_6$ и $Co_2Si_2O_6$ исследована в работе [91]. ДЭП в тетраэдрах SiO_4 подобна той, которая была установлена для оливинов. Однако картина распределения остаточных пиков вокруг атомов металлов существенно отличается (точечная симметрия обеих позиций $M(1)$ и $M(2)$ в пироксенах предельно низкая — 1). Вокруг атома $Fe(1)$ в ферросилите имеется два положительных пика ДЭП высотой 0,9 и 1,1 э·Å⁻³ соответственно на расстоянии 0,61—0,64 Å от центра атома, которые вместе с атомом Fe расположены линейно, приблизительно параллельно оси c . Такое размещение пиков напоминает картину ДЭП для Fe^{2+} в позиции $M(2)$ фаялита. С другой стороны, распределение четырех положительных пиков ДЭП в позиции $M(2)$ ферросилита подобно найденным для позиции $M(1)$ фаялита: пики также расположены по углам квадрата и аналогично ориентированы в пространстве. По замечанию авторов [91], такое положение соответствует тому, что позиции $M(1)$ ферросилита и $M(2)$ фаялита более ионные по характеру, а $M(2)$ ферросилита и $M(1)$ фаялита — более ковалентные.

В Со-ортопироксене наблюдались положительные и отрицательные пики ДЭП вокруг атомов Со в позициях $M(1)$ и $M(2)$ с подобной друг другу геометрией их расположения.

Как и в форстерите Mg_2SiO_4 , остаточные пики вокруг атома Mg на карте ДЭП ортоэнстатита $Mg_2Si_2O_6$ не превышают $\pm 0,3$ э·Å⁻³, что свидетельствует о малой асферичности распределения электронной плотности атомов Mg.

Располагая значительным набором экспериментальных измерений электронной плотности, авторы работ [89—92] получили значения атомных зарядов и радиусы разделения электронной плотности катионов в указанных силикатах. При оценке заряда катионов использовалась как процедура МНК с χ -техникой, так и интегрирование в пределах сферы радиуса наилучшего разделения ионов. Последний определяли для катионов по минимуму функции радиального распределения $U(R) = 4\pi R^2 \rho(R)$, либо непосредственно из карт ДЭП.

Например, для Si наиболее вероятные значения заряда получены для значения радиуса $R=0,96$ Å, совпадающего с ковалентным радиусом и соответствующего расположению остаточных пиков на карте ДЭП форстерита [90], находящихся на расстояниях 0,94—0,97 Å от центрального атома кремния. Для атомов О в силикатах такая оценка радиуса оказалась не пригодной, поскольку ионы кислорода координируют в структурах как тетраэдрические, так и октаэдрические катионы и являются существенно несферичными. Поэтому оценку их зарядов авторы [89—90] производили после того, как были установлены заряды катионов с помощью χ -техники при наложении условия электронейтральности элементарной ячейки.

Значения атомных зарядов в некоторых силикатах по дан-

ными [91] приведены в табл. 7, причем заряды катионов существенно меньше формальных значений. В пределах, указанных в скобках*, заряды кислорода в разных позициях не отличаются существенно друг от друга. Средний эффективный заряд кислорода составляет $(-1,3 \pm 0,1)$ э, это достаточно хорошо согласуется с оценками, которые дают другие методы.

Таблица 7

Значения атомных зарядов в некоторых силикатах [91]

Кристалл	Атом					
	Si*	M**(1)	M(2)	O(1)	O(2)	O(3)
LiAlSi ₂ O ₆	2,41(1)	0,7(1)	2,4(1)	-1,3	-1,4	-1,3
CaMgSi ₂ O ₆	1,44(1)	1,39(2)	2,56(1)	-1,33	-1,28	-1,35
Mg ₂ SiO ₄	1,76(3)	1,74(3)	2,11(3)	-1,52(7)	-1,29(7)	-1,40(7)
Fe ₂ SiO ₄	0,85(8)	1,54(7)	2,43(6)	-1,13(11)	-1,21(11)	-1,24(1)
Mn ₂ SiO ₄	1,21(6)	1,44(6)	2,28(5)	-1,25(12)	-1,13(12)	-1,29(12)
Mg ₂ Si ₂ O ₆	1,84(4)	1,79(4)	2,28(4)	-1,44	-1,40	-1,26
Co ₂ Si ₂ O ₆	1,29(11)	0,61(12)	2,28(7)	-1,12	-1,14	-1,47
Fe ₂ Si ₂ O ₆	1,14(12)	1,10(13)	2,19(11)	-1,13	-1,15	-1,05

*Для атомов Si и O приведены усредненные значения атомных зарядов в разных позициях структуры.

**M(1) и M(2)—два типа октаэдрических позиций в структуре.

Сопоставление ионных радиусов, атомных радиусов и радиусов наилучшего разделения $R_{\text{разд}}$ катионов в некоторых силикатах проведено в табл. 8.

Изучение электронной плотности в ряду изоморфных фаз высокого давления γ -M₂SiO₄ (M=Ni, Co, Fe) со структурой шпинели проведено в работах [93, 94]. Пик остаточной плотности вокруг атомов M в октаэдрическом окружении в направлении $\langle 111 \rangle$, т. е. между лигандами — нонами кислорода, авторы [93, 94] объяснили особенностями эффекта кристаллического поля, обуславливающими распределение *d*-электронов по орбиталям симметрии e_g и t_{2g} . Однако в более поздней работе [95], посвященной исследованию γ -Ni₂SiO₄ и γ -Fe₂SiO₄, обнаружено, что учет ангармонизма колебаний одного лишь атома M приводит к уменьшению и даже исчезновению пиков вокруг Fe и Ni, тогда как пики в тетраэдрах посередине связей Si—O сохраняются. К сожалению, недостаточная информация о ходе эксперимента, методике уточнения и способах построения карт ДЭП, приведенная в работах [93—95], не позволяет пока сделать окончательные заключения о физической значимости обсуждавшихся тонких деталей РЭП.

* Указанные погрешности относятся, в первую очередь, к вычислительной процедуре. Кроме того, возможны систематические ошибки, связанные с исходными теоретическими предпосылками и моделями.

Значения классических ионных радиусов (для координационного числа 6) радиусов наилучшего разделения и атомных радиусов для Mg, Al, Ca, Mn, Co, Fe, Si, в некоторых оксидах и силикатах [89—91]

Атом	Кристалл	Позиция	Классический радиус	$R_{\text{разд}}$	Атомный радиус
Li	LiAlSi ₂ O ₆	M(2)	0,76	0,83	1,45
Mg	MgO Mg ₂ SiO ₄ CaMgSi ₂ O ₆ Mg ₂ Si ₂ O ₆	{M(1) M(2) M(1) M(1) M(2) M(3)}	0,72	<0,92> 0,92 0,93 0,94 0,91 0,89 0,96 0,91	1,50
Al	LiAlSi ₂ O ₆	M(1)	0,535	0,91	1,25
Ca	CaMgSi ₂ O ₆	M(2)	1,00	1,27	1,80
Mn	MnO Mn ₂ SiO ₄	{M(1) M(2)}	0,67* 0,83**	<1,15> 1,15 1,15 1,16	1,40
Fe	Fe ₂ SiO ₄ Fe ₂ Si ₂ O ₆	{M(1) M(2) M(1) M(2)}	0,78	<1,12> 1,10 1,12 1,11 1,16	1,40
Co	CoO Co ₂ SiO ₄ Co ₂ Si ₂ O ₆	{M(1) M(2) M(1) M(2)}	0,65* 0,74**	<1,09> 1,09 1,08 1,07 1,09 1,14	1,35
Si	Mg ₂ SiO ₄ LiAlSi ₂ O ₆ Mg ₂ Si ₂ O ₆ Mg ₂ Si ₂ O ₆		0,40(0,26KЧ=4)	<0,95> 0,96 0,96 0,91 0,95	1,10

Примечание: Знак < > указывает среднее значение; *—низкоспиновое, **—высокоспиновое значение

Для α -сподумена $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [89], кристаллическая структура которого принадлежит к типу пироксенов с атомами Li и Al, занимающими неэквивалентные октаэдрические позиции, построена функция $\Delta\rho$ в трех вариантах: с функциями рассеяния нейтральных, полностью ионизированных и частично ионизированных атомов с эффективными зарядами, найденными из соображений наилучшего соответствия с экспериментом (см. табл. 7). Большая часть остаточных пиков электронной плотности вблизи всех атомов в последнем варианте уточнения исчезла. Однако высоты пиков посередине связей Si—O по-прежнему существенно превышали 3σ .

Структура эвклаза $\text{AlBSiO}_4(\text{OH})$ состоит из цепочек Be-тетраэдров и Si-тетраэдров. Координационное число всех атомов кислорода равно 3, однако их окружают разные атомы. На картах ДЭП с сечениями, включающими различные связи Be—O [84] (одна из них приведена на рис. 24), положительные

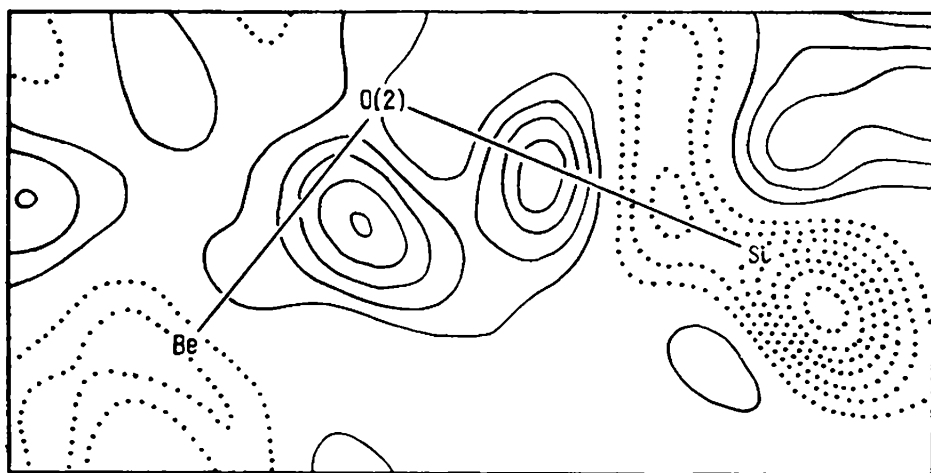


Рис. 24. 2D-DEDD-карта кристалла эвклаза [84]. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$.

Пунктир — линии отрицательной плотности

максимумы смещены относительно линий, соединяющих атомы (напряженные связи). Высоты пиков равны $0,3\text{—}0,5 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, расстояние от них до Be в среднем составляет $1,05 \text{ \AA}$. На связях Si—O такие пики в сторону не смещены; они удалены от Si на $0,97 \text{ \AA}$, а их максимумы достигают $\sim 0,4 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Ковалентный характер связи в эвклазе следует и из оценки эффективных зарядов на атомах с помощью χ -техники. Величины зарядов равны: $\text{Al}+1,7(2)$, $\text{Si}+1,9(2)$, $\text{Be}+0,9(2)$, $\text{H}+0,4(1)$. Заряды атомов O $-0,8\text{—}-1,2 \text{ э}$; наблюдается относительное уменьшение заряда на том из атомов кислорода, который имеет в окружении наиболее электроотрицательные атомы (две Be и один Si).

Из сравнения эффективных зарядов следует также, что связь $Al-O$ почти на 10% более ионная, чем связи $Be-O$ и $Si-O$.

Пики неподеленных электронных пар O высотой $0,1-0,3 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ выявились позади этих атомов достаточно хорошо; в то же время карты электронной плотности показывают, что электроны частично участвуют в образовании химических связей, что сопровождается их некоторой делокализацией.

Резюмируя особенности РЭП в силикатах, можно отметить существенно ковалентный характер химической связи в анионах и радикалах независимо от типа сочленения $Si-O$ -тетраэдров. Это проясняет вопрос, почему в рамках чисто ионной модели предсказание термодинамической устойчивости, упругих и диэлектрических постоянных и других физических свойств силикатов часто терпит неудачу. В этой связи приведенные выше данные могут быть полезны для разработки более эффективных расчетных методик.

6. СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

В этом разделе рассматривается РЭП в ряде солей (за исключением силикатов). Кристалл $AlPO_4$ исследован в работе [96], где проведен мультипольный анализ РЭП при дополнительном условии равенства градиента электрического поля, создаваемого электронами на ядрах Al , с данными измерений методом ядерного квадрупольного резонанса. Оценка зарядов на атомах методом наименьших квадратов дала следующие результаты: $Al+1,4$; $P+1,0$; $O-0,5 \text{ э}$. Распределение зарядов может быть истолковано как указание на существенно ковалентный характер химических связей в $AlPO_4$, в особенности связей $P-O$ и в меньшей степени $Al-O$. Это также подтверждают карты ДЭП (рис. 25). Они показывают, что вместо индивидуальных химических связей в этом соединении реализуются связи, для которых характерна сильная делокализация электронов вдоль цепочки $P-O-Al-O-P$. Пики ДЭП на связях $Al-O$ соединены мостиками электронной плотности, некоторое смещение пиков от линий связи $P-O$ указывает на их напряженный характер. РЭП в $AlPO_4$ напоминает картину, найденную в изоструктурном и изоэлектронном ему кристобалите [80]. В то же время связи $Al-O$ здесь отличаются от более ионных связей $Al-O$ в α - и γ - $AlOОН$.

Распределение электронной плотности в $KTiOPO_4$ — нелинейном оптическом материале — отличается рядом характерных черт [97]. Кристаллическая структура этого соединения построена из цепочек чередующихся искаженных октаэдров TiO_6 и тетраэдров PO_4 , образующих трехмерный анионный каркас. Геометрические искажения сопровождаются специфическими особенностями ДЭП. В тетраэдрах высоты пиков ДЭП на связях $P-O$ составляют $0,32-0,66 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, некоторые из них соедине-

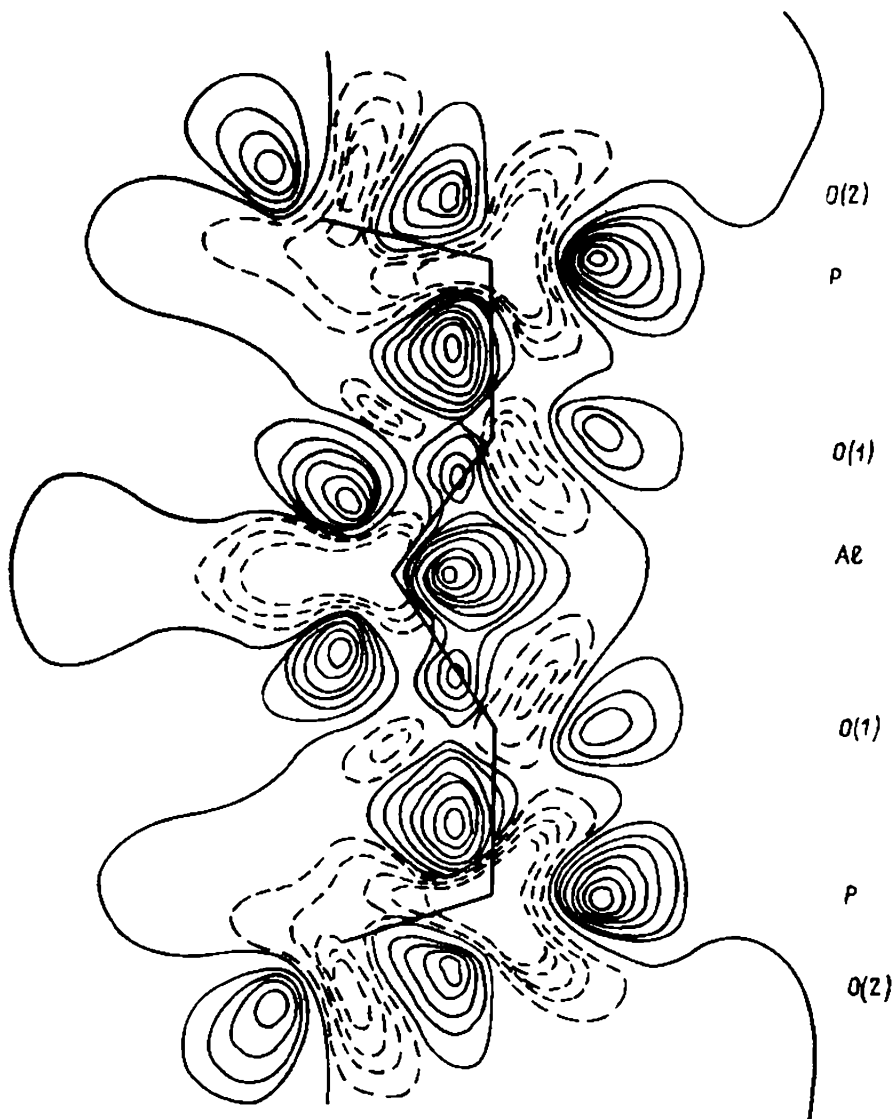


Рис. 25. 2D-DEDD-карта в плоскости P—O—Al—O—P кристалла AlPO_4 [96]. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

ны мостиками электронной плотности высотой $0,10\text{--}0,31 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. Максимумы пиков, как правило, смещены от линии связи и поляризованы в направлениях, перпендикулярных связям (рис. 26). Для атомов O в тетраэдрах можно предположить состояние гибридизации, промежуточное между sp^2 и sp^3 . ДЭП вблизи атома P весьма сложна и не укладывается в простую схему гибридизации, исходящую из минимального базиса валентных орбиталей, который не может передать значительную делокализацию электронов в рассматриваемом фрагменте.

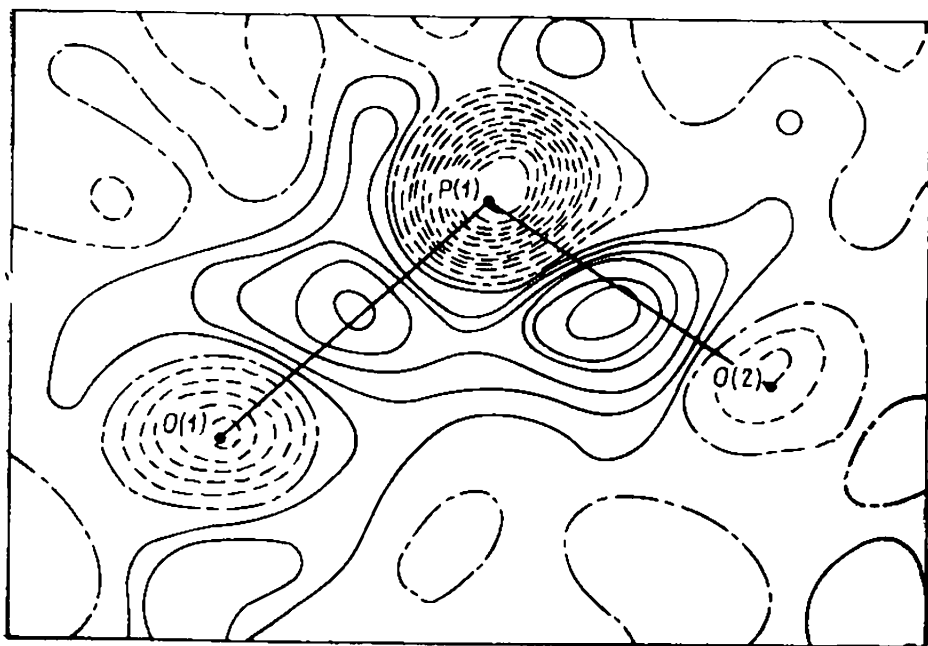


Рис. 26. 2D-DEDD-карты кристалла KTiOPO_4 [97] в плоскости, содержащей атомы $\text{O}-\text{P}-\text{O}$. Изолинии проведены через $0,10 \text{ э.А}^{-3}$

Оба рассмотренных выше кристалла не имеют центра симметрии и являются нелинейными оптическими материалами. Их свойства можно связать с наблюдаемой в этих соединениях делокализацией электронов между отдельными химическими связями. Так, величины оптических характеристик возрастают по мере того, как нарушается регулярный порядок этой делокализации (это эквивалентно возрастанию геометрических искажений в октаэдрах и тетраэдрах, образующих структуру). Отталкиваясь от этого, можно предположить, что потенциальные технологические нелинейные оптические материалы следует искать среди кристаллов, в которых наблюдаются указанные особенности РЭП. Синтез новых веществ должен также вестись с учетом этого обстоятельства.

Сказанное имеет общий характер и относится также к кристаллам с другой структурой. Рассмотрим, например, семейство формиатов. Как и предыдущие, эти соединения обладают полезными технологическими свойствами, в том числе и нелинейными оптическими. Так, одно из них — $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$ — проявляет пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства и обладает высокой лучевой прочностью [98]. В силу этого оно явилось предметом большого числа тщательных исследований [99—103]. РЭП изучалось также в $\alpha\text{-Ca}(\text{COOH})_2$ [104] и NaCOOH [105].

Обнаружено, что в ионе формиата все исследования приводят к картинам ДЭП, отличающимся с учетом температурных

Таблица 9

Высоты пиков (э. Å⁻³) деформационной электронной плотности в ионе формиата [105]

Область молекулы	Дифракционные данные				Неэмпирический расчет в расширенном базисе с поляризационными Функциями на связях (динамические ДЭП)		
	α -Ca(COOH) ₂ 100K, X-N	NaCOOH 120K, X-N	LiCOOH·H ₂ O 298K, X-N	LiCOOH·D ₂ O 298K, X-X	α -Ca(COOH) ₂ 100K	NaCOOH 120K	LiCOOH·H ₂ O 298K
C—H	0,40	0,45	0,20	0,15	0,45	0,45	0,30
C—O(1)	0,45	0,50	0,25	0,21	0,55	0,55	0,35
C—O(2)	0,25	0,50	0,30	0,21	0,55	0,55	0,35
Неподеленные электронные пары*	O(1)	0,30 и 0,35	0,20 и 0,15	0,10 и 0,20	0,45 и 0,40	0,45 и 0,40	0,35 и 0,30
	O(2)	0,45 и 0,40	0,20 и 0,15	0,15 и 0,20	0,45 и 0,40	0,45 и 0,40	0,30 и 0,30

*Первое значение указывает высоту для лепестка ДЭП, направленного в сторону связи C—H.

Таблица 10

Рассчитанные в рамках модели зарядов связи и квантовохимические и экспериментальные компоненты тензоров нелинейной оптической восприимчивости кристаллов семейства формиатов (10⁻⁹ CGSE) [98]

Соединение	Компонента тензора d_{ijk}	Расчет в рамках модели зарядов связей	Эксперимент (абсолютные значения)	Квантовохимический расчет
LiCOOH·D ₂ O	$\begin{cases} d_{311} \\ d_{322} \\ d_{333} \end{cases}$	0,25	0,24	-1,40
		-2,70	2,80	-0,24
		3,62	4,08	-3,80
Ba(COOH) ₂	d_{123}	-0,19	0,28	—
Sr(COOH) ₂	d_{123}	-2,10	1,90	—
Sr(COOH) ₂ ·2H ₂ O	d_{123}	-0,30	1,20	—
Y(H ₆ , Er)(COOH) ₂ ·2H ₂ O	d_{123}	0,33	0,40—0,60	—

эффектов не более чем на 2σ ($\sim 0,15 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) (табл. 9). Экспериментальные значения ДЭП вполне удовлетворительно согласуются с теоретическими. Расхождение наблюдается лишь в областях неподделенных электронных пар: в эксперименте соответствующие пики ДЭП всегда ниже. Основной вывод, следующий из сравнения данных разных работ, состоит в том, что, несмотря на различие в кристаллическом окружении, ион формиата сохраняет свои индивидуальные особенности и является достаточно стабильным элементом структуры. На рис. 27

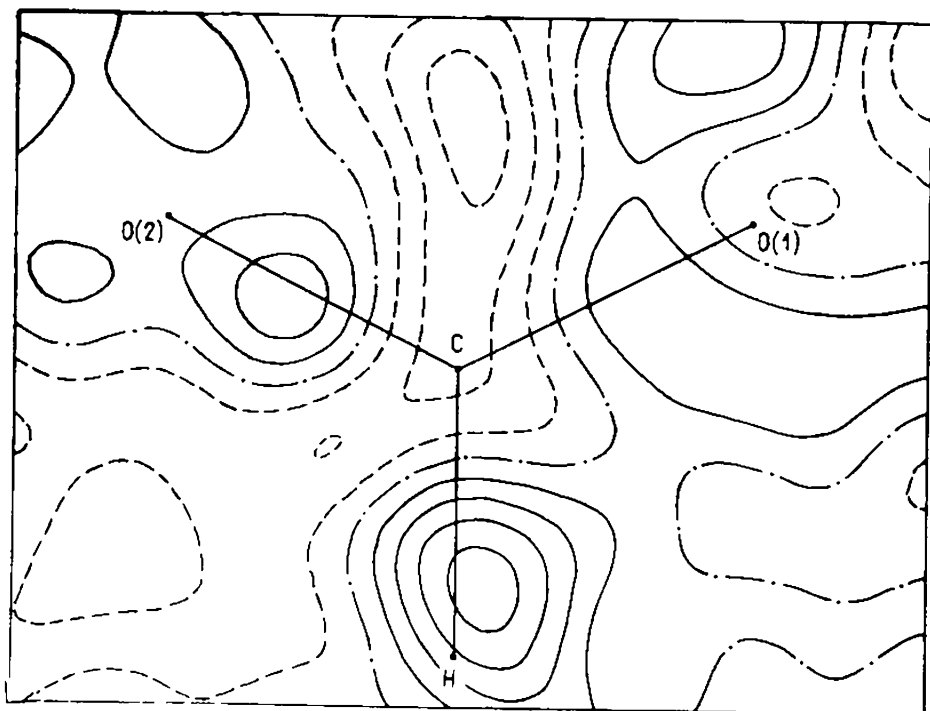


Рис. 27. 2D-DEDD-карта кристалла $\text{Li}(\text{COOH}) \cdot \text{D}_2\text{O}$ (среднеквадратичная плоскость через ион формиата). Изолинии проведены через $0,05 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ [100]

приведена карта ДЭП этого иона из работы [100]. Анализируя ее, можно видеть, что каждый из атомов О находится в состоянии гибридизации, близком к sp^2 (геометрическая конфигурация иона почти плоская). Форма неподделенных пар электронов обусловлена взаимодействием с окружением. Пики ДЭП на всех связях поляризованы в направлении, перпендикулярном линии связи, и несколько смещены от нее. Оценки формальных атомных зарядов в $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$ даны в работе [99] (см. также [1]).

Относительная неизменность РЭП в ионе формиата в разных соединениях использована в работе [98] для расчета нелинейных оптических свойств кристаллов семейства формиатов. В рамках диэлектрической теории химической связи Филлипса—

Ван-Вехтена [106], дополненной концепцией зарядов связей [98] (последние определялись интегрированием по объему валентной электронной плотности, полученной из дифракционных данных), рассчитаны оптические гиперполяризуемости химических связей в $\text{LiCOOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$. Затем на основе этих величин определены компоненты тензоров нелинейной оптической восприимчивости ряда кристаллических формиатов. Различия в этой структуре учитывали с помощью геометрических факторов, приводящих по-разному ориентированные связи к системе координат, связанной с элементарной ячейкой. Результаты вычислений, сведенные в табл. 10, подробно проанализированы в работе [98], где показано, что нелинейные свойства фрагментов кристаллов (например, иона $(\text{COOH})^-$) обусловлены как электронным строением отдельных связей, так и их взаимным расположением в элементарной ячейке. В безводных формиатах Sr и Ba природа нелинейных восприимчивостей различна. В $\text{Sr}(\text{COOH})_2$ она обусловлена главным образом свойствами связи $\text{C}=\text{O}$. В $\text{Ba}(\text{COOH})_2$ связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}$ дают почти одинаковые по абсолютной величине, но разные по знаку вклады.

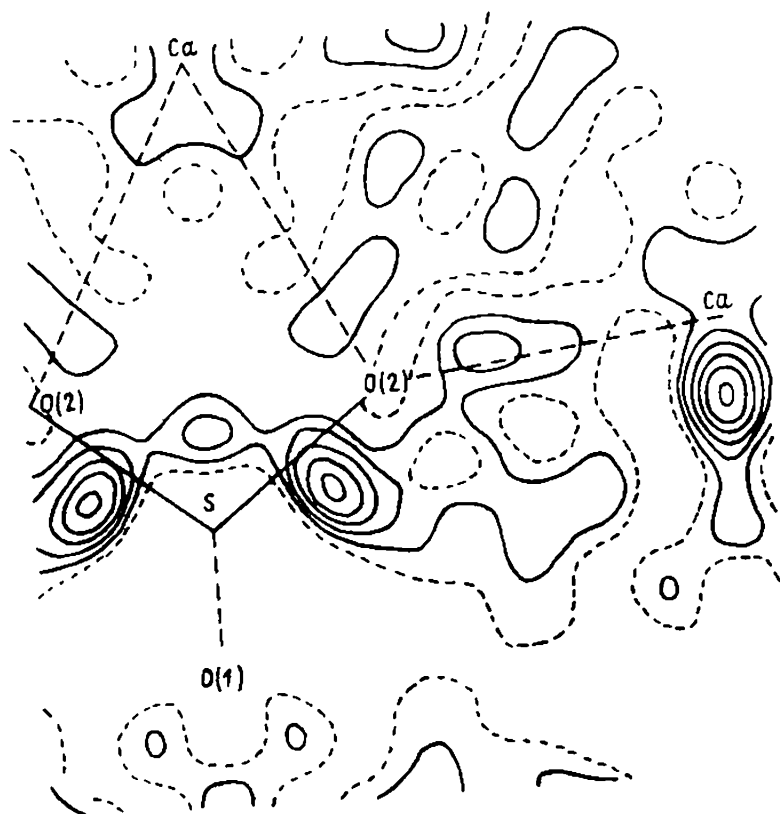


Рис. 28. 2D-DEDD-карта кристалла CaSO_4 в плоскости (010) [107]. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

В итоге этот кристалл имеет относительно наибольшую нелинейную оптическую восприимчивость. В $\text{Sr}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вклад связи C—H примерно в 4 раза меньше, чем связи C≡O. Молекула воды фактически не влияет на оптические свойства этого кристалла из-за ее специфического расположения в элементарной ячейке.

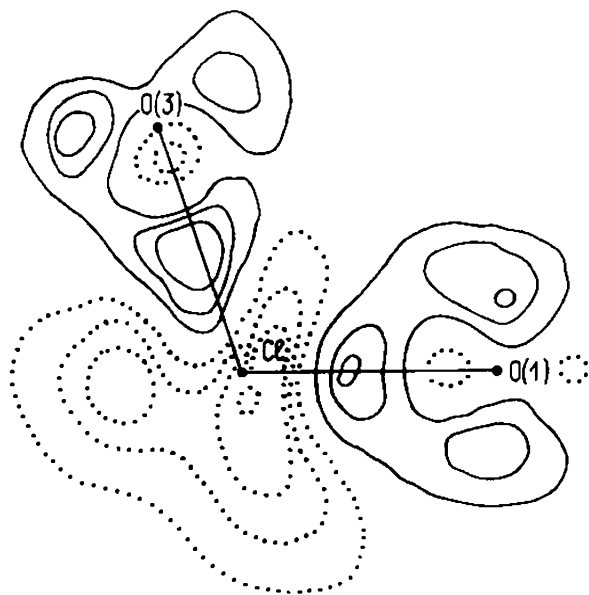
Результаты рассмотренных работ показывают, насколько полезна информация о РЭП для разработки моделей, позволяющих осуществлять кристаллохимический расчет свойств веществ.

В ангидрите CaSO_4 [107—108] неподеленные пары электронов O частично вовлечены в химическую связь в тетраэдре SO_4 : их пики не отделены от пиков на связях (см. рис. 28). Между атомами O и Ca^{2+} наблюдается небольшая положительная ДЭП, ее наличие показывает, что характер взаимодействия ионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ и Ca^{2+} не чисто ионный. В то же время электронная плотность катиона поляризована по направлению к аниону; это должно сопровождаться возникновением у него дипольного момента, но достоверно оценить его по дифракционным данным не удалось.

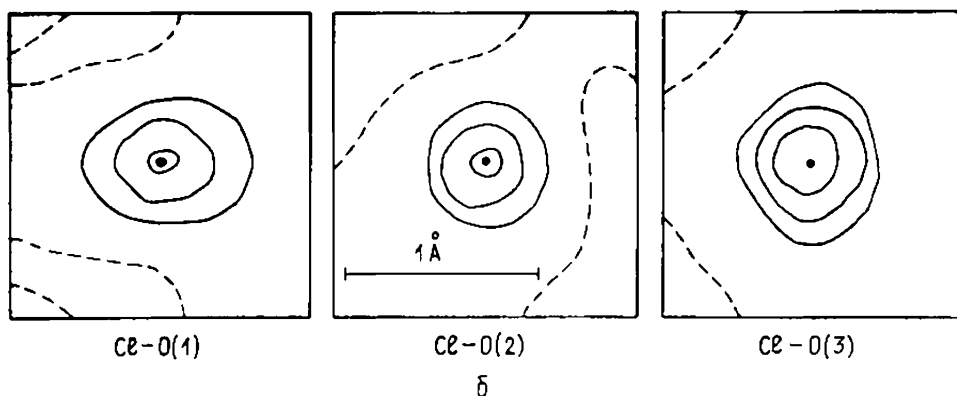
Соли, содержащие анионы ClO_4^- и ClO_3^- , изучались в работах [109—113]. Найдено, что в тетраэдре ClO_4^- высоты пиков на связях Cl—O колеблются в пределах 0,1—0,35 э·Å⁻³ (рис. 29,а). Пики ДЭП в поперечном к связи сечении имеют почти сферическую форму (рис. 29,б). Отчетливо проявились пики неподеленных электронных пар атомов O величиной 0,1—0,2 э·Å⁻³; их положения во всех случаях позволяют связать их с орбиталью p-типа, перпендикулярной линии связи. Таким образом, в рассматриваемом анионе гибридизация орбиталей незначительна. В целом, РЭП в анионе ClO_4^- мало меняется от соединения к соединению: избыточный электронный заряд на нем оценен в ~1,0 э [111].

Соли со сложными серосодержащими анионами изучались в работах [114, 115]. Интерес представляли характер химической связи в анионе и особенности взаимодействия его с катионом. Обнаружено, что пики ДЭП на связях S—O под действием поля катионов несколько смещены от линии связи, они имеют высоту 0,3—0,4 э·Å⁻³ и соединены мостиками электронной плотности, расположенными внутри угла O—S—O. Последнее наблюдение объясняет укорочение длины связи S—O в сульфатах. Атомы S в анионе $[\text{S}_2\text{O}_6]^{2-}$ [114] образуют σ-связь, детали которой до конца не установлены. По некоторым данным [114] пик ДЭП на связях S—S раздваивается, как это было обнаружено ранее в S_8 [14], но этот вопрос требует дополнительного исследования, так как в тиосульфатах NaS_2O_3 и $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ такого раздвоения не обнаружено [115].

Пример так называемого специфического (дополнительного) взаимодействия молекул или их фрагментов в кристаллах дан в



a



Cl-O(1)

Cl-O(2)

Cl-O(3)

b

Рис. 29. 2D-DEDD-карты кристалла KClO_4 [112]:

a — в плоскости, содержащей атомы $\text{O}(1)-\text{Cl}-\text{O}(3)$; б — перпендикулярно химическим связям. Изолинии проведены через $0,1 \text{ э-А}^{-3}$.

Пунктир — линии отрицательной плотности

работе [116] для нитрата тиотритиазила $\text{S}_4\text{N}_3\text{NO}_3$. Циклический катион тиотритиазила S_4N_3^+ в различных соединениях взаимодействует с электронодонорными атомами (O, Cl, J, Br) таким образом, что в кристалле они образуют укороченные межмолекулярные контакты с парами атомов S. Это взаимодействие описывается как слабая двухэлектронная трехцентровая связь с частичным переносом заряда. При этом донорные атомы приближаются к атомам S в плоскости, содержащей эти атомы и образуемые ими химические связи. Особенности РЭП при таком взаимодействии в $\text{S}_4\text{N}_3\text{NO}_3$ и исследованы в работе [116].

В этом соединении пик ДЭП в дисульфидной группе ($\sim 0,31 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) смещен к центру кольца (рис. 30). Выше и ниже плоскости кольца ДЭП вблизи этого фрагмента делокализована, что указывает на участие π -электронов во взаимодействии атомов S—S. Плотность перекрытия между атомами O(1) и S не превышает экспериментальной погрешности, равной $0,05 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. В то же время неподеленные электронные пары атома O(1) сильно поляризованы по направлению к S(1); это находит отражение в укорочении расстояния S(1)—O(1) на $0,07 \text{ А}$ по сравнению с S(2)—O(1).



Рис. 30. 2D-DEDD-карта в плоскости тиотриазильного кольца в кристалле $\text{S}_4\text{N}_3\text{NO}_3$ [116]. Изолинии проведены через $0,05 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

Расчет дипольных моментов и зарядов фрагментов S_4N_3^+ и NO_3^- по данным [116] показал, что в кристалле существует перенос электронного заряда от нитрат-иона к тиотриазильному кольцу. Последнее поляризовано так, что дисульфидная группа отрицательна. В терминах орбиталей этот эффект и объяснялся ранее как донорно-акцепторное взаимодействие неподеленных пар электронов O и свободных орбиталей S. Таким образом, эксперимент показал правомерность имеющегося теоретического

описания укороченных межмолекулярных контактов типа S...O.

Соли борных кислот — бораты — образуют группу своеобразных в кристаллохимическом отношении соединений. Для атома бора в них характерна как тройная, так и четверная координация атомами кислорода. На рис. 31а,б показана ДЭП вблизи

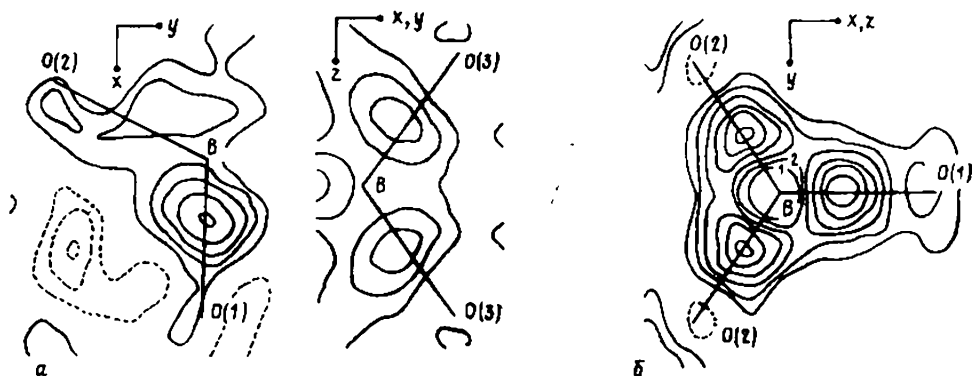


Рис. 31. 2D-DEDD-карты в кристаллах: а— $Mg_3(BO_3)_2$ и б— $MgAlBO_4$ [117].
Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

атома бора в $MgAl(BO)_4$ с четверной и в $Mg_3(BO_3)_2$ с тройной координацией В, а в табл. 11 приведены соответствующие значения длин связей, эффективных зарядов атомов, полученных интегрированием по объему, и радиусов наилучшего разделения [117]. Эти данные подтверждают предположение Полинга о смешанном ионно-ковалентном характере связей В—О в боратах.

Таблица 11

Характеристики атомов В в кристаллах $MgAl(BO_4)$ и $Mg_3(BO_3)_2$ [117]

Соединение	Длина связи, Å			Заряд на атоме В, э	Радиус наилучшего разделения, Å
	В—О (1)	В—О (2)	В—О (3)		
$MgAlBO_4$	1,4383	1,5832	1,4834	+2,41	0,62
$Mg_3(BO_3)_2$	1,3773	1,3941	—	+2,56	0,54

Интересные результаты получены при изучении РЭП и градиента электрического поля в кристалле $LiBO_2$ [118]. На карте ДЭП этого соединения имеются остаточные пики электронной плотности величиной $0,6-0,7 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, указывающие на существенную ковалентность связи В—О. Для выяснения деталей электростатического взаимодействия между ионами Li и цепоч-

кой из бор-кислородных треугольных пирамид по данным рентгеновского дифракционного эксперимента построены карты деформационного потенциала ($\delta\phi$) и значений модуля деформационного электрического поля $|\delta E|$ в плоскости атома Li и двух неэквивалентных атомов кислорода O(1) и O(2) (рис. 32).

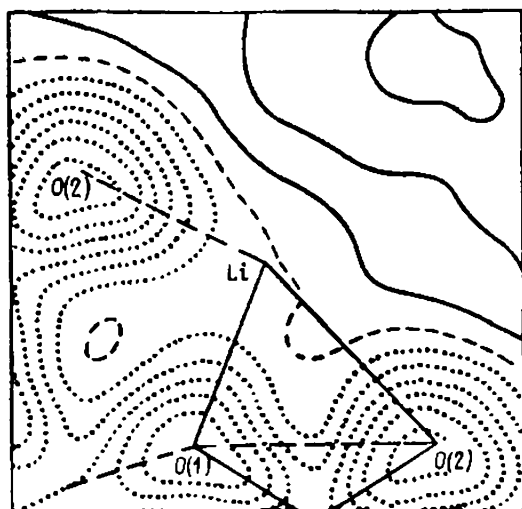


Рис. 32. 2D-PEDD-карта кристалла LiBO₂ [118] (плоскость Li—O(1)—O(2)). Интервал между линиями 0,1 э·А⁻¹. Пунктир — линии отрицательной плотности

Оказалось, что электронный потенциал в окрестности атома O(2) несколько выше, чем в окрестности атома O(1); это согласуется с большей величиной формального заряда O(2) по сравнению с O(1).

7. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Некоторые соединения, рассмотренные выше, в сущности относятся к координационным. Так, кристаллы со структурой перовскита KMF_3 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) [56—59] являются примером соединений, в которых образуются правильные октаэдрические узлы MF_6 . Примером центрального атома металла в тетраэдрическом окружении является Co^{2+} в $CoAl_2O_4$ [69].

Обратимся теперь к более сложным координационным системам, образование которых сопровождается значительной перестройкой энергетических уровней переходного иона и приводит к появлению особых физико-химических свойств.

Особенности электронного строения донорно-акцепторных и дативных химических связей и взаимное влияние лигандов можно проанализировать на примере нитропруссиды натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ [119], принадлежащего к классу широко исследуемых в координационной химии квазиоктаэдрических

ких комплексов переходных металлов типа MLX_5 . Атом Fe в анионе (лежащий на 0,185 Å выше плоскости, проходящей через экваториальные атомы C) имеет искаженную октаэдрическую координацию с нитрозильной и цианогруппой C(1)N(1) в аксиальных позициях и четырьмя цианогруппами — в экваториальных. Кристаллографическая зеркальная плоскость симметрии, в которой находятся атом Fe и аксиальные лиганды, является биссектральной для экваториальных лигандов. Нитрозильная группа изогнута на 4° и отклонена в зеркальной плоскости от оси z , идущей в направлении N(1)—C(1)—Fe. Это нарушает симметрию C_{4v} , понижая ее до C_s . Карта ДЭП в плоскости t приведена на рис. 33 (средняя погрешность

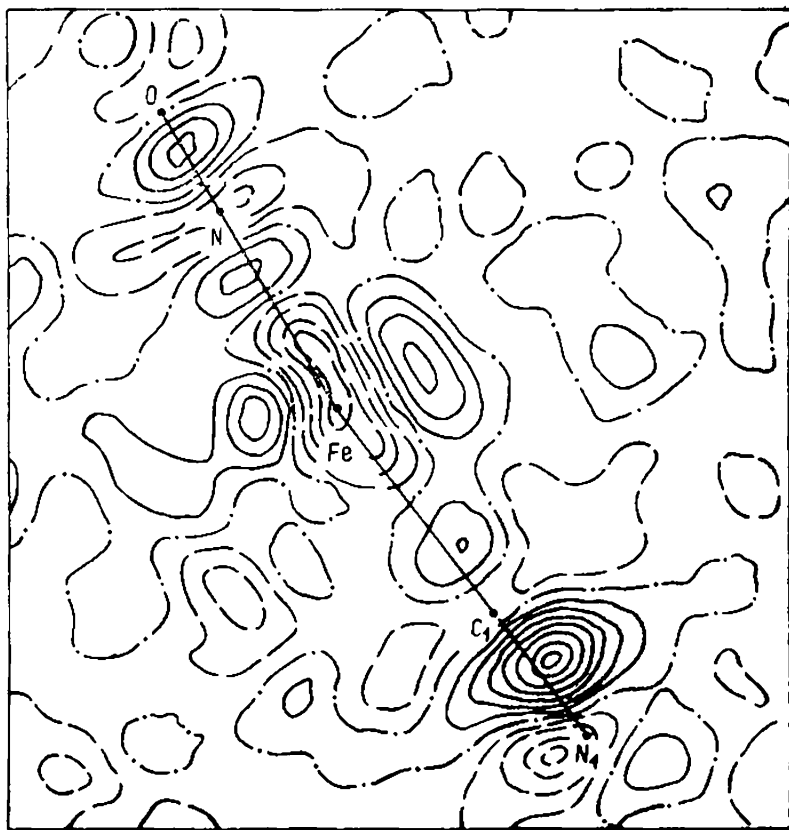


Рис. 33. 2D-DEDD-карта кристалла $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ в плоскости, содержащей атомы N(1)—C(1)—Fe—N—O [119]. Изолинии проведены через $0,10 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

$0,04 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$). На ней виден минимум ДЭП ($-0,4 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$), вытянутый на $\sim 2 \text{ Å}$ вдоль оси z (он также вытянут на $\sim 1,5 \text{ Å}$ вдоль экваториальных связей); центр его смещен в сторону группы NO. Перпендикулярно линии связи C(1)—Fe—N обнаружены избыточные пики ДЭП высотой $\sim 0,3 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, лежащие вблизи

Fe. На связи Fe—NO имеется пик высотой $0,2 \text{ э. \AA}^{-3}$, смещенный к атому N, центр его тяжести сдвинут внутрь угла N—Fe—C(2). Высоты других избыточных пиков ДЭП на связях составляют: N—O $0,35 \text{ э. \AA}^{-3}$, Fe—C(1) $0,16 \text{ э. \AA}^{-3}$, C(1)—N(1) $0,7 \text{ э. \AA}^{-3}$. Все перечисленные пики вытянуты перпендикулярно связям. Позади атома N(1) виден пик высотой $0,16 \text{ э. \AA}^{-3}$, а позади атома O наблюдается почти нулевая ДЭП. Таким образом, эксперимент показывает, что неподеленная пара электронов атома O, находящаяся в молекуле NO на гибридной *sp*-орбитали, сильно делокализована. Это можно истолковать, как свидетельство выравнивания плотности валентных электронов в нитрозильном лиганде, вызванного увеличением в комплексе эффективной электроотрицательности атома N.

Если принять для аниона симметрию C_{4v} , то в терминах молекулярных орбиталей положительные пики вблизи атома Fe можно связать с занятой d_{xy} -орбиталью этого атома, сохраняющей в основном атомный характер. Удлиненный минимум вокруг атома Fe отвечает вакантной орбитали d_{z^2} , участвующей в донорно-акцепторном взаимодействии с аксиальными лигандами. Тройной связи Fe—NO (ее можно описать как состоящую из донорно-акцепторной σ -связи между d_{z^2} -АО Fe и гибридной *sp*-орбиталью NO, занятой неподеленной электронной парой, и двух π -связей между d_{xz} - и d_{yz} -АО атома Fe и π_x^* - и π_y^* -орбиталями нитрозильного лиганда) на рис. 33 соответствует пик ДЭП на линии Fe—N. Форма этого пика, а также минимума вблизи атома N свидетельствует о существенном вкладе в эту связь π -компоненты. Заметим, что удаление электрона с π^* -орбитали молекулы NO при координации упрочняет связь N—O и ее длина уменьшается с 1,151 до 1,130 Å.

Как установлено в работе [119], связь между атомом Fe и экваториальными лигандами осуществляется свободной $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью металла и σ -МО цианогрупп, причем наклон группы NO приводит к смещению пиков ДЭП на этих связях «наружу» угла C(2)—Fe—C(3). Из-за различного транс-влияния лигандов NO и CN высоты этих пиков несколько превышают высоту пика ДЭП на связи Fe—C(1).

Другой результат исследования [119] состоит в следующем. Сильное дативное взаимодействие с аксиальными лигандами приводит к смещению электронов заполненных d_{xz} - и d_{yz} -орбиталей Fe на π^* -МО лигандов. Этому соответствует и отклонение лиганда NO от оси z . Соответствующее уменьшение электронных заселенностей t_{2g} -орбиталей проявилось на картах в виде малой величины ДЭП ($0,04$ — $0,09 \text{ э. \AA}^{-3}$) в отвечающих этим орбиталям областях пространства. Это подтверждают квантово-химические данные о том, что в нитропруссиде натрия низшей вакантной является орбиталь d_{z^2} атома Fe.

Описанные выше особенности электронного строения аниона приводят к наличию на ядре атома Fe градиента электрического поля. Создаваемое им квадрупольное расщепление велико и нитропруссид натрия используется для калибровки шкал в мессбауэровской спектроскопии.

Видное место в числе объектов исследования РЭП занимают комплексы металлов с органическими лигандами, в том числе и биологически активные соединения. Интерес к их электронному строению вызван, в частности, тем, что оно является важнейшим фактором для понимания отдельных стадий важных биологических, каталитических и других реакций. РЭП в этих соединениях изучается дифракционными методами лишь недавно (см. табл. 1), однако уже сейчас полученные результаты позволяют прояснить конкретные химические вопросы, оставшиеся ранее дискуссионными или неясными. Так, важным моментом в понимании функциональных свойств биологических объектов является изучение состояния ионов переходных металлов в металлопорфиринах и других аналогичных модельных системах. Данные различных физических методов и теоретических расчетов здесь зачастую противоречивы [120] и дифракционный подход оказывается полезным для правильного описания на квантовомеханическом уровне некоторых деталей функционирования биологических систем. В табл. 12

Таблица 12

Электронные заселенности $3d$ -орбиталей ионов переходных металлов в некоторых порфириновых и фталоцианиновых комплексах [119—122]

Орбиталь	Фталоцианин Fe^{II}	Метоксид (м-тетрафенилпорфиринато) Co^{II}	м-Тетрафенилпорфиринато Fe^{III}
$d_{x^2-y^2}$	0,70 (7)	1,0 (2)	1,04 (6)
d_{z^2}	0,93 (6)	1,0 (2)	1,07 (6)
d_{xz}, d_{yz}	2,12 (7)	3,7 (2)	1,81 (8)
d_{xy}	1,68 (10)	1,3 (2)	1,08 (6)

представлены электронные заселенности $3d$ -орбиталей атомов Co и Fe, полученные из мультипольного анализа РЭП (мезо-тетрафенилпорфиринато) Co^{II} [121], фталоцианина Fe^{II} [120] и метоксида (мезо-тетрафенилпорфиринато) Fe^{III} [12]. В частности, для фталоцианина Fe^{II} , где переходный ион находится в промежуточном спиновом состоянии, найдено, что электронные заселенности орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и d_{z^2} относятся как 2 : 2,6 : 1,1. Это показывает, что в соответствии с интерпретацией мессбауэровских спектров и результатов квантовохимического расчета, изложенной в работе [123], главный вклад в основное состояние катиона дает состояние 3E_gA . Отметим, что взаимодействие Fe—N носит ковалентный характер, поэтому

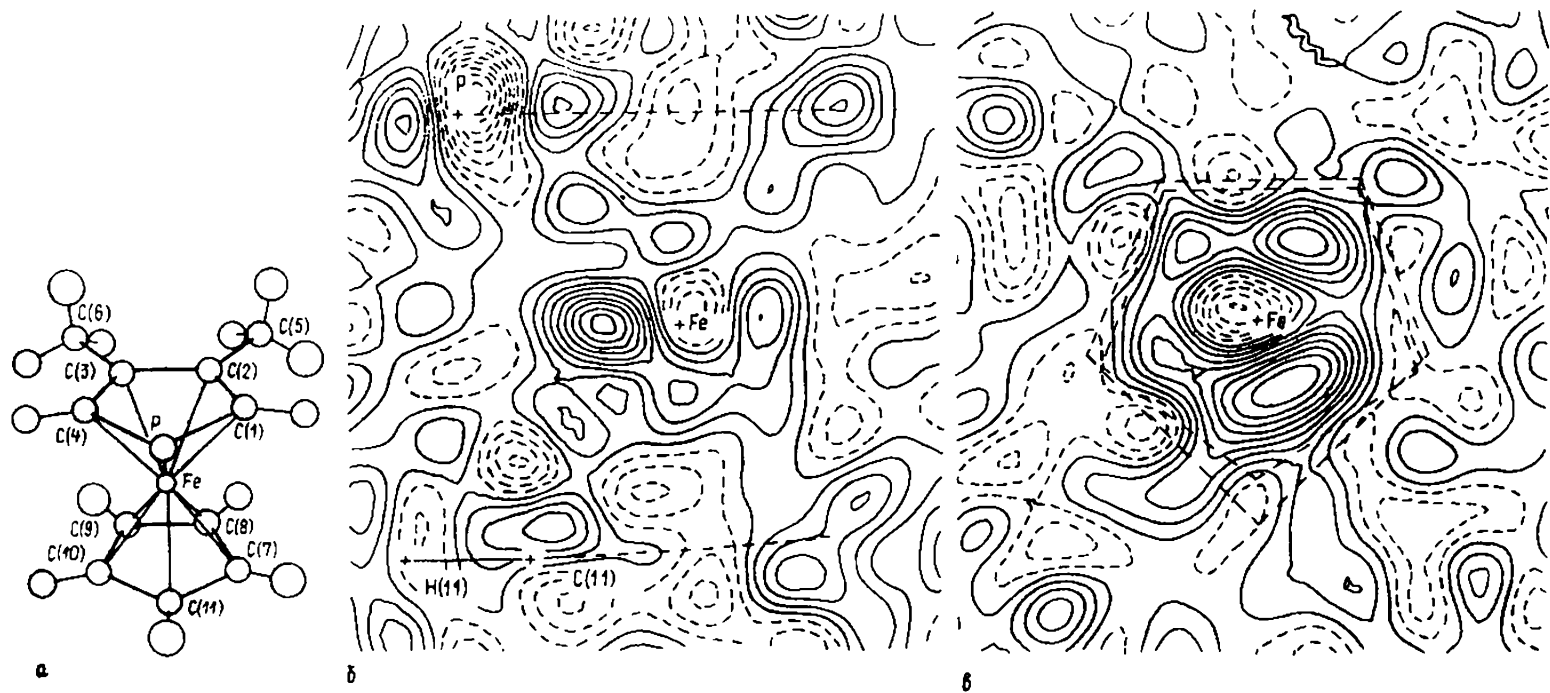


Рис. 34. Расположение атомов (а) и электронное строение (б, в) кристалла $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Fe}$ [125]:
 $2D\text{-DEDD}$ -карты в экваториальной плоскости (б) и перпендикулярно ей (в). Интервал между линиями $0,1 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

простая теория кристаллического поля, использовавшаяся при получении указанных результатов, применима здесь лишь со значительными оговорками.

С учетом этого, дифракционные данные в дополнение к магнитным показывают, что в рассматриваемых соединениях Co^{II} находится в почти низкоспиновом, а Fe^{III} — в высокоспиновом состоянии. В работах [119—122] из дифракционных данных были также получены оценки величины градиента электрического поля на ядрах переходных металлов. Они оказались в близком соответствии с результатами метода ядерного квадрупольного резонанса. Это свидетельствует о достоверности полученных экспериментальных данных по РЭП в таких сложных системах, как металлопорфирины.

Другое подтверждение сказанному дает экспериментальное и теоретическое (дискретно-вариационным X_α -методом) исследование (5,10,15,20-тетраметилпорфиринато) Ni^{II} , проведенное в работе [124]: здесь синтезы ДЭП оказались весьма близкими друг другу.

Укажем, что во всех изученных металлопорфинах РЭП в пиррольном кольце обладает высокой степенью переносимости от соединения к соединению.

Остановимся теперь на одном из металлоорганических соединений — диметилфосфаферроцене $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-PC}_4\text{H}_2\text{-}(\text{CH}_3)_2]\text{Fe}$ [125]. Химические и спектроскопические данные свидетельствовали, что для этого комплекса характерна ароматичность гетероциклического фрагмента и представляло интерес выяснить, связан ли электрофильный характер атома фосфора с делокализацией его неподеленной электронной пары. Построенные при 74 К карты ДЭП (рис. 34) показывают, что в плоскости диметилфосфолильного кольца вне его вблизи атома Р наблюдается пик высотой 0,82(17) э.А⁻³. Этот пик достаточно хорошо локализован и может быть интерпретирован лишь как проявление неподеленной пары электронов этого атома.

Таким образом, фосфор ведет себя как двухкоординированный атом несмотря на наличие пиков ДЭП на связи Р—Fe (рис. 34). Этот вывод хорошо согласуется с химическим поведением Р. В то же время возникает вопрос, как увязать локализацию неподеленных пар Р и его слабый нуклеофильный характер? Вероятно ответ может быть получен лишь на основании полного анализа свойств соединений трехвалентного Р в рамках современной техники химической реакционной способности. Работа [125] дает для этого некоторые экспериментальные данные.

Характер расположения пиков ДЭП вокруг атома Fe (аккумуляция их в экваториальной плоскости и перпендикулярно ей — рис. 34 б, в) позволяет сделать вывод, что орбитали d_{z^2} , d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ атома Fe заселены электронами в большей степени, чем орбитали d_{xz} и d_{yz} . В этом отношении фосфаферроцен

подобен ферроцену, в котором заселенности $3d$ -орбиталей согласно анализу по Малликену равны $(z^2)^{1.93}$, $(xy) = (x^2 - y^2)^{1.86}$, $(xz = yz)^{0.43}$.

Приципиальный интерес представляет изучение биядерных комплексных соединений переходных металлов с кратными связями металл—металл. Характер химической связи между переходными ионами здесь разительно отличен и от простой картины, наблюдаемой в ковалентных связях легких атомов, не имеющих d -электронов, и от связей металл—лиганд. В частности, наблюдаемое большое различие в длинах четверных связей $M-M$ (0,7 Å) свидетельствует о том, что РЭП в разных соединениях с такими связями может иметь существенно разные детали [126]. Чтобы понять специфику ДЭП в подобных соединениях, понадобились широкие экспериментальные и теоретические исследования. Рассмотрим здесь некоторые из них. Вначале остановимся на дигидрате дихромового тетраацетата $Cr_2(O_2C_2H_3)_4 \cdot 2H_2O$ [127]. В этом кристалле молекула лежит в кристаллографическом центре инверсии и имеет собственную симметрию D_{4h} . Это позволило получить достаточно точные результаты усреднением экспериментальных ДЭП по химически эквивалентным областям молекулы. По классическим воззрениям в этом соединении с расстоянием $Cr-Cr$ 2,36 Å реализуется четверная связь металл—металл; 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 порядок свя-

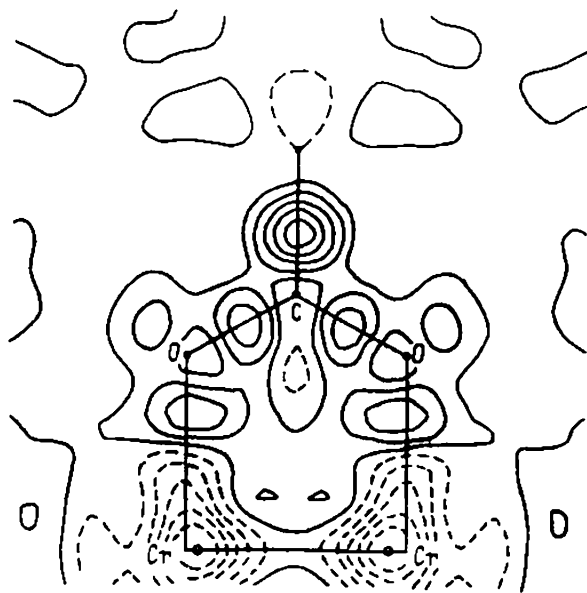


Рис. 35. Фрагмент $2D$ - $DEDD$ -карты кристалла $Cr_2(O_2C_2H_3)_4 \cdot 2H_2O$ [127]. Изолинии проведены через $0,10 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

зи лишь отражает тот факт, что ее можно формально описать четырьмя молекулярными орбиталями, занятыми восемью электронами. Экспериментальные данные показали (рис. 35), что ДЭП в области σ -связи Cr—Cr диффузна и существенно меньше, чем на связях Cr—O, C—O и C—N ($0,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$, погрешность $0,02 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$), в то же время проявляются несколько большие пики ($0,12\text{--}0,3 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$) в области π - и δ -связей. Эти данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами ДЭП в $\text{Cr}_2(\text{HCO}_2)_4$ в расширенном базисе с учетом конфигурационного взаимодействия [128]. Расчеты помогают также понять наблюдаемые детали ДЭП. В табл. 13 дано сравнение элект-

Таблица 13

Электронные заселенности d -орбиталей металлов в некоторых биядерных комплексах по данным неэмпирических квантовохимических расчетов [127]

Орбиталь	Сферически симметричный атом Cr	Молекула $\text{Cr}_2(\text{COOH})_4$	Сферически симметричный атом Mo	Молекула $\text{Mo}_2(\text{COOH})_4$
d_{xy}	1,0	1,069	3,0	3,052
d_{xz}	1,0	1,010	3,0	2,999
d_{yz}	1,0	1,010	3,0	2,999
d_{x^2}	0,667	0,219	2,0	1,608
d_{y^2}	0,667	0,219	2,0	1,608
d_{z^2}	0,667	0,715	2,0	2,087

- Примечания. 1. Электронные конфигурации сферических атомов: Cr— $3d^5 4s^1$, Mo— $3d^5 4d^5 5s^1$.
 2. Для удобства сравнения e_g -орбитали разделены на 3 (а не на 2, как обычно) компоненты; т.е. приведенные заселенности относятся к системе из 6 орбиталей.
 3. Орбиталь z направлена вдоль линии металл-металл.

ронных заселенностей $3d$ -орбиталей Cr в отдельном атоме (сферически усредненном) и в молекуле. Видно, что заселенность d_{z^2} -орбитали, образующей σ -связь, изменяется при образовании молекулы очень незначительно, поэтому пики ДЭП в соответствующей области малы. Более заметное изменение заселенностей других орбиталей сопровождается появлением пиков ДЭП вдали от линии связи. Особо следует отметить, что в молекуле валентная $4s$ -орбиталь сильно диффузна и это также уменьшает ДЭП в центре связи Cr—Cr. Заметим также, что надежно установить все особенности строения $4s$ -орбитали дифракцией рентгеновских лучей затруднительно.

При учете конфигурационного взаимодействия [128] оказалось, что значительный вклад в энергию структуры вносит конфигурация $\sigma^2 \delta^2 \delta^* \sigma^* 2$. Вес сильно связывающей конфигурации уменьшает формальный порядок связи, увеличивая ее длину.

Детали ДЭП в $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$ [129] в области связи Mo—Mo, длина которой $2,10 \text{ Å}$, качественно схожи с описанной вы-

ше картины. Однако здесь обнаружены более мощные пики ДЭП в центре ($0,2 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) и в стороне ($0,4 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$) от линии связи Mo—Mo. Данные об изменении электронных заселенностей орбиталей переходного иона в табл. 13 позволяют утверждать, что приведенное для $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ объяснение большей ДЭП в области π - и δ -связей справедливо и в рассматриваемом случае. Далее, в этом соединении было найдено, что переток заряда от Mo к соседним атомам сопровождается возникновением вблизи атома Mo отрицательных минимумов ДЭП в направлениях, отвечающих понижению электронной плотности на антисвязывающей $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, что характерно для иона в кристаллическом поле с симметрией O_{4h} . Это также отражают данные табл. 13. Экспериментальные ДЭП хорошо согласуются с теоретическими, за исключением областей, примыкающих к положению атомов Mo: здесь эксперимент показал избыточную ДЭП, не нашедшую объяснения. Включение в расчет конфигурационного взаимодействия изменений в результате не внесло. Следует отметить, что в этом соединении, в отличие от предыдущего, вес конфигурации основного состояния $\sigma^2\pi^4\delta^2$ составляет 66% и учет возбужденных конфигураций ДЭП практически не меняет.

РЭП в «сверхкороткой» четверной связи $\text{Cr} \equiv \text{Cr}$ в $[\text{Cr}_2(\text{mhr})_4]$ ($\text{mhr} = \mu$ - $(2\text{-гидрокси-6-метилпиридин})$) с расстоянием $\text{Cr}—\text{Cr}$ $1,879 \text{ \AA}$ при 74 K было подробно изучено в работе [130]. Здесь, в центре связи $\text{M}—\text{M}$ обнаружен мощный пик ДЭП величиной $0,41 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, который распространяется на π - и δ -области (рис. 36, а) и настолько диффузен, что связан мостиками ДЭП величиной $0,15 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$ с пиками на связях металл—лиганд. Как показал теоретический расчет $\text{Cr}_2[\text{HR}(\text{CH}_2)_2]_4$, δ -компонента в такой четверной связи относительно невелика, главную роль играют σ - и π -взаимодействия.

По направлению к лигандам лежат отрицательные области глубиной около $-0,37 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$, указывающие на более низкую электронную заселенность $d_{x^2-y^2}$ -орбитали по сравнению с орбиталью d_{xy} . Именно поэтому $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь и служит акцептором для неподделенных электронных пар лигандов, способствуя образованию донорно-акцепторной связи. Теоретическая статическая ДЭП, построенная с учетом конфигурационного взаимодействия (вес конфигурации $\sigma^2\pi^4\delta^2$ составляет 55%), (рис. 36, б) хорошо согласуется с экспериментальной: например, пик на связи $\text{M}—\text{M}$ здесь составляет $0,30 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$. В обоих случаях наблюдаются пики избыточной плотности на продолжении линии этой связи ($0,3—0,45 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$), по мнению авторов [130], из-за сжатия $3d$ - и $3s$ -оболочек. Такие пики наблюдались и в $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_4$, но там интерпретировать их не удалось.

Таким образом, эксперимент показывает, что формально одинаковые четверные связи $\text{M} \equiv \text{M}$, наряду с общими чертами

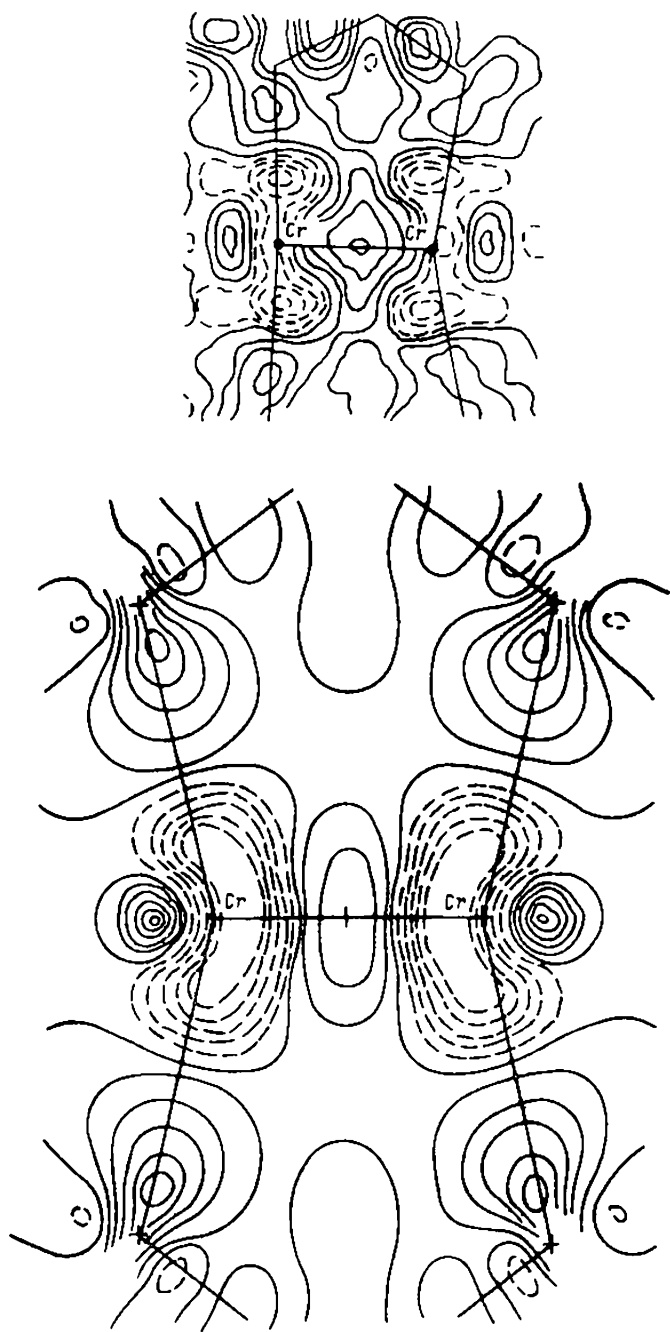


Рис. 36. Экспериментальная для $C_2(mhp)_4$ (а) и теоретическая для $C_2[H_2P(CH_2)_2]_4$ (б) 2D-DEDD-карты [130]. Изолинии проведены через $0,05 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$

имеют характерные особенности, связанные с конкретным составом и структурой соединения. Этот вывод подтверждают и дополняют теоретические расчеты. Рассмотренные выше случаи показывают тенденцию роста высоты пика ДЭП 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 атомов металла и типа лиганда; это приводит к изменению угла «лиганд—металл—металл», изменяя геометрию соединения в целом. Учет межэлектронного взаимодействия в биядерных комплексах, существенно понижая энергию системы, по-разному проявляется на ДЭП в разных соединениях, иногда приводя лишь к изменениям в несущественных деталях; этот вопрос подробно обсуждается в работе [1].

Интересные результаты получены и при исследовании координационных соединений, не содержащих переходных ионов. Примером может служить кристалл $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ [131]. Молекула этого соединения с предполагаемым (по Джиллеспи) размещением неподеленной электронной пары как третьего «лиганда» в экваториальной плоскости содержит Te в формальном состоянии окисления +4 и имеет геометрию искаженной тригональной бипирамиды. Судя по ДЭП, неподеленная пара электронов Te действительно занимает третье экваториальное положение в бипирамиде (рис. 37, а) и одновременно частично участвует в слабой химической связи с двумя атомами Cl соседних молекул. Пик ДЭП неподеленной пары несимметричен относительно экваториальной плоскости, смещение его центра тяжести к мостиковому атому Cl(2) (рис. 37, б) объясняется совокупностью электронных и стерических факторов в кристалле. Для фрагмента $\text{H}_3\text{C}-\text{Te}\dots\text{Cl}'(2)$ в экваториальной плоскости характерны транс-расположение пиков ДЭП и отклонение угла между ними от 180° . Межмолекулярные расстояния $\text{Te}\dots\text{Cl}'(2)$ укорочены (по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов: они составляют 3,412 и 3,478 Å), в результате Te оказывается в псевдооктаэдрическом окружении. Такая картина отвечает модели, описывающей взаимодействие $\text{Te}\dots\text{Cl}'$ как донорно-акцепторное, с участием σ^* -орбитали центрального атома Te в качестве акцептора электронов.

Проанализировав асимметрию ДЭП неподеленных электронных пар мостиковых атомов Cl(2), авторы [118] заключили, что связывающим орбиталям можно приблизительно приписать sp^2 -гибридный характер, тогда несвязывающие p -орбитали перпендикулярны плоскости гибридизации. Поляризация неподеленных пар Cl(1) обусловлена электростатическими эффектами. Таким образом, сопоставляя картину ДЭП вблизи Cl(1) и Cl(2), можно увидеть, что электростатическое взаимодействие и слабая химическая связь по-разному проявляются в деталях ДЭП.

Отметим, что выше, были рассмотрены лишь отдельные примеры исследований по пространственному электронному строению координационных соединений. В последнее время

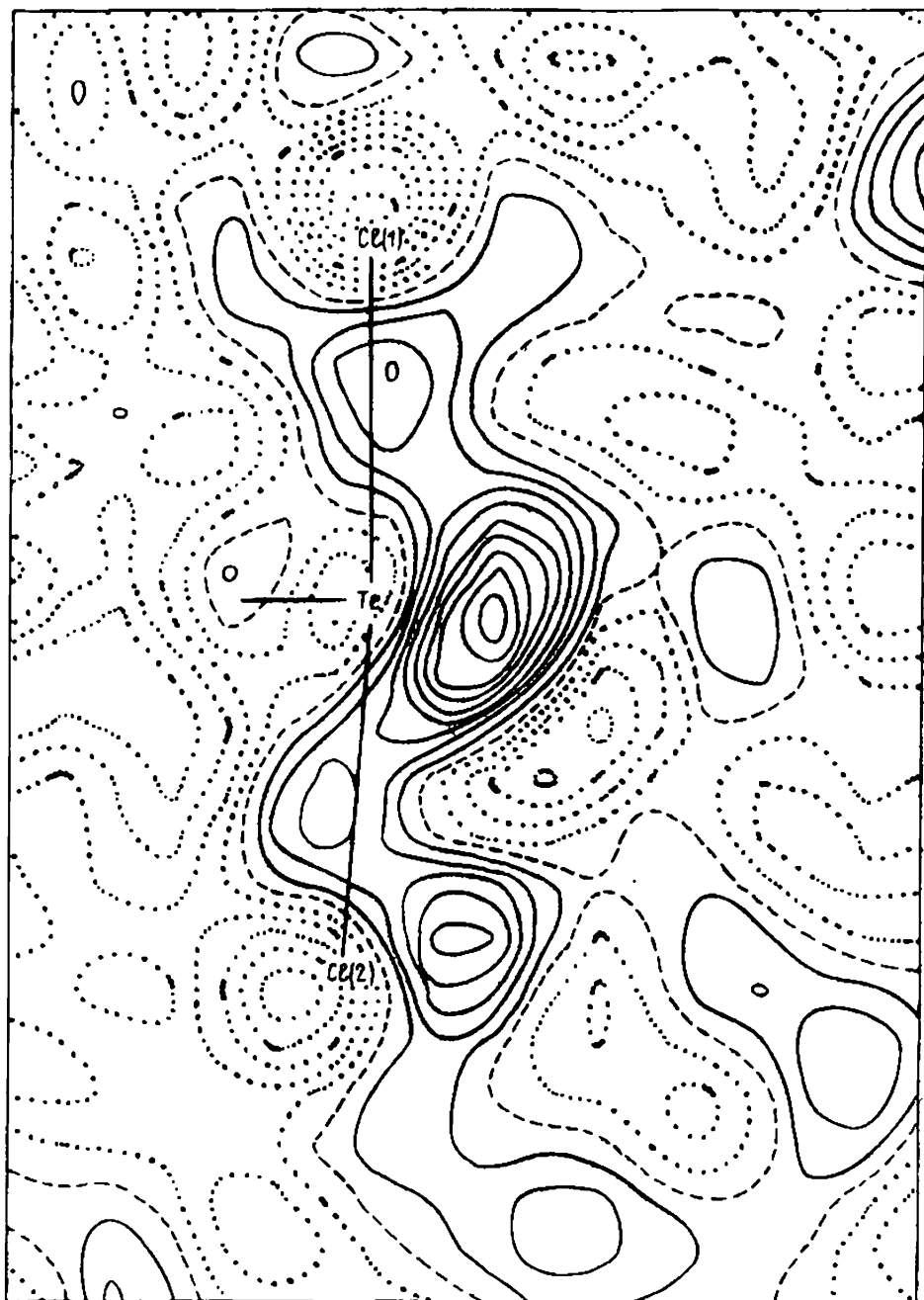


Рис. 37 а

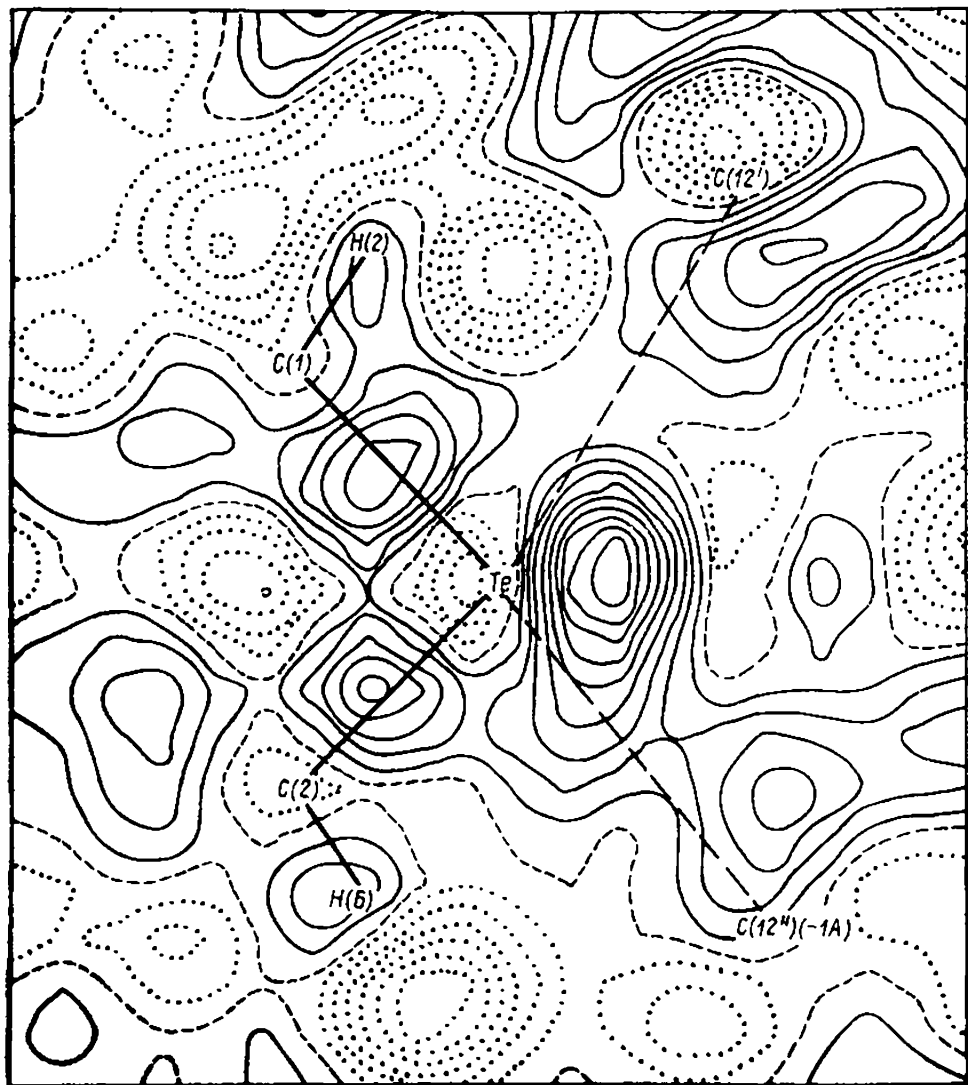


Рис. 37 б

Рис. 37. 2D-DEDD-карты кристалла $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ [131] в экваториальной плоскости (а) и в плоскости, перпендикулярной экваториальной (б); изолинии проведены через $0,03 \text{ э} \cdot \text{А}^{-3}$.

Пунктир — линии отрицательной плотности

появились данные о широком круге таких соединений и, в частности, по л-комплексам и по карбонильным комплексам металлов (см. табл. 1). Обсуждение результатов этих исследований выходит за пределы настоящей работы.

8. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ

Под спиновой понимается плотность распределения электронов, обладающих нескомпенсированными спинами. Это могут быть электроны f - и d -оболочек, делокализованные s -электроны, подмагниченные упорядоченными магнитными моментами переходных атомов, электроны на антисвязывающих орбиталях и др. Если пометить стрелками направления спинов, то

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V \{N_{\uparrow} |\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 + N_{\downarrow} |\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2\} dV$$

и

$$\sigma(\mathbf{r}) = \int_V \{N_{\uparrow} |\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})|^2 - N_{\downarrow} |\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})|^2\} dV,$$

где $\rho(\mathbf{r})$ и $\sigma(\mathbf{r})$ — полная электронная (зарядовая) и спиновая плотности соответственно, N — нормировочные коэффициенты. Рентгеновские лучи, естественно, не «чувствуют» различия между электронами со спинами, ориентированными в разных направлениях. Однако обладающие магнитным моментом нейтроны в результате их магнитного диполь-дипольного взаимодействия с суммарным магнитным моментом атома (вызванным нескомпенсированными спинами) дают информацию о распределении в кристалле спиновой плотности (см. подробнее в работах [132—134], где можно найти также и обширную литературу по затрагиваемым в этом разделе вопросам). Эти же явления могут быть изучены другими методами (например, ЭПР) и сопоставлены друг с другом.

Спиновая плотность является векторной величиной. Однако в дифракционных экспериментах (обычно, с помощью поляризованных нейтронов) направление намагниченности исследуемых образцов поддерживается постоянным внешним полем, соотносимым с вектором поляризации падающих нейтронов. При исследовании ферромагнетика необходимо (слабым полем) перевести его в однодоменное состояние. Намагниченность пара- и диамагнетиков индуцируется наложением внешнего (сильного) поля. При этом исследуется не спонтанная, а наведенная намагниченность и задача заключается в определении, какие именно электроны намагничиваются. Поэтому функция σ есть скалярная мера спиновой плотности.

Спиновая плотность по своей природе является разностной. Исключая большую долю зарядовой плотности, о которой имеются определенные надежно установленные сведения, можно получить дополнительные сведения о тонкостях электронного строения атомов и молекул.

Поскольку длина волны тепловых нейтронов на несколько порядков больше линейного размера ядер, амплитуда ядерного

рассеяния b не зависит от вектора рассеяния q ($|q| = 4\pi \sin\theta/\lambda$ при когерентном упругом рассеянии) и, соответственно, от угла рассеяния θ . Спиновая же плотность, определяющая магнитный момент атома (или при участии орбитального движения — плотность намагничивания), связана с электронной оболочкой и имеет характеристические размеры, соизмеримые с длиной волны нейтронов. Именно поэтому возникает внутриатомная интерференция, приводящая к сильной зависимости интенсивности магнитного рассеяния атомов от q . Ситуация качественно аналогична внутриатомной интерференции рентгеновских волн, которая описывается атомными амплитудами $f(q)$. Применительно к нейтронам f -кривую обычно называют форм-фактором.

Исторически сложилось так, что в магнитной нейтронографии суждение о спиновой плотности атомов исследуемых соединений выносилось на основании сравнения форм-факторов — экспериментально измеренных и расчетных (при известной магнитной структуре). Поэтому много внимания уделялось анализу форм-факторов.

Расчет f -кривых (рентгеновских и нейтронных) из известного распределения хартри-фоковской электронной (в том числе и спиновой) плотности не представляет принципиальной трудности. Так, в сферическом приближении может быть вычислен форм-фактор свободного атома. Это приближение, ранее широко используемое, в настоящее время все более модернизируется с учетом того обстоятельства, что атом в молекуле или кристалле может существенно отличаться от атома в свободном (изолированном) состоянии. Однако оно до сих пор не утратило своего значения.

В рамках одноэлектронной теории, в которой состояние электронов описывается ортогональными хартри-фоковскими волновыми функциями, общую электронную плотность атома можно разбить на сумму плотностей каждой отдельной электронной оболочки. Суммарный форм-фактор f также может быть представлен в виде суммы парциальных кривых f_p соответствующих рассеянию на каждой электронной оболочке в отдельности

$$f(q) = \sum_p c_p f_p(q),$$

где коэффициент c_p учитывает вклад каждой из оболочек. Функция f_p представляет собой фурье-компоненту электронной плотности p -й оболочки

$$f_p(q) = \int |\varphi_p(r)|^2 e^{iqr} dV.$$

Здесь φ_p — волновая функция электрона из p -й оболочки с квантовым числом $p = \{n, l\}$ (n — главное, l — орбитальное

квантовое число). Выразив f_p в виде произведения радиальной $R_{nl}(r)$ и угловой $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ частей и подставив в выражение f_p , разлагая экспоненту в ряд по сферическим функциям Бесселя и интегрируя по углам θ и φ , получим следующее представление форм-фактора отдельной оболочки:

$$f_p(q) = \sum_{k=1}^{\infty} i^k (2k+1) C^k(l_p m_p; l_p' m_p') \langle j_k(q) \rangle,$$

где величины

$$\langle j_k(q) \rangle = \int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2(r) j_k(qr) dr$$

носят название радиальных интегралов и характеризуют радиальное распределение электронной плотности ($j_k(qr)$ — сферические функции Бесселя). Коэффициенты Кондона—Шортли $C^k(l_p m_p; l_p' m_p')$ возникают в результате интегрирования произведений трех сферических функций. Таким образом, расчет форм-фактора — рентгеновского и нейтронного — для свободных атомов сводится к нахождению соответствующих радиальных интегралов, кривых f_p и затем суммарной f . Так были подсчитаны и табулированы, например, $\langle j_k \rangle$ и f для всех 3d-элементов, для нейтральных атомов и для всех возможных степеней их ионизации [135].

Для описания магнитного рассеяния нейтронов 3d-элементами в большинстве случаев достаточно учесть только 3d-спиновый магнитный момент, тогда как 3d-орбитальный момент в кристалле чаще всего «заморожен» кристаллическим полем. В этом случае имеется только 3 ненулевых радиальных интеграла $\langle j_k \rangle$ с $k=0, 2, 4$. В результате суммарный форм-фактор f представляется одним членом f_{3d} , который, в свою очередь, конструируется из трех радиальных интегралов. На рис. 38 приведены для примера интегралы $\langle j_k \rangle$ для атома железа.

У некоторых 3d- и у многих f-элементов магнитный момент определяется суммой спинового и орбитального движений электрона. Кроме спиновых интегралов $\langle j_k(q) \rangle$, были введены орбитальные радиальные интегралы

$$\langle \rho_k(q) \rangle = \int_0^{\infty} r^2 R_{nl}^2(r) \rho_k(qr) dr,$$

где

$$\rho_k(x) = \frac{2}{x} \int_0^x y j_k(y) dy,$$

j — эквивалентный ток, связанный с орбитальным движением электрона. Позднее была показана взаимосвязь двух видов

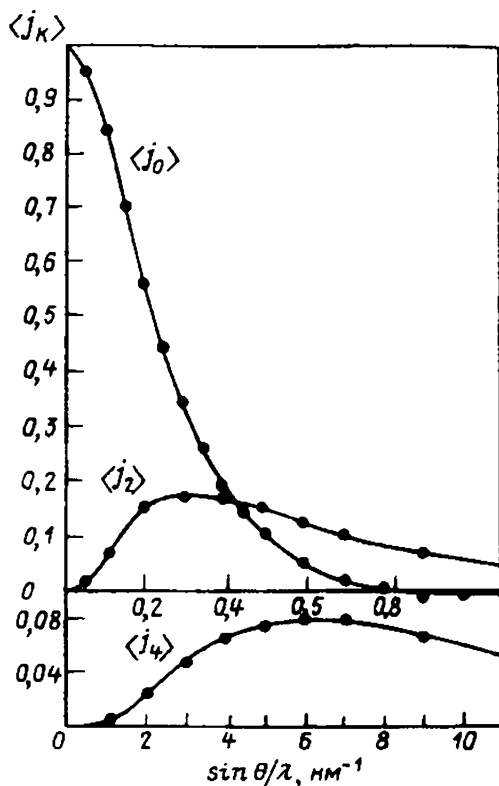


Рис. 38. Радиальные интегралы $\langle j_0 \rangle$, $\langle j_2 \rangle$ и $\langle j_4 \rangle$ для атома железа

радиальных интегралов

$$\langle \rho_{k-1} \rangle - \frac{k}{k+1} \langle \rho_{k+1} \rangle = \frac{2}{k+1} [\langle j_{k-1} \rangle + \langle j_{k+1} \rangle],$$

так что форм-факторы орбитального движения электрона f_o и спина f_s удалось выразить через одни и те же величины.

Когда магнитный момент атома определяется одновременно и спиновым, и орбитальным движением, то суммарный форм-фактор складывается из спиновой и орбитальной частей. Для свободного атома с рассел-саундеровской связью их вклад в f определяется обычно из векторной модели атома.

Представление форм-фактора суммой радиальных интегралов позволяет подойти к учету асимметрии электронного распределения атомов в кристалле и, соответственно, его форм-фактора. При этом каждый из радиальных интегралов, зависящий только от радиальной части атомной волновой функции, остается сферически-симметричным, а асферичность форм-фактора определяется вкладом каждого из них в конкретное брегговское магнитное отражение. Этот вклад регулируется дополнительным геометрическим множителем, зависящим от направ-

ления вектора рассеяния по отношению к направлению оси ферро- и/или антиферромагнетизма. В результате форм-фактор представляется в виде суммы радиальных интегралов

$$f(q) = \langle j_0 \rangle + A' \langle j_2 \rangle + A'' \langle j_4 \rangle,$$

где A' и A'' — коэффициенты, зависящие от миллеровских индексов отражения и регулирующие вклад в f того или иного интеграла (см. рис. 38). Надо отметить при этом, что орбитальное движение электронов повышает вклад радиальных интегралов высшего (по отношению к $\langle j_0 \rangle$) порядка. Асферичность форм-фактора должна отражать локальную симметрию положения атома в кристалле.

Картина еще более усложняется тем, что при образовании кристалла в его магнетизме принимают участие не одни только электроны недостроенных (d - и f -) оболочек. Попадая в поле, создаваемое локализованными на атомах магнитными моментами, делокализованные s -электроны «подмагничиваются» (поляризуются) и тоже принимают участие в магнитном рассеянии нейтронов. Так как внешние s -электроны распределены по периферии атомов, а в металлах — по всему кристаллу непрерывно, форм-фактор этого рассеяния резко падает с углом θ . Кроме того, под действием локализованных атомных магнитных моментов поляризуются внутренние электроны атомных остовов. Соответственно, суммарный форм-фактор представляется суммой

$$f(q) = \frac{2}{g} (1 + \alpha) f_s^{3d}(q) - \alpha \delta(q) + \frac{g-2}{g} f_o(q) + f_c(q).$$

Здесь f_s , f_o и f_c — слагаемые, соответствующие спину, орбите и электронному остову, g — фактор Ланде. Первый член описывает магнитное рассеяние на спиновой плотности $3d$ -оболочки. Доля такого рассеяния зависит от g -фактора и коэффициента α , учитывающего переход части d -электронов в зону проводимости. Второй член обусловлен постоянной намагниченностью, непрерывно и равномерно распределенной по кристаллу; этот член обуславливает рассеяние, описываемое δ -функцией и отличное от нуля при $q \approx 0$. Вклад этот определяется коэффициентом α . Так как этот тип рассеяния дает вклад в рассеяние почти в прямом направлении, то он влияет преимущественно на нормировку форм-фактора ($f(0) = 1$). Третий член представляет рассеяние от орбиты. Если орбитальное движение не заморожено полностью, g -фактор отличается от 2 и третий член имеет заметную величину. Иногда необходимо учитывать также поляризацию электронного остова (последний член), которая дает вклад преимущественно при больших q .

Описанные выше физические представления имеют ряд недостатков. Во-первых, используется радиальная функция $R(r)$ свободного атома. Во-вторых, для конструирования суммарного форм-фактора из радиальных интегралов $\langle j_k \rangle$ необходимо знать распределение электронов по состояниям в атоме, находящемся

в данном конкретном соединении, чтобы определить конкретные весовые множители. При исследовании соединения с атомами в ионном состоянии можно предположить соответствующее электронное распределение. Но и в этом случае (равно как и в кристаллах с ковалентной связью) влияние химической связи искажает электронную плотность и, следовательно, отражается на форм-факторе. В металлах распределение электронов по локализованным и делокализованным состояниям неизвестно и поэтому рассчитать априори форм-фактор с достаточной степенью точности также невозможно.

В результате в магнитной нейтронографии при исследовании какого-либо вещества часто используется форм-фактор, измеренный ранее экспериментально или рассчитанный теоретически для атома в свободном состоянии или иона в близком по характеру соединении, а иногда для атома другого элемента с близкой электронной структурой. Однако в прецизионных работах все чаще форм-фактор рассчитывают непосредственно для данного атома (иона) в данном кристалле в определенном квантовом (основном) состоянии. Это не только дает более надежные результаты в отношении определения магнитной структуры, но и позволяет сделать определенные выводы о состоянии магнитного атома в кристалле.

В качестве примера* на рис. 39 приведены форм-факторы магнитного рассеяния трех веществ. В металлическом кобальте (гексагональном и кубическом, светлые и черные кружки, соответственно) атомы находятся в состоянии, близком к сферической симметрии, и поэтому описываются гладкой кривой, справедливой для свободного атома. В никеле (рис. 39, б) четко проявляется асферичность атомов (разброс экспериментальных точек). В ионе самария Sm^{3+} (рис. 39, в) форм-фактор резко отличается от приведенных выше из-за того, что в этом случае большой вклад в магнитный момент дает орбитальное движение электронов (радиальный интеграл $\langle j_4 \rangle$).

В дальнейшем к исследованию спиновой плотности был применен весь арсенал методов, описанных в обзоре [1]. Первыми подверглись исследованию чистые $3d$ -металлы, их сплавы и соединения (см., например, [132—134]). Так, было установлено, что в чистом железе орбитальное движение является полностью «замороженным», суммарный магнитный момент атома $2,18 \mu_B$ складывается из $+2,39 \mu_B$ спина $3d$ -электронов и $-0,21 \mu_B$ поляризованных (подмагниченных) $4s$ -электронов. Из карт распределения спиновой плотности (в том числе — разностных) установлено, что $3d$ -электроны занимают преимущественно e_g -подуровни, а делокализованная спиновая плотность $4s$ -электронов (иамагнитичность) образует области в виде взаимопроникающих «бубликов» по всей решетке. В кристаллах никеля

* В настоящей работе не затрагиваются вопросы экспериментального измерения нейтронной дифракционной картины (см. [132—134, 136, 137]).

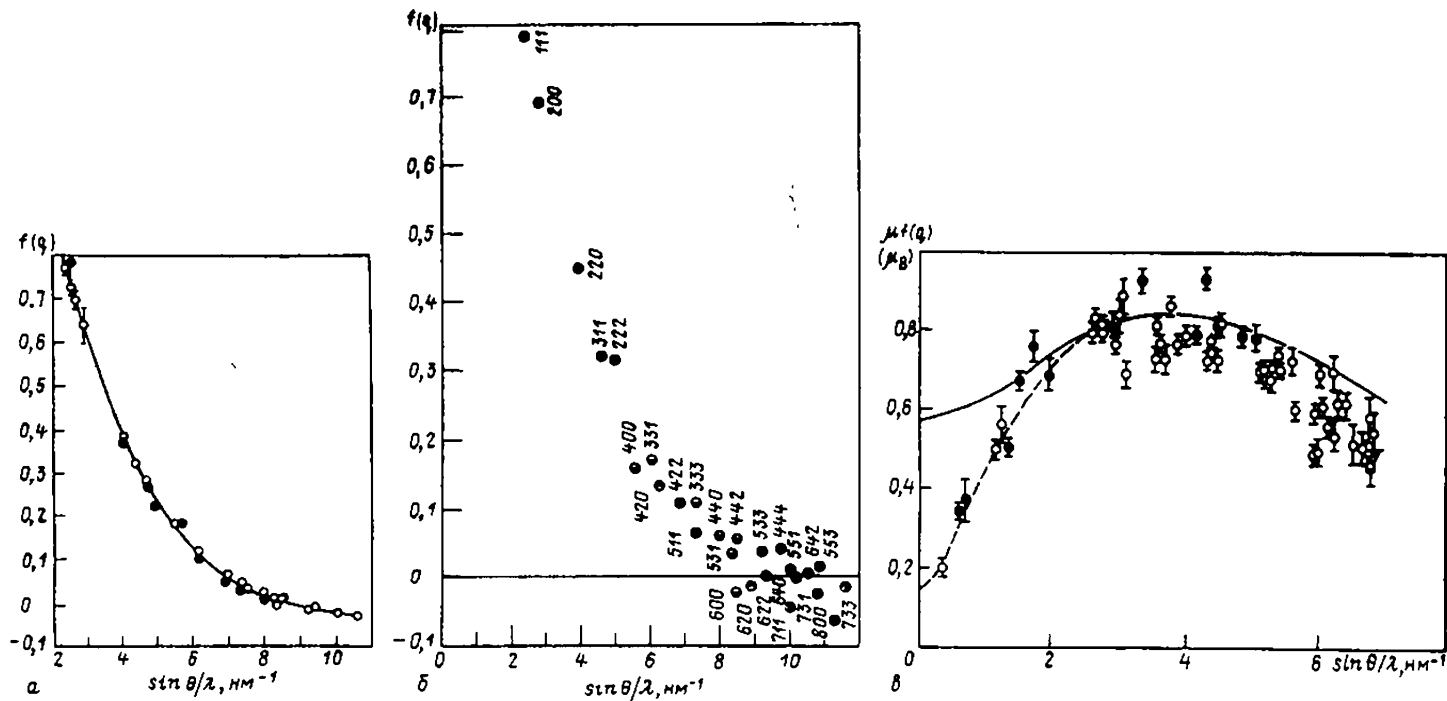


Рис. 39. Форм-факторы магнитного рассеяния:

a — металлический кобальт (светлые кружочки — гексагональная плотноупакованная, черные — гранецентрированная кубическая фазы). Монотонный ход $f(q)$ свидетельствует о сферической симметрии электронной оболочки атома Co; *b* — металлический никель, разброс точек соответствует асферичности атома в металле; *в* — ион Sm^{3+} , форма кривой свидетельствует о сильном вкладе орбиты в магнитный момент

общий магнитный момент атома $0,606 \mu_B$ складывается из $+0,656 \mu_B$ $3d$ -спина, $+0,055 \mu_B$ $3d$ -орбиты и $-0,105 \mu_B$ $4s$ -электронов; преимущественно заполнен t_{2g} -подуровень. В обоих случаях зависимость спиновой плотности от расстояния от ядра заметно зависит от направления. В кобальте (ГПУ) общий момент $1,71 \mu_B$ складывается из $+1,86 \mu_B$ $3d$ -спина, $+0,13 \mu_B$ $3d$ -орбиты и $-0,28 \mu_B$ $4s$ -электронов; электронная конфигурация близка к таковой у свободного атома.

Другие магнито-неупорядоченные $3d$ - и $4d$ -металлы исследовались при наложении сильного магнитного поля. Определялось участие разных электронов в создании магнитного момента. В $4f$ -элементах и актинидах ситуация существенно усложняется значительным участием орбитального момента. В соответствии со сказанным выше, это выражается в немонотонном ходе форм-фактора (см. рис. 39, в). Вместе с тем, подобные измерения позволяют подойти к определению основного состояния магнитных ионов, что очень важно для таких многоэлектронных систем, как $4f$ - и $5f$ -атомы.

Влияние химической связи на состояние спиновой плотности магнитного иона рассмотрено в работе [138], а затем в работах [139, 140]. Для описания спиновой плотности в комплексных соединениях использован подход, основанный на приближении МО ЛКАО. Рассматривалось перетекание электронов с центрального (обычно $3d$) металла на лиганд. Это приводит к заметному изменению форм-фактора центрального атома металла (в обратном пространстве) и к появлению спиновой плотности на лиганде (в прямом пространстве). Экспериментальное исследование этих эффектов чрезвычайно затруднено потому, что, во-первых, ковалентность проявляется при значениях $\sin\theta/\chi$, немногим превышающих эту величину для первых брегговских рефлексов и, во-вторых, обрыв ряда Фурье приводит к погрешностям, превосходящим само значение спиновой плотности. Для устранения последнего эффекта применяется процедура усреднения спиновой плотности по некоторому объему, по существу идентичная введению фильтрующих σ -множителей в ряде Фурье (см. [1]).

На рис. 40 приведено распределение спиновой плотности в K_2ReCl_6 [141]. Ион Re^{4+} находится в d^3 -состоянии и в первом приближении можно считать, что только спин трех электронов в t_{2g} -состоянии дает вклад в его магнитный момент.

При $30 K$ магнитное поле $4,8 T$ индуцировало момент $0,15 \mu_B$ на атом Re . Предельное значение $\sin\theta/\chi$ составляет $0,4 \text{ \AA}^{-1}$, так что для получения надежных данных по спиновой плотности (ценой потери разрешения) использовался метод усреднения плотности (в данном случае по кубу с ребром 1 \AA). На рис. 40 видно перетекание спиновой плотности от металла к лиганду, проходящее через e_g -орбитали, а также небольшая делокализованная плотность по всей ячейке.

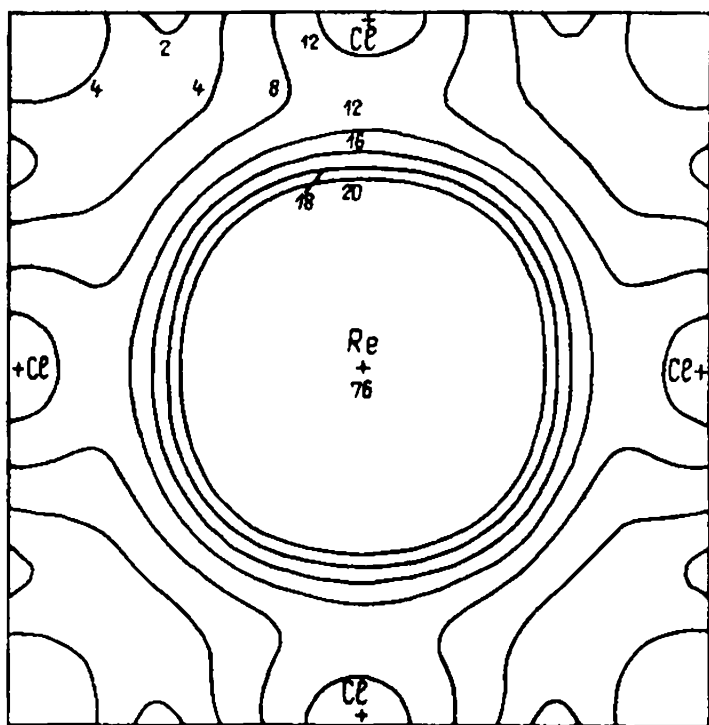


Рис. 40. Распределение индуцированной намагниченности в K_2ReCl_6 в плоскости (001). Цифры на изолиниях соответствуют $10^{-4} \mu_B \cdot \text{Å}^{-3}$. Изолинии близ атома Re не приведены. Картина построена по данным с $(\sin\theta/\lambda) < 0,4 \text{ Å}^{-1}$, спиновая плотность усреднялась по кубу с ребром 1 Å [141]

Другим примером, экспериментально подтверждающим факт перетекания спиновой плотности с магнитного катиона на лиганд при образовании соединения, может служить исследование итриево-железного граната [142]. В этом ферромагнитном кристалле катионы железа занимают тетра- и октаэдрические положения. Их магнитные моменты направлены в противоположные стороны. На рис. 41 приведено сечение разностной спиновой плотности (т. е. экспериментальной спиновой плотности минус спиновая плотность магнито-активных атомов). Видно, что моделирование катионов было осуществлено корректно. Об этом свидетельствует отсутствие спиновой плотности в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Вместе с тем, в дополнение к довольно большому пику в положении кислорода ($0,40 \mu_B \cdot \text{Å}^{-3}$) имеется отрицательный максимум (примерно $-0,060 \mu_B \cdot \text{Å}^{-3}$), свидетельствующий о наличии перекрытия электронной плотности в пространстве лиганд — катион, сопровождающегося увеличением спаривания электронов. Перекрытие больше в направлении к тетраэдрическому, чем к октаэдрическому катиону.

Чрезвычайно привлекательны редкие пока работы, посвя-

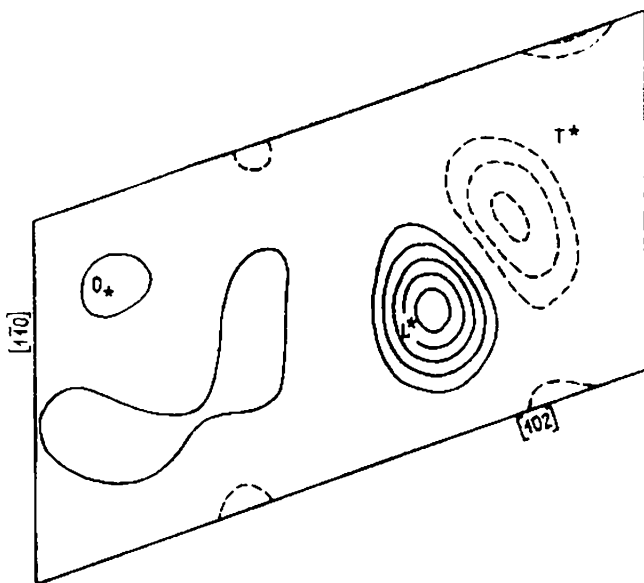
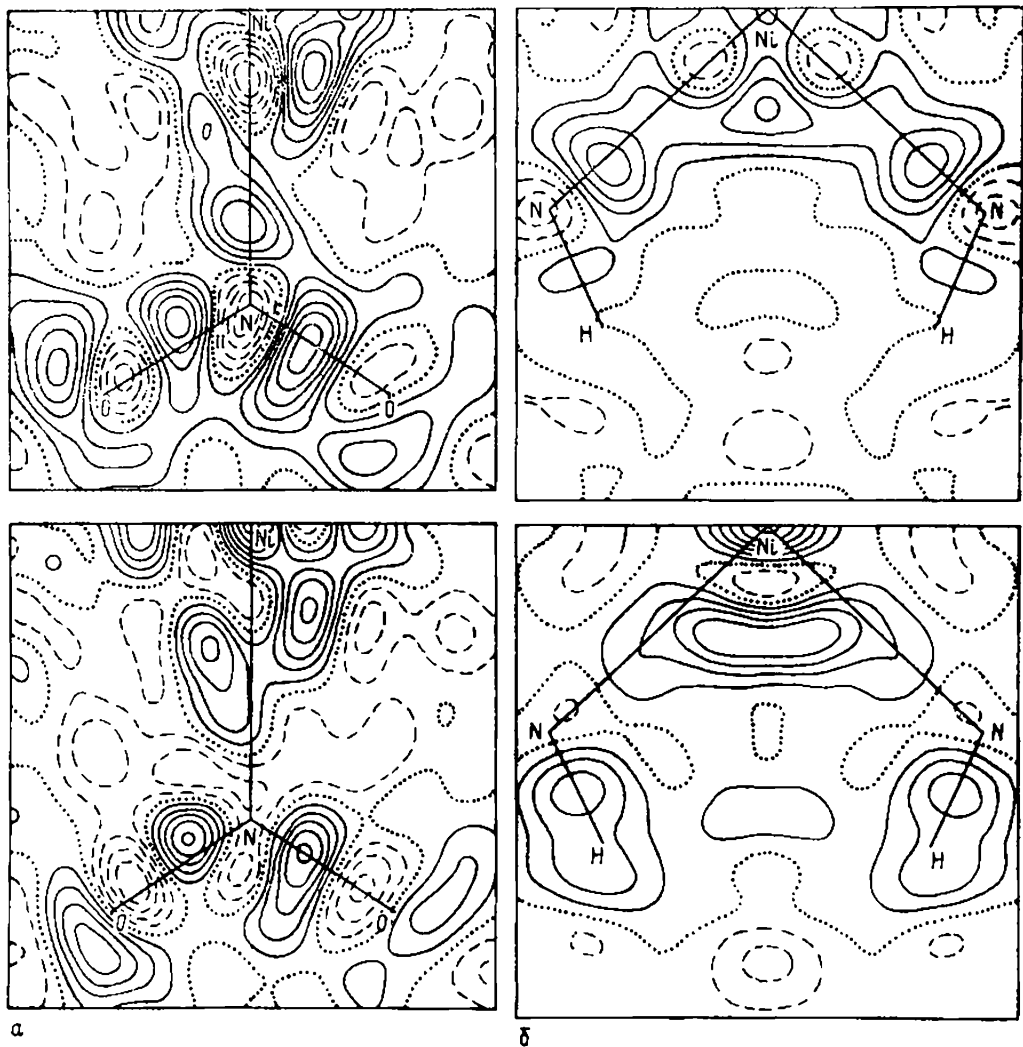


Рис. 41. Сечение разностной плотности намагничений в кристалле иттрий-железного граната. Звездочками отмечено положение тетра- (T^*) и октаэдрических (O^*) катионов, L соответствует положению лиганда (атома кислорода). Изолинии проведены с интервалом $0,02 \mu_A \cdot \text{Å}^{-3}$. Магнитный момент тетраэдрического катиона положительный (направлен вверх), октаэдрического катиона — отрицательный (направлен вниз). Намагниченность области перекрывания ориентирована противоположно моменту тетраэдрического катиона и намагниченности кислорода [142]

щенные параллельному рентгеновскому исследованию распределения общей (электронной) плотности и нейтронному — спиновой плотности. Одним из таких примеров являются работы [143, 144] по исследованию кристалла тетраамминдинитроникеля(II) $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$. Результаты рентгеновского дифрактометрического исследования при 110 К [143] интерпретировались с точки зрения близкой к той, которая была использована выше при описании вклада каждой электронной оболочки магнитных форм-факторов: в приближении МО рассчитывался вклад молекулярной орбитали в f -кривую с соответствующим коэффициентом заселенности, причем определение этих коэффициентов было включено в процедуру МНК. Асферическая модель валентной оболочки была выбрана так, чтобы могла быть определена заселенность пяти $3d$ - и трех $4p$ -подуровней атома Ni, sp^2 -гибридных уровней атомов N, sp^2 - и p_π -уровней атомов O, $1s$ -уровня атома H.

Эти данные были использованы затем для построения карт электронной плотности. Представлена ДЭП в плоскостях, включающих атомы никеля и NO_2 -группы (рис. 42, а) и Ni и NH -связи (NH_3 -группы) (рис. 42, б). Изображенные сверху карты представляют собой разность между экспериментальной плот-



a

b

Рис. 42. Электронное строение кристалла $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ [143, 144]:

a — 2D-DEDD-карта, сечение через атомы Ni—NO₂, б — 2D-DERD-карта $\rho_{\text{э}} - \rho$ (асферичная модель), (см. текст) сечение через атомы Ni—NH (из NH₃-группы). Изолинии проведены через $0,1 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$

ностью и плотностью, рассчитанной для модели промолекулы со сферически симметричными атомами, внизу вычитались асферические атомы, сконструированные из полученных из эксперимента описанных выше параметров электронных оболочек. Различие в этих двух сериях карт связывается в работе [143] с особенностью строения комплекса: переток 0,38 электрона с нитритной группы и 0,11 электрона с аммониевой группы на атом Ni, перераспределением электронов по пяти *d*-подуровням и др. Нейтронные измерения (температура 4,5 К, магнитное

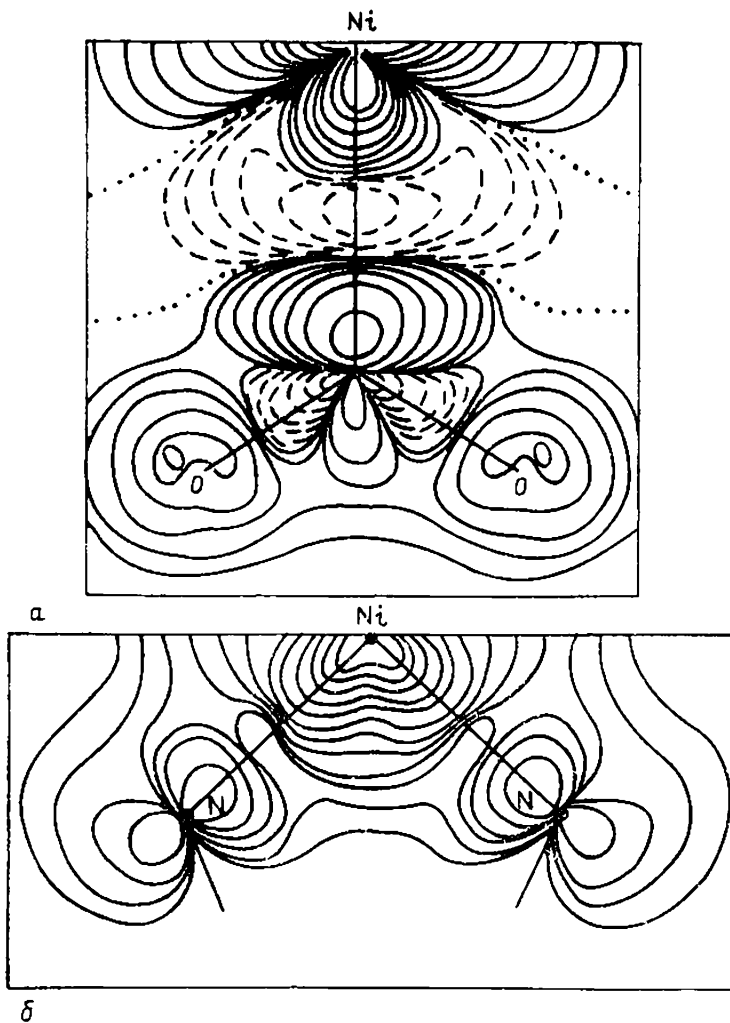


Рис. 43. Распределение спиновой плотности в кристалле $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ [143, 144]:
 а — сечение через атомы Ni—NO₂; б — сечение через атомы Ni—NH

поле 4,6 Т) [144], интерпретированные аналогичным способом, показали, что каждая аммониевая группа несет спин +0,082, а нитритный анион +0,110 μ_B . На связи Ni—NH₃ находится спин -0,050, на Ni—NO₂ -0,067 μ_B , а на атоме Ni +1,78 μ_B . Соответствующая спиновая плотность приведена на рис. 43.

Спиновая плотность связей за счет эффектов перекрывания отрицательна и соответствует антисвязывающим орбиталям. Отмечается, что перетекание отрицательного спина к атому Ni от неподеленной пары атома N нитро-группы компенсируется перетеканием электронной плотности от O к N.

Безусловно использование метода рассеяния нейтронов дает возможность дополнительного исследования распределения тонких деталей спиновой плотности, играющей огромную роль как в магнетизме, так и в химическом связывании атомов. Получение информации в количественной форме (в аналитическом виде) позволяет использовать ее в дальнейших расчетах физических свойств. Эти исследования являются дополнительными как к дифракционным рентгеновским, так и к большому числу спектральных методов, и в этом смысле обеспечивают возможность взаимного сравнения данных о пространственном и энергетическом распределении электронов. Вместе с тем, не надо забывать, что проведение нейтронных измерений дифракции поляризованных пучков на монокристалле было и остается чрезвычайно сложным и ограниченно доступным.

До сих пор основной формой представления результатов были фурье-синтезы. Однако ряд факторов оказывает существенное влияние на результирующие карты, делая их интерпретацию недостаточно обоснованной (например, из-за обрыва рядов). Поэтому, по мнению автора [136], оптимальная процедура интерпретации экспериментов по спиновой плотности заключается в ее моделировании и нахождении параметров модели из сравнения с экспериментом. С этим хотелось бы согласиться, однако надо помнить, что техника поляризованных нейтронов предполагает точное измерение поляризационного отношения для каждого отражения и выражение магнитной структурной амплитуды $F_m(hkl)$ через произведение $\gamma F_n(hkl)$. F_n — является структурной амплитудой ядерного отражения, зависящей от позиционных и температурных параметров структуры. Несмотря на то, что эти параметры уточняются независимо в рентгеновском эксперименте, они всегда нуждаются в нейтронном доуточнении. Поэтому уточнение электронной структуры (через $F_m(hkl)$) наталкивается на трудности и погрешности определения большого числа структурных и тепловых параметров. Это, безусловно, снижает достоверность результатов, но альтернативы нет. По-видимому, дальнейшее накопление экспериментального материала, его обобщение и анализ дадут объективную возможность оценить достоверность и обоснованность получаемой информации о спиновой плотности.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты дают представление о широком фронте работ по изучению РЭП в неорганических соединениях. Исследуются полупроводниковые, оптические и магнитные материалы, кристаллы, претерпевающие с изменением температуры фазовые превращения, кристаллы со специальными свойствами, фрагменты биологических систем, катализаторы, полупродукты химических реакций. Подводя итог, следует

указать сложившиеся и потенциальные области применения получаемых результатов. Прежде всего, экспериментальные данные по РЭП проясняют все многообразие деталей химической связи атомов, реализующейся в кристаллах. Это проливает свет на процесс формирования кристалла как единого образования. Однако описательным аспектом дело далеко не исчерпывается. Полученная информация чрезвычайно важна для понимания поведения многоэлектронных систем, поскольку все их важнейшие физико-химические свойства определяются именно РЭП. Открывается возможность для поиска на основании квантовой механики прямых зависимостей типа «структура (электронная) — свойство», причем на более высоком кристаллохимическом уровне по сравнению с обычным, исходящим из атомной структуры кристалла. Далее, экспериментальные результаты по РЭП необходимы для нового развития многоцелевых расчетных методов квантовой химии и физики твердого тела, для моделирования электронной структуры реальных кристаллов, для понимания функционирования биологических систем, для интерпретации спектроскопических данных и т. д. Развития электронной кристаллохимии неорганических соединений именно в этом направлении следует, по-видимому, ожидать в ближайшие годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цирельсон В. Г. См. статью 1 данного сборника
2. Göttlicher S., Wölfel E. «Z. Electrochem», 1959, 63, 891—898
3. Brill E. «Solid State Phys», 1967, 20, 21—35.
4. Dawson B. «Proc Roy Soc», 1967, A298, 264—288
5. McConnell J. F., Sanger P. L. «Acta crystallogr», 1970, A26, 83—93
6. Stewart R. F. «J. Chem Phys», 1973, 58, 4430—4438
7. Price P. F., Masten E. N. «Acta crystallogr», 1978, A34, 173—183.
8. Варнек А. А., Крашенинников М. В., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. «Хим. физика», 1982, № 6, 716—720
9. Варнек А. А., Озеров Р. П. «Тр МХТИ им. Д. И. Менделеева», 1984, 134, 54—77.
10. Рюденберг К. В кн: Локализация и делокализация в квантовой химии. М., «Мир», 1978, 258—286.
11. Резник М. Н., Тольгого К. Б. «Ж. структ. химии», 1983, 24, № 4, 5—21.
12. Chen R., Trucano P., Stewart R. F. «Acta crystallogr», 1977, A33, 823—828
13. Holzwarth N. A., Louie S. G., Rabii S. «Phys. Rev. B», 1982, 26, 5382—5390
14. Coppens P., Young Y. W., Blessing R. H., Copper W. F., Larsen F. K. «J Amer. Chem. Soc», 1977, 99, 760—766
15. Salahub D. R., Foti A. E., Smith V. H. «J. Amer. Chem Soc.», 1977, 99, 8067—8068.
16. Stevens E. D. «Mol Phys», 1979, 37, 27—45
17. Weiss R. J., Nazzone D. «J App Cryst», 1981, 14, 401—416
18. Ohba S., Sato S., Saito Y. «Acta crystallogr», 1981, A37, 697—706
19. Lobanov N. N., Tsirel'son V. G., Ozerov R. P. «Solid State Comm», 1984, 50, 129—131.

20. Ohba S., Saito Y., Wakoh S. «Acta crystallogr.», 1982, A38, 103—108.
21. Ohba S., Saito Y. «Acta crystallogr.», 1982, A38, 725—729.
22. Парини Е В, Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. «Кристаллография», 1985, 30, 857—866.
23. Tsirel'son V. G., Lobanov N. N., Ozerov R. P. XIII Intern. Cong. of Crystallography, Hamburg, 1984, Abstracts, p. C 168.
24. Wakoh S., Kubo Y. «J. Phys. F: Metal Phys.», 1980, 10, 2707—2715.
25. Bilderback D. H., Colella R. «Phys. Rev.», 1976, B13, 2479—2488.
26. Goodenough J. B. «Coll. Int CNRS», 1967, No 157, p. 263—292.
27. Ranter C. J., Van Dijk M. «Z. Kristallogr.», 1972, 136, 226—235.
28. Staudenmann J. L., Coppens P., Muller J. «Solid State Comms», 1978, 16, 29—33.
29. Staudenmann J. L. «Solid State Comms», 1976, 16, 461—468.
30. Staudenmann J. L. «Solid State Comms», 1977, 23, 121—125.
31. Kodess B. N., Butman L. A. «Solid State Comms», 1982, 44, 421—424.
32. Кодесс Б. Н., Бутман Л. А., Порай-Кошиц М. А. «Кристаллография», 1982, 27, 606—607.
33. Ohba T., Kitano Y., Komura Y. «Acta crystallogr.», 1984, C40, 1—5.
34. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М., Наука, 1975, 335 с.
35. Witte H., Wölfel F. «Z. Phys. Chem. (Frankfurt)», 1955, 3, 296—301.
36. Göttlicher S. «Acta cryst.», 1968, 24, 122—129.
37. Стрельцов В. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. Тез. III Совещ. по неорганической кристаллохимии. Новосибирск, 1983, 43 с.
38. Schmidt M. C., Collela R., Yoder-Short D. R. «Acta crystallogr.», 1985, A41, 171—175.
39. Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С. «Геохимия», 1984, 162—182.
40. Linkoaho M. V. «Acta cryst.», 1976, A35, 140—142.
41. Linkoaho M. V. «Acta cryst.», 1969, A25, 450—455.
42. Vogl E., Weidelich W. «Z. angew. Phys.», 1968, 25, 98—104.
43. Redinger J., Schwarz K. «Z. Physik», 1981, B40, 269—276.
44. Ruuskanen A., Kurki-Suonio K. «J. Phys. Soc. Japan», 1973, 34, 715—719.
45. Vidal J., Vidal-Valat G., Galtier N., Kurki-Suonio K. «Acta cryst.», 1981, A37, 826—837.
46. Vidal-Valat G., Vidal J. P., Kurki-Suonio K. «Acta crystallogr.», 1978, A34, 594—602.
47. Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y. «Proc. Japan Acad.», 1979, 55, ser. B, 43—48.
48. Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 312—317.
49. Aoki A., Sato K., Morinaga J., Adachi H. VII Sagamore, Abstracts, Nikko, Japan, 1982, 31.
50. Gonschorek W. «Z. Kristallogr.», 1982, 160, 187—203.
51. Maslen V. W. «Proc. Phys. Soc.», 1967, 91, 466—474.
52. Vidal J. P., Vidal-Valat G., Galtier M., Kurki-Suonio K. VII Sagamore Conference on Charge, spin and momentum densities Abstracts. Nikko, Japan, 1982, p. 26.
53. Kirfel A., Gupta A., Will G. «Acta crystallogr.», 1980, B36, 1311—1319.
54. Stevens E. D., De Lucia M. L., Coppens P. «Inorg. Chem.», 1980, 19, 813—820.
55. Chattopadhyay T., Schering von H. G. «Solid State Chem.», 1983, 3, 761—764.
56. Tanaka K., Konishi M., Marumo F. «Acta crystallogr.», 1979, B35, 1303—1308.
57. Kijima N., Tanaka K., Marumo F. «Acta crystallogr.», 1981, B37, 545—548.
58. Kijima N., Tanaka K., Marumo F. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 557—561.
59. Miyata N., Tanaka K., Marumo F. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 561—564.

60. Tanaka K., Marumo F. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 1422—1427.
61. Morinaga M., Sato K., Harada J., Adachi H., Ohba S., Saito Y. «J. Phys. C: Solid State Physics», 1983, 16, L177—L180.
62. Lewis J., Schwarzenbach D., Flack H. D. «Acta crystallogr.», 1982, A38, 733—739
63. Vincent M. G., Yvon K., Grüttner J., Ashkenazi J. «Acta crystallogr.», 1980, A36, 803—808.
64. Vincent M. G., Yvon K., Ashkenazi J. «Acta crystallogr.», 1980, A36, 808—813
65. Антипин М. Ю., Цирельсон В. Г., Герр Р. Г., Флюгге М., Стручков Ю. Т., Озеров Р. П. «Докл. АН СССР», 1985, 281, 854—857.
66. Цирельсон В. Г., Антипин М. Ю., Герр Р. Г., Крашенинников М. В., Озеров Р. П., Стручков Ю. Т. «Докл. АН СССР», 1983, 271, 1178—1181.
67. Hill R. «Phys. Chem Minerals», 1979, 5, 179—200.
68. Hill R. «Clays and Clay Minerals», 1981, 29, 435—445
69. Torumi K., Ozima M., Akaogi M., Saito Y. «Acta crystallogr.», 1978, B34, 1093—1096
70. Ishiguro T., Ishizawa N., Muzitani N., Kato M., Tanaka K., Marumo F. «Acta cryst.», 1983, B39, 564—569
71. Ордел Л. Введение в химию переходных металлов. М., Мир, 1964.
72. Mikami-Kido M., Konno M. «J. Magnetism and Magnetic Materials», 1983, 31—34, 775—776
73. Olovsson I. In: «Electronic and Magnetic Densities in Molecules and Crystals». Ed P Becker. 1980, N-Y, Plenum, 1980, 831—894.
74. Hermansson K., Thomas J. O. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 2555—2563.
75. Hermansson K., Thomas J. O. «Acta crystallogr.», 1982, B38, 2563—2569.
76. Hermansson K., Thomas J. O., Olovsson I. «Acta crystallogr.», 1984, C40, 335—340.
77. Hermansson K., Thomas J. O. «Acta crystallogr.», 1983, C39, 930—936.
78. Hermansson K., Olovsson I., Lunell S. «Theor. chim acta», 1984, 64, 265—276.
79. Hill R. J., Newton M. D., Gibbs G. V. «J Solid State Chem», 1983, 47, 185—200.
80. Slater J. C. «J. Chem Phys.», 1964, 41, 3199—3200.
81. Thong N., Schwarzenbach D. «Acta crystallogr.», 1979, A35, 658—664
82. Stewart R. P., Whitehead W. A., Donnay G. «Amer. Mineral.», 1980, 65, 324—326.
83. Swanson D. K., Prewitt C. T. «Amer Mineral.», 1983, 68, 581—585.
84. Down J. W., Hill R. J., Neuton M. D., Tossell J. A., Gibbs G. V. In: Electron distribution and chemical bond Ed Coppens P, Hill M. B, N-Y., Plenum, 1982, 173—190
85. Цирельсон В. Г., Соколова Е. В., Урусов В. С. «Геохимия», 1986, № 3, 47—53.
86. Чехлов А. Н., Ионов С. П. «Координационная химия», 1983, 9, 502—510.
87. Collins D. M., Mahar M. C., Whithurst F. U. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 303—306.
88. McGinnety. «J. Chem. Phys.», 1972, 59, 3442—3443.
89. Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., Sadanaga R. «Acta crystallogr.», 1980, A36, 904—915.
90. Fujino K., Sasaki S., Takeuchi Y., Sadanaga R. «Acta crystallogr.», 1981, B37, 513—518.
91. Sasaki S., Takeuchi Y., Fujino K., Akimoto S. «Z Kristallogr.», 1982, 158, 279—297.
92. Tamada O., Fujino K., Sasaki S. «Acta crystallogr.», 1983, B39, 692—697.
93. Marumo F., Isobe M., Saito Y. et al. «Acta crystallogr.», 1974, B30, 1904—1906.
94. Marumo F., Isobe M., Akimoto S. «Acta crystallogr.», 1977, B33, 713—716.
95. Finger L. W., Hasen R. M., Yagi T. «Amer. Mineral.», 1979, 64, 1002—1009.

- 96 *Thong N., Schwarzenbach D.* «Acta crystallogr.», 1979, *A36*, 658—662
97. *Волошина И. В., Герр Р. Г., Антипин М Ю., Цирельсон В. Г., Павлова Н. И., Рез И С., Стручков Ю. Т., Озеров Р. П.* «Кристаллография», 1985, *30*, 668—676
98. *Tsirel'son V. G., Korolkova O. V., Rez I. S., Ozerov R. P.* «Phys. Stat. Solid», 1984, *B122*, 599—612.
99. *Цирельсон В Г., Заводник В. Е., Фомичева Е. Б., Озеров Р. П., Кузнецова Л. И., Рез И. С.* «Кристаллография», 1980, *25*, 735—742
100. *Озеров Р. П., Цирельсон В. Г., Коркин А А., Ионов С. П., Заводник В Е, Фомичева Е Б.* «Кристаллография», 1981, *26*, 42—47.
- 101 *Thomas J. O., Tellgren R., Almlöf J.* «Acta crystallogr.», 1975, *B31*, 1946—1955
- 102 *Harkema S, de With G, Keute J. C.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 3971—3973.
- 103 *Thomas J O* «Acta crystallogr», 1978, *A34*, 819—823
- 104 *Fuess H., Burger N., Bats J. W.* «Z. Kristallogr», 1981, *156*, 219—232
- 105 *Fuess H., Bats J. W., Dannoht H., Meyer N., Schweig A.* «Acta crystallogr», 1982, *B38*, 736—743.
106. *Phillips J. C.* Bond and Bands in Semiconductors N-Y., Acad Press, 1983
107. *Kirfel A, Will G.* «Acta crystallogr.», 1981, *B36*, 525—532
- 108 *Kirfel A, Will G.* «Acta crystallogr», 1980, *B36*, 2881—2890.
109. *Berglund M., Thomas J. O., Tellgren R* «Acta crystallogr», 1975, *B31*, 1842—2846.
- 110 *Lundgren J O.* «Acta crystallogr», 1979, *B35*, 1027—1033
111. *Lundgren J. O.* «Acta crystallogr.», 1980, *B36*, 1774—1781
- 112 *Bats J. W., Fuess H.* «Acta crystallogr», 1982, *B38*, 2116—2120.
- 113 *Fuess H., Bats J. W., Elerman Y., Müller R.* «Solid State Chem», 1983, *3*, 613—616
114. *Kirfel A, Will G.* «Acta crystallogr», 1980, *B36*, 512—523.
- 115 *Elerman Y., Teng S. T., Batz J. W., Fuess H., Joswig W.* «Z. Kristallogr», 1981, *156*, 34—35
- 116 *Moss G., Guru Row T. N., Coppens Rh.* «Inorg. Chem.», 1980, *19*, 2396—2403
117. *Haga N, Takeuchi Y.* Sagamore VII Abstrs Japan, Nikko, 1982, 32
118. *Kirfel A., Will G., Stewart R. E.* «Acta crystallogr.», 1983, *B39*, 175—185.
119. *Antipin M. Yu, Tsirel'son V. G., Flugge M. P., Struchkov Yu T., Ozerov R. P.* Sagamore VIII Abstracts Sänga—Säby, 1985, p. 4.
120. *Coppens P., Li L.* «J. Chem Phys.», 1984, *81*, 1983—1993
121. *Stevens E D* «J Amer Chem Soc», 1981, *103*, 6087—6095.
- 122 *Lecomte C., Chadwick D.L., Coppens P., Stevens E. D.* «Inorg. Chem», 1983, *22*, 2982—2992.
123. *Obara S., Kashiwagi H.* «Inorg. Chem. Phys.», 1982, *77*, 3155—3165
- 124 *Kutzler F. W., Swepston P N., Ellis D. E., Ibers J. A.* «J Amer. Chem. Soc.», 1983, *105*, 2996—3004
125. *Wiest R, Ress B, Mitscher A., Mathey F.* «Inorg Chem», 1981, *20*, 2966—2970
126. *Cotton F. A.* «Acc. Chem. Res», 1978, *11*, 225—232
- 127 *Bénard M, Coppens P., De Lucia M. L., Stevens E. D.* «Inorg Chem.», 1980, *19*, 1924—1930
128. *Bénard M.* In: Electron distribution and the chemical bond Eds P. Coppens, M B Hall N-Y., Plenum Press, 1982, p 221—253
- 129 *Hino K., Saito Y., Bénard M.* «Acta crystallogr», 1981, *B37*, 2164—2170.
130. *Mitschler A., Rees B., Wiest R, Bénard M.* «J. Amer Chem Soc.», 1982, *104*, 7501—7509.
- 131 *Ziolo R. F., Troup J. M.* «J Amer Chem Soc.», 1983, *105*, 229—235
132. *Изюмов Ю. А., Озеров Р. П.* Магнитная нейтронография. М., Наука, 1966, 450 с.

133. Изюмов Ю. А., Найш В. Е., Озеров Р. П. Нейтронография магнетиков. М., Энергоиздат, 1981, 311 с.
134. Bacon G E Neutron Diffraction. Oxford, Clarendon Press, 1975, 320 с.
135. Freeman A. D., Watson R E. «Acta crystallogr», 1961, 14, 231—239.
136. Forsyth J. B. Atomic Energy Rev, 1981, 17, 345—412.
137. Hayter J. B. In «Neutron Diffraction», Ed. H. Dachs, Berlin, Springer Verlag, 1978
138. Hubbard J., Marshall W G. «Proc Phys. Soc. (London)», 1965, 86, 561—566
139. Rimmer D. E In «Thermal Neutron Diffraction». Ed B T. M Willis Oxford, Univ Press, 1973, 14—33
140. Tofield B C. Structure and Bonding. V 21 Berlin, Springer Verlag, 1975
141. Forsyth J. B. In: Electron and magnetization density in molecules and crystals Ed. P. Becker N-Y., Plenum, 1980, 791—821
142. Bonnet M., Delapalme A, Becker P., Fuess H. «J. Magn Magnetic Mater», 1978, 7, 23.
143. Figgis B. N., Reynolds P A, Wright S. «J. Amer Chem Soc.», 1983, 105, 434—440
144. Figgis B. N., Reynolds P. A., Mason R. «J. Amer. Chem. Soc.», 1983, 105, 440—443
145. Larsen F. K., Hansen N. K. «Acta crystallogr.», 1984, B40, 169—179
146. Carison G. L., Pedersen L. G. «J Chem Phys.», 1975, 62, 4567—4568.
147. Ohba S., Saito Y., Wakoh S., Noda Y., Torumi K. Sagamore VII Abstrs. Japan, Nikko, 1982, 30
148. Uno R., Okano T., Yukino K. «J Phys Soc. Japan», 1970, 28, 437—441.
149. Yoder D R., Cotella R. «Phys. Rev», 1982, B25, 2545—2549.
150. Amstutz R., Dunitz J D, Seebach D. «Angew Chem», 1981, 93, 487—488.
151. Collins D M., Mahar M. C. In «Electron distributions and the chemical bond» Eds P Coppens, M B Hall N-Y, Plenum Press, 1982, 191—202.
152. Ryosei U «J Phys. Soc. Japan», 1965, 20, 308—319
153. Bilderback D. H., Cotella R. «Phys Rev.», 1975, B11, 793—797.
154. Chen R. H. «J Chin. Chem Soc.», 1981, 28, 197—201.
155. Josten B., Kirfel A., Will G. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C167.
156. Gabe E., Le Page Y., Mair S L. «Phys Rev», 1981, B24, 5634—5641.
157. Kuhn A., Bourdon A, Rigault J., Rinsky A «Phys. Rev», 1982, B25, 4081—4088
158. Uno R., Ishigaki I, Ozawa H. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C164.
159. Gomm M. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C166.
160. Meloni F. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C166
161. Valvoda V., Carkova P. «Phys Stat Sol.», 1984, A81, 203—208.
162. Dunand A., Flack H. D., Yoon K. «Phys Rev», 1985, B31, 2299—2315.
163. Valvoda V «Phys Stat Sol. (a)», 1981, 64, 133—137.
164. Restori R. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C156
165. Costa M. M. R., De Almeida M. I. M. «Portugal Phys», 1983, 14, 71—79.
166. Stevens E. D., Coppens P. «Acta crystallogr.», 1979, A35, 536—539.
167. Nowack E., Gonschorek W. «Acta crystallogr.», 1984, A40S, C161.
168. Mullen D., Fischer K. «Z Kristallogr», 1981, 156, 85—86.
169. Suzuki T. «J Phys Soc. Japan», 1961, 16, 501—509.
170. Hafner S. S., Nagel S. «Phys. Chem Mineral.», 1983, 9, 19—22.
171. Eichhan K., Spilker I., Fischer K. «Acta crystallogr», 1984, A40S, C160.
172. Savariault J. M., Lehmann M. S. «J Amer. Chem. Soc.», 1980, 102, 1298—1303
173. Stevens E. D. «Acta crystallogr.», 1977, A33, 580—584.
174. Stevens E D., Hope H. «Acta crystallogr», 1977, A33, 723—729
175. Zucker U. H., Schulz H. «Acta crystallogr», 1982, A38, 568—576.
176. Kido K., Tanaka K, Marumo F. «Acta crystallogr», 1984, B40, 329—332.
177. Kidoh K., Tanaka K, Marumo F. «Acta crystallogr», 1984, B40, 92—96.
178. Fleet M. E. «Acta crystallogr», 1981, B37, 917—920.

179. *Sato S., Todo S.* «Acta crystallogr», 1984, *A40S*, C160
180. *Цирельсон В. Г., Озеров П. П.* XIV Всесоюзное Совещание по применению рассеяния рентгеновских лучей для исследования материалов. Тезисы докладов Кипшинсв, 1985, с. 6.
181. *Stevens E. D.* In: «Electron distribution and the chemical bond» Ed. by Coppens P., Hall M. B. N.-Y., Plenum, 1982, 331—349
182. *Kito K., Tanaka K., Marumo F.* «Acta crystallogr», 1984, *B40S*, C163.
183. *Бутман Л. А., Кодесс Б. Н., Самбуева С. Р., Миссалимов И. А.* Труды 23-го Всесоюзного совещания по физике низких температур. Таллин, 1984, 126—127.
184. *Mair S. L.* «Acta crystallogr», 1978, *B34*, 542—547.
185. *Hauser-Hofmann E., Weyrich W.* «Acta crystallogr», 1984, *A40S*, C171.
186. *Gujhede M., Larsen S., Rettrup S.* «Acta crystallogr», 1984, *A40S*, C161.
187. *Bats J. W., Fuess H., Müller K.* Sagamore VII Abstrs Nikko, Japan, 1982, 49.
188. *Armstrong D. R., Bolland N., Perkins R. G., Will G., Kirfel R. G.* «Acta crystallogr», 1983, *B39*, 324—329.
189. *Brill R., Dietrich H., Dierks H.* «Acta crystallogr», 1971, *B27*, 2003—2018.
190. *Ito T., Higashi I., Sakurai T.* «J. Solid State Chem.», 1979, *28*, 171—184.
191. *Will G., Kirfel A., Gupta A.* «J. Less-Common Metals», 1979, *67*, 19—29.
192. *Kirfel A., Gupta A., Will G.* «Acta crystallogr», 1979, *B35*, 2291—2301.
193. *Merisalo M., In Kinen O., Järvinen M., Kurki-Suonio K.* «J. Phys. C», 1969, *2*, 1984—1988
194. *Ohba S., Sato S., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1983, *B39*, 49—53.
195. *Ohba S., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1984, *C40*, 1639—1641.
196. *Iwata M., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1973, *B29*, 822—825
197. *Iwata M.* «Acta crystallogr», 1977, *B33*, 59—69
198. *Calder R. S., Cochran W., Griffiths D., Lowde R. D.* «J. Phys. Chem. Sol.», 1962, *23*, 621—629
199. *Ohba S., Torumi K., Sato S., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1978, *B34*, 3535—3540
200. *Manohar H., Schwarzenbach D.* «Helv chim. acta», 1974, *54*, 1086—1091.
201. *Troup J. M., Extine M. W., Ziolo R. F.* «In: «Electron distributions and the chemical bond» Eds P. Coppens, M. B., Hall. N.-Y., Plenum, 1982, 285—296
202. *Треушников Е. Н., Кусков В. И., Асланов Л. А., Соболева Л. В.* «Кристаллография», 1980, *25*, 287—293
203. *Oscarsson A.* «Acta crystallogr», 1976, *B32*, 2163—2170
204. *Антипин М. Ю., Словохотов Ю. Л., Яновский А. И., Стручков Ю. Т.* Тез. III-го Всес. совещ. по кристаллохимии неорг. соединений. Новосибирск, 1983, с. 42.
205. *Miyatake H., Sato S., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1977, *B33*, 3391—3396.
206. *Mair S.* «Acta crystallogr.», 1978, *A34*, 656—662
207. *Adrian H. W., Feil D.* «Acta crystallogr.», 1969, *A25*, 438—444.
208. *Чехлов А. Н., Ионов С. П.* «Координационная химия», 1984, *II*, 19—31
209. *Vahvaselka A., Kurki-Suonio K.* «Phys. Fenn.», 1975, *10*, 87—89.
210. *Треушников Е. Н., Кусков В. И., Соболева Л. В., Белов Н. В.* «Кристаллография», 1978, *23*, 30.
211. *Кусков В. И., Треушников Е. Н., Белов Н. В.* «Кристаллография», 1978, *23*, 1196—1201.
212. *Göttlicher S., Knöchel C. D.* «Acta crystallogr.», 1980, *B36*, 1271—1277.
213. *Göttlicher S., Knöchel C. D.* «Z. Anal. Chem.», 1980,
214. *Треушников Е. Н., Кусков В. И., Белов Н. В.* «Кристаллография», 1977, *22*, 994—998.
215. *Leung P. C., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1983, *B39*, 535—542.
216. *Torumi K., Saito Y.* «Acta crystallogr», 1978, *B34*, 2149—2156.
217. *Effenberger H., Kirfel A., Will G.* «Tschermans miner. petrogr. Mitt.», 1983, *31*, 151—164.

218. *Davis C. L., Maslen E. N., Varghese J. N.* «Acta crystallogr.», 1978, *A34*, 371—377
219. *Maslen E. N.* In: «Electron and Magnetization in Molecules and Crystals». Ed P Becker. N.-Y., Plenum Press, 1980
221. *Delaplane R. G., Tellgreen R., Olousson I.* «Acta crystallogr.», 1984, *C40*, 1800—1803
220. *Holladay A., Leung P., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1983, *A39*, 377—387
222. *Bats J. W.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 2035—2041.
223. *Elerman Y., Bats J. W., Fuess H.* «Z. Kristallogr.», 1982, *159*, 42—44.
224. *Elerman Y., Bats J. W., Fuess H.* «Acta crystallogr.», 1983, *C39*, 515—519
225. *Erfany-Far H., Fuess H., Joswig W., Bats J. W.* «Z. Kristallogr.», 1982, *159*, 44—46.
226. *Bats J. W.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 466—470
227. *Bats J. W., Feil D.* «Chem. Phys.», 1977, *22*, 175—181.
228. *Bats J. W., Coppens P., Kvick A.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 1534—1541.
229. *Bats J. W., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 1542—1546
230. *Fuess H., Bats J. W., Joswig W.* «Z. Kristallogr.», 1981, *156*, 41—43.
231. *Kirfel A., Will G.* «Z. Kristallogr.», 1982, *159*, 73—74
232. *Sasaki S., Prewitt C., Sato Y., Ito E.* «J. Geophys. Res.», 1982, *B9*, 7829—7832
233. *Lewis J.* Abstracts X Int. Congress of Crystallogr., 1975, 221
234. *Takeuchi Y., Kudoh Y.* «Z. Kristallogr.», 1977, *146*, 281—292.
235. *Ito T., Higashi I.* «Acta crystallogr.», 1983, *B39*, 239—243.
236. *Copper W. F., Larsen F. K., Coppens P.* «Amer. Mineral.», 1973, *58*, 21—31.
237. *Шевырев А. А., Мурадян Л. А., Симонов В. И., Егоров-Тисменко Ю. К., Симонов М. А., Белов Н. В.* «Докл. АН СССР», 1981, *261*, 251—253.
238. *Bats J. W., Coppens P., Koetzle T. F.* «Acta crystallogr.», 1977, *B33*, 37—41
239. *Chatterjee A.* «Acta crystallogr.», 1984, *A40S*, C179.
240. *Rees B., Mitschler A.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1976, *98*, 7918—7924.
241. *Rees B., Coppens P.* «Acta crystallogr.», 1973, *B29*, 2516—2521.
242. *Mitschler A., Rees B., Lehmann M. S.* «J. Amer. Chem. Soc.», 1978, *100*, 3390—3397.
243. *Wang Y., Coppens P.* «Inorg. Chem.», 1976, *15*, 1122—1130
244. *Figgis B. N., Reynolds P. A., White A. H., Williams G. A.* «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1981, 371—376.
245. *Clemente D. A., Rees B., Bandoli G., Cingù Biagini M., Reiter B., Herrmann W. A.* «Angew. Chem.», 1981, *93*, 920—922
246. *Martin M., Rees B., Mitschler A.* «Acta crystallogr.», 1982, *1338*, 6—15.
247. *Goddard R., Kruger C.* In: «Electron distributions and the chemical bond». Eds P. Coppens, M. B. Hall. N.-Y., Plenum Press, 1982, p. 297—329.

СОДЕРЖАНИЕ

(соответствует рубрике 31.15.17 Рубрикатора ГАСНТИ)

ЭЛЕКТРОННАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

В. Г. Цирельсон. Функция электронной плотности в кристаллохимии: методы определения и интерпретация	
1. Введение	3
2. Теоретическое определение функции электронной плотности	6
2.1. Квантовохимические методы расчета многоэлектронных систем	6
2.2. Расчетные методы теории твердого тела	13
2.3. Матрицы плотности и функции одноэлектронной плотности	17
2.4. Внутреннее электростатическое поле многоэлектронных систем и его характеристики	21
2.5. Теоремы, включающие функцию электронной плотности	23
2.6. Качество воспроизведения теоретических электронных плотностей	26
3. Экспериментальное определение функции электронной плотности	33
3.1. Взаимодействие рентгеновского излучения с многоэлектронными системами	33
3.2. Прецизионные измерения интенсивностей дифракционных отражений	36
3.3. Поправки в интенсивностях отражений. Вычисление кинематических структурных амплитуд	41
3.4. Модели кристалла и особенности применения метода наименьших квадратов в прецизионных исследованиях	48
3.5. Восстановление функции электронной плотности и характеристик электростатического поля из рентгеновских дифракционных данных	63
3.6. Определение численных характеристик электронного распределения	71
3.7. Совместное применение дифракции нейтронов и рентгеновских лучей при изучении электронной структуры кристаллов	76
3.8. Точность экспериментальных электронных плотностей	78
4. Интерпретация функции электронной плотности и расчет физико-химических свойств кристаллов	84
4.1. Способы представления результатов и номенклатура графических изображений	84
4.2. Сравнение теоретических и экспериментальных электронных плотностей	87
4.3. Интерпретация деформационной электронной плотности	90
4.4. Интерпретация численных характеристик электронного распределения. Расчет свойств кристаллов	94
5. Заключение	113
Литература	113
В. Г. Цирельсон, П. М. Зоркий. Распределение электронной плотности в кристаллах органических соединений	
1. Введение	124
2. Высота, форма и положение пиков деформационной электронной плотности в органических молекулах	126
3. Распределение электронной плотности в водородных связях. Межмолекулярное взаимодействие	146

4. Топология распределения электронной плотности и химическое строение	155
Литература	169
В. Г. Цирельсон, Ю. З. Нозик, Р. П. Озеров, В. С. Урусов.	
Распределение электронной плотности в кристаллах неорганических соединений	
1. Введение	174
2. Элементы	174
3. Интерметаллические соединения	182
4. Бинарные и тройные соединения с различными типами химической связи	185
5. Кремнезем и силикаты	206
6. Соли кислородных кислот	217
7. Координационные соединения	227
8. Исследование распределения спиновой плотности в кристаллах	240
9. Заключение	252
Литература	253
